

ESTUDO DA HIDRODINÂMICA DE COLUNA DE EXTRAÇÃO PULSADA APLICADO AO SISTEMA TBP-HNO₃

C.E. Silva¹, J.S. Benedetto², M.B. Mansur³, R.R. Dengo⁴, D.A.P. Nunes⁴

1 - Departamento de Hidráulica e Saneamento, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria
Campus Universitário, Prédio 10 – Camobi -97105-900 – Santa Maria – RS – Brasil
Telefone: (0xx55) 2208786 – Fax: (0xx55) 2262166 – Email: ces@ct.ufsm.br.

2 - Supervisão de Processos, Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, CNEN
Rua Prof. Mário Werneck, s/n - Pampulha – 30123-970 – Belo Horizonte - MG – Brasil
Telefone: (0xx31) 34993316 – Fax: (0xx31) 34993399 – Email: jsb@urano.cdtm.br.

3 - Departamento de Engenharia Química, Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais
Rua Espírito Santo, 35 – 6^o andar – Centro – 33160-030 – Belo Horizonte - MG – Brasil
Telefone: (0xx31) 32381780 – Fax: (0xx31) 32381789 – Email: mansur@deq.ufmg.br .

4 – Acadêmicos do curso de Engenharia Química, Bolsistas do Dep. de Hidráulica e Saneamento/CT/UFMS
Campus Universitário, Prédio 10 – Camobi - 97105-900 – Santa Maria – RS – Brasil

RESUMO - No presente trabalho foi investigado o comportamento hidrodinâmico experimental de uma coluna de extração pulsada de pratos perfurados com diâmetro interno de 0,0254 m e comprimento efetivo de 0,90 m. Foram determinadas a região de operação, as características de inundação da coluna e a fração de retenção da fase dispersa (*hold-up*) em função das seguintes variáveis operacionais: frequência de pulsação (0,5-2,0 Hz), vazão de alimentação da fase aquosa contínua (5-20 mL/min) e vazão de alimentação da fase orgânica dispersa (10-40 mL/min), mantendo-se constante a amplitude (0,08 m). O estudo, realizado contactando-se uma solução aquosa de ácido nítrico com uma fase orgânica composta do extratante tributilfosfato (TBP) 75% v/v diluído em Exxsol D. 225/275 (relação de fases O/A = 2), foi utilizado na identificação das condições operacionais mais favoráveis para o tratamento do sistema em questão.

PALAVRAS-CHAVE: colunas pulsadas; extração por solventes; hidrodinâmica.

ABSTRACT - The experimental hydrodynamic behaviour of a pulsed perforated plate extraction column with an internal diameter of 0.0254 m and 0.90 m length was investigated in this study. It has been determined the operation regime, the flooding point of the column and the hold-up of the dispersed phase according to the following operational variables: pulse frequency (0.5-2.0 Hz), feed flow-rate of the aqueous continuous phase (5-20 mL/min) and feed flow-rate of the organic dispersed phase (10-40 mL/min) at constant amplitude (0.008 m). The study, carried out by contacting a nitric acid solution with an organic solution of tributyl phosphate (TBP) 75% v/v diluted in Exxsol D. 225/275 (phase ratio O/A = 2), has been used in order to identify most favourable operational conditions to treat the liquid system under investigation.

1. INTRODUÇÃO

A técnica de extração líquido-líquido é frequentemente usada na indústria química

para separar componentes de uma fase líquida através da adição de um segundo líquido, imiscível ou parcialmente miscível com relação ao primeiro, no qual tais componentes possuem maior afinidade. A corrente carregada

no componente de interesse após a extração é denominada de extrato, enquanto que a fase da qual se extraiu tal espécie é denominada de refinado. No caso particular da purificação de ácido nítrico, objeto deste trabalho, a fase orgânica ou solvente carregado constitui o extrato. De forma a completar o processo de separação, toda extração necessariamente comporta uma etapa de reextração da espécie extraída promovendo, ao mesmo tempo, a regeneração do solvente para uma nova extração. A regeneração do solvente pode necessitar de uma etapa adicional denominada lavagem.

As etapas de extração e reextração se processam pela dispersão de uma fase na outra, sob a forma de pequenas gotas que favorecem a transferência de massa. A dispersão pode ser promovida de diversas maneiras, por exemplo, através de agitação mecânica ou por pulsos na corrente de alimentação da fase dispersa. Logo, a seleção do tipo de extrator mais adequado para uma dada separação pode ser complicada devido à variedade de contactadores disponíveis e ao número de variáveis de projeto a serem especificados (REISSINGER *et al.*, 1978).

BLASS *et al.* (1986) verificaram que existem mais de 25 diferentes tipos de extratores de uso industrial. Segundo BAIRD (1991), colunas de extração são mais apropriadas no tratamento de sistemas que requerem um elevado número de estágios teóricos, bem como no processamento de grandes volumes de solução, por apresentarem menor requisito com relação à área em comparação aos misturadores-decantadores. De uma maneira geral, os equipamentos de maior importância industrial podem ser classificados em duas categorias principais: extratores em estágios e extratores diferenciais.

Os extratores em estágios são constituídos por uma série de compartimentos formados por misturadores-decantadores onde as fases são contactadas até o equilíbrio, ou na

proximidade do equilíbrio, sendo, em seguida, separadas e enviadas aos estágios seguintes. Estes geralmente apresentam altas eficiências para cada um dos estágios, o que facilita o *scale-up* destes equipamentos. Porém, como as fases devem ser separadas após algum tempo de contato, os compartimentos de decantação devem ser relativamente grandes.

Os extratores diferenciais são mais compactos e normalmente ocupam menos espaço, quando comparados aos extratores em estágios. Nestes equipamentos, o fluxo em contracorrente é processado em função da diferença de densidade entre os fluidos. Esta categoria de extratores pode ser dividida em três classes principais:

- extratores com apenas a ação da gravidade,
- extratores mecanicamente agitados, e
- extratores agitados por pulsação.

As colunas de fluxo pulsado e de pratos recíprocos exibem dois regimes distintos de operação: mistura-decantação e emulsão. A operação em regime de emulsão é mais apropriada para operações com transferência de massa pois menores gotas são obtidas, entretanto, operações de separação em ambos os regimes tem sido apresentados na literatura (KUMAR *et al.*, 1986).

Independente do tipo de coluna a ser estudado, a quantificação da fração de retenção da fase dispersa (*hold-up*) e a velocidade de inundação da coluna são parâmetros importantes no dimensionamento de colunas. Este último determina a capacidade total de operação da coluna. GAYLER & PRATT (1951), em estudo com colunas de recheio, introduziu o conceito de velocidade de escorregamento (V_{slip}) que, segundo os autores, independe do tipo de coluna e é definida para o escoamento em contracorrente como a soma das velocidades superficiais de ambas as fases na dispersão.

A seguinte correlação proposta por THORNTON (1957) foi baseada na velocidade característica das gotas (V_0), a partir das considerações propostas por GAYLER & PRATT (1951):

$$\frac{V_d}{x_d} + \frac{V_c}{(1-x_d)} = V_{slip} = V_0(1-x_d) \quad (1)$$

Na condição de *hold-up* essencialmente nulo, tem-se que $V_{slip} \rightarrow V_0$ correspondendo à velocidade de uma única gota sob as restrições impostas pela agitação e pela geometria interna da coluna. Portanto, V_0 está, de alguma forma, relacionada à velocidade terminal das gotas e é única para cada tipo de coluna.

Pelo uso da Equação 1, a velocidade característica pode ser determinada pela inclinação dos dados experimentais plotados sob a forma $[V_d + x_d V_c/(1-x_d)]$ versus $x_d(1-x_d)$. Os valores de V_0 podem ser utilizados para estimar o *hold-up* em qualquer razão de vazão de fases desde que $x_d < 0,2$.

Quanto maior for o volume de fases a serem tratados, melhor economicamente se mostra o processo. No entanto, o limite de operação é dado pelo ponto de inundação da coluna, atingido quando o *hold-up* torna-se grande suficiente para que a fase dispersa coalesça em algum ponto da coluna e se torne contínua. O fenômeno é ocasionado pela incapacidade das gotas em sobrepor a velocidade contrária da fase contínua, provocando a formação de uma segunda interface no interior da coluna, além da interface controlada no topo. THORNTON (1957) demonstrou que as velocidades de inundação podem ser calculadas através das equações:

$$V_{df} = 2V_0x_{df}^2(1-x_{df}) \quad (2)$$

$$V_{cf} = V_0(1-2x_{df})(1-x_{df})^2 \quad (3)$$

onde:

$$x_{df} = \frac{(R^2 + 8R)^{1/2} - 3R}{4(1-R)} \quad (4)$$

$$R = \frac{V_d}{V_c} \quad (5)$$

obtidas por diferenciação da Equação 1 com relação ao *hold-up*. Por razões de segurança, as colunas operam entre 50-80% da velocidade no ponto de inundação (CUSACK & FREMEAUX, 1991). A inundação em colunas pulsadas operadas em regime de mistura-decantação é causada pela insuficiência de pulsação, enquanto que no regime de emulsão, a inundação resulta da emulsificação intensiva da fase dispersa (PILHOFER, 1979).

Neste contexto, com o intuito de identificar as condições operacionais mais favoráveis ao processo de extração de ácido nítrico, um estudo da hidrodinâmica da operação em coluna pulsada é apresentado a seguir. Quanto maior for a área interfacial entre as fases, maior deve ser a taxa de transferência de massa, no entanto, gotas muito pequenas podem não ascender adequadamente e inundar a coluna, determinando o limite de operação.

2. EXPERIMENTAL

2.1. Montagem Experimental

A unidade experimental utilizada neste trabalho é mostrada esquematicamente na Figura 1. A seção principal (1) da coluna pulsada consiste de um tubo de vidro pirex com 0,90 m de comprimento e 0,0254 m de diâmetro interno. No interior desta seção foi instalado um arranjo contendo 18 pratos

perfurados em aço inoxidável, com espaçamento entre os mesmos de 0,05 m, suportados por uma haste de 0,003 m. O diâmetro dos furos é de 0,0032 m, proporcionando uma área livre de 23%. Os decantadores de topo (2) e de fundo (3) consistem de um tubo de vidro pirex com 0,075 m de diâmetro e volumes de acumulação de 400 e 1000 mL, respectivamente.

A fase orgânica é alimentada a partir do tanque estoque (A), através da seção do fundo da coluna por um distribuidor situado 5 cm abaixo do prato inferior. A saída desta fase situa-se na seção do topo, sendo direcionada para o tanque de extrato (B). A fase aquosa é alimentada a partir do tanque estoque (C), através da seção do topo por um distribuidor situado 5 cm acima do prato superior. A saída desta fase é instalada no fundo da coluna, sendo descarregada no tanque de refinado (D).

As correntes líquidas são alimentadas em contracorrente a partir dos tanques de estocagem mediante bombas peristálticas Masterflex - Modelo 7518-10 (F). O nível da interface no topo da coluna é controlado hidrostáticamente pelo posicionamento adequado do controlador de nível acoplado à saída da fase aquosa. A agitação do sistema é obtida através de bomba de diafragma FNB-UBIR - Modelo UB00.301 (E) que permite o controle da amplitude e frequência do pulso, de forma a adequar a condição de mistura das fases.

2.2. Sistema de Líquido

A fase aquosa consistiu de uma solução de ácido nítrico a uma concentração de 100 g/L. A fase orgânica consistiu do extratante tributilfosfato (TBP), diluído em solvente alifático (Exxsol D. 225/275) a uma concentração volumétrica de 75 % v/v. Todas as corridas foram realizadas com a fase aquosa sendo a fase contínua e a fase orgânica como a fase dispersa.

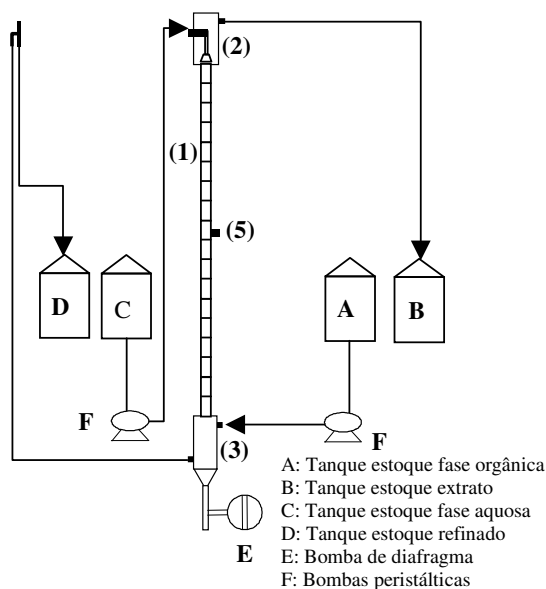


Figura 1 – Diagrama esquemático da unidade com a coluna pulsada.

2.3. Metodologias

No estudo da hidrodinâmica de colunas, as seguintes metodologias experimentais foram adotadas:

Hold-up: Medido mediante rápida drenagem de uma alíquota de 20 mL do conteúdo da coluna, no ponto de amostragem localizado na parte central da seção principal (5). A amostra era deixada em repouso para a separação das fases e em seguida verificava-se o volume das mesmas. Após cada coleta de dados, a coluna era deixada operar por no mínimo 30 minutos para que o sistema voltasse ao estado de equilíbrio.

Inundação da coluna: As características de inundação da coluna foram estudadas variando-se a frequência de pulsação do sistema, mantendo-se constantes as demais condições operacionais. A coluna era operada por 30 minutos para permitir a estabilidade da operação. Dois diferentes procedimentos experimentais para determinação do ponto de inundação da coluna foram utilizados. O primeiro método é baseado na observação visual da ocorrência ou não da inundação. Quando ocorre o fenômeno de inundação,

verifica-se a acumulação da fase dispersa em pontos individuais da coluna que bloqueiam o escoamento em contracorrente das fases líquidas com conseqüente reversão dos fluxos das correntes. O outro método consistiu na medida das vazões das correntes de saída da coluna. No estado estacionário, o fluxo das correntes de saídas é constante. Entretanto, se o escoamento é perturbado pela inundação, o fluxo de saída da fase dispersa é reduzido e o fluxo de saída da fase contínua aumentado até que, finalmente, a fase dispersa é descarregada junto com a fase contínua. Estas medidas permitem uma indicação sensível da inundação.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Regime de Operação da Coluna

O regime de operação da coluna em diferentes níveis de agitação e vazões das fases foi avaliado nas seguintes condições:

- - Amplitude (A): 0,008 m
- - Frequência (f): 0,5-2,0 Hz
- - Vazão fase contínua (Q_c): 5-20 mL/min
- - Vazão fase dispersa (Q_d): 10-40 mL/min

O regime de operação de mistura-decantação foi observado para toda a faixa de vazão estudada, nível de frequência de 0,50 Hz. Tal regime também foi verificado para a frequência de 0,75 e vazão total de 60 mL/min. O regime de emulsão predominou nos demais níveis de agitação do sistema e vazão de alimentação das fases. Esses resultados estão de acordo com o esperado, pois quanto maior a energia inserida, maior é a fragmentação da fase dispersa, promovendo, assim, uma melhor dispersão do sistema.

O regime de operação de mistura-decantação permite uma maior capacidade de carga da coluna. Entretanto, este regime é caracterizado por uma fase dispersa constituída

de gotas de diâmetros maiores, com conseqüente redução na área interfacial. O regime de operação de emulsão, por outro lado, é caracterizado pelo pequeno diâmetro de gota da fase dispersa que ocorre a níveis elevados de agitação do sistema. Isto torna este tipo de operação mais eficiente pois maiores taxas de transferência de massa podem ser obtidas.

3.2. Holdup

As Figuras 3 e 4 mostram o efeito da frequência e da vazão total de alimentação das fases no *hold-up* (x_d) da fase dispersa em diferentes condições operacionais da coluna. Pontos representam dados experimentais enquanto as curvas foram calculadas pelas expressões propostas por THORNTON (1957).

Verifica-se que o *hold-up* aumenta com a elevação do nível de agitação do sistema. Este comportamento pode ser interpretado em termos da energia de pulsação inserida ao sistema. Esta energia depende fortemente da amplitude e da frequência do pulso, cujo produto representa a velocidade de pulsação. Quanto maior esta velocidade, maior é a energia transferida ao sistema, resultando em gotas menores. Contudo, a absorção dessa energia na fragmentação da fase dispersa não é ilimitada e, portanto, deve existir uma condição acima da qual o fornecimento dessa energia não mais afeta a dispersão.

Em regime de operação estável, o *hold-up* é diretamente proporcional à vazão de alimentação da fase dispersa, conforme mostrado na Figura 4. Convém salientar que esta tendência de comportamento, entretanto, é limitada pela capacidade de alimentação da coluna. Em operações em contracorrente, o escoamento de uma fase deve impor certa restrição ao escoamento da outra, sendo o limite dessa restrição a inundação total do equipamento.

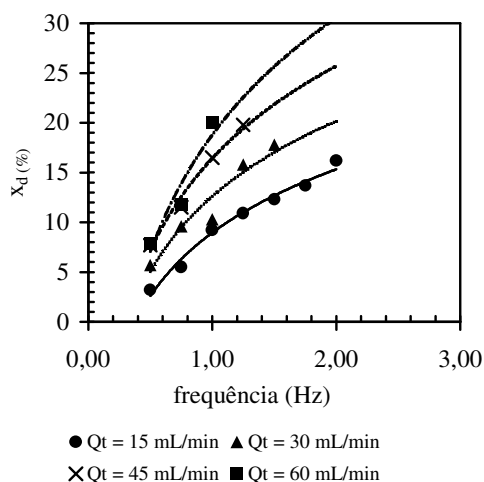


Figura 3 – Efeito da frequência no *hold-up* ($A=0,8$ cm).

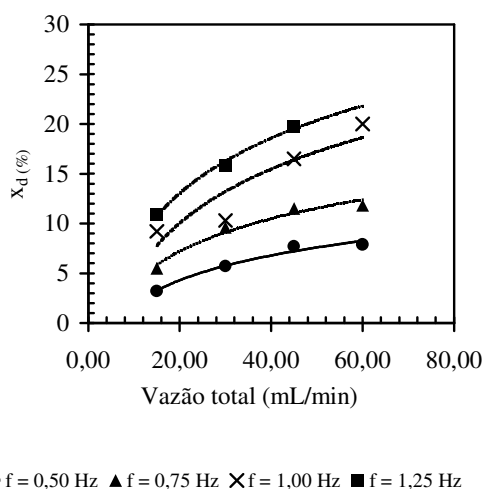


Figura 4 – Efeito da vazão total no *hold-up* ($A=0,8$ cm).

3.3. Inundação da Coluna

As condições de inundação da coluna foram determinadas experimentalmente através de ensaios contínuos na coluna. Na Tabela 1 são apresentados os valores das vazões de inundação para diferentes valores de frequência, mantendo-se constante as vazões de alimentação das fases ($O/A = 2$).

Verifica-se que a capacidade de carga da coluna diminui com o aumento da

velocidade de pulsação do sistema. Considerando que nestes níveis de agitação a coluna opera em regime de emulsão, sugere-se que o aumento da agitação promove uma maior fragmentação da fase dispersa em gotas de diâmetros menores, as quais são mais facilmente arrastadas pela fase contínua, promovendo uma instabilidade hidrodinâmica no sistema, propiciando a inundação da coluna.

Tabela 1 – Resultados experimentais de inundação da coluna ($A=0,8$ cm).

f (Hz)	Q_{cf} (mL/min)	Q_{df} (mL/min)
1,00	20,00	40,00
1,25	15,00	30,00
1,50	10,00	20,00
2,00	5,00	10,00

A Tabela 2 apresenta os resultados da velocidade de inundação da fase dispersa (V_{df}) e velocidade de inundação da fase aquosa (V_{cf}), nos diferentes níveis de frequência adotados (amplitude constante). A Tabela 3 apresenta os respectivos resultados em termos dos valores das vazões de inundação das fases dispersa (Q_{df}) e contínua (Q_{cf}).

As condições de inundação da coluna foram calculadas a partir da determinação da velocidade característica do sistema, obtida através da inclinação das retas apresentadas na Figura 5. Esses valores foram utilizados nas equações 2-5 para a estimativa das velocidades de inundação da coluna.

Comparando-se os valores calculados aos experimentais verifica-se que a correlação proposta por THORNTON (1957) superestima as vazões de inundação da coluna em torno de 37,5 e 34,2 %, para um nível de agitação do sistema de 1,00 e 1,25 Hz, respectivamente. Entretanto, deve-se ressaltar as dificuldades e incertezas associadas à determinação experimental do ponto de inundação da coluna,

como citado por GOTTLEBSEN *et al.* (2000), quanto às exigências ao tamanho excessivo das seções de coalescência da coluna.

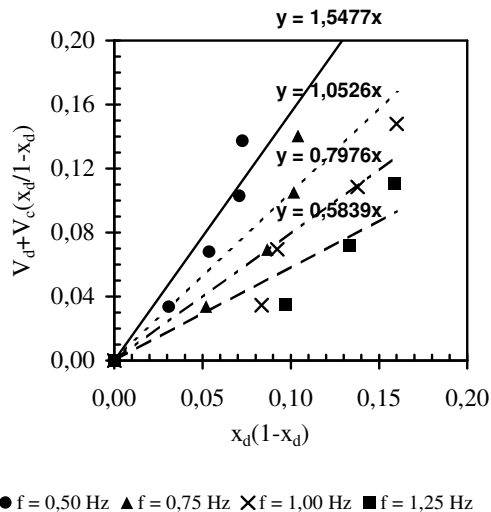


Figura 5 – Determinação gráfica da velocidade característica ($A = 0,8$ cm).

Tabela 2 – Velocidades de inundação da coluna calculadas ($A = 0,8$ cm).

f (Hz)	V_o (cm/s)	V_{cf} (cm/s)	V_{df} (cm/s)
0,50	1,5477	0,1755	0,3510
0,75	1,0526	0,1194	0,2387
1,00	0,7976	0,0904	0,1809
1,25	0,5839	0,0662	0,1324

Tabela 3 – Vazões de inundação da coluna calculadas ($A = 0,8$ cm).

f (Hz)	Q_{cf} (mL/min)	Q_{df} (mL/min)
0,50	53,36	106,72
0,75	36,29	72,58
1,00	27,50	55,00
1,25	20,13	40,26

Convém salientar que o uso da expressão de GAYLER & PRATT (1951) é clássica no estudo de hidrodinâmica em

colunas, entretanto, como apontado por GODFREY & SLATER (1991), um falso valor de V_o pode vir a ser obtido ao se forçar um ajuste linear dos dados, sugerindo que os dados são mais bem representados pela expressão:

$$V_{slip} = V_o(1 - x_d)^m \quad (6)$$

onde m é um parâmetro de ajuste que depende do tipo de coluna. A Equação 6 é baseada na formulação de RICHARDSON & ZAKI (1954) para a sedimentação de partículas uniformes e válida para $x_d < 0,3$.

Como se observa pela Tabela 4, apenas no limite superior de frequência ($f = 1,25$ Hz) é que se verifica uma melhora significativa no ajuste dos dados experimentais pelo uso da Equação 6 em comparação com a Equação 1. Contudo, um valor negativo para m foi obtido.

Tabela 4. Comparação entre estimativas para V_o mediante diferentes teorias.

f (Hz)	Equação 1		Equação 6	
	V_o (cm/s)	V_o (cm/s)	m	Ajuste (%)
0,50	1,261	1,266	1,06	-0,56
0,75	0,798	0,996	0,71	0,71
1,00	0,753	0,765	1,14	-2,60
1,25	0,541	0,176	-5,24	91,70

Portanto, os resultados obtidos através da correlação de GAYLER & PRATT (1951) foram adotados neste trabalho, mas utilizados com restrita segurança, na impossibilidade da determinação experimental da inundação. Os valores das vazões de inundação da coluna são de fundamental importância no estabelecimento dos limites de vazões das correntes de alimentação de uma coluna.

4. CONCLUSÃO

A correlação de THORNTON (1957) mostrou-se apropriada na determinação das características de inundação da coluna pulsada, quando comparadas aos valores determinados experimentalmente para o sistema estudado. A identificação das regiões de operação e do *hold-up* permitiram estabelecer as condições operacionais da coluna pulsada favoráveis a um melhor desempenho de extração na existência de transferência de massa.

5. NOMENCLATURA

A	amplitude de pulsação (m)
f	freqüência de pulsação (Hz)
Q	vazão de alimentação (mL/min)
V	velocidade de alimentação (cm/s)
xd	hold-up da fase dispersa (%)
V0	velocidade característica (cm/s)
Vslip	velocidade de escorregamento (cm/s)

Subscritos

c	fase contínua
d	fase dispersa
f	no ponto de inundação
t	fase contínua e fase dispersa

6. BIBLIOGRAFIA

- BAIRD, M.H.I., Solvent Extraction – The Challenges of a “Mature” Technology. *Can. J. Chem. Eng.*, v. 69, p. 1287-1301, 1991.
- BLASS, E., GOLDMANN, G., HIRSCHMANN, K., MIKAILOWITSCH, P., PIETZSCH, W. Progress in Liquid/Liquid Extraction, *Ger. Chem. Eng.*, v. 9, p. 222-238, 1986.
- CUSACK, R., FREMEAUX, P. A fresh look at liquid-liquid extraction. Part 2: Inside

the extractor. *Chem. Eng.*, v. 3, p. 132-138, 1991.

- GAYLER, R., PRATT, H.R.C. Hold-up and pressure drop in packed columns. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, v. 29, p. 110-125, 1951.
- GODFREY, J.C., SLATER, M.J. Slip velocity relationships for liquid-liquid extraction columns. *Trans. IChemE.*, v. 69(A), p. 130-141, 1991.
- GOTTLIEBSEN, K., GRINBAUM, B., CHEN, D., STEVENS, G.W. The Use of Pulsed Perforated Plate Extraction Column for Recovery of Sulphuric Acid from Cooper Tank House Electrolyte Bleeds, *Hydrometallurgy*, v. 58, p. 203-213, 2000.
- KUMAR, A., STEINER, L., HARTLAND, S., Capacity and Hydrodynamics of Agitated Extraction Column, *Ind. Eng. Proc. Des. Dev.*, v. 25, p. 728-733, 1986.
- REISSINGER, K.H., SCHRÖTER, J. Selection Criteria for Liquid-Liquid Extractors, *Chem. Eng.*, v. 85, p. 109-118, 1978.
- RICHARDSON, J., ZAKI, W. Sedimentation and fluidisation. Part I. *Trans. IChemE.*, v. 32, p. 35-43, 1954.
- PILHOFER, T. Limiting Loads of Different Countercurrent Extraction Column, *Ger. Chem. Eng.*, v. 4, p. 200-205, 1979.
- THORNTON, J.D., Liquid-Liquid Extraction. Part XIII: The Effect of Pulse Wave Form and Plate Geometry on Performance and Throughput of a Pulsed Column, *Trans. Inst. Chem. Eng.*, v. 35, p. 316-330, 1957.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS) pelo suporte recebido na realização do presente trabalho.