

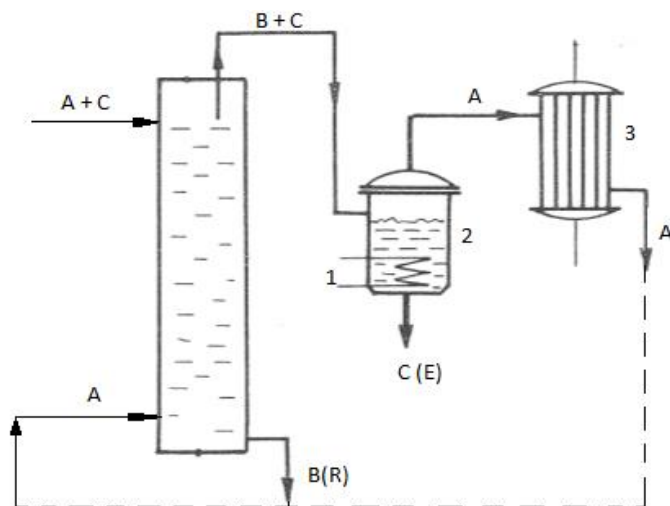
ЭКСТРАКЦИЈА

Екстракција је поступак издвајања неке супстанце из чврсте или течне смеше на основу њене растворљивости у растварачу у коме остали састојци смеше нису растворљиви или су веома слабо растворљиви. Ако се ради о издвајању супстанци из чврсте смеше тада је реч о екстракцији чврсто-течно, а ако се изводи екстраховање из течне фазе тада је реч о екстракцији течностечно, која се у ужем смислу назива екстракција.

Екстракција је дифузиона операција у којој се врши пренос једне или више компонената из једне фазе, двофазног система, у другу фазу, а са циљем раздвајања једне или више компонената од друге или других компонената. Хетерогени системи који се користе у екстракцији, и који су у основи двофазни могу бити: чврсто-течни и течностечни. У операцији екстракције у контакт се доводе екстрагенс (екстракционо средство) односно растварач и полазна материја, да би се након уравнотежења добили као производи екстракт и рафинат. Екстракт представља фазу растварача обогаћену жељеном компонентом, а рафинат представља полазну материју осиромашену жељеном или жељеним компонентама.

Преношење масе из једне течне у другу течну фазу

Поступак екстракције течностечно шематски је приказан на слици 1.



Слика1. Шема поступка екстракције
1-екстракциона колона, 2- испаривач, 3- кондензатор

Смеша која се подвргава екстракцији представља раствор материје C која се екстрахује (B+C) - примарни раствор. При екстракцији се та материја преводи у други растварач A - екстрагенс, који се са растварачем B примарног раствора не меша или се само ограничено меша, а екстрахована материја има већу растворљивост у другом растварачу. Примарни раствор (смеша B+C) у екстракционој колони се доводи у близак

контакт са екстрагентом А. Што је већа контактна површина кроз коју пролази екстрахована супстанца из једне течне фазе у другу тада се више или мање уравнотежене течне фазе механички раздвоје једна од друге. На дну колоне одводи се рафинат В - као секундарни раствор, а на врху колоне екстракт означен као (А+С). Растварач А је лако испарљива течност, која испарава у испаривачу (2), а затим кондензује у кондензатору (3), а добијени кондензат се може поново рецикулацијом увести у процес. У испаривачу заостаје екстрахована компонента С.

У теоријском случају када из полазног материјала сва компонента С прелази у екстракт, степен екстракције је 100%. Међутим, у пракси степен екстракције варира од операције до операције, при чему се тежи да се операција екстракције пројектује и води тако да се обезбеди степен екстракције што ближи теоријској вредности. Сви системи у екстракцији течно-течно, могу се поделити у две основне групе:

1. Системи које карактерише физичка расподела компонената, и
2. Системи код којих екстракција настаје на основу хемијског процеса.

При избору растварача треба обратити, пре свега, посебну пажњу на његова својства, као што су: селективност, дистрибуциони коефицијент, степен растворљивости, могућност регенерације, густина, као и на његову хемијску, радијациону и термичку активност.

Равнотежа између течних раствора

Хенријевом (Henry) закону, о равнотежи између течног раствора неке супстанце и те супстанце у гасовитој фази аналоган је Нерстов (Nernst) закон расподеле растворене супстанце између два узајамно нерастворљива растварача. Према Нерстовом (Nernst) закону расподеле, у стању равнотеже, између два узајамно нерастворљива растварача однос концентрација растворљиве компоненте у оба раствора је константан (не зависи од концентрације, али зависи од температуре):

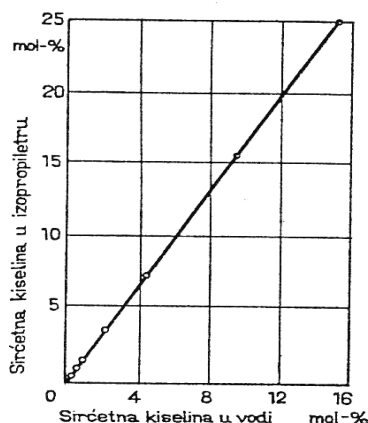
$$\frac{y}{x} = n$$

у - равнотежна концентрација растворене супстанце у екстрагенту;

х - концентрација исте супстанце у примарном раствору;

п - коефицијент расподеле .

Стање равнотежних концентрација х,у материје растворене у два узајамна ограничено растворљива растварача приказана је дијаграмима на слици .



Слика 2. Дијаграми равнотежних концентрација х,у материје растворене у два међусобно ограничено растворљива растварача (идеалан систем)

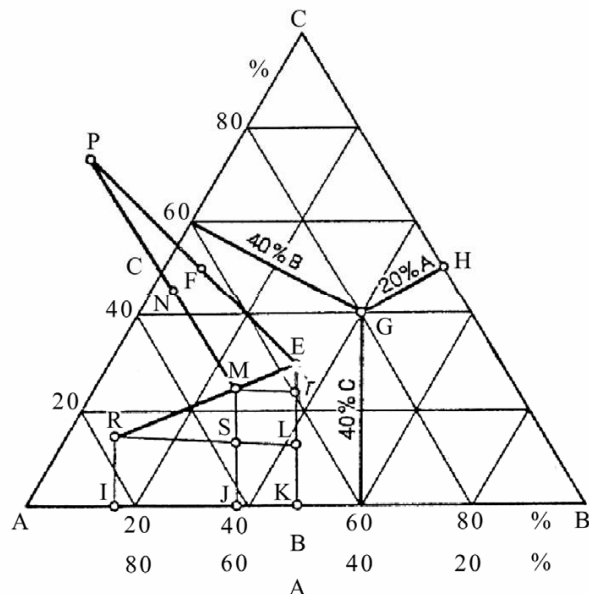
У "идеалним" системима за које важи Нерстов закон (растварач и су потпуно међусобно нерастворљиви) зависност између равнотежних концентрација у оба раствора приказана је правом линијом.

Како се процеси екстракције у највећем броју случајева изводе са ниским концентрацијама екстраховане материје као и са међусобно веома мало растворљивим растворачима, то се у таквим случајевима може претпоставити без велике грешке линеарна зависност између равнотежних концентрација растворљиве компоненте. Постоје системи који се и код доста високих концентрација екстраховане компоненте понашају као "идеални" системи што је и случај приказаног система (слика .) H_2O – изопропилетар (растварачи) и сирћетном киселином HAc као раствореном супстанцом.

Приказани дијаграми равнотежних концентрација (слика 2) система течно-течно су представљени по аналогiji са апсорпцијом и дестилацијом, као бинарни системи у којима је приказана равнотежа између две фазе (x,y) тј. два раствора са заједничком раствореном компонентом. Међутим, код прорачуна везаних за операцију екстракције често је повољније систем посматрати као тернарни систем од три компоненте (два растворача и растворена супстанца) а равнотежу приказати тернарним дијаграмом. У ту сврху најчешће се користи троугаони дијаграм по Џибсу (Gibbs).

Џибсов координатни систем је једнакостранични троугао чији свако теме представља по једну чисту компоненту тернарног система (100% А, 100% В и 100% С). Свака тачка на страници троугла представља бинарну смешу (на пример тачка Н смешу 50% В и 50% С), а свака тачка у унутрашњости троугла представља тернарну смешу три компоненте (на пример тачка G смешу 20% А, 40% В и 40% С). На основу геометрије једнакостраничног троугла произилази да је збир растојања у троуглу од страница једнака висини троугла, а састав смеше приказане тачком у Џибсовом троуглу (у молским или масеним процентима) представљен је растојањима те тачке од страница троугла насупрот теменима који представљају одговарајуће компоненте, мерено у стотим деловима висине троугла. Паралеле са страницама су линије једнаког растојања од одговарајуће странице. Састав се читава на страницама троугла и то на местима где их секу паралеле са страницама повучене кроз дату тачку.

За прорачун састава смеше важно је својство дијаграма које се назива правилом полуге. Састав смеше, настале мешањем два раствора представљена тачкама R и E, означен је тачком M, која лежи на правој линији између тих тачака. Растојања од тачака R и E обрнуто су пропорционална масама смеша представљених тачкама R и E. То се лако може показати материјалном билансом једне од компонената. На слици 3 приказан је Џибсов троугаони дијаграм за тернарни систем од три компоненте тј. систем од два растворача и једне растворене компоненте.



Слика 3. Координате и правило полуге у троугаоној дијаграму

На основу координата дијаграма и одговарајућих састава компонената могуће је применом правила полуге рачунати саставе смеша.

Ако су масе смеша приказаних тачака P, E и M означене са m_P , m_E и m_M , а са x_P, x_E и x_M концентрације компоненте C у тим смешама, тада једначина биланса компоненте C гласи:

$$m_P \cdot x_P + m_E \cdot x_E = m_M x_M,$$

Правило полуге важи и за негативне координате, тј., када једна од тачака лежи изван троугла. На пример, ако је изизмеђу маса E и F двеју смеша разлика једнака P, тада је:

$$F - E = P, \text{ односно } F = E + P$$

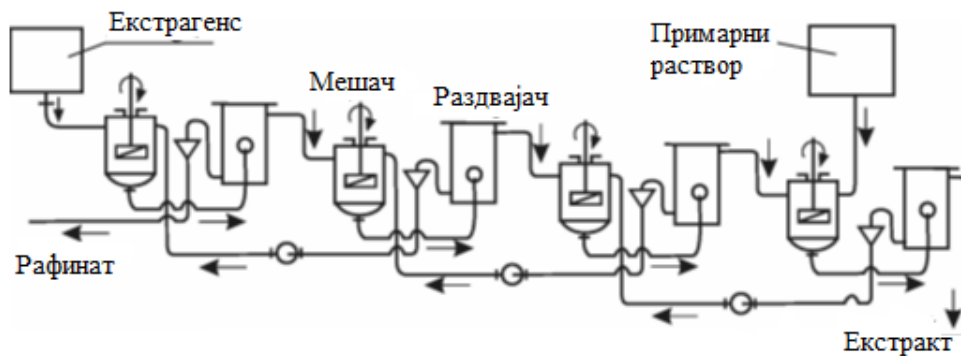
па се може сматрати да је смеша F настала мешањем смеше E са имагинарном смешом масе P састава приказаног тачком P изван троугла. Ако разлика између маса две друге смеси, нпр. смеша приказаних тачкама M и N, такође износи P, тада се продужетак дужи EF и MN секу у тачки P, па се та чињеница и користи при графичком прорачуну екстракције.

Поступци извођења операције екстракције

Разликују се два начина извођења екстракције:

1. Поступци са степенастим контактом фаза (слика 4), и
2. Поступци са континуалним контактом фаза (поступци са диференцијалном променом састава фаза).

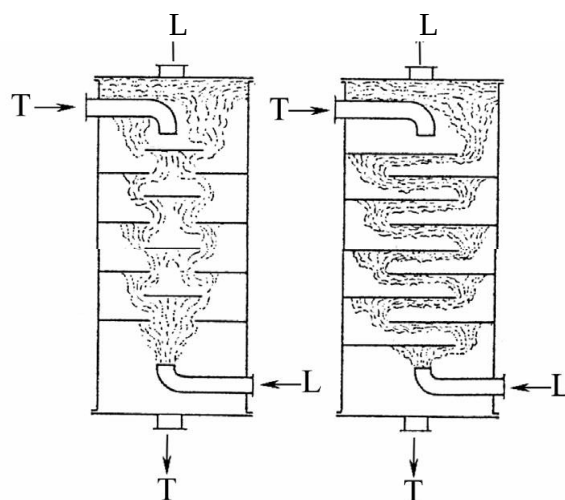
Карактеристика првог начина је да се фазе између којих долази до размене масе (односно супстанца која мигрира из једне фазе у другу) сукцесивно доводе у контакт, раздвајају а затим поново доводе у контакт итд., а коначно постигнут прелаз масе из једне у другу фазу зависи од броја таквих узастопних контаката (степени).



Слика 4. Четворостепена противструјна екстракција

Код континуалног контактеног поступка обе фазе континуално протичу у сталном контакту а коначно постигнут прелаз масе из једне у другу фазу зависи од дужине апарата кроз који фазе протичу као и од времена узајамног контакта фаза. Код континуалних поступака могуће су такође две варијанте: паралелно и противструјно протицање фаза које су у контакту кроз уређај.

Код паралелног протока фаза процес се одиграва све док се фазе у концентрацијском погледу супстанце која се преноси не уравнотеже. Сваки даљи корак фаза у погледу преноса масе нема смисла. Такво уравнотежење фаза остварује се у једном степену у степенастом контакту, тако да континуални паралелни проток фаза одговара суштински једном степену поступка са контактом фаза. Код противструјног континуалног контакта фаза, пренос масе који се одиграва једнак је преносу у вишестепеном контакту, па када се говори о континуалном поступку управо се мисли на поступак противструјног контакта фаза. Поступак екстракције противструјним континуалним контактом фаза представљен је на слици 5.



Слика 5. Екстракционе колоне са распршивањем једне течне фазе у другој Т- тежа фаза; L - лакша фаза

Прорачун колона екстрактора за континуалну екстракцију своди се на одређивање њене висине и њеног пречника. Висина екстракционе колоне је меродавна за ефекат раздвајања. У погледу ефикасности колоне се могу битно разликовати. Колона је утолико ефикаснија уколико брже и на краћој висини оствари жељени пренос масе, што зависи у првом реду од физичких карактеристика самог система, од улазних и излазних концентрација обе фазе, равнотежних стања система као и од механизма струјања фаза кроз колону.

Висину колоне још увек није могуће рачунати на основу основних података који карактеришу систем (нпр. геометрије, коефицијента расподеле, коефицијента преноса масе и сл.) јер такви подаци углавном нису расположиви, а такође нису развијене ни методе за њихову примену у прорачунима. За израчунавање висине екстракционих колона данас се користе само експериментални подаци који се односе на њихову ефикасност, а постоје два начина израчунавања. За брзину преноса масе као и за цену самог процеса повољно је да брзине струјања течности (фаза) кроз колону буду што веће.

Међутим, брзине струјања фаза су ограничене појавом неповољног ефекта плављења колоне превеликим брзинама струјања. До плављења (потапања) колоне долази када константни ток теже фазе постепено смањује ток лакше фазе при чему се све више смањује слободни пресек колоне који је на располагању тешкој фази, па се њена стварна брзина све више повећава. На крају ће струјање теже фазе постати тако брзо и турбулентно да ће тежа фаза са собом повлачити до излаза и капи лакше фазе и тако спречавати њихов пролаз кроз колону, што ће проузроковати ефекат плављења колоне. Слично стање се јавља и у обрнутом случају, када се уз константан ток лакше фазе постепено повећава ток теже фазе.

Експериментални подаци о брзинама плављења, као максимално дозвољеним брзинама струјања у различитим колонама са различитим фазама, налазе се у литератури. Како су ти подаци већином одређени под условима који не одговарају реалним условима спровођења екстракције, треба их користити са извесном резервом. Екстракција течностима (солвентна екстракција) је једна од најзаступљенијих операција у хемијској индустрији, тако да око 20% од укупних трошкова у хемијској индустрији отпада управо на солвентну екстракцију.

Као технолошка операција, екстракција налази најширу примену у хемијској, нафтној, фармацеутској, претрохемијској, нуклеарној и металуршкој индустрији. У органско-хемијској индустрији екстракција се примењује при добијању толуена, бутадиена и олефина у врло чистом стању, као и за одвајање парафина и нафтена од аромата и незасићених угљиководоника у нафти. Такође се широко користи у процесима добијања и пречишћавања мазивих уља; за одвајање воска и битумена из нафтних фракција. Екстракција се све више примењује и у неорганско-хемијској индустрији, хидрометалургији, и за екстракцију неких ретких метала, као и у нуклеарној техници при добијању урана и регенерацији горивих елемената. У фармацеутској индустрији екстракција се примењује у процесу производње витамина и антибиотика.

Екстракција код система чврсто-течно проучава системе у којима су у контакту чврста и течна фаза. Екстракција се сепарациона операција, односно процес издвајања једне или више компоненти из чврстог материјала употребом течних растварача, селективних у погледу растворљивости.

Екстракција је честа операција у прехранбеној индустрији и користи се у индустрији шећера (прелаз шећерног раствора из репе), у индустрији уља (уље из семенки прелази у раствор) у индустрији пива, јаких алкохолних пића.

Растварач који се користи за селективно издвајање је екстрагенс, а материја која се издваја из чврсте фазе је екстрактант. У биолошким материјалима се екстрактант може наћи у облику:

- Чврсте кристалне материје
- Раствора у ћелијском соку

У зависности од тога се разликују начини екстракције. Када је екстрактант у чврстом-кристалном стању (кофеин у зрну кафе), екстрактант се налази у капиларима чврсте фазе. Дужина пута коју растворена честица треба да пређе до површине чврсте фазе (одакле се лако може уклонити) се мења са временом и о брзини овог процеса одлучује молекулска дифузија. Додавањем растварача односно екстрагенса почиње да се одвија екстракција у неколико фаза:

1. Продирање растварача у поре чврстог материјала (остваривање контакта екстрактанта и екстрагенса)
2. Растварање жељених компоненти (растварање екстрактанта у екстрагенсу)
3. Транспорт (дифузија) растворене компоненте кроз чврсту фазу до њене површине
4. Прелаз материје у спољну средину (конвективно одношење растворене компоненте са површине чврсте фазе)

Последње две фазе процеса су одлучујуће за брзину екстракције. Брзина екстракције зависи од погонске силе, а обрнуто је пропорционално отпору преноса масе. Ако је екстрактант на површини чврсте фазе процес се одвија брзо, али ако је дубоко у капиларима, фронт растварача се помера ка унутрашњости капилара. Дифузија у унутрашњости чврсте фазе је јако спора док се спољашња конвективна дифузија компоненте са површине чврсте фазе може убрзати хидродинамички. На погонску силу се може утицати остваривањем релативног кретања растварача и чврсте фазе, тако да се у граничном слоју јавља минимум концентрације компоненте која се екстрахује. Ако је дебљина граничног слоја мања мањи је отпор преношењу масе.

За разлику од претходног процеса где процесу дифузије претходи процес растварања, када је екстрактант у облику раствора цео процес обавља се процесом дифузије и у чврстој и у течној фази. Екстрактант се у биолошким материјалима најчешће налази у ћелијским и међућелијским просторима.. Кроз ћелијске опне које су порозне (са порама 0,5-20 nm) молекули растворене компоненте веома лако дифундују. Међутим кроз семипермеабилну цитоплазматичну мембрану растворени молекули не могу проћи, па се она претходно мора разорити (механички, термички или ензиматски).

Коефицијент који дефинише брзину дифузије назива се коефицијент проводљивости масе. На њега утичу температура, структура материјала, физичке особине екстрактанта и екстрагенса. Пораст температуре доводи до убрзања процеса. У току екстракције долази до промене концентрације са временом, па је стога екстракција нестационаран процес. Одабрани растварач (екстрагенс) мора бити:

1. Селективан
2. Да брзо раствара жељену компоненту
3. Да има ниску температуру кључања
4. Да је чист након рецикулације
5. Хемијски постојан и термички стабилан, незапаљив,
6. Јефтин

Као екстрагенси се најчешће употребљавају вода, алкохол, ацетон, бензин, хексан, дихлоретан, фреони, а у новије време и гасови под притиском (150-170 bar).

При извођењу екстракције најважније је обезбедити услове за најповољнији контакт екстрагенса и екстрактаната. (у ту сврху се чврста фаза припрема помоћу

механичких операција). Екстракција чврсто-течно је сложен процес састављен из два основна стадијума:

- Дифузија унутар чврсте фазе која је дефинисана физичко-хемијским својствима чврсте фазе и материје која дифундује (K – коефицијент проводљивости масе).
- Прелаз материје на површину контакта чврсте и течне фазе (конвективна дифузија) који је дефинисан хидромеханичким својствима струјања и физичко-хемијским својствима растварача. (коефицијент прелаза масе са чврсте фазе на течну).

У процесима екстракције из чврсте фазе у течну могућа су три случаја у зависности од релативног утицаја наведених стадијума, на укупни пренос масе из чврсте фазе у течну.

1. Дифузиони отпор чврсте фазе је незнатан у односу на дифузиони отпор течне фазе, па се може занемарити и тада цео процес преноса одређује дифузиони отпор течне фазе
2. Дифузиони отпор течне фазе је незнатан у односу на дифузиони отпор чврсте фазе, па је цео процес екстракције одређен дифузионим отпором чврсте фазе
3. Дифузиони отпори и чврсте и течне фазе су приближног реда величине и ни један се не може занемарити, односно подједнако одређују цео процес

Процеси преноса масе се код екстракције чврсто-течно описују основним једначинама прелаза материје и једначинама молекулске дифузије у чврстој фази.

$$dM = k \frac{dc}{dx} \cdot dF \cdot d\tau$$

$$dM = \beta t \cdot (C_{gr} - C_0) \cdot dF \cdot d\tau$$

изједначавањем горње две једначине добија се :

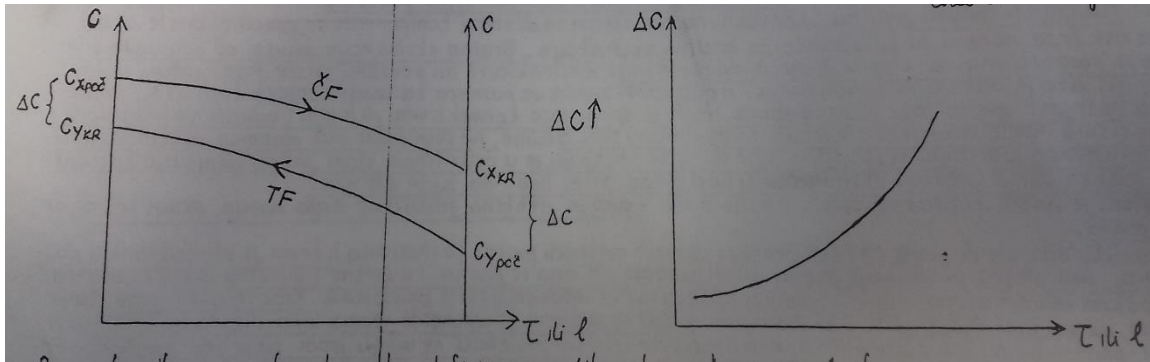
$$k \frac{dc}{dx} = \beta t \cdot (C_{gr} - C_0),$$

где је C_{gr} концентрација у течной фази на граничној површини фаза, а C_0 концентрација у течной фази у непоремећеној струји растварача и при том је $C_{gr} - C_0$ погонска сила. Коефицијенти k и βt су коефицијенти пропорционалности који представљају отпоре преносу масе, а F и τ , површина преко које се размењује маса и време трајања процеса размене масе.

Кретање чврсте фазе у односу на екстрагенс може бити:

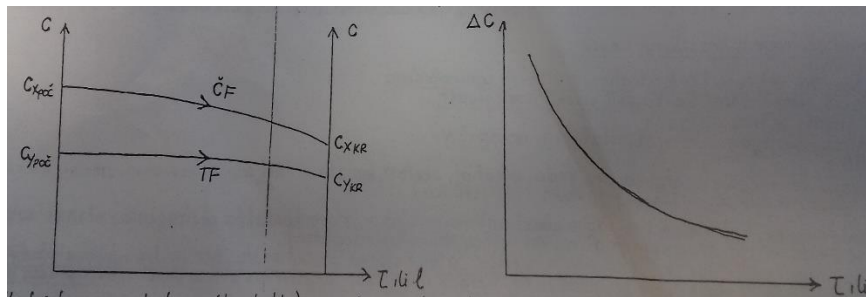
- Истосмерно
- Супротносмерно
- Комбиновано
- Неодређено

Код супротносмерног кретања (слика 6) се остварује најоптималнији пренос са аспекта погонске силе. Чврсте фаза долази константно у контакт са све свежијим растварачем и зависно од дужине преноса може се изоловати целокупан екстрактант из чврсте фазе.



Слика 6. Промена концентрације у фазама у супротносмерној екстракцији Ч-Т

Погонска сила је у сваком тренутку дефинисана разликом концентрација међу фазама. Код истосмерног тока (слика 7) чврсте и течне фазе без обзира на дужину контакта, на излазу, у чврстој фази увек остаје одређена количина екстрактанта, која је дефинисана равнотежом на крају апарата (и у чврстој и у течној фази имамо исту концентрацију дате компоненте).



Слика 7. Промена концентрације у фазама у истосмерној екстракцији Ч-Т

Услучају да можемо да занамаримо молекулску дифузију брзина преноса масе ће бити једнака:

$$m = \frac{dM}{dT} = \beta t \cdot (C_{gr} - C_0) \cdot dF$$

Из једначине се види да на брзину преноса материје утиче струјање екстрагенса око чврстих честица (утиче на дебљину граничног слоја) као и површина честивца (dF) односно површина контакта. Ако површину контакта учинимо довољно великом (уситњавањем чврсте фазе) можемо повећати брзину преноса масе. Чврсте маса се не сме превише уситнити јер може бити понесена растварачем. Исто тако уколико се чврста фаза не уситни него остави у првобитном стању у погледу величине честица може доћи до неповољног паковања чврстих честица у колони што погоршава услове за добру екстракцију. Крупније честице сем тога што имају мању површину контакта повећавају и унутрашње отпоре преносу масе.

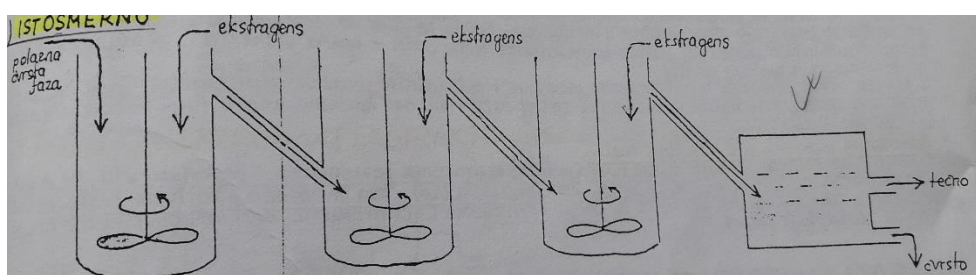
Коефицијент прелаза масе β , је хидродинамички параметар и да би се повећала његова вредност треба да се смањи гранична површина између честица и течности. Дебљина граничног слоја зависи и од величине честица што значи да је важно наћи најоптималнију величину честица чврстог материјала.

Погонска сила екстракције је $C_{gr} - C_0$ и ако се екстракција изводи са великом количином растварача, C_0 је занемарљиво и погонска сила је велика, међутим недостатак је што је компонента која се издваја у јако разблаженом раствору па се релативно велика количина растварача подвргава регенерацији уз знатан утрошак енергије.

СТУПЊЕВИТА ЕКСТРАКЦИЈА

Код ступњевитог одвијања екстракције чврста и течна фаза се доводе у контакт у дефинисаном простору, одређено време, а након тога се две фазе одвајају, потом се чврста фаза поново меша са новом количином свежег растварача. Могућ је истосмеран (слика 8) и супротносмеран (слика 9) ток фаза.

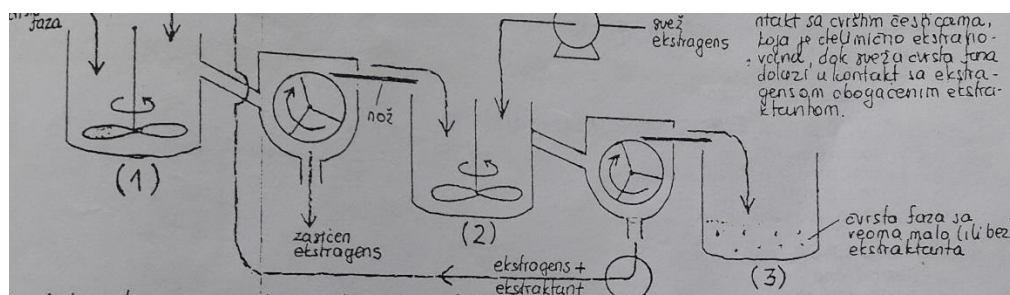
А) Истосмеран ток



Слика 8. Истосмерна ступњевита екстракција Ч-Т

Мешалицом се остварује непосредан контакт фаза и турбулентно струјање течне фазе око чврстих честица. Пре него што се чврста фаза поново доведе у контакт са свежим растварачем суспензија чврсте фазе и растварача који садржи жељену компоненту се раздваја филтрацијом најчешће. Чврста фаза са смањеном концентрацијом жељене компоненте се пребацује у следећи суд са мешалицом у који се уводи свеж растварач чиме се екстракција наставља и тако неколико ступњева до жељеног исцрпљивања полазног материјала.

Б) Супротносмеран ток



Слика 9. Супротносмерна ступњевита екстракција Ч-Т

Свежи екстрагенс ступа у контакт са чврстим честицама које су већ делимично екстраховане, док свежа чврста фаза долази у контакт са екстрагенсом који је обогаћен екстрактантом.

Начини за интензификацију (побољшање) екстракције

На побољшање екстракције односно дифузије утичемо:

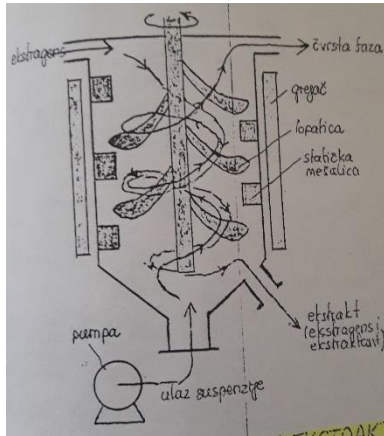
- Смањивањем отпора за спољашњу дифузију. Ово се постиже оптималном величином честица чврсте фазе и оптималном брзином кретања (струјања) екстрагенса око чврстих честица
- Смањивањем отпора за дифузију у чврстој фази – што може да се постигне подешавањем температуре јер покретљивост молекула расте са порастом температуре. С обзиром на осетљивост састојака прехранбених производа на повишене температуре потребно је одредити најоптималнију температуру за извођење процеса екстракције. Пораст температуре утиче и на физичке особине течне фазе-вискозитет опада, смањују се отпори и расте дифузија у спољњој средини.
- Повећање погонске силе у спољњој фази – повећањем протока екстрагенса повећава се и погонска сила, јер је концентрација екстрактанта који се преноси у течну фазу јако мали. Ово не може да се ради бесконачно јер већи проток и маса употребљеног екстрагенса повећава трошкове код регенерације растварача.

АПАРАТИ И УРЕЂАЈИ ЗА ЕКСТРАКЦИЈУ ЧВРСТО-ТЕЧНО

Могу се поделити у више група и то према:

1. Смеру кретања фаза:
 - Супротносмерне
 - Истосмерне
 - Апарате са идеалним мешањем
 - Апарате са затвореним периодичним радом
 - Апарате са непокретним слојем
2. Висини радног притиска:
 - Апарати са надпритиском
 - Подпритиском
 - Атмосферским притиском
3. Величини честица чврсте фазе на екстракторе за:
 - Ситнозрне материјале
 - Крупнозрне материјале
 - Влакнасте материјале
 - Љуспасте материјале
4. Према режиму рада на:
 - Периодичне
 - Полуконтинуалне
 - Континуалне
5. Према конструкцији на:
 - Колонске вертикалне и хоризонталне
 - Коморне
 - Уређаје са транспортерима
 - Ротационе
 - Вибрационе

Вертикални колонски екстрактор(слика 10)

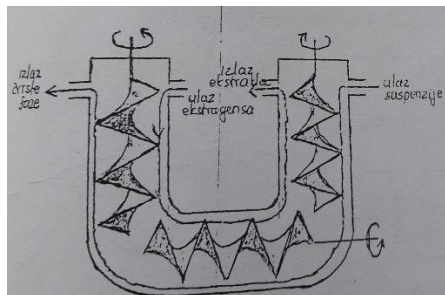


На средишњој осовини уређаја су посебно профилисане лопатице чије обртање условљава подизање суспензије чврсте фазе навише у чему помажу статичке лопатице на зидовима уређаја. Контакт екстрагенса и чврсте фазе је супротносмеран. Могућа је примена за ситнозрнасте и пастозне материјале. Поред тога може доћи до уситњавања материјала што може да утиче на процес екстракције.

Слика 10. Вертикални колонски екстрактор

Троструки колонски екстрактор (слика 11)

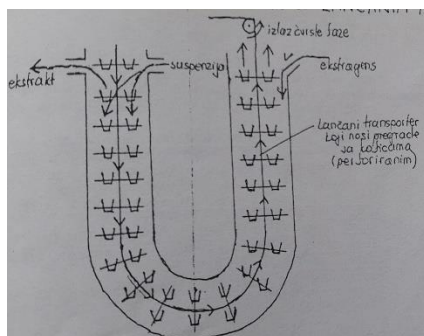
Контакт фаза је супротносмеран. Систем се одржава у кретању помоћу пужних транспортера.



Слика 11. Троструки колонски екстрактор

Двоколонски екстрактор са ланчастим транспортером (слика 12)

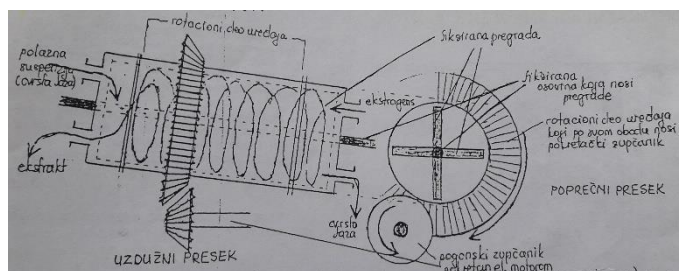
Ради се о уређају великих размера. Кроз целу његову унутрашњост пролази ланчasti транспортер. Његово кретање кроз уређај обезбеђује кретање материјала.



Слика 12. Двоколонски екстрактор са ланчастим транспортером

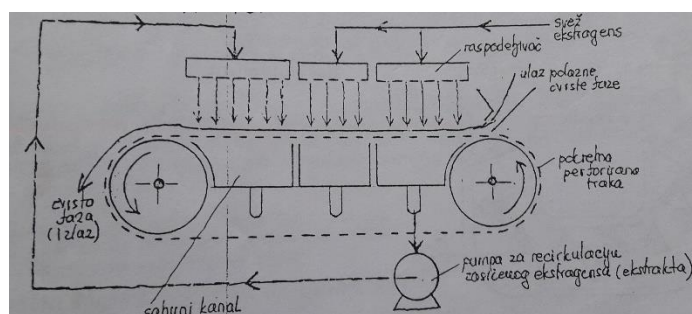
Ротациони екстрактор

Хоризонтални цилиндар је главно тело екстрактора (благо је нагнут) и ротира око своје осе (слика 13). Кроз средину екстрактора целом дужином пролази фиксирана преграда која обезбеђује транспорт материјала по завојници. Подешавањем броја обртаја и протока екстрагенса регулише се задржавање чврсте фазе. Уређај је испуњен до 1/3 запремине.



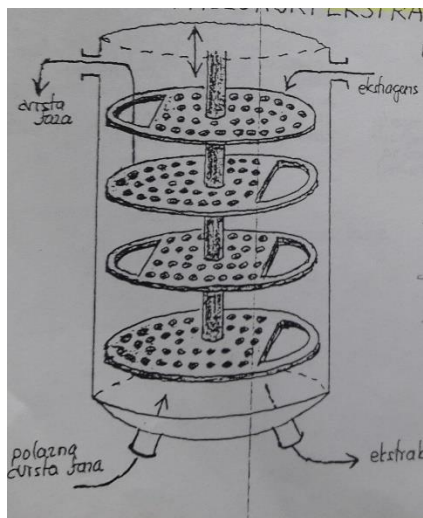
Слика 13. Ротациони екстрактор

Тракасти екстрактор (слика 14)



Слика 14. Тракасти екстрактор

Вибрациони колонски екстрактор (слика 15)



У цилиндричном, вертикално постављеном телу екстрактора, по висини колоне налазе се хоризонтално постављене преграде (дискови). Оне су префориране, а на једном крају се налази шири отвор за пролаз чврсте материје.

Мешање се омогућава вибрационим периодичним кретањем горе-доле. Вибрационим кретањем дискова се обезбеђује жељена турбуленција, а због саме конструкције елемената задржавање материјала и контакт са екстрагенсом је довољан

Слика 15. Вибрациони колонски екстрактор

ЕКСТРАКЦИЈА КОД СИСТЕМА ТЕЧНО-ТЕЧНО

Овај вид екстракције такође припада дифузионим операцијама и то сепарационим. Пренос масе се одвија између две течне фазе које су међусобно мешљиве у ограниченој мери (међусобно ограничено растворне) или су потпуно немешљиве.

Компонента која се размеђује је екстрактант. Полазни раствор је течност у којој се налази екстрактант, који желимо да издвојимо, а течност којом обављамо екстракцију је екстрагенс. Екстракт је смеша екстрагенса и екстрактанта, а течна фаза из које је изолован екстрактант се назива рафинат.

Полазни раствор и екстрагенс се доводе у што блискији контакт било континуално, било ступњевито.

Екстракција (раздвајање) полазног течног раствора се одвија у неколико фаза:

- Мешање полазног раствора и екстрагенса, ради постизања што блискијег контакта чиме се добија течност диспергована систем. Да би се повећала додирна површина и поспешила размена компонената течност се диспергује у ситне капи док се друга течност оставља као континуална фаза. Овај систем се по завршетку екстракције мора раздвојити
- Раздвајање две новодобијене течне фазе (које се не мешају) на крају процеса екстракције, на екстракт и рафинат (деловањем гравитационе, центрифугалне силе или комбиновано)
- Регенерација екстрагенса, односно његово издвајање из екстракта које се обавља сепарационим методама из чега заостаје жељена компонента (реекстракција, кристализација, ректификација).

Предности екстракције течност-течно:

- Незаменљива је као сепарациони процес за материје које нису отпорне на повишене температуре (ароматична једињења, витамини, ензими, др. беланчевине)..
- Изводи се без утрешка топлоте

- Може да се изолује само једна компонента из течног раствора услед добре селективности употребљеног екстрагенса (код сепарација смеша течности приближних тачака кључања које се не могу раздвојити дестилацијом).

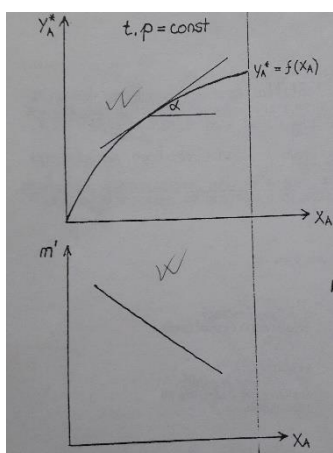
Критеријуми за избор екстрагенса су:

- Добра селективност у односу на компоненту која се екстрахује
- Хемијска постојаност
- Мала расторљивост у полазном раствору
- Одговарајуће физичке особине (густина, вискозитет, међуфазни напон)
 - а. Разлика густина у односу на полазни раствор да би се остварило кретање на основу разлике у густини
 - б. Велика вискозност би била препрека преносу масе
 - с. Међуфазни напон је важан за разбијање течности у капи код дисперговања ради повећања додирне површине
- Одговарајуће физичке особине погодне за екстракцију (висина температуре кључања)
- Незапаљивост
- Нетоксичност

Равнотежа двофазних течно-течних система

Ако се течно-течни систем нађе у стању динамичке равнотеже нема нето-преноса масе. Тада су остварени гранични услови, то јест равнотежа одређује граничне концентрације компонената у екстракту и рафинату. Услови постигнуте равнотеже се дефинишу функцијом која даје везу између концентрације жељене компоненте у обе фазе.

Да би могао да се дефинише неки течно-течни систем према правилу фаза мора да се дефинише потребан број параметара. Према Гибсовом правилу фаза број степени слободе $S = K - F + 2 = 3$ (број компонената је три, а број фаза два). Дакле потребно је познавати три параметра. Потребни параметри за дефинисање су температура, притисак и концентрација компоненте А у једној од фаза (x_A или y_A). Обзиром да притисак нема утицаја, а да се температура може одржавати константном систем се своди на моноваријантни односно за утврђивање стања система потребно је познавати концентрацију компоненте А у једној фази (x_A или y_A).



$$y_A = m \cdot x_A$$

m је коефицијент расподеле који показује расподелу компоненте А између фаза (дистрибуциони коефицијент)

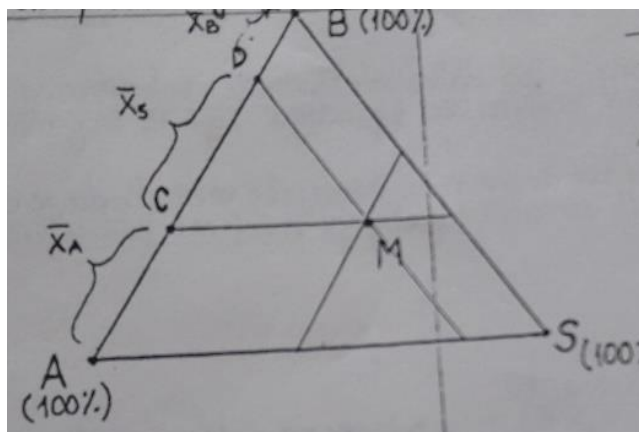
$$m = \frac{y_A}{x_A} \quad m = \operatorname{tg} \alpha$$

Овај дистрибуциони коефицијент код разблажених раствора има константну вредност. Приказана крива $y_A = f(x_A)$, може се дефинисати преко коефицијента расподеле односно преко тангенса угла α (слика 16) (нагиб тангенте у свакој тачки на кривој)

Слика 16. Коефицијент расподеле екстракције T-T

Графичко представљање трокомпонентног двофазног система у трикоординатном систему

A, B, S су компоненте трокомпонентног система (слика 17). Страница односно дуж AB дефинише све бинарне смеше које се могу добити од компонената A и B. Исто важи и за BS и AS. Све могуће тачке унутар троугла дефинишу састав ма ког трокомпонентног система (раствора). Нпр. Тачка M унутар троугла има састав који се дефинише повлачењем паралела са страницама троугла кроз ту тачку. Тако де одређује величина удела појединих компоненти у смеси састава M. (AC – садржај компоненте A у смеси M, CD- садржај компоненте S у смеси, DB- садржај компоненте B у смеси. И овде је мешање компонената могуће у било ком односу.



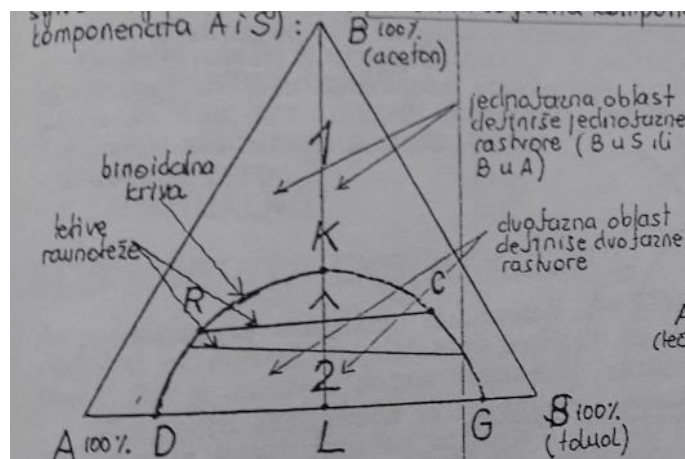
Слика 17. Графичко представљање трокомпонентног система

Ако су компоненте A и S ограничено растворљиве онда је:

GS - % растворљивости A у S

DA - % растворљивости S у A

Све тачке на DG су смеше. На пример L је смеша која се раздваја на D и G. Компонента B се неограничено меша са A (BA) и са S (BS), ти раствори су различите природе и раздвајају се на две фазе (фаза у којој доминира A и фаза у којој доминира S). Када у полазну смешу L додамо компоненту B чиме се формира дуж BL и идући навише од L ка B примећује се да се мења растворљивост A у S. Када се са B споји било која тачка у оквиру DG, добија се крива која показује узајамну растворљивост компонената у овом систему. Ова крива се зове БИНОИДАЛНА КРИВА (слика 18).

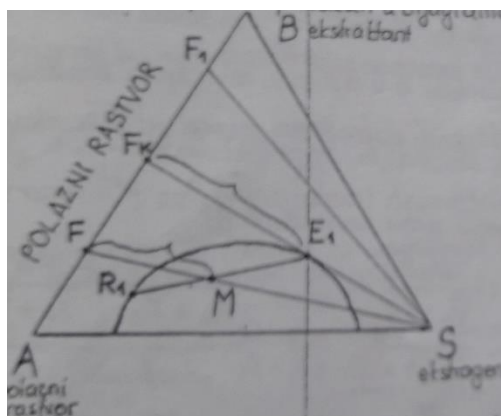


Слика 18. Биноидална крива

Она дели троугао на два дела (области):

- Двофазну област (2) (испод биноидалне криве). Сваки раствор (смеша) у овој области се раздваја на равнотежне растворе Р и С, где је Р раствор В у А а С раствор В у С. У тачки К смеша се не може раздвајати на два раствора и представља прелаз из двофазне у једнофазну област.
- Једнофазну област (1)

Екстракциони процес приказан је у трикоординатном систему на слици 19.



Слика 19. Екстракциони процес

Полазни раствор F дефинисан је саставом А и В, где је В компонента која се размењује између фаза,

$$A + B = F$$

а затим се полазни раствор (F) меша са екстрагентом (S). Мешавина која се формира раздваја се на:

- Рафинат, R_1 и
- Екстракт, E_1

односно на равнотежне растворе и ове тачке дефинишу њихове саставе након једностепене екстракције

Ако је полазни раствор састава (F_1), где је мали удео А. а велики удео В, при мешању са екстрагентом S и поред доброг мешања постојаће само једна фаза, односно F_1S се налази у једнофазној области, односно нема екстракције.

Гранични случај између претходна два случаја је када је линија која спаја састав полазног раствора и екстрагенс S истовремено и тангента на биноидалну криву. Тада је тачка F_k , гранична за извођење екстракције, односно сваки полазни раствор са концентрацијом изнад F_k се не може екстраховати. Тиме је одређена максимална концентрација посматране компоненте у полазном раствору.

Раствор стања E_1 има највећу могућу концентрацију (удео) B у S . Ако би се из раствора E_1 , уклонио сав екстрагенс (растварач), добила би се компонента A која је била растворена у максимално могућој концентрацији у полазном раствору, F_k .

НАЧИНИ И МЕТОДЕ ИЗВОЂЕЊА ЕКСТРАКЦИЈЕ

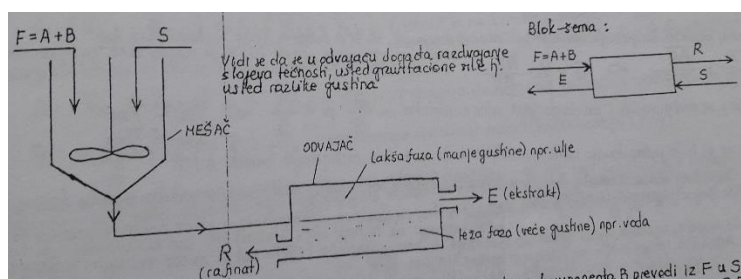
Да би у екстракцији течно-течно била могућа екстракција потребно је да буду заступљене минимум три компоненте, што представља и најпростији системе екстракције Т-Т. У пракси је у темно-течним екстракцијама број компоненти већи и тада је од посебне важности селективност екстрагенса. Уколико се желе екстраховати две различите компоненте из раствора, екстракција може да се изводи са два различита растварача, када се ради о фракционој екстракцији. Уобичајено је да се екстракције изводе:

1. Ступњевито
2. Континуално

Ступњевита екстракција

При једностепеној екстракцији компоненте која се раствара у екстрагенсу компонента ће прелазити из полазног раствора у растварач, све док се не постигне фазна равнотежа (екстракта и рафината). Овај једностепени контакт чији је резултат фазна равнотежа између екстракта и рафината зове се теоријски ступањ екстракције.

Ступњевита екстракција се остварује одржавањем контакта између течних фаза довољно дуго, а затим се врши раздвајање на екстракт и рафинат. Раздвајање се изводи у одвајачу помоћу гравитационе или центрифугалне силе. Контакт фаза и екстракција се одвијају у мешачу (слика 20).



Слика 20. Једностепена екстракција Т-Т

Ако је у уређају успостављена равнотежа и A и S се не мешају, онда се компонента B преноси из F у S . Ако је полазна маса фазе A (kg) и x_0 полазна концентрација компоненте B у A и ако се употреби екстрагенс S (kg), са полазном концентрацијом компоненте B $y_0 = 0$, у S , може се написати материјални биланс процеса екстракције:

$$X_0 \cdot A = X^* \cdot A + Y^* \cdot S$$

Где су X^* и Y^* , равнотежене концентрације компоненте B у фазама A и S , по успостављању равнотеже када је део компоненте B већ прешао у екстрагенс S .

$$X_0 = X^* + \frac{S}{A} \cdot Y^* = b' \cdot Y^*, \quad b' = \frac{S}{A} \quad (\text{однос маса екстрагенса и полазног раствора})$$

Ако важи закон линеарне расподеле: $Y^* = m \cdot X^*$ следи:

$$X_0 = X^* + b' \cdot m \cdot X^*$$

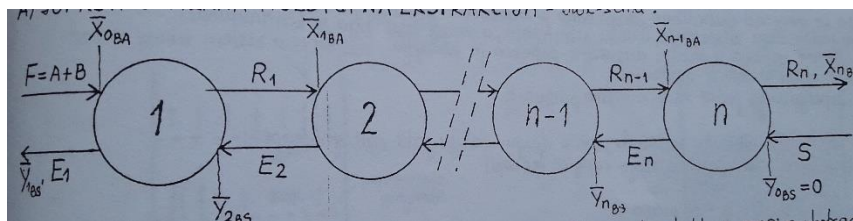
$$X^* = \frac{X_0}{1 + b' \cdot m}, \text{ тј.}$$

$$X_0 = \frac{Y^*}{m} + b' \cdot m \cdot \frac{Y^*}{m} \quad \text{одакле је}$$

$$Y^* = \frac{m \cdot X_0}{1 + b' \cdot m}$$

Вишестепена екстракција

На слици 21 је представљена вишестепена супротносмерна екстракција.



Слика 21. Вишестепена супротносмерна екстракција

Рафинат са минималном концентрацијом компоненте В долази у контакт са свежим екстрагенсом, док полазни раствор долази у контакт са максимално zasiћеним екстрагенсом. При оваквом раду могу се остварити највећа издвајања жељене компоненте.

АПАРАТИ И УРЕЂАЈИ ЗА ЕКСТРАКЦИЈУ Т-Т

Код свих уређаја неопходно је остварити што већу површину контакта између фаза и из тог разлога се једна фаза диспергује у облику ситних капи у другој фази која је континуална. За превођење једне течне фазе у ситне капи потребно је утрошити енергију, било да се у систем уноси слободним падом или механичким путем. Дисперговање се може изводити употребом:

1. Мешалице
2. Пумпе
3. Увођењем гаса

Екстрактори се могу поделити према режиму рада на :

1. Дисконтинуалне екстракторе и
2. Континуалне екстракторе

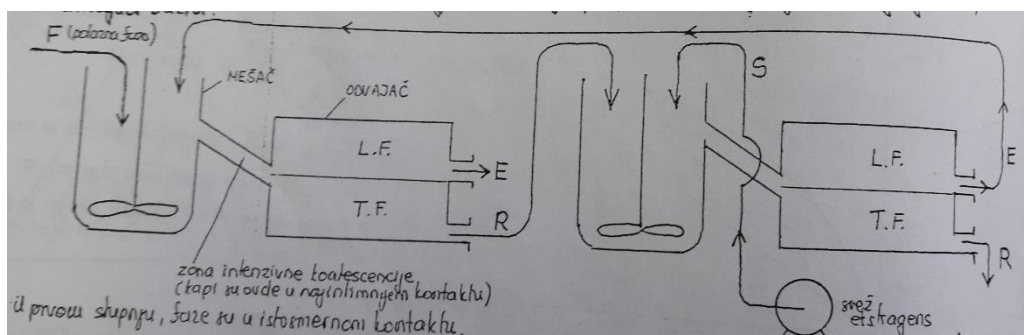
Према начину контакта фаза уређаји за екстракцију се деле на:

1. Уређаје са ступњевитим контактом фаза, где се састав фаза мења ступњевито
2. Сталним контактом (диференцијалним контактом) фаза где је промена састава фаза непрекидна односно континуална.

Ступњевити екстрактори (мешачи-одвајачи) (слика 22)

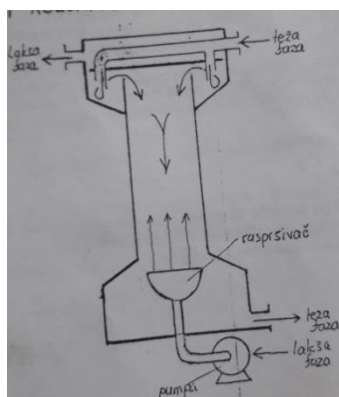
Јединица мешач-одвајач се повезује у батерије. Кретање фаза је супротносмерно. Важно је одредити време задржавања фаза у контакту у комори за дисперговање.

Запремина одвајача је већа од запремине мешача, с обзиром да је фаза раздвајања лимитирајући фактор у процесу екстракције.



Слика 22. Ступњевити екстрактор

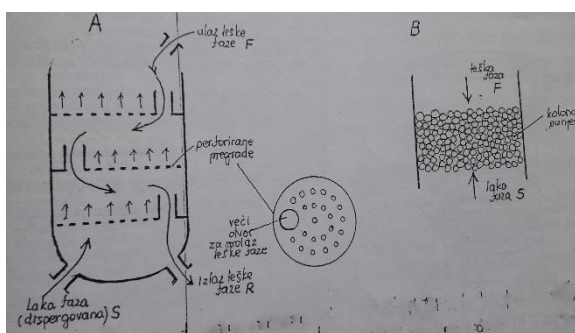
Диференцијални контактори



Слика 23. Колона са распршивачем

Дисперговане капи из распршивача лаке фазе (слика 23) се креће навише, а у сусрет се наниже креће тежа фаза деловањем гравитационе силе. Брзина кретања капи зависи од њихове величине и брзине струјања теже фазе. Појава плављена се јавља када због неодговарајуће брзине кретања једне од фаза у процесу екстракције једна од фаза односи другу фазу из екстрактора.

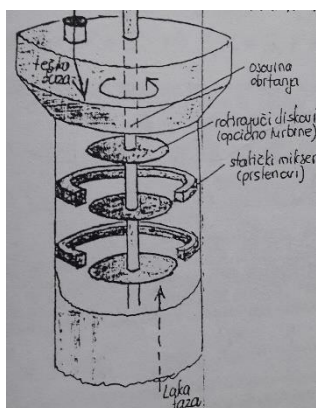
Вертикални колонски уређај са перфорираним преградама (слика 24)



Треба нагласити да код ових уређаја тешка фаза може бити диспергована, а лакша фаза је континуална. И ту може доћи до одношења лаке фазе наниже, односно до појаве плављења. Ови уређаји уместо перфорираних дискова могу имати пуњење које могу да чине стаклене куглице или метални прстенови.

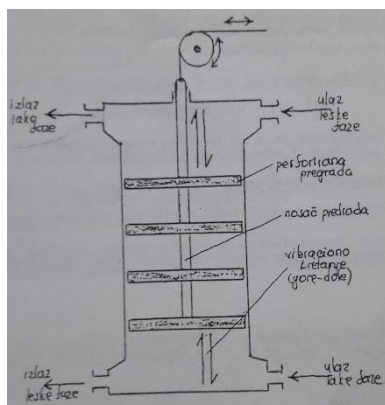
Слика 24. Вертикални колонски уређај са перфорираним преградама

Ротациони диск екстрактор



Слика 25. Ротациони диск екстрактор

Вибрациони диск екстрактор



Слика 26. Вибрациони диск екстрактор

У унутрашњости вертикалне колоне, кроз средину пролази вертикална осовина покретана електромотором, која носи на себи хоризонталне дискове (слика 25). Они услед обртања диспергују једну од течних фаза. Ово се догађа у садејству са прстеновима (статичким миксерима који се налазе по ободу колоне и фиксирани су за зид колоне. Све то обезбеђује довољно време задржавања и контакта фаза.

У унутрашњости колоне се налази осовина која на себи носи перфориране плоче (слика 26). Осовина се преко ексцентриа повезује са електромотором који повремено покреће осовину у смеру горе-доле.

КРИСТАЛИЗАЦИЈА

Кристализација је дифузиона технолошка операција, која такође припада и сепарационим процесима, у којој долази до преноса масе између две фазе од којих је једна обавезно чврста. Чврста материја се издваја из сопственог раствора или растопа, при чему се чврста материја издваја у облику правилних кристала.

Ако се посматра двофазни систем са две компоненте (растворена материја и растварач), онда ће према Гипсовом правилу фаза број степени слободе бити :

$$S = F - K + 2 = 2 - 2 + 2 = 2$$

што значи да систем који кристалише у овом случају имаће два степена слободе, односно потребно је да су позната два параметра процеса да би систем био дефинисан. Ако се процес води на константном притиску ($p = \text{const.}$) сиситем се своди на моноваријантни, па ће концентрација једнозначно бити одређена температуром и обрнуто. Зависност између температуре и концентрације представља се кривом растворљивости.

Кристали су хомогена геометријска тела различитих облика и представљају чиста хемијска једињења. Кристализацијом се добијају чисте хомогене компоненте из смеше. Материја која кристалише може да награди:

- Већи број геометријских облика – полиморфни кристали
- Само један геометријски облик – изоморфни кристали

У прехранбеној технологији кристализација је завршна операција у процесима производње сахарозе, киселина, минералних соли..., односно кристализација се користи као сепарациона операција.

Да би дошло до настанка кристала из раствора неопходно је да концентрација компоненте која кристалише буде већа од равнотежне концентрације (концентрација засићења) односно раствор мора бити пресићен. Код кристализације се равнотежа постиже када је раствор засићен, а равнотежне услове описује крива растворљивости.

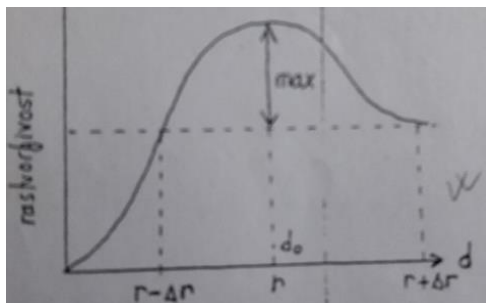
Равнотежна концентрација која одговара концентрацији засићења се постиже када се у систему постигну такви услови да се раствори онолико кристала, колико је настало кристализацијом. С обзиром да је кристализација последица одступања од равнотеже, потребно је да концентрација кристалишуће компоненте буде већа од равнотежне. Мера одступања од равнотежне концентрације назива се коефицијент пресићења:

$$\Pi = \frac{C}{C_0}$$

који представља однос концентрације компоненте у раствору, (C) у односу на концентрацију засићења, (C₀).

Растворљивост и концентрација компоненте у течной фази зависе од :

1. Температуре – порастом температуре расте растворљивост и смањени су услови за кристализацију, односно пораст температуре помера равнотежу ка течной фази (и то је ендотерман процес). Кристализација је обично екзотерман процес и обично се постиже снижавањем температуре.
2. Величине честица чврсте фазе (d – пречника), тако да што је дијаметар (карактеристична димензија) већи растворљивост је мања, а могућност кристализације је већа.
- 3.



Слика 27. Дијаграм зависности растворљивости од концентрације

Дијаграм на слици 27 који представља зависност растворљивости од величине честица, показује да је најбоља растворљивост честица средње величине. Код веома ситних честица (100 – 1000 молекула) јавља се електростатички ефекат (на површини честица), па је њихова растворљивост мања.

С обзиром да растворљивост зависи од температуре и величине честица, може се дефинисати стање пресићених раствора.

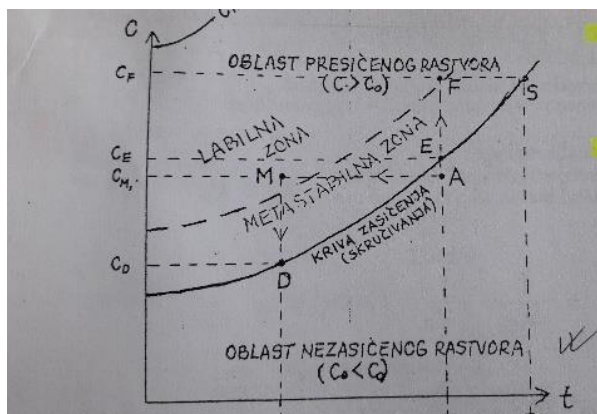
Крива растворљивости (C₀), дели област раствора (растворну област) на две подобласти (слика 28):

- I. ОБЛАСТ НЕЗАСИЋЕНИХ РАСТВОРА (C < C₀),
- II. ОБЛАСТ ПРЕСИЋЕНИХ РАСТВОРА (C > C₀), која опет има две подобласти:
 - а) *Метастабилну зону*, као део области пресићеног раствора у којој иако је C > C₀, не долази до кристализације јер је кристализација одложена за индуковани (латентни) период времена кристализације,

б) *Лабилну зону* – као део области пресићења у којој раствори спонтано кристализују и време кристализације је краће.

С обзиром да је појава пресићења неопходна за кристализацију, она је истовремено и погонска сила кристализације, а остварује се:

1. *Хлађењем незасићеног раствора* (раствор стања А и температуре t_1 , хлађењем се доводи до стања М у коме има равнотежну концентрацију D. Стање М је у лабилној зони засићења раствора док се кристализацијом концентрација растворене компоненте у течной фази смањује. Погонска сила кристализације је $C_{M,A} - C_D$, при чему је ($C_D = C_0$ на t_2).
2. *Упаравањем раствора* – раствор стања А упаравањем на константној температури $t_1 = \text{const}$, преводи се у лабилну зону области пресићења, чије је стање F. Погонска сила кристализације је разлика концентрација $C_F - C_E$, где је $C_E = C_0$ на t_1 .
3. *Увођењем нових компонената у раствор* (убацивањем материја које везују растварач чиме се проузрокује кристализација)
- 4.



Слика 28. Зоне у процесу кристализације

Процес кристализације се састоји из више фаза:

1. ОБЕЗБЕЂИВАЊЕ УСЛОВА ЗА ЗАСИЋЕЊЕ РАСТВОРА
2. НУКЛЕАЦИЈА ИЛИ СТВАРАЊЕ ЦЕНТАРА КРИСТАЛИЗАЦИЈЕ- нуклеуси или ембриони су агломерати удружених молекула и субмикронске су величине (10 – 1000 молекула). Јављају се при кристализацији и представљају прву чврсту фазу у раствору. Они су карактеристични за пресићена стања раствора, међутим уколико је пресићено стање метастабилно нуклеуси се могу растворити, за разлику од лабилног пресићеног стања где нуклеуси настављају свој раст. Формирање нуклеуса представља почетак кристализације. Скраћење овог периода формирања нуклеуса и почетка кристализације се скраћује „пелцовањем“, додавањем уситњених кристала, који у пресићеном раствору условљавају појаву центара кристализације у целом раствору. У фази нуклеације могућа су два случаја:

1. *Хомогена спонтана нуклеација*- одвија се у чистим растварачима неке компоненте, где по обезбеђивању услова пресићења долази до стварања центара кристализације. Потребно је да се сударима створи већи број молекула који ће створити нуклеусе. Услед ланчаних судара долази до увећања почетне масе нуклеуса. При томе је потребно да раствор има велико пресићење, јер до спонтаног настајања нуклеуса долази само ако постоји у раствору нека енергија. При повезивању молекула у нуклеус

молекули отпуштају део енергије и из хаотичног стања прелазе у уређено стање (овај део ослобођене енергије је (W)). При процесу формирања кристала чврсте фазе троши се површинска енергија, да би се молекули уградили у чврсту фазу (троши се део енергије W_s).

$$P = W_s - W$$

представља количину енергије која је потребна за спонтану нуклеацију (ако је нема ова енергија се може довести споља)

2. *Индукована нуклеација која се остварује као:*

- a) Хомогена и постиже се мешањем или довођењем енергије путем електромагнетних таласа
- b) Хетерогена, где се у чисти систем уносе друге компоненте које иницирају нуклеацију (и примесе у растворима могу послужити као почетне чврсте површине за образовање нуклеуса, или се убацују уситњени кристали компоненте која кристалише)

3. РАСТ КРИСТАЛА

Брзина нуклеације зависи од:

- Температуре, чији пораст интензивира кретање молекула, смањење вискозитета
- Пресићења π
- Површинског напона

У овој фази кристализације јавља се постојање стабилних нуклеуса и мало је вероватно да неће доћи до раста кристала. Кристали више нису субмикронских величина.

Утицај појединих фактора на особине кристала

На особине кристала се може утицати начином извођења процеса кристализације, при чему се узима у обзир да је кристални облик одређен природом материје која кристалише, а примесе у раствору могу изазвати промене.

- *Облик кристала* – постоје полиморфни и изоморфни кристали, али на облик могу утицати примесе које могу трансформисати облик. Правилни кристали настају само ако око кристала постоји правилно оптицање са свих страна кристала. Ако дође до ударања кристала у мешалицу или зидове кристализатора, долази до заобљавања оштрих ивица, чиме се деформише кристал.
- *Величина кристала* – Из јако пресићених раствора настају ситни кристали, а из мање пресићених раствора настају крупнији кристали. Код више пресићених раствора већи је број центара кристализације. На величину кристала утичу примесе или адитиви, неке површински активне материје, које се могу убавити у раствор и у малим количинама заустављају даљи раст кристала. Код индуковане нуклеације природа пелцера може дефинисати величину кристала. На гранулометријски састав и величину кристала може се утицати мешањем, али се мора водити рачуна о брзини мешања јер се код неодговарајућег броја обртаја може изазвати и супротан процес.
- *Чистоћа кристала* – кристали су обично врло чисти, али се могу јавити нечистоће у шупљинама и дефектним деловима кристала. На чистоћу кристала се може утицати припремом раствора, накнадним пречишћавањем (добijени кристали се поново растворе у чистом растварачу и поново кристалишу-прекристализација).

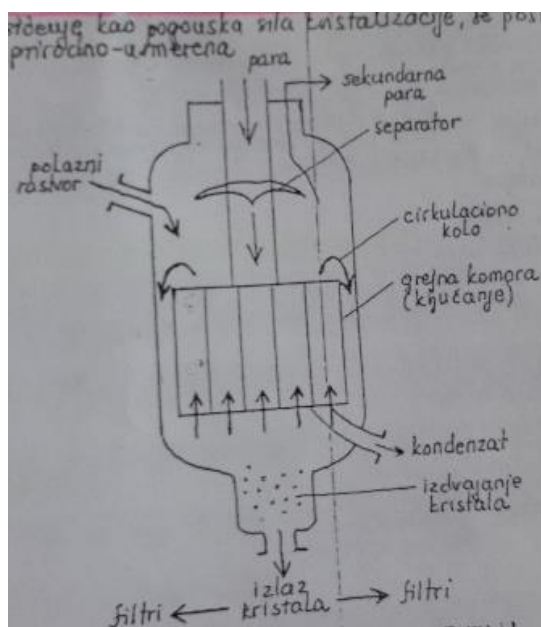
УРЕЂАЛИ ЗА КРИСТАЛИЗАЦИЈУ – КРИСТАЛИЗЕРИ

Кристализери се деле на:

1. Хлађене
2. Вакуумске
3. Флуидизоване

Кристализер код кога се пресићење постиже укувавањем (слика 29)

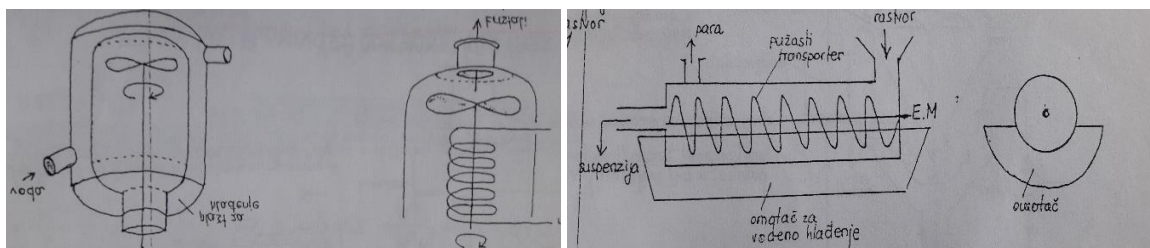
Пресићење као погонска сила кристализације се остварује укувавањем.



Слика 29. Кристализер са укувавањем

Хлађени кристализери

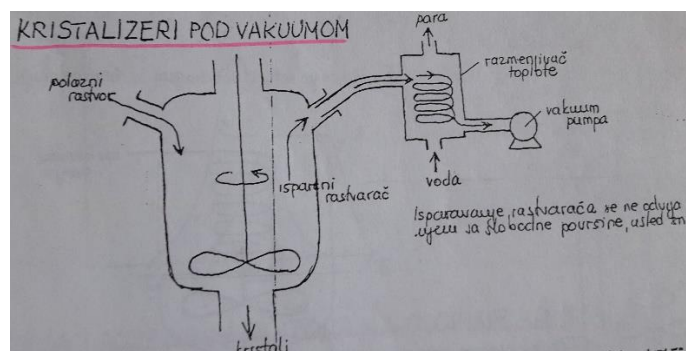
Код ове групе кристализера хлађење се може изводити индиректно преко омотача, увођењем змијастог размењивача. На слици 30 су приказани неки типови кристализера са хлађењем раствора.



Слика 30. Кристализери са хлађењем

Кристализери под вакуумом (слика 31)

Испаравање растварача се не дешава кључањем већ испаравањем са слободне површине, што је омогућено радом под сниженим притиском.



Слика 31 Кристаллизер под вакуумом