

Za napucavanje (perforiranje) bušotina dobivenih dubinskim bušenjem na naftu i plin (v. *Bušenje na veliku dubinu*, TE 2, str. 562), glicerilnitrat (nitroglicerina), i pored njegove osjetljivosti koja je uzrokovala brojne nesreće, dugo je bio tradicionalni eksploziv. Danas se upotrebljavaju manje opasni eksplozivi velike energije i brzine detonacije, npr. želatinozni dinamit sa 75% glicerilnitrata ili (u USA) 70% nitriranog skroba. U nekim slučajevima upotrebljava se i amonijumnitrati eksploziv sa 87% NH_4NO_3 i svega 2,5% glicerilnitrata.

PROIZVODNJA I POTROŠNJA EKSPLOZIVA U SVIJETU I U NAS

O svjetskoj proizvodnji eksplozivnih tvari ne postoje pristupačni statistički podaci, jamačno zbog toga što u mnogim zemljama nema oštrog razgraničenja između proizvodnje vojnih i privrednih eksploziva. O redu veličine proizvodnje privrednih eksploziva dobiva se pojam iz podataka o »prividnoj potrošnji« tih eksploziva u USA, skupljenih u tabl. 3. (Prividna potrošnja je ukupna proizvodnja plus uvoz minus izvoz.) Iz tih podataka

Tablica 3
PRIVIDNA POTROŠNJA PRIVREDNIH EKSPLOZIVA U USA (lb)

Eksploziv	1948	1961	1962
Crni barut	33 239 700	1 520 800	1 222 000
Metanski eksplozivi	126 282 153	73 438 888	72 883 973
Dinamiti i sl.	550 085 616	460 224 123	436 990 610
Granulirani amonijum-nitrat	podaci nisu sabirani	484 652 380	554 774 628
Konfekcionirani amonijumnitrati eksplozivi	podaci nisu sabirani	181 550 069	244 291 227
Eksplozivi s tekućim kisikom	16 619 704	2 234 657	2 243 384
UKUPNO	725 227 173	1 203 620 917	1 312 406 032

i sl. 3 razabira se naglo opadanje primjene crnog baruta i tekućeg kisika kao eksploziva i porast amonijumnitrata eksploziva na račun dinamita i srodnih proizvoda. Potrošnja privrednih eksploziva bila je 1962 u USA raspodijeljena ovako: ugljenkopi 33%, kamenolomi i rudnici nemetala 22%, željeznice i građevinarstvo 21%, rudnici metala 19%, seizmičke primjene 4%, ostalo 1%.

U Jugoslaviji je prema statističkim podacima utrošeno 1953 preko 8 kt a 1964 preko 23 kt privrednih eksploziva. Proizvođači privrednih eksploziva u Jugoslaviji su poduzeća »Kamnik« u Kamniku (Slovenija), »Slobodan Princip-Seljo« u Vitezu kod Travnika (BiH) i »Miloje Zakić« u Kruševcu (Srbija). Poduzeće u Kamniku osnovano je 1852 kao barutana (»smodnišnica«) austrijske vojske; od 1921 proizvodi osim svih vrsta crnog baruta i rudarske eksplozive na bazi amonijum-nitrata, bez nitroglicerina (kammiktit), od 1930 proizvodi prvi naš metanski eksploziv (metankammiktit), a od

najnovijeg vremena eksplozive od amonijum-nitrata i tekućeg goriva (nitrol) i kašaste vodene amonijumnitrata eksplozive (kameks). Ukupna proizvodnja 1965 iznosila je 8000 t. »Preduzeće Miloje Zakić« u Kruševcu pušteno je u pogon 1891 kao Državne barutane Obilicevo. Od 1902 proizvodi i nitrocelulozni malodimni barut, poslije prvog svjetskog rata (nakon obnove) — među ostalim — i trinitrotoluen. Danas proizvodi također privredne amonijumnitrata eksplozive bez nitroglicerina. »Preduzeće Slobodan Princip-Seljo« u Vitezu proizvodi želatinozne dinamite,

plastične amonijumnitrata eksplozive i praškaste amonijumnitrata eksplozive sa nitroglicerinom (sve pod imenom vitezit). Tvornice eksploziva po pravilu proizvode također štapine i eventualno druga sredstva za paljenje eksploziva, što proizvode i neka poduzeća koja se ne bave proizvodnjom samih eksploziva.

LIT.: P. Naoúm, Schieß- und Sprengstoffe, Dresden 1927. — C. Beyling, K. Drehsopf, Sprengstoffe und Zündmittel, Berlin 1936. — T. L. Davis, The chemistry of powder and explosives, New York 1943. — C. S. Robinson, Explosives, their anatomy and destructiveness, New York 1944. — H. Maraaur, Poudres et explosifs, Paris 1947. — A. Stettbacher, Die Schieß- und Sprengstoffe, Zürich 1948. — T. L. Davis, The science of high explosives, New York 1950. — F. B. Bowden, A. D. Yoffe, Initiation and growth of explosions in liquids and solids, Cambridge 1952. — Л. Н. Хитрын, Физика горения и взрыва, Москва 1957. — К. К. Андреев, Термическое разложение и горение взрывчатых веществ, Москва 1957. — J. Pantoflíček, Teorie výbušnin, Praha 1957. — A. Stettbacher, Explosivstoffe, Mannheim 1956/58. — M. A. Cook, The science of high explosives, New York 1958. — R. McAdam, R. Westwater, Mining explosives, London 1958. — E. I. du Pont de Nemours & Co, Inc., Blasters' handbook, Wilmington, Del., 1958. — R. Steinberger, Preparation and properties of double-base propellants. Chemistry of propellants, London 1960. — S. S. Penner, J. Ducarme (editors), The chemistry of propellants, New York 1960. — F. Weichelt, Handbuch der Sprengtechnik, Leipzig 1961. — B. T. Federoff (ed.), Encyclopedia of explosives and related items, vol. I, Picatinny Arsenal, USA 1960. — T. Urbanski, Chemie a technologie výbušnin, 3 sv., Praha 1958/59 (prijevod s poljskog). Ima i njemački prijevod: Chemie und Technologie der Explosivstoffe, Bd. 1—3, Leipzig 1961/64, i engleski prijevod: Chemistry and technology of explosives, 3 vol., Oxford 1961/66. — L. Giorgio, Tecnica degli esplosivi, Udine 1964. — J. Colarić, Eksplozivne materije, Beograd 1965. — S. Fordham, High explosives and propellants, Oxford 1966.

V. Eržen P. Sabioncello

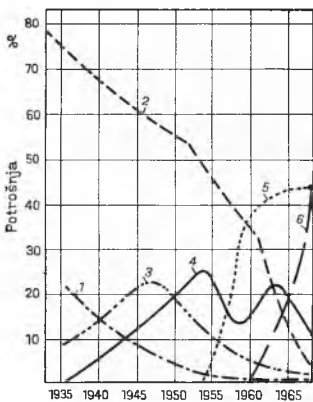
EKSTRAKCIJA, izdvajanje neke supstance iz čvrste ili tečne smeše na osnovu njene rastvorljivosti u rastvaraču u kome ostali sastojci smeše nisu rastvorljivi ili su mnogo manje rastvorljivi. Kad je posredi izdvajanje supstance iz čvrste smeše, operacija se obično naziva ekstrakcijom samo kad je rastvarač lakoisparljiva organska tečnost (*ekstrakcija čvrsto-tečnost*), a inače se naziva luženjem. U ovoj enciklopediji ekstrakcija iz čvrste faze obrađena je u članku *Luženje*, a ovde je obrađena samo ekstrakcija iz tečne faze (*ekstrakcija tečnost-tečnost*), koja će se nazivati naprosto ekstrakcija (u užem smislu).

Smeša koja se podvrgava takvoj ekstrakciji predstavlja rastvor supstance koja se ekstrahuje (*primarni rastvor*); pri ekstrakciji se ta supstanca prevodi u drugi rastvarač (*ekstrahent*) koji se s rastvaračem primarnog rastvora ne meša ili se samo ograničeno meša; tako nastaje *sekundarni rastvor*. Prema tome u operaciji ekstrakcije učestvuju dva uzajamno nerastvorljiva (ili ograničeno rastvorljiva) rastvarača i rastvorljiva supstanca koja se prevodi iz jednog rastvarača u drugi.

Izdvajanje supstance iz tečne smeše ekstrakcijom izvodi se time što se smeša najpre dovodi u prislan kontakt s ekstrahentom tako da je što veća razdelna površina kroz koju prolazi ekstrahovana supstanca iz jedne tečne faze u drugu; onda se više ili manje uravnotežene tečne faze mehanički razdvoje jedna od druge i konačno se iz rastvora obogaćenog ekstrahovanim supstancom (*ekstrakt*) — a ako su rastvarači delimično rastvorljivi jedan u drugom, i iz rastvora iz kojeg je supstanca ekstrahovana (*rafinata*) — regeneriše (po pravilu destilacijom) ekstrahent i — ako treba — pri tom se iz ekstrakta dobija ekstrahovana supstanca.

Ekstrakcija nije — kao rektifikacija, kristalizacija, fazno topljenje — operacija kojom se neka smeša neposredno rastavlja na komponente, nego se njome npr. iz dvokomponentne smeše — uz pomoć treće komponente koja se unosi (ekstrahenta) — dobijaju, načelno, dve nove smeše (rafinat i ekstrakt), ali koje se mogu lakše razdvojiti na komponente nego ishodna smeša. Tako se npr. iz primarne smeše supstanca s bliskim tačkama ključanja (npr. butadiena i butilena), ili s malom relativnom isparljivošću (npr. voda i sirćetna kiselina), ili s vrlo velikom razlikom tačaka ključanja (npr. više masne kiseline ili vitamini u prirodnim uljima), ili supstanca koje grade azeotropnu smešu (npr. metiletilketon i voda), ili grupa supstanca kojima se oblasti temperatura ključanja presjecaju (npr. aromatski i alifatski ugljovodoni), tj. iz primarne smeše supstanca koje je rektifikacijom teško ili nemoguće razdvojiti, mogu pogodnim ekstrahentima dobiti ekstrakti koji se rektifikacijom razdvajaju lako. Iz razrednog rastvora neke supstance u rastvaraču velike toplote isparavanja (npr. benzojeve kiseline u vodi), čija rektifikacija zahteva mnogo toplote te je stoga skupa, može se dobiti ekstrakcijom koncentrovani rastvor u rastvaraču male toplote isparavanja (npr. benzojeve kiseline u benzenu) čija je rektifikacija mnogo jeftinija. Iz smeše koje se na drugi način mogu razdvojiti samo skupim postupcima (npr. smeše soli cirkonijuma i hafnijuma, v. TE 2, str. 669, 670) mogu se dobiti ekstrakti koji se srazmerno lako razdvajaju. I u slučajevima kad se želi dobiti koncentrovani ekstrakt ili čistiji rafinat supstanca koje se na povišenim temperaturama razgrađuju (npr. antibiotika) ekstrakcija dolazi do izražaja.

Ekstrakcija je kao operacija hemijske tehnike postala vrlo važna u organskohemijskoj i naftnoj industriji, ali se u novije vreme primenjuje i na anorganske sisteme. Tako se u organskohemijskoj industriji primenjuje ekstrakcija pri dobijanju toluena, butadiena i olefinâ u vrlo čistom stanju; za odvajanje parafinâ i naftenâ od aromata i nezasićenih ugljovodonika u nafti, za do-



Sl. 3. Potrošnja razliĉnih vrsta eksploziva u USA 1938—1966. 1 Crni barut, 2 dinamiti, 3 metanski eksplozivi, 4 amonijum-nitrat, 5 konfekcionirani amonijumnitrati eksplozivi, 6 kašasti vodni eksplozivi. (Opadanje udjela metanskih eksploziva odražava uglavnom zaostajanje ugljena za naftom kao gorivo)

bijanje i prečišćavanje mazivnih ulja; za odvajanje voska i bitumena iz naftnih frakcija; za dobijanje sirćetne kiseline iz razredjenih rastvora; pri dobijanju fenola iz benzena preko hlorbenzena ili iz otpadnih ulja; u proizvodnji vitamina i antibiotika; za prečišćavanje biljnih ulja; u sintezi tehničkih goriva po Fischer-Tropschu za uklanjanje rastvorljivih nusprodukata; u proizvodnji kaprolaktama; za dobijanje dietiletra iz smeše zaoštale pri rektifikaciji divinila, i u drugim proizvodnjama. U hidrometalurgiji se iz vodenih rastvora dobijenih luženjem ruda ekstrahuju jedinjenja nekih retkih metala organskim rastvaračima, ekstrakcijom se odvajaju nikl od kobalta ili bakra, cirkonijum od tantala, nioba i hafnijuma, razdvajaju se lantanidi i platinski metali, prečišćavaju se neki metali itd. Ovamo se može ubrojati i velika primena ekstrakcije u nuklearnoj tehnici, npr. pri dobijanju urana i regeneraciji gorivnih elemenata. U tim postupcima ekstrakcije neorganskih jedinjenja organskim rastvaračima nije posredi čisto fizički proces rastvaranja, već proces praćen hemijskom reakcijom, jer organska tečnost uglavnom neće neposredno rastvarati neorgansko jedinjenje, pa se rastvaraču dodaje aktivna supstanca koja sa jedinjenjem metala obrazuje više ili manje nestabilna kompleksna organo-metalna jedinjenja, koja su rastvorljiva u organskim rastvaračima i iz kojih se posle ekstrakcije metal može lako da regeneriše. Osim u industriji, ekstrakcija se mnogo koristi i u laboratorijumu za preparativne i analitičke svrhe.

Od ostalih operacija hemijske tehnike najrodnija je ekstrakcija apsorpcija, jer i ona predstavlja izdvajanje neke supstance iz smeše (ali gasne) na osnovu njzine rastvorljivosti u tečnom rastvaraču. U statiki i kinetici procesa ekstrakcije, tj. u zakonima ravnoteže između dva tečna rastvora iste supstance i zakonima koji upravljaju brzinom prelaza rastvorene supstance iz jedne faze u drugu (ti zakoni predstavljaju osnovu proračuna aparature za ekstrakciju) postoje vrlo mnoge analogije sa statikom i kinetikom apsorpcije gasova. U izvođenju te dve operacije, međutim, veliku razliku čini činjenica da je razlika specifičnih težina gasa i tečnosti uvek velika te je odvajanje gasne od tečne faze jednostavno i ne predstavlja nikad problem, dok razdvajanje smeše dve tečnosti slične specifične težine zahteva posebne konstruktivne mere, a razdvajanje (i prema tome takođe izvođenje ekstrakcije) bilo bi nemoguće kad bi specifične težine obe faze bile praktično jednake.

Analogija među difuzionim operacijama procesne tehnike tolika je da bi iznošenje nekih zajedničkih osnova statike, kinetike, izvođenja u tehnici i proračuna aparature u svim slučajevima o pojedinim operacijama predstavljalo izlišno ponavljanje. Stoga pri čitanju ovog članka treba konsultovati i članke o drugim difuzionim operacijama u ovoj enciklopediji, napose članak *Apsorpcija plinova*.

RAVNOTEŽA MEĐU TEČNIM RASTVORIMA

Henryjevom zakonu o ravnoteži između tečnog rastvora neke supstance i te supstance u gasnoj fazi (v. *Apsorpcija plinova*, TE 1, str. 325) analog je *Nernstov zakon raspodele* rastvorene supstance između dva uzajamno nerastvorljiva rastvarača; prema tom zakonu, u stanju ravnoteže odnos koncentracija rastvorljive komponente u oba rastvora je konstantan (nezavisan od koncentracije, ali zavisen od temperature):

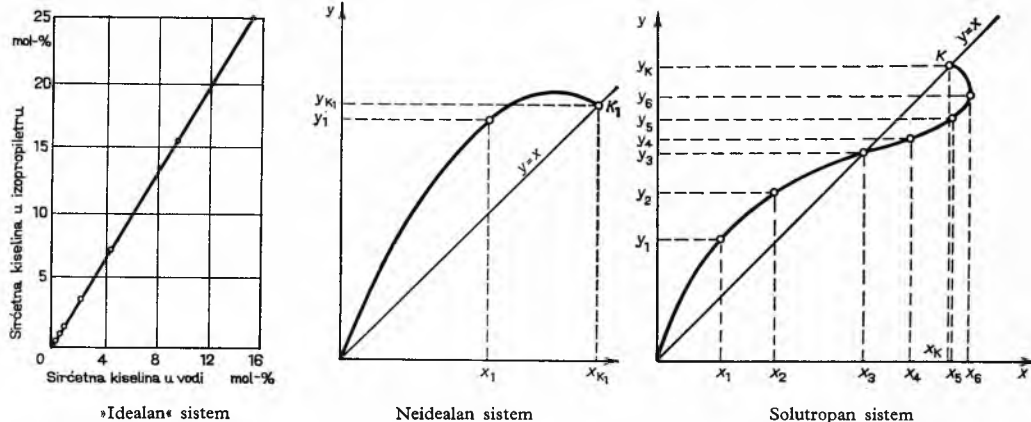
$$\frac{y^*}{x} = m,$$

gde je y^* ravnotežna koncentracija rastvorene supstance u ekstrahentu a x koncentracija iste supstance u ekstrahovanom primarnom rastvoru kad su oba rastvora, primarni i sekundarni, u ravnoteži; m se naziva koeficijentom raspodele. U idealnom razredenom stanju, u slučaju potpune uzajamne nerastvorljivosti oba rastvarača i u slučaju da se rastvorena supstanca u oba rastvora nalazi u istom molekularnom stanju (istom stanju asocijacije) Nernstov zakon raspodele (kao i Henryjev zakon) termodinamički je osnovan i strogo važi; na višim koncentracijama koeficijent

raspodele po pravilu nije od koncentracije nezavisan. Za razliku od koeficijenta H Henryjevog zakona, koji u graničnom slučaju idealne smeše postaje jednak ravnotežnom naponu para čiste tečnosti (Raoultov zakon), za koeficijent raspodele nema takvog ograničenja. U »idealnim« ekstrakcionim sistemima, tj. sistemima u kojima važi Nernstov zakon i rastvarači su uzajamno potpuno nerastvorljivi, zavisnost među ravnotežnim koncentracijama u oba rastvora prikazana je pravom linijom. Budući da se procesi ekstrakcije često obavljaju s niskim koncentracijama ekstrahovane supstance i uzajamno vrlo malo rastvorljivim rastvaračima, u mnogim se slučajevima može bez velike greške pretpostaviti linearna zavisnost među ravnotežnim koncentracijama rastvorljive komponente. (Ima i sistema koji se do srazmerno visokih koncentracija ponašaju kao »idealni« ekstrakcioni sistemi, npr. sistem s vodom i izopropiletom kao rastvaračima i sirćetnom kiselinom kao rastvorenom supstancom (sl. 1 a), pa sistemi aceton-voda-oksilen i sirćetna kiselina-voda-metilizobutilketon.) Za sisteme u kojima koeficijent raspodele nije nezavisan od koncentracije, i/ili rastvarači nisu sasvim nerastvorljivi jedan u drugom, linija ravnoteže nije prava, nego manje ili više zakrivljena. Sl. 1 b prikazuje krivu ravnoteže kad su dva rastvarača samo u delu koncentracijske oblasti uzajamno nerastvorljivi; u tom slučaju, pri povišenju količine rastvorene supstance u smeši, razlika koncentracija te supstance u obe faze sve više se smanjuje i na kraju postaje ravna nuli ($y = x$) kad se obe faze stope u jednu. Sl. 1 c prikazuje ravnotežu u slučaju kad je smeša, opet, samo u jednom delu koncentracijske oblasti dvofazna, ali je rastvorljivost rastvorene supstance u jednom delu te oblasti veća u jednom, a u drugom delu veća u drugom rastvaraču. Ova se pojava naziva *solutropija*, a sistem u kojem se solutropija pojavljuje zove se solutropni sistem.

Ternarni dijagrami ravnoteže. U dijagramima sl. 1, koji su analozi dijagramima ravnotežne raspodele jedne isparljive komponente između tečne i gasne faze (npr. dijagramima x, y , v. *Destilacija*, str. 234), ekstrakcioni se sistem posmatra kao binarni sistem, u njima se prikazuje ravnoteža između dve tečne faze, tj. dva rastvora sa zajedničkom rastvorenom komponentom. Za proračune u vezi s operacijom ekstrakcije često je povoljnije ekstrakcioni sistem posmatrati kao ternarni sistem, sistem od tri komponente: dva rastvarača i rastvorene supstance, i grafički prikazati ravnotežu nekim ternarnim dijagramom. Najčešće se koristi za tu svrhu trougaoni dijagram po Gibbsu (v. *Destilacija*, Ternarni sistemi).

Koordinate i pravilo poluge u trougaonom dijagramu. Gibbsov koordinatni sistem je ravnostrani trougao (sl. 2); svako teme tog trougla predstavlja po jednu čistu komponentu ternarnog sistema (100% A, 100% B i 100% C), svaka tačka na stranici trougla



Sl. 1. Dijagrami ravnotežnih koncentracija x, y supstance rastvorene u dva uzajamno ograničeno rastvorljiva rastvarača

predstavlja binarnu smešu (npr. tačka H smešu 50% B i 50% C), a svaka tačka u unutrašnjosti trougla predstavlja ternarnu smešu tri komponente (npr. tačka G smešu 20% A, 40% B i 40% C). Iz geometrije ravnostranog trougla sledi da je suma rastojanja tačke u trouglu od stranica ravna visini trougla. Prema tome je sastav smeše prikazane tačkom u Gibbsovom trouglu (u molskim ili težinskim procentima) predstavljen rastojanjima te tačke od

stranica trougla nasuprot temenima koji predstavljaju odgovarajuće komponente, merenim u stotim delovima visine trougla. Paralele sa stranicama predstavljaju linije jednakog rastojanja od odgovarajuće stranice; sastav se prema tome očitava na stranicama trougla na mestima gde ih seku paralele sa stranicama povučene kroz figurativnu tačku.

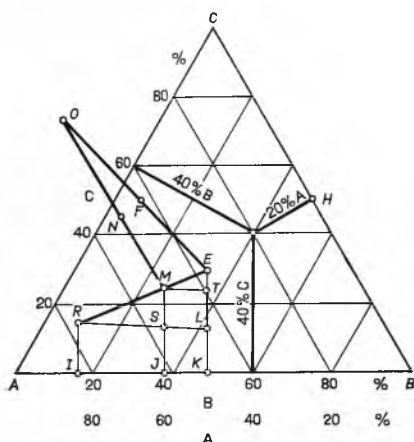
Za proračune važna je osobina dijagrama koja se naziva *pravilom poluge*: sastav smeše koja nastaje mešanjem dve smeše predstavljene tačkama R i E označen je tačkom M koja leži na pravoj između tih tačaka; istovremeno su rastojanja tačke M od tačaka R i E obrnuto srazmerna masama smeša predstavljenih tačkama R i E . Ovo se može lako dokazati na osnovu materijalnog bilansa jedne od komponenata. Ako se sa m_R , m_E i m_M označe mase smeša prikazanih tačkama R , E i M , a sa x_R , x_E i x_M koncentracije komponente C u tim smešama, važi ova jednačina bilansa komponente C :

$$m_R x_R + m_E x_E = m_M x_M,$$

iz koje se dobija:

$$\frac{m_R}{m_E} = \frac{x_E - x_M}{x_M - x_R} = \frac{\overline{EK} - \overline{MJ}}{\overline{MJ} - \overline{RI}} = \frac{\overline{ET}}{\overline{TL}} = \frac{\overline{ME}}{\overline{RM}},$$

Pri tom \overline{EK} , \overline{MJ} , \overline{RI} itd. znače odgovarajuće duži u sl. 2. (V. i *Destilacija*, str. 235, 236.)



Sl. 2. Koordinate i pravilo poluge u trougaonom dijagramu

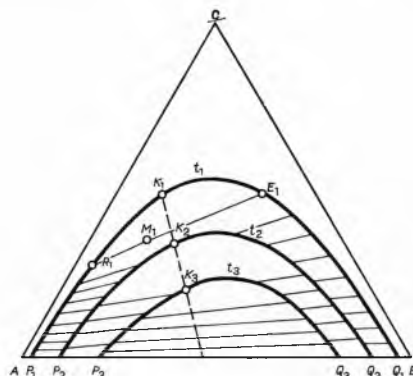
Iz izvoda lako je videti da pravilo poluge važi i za negativne koordinate, tj., npr., kad jedna od tačaka leži izvan trougla. Stoga, ako je između masa E i F dve smeše prikazanog tačkama E i F razlika ravna O :

$$F - E = O, \text{ iz čega sledi: } F = E + O,$$

može se smatrati da je smeša F nastala mešanjem smeše E s imaginarnom smešom mase O i sastava prikazanog tačkom O izvan trougla. Ako razlika između masa dve druge smeše, npr. smeše prikazane tačkama M i N , takođe iznosi O , produženja duži EF i MN seku se u tački O . Ti se zaključci koriste pri grafičkom proračunavanju ekstrakcije.

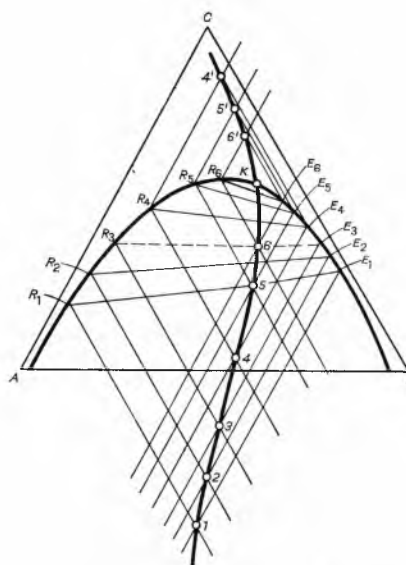
Dijagrami stanja ternarnih tečnih sistema. Trokomponentni sistemi koji se susreću kad se radi o ekstrakciji tečnost-tečnost mogu u pogledu faza da budu trojaki. Prvo, da je sistem homogena jednofazna tečnost, što bi značilo da su sve tri komponente potpuno rastvorljive jedna u drugoj. Ako je rastvorljivost potpuna u svim oblastima koncentracije, takav sistem ne dolazi u obzir za ekstrakciju. Drugi je slučaj da se obrazuje dvofazna ili trofazna tečna smeša, a treći slučaj da se pored tečnosti, koja može da bude jednofazna, dvofazna ili trofazna, izdvaja i čvrsta faza. Za ekstrakciju dolaze prvenstveno u obzir dvofazni tečni sistemi. Ukoliko se sistem sastavljen od tri tečne komponente (ABC) posmatra kao sistem od tri para komponenata (AB, AC, BC), mogu da nastanu tri slučaja: prvi slučaj, da su komponente jednog od ta tri para jedna u drugoj manje ili više nerastvorljive dok su komponente druga dva para uzajamno rastvorljive u svim oblastima koncentracije; drugi slučaj, da su komponente dva para uzajamno nerastvorljive a komponente trećeg rastvorljive i, konačno, da su komponente sva tri para uzajamno nerastvorljive. Prvi i drugi slučaj je preduslov za mogućnost obrazovanja dvofaznih tečnih sistema, a treći slučaj za mogućnost obrazovanja trofaznog tečnog

sistema. Sistem u kome su komponente jednog para (AB) manje ili više uzajamno nerastvorljive, dok su komponente druga dva para (AC i BC) jedna u drugoj rastvorljive, prikazan je na sl. 3 i predstavlja najčešći slučaj u ekstrakciji. Krive PKQ dele dijagram na dve koncentracijske oblasti. Iznad krive PKQ , koja se



Sl. 3. Binodalne krive u ternarnom sistemu sa jednim parom uzajamno ograničeno rastvorljivih komponenata

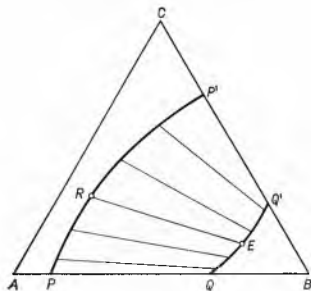
naziva *binodalna kriva*, nalazi se oblast koncentracija gde su komponente potpuno rastvorljive jedne u drugima, a ispod krive je dvofazna oblast, gde se smeša razdvaja na dve tečnosti koje su u ravnoteži. Na dijagramu sl. 3 prikazano je nekoliko krivih PKQ zbog toga što binodalna kriva zavisi od temperature; binodalne krive $P_1K_1Q_1$, $P_2K_2Q_2$, $P_3K_3Q_3$ predstavljaju, dakle, izoterme rastvorljivosti. Po pravilu može se reći da uzajamna rastvorljivost komponenata ovakvog trokomponentnog sistema raste sa porastom temperature ($t_1 < t_2 < t_3$) te se binodalna kriva sve više spušta, smanjujući time dvofaznu oblast. Temperatura na kojoj potpuno nestaje dvofazna oblast naziva se kritična temperatura rastvaranja. Ako u trokomponentnom sistemu (sl. 3) sastav heterogene smeše odgovara tački M_1 u dvofaznoj oblasti, smeša se rasloji na dve tečnosti koje su jedna s drugom u ravnoteži; prema pravilu poluge, tačke u dvofaznoj oblasti (npr. M_1) leže na spojnicama tačaka koje predstavljaju sastav faza u ravnoteži (npr. E_1 i R_1). Ovakve *spojnice ravnoteže* ili *konode*, kako se često nazivaju, redovno nisu ni horizontalne ni paralelne, već se obično njihov nagib menja u jednom pravcu, najčešće povećavajući se sa porastom koncentracije rastvorljive komponente (C). Povećavanjem procenta rastvorljive komponente u smeši smanjuje se razlika među sastavima ravnotežnih rastvora (E i R), te se ovi najzad sliju u jedinstven rastvor u tački K koja se naziva *kritična tačka rastvaranja*. Spojnice ravnoteže mogu u pogledu nagiba da se menjaju



Sl. 4. Grafička interpolacija spojnica ravnoteže

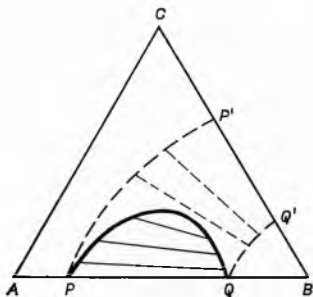
i tako što u jednom području dvofaznog sistema imaju jedan nagib koji postepeno prelazi u horizontalu (v. sl. 4, konoda prikazana isprekidanom pravom) a zatim u daljem području dvofaznog sistema u suprotni nagib. To znači da je posredni sudotropni sistem. Horizontalna konoda koja spaja figurativne tačke iste ravnotežne koncentracije rastvorljive komponente C u obe faze naziva se *solutropa*. Ravnoteža kod ovakvih ternarnih sistema menja se na različitim temperaturama ne samo zbog pomeranja binodalne krive nego i zbog promene nagiba spojnice ravnoteže.

Binodalne krive i spojnice ravnoteže određuju se eksperimentalno. Eksperimentalno određivanje velikog broja ravnotežnih spojnica dosta je teško, ali bi bilo potrebno s obzirom na promenljivost njihovog nagiba. Postoji više načina za interpolaciju između eksperimentalno određenih spojnica ravnoteže. Jedan od načina prikazan je na sl. 4. Od preseka svake eksperimentalno utvrđene spojnice ravnoteže sa krivom rastvorljivosti, odnosno od svakoga para tačaka koje prikazuju ravnotežne koncentracije, povlače se linije paralelne stranicama AC i BC ravnoustranog trougla. Spajanjem tačaka dobivenih na preseku ovih pravih dobija se pomoćna linija (1, 2, 3, 4, 5, 6, K, 6', 5', 4'), od koje je sada moguće, obrnuto, sličnim povlačenjem linija paralelnih stranicama AC i BC trougla interpolirati bilo koju spojnicu ravnoteže.



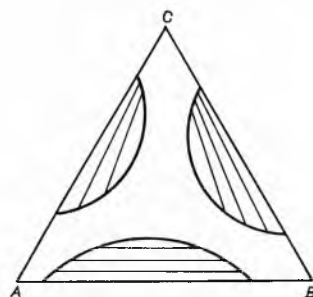
Sl. 5. Binodalne krive u ternarnom sistemu sa dva para uzajamno ograničeno rastvorljivih komponentata

Krive PRP' i QEQ' predstavljaju krive rastvorljivosti u ovom sistemu. Između ovih izoterma rastvaranja postoje spojnice ravnoteže između trokomponentnih tečnih faza koje su jedna s drugom u ravnoteži (npr. RE). Sa promenom temperature položaj krivih rastvorljivosti i spojnica ravnoteže se menja. Obično se sa poras-



Sl. 6. Prelaz sistema prema sl. 5 u sistem prema sl. 4

tom temperature i u ovome slučaju rastvorljivost povećava, smanjujući područje dvofazne oblasti. Pri smanjivanju dvofazne oblasti sa porastom temperature može da dođe do pojave da se prede na prvi tip trokomponentnog sistema (sl. 6) ili da se dobiju dve odvojene dvofazne oblasti (sl. 7).



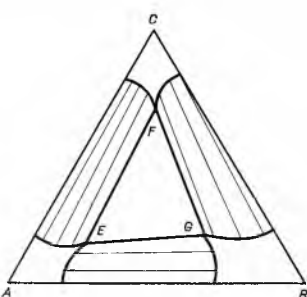
Sl. 8. Binodalne krive sistema sa tri para uzajamno nerastvorljivih komponentata; tri odvojene dvofazne oblasti

Drugi slučaj, kada su komponente dva para komponentata (npr. AB i BC) uzajamno nerastvorljive, prikazan je na sl. 5.

Drugi slučaj, kada su komponente dva para komponentata (npr. AB i BC) uzajamno nerastvorljive, prikazan je na sl. 5.

Sl. 7. Prelaz sistema prema sl. 5 u sistem sa dve odvojene dvofazne oblasti. Prikazuje prelaz sistema sa binodalnim krivama i spojnica ravnoteže.

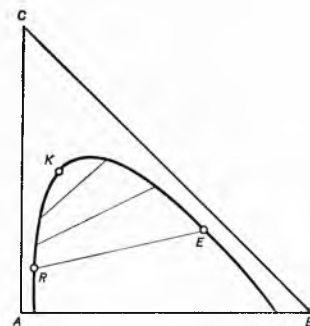
Sl. 7. Prelaz sistema prema sl. 5 u sistem sa dve odvojene dvofazne oblasti



Sl. 9. Binodalne krive sa tri para uzajamno nerastvorljivih komponentata; tri dvofazne i jedna trofazna oblast

Treći slučaj, da su komponente sva tri para komponentata uzajamno nerastvorljive, prikazan je na dijagramu sl. 8. Dobi- jaju se tri nezavisne dvofazne oblasti. Obično na nižim tempera- turama u ovom sistemu dolazi do stapanja dvofaznih oblasti (sl. 9) i nastaje jedna nova trofazna oblast (trougao EFG) unutar koje se sistem razlaže na tri tečne faze sastava prikazanog tačkama E , F i G . Ovakav sistem je od malog značaja u ekstrakciji. Iz- dvajanje čvrste faze u trokomponentnim sistemima može da se prikaže na analogi način.

Postoje i drugi načini za prikazivanje trokomponentnih sistema. Umesto ravnoustranog trougla može se upotrebiti na sasvim isti način pravougli trougao (sl. 10), što ima prednost da se razmere osa mogu po volji izabrati. O načinu prikazivanja pri kojemu se sistem posmatra kao binaran i prikazuje u pravouglom koordinatnom sistemu bilo je govora u uvodu ovog poglavlja. Sistem koji je tamo prikazan u sl. 1b odgovara sistemu koji je u trouglu dijagramu prikazan u sl. 3, a sl. 1c odgovara slici 4.



Sl. 10. Binodalna kriva u pravouglom trougaonom dijagramu

KINETIKA EKSTRAKCIJE

Teorije prenošenja mase. Kinetika prenošenja mase neke posmatrane komponente iz jedne tečne faze u drugu obrazlaže se na analog način kao kod drugih difuzionih operacija. U članku *Apsorpcija plinova* (TE 1, str. 326) prikazane su dve teorije koje su predložene za objašnjenje kinetike apsorpcije gasa u tečnosti: teorija dva sloja (zvana i *teorija aditivnosti otpora*) i teorija penetracije (*penetraciona teorija*). Sve što je tamo rečeno može se, uz odgovarajuće izmene, primeniti i na prelaz mase iz jedne tečnosti u drugu.

Osnovne postavke teorije dva sloja mogu se u primeni na ekstrakciju sumirati ovako: glavne otpore pri prenošenju komponente koja se ekstrahuje, tj. koja prelazi iz faze u fazu, predstavljaju tanki slojevi jedne i druge faze uz samu granicu faza; to se uočava velikim padovima koncentracije u njima. Sama granica faza ne predstavlja otpor prenošenju mase, nego se na njoj uspostavlja ravnoteža određena koeficijentom raspodele. Prenos mase kroz granične slojeve smatra se da je stacionaran i da se ostvaruje molekularnom difuzijom. Do prelaza mase dolazi dokle god postoji pogonska sila koja je posledica razlike hemijskih potencijala posmatrane komponente u obe tečne faze. Uobičajeno je da se mesto hemijskog potencijala koriste koncentracije za definisanje pogonske sile; time se čini greška koja je u ovom slučaju veća nego greška koja se čini u kinetici apsorpcije gasa kad se uzimaju razlike parcijalnog pritiska mesto razlika hemijskih potencijala. To je jedan od razloga zbog kojeg su proračuni na osnovu teorije dva sloja manje sigurni u slučaju ekstrakcije nego u slučaju apsorpcije gasa.

Model teorije dva sloja daje ove jednačine (analoge jedn. 4, TE 1, str. 326) za maseni fluks rastvorene supstance iz faze R u fazu E pri stacionarnim uslovima (sl. 11):

$$N = k_E (c_{E1} - c_E) = k_R (c_R - c_{R1}), \quad (1)$$

gde c_E i c_R označuju koncentracije rastvorene supstance u glavnoj masi faze E odn. R, c_{E1} i c_{R1} koncentracije te supstance na granici faza, k_E i k_R (pojedinačne) koeficijente prenošenja mase u fazi E odn. R. Prema pretpostavci teorije dva sloja je $c_{E1} = m c_{R1}$, gde je m koeficijent raspodele. Jedn. (1) ne može se po pravilu praktično primeniti u proračunima jer je nemoguće utvrditi koncentracije c_{E1} i c_{R1} na granici faza, a za određivanje koeficijenta k_E i k_R , i pored toga što je ono teorijski i eksperimentalno obimno proučavano, ne postoje pouzdani konačni postupci. Stoga se definiše ukupni koeficijent prenošenja mase (koeficijent prolaza mase) K , koji je lakše odrediti ili proceniti. Koeficijent K predstavlja (po analogiji s Ohmovim zakonom) ukupnu provodljivost za masu, a njegova recipročna vrednost, ukupni otpor protiv prenošenja mase. Taj ukupni otpor pretpostavlja se da je suma pojedinačnih otpora u dva sloja uz granicu faza, koji su otpori recipročne vrednosti pojedinačnih koeficijenata k_E i k_R . Da bi se pojedinačni otpori mogli da saberu, potrebno je da se koncentracije u jednoj

fazi izraze ekvivalentima koncentracije u drugoj fazi. To se radi pomoću pretpostavke da se zakon raspodele koji važi na granici faza može proširiti tako da važi i za opseg koncentracija u graničnim slojevima (isprekidane linije na sl. 11), tako da je $c_E^* = m c_R$, odnosno $c_R^* = c_E/m$. Na taj način su dobivene dve alternativne mogućnosti za adiranje otpora koje su ekvivalentne jedna drugoj. Ukupni otpor obe faze prikaže se otporom jedne faze izražavajući se u koncentracijskim veličinama te faze, te je:

$$N = K_E (c_E^* - c_E) = K_R (c_R - c_R^*) \quad (2)$$

ili

$$(c_E^* - c_E) = (c_{E1} - c_E) + m(c_R - c_{R1}) = N/K_E$$

$$(c_R - c_R^*) = (c_R - c_{R1}) + (c_{E1} - c_E)/m = N/K_R$$

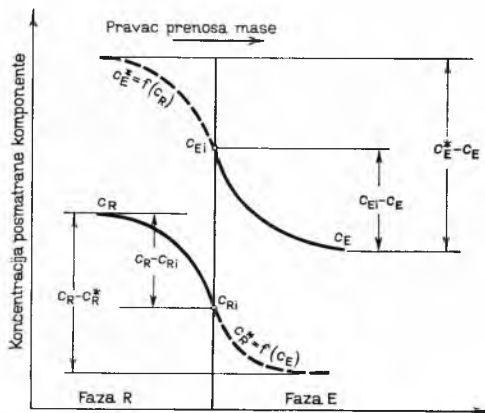
Iz jedn. (1) je $(c_{E1} - c_E) = N/k_E$ i $(c_R - c_{R1}) = N/k_R$,

pa se odgovarajućom zamenom dobija:

$$\frac{1}{K_E} = \frac{1}{k_E} + \frac{m}{k_R}, \quad \frac{1}{K_R} = \frac{1}{k_R} + \frac{1}{m k_E} \quad (3)$$

Te jednačine (analoge jednačinama 6 za apsorpciju gasova, TE 1, str. 327) izražavaju aditivnost otpora.

Nedostaci teorije dva sloja (o kojima je reč na navedenom mestu u članku *Apsorpcija plinova*) dolaze do izražaja naročito kad se ta teorija upotrebljava radi određivanja veze između podataka o prenošenju mase različitih rastvorenih supstancu na istom rastvaraču. Prema teoriji dva sloja pojedinačni koeficijenti prenošenja mase k u svakom od oba sloja morali bi biti srazmerni koeficijentima difuzije D rastvorene supstance u odnosnim fazama; mnogobrojni eksperimentalni podaci pokazuju, međutim, da zavisnost koeficijenta k od D varira i da je k najčešće proporcionalan sa $D^{0,6}$ do $D^{0,8}$. Na osnovu penetracione teorije (v. na navedenom mestu) dobija se za zavisnost koeficijenta prenošenja mase od koeficijenta difuzije rastvorene supstance u odnosnoj fazi jednačina $k = \sqrt{D} s$, gde je s tzv. faktor obnavljanja površine, tj. deo površine koji se obnovi u jedinici vremena. Znači, prema toj teoriji koeficijent k proporcionalan je sa $D^{0,5}$. S obzirom na eksperimentalne rezultate ($k \sim D^{0,6} \dots D^{0,8}$) moglo bi se zaključiti da teorija dva sloja i penetraciona teorija predstavljaju upravo granične slučajeve koji su u praksi u različitoj meri istovremeno ostvareni. Stoga u poslednje vreme ima sve više pobornika povezivanja ove dve teorije u novu: slojno-penetracionu teoriju (Toor, Marchello, 1958).



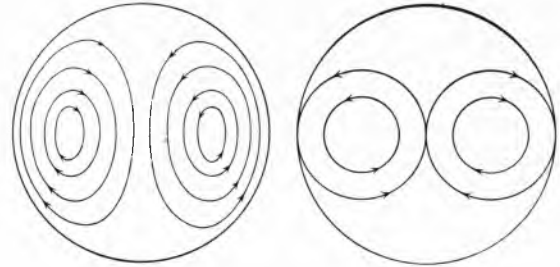
Sl. 11. Tok koncentracije rastvorene supstance na granici dve tečne faze

U napred iznesenim teorijama pretpostavljalo se da granična površina nema nikakvog efekta na kinetiku prenošenja mase. Eksperimentalni rezultati, međutim, pokazuju da granična površina može da ima i negativan i pozitivan uticaj na prenos mase. Tako na primer male količine nečistoća, pogotovo ako su površinski aktivne, mogu da blokiraju površinu ili da utiču na površinski napon, i time da pogoršaju prenošenje mase. Koeficijent prenošenja mase može da bude i bolji nego što se očekuje, kada dođe do tzv. međufazne turbulencije, pri čemu se usled trenja među fazama i usled razlika površinskog napona na mestima različite koncentracije javlja talasanje, pulziranje ili čak erupcija na graničnoj površini, što znatno intenzifikuje prenošenje mase.

Prenošenje mase u kâpi. Prenošenje mase kod ekstrakcije se obično ostvaruje kontakom tečnih faza na dva načina: ili su površine kontakta između faza manje-više ravne ili je jedna faza (*unutrašnja*) dispergovana u vidu kapi u drugoj fazi (*spoljnoj*) koja je kontinualna. Drugi je način češći i stoga je prenošenje mase u kapi danas predmet obimnih istraživanja.

Rezultati mnogobrojnih radova, teorija i modela u ovoj oblasti koji su od posebnog značaja za prenos mase pri ekstrakciji mogu se sumirati kako je navedeno u nastavku.

Unutar najsitnijih kapi unutrašnje faze nema cirkulacije, masa se u kapi prenosi samo neposredno nestacionarnom molekularnom difuzijom. Ovaj model je poznat kao Newmanov. Drugi model pretpostavlja postojanje cirkulacije u kapi prema sl. 12 levo, s tim što je pri prolazu mase koncentracija duž linija toka u kapi konstantna, a između linija toka masa se prenosi nestacionarno, i to molekularnom difuzijom. Ovaj model je poznat kao Kronig-Brinkov model



Sl. 12. Cirkulacija tečnosti u kâpi

(1950). Treći model, koji je poznat kao Handlos-Baronov (1957), pretpostavlja takođe da u kapi dolazi do cirkulacije toroidalnih površina, koje su radi uprošćenja uzete manje deformisane (sl. 12 desno) ali da je to kretanje turbulentno te je prema tome znatno intenzivniji prenos mase u kapi; praktično za jedan potpun obrt strujnica dolazi do potpunog mešanja tečnosti u kapi. Što se tiče prenosa mase u spoljnoj fazi, dakle u tečnosti oko kapi, tu osnovu za proračun koeficijenta prenošenja mase predstavlja penetraciona teorija, odn. Higbiejev ili Danckwertsov model. Pojedini istraživači su pokušali da bliže definišu uslove strujanja u kontinualnoj fazi u neposrednoj blizini kapi (Levič, Johnson i dr.) uzimajući u obzir konvektivni prenos mase zbog relativnog kretanja kapi u odnosu na kontinualnu fazu. Na taj način je uveden pojam funkcije toka i za određeni interval Reynoldsovih brojeva (od 20 do 100) dobijen je profil brzina (Johnson i Hamilec 1960).

Ako se uporede različite teorije i modeli ekstrakcije kod kapi sa podacima eksperimentalno dobivenim, mogu da se izvedu ovi zaključci: Bitno je da li je glavni otpor prenosu mase u kapi ili u kontinualnoj fazi. Ako je glavni otpor u kapi, može, u zavisnosti od prečnika kapi, da se upotrebi za proračun odgovarajući model, odn. pomoću njega dobijeni izrazi. Tako, ako je vrlo sitna kap (prečnik kapi manji od 0,1 mm) pouzdano se može upotrebiti Newmanov model. Za nešto krupnije kapi (0,5...3 mm) najpogodnije je računati prenos mase po modelu Kroniga i Brinka, a za krupne kapi u kojima ima uslova za turbulentno strujanje (8...15 mm) najpogodniji je proračun po modelu Handlosa i Barona. U slučaju da kontinualna faza predstavlja glavni otpor, najbolje je koeficijent prenošenja mase odrediti pomoću Higbiejevog izraza. Zanimljivo je zapaziti da ako se uporede koeficijenti prenošenja mase u dispergovanoj i kontinualnoj fazi kod kapi koje su manje od 3 mm uz pretpostavku da je koeficijent raspodele ravan jedinici, koeficijent prenošenja mase u kontinualnoj fazi je 8...10 puta veći od koeficijenta prenošenja mase u kapi.

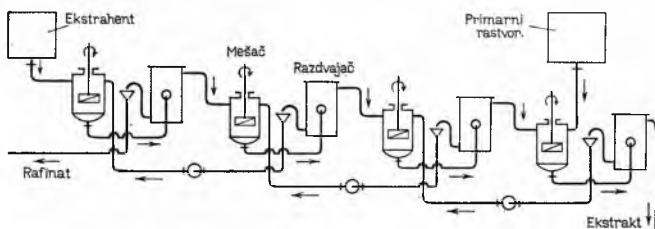
IZVODENJE EKSTRAKCIJE

Postoje dva osnovna načina koji se koriste u ekstrakciji kao i u drugim difuzionim operacijama: *postupci sa stepnjevitim kontaktom faza* i *postupci sa kontinualnim kontaktom faza*, ili, kako se još nazivaju, postupci sa diferencijalnom promenom sastava faza. Za prvi način je karakteristično da se faze između kojih dolazi do razmene mase (odnosno supstance koja migrira iz jedne faze u drugu) sukcesivno dovode u vezu, razdvajaju a zatim ponovo dovode u vezu, itd.; konačno postignuti prelaz mase iz jedne faze u drugu zavisi od broja takvih uzastopnih kontakata (*stepnjeva*). Kod kontinualnog kontaktnog postupka obe faze kontinualno protiču u stalnom kontaktu i konačno postignuti prelaz mase iz jedne faze u drugu zavisi od dužine uređaja kroz koji faze protiču, odnosno od vremena uzajamnog kontakta faza. Ovde mogu da nastanu opet dva slučaja: faze koje su u kontaktu mogu proticati kroz uređaj paralelno ili suprotnostrujno. U slučaju paralelnog protoka faza, prenos mase može da se odigrava sve dok se faze jedna s drugom ne uravnoteže u pogledu koncentracija supstance

koja prelazi iz jedne faze u drugu; dalji kontakt između faza u tom slučaju u pogledu prenosa mase nema smisla. Ovakvo se uravnotežavanje dve faze upravo ostvaruje jednim stupnjem u stupnjevitom kontaktu, tako da uređaj sa kontinualnim kontaktom faza, ako je tok faza paralelan, odgovara u suštini jednom stupnju postupka sa stupnjevitim kontaktom faza. Kada je kontinualni kontakt faza ostvaren suprotnostrujno, prenos mase koji se ostvaruje jednak je prenosu u višestupnom kontaktu. Ovakav postupak je upravo onaj na koji se misli kada se govori o kontinualnom kontaktu faza.

Uređaji sa stupnjevitim kontaktom faza. Osnovni tip uređaja sa stupnjevitim kontaktom, koji se pravi u različitim varijantama, je tzv. *mešač-razdvajač* (mixer-settler). Mešač je obično cilindričan, otvoren ili zatvoren sud u kojem se obe faze intenzivno promešaju. Mešanje se ostvaruje na razne načine: mehaničkom mešalicom (u industriji) mućkanjem ili drmanjem (obično u laboratorijskim uslovima). Za mešanje mehaničkom mešalicom koristi se obično propelerska ili turbinska mešalica sa vertikalno ili koso postavljenim vratilom (ne bočno) i primenjuju se opšti principi operacije mešanja (v. *Mešanje*). Mešanje u mešaču se ponekad ostvaruje i barbotiranjem vazduha ili prolazom tečne smeše faza kroz crpku koja je recirkulira; kao vrlo intenzivni mešač koristi se i ejektor. Ovaj tip mešača je jedan od tzv. protočnih mešača i koristi se obično pri kontinualnom radu kada se lako ostvaruje dispergovanje i ravnoteža, a to je najčešće kod tečnosti malog površinskog napona i viskoziteta. Često se intenzivno mešanje faza postiže u protočnim mešačima i tako što se ugrađuju pregrade i izbušene dijafragme kroz koje pri proticanju fluida dolazi do intenzivnog vrtloženja. Za mešanje se u poslednje vreme pojavila i primena ultrazvuka; međutim, ekonomski je za sada ovo neprihvatljivo.

Pri diskontinualnom radu mešač je istovremeno i razdvajač: kad je ravnoteža među fazama u dovoljnoj meri postignuta, prestaje se s mešanjem i pušta se da se faze razdvoje gravitacijom (kao u laboratorijskom levku za razdvajanje). Pri kontinualnom radu razdvajač je poseban sud, najčešće običan gravitacioni taložnik

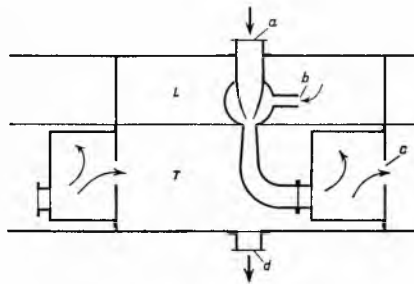


Sl. 13. Četvorostupna protustrujna ekstrakcija sa mešačima i razdvajačima

u kome se faze pri laminarnom proticanju rasloje i kontinualno jedna od druge odvajaju. Ako je potrebno kraće vreme zadržavanja, što je ponekad veoma važno (npr. pri ekstrakciji antibiotika ili radioaktivnih materija) koriste se hidrocikloni ili centrifuge.

Dobro i brzo razdvajanje mnogo zavisi od toga da li je emulzija dobijena mešanjem stabilna ili nestabilna. Ovo zavisi od sudaranja dispergovanih čestica, njihove aglomeracije i konačno koalescencije. Često se dešava da se emulzija ne razdvaja na dva bistra oštro razgraničena sloja, nego nastaju dva bistra sloja a između njih sloj još nerazlojene zamućene emulzije. Raslojavanje te stabilnije emulzije obično je vrlo sporo. Za razdvajanje stabilne emulzije često se koriste posebni aparati, tzv. *koagulatori*. Njihova je funkcija da ostvare koalescenciju kapi; radi toga su napunjeni poroznim materijalom velike površine, kao što je staklena vuna, pesak, porozne plastične mase, različite vrste punjenja i tome slično. U zavisnosti od toga kakva je priroda kapi, biraju se hidrofilni ili hidrofobni materijali, u cilju da se ostvari sakupljanje kapi na ovim površinama. Ponekad, ako se radi o vodenom rastvoru elektrolita u kombinaciji sa drugom fazom koja je neelektrolit (npr. razdvajanje slane vode od naftnih derivata) pogodno je primeniti električno polje, čime dolazi do bržeg sudaranja kapi i njihove konačne koalescencije.

Grupa od više mešač-razdvajača može da se poveže u niz koji obrazuje višestupnu ekstrakciju (sl. 13). Jedan stupanj u jednom višestupnom ekstrakcionom uređaju sa injektorima kao mešačima prikazan je na slici 14. Na mestu *a* uvodi se teška faza koja prolazeći kroz mlaznicu usisava na mestu *b* laku fazu. Laka i teška faza se nalaze u taložnoj komori raslojene. Prolazeći kroz ejektor dolazi do njihovog intenzivnog mešanja i konačno prelaskom kroz otvor *c* u narednu komoru dolazi do ponovnog raslojavanja. Na mestu *d* teška faza se izdvaja i potiskuje u prethodnoj komori na mestu *a* u ejektor.

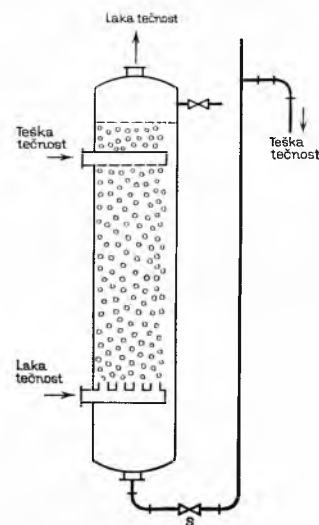


Sl. 14. Stupanj višestupnog ekstrakcionog uređaja sa ejektorom kao mešačem

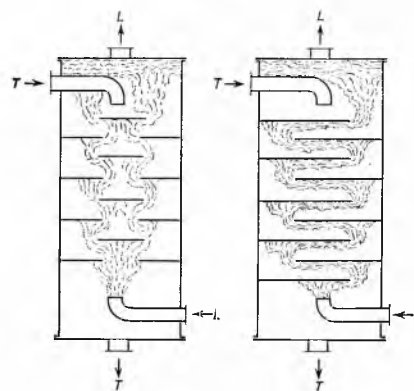
Ekstrakcioni uređaji sa kontinualnim kontaktom faza.

Praktično u svim ekstrakcionim uređajima sa kontinualnim kontaktom faza protivstrujni kontakt se ostvaruje na bazi različite gustine faza. Stoga se za ostvarivanje ovakvog kontakta koristi gravitaciono ili centrifugalno polje. Gravitacioni uređaji su po pravilu kolone koje se mogu podeliti na dve osnovne grupe: na kolone bez mehaničkog mešanja i na kolone sa mešanjem. Glavni tipovi kolona bez mešanja jesu kolone sa raspršivanjem, kolone sa pregradama ili perforiranim (sitastim) podovima i kolone sa punjenjem. Kod kolona sa mehaničkim mešanjem postoje uglavnom dva osnovna tipa: kolone sa mešalicom i pulzacione kolone. Kod ovih poslednjih pulziranje se može ostvariti ili pulziranjem samih tečnosti ili pak vibriranjem podova, obično perforiranih. Ekstraktori u kojima se koristi centrifugalna sila mogu da budu različite konstrukcije i da rade po različitim principima.

Kolone sa raspršivanjem najjednostavniji su tip kolona (sl. 15). Teška tečnost dolazi kontinualno kroz raspodeljivač kapi odozgo a laka tečnost kroz sličan raspodeljivač odozdo. U zavisnosti od položaja prelivne cevi i stanja slavine *S* nivo granice faza se može pomerati gore, dole ili u sredinu kolone. Kolona je inače bez drugih konstruktivnih elemenata. Osnovni nedostatak kod ovih kolona je činjenica da kontinualna faza može da cirkulira unutar kolone, čime se u odnosu na prenos mase jako smanjuje efikasnost. Dva glavna tipa kolona sa pregradama prikazana su



Sl. 15. Ekstrakciona kolona sa raspršivanjem jedne tečne faze u drugoj

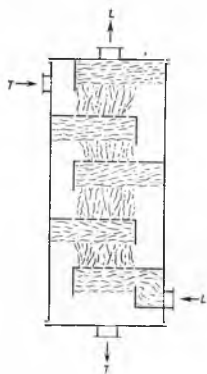


Sl. 16. Ekstrakcione kolone sa pregradama

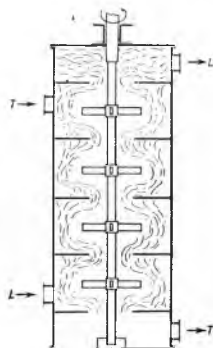
na slici 16. U oba slučaja prikazano je da je teža tečnost kontinualna faza, a lakša dispergovana. Ovaj tip kolona se dosta koristi, iako je egzaktan metod projektovanja još prilično neodređen.

Kod ovih kolona otklonjen je nedostatak kolonâ sa raspršivanjem da dolazi do unutrašnje cirkulacije tečne smeše, a otklonjena je i mogućnost zagušenja koja postoji kod kolona sa punjenjem kada su u tečnosti prisutne i čvrste čestice. Ako se pregrade perforiraju i konstruktivno oblikuju kako je to prikazano na slici 17, postiže se veoma efikasna ekstrakcija jer se prolazom tečnosti kroz perforacije (ili sito) dobija vrlo fina raspodela kapi u kontinualnoj fazi. Ovako kako je prikazano na slici 17, kolona radi sa težom fazom kao kontinualnom, a lakšom kao dispergovanom. Kao što se vidi, ispod svakog poda zadržava se sloj lakše tečnosti koji se raspodeljuje u kapi kroz pod. Teža faza protiče poprečno preko poda i pretiče na krajevima svakog poda naniže. Ako se kolona obrne naopako i teža tečnost uvodi i izvodi na mestu lakše, a lakša na mestu teže tečnosti, kolona se koristi tako što je lakša tečnost kontinualna, a teža dispergovana. Zanimljivo je uočiti da se kolone sa zvonastim podovima, koje nalaze veliku primenu u sistemima gas-tečnost (za apsorpciju, rektifikaciju), u ovom slučaju ne koriste. Kolone sa punjenjem se veoma mnogo upotrebljavaju u ekstrakciji kao i u drugim difuzionim operacijama (v. *Apsorpcija plinova*).

Kolone sa mehaničkim mešanjem primenjuju se u cilju daljeg intenziviranja prenosa mase. Da bi se ostvarilo što bolje usitnjavanje kapi i time povećale kontaktne površine, primenjuju se



Sl. 17. Ekstrakciona kolona sa sitastim podovima



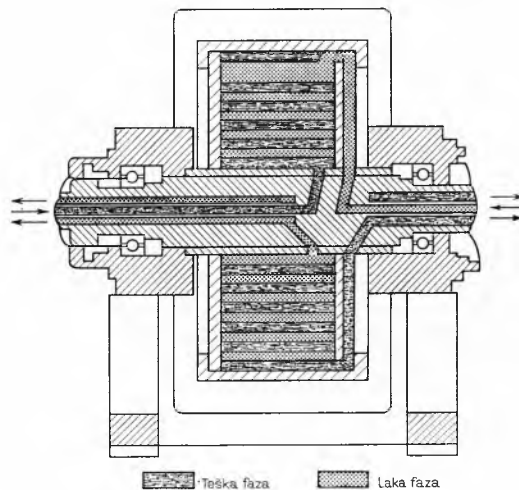
Sl. 18. Ekstrakciona kolona sa mehaničkom mešalicom

mehaničke mešalice u kolonama (sl. 18). Poprečne pregrade, koje na izvestan način stvaraju posebne »komore« intenzivnog mešanja faza, istovremeno imaju ulogu da spreče aksijalno mešanje fluida. Ponekad se pregrade postavljaju u vidu sloja od žičane mreže unutar koje dolazi do koalescencije; takva kolona poznata je kao Scheibelova kolona. Ovakvi tipovi ekstraktora su izvanredno efikasni i primenjuju se često u preradi nafte.

Pulzacione kolone predstavljaju obično kolone koje su pregradene sitastim pregradama kroz koje se obe faze protivstrujno propuštaju uz pulzacije. Pulzacije se ostvaruju obično klipnim crpkama bez ventila, vibrirajućim mehovima ili dijafragmama i sličnim uređajima. Pri tome se vodi računa o mogućnosti variranja frekvencije i amplitude pulzacija. Ukupna površina otvora (koji su obično 3...5 mm) na pregradi predstavlja 20...25% ukupne površine preseka kolone. Pulzacije kod industrijskih ekstraktora ovog tipa obično su frekvencije 30...250/min a amplituda je od 6 do 25 mm. Efikasnost ovakvih kolona je veoma velika i stoga se upotrebljavaju među ostalim i u preradi nuklearnih goriva. Obično je protočni kapacitet pulzacionih kolona manji nego spomenutih kolona drugih tipova. Kao pulzacione kolone mogu da se koriste i kolone sa punjenjem, samo kod ovih treba voditi računa o tome da dolazi do pomeranja punjenja pri pulzacijama pa se usled postavljanja punjenja u položaj najmanjeg otpora obrazuju kanali kroz punjenje, čime se efikasnost umanjuje. Ponekad se pulzacioni efekat kod kolona (kao što je rečeno) ostvaruje, umesto pulziranjem tečnosti, vibriranjem samih sitastih podova. Takva je npr. Karrova kolona. Ovaj moderan tip kolona još je u fazi ispitivanja i ne postoji još veće iskustvo o efikasnosti ovih kolona u industrijskim razmerama.

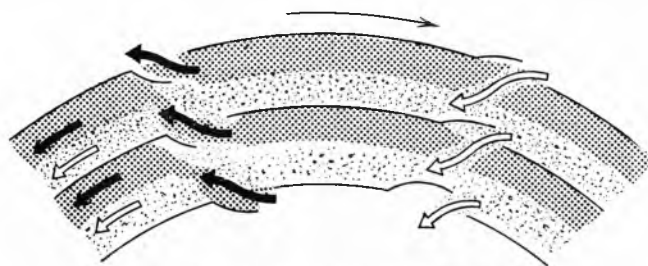
Centrifugalni ekstraktori se koriste obično kada je razlika gustina faza mala, pa se pod dejstvom gravitacije u kolonama može da

ostvari samo vrlo mala brzina protoka faza. U ovakvim slučajevima obično dolazi i do stabilnih emulzija koje se teško raslojavaju. Da bi se to izbeglo i ostvarilo brže protivstrujanje faza, a samim tim znatno bolja efikasnost, koristi se centrifugalno polje koje može da bude znatno intenzivnije od gravitacionog. Smatra se



Sl. 19. Centrifugalni ekstraktor po Podbielniaku

da su danas centrifugalni ekstraktori najefikasniji ekstrakcioni uređaji uopšte. Nedostatak im je složenija konstrukcija i samim tim visoka cena. Zbog brze ekstrakcije nalaze primenu u svim onim slučajevima gde je zbog nepostojanosti materijala bitno da se ekstrakcija izvede brzo. Jedan od najpoznatijih centrifugalnih ekstraktora je *Podbielniakov ekstraktor* (sl. 19). Glavni deo ekstraktora predstavlja obrtni cilindar u kome je u vidu spirale namotan izbušen lim koji obrazuje spiralni kanal kroz koji istovremeno prolazi laka i teška faza. Obe faze se uvode i izvode na suprotnim stranama kroz osovinu obrtanja. Lakša faza se uvodi u spiralu na periferiji bubnja, a teška faza u središtu bubnja. Faze uglavnom protiču u tankim turbulentnim slojevima jedna mimo druge u suprotnim smerovima i rastvorena supstanca prelazi iz jedne u drugu fazu kroz veliku razdelnu površinu slojeva a da se oni intenzivno ne promešaju. Usled toga ne može da nastane emulzija



Sl. 20. Kontakt faza u ekstraktoru po Podbielniaku

koja bi se vrlo teško razdvojila (sl. 20). Broj obrtaja ovakvih ekstraktora iznosi 2000...5000/min.

U drugoj vrsti centrifugalnih ekstraktora centrifugalna se lica koristi da se faze uzastopce intenzivno promešaju i onda opet razdvoje (ekstraktor »Luwesta«). U centrifugi s tanjirima sličnoj separatoru za mleko (v. *Centrifugiranje*) razdvajaju se stabilne emulzije nastale intenzivnim mešanjem radi ekstrakcije.

PRORAČUN EKSTRAKCIJONIH UREĐAJA

Tečni sistemi koji dolaze u obzir za ekstrakciju mogu da budu trokomponentni ili multikomponentni (da imaju tri ili četiri i više komponenta). Mnogi multikomponentni sistemi mogu da se svedu u pogledu metodologije rada i analize na trokomponentne, naročito ako se radi o nekom od slučajeva navedenih u nastavku. Prvi je slučaj da je primarni rastvor multikomponentan a ekstrahuje se jedna komponenta ekstrahentom koji je jednokomponentan.

Druga je mogućnost da je ekstrahent multikomponentan i tu opet mogu da nastanu različiti slučajevi, od kojih su naročito interesantna dva. U prvom slučaju ekstrahent je dvo- ili multikomponentan rastvor koji se koristi za ekstrakciju jedne od komponenata iz početne smeše. Ovakav ekstrahent se obično namerno pravi multikomponentan da bi bio efikasniji u pogledu ekstrakcionih osobina (selektivnosti) ili da bi imao pogodnije fizičke osobine za rad (viskozitet, gustinu itd.). Ponekada se dodaje komponenta ekstrahentu i radi smanjivanja suvišne aktivnosti. U ovim slučajevima dopunske komponente u ekstrahentu ne mešaju se sa primarnim rastvorom te se mogu smatrati u pogledu ekstrakcije inertnim. Drugi je slučaj kada se kao ekstrahent koriste dve komponente koje se jedna sa drugom ne mešaju i iz početnog rastvora selektivno izdvajaju komponente. Ovakva ekstrakcija je poznata kao *frakciona ekstrakcija*.

I u pogledu proračuna treba razlikovati u prvom redu ekstrakciju sa stupnjevitim kontaktom faza i ekstrakciju s kontinualnim kontaktom faza.

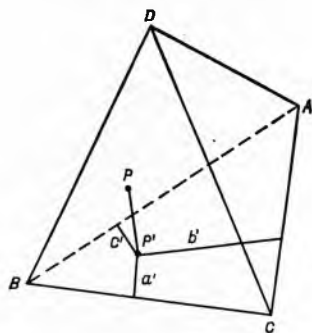
Proračun uređaja sa stupnjevitim kontaktom faza

Osnovni element takvog uređaja je *stupanj*, u kome se dovode u dodir obe tečne faze među kojima migrira ekstrahovana supstanca. Stupanj na kojem su faze u kontaktu tako dugo da se između njih uspostavlja ravnoteža u pogledu sastava, naziva se *teorijski ili idealan stupanj*.

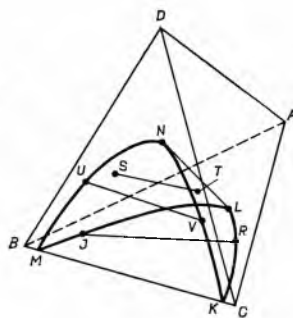
Tipovi i metode ekstrakcionih postupaka sa stupnjevitim kontaktom faze analogi su za tro- i četvorokomponentne sisteme; tu postoje ovi važniji postupci: jednostupna ekstrakcija, višestupna ekstrakcija sa unakrsnim tokom (paralelnim tokom), diferencijalna ekstrakcija, višestupna protivstrujna ekstrakcija, višestupna ekstrakcija sa refluksom.

U slučaju trokomponentnih ekstrakcionih sistema, kada se radi o stupnjevitom procesu, veličine potrebne za konstruiranje, kao broj stupnjeva, sastavi i količine rastvarača, najbolje se određuju korišćenjem materijalnih bilansa i ravnotežnih podataka grafički, primenom trougaonih ili pravouglanih dijagrama. Kod četvorokomponentnih sistema koji se ne mogu podvrstiti u trokomponentne, u jednostavnijim slučajevima (kada su pritisci i temperature konstantne) takođe mogu da se rešenja traže grafički; u tom slučaju dijagrami su prostorni.

Najčešće se koristi u tom slučaju prikaz kvaternarnog ravnotežnog sistema u pravilnom tetraedru prema sl. 21, pri čemu koordinate x_A, x_B, x_C, x_D koje određuju položaj neke tačke unutar tetraedra (a u našem slučaju znače delove komponenata A, B, C i D u smeši) predstavljaju rastojanja tačke od ravni koje ograničavaju tetraedar. Ako se tačke takvog prikaza projiciraju na jednu od tih ravni, trougaonim koordinatama tih projekcija (zbog geometrije pravilnog tetraedra) potpuno je određen položaj tih tačaka u prostoru. Tako se može dokazati



Sl. 21. Prostorni tetraedarski dijagram



Sl. 22. Kvaternarni sistem u tetraedarskom dijagramu

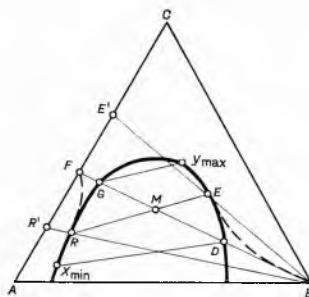
da između tetraedarskih koordinata tačke P u sl. 21 i trougaonih koordinata a', b', c' njezine projekcije P' postoje ovi odnosi:

$$a' = x_A + \frac{x_D}{3}, \quad b' = x_B + \frac{x_D}{3}, \quad c' = x_C + \frac{x_D}{3}.$$

Sl. 22 prikazuje u tetraedarskom dijagramu kvaternarni sistem u čija dva ternarna sistema postoji ograničena uzajamna rastvorljivost jednog, i to istog, para komponenata.

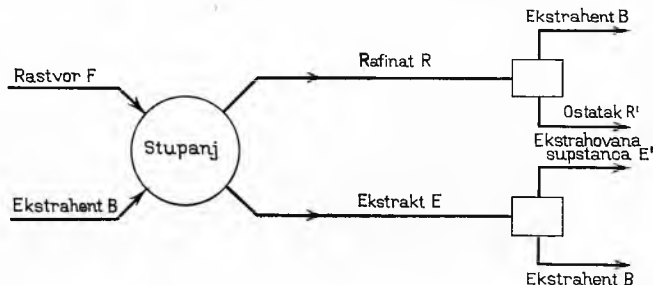
Jednostupna ekstrakcija. Da bi se kvantitativno mogao da odredi efekat ekstrakcije u ovom slučaju, potrebni su količinski i koncentracijski podaci početne smeše i ekstrahenta; na osnovu njih se dobijaju materijalni bilans i ravnotežni podaci za date uslove. Ovo je dovoljno da se mogu izračunati sastavi faze ekstrakta i faze rafinata, pod uslovom da se radi o idealnom stupnju. Materi-

jalni bilans, koji se obično izražava u obliku radne ili operativne (pogonske) linije, i ravnotežni podaci predstavljaju osnovu svih sličnih izračunavanja uopšte u difuzionim operacijama. Pored analitičkog rešavanja, u slučaju stupnjevitih ekstrakcija, kao što je rečeno, pogodno je do rešenja doći i grafičkim putem. Tako, na primer, sl. 23 predstavlja dijagram u kome je jedan par komponenata (AB) uzajamno nerastvorljiv. Neka je početni rastvor



Sl. 23. Grafički postupak proračuna jednostupne ekstrakcije

smeša sastoji od dve faze, sa sastavom prikazanim preseccima konode koja prolazi kroz tačku M sa ravnotežnom krivom, tj. tačkama R i E . (R i E neka budu istovremeno oznake količina faza koje imaju sastav prikazan tačkama R i E na dijagramu.) U toku mešanja obe faze menjaju sastav od F do R , odnosno od B do E po isprekidanim linijama. Maksimalna koncentracija komponente C (koja se ekstrahuje) u ekstraktu dobija se kada se doda minimalna količina ekstrahenta B rastvoru F , tako da sastav nastale smeše



Sl. 24. Shema jednostupne ekstrakcije

odgovara tački G . U tom slučaju na osnovu spojnice ravnoteže za tu tačku dobija se u ekstraktu sastav y_{max} . Obrnuto, ako se doda maksimalna količina ekstrahenta, tj. toliko da sastav smeše s primarnim rastvorom odgovara tački D , na osnovu spojnice ravnoteže vidi se da preostaje minimalna koncentracija komponente C (x_{min}) u fazi rafinata. Kada se posle uravnotežavanja faze E i R rasloje, odvodi se svaka posebno na izdvajanje ekstrahenta B (obično destilacijom) i preostaje rafinovana supstanca R' i ekstrahovana supstanca E' (sl. 24). Sastavi R' i E' se opet dobijaju na dijagramu sl. 23 po pravilu poluge. Ovakva ista grafička analiza mogla je da se izvede i korišćenjem drugih tipova dijagrama.

Jednostupna ekstrakcija može se izvoditi periodično ali može i kontinualno.

Višestupna ekstrakcija sa unakrsnim tokom. Ova ekstrakcija se često naziva i ekstrakcija sa paralelnim tokom. Shema ovakve ekstrakcije prikazana je na sl. 25. Primarni rastvor ulazi u prvi stupanj u koji se uvodi i ekstrahent B , posle mešanja i razdvajanja faza, faza rafinata R_1 prelazi u drugi stupanj gde ponovo dolazi u kontakt sa ekstrahentom B . Posle ovog stupnja faza rafinata R_2 prelazi u treći stupanj i sve se ponavlja. Faze ekstrakta iz prvog, drugog i trećeg stupnja sakupljaju se zajedno (E_n) i posle odstranjivanja ekstrahenta izdvaja se ekstrahovana supstanca E' . Ista procedura se izvodi i sa fazom rafinata (R_n). I ova ekstrakcija se najbolje proračunava grafički. Radi uprošćenja (sl. 26) i ovde je uzeto da je ekstrahent čista komponenta B , a da se iz primarnog rastvora, koji predstavlja smešu komponenata A i C sastava prika-

zanog tačkom F , ekstrahuje samo komponenta C. Rastvor F meša se sa ekstrahentom B u odnosu koji odgovara dvofaznoj smeši ukupnog sastava prema tači M_1 . Na osnovu spojnice ravnoteže

$$y'_n = - \frac{A}{B_n} (x'_n - x'_{n-1}).$$

Ako se u istom dijagramu ucrtta i ravnotežna linija, promatrani slučaj prikazan je slikom 27.

Diferencijalna ekstrakcija je ekstrakcioni postupak koji se fenomenološki nalazi između jednostupne i višestupne ekstrakcije sa unakrsnim tokom. Tipičan je primer ove ekstrakcije u laboratorijskim razmerama Soxhletov aparat za ekstrakciju tečnosti. Ako se kroz rastvor iz koga se ekstrahuje komponenta konstantno uvodi malom brzinom ekstrahent i konstantno izvodi ekstrakt (sl. 28), u obe se faze u toku operacije kontinuelno menja koncentracija rastvorene supstance, a faza se ekstrakta u svakom trenutku odvaja od faze rafinata uravnotežena. Operacija diferencijalne ekstrakcije analoga je prostoju ili običnoj ((diferencijalnoj) destilaciji (v. *Destilacija*, str. 236). Jasno je da su obe operacije periodične. U ovom slučaju se takođe grafički može odrediti efekat.

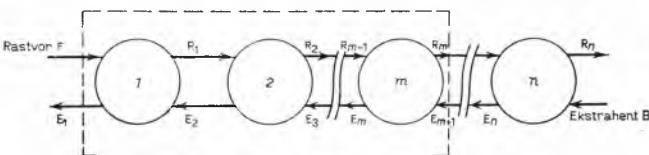
Višestupna protivstrujna ekstrakcija veoma se mnogo upotrebljava jer se njome postiže bolji efekat ekstrakcije nego sa unakrsnim tokom. Ako se ekstrakcioni sistem sastoji od n stupnjeva kroz koje u suprotnim tokovima prolaze faze ekstrakta i rafinata (sl. 29), materijalni bilans za čitav uređaj glasi:

$$F + B = E_1 + R_n. \tag{4}$$

Materijalni bilans za jedan deo uređaja, na primer za m stupnjeva (isprekidanom linijom uokviren deo), glasi:

$$F + E_{m+1} = E_1 + R_m. \tag{5}$$

Transformacijom bilansa (4) i (5) dobija se: $F - E_1 = R_n - B$, odnosno $F - E_1 = R_m - E_{m+1}$. Iz ovoga se izvodi zaključak da je razlika masa faze rafinata i faze ekstrakta u tokovima između

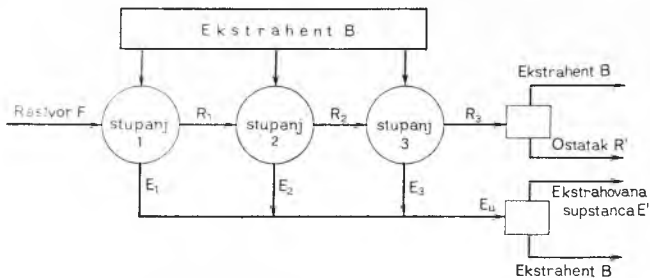


Sl. 29. Shema višestupne protivstrujne ekstrakcije

bilo koja dva susedna stupnja u sistemu konstantna veličina koja se može obeležiti slovom O , te je:

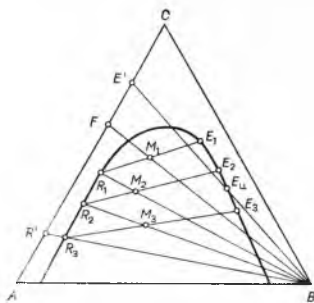
$$F - E_1 = R_m - E_{m+1} = R_n - B = O. \tag{6}$$

Na samim stupnjevima dolazi do mešanja faze rafinata i ekstrakta tako da su konačno izdvojene faze koje napuštaju bilo koji stupanj (R_m i E_m) u ravnoteži. Određivanje pojedinih sastava, potrebnog broja stupnjeva i konačno efekta ekstrakcije u celini, i u ovom slučaju je najpogodnije izvesti grafički. Neka se zbog uprošćavanja i u ovom slučaju pretpostavi da je ekstrahent čista komponenta B, a da je početni rastvor F smeša komponente A i komponente C (koja se ekstrahuje) sastava prikazanog u dijagramu tačkom F . Neka B i F budu takođe oznake za količine ekstrahenta B i primarnog rastvora F koji se uvode u ekstrakcioni sistem, a E_1 i R_n oznake za količine ekstrakta E_1 i rafinata R_n koji konačno izlaze iz sistema, i takođe za tačke koje u dijagramu prikazuju njihov sastav. U tom slučaju, korišćenjem trougaonoga dijagrama (sl. 30), u preseku duži FB i $E_1 R_n$ dobija se tačka M . Imajući u vidu pravilo poluge i jednačinu (6), može da se zaključi da postoji tačka O u kojoj se ukrštavaju sve prave koje određuju količine i sastave faza ekstrakta i rafinata između svih susednih stupnjeva (v. str. 539). Tako, ako se produže prava $E_1 F$ i prava $B R_n$, u njihovom preseku nalazi se tačka O , koja se u ovom slučaju naziva *radna ili operativna tačka* ili *pol*. Operativna tačka može



Sl. 25. Shema višestupne ekstrakcije sa unakrsnim tokom

dobijaju se po uspostavljanju ravnoteže faze E_1 i R_1 . Faza R_1 se ponovo meša sa svežim ekstrahentom u odnosu koji odgovara tači M_2 , ponovo dolazi do raslojavanja prema spojnici ravnoteže $E_2 R_2$. Faza R_2 se opet meša sa ekstrahentom, i to se ponavlja onoliko puta koliko ima stupnjeva, tako da se u krajnjem rafinatu može dobiti koncentracija komponente A koliko se god želi velika, što zavisi samo od broja stupnjeva. Iz krajnjeg rafinata po odstranivanju ekstrahenta dobija se rafinovana supstanca R' . Iz smeše ekstrakata (E_u), kada se odstrani ekstrahent, dobija se ekstrahovana supstanca E' .

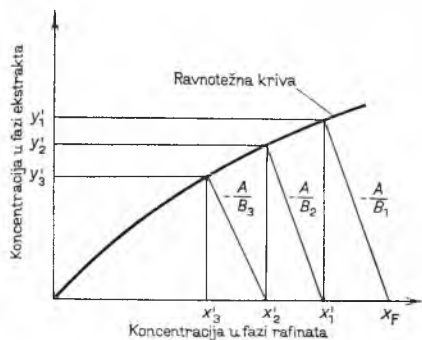


Sl. 26. Grafički postupak proračuna višestupne ekstrakcije sa unakrsnim tokom

U nekim slučajevima, npr. kad su ekstrahent i primarni rastvarač (komponente B i A) jedan u drugom praktično nerastvorljivi, primenjuje se najbolje binarni ravnotežni dijagram o kojem je bila reč na str. 538 (v. sl. 1). Pri korišćenju tog dijagrama povoljno je umesto koncentracija x i y kao koordinate uzeti molske ili težinske odnose rastvorene supstance i čistog rastvarača u svakoj fazi: $x' = C/A$, $y' = C/B$. S tim koordinatama, naime, radna (operativna ili pogonska) linija koja prikazuje bilans rastvorljive komponente postaje prava. Npr. za drugi stupanj (v. sl. 25) može materijalni bilans komponente C da se napiše:

$$A x'_1 + B_2 y'_0 = A x'_2 + B_2 y'_2.$$

Količina komponente A je u svim fazama rafinata (posle svakog stupnja) konstantna, a y'_0 je, ako se radi sa čistim ekstrahentom,



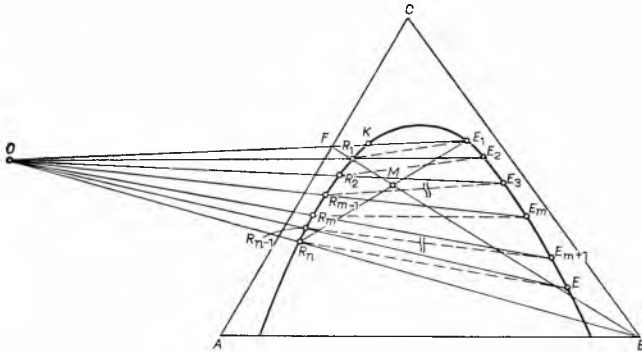
Sl. 27. Grafički proračun višestupne ekstrakcije sa unakrsnim tokom u slučaju potpune uzajamne nerastvorljivosti rastvarača

tom, ravno nuli. Rešavanjem jednačine po y'_2 dobija se:

$$y'_2 = - \frac{A}{B_2} (x'_2 - x'_1),$$

što predstavlja jednačinu radne linije u ovom slučaju. Za bilo koji stupanj dobija se analogo:

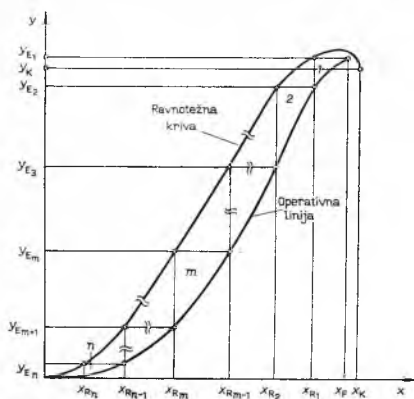
da se pojavi sa jedne ili sa druge strane dijagrama, što zavisi od količina primarnog rastvora, ekstrahenta, konačnog ekstrakta i konačnog rafinata. Povlačenjem spojnice ravnoteže od tačke E_1 dobija se tačka R_1 koja prikazuje sastav rafinata iz prvog stupnja. Na osnovu jednačine (6) i pravila poluge, povlačenjem prave od pola O kroz tačku R_1 do preseka sa binodalnom krivom na drugoj strani dobija se tačka E_2 . Povlačenjem spojnice ravnoteže od E_2 dobija se R_2 itd. Postupnim povlačenjem pravih dolazi se do tačke R_n koja prikazuje sastav konačnog rafinata R_n , čime je određen i broj stupnjeva i sastavi na pojedinim mestima u sistemu.



Sl. 30. Grafički proračun višestupne protivstrujne ekstrakcije pomoću trougaonog dijagrama

Odnos između količina obaju faza koje dolaze na neki stupanj zavisi od položaja pola O . Odnos ekstrahent/rastvor ima minimum kad se linija povučena kroz pol poklapa s jednom od spojnica ravnoteže. Na stupanj prikazan tom linijom dolaze faze koje su već u ravnoteži, na njemu dakle ne dolazi do promene sastava; ta linija, prema tome, prikazuje granicu do koje se teorijski može izdvojiti rastvorena komponenta iz primarnog rastvora uz dati odnos ekstrahent/rastvor. Želi li se taj stepen izdvajanja i praktično da postigne, treba da je konačni odnos ekstrahent/rastvor nešto veći, jer se jednakost sastava faza koje dolaze na stupanj može postići samo beskonačnim brojem stupnjeva. Drugim rečima, pri opisanoj konstrukciji treba da se pol O izabere tako da se linija $O E_1$ ne poklapa sa spojnicom ravnoteže $R_1 E_1$. Što je manji ugao između te dve linije, to će biti potrebno više stupnjeva da se postigne željeno izdvajanje, ali će za izdvajanje biti potrebno manje ekstrahenta (i , prema tome, manje energije za razdvajanje ekstrakta); veći ugao znači manje stupnjeva (manje investicione troškove) ali više energije za razdvajanje ekstrakta. Najpovoljniji položaj pola O dobija se na osnovu ekonomskog bilansa.

Za proračun višestupne protivstrujne ekstrakcije postoje i grafički postupci koji koriste druge načine prikazivanja ravnoteže



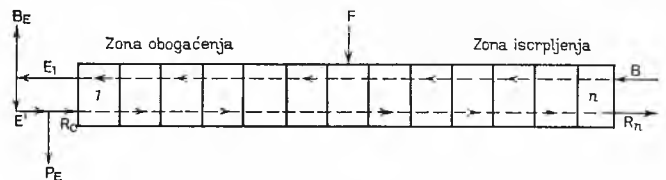
Sl. 31. Višestupna protivstrujna ekstrakcija u ravno težnom dijagramu x, y

među tečnim fazama. Sl. 31 prikazuje konstrukciju u pravouglom ravnotežnom dijagramu, analogu konstrukciji za određivanje broja idealnih stupnjeva pri stupnjevitijoj apsorpciji gasova (v. TE 1, str. 330). Operativna linija u ovom slučaju nije prava

nego kriva koja prikazuje zavisnost između sastava neuravnoteženih faza koje mogu da dođu na idealni stupanj uz dati položaj pola O . I u ovom slučaju, kad bi se kao koordinate umesto koncentracija x, y uzeli odnosi x', y' (v. str. 345), operativna linija bila bi prava.

Višestupna protivstrujna ekstrakcija sa refleksom.

Da bi se postigao još bolji efekat u pogledu ekstrakcije od efekta postignutog protivstrujnom ekstrakcijom — gde su izlazna i ulazna faza u najboljem slučaju u ravnoteži — primenjuje se vraćanje jednog dela produkta u sistem u vidu refleksa. Shema ovakvog uređaja prikazana je na slici 32. Na neki stupanj oko sredine uvodi se primarni rastvor F . Sa jedne strane šaržnog stupnja redaju se stupnjevi koji pripadaju tzv. zoni obogaćenja a sa druge stupnjevi zone iscrpljenja. Na kraju zone obogaćenja iz ekstrakta izdvaja se ekstrahent B_E (obično destilacijom) a od ekstrahovane supstance E' jedan deo u vidu produkta P_E izlazi, a drugi deo u vidu refleksa R_0 vraća se u zonu obogaćenja i svojom visokom koncentracijom komponente C omogućuje da je i ekstrakt na izlazu, gde je u ravnoteži sa refleksom, znatno obogaćen. Na osnovu poznatih masenih tokova, ravnoteža faza i materijalnog bilansa u jednoj i drugoj zoni određuje se refleksni odnos i odnosi masenih tokova kroz stupnjeve u obe zone. Na sličan način kao i kod obične protivstrujne ekstrakcije dobijaju se konstantne razlike između faza ekstrakta i faza rafinata, ali različite između zona, tako da se u ovom slučaju pri grafičkom rešavanju na trougaonim dijagramima dobijaju dva pola, jedan za svaku zonu. Stupanj na kojem se šaržira primarna smeša određuje prava koja prolazi kroz tri karakteristične tačke: početni rastvor, jedan i drugi pol. Postoji jedna



Sl. 32. Shema višestupne protivstrujne ekstrakcije sa refleksom

principijelna razlika između refleksa u rektifikaciji i u ekstrakciji: u rektifikaciji refleks se može u principu proizvoljno određivati nezavisno od sistema, a u slučaju ekstrakcije refleks zavisi od sistema i mora biti podešen tako da u smeši sa suprotnostrujnom fazom bude u dvofaznoj oblasti.

Proračun uređaja sa kontinualnim kontaktom faza

Za razliku od stupnjevitih postupaka, gde su faze ekstrakta i rafinata dovodene na svakom pojedinom stupnju u dodir i ostavljene da se jedna s drugom uravnoteže, u kontinualnokontaktom postupku faze protivstrujno protiču kroz kolonu održavajući između faza stalno koncentracijsku razliku komponente koja se ekstrahuje, čime se upravo ostvaruje ekstrakcija duž čitave kolone. Upravo, ako bi se faze na nekom mestu u koloni uravnotežile, kolona dalje ne bi imala dejstva. Ovakav kontakt faza se ostvaruje isključivo protivstrujno, koristeći razliku u gustinama između faza, tako da jedna protiče pod dejstvom teže u jednom pravcu a druga pod dejstvom uzgona u suprotnom pravcu. Jedna od faza je kontinualna, a druga dispergovana u njoj; koja se faza kreće u kojem pravcu zavisi od konkretnog slučaja. Po pravilu se kao unutrašnja faza bira ona koja raspršena u drugoj daje manje kapi, tj. veću površinu kontakta.

Kontinualnokontaktni postupak se ostvaruje u različitim tipovima kolona: praznim, sa punjenjem, sa podovima (uz vibriranje podova ili ne), itd.

Proračun kolone za kontinualnu ekstrakciju svodi se na određivanje njene visine i njenog prečnika.

Određivanje visine kolone. Visina kolone merodavna je za efekat razdvajanja. Efikasnost svih kolona nije jednaka, nego se jedna od druge u tom pogledu može veoma mnogo da razlikuje. Kolona je utoliko efikasnija ukoliko brže i na kraćoj visini ostvari željeni prenos mase. Ovo zavisi, s jedne strane, od fizičkih karakteristika samog sistema, od ulazne i izlazne koncentracije obe faze i ravnotežnih uslova i , s druge strane, od uslova strujanja.

Danas još nije moguće visinu ekstrakcione kolone izračunati iz osnovnih podataka koji karakterišu sistem (npr. iz geometrije, koeficijentata raspodele itd.) i brzinu prenosa mase u njemu (koeficijentata prenošenja mase), zbog toga što takvi podaci mahom nisu raspoloživi a nisu izradene ni metode za njihovu primenu u proračunima. Za izračunavanje visine kolone mogu se danas koristiti samo eksperimentalni podaci o efikasnosti određenih kolona pri radu s određenim sistemima. Postoje dva oblika u kojima su rezultati određivanja efikasnosti kolona za kontinualni kontakt (u ekstrakciji kao i u drugim difuzionim operacijama) raspoloživi u literaturi i, prema tome, dva načina izračunavanja visine ekstrakcione kolone pomoću tih podataka. Jedan je oblik tzv. *visinski ekvivalent teorijskog stupnja* (VETS, visina kolone ekvivalentna teorijskom stupnju), broj koji se dobije ako se visina kolone kojom je eksperimentalno dobijena određena efikasnost ekstrakcije podeli s brojem idealnih stupnjeva teorijski potrebnih za postizanje te iste efikasnosti u stupnjevitijoj ekstrakciji, a određenih na neki od napred navedenih načina (str. 546). Pomoću podataka o VETS za određeni tip kolone i određeni sistem rastvorā može se izračunati potrebna visina kolone za određenu željenu efikasnost (određeni stepen izdvajanja rastvorene supstance), sa istim sistemom u koloni istog tipa, tako da se pomoću navedenih konstrukcija odredi koliko bi za to bilo potrebno idealnih stupnjeva u stupnjevitijoj ekstrakciji i dobiveni broj idealnih stupnjeva (n) pomnoži sa VETS; visina kolone h je dakle $h = n \cdot \text{VETS}$.

Drugi je način izražavanja rezultata eksperimentalnog određivanja efikasnosti kolone (i, prema tome, izračunavanja visine kolone) pomoću visinskog ekvivalenta prenosne jedinice (kraće: *visine prenosne jedinice*), tj. visine kolone koja je pri eksperimentalnom određivanju efikasnosti određene kolone sa određenim sistemom rastvora bila u proseku potrebna da se ostvari promena koncentracije rastvorene supstance jednaka srednjoj razlici između koncentracije rastvorene supstance na granici faza i u glavnoj masi faze (tj. srednjoj pogonskoj sili koja ostvaruje prelaženje mase iz jedne faze u drugu). Visina prenosne jedinice dobiva se iz eksperimentalnih podataka tako da se ukupna visina kolone kojom je postignuta određena efikasnost podeli s brojem prenosnih jedinica, koji se izračunava ili grafički određuje analogo kako je prikazano za apsorpciju gasova (TE 1, str. 330, 331). Prema tome da li se uzima promena koncentracije i razlika koncentracija kroz granični sloj u jednoj ili u drugoj fazi, dobijaju se visine prenosne jedinice H_{iR} ili H_{iE} i broj prenosnih jedinica N_{iR} i N_{iE} . Pomoću vrednosti H_{iR} ili H_{iE} iz literature izračunava se visina kolone tako da se ta vrednost pomnoži s brojem potrebnih prenosnih jedinica, koji se iz raspoloživih podataka izračuna ili grafički odredi: $h = N_{iR} \cdot H_{iR} = N_{iE} \cdot H_{iE}$. Međutim, eksperimentalno određene vrednosti H_{iR} i H_{iE} objavljene u literaturi još uvek su srazmerno malobrojne, veoma ograničene i ne uvek pouzdane.

Određivanje prečnika kolone. Prečnik kolone merodavan je za njen kapacitet. Pri određivanju (unutrašnjeg) prečnika d kolone uobičajeno je da se računa sa prividnim brzinama v_L , v_T strujanja obe faze (lake L i teške T) kroz kolonu, tj. sa brzinama izračunatim iz zapremina obe tečnosti koje prođu kroz kolonu u jedinici vremena (Q_L , Q_T) i unutrašnjeg preseka prazne kolone $d^2 \pi/4$:

$$v_L = \frac{4}{d^2 \pi} Q_L, \quad v_T = \frac{4}{d^2 \pi} Q_T.$$

Iz toga sledi:

$$d = \sqrt{\frac{4 Q_L}{v_L \pi}} = \sqrt{\frac{4 Q_T}{v_T \pi}}.$$

Odnos Q_L/Q_T dobija se iz dijagrama ravnoteže uz pomoć pravila poluge (v. npr. str. 544).

Za brzinu prenosa mase i za cenu uređaja povoljno je da brzine strujanja tečnosti kroz kolonu budu što veće, ali su tim brzinama postavljene granice pojavom *plavljenja kolone* pri velikim brzinama strujanja tečnosti. Ako se npr. u koloni prikazanoj na sl. 15 uz konstantni tok teške faze postepeno povećava tok lakše faze, smanjivaće se sve više slobodni presek kolone koji je na raspoložuju teškoj fazi, njena će se stvarna brzina sve više povećavati i na kraju će strujanje teške faze biti tako brzo i tako turbulentno da će povlačiti sobom od izlaza kapi lake faze i sprečavati njihov prolaz kroz kolonu. Kaže se da je kolona *potopljena*. Slično se zbiva pojava

kad se uz konstantni tok lake faze postepeno povećava tok teške faze. Eksperimentalni podaci o *brzinama plavljenja*, kao maksimalno dozvoljenim brzinama strujanja u različitim kolonama s različitim tečnostima, nalaze se u literaturi; većinom su određeni pod uslovima koji ne odgovaraju u svemu praksi ekstrakcije, pa ih treba koristiti s rezervom.

LIT.: T. K. Sherwood, R. L. Pigford, Absorption and extraction, New York 1952. — G. Kortüm, H. Buchholz-Meisenheimer, Die Theorie der Destillation und Extraktion von Flüssigkeiten, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1952. — M. Vigneron, Fractionnement par solvants, Paris 1954. — E. Hecker, Verteilungsverfahren im Laboratorium, Weinheim/Bergstraße 1955. — L. Craig, D. Craig, Extraction and distribution, u djelu: A. Weissberger (ed.), Technique of organic chemistry, vol. III, pt. 1, New York 1956. — G. H. Morrison, H. Freiser, Solvent extraction in analytical chemistry, New York 1957. — A. G. Касаткин (ред.), Жидко-жидкая экстракция, сборник статей, Москва 1958. — L. Alders, Liquid-liquid extraction, Amsterdam 1959. — В. В. Фомин, Химия экстракционных процессов, Москва 1960. — И. Д. Шкоронад, И. В. Лисковцев, Центробежные жидкостные экстракторы, Москва 1962. — З. Золаковский, Жидко-жидкая экстракция в химической промышленности, Москва 1963. — R. Treybal, Liquid extraction, New York 1963. — J. T. Davies, Mass-transfer and interfacial phenomena; R. C. Kintner, Drop phenomena affecting liquid extraction, u djelu: Advances in chemical engineering, vol. 4, New York 1963. — Процессы жидкостной экстракции, сборник статей, Москва 1963. — Б. И. Броунштейн, А. С. Железняк, Физико-химические основы жидкостной экстракции, Москва 1966.

D. Simonović

ELEKTRANE su postrojenja za proizvodnju većih količina električne energije. Za pogon generatora kao izvora električne energije predviđeni su u svakoj elektrani pogonski strojevi (vodne turbine, parne turbine, motori s unutrašnjim izgaranjem, elisa za pogon vjetrom). Osim njih postoje i svi ostali uređaji i naprave koji su potrebni za pogon tih strojeva, za regulaciju, kontrolu, upravljanje i druge namjene.

Hidroelektranama nazivaju se postrojenja u kojima se potencijalna energija vode pretvara u električnu energiju; među hidroelektrane mogu se ubrojiti i elektrane koje se koriste plimom i osekom. *Termoelektrane* su postrojenja koja upotrebljavaju različita goriva ili toplinu Zemlje za proizvodnju električne energije (parne, nuklearne, dizelske, plinske i geotermijske elektrane). *U elektranama na vjetar* iskorištava se kinetička energija uzduha.

Osnovni je zadatak elektrana da proizvedu potrebnu količinu energije u času kad je potrošač traži. Budući da ne postoji mogućnost akumuliranja većih količina električne energije, proizvodnja električne energije mora u svakom trenutku biti jednaka potražnji. Elektrane treba da budu u mogućnosti tom zahtjevu udovoljiti, pa ih treba tako i dimenzionirati i koristiti.

Danas se elektrane grade rijetko kao izolirana postrojenja u kojima se električna energija proizvodi samo za određene potrošače, npr. neke industrije locirane daleko od postojećih električnih mreža. Elektrane su danas redovito dio nekog elektroenergetskog sistema koji, osim većeg broja elektrana za proizvodnju električne energije, obuhvaća još rasklopna postrojenja za razvod i transformaciju električne energije, vodove za prijenos i razdiobu električne energije i postrojenja, uređaje i aparate u kojima se električna energija kod potrošača pretvara u onaj oblik energije koji mu je potreban (toplino, mehaničku energiju, kemijsku energiju, svjetlo). Svi dijelovi elektroenergetskog sistema treba da budu dimenzionirani tako da osiguravaju opskrbu potrošača električnom energijom određenog napona i frekvencije na kvalitetan i najekonomičniji način (v. *Elektroenergetski sistemi*).

Elektrane obuhvaćene elektroenergetskim sistemom postaju dakle dio cjeline, te način njihovog pogona zavisi od rada drugih elektrana i od potražnje svih potrošača u sistemu. To isto vrijedi za rasklopna postrojenja i vodove. Stoga se elektrana ne može promatrati nezavisno od sistema, već je kako način njezine izgradnje tako i dimenzioniranje njezinih uređaja i izbor njihovih pogonskih karakteristika zavisano od utjecaja elektroenergetskog sistema.

Elektrane koje pokrivaju potrošnju prikazanu gornjim dijelom dnevnog dijagrama opterećenja (vidi sliku 1) nazivaju se *vršnim elektranama* , a one koje imaju zadatak da rade za potrošnju u donjem dijelu dijagrama, *temeljnim elektranama* . Uloga i režim rada pojedine elektrane u elektroenergetskom sistemu zavisi nu, s jedne strane, od sposobnosti elektrane da se prilagodi brzim promjenama opterećenja (najbolje se mogu prilagoditi akumulacione hidroelektrane i elektrane s plinskim turbinama) i, s druge strane, o ispunjenju zahtjeva da se potrebna energija proizvede uz što niže troškove (maksimalno iskorištenje raspoložive vode, što veća proizvodnja u termoelektranama s malim specifičnim troškovima