

Скрипта из “Хроматографије и сепарационих метода”

Први део: поступци раздвајања

Аутор: Мирослав Ристић

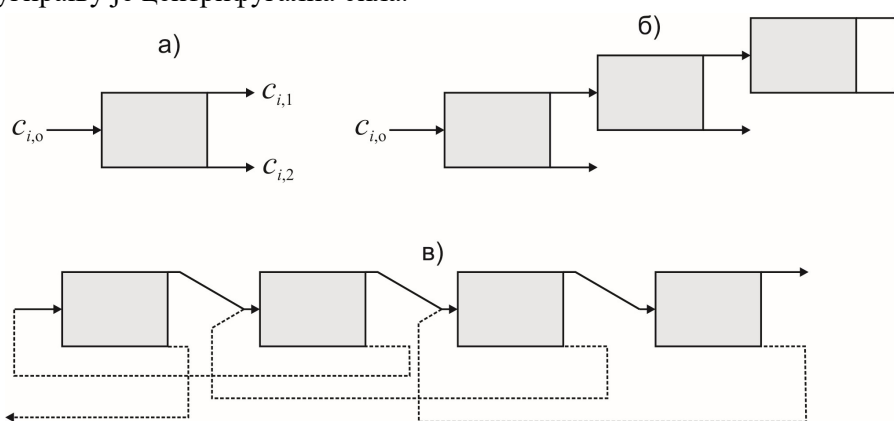
Година: 2023.

## САДРЖАЈ

1. Опште о поступцима раздвајања.....	1
2. Раздвајање дејством силе.....	3
2.1. Гравитационо таложење.....	4
2.2. Филтрација.....	5
2.3. Вртложно раздвајање.....	6
2.4. Центрифугирање.....	6
2.5. Друге технике раздвајања дејством силе.....	7
3. Раздвајање мембраном.....	8
3.1. Дијализа.....	9
3.2. Реверзна осмоза.....	10
4. Раздвајање стварањем нове фазе - дестилација.....	11
4.1. Фракциона дестилација.....	14
4.2. Дестилација под сниженим притиском.....	16
4.3. Дестилација воденом паром.....	16
5. Раздвајање стварањем нове фазе - кристализација.....	17
5.1. Кристализација из течних раствора.....	17
5.2. Кристализација из растопа.....	18
5.3. Зонско топљење.....	20
5.4. Сублимација и десублимација.....	21
6. Раздвајање додавањем нове фазе - екстракција.....	21
6.1. Континуална екстракција.....	23
6.2. Противструјна екстракција.....	23
6.3. Чврсто-течна екстракција.....	25
7. Раздвајање дејством чврсте фазе.....	26
7.1. Адсорпција.....	26
7.2. Јонска измена.....	28
8. Задаци.....	29

## 1. Опште о поступцима раздвајања

Општи поступак раздвајања компоненти неке смеше може да се представи шемом са слике 1.а. У поступку раздвајања смеша се уводи у сепарациону јединицу. **Сепарациона јединица** је уређај у коме се помоћу сепарационог агенса компоненте смеше приморавају да се просторно раздвајају или да се селективно преносе у другу фазу, због чега се производи раздвајања смеше разликују по саставу од полазне смеше. **Сепарациони агенс** је оно што узрокује сепарацију; то је или нека супстанција или неки вид енергије или сила која изазива раздвајање. На пример, у дестилацији улогу сепарационог агенса има топлота, док је у екстракцији то нека погодна течност, а при центрифугирању је центрифугална сила.



Слика 1. а) Шема сепарационог корака, б) шема просте каскаде, в) шема противструјне каскаде.

У сепарационој јединици обавља се један корак (чин) раздвајања, а често се за њу користи назив **под** (или плато). Производа раздвајања може бити више, али за потребе овог курса разликоваћемо само два: производ на врху (обогаћен) и на дну (осиромашен нама жељеном компонентом). Можемо разликовати пет начина помоћу којих може да се изазове раздвајање компонента смеше у сепарационој јединици, а то су:

1. раздвајање дејством силе (гравитационе, центрифугалне, електростатичке или магнетне),
2. раздвајање мембраном (заснива се на разликама у пропустљивости мембране),
3. раздвајање стварањем нове фазе (на пример, дестилацијом, када настаје пара различитог састава од полазне течности),
4. раздвајање додавањем нове фазе (екстракција),
5. раздвајање чврстом фазом (при чему се компоненте раздвајају према разликама у адсорпцији на чврстој фази).

У неким случајевима сепарациони агенс тешко је сврстати само у једну од ових пет група. То је случај, на пример, са неким мембранама код којих је пролаз честица условљен истовремено разликом притисака са обе стране мембране и адсорпцијом на њу. Зато иако су одељци ове скрипте направљени по поменутој подели, не треба ту

---

поделу строго схватити. Из истог разлога подела на физичке и хемијске технике раздвајања овде није ни поменута.

У којој мери ће раздвајање бити постигнуто зависи од карактеристика компоненти смеше, као што су молска маса, диполни моменат, наелектрисање, коефицијент дифузије, напон паре и други, као и од начина рада и конструкције сепарационе јединице. Ако посматрамо  $i$ -ту компоненту при једном кораку раздвајања, однос концентрација на врху сепарационе јединице и на улазу у њу:

$$\alpha_i = c_{i,1} / c_{i,0} \quad (1)$$

зове се **подеона фракција** за компоненту  $i$ . Количник концентрација на врху и на дну сепарационе јединице:

$$\beta_i = c_{i,1} / c_{i,2} \quad (2)$$

зове се **подеони однос** за компоненту  $i$ .

Могућност да се при једном сепарационом кораку изврши раздвајање две компоненте полазне смеше (на пример,  $i$  и  $j$ ) квантитативно се изражава **сепарационим фактором**, који је дефинисан као количник подеоних односа компоненти  $i$  и  $j$ :

$$Z_{ij} = \beta_i / \beta_j = (c_{i,1} / c_{i,2}) / (c_{j,1} / c_{j,2}) \quad (3)$$

при чему се редослед компоненти  $i$  и  $j$  бира тако да сепарациони фактор буде већи од 1.

Често један сепарациони корак није довољан да се постигне жељени степен раздвајања. Уобичајени поступак у том случају је да се сепарационе јединице редно везују, тако да један или више производа који излазе из претходне, буду улазна смеша за наредну сепарациону јединицу. Ова техника зове се **каскадирање**, а одговарајући уређаји зову се **каскаде**. Поред многих типова каскада најзаступљеније су проста каскада (у којој се процесуира само производ са врха, а онај са дна се одбацује) и противструјна каскада (у којој се обогаћени ток неке јединице доводи као напајање наредној, а осиромашени ток са наредне напаја претходну). Проток материје низ каскаду, тј. од виших ка нижим сепарационим степенима зове се **рефлукс**. Шеме ових каскада приказане су на слици 1.б и 1.в, где је рефлукс приказан на слици 1.в испрекиданом линијом.

Поред оваквих каскада, постоје и каскаде код којих није могуће физички опазити појединачне подове, јер су они спојени у непрекидну каскаду у виду цеви или колоне. Важна карактеристика оваквих сепарационих колона је **број теоријских подова**; то је број узастопних појединачних сепарационих корака којима би се теоријски постигао исти степен раздвајања као и са колоном. **Висина теоријског пода** је количник висине сепарационе колоне  $L$  и броја теоријских подова  $N_i$ :

$$H = L / N_t \quad (4)$$

У пракси је примећено да колоне које имају одређени број теоријских подова производе углавном лошије раздвајање од теоријски очекиваног, што зависи од радних услова. **Број практичних подова**  $N_p$ , је број узастопних појединачних раздвајања којима се у пракси постиже исти степен раздвајања као што би се теоријски постигло са  $N_t$ . **Ефикасност колоне** дефинисана је као однос:

$$E = N_t / N_p \quad (5)$$

обично је мања од 1 и утврђено је да је она сложена функција многих параметара као што су брзине кретања смеше кроз колону и састава парне и течне фазе.

Ако се две сепарационе јединице које раде на различитом принципу редно вежу, добијају се **хибридни** системи за раздвајање. Пример таквог система је хибридни систем за раздвајање етанола и воде; у првом кораку се дестилацијом добија смеша од 96% етанола (азеотропска смеша), а у другом кораку се остатак воде укљања помоћу селективне мембране.

## 2. Раздвајање дејством силе

Раздвајање дејством силе примењује се углавном за раздвајање дисперзних система, код којих је једна фаза диспергована у другој. У зависности од величине диспергованих честица разликујемо колоидне растворе (димензије диспергованих честица су од 1 до 100 nm) и грубо дисперзне системе (димензије су преко 100 nm). Врсте дисперзних система су приказане у табели 1.

Табела 1. Врсте дисперзних система.

дисперзија	назив дисперзије	пример
гас у гасу	/	/
гас у течности	пена	шлаг
гас у чврстом	чврста пена	сунђер
течност у гасу	аеросол	магла
течност у течности	емулзија	млеко
течност у чврстом	гел	мармелада
чврсто у гасу	чврсти аеросол	дим
чврсто у течности	сол	фарба
чврсто у чврстом	чврсти сол	бисер

Конструкција сепарационих јединица зависи од димензија честица, вискозности течности и гаса, као и од густине дисперговане фазе и фазе у којој се диспергована фаза налази. Способност разних врста механичких сепаратора да елиминишу ситне честице из полазне дисперзије приказана је грубо у табели 2.

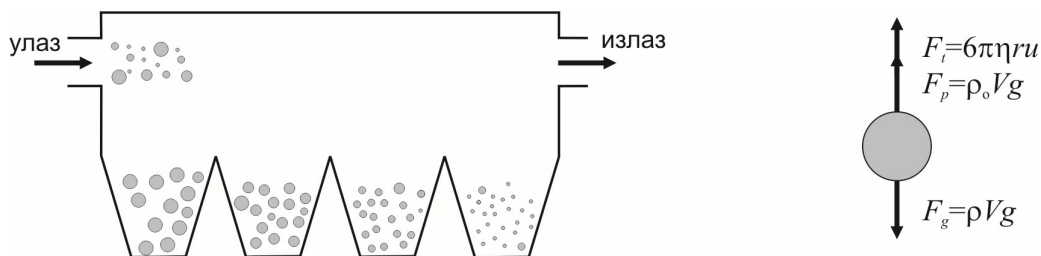
Табела 2. Карактеристике сепаратора.

сепаратор	уклања честице до
ултрацентрифуге	неколико nm
електрични преципитатори	неколико nm
центрифуге	50 nm
филтери	неколико $\mu\text{m}$
циклони	$>10 \mu\text{m}$
гравитациони таложници	50 $\mu\text{m}$

## 2.1. Гравитационо таложење

Најједноставније справе за раздвајање чврсто-гасних, чврсто-течних и течностечних дисперзија су **гравитациони таложници (преципитатори)**. Флуид се проводи кроз контејнер као на слици 2. Честице се (под условом да им је густина већа него густина флуида) таложе на дну контејнера. Погодном конструкцијом контејнера и одабиром брзине струјања флуида постиже се одређени степен пречишћавања дисперзне фазе, који се изражава као проценат исталожених честица одређене величине (на пример, исталожено је 99% честица пречника 60  $\mu\text{m}$ ). Контејнер може бити подељен на неколико делова и тада делује као веома груб класер. У разним деловима контејнера се сакупљају честице различитих димензија, али уз доста преклапања.

Чврсте колоидне честице дисперговане у течној фази ефикасније се таложе ако се подвргну поступку коагулације помоћу електролита. Течно-течни гравитациони таложници примењују се за раздвајање уља од воде и код њих је потребно да прође довољно времена да се капљице дисперговане фазе спонтано раздвоје од друге фазе.



Слика 2. Гравитациони таложник и равнотежа сила за сферну честицу која пада константном брзином  $u$  кроз флуид.

Сепарациони агенс у овом случају је гравитациона сила. Наспрам ње делује сила потиска. Сила трења делује у смеру супротном од смера кретања честице и за сферне честице једнака је  $F_t = 6\pi\eta r u$ , где је  $\eta$  коефицијент вискозности околне средине,  $r$  је полупречник честице,  $u$  је њена брзина (Стоксов закон). За сферну честицу густине  $\rho$  која пада кроз флуид густине  $\rho_0$ , брзина таложења честице из услова равнотеже поменутих сила биће једнака (слика 2):

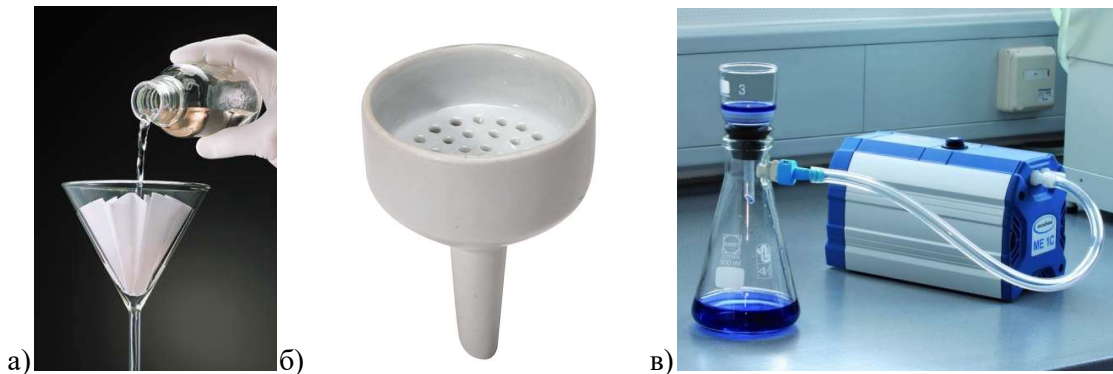
$$u = 2r^2g(\rho - \rho_0) / 9\eta \quad (6)$$

где је  $g$  гравитационо убрзање Земљине силе теже.

## 2.2. Филтрација

**Филтрација** је поступак провођења дисперзије кроз филтер. **Филтер** је материјал који има поре одређених димензија тако да кроз њих не могу да прођу веће честице, док флуид и честице мање од пора могу да пролазе. Да би се филтрација обављала неопходно је да постоји разлика притисака са обе стране филтера која узрокује проток (силу протицања). Проток и филтер су сепарациони агенси у филтрацији. Филтрацијом се могу из дисперзије уклонити честице величине од неколико  $\mu\text{m}$ .

Филтери делују као механичко сито. Могу бити направљени у виду порозних површина (површински филтри) или у виду веће запремине порозног материјала кроз који се дисперзија пропушта (дубински филтри).



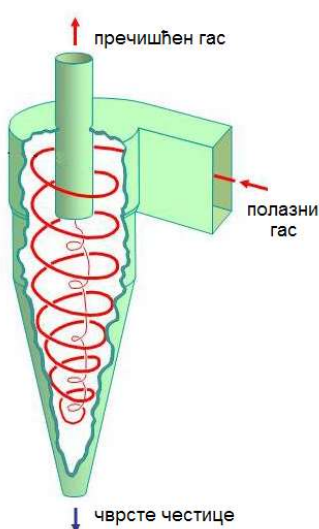
Слика 3. а) Филтрација у обичном левку, б) Бихнеров левак, в) вакуум филтрација гучем.

Филтери се праве од целулозе (филтер папир), синтерованог стакла и других материјала. Када се за филтрацију користи филтер папир он се поставља у погодан левак. Најчешћи левкови за филтрацију поред обичног су Бихнеров и Хиршов левак. По величини пора и дебљини папира филтер папири су разврстани у велики број разреда. Гучеви су посуде за филтрацију које имају при дну плочицу од синтерованог стакла. Према величини пора синерована стакла разврстана су у више разреда (на пример 00, 0, 1, 2, 3 и 4) при чему најмање поре имају стакла са ознаком 4, димензија од  $10 \mu\text{m}$  која служе за аналитичку филтрацију. Да би се филтрација убрзала често се са друге стране филтера прави подпритисак помоћу вакуум пумпе и индиректно преко гуч-боце у поставци као на слици 3.в. Филтрација вакуумом је погодна и за брзо сушење талога од раствора, што је веома практично ако је талог предмет даљег аналитичког рада.

Када се филтрација обавља у оквиру неког таложног аналитичког поступка (какви су гравиметријски поступци) потребно је водити рачуна о томе да се пре филтрације изврши квантитативно таложење одређене супстанције, да честице талоба имају што веће димензије и да талог буде што чистији.

Ако дисперзија која се филтрира има велики удео чврстих честица, постоји већа шанса да ће поре филтера временом бити запушене и тиме да ће филтрација постати успорена. За такве филтрације користе се посебни уређаји у којима се са филтера скида накупљен талог и врши се његово испирање.

### 2.3. Вртложно раздвајање



У случају када су чврсте или течне честице дисперговане у гасу или течности, ефикасан и јефтин метод за раздвајање је **вртложна** (или **циклонска**) сепарација. Вртложна струја флуида успоставља се у цилиндричном или конусном контејнеру званом **циклон**, тако да се креће спирално од врха ка све ужем дну, а затим се исправља и излази кроз отвор на врху контејнера, слика 4. На дисперговане честице масе  $m$ , које се крећу брзином  $v$  по кривини полупречника  $R$ , делује јака центрифугална сила:

$$F = mv^2 / R \quad (7)$$

Слика 4. Вртложна сепарација.

која их одводи на зидове циклона одакле падају ка његовом дну вучени силом гравитације и елиминишу се из полазне смеше. Сужени део циклона служи да одвоји мање честице. Ефикасност вртложног раздвајања, као и таложног, сразмерна је величини честица и њиховој густини. Вртложна сепарација сматра се довољно ефикасном за елиминацију честица величине изнад 10  $\mu\text{m}$ .

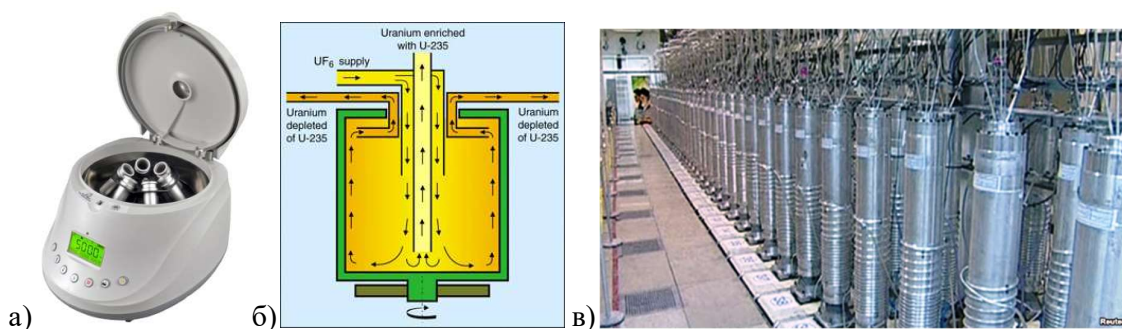
### 2.4. Центрифугирање

**Центрифугирање** је врло ефикасан начин да су убрзају процеси таложења и филтрације чврсто-течних дисперзија који су дуготрајни ако су честице мале, или су мале разлике у густинама  $\rho$  и  $\rho_0$ , као и уколико су високе вредности вискозности  $\eta$ . Полазни раствор се сипа у кивету која се обрће око фиксне осе електромотором у уређају који се зове **центрифуга**, угаоним брзинама које достижу и десетине хиљада обртаја у минуто. Аналогно гравитационом таложењу брзина таложења при центрифугирању одређена је једначином:

$$u = 2r^2 g_c (\rho - \rho_0) / 9\eta \quad (8)$$



где је  $g_c$  центрифугално убрзање, које од гравитационог убрзања може бити много пута веће. **Ултрацентрифуге** су центрифуге у којима се могу постићи вредности центрифугалног убрзања од 100.000g и веће. У ултрацентрифугама могуће је вршити таложење макро-молекула по величини. Већи молекули ће се таложити при мањем броју обртаја, а затим се повећањем броја обртаја таложу мањи молекули. Ова техника позната је као **фракционо центрифугирање**. У том случају центрифуге су опремљене уређајима за оптичку детекцију помоћу којих се прати брзина таложења одређене молекулске врсте. На тај начин добија се расподела честица по величинама у полазном раствору. Осим за раздвајање чврсто-течних дисперзија центрифуге се користе и за течно-течне дисперзије. У нуклеарној индустрији стандардно се користе гасне центрифуге за раздвајање гасова  $^{235}\text{UF}_6$  и  $^{238}\text{UF}_6$  при изотопском обогаћивању уранијума. Притом, тежи молекули  $^{238}\text{UF}_6$  сакупљају се на периферији обртног цилиндра, а лакши  $^{235}\text{UF}_6$  у његовој унутрашњости. Због малог сепарационог фактора, цилиндри се везују у велике каскаде, слика 5.в.



Слика 5. а) Лабораторијска центрифуга, б) гасна центрифуга, в) каскада гасних центрифуга за обогаћивање уранијума.

## 2.5. Друге технике раздвајања дејством силе

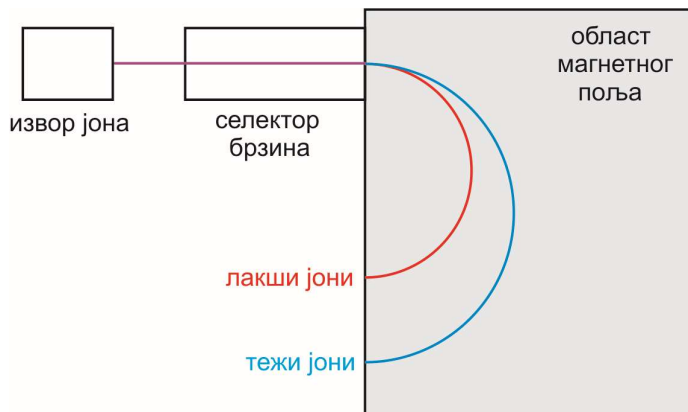
**Електростатички преципитатори** елиминишу субмикронске честице из гаса, а раде на принципу раздвајања у електростатичком пољу. Гас који желимо да пречистимо струји између две равне паралелне електроде. На њих се доводи висок једносмерни напон, довољан да би се гас међу њима јонизовао. Настали јони и електрони наелектрисавају нечистоће у гасу, након чега оне бивају депоноване на електроде.

Још један пример раздвајања дејством силе је раздвајање магнетном силом. Уколико се смеша преведе у гас, а затим се њени молекули јонизују, могу се раздвојити ако имају различиту масу дејством **магнетног поља**. Сепарациони агенс у овом случају је Лоренцова сила:

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (9)$$

при чему је  $q$  наелектрисање,  $v$  брзина,  $B$  магнетна индукција. Притом је неопходно да се јони крећу слободно то јест у вакууму, како њихова путања не би била ометана сударима са молекулима гаса. Дејство силе је највеће када су вектори брзине и магнетне индукције међусобно нормални. У том случају путања честице је кружница, са полупречником који се може израчунати изједначавањем Лоренцове силе и центрифугалне силе:

$$R = mv / qB \quad (10)$$



Слика 6. Раздвајање позитивних јона различите масе у магнетном пољу. Вектор магнетне индукције је нормалан на раван цртежа, смер је ка посматрачу.

Ако се сноп честица истог наелектрисања и исте брзине, а различите масе уведе у магнетно поље, оно ће извршити просторно раздвајање снопа у виду кружница чији је полупречник сразмеран маси честице. Ово је уједно и радни принцип секторских масених спектрометара. Иако је у једном кораку постигнуто потпуно раздвајање принос је сувише мали да би се ова техника користила за раздвајање већих количина смеша<sup>1</sup>. Раздвајање у магнетном пољу користи се углавном у аналитичке сврхе.

### 3. Раздвајање мембраном

Приликом раздвајања мембраном полазна смеша се пропушта кроз селективно пропустљиву баријеру (мембрану) при чему неке компоненте пролазе брже кроз њу, а неке спорије. Од класичне филтрације, код које се крупне чврсте честице механички одвајају од течне или гасовите фазе, раздвајање мембраном разликује се по томе што у себе укључује и механизме адсорпције на мембрану и сложених процеса транспорта кроз њу који нису сасвим разјашњени.

**Ретентат** је део смеше који није прошао кроз мембрану, а **пермеат** онај њен део који је прошао. Мембране су најчешће танки слојеви природних (на пример целулоза) или синтетичких полимера (полистирен, поликарбонат), али могу бити и од керамике или метала. Да би њихова селективност била непроменљива оне морају бити отпорне на пуцање и растварање у контакту са компонентама смеше.

<sup>1</sup> За раздвајање једног грама уранијума овом техником потребно је да један спектрометар ради више хиљада година.

---

Мембране могу бити макропорозне, микропорозне и густе. Селективна пропустљивост постоји само код микропорозних и густих мембрана, док се макропорозне користе само као њихова потпора. **Густе** мембране су оне код којих су поре пречника само неколико ангстрема, па да би компонента прошла кроз њих неопходно је да се прво раствори у мембрани, а затим да дифундује кроз њу између сегмената макромолекулских ланаца. Доминантна погонска сила код густих мембрана је *разлика у концентрацијама* компоненти са две стране мембране (дифузија). Ако су молекули неке компоненте мањи од пора мембране, онда је њихов флуks кроз мембрану  $J$ , према првом Фиковом закону сразмеран дифузионом коефицијенту  $D$  и разлици концентрација са обе стране мембране  $dc$ , а обрнутосразмеран дебелини мембране,  $dx$ :

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (11)$$

Пролаз кроз овакве мембране је спор, али у неким случајевима врло селективан. **Микропорозне** мембране имају веће поре, а према њиховој величини разликујемо три типа филтрације:

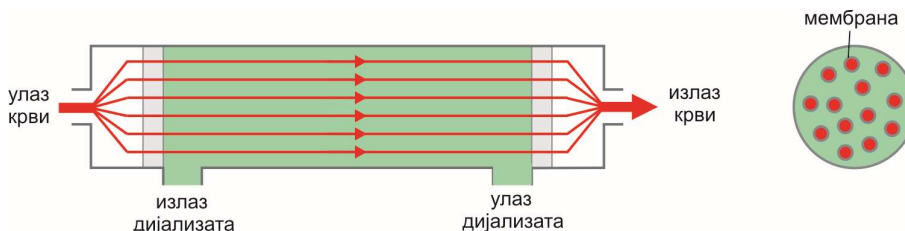
- **Микрофилтрација** се обавља мембранама чије су поре пречника од 200 до  $10^5$  Å, што је довољно за филтрирање бактерија и гљивица, тј. за добијање суспензија без ћелија.
- **Ультрафилтрација** се обавља мембранама чије су поре пречника од 10 до 200 Å, што се користи за раздвајање лаквих од тешких молекула (на пример ензима од вируса).
- **Нанофилтрација** се обавља мембранама чије су поре пречника од 1 до 10 Å, и употребљавају се у осмози и реверзној осмози.

Микропорозне мембране омогућавају бржи проток од густих, али је селективност лошија, осим у случајевима када се раздвајају молекули мањи од пора од молекула већих од пора. Тада је раздвајање скоро потпуно. Доминантна погонска сила код микропорозних мембрана је *разлика у притисцима* са две стране мембране (проток).

### 3.1. Дијализа

**Дијализа** је поступак раздвајања колоидних молекула од малих молекула помоћу микропорозне мембране. Мембрана је пропустљива за молекуле растварача и за мале молекуле раствора, док колоидне молекуле практично не пропушта због њихове величине и дифузионих својстава. Међу најважнијим применама дијализе је хемодијализа – поступак у коме се крв пречишћава од нежељених производа метаболизма (уреа, креатина, фосфата, хлорида) у вештачким бубрезима. Поступак се састоји у провођењу крви кроз мноштво цевастих мембрана кроз које све штетне супстанције могу да прођу, док се крвне ћелије и протеини задржавају у крви. Да би се спречио губитак корисних молекула у крви који такође могу да прођу кроз мембрану

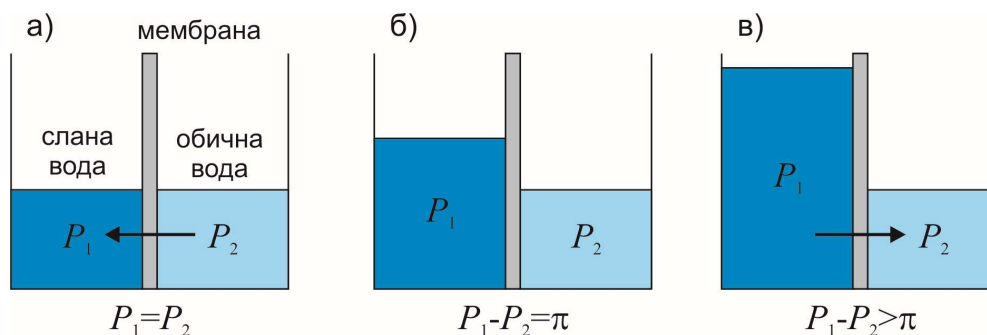
(електролити, шећери), раствор са друге стране мембране (дијализат) припрема се тако да садржи све корисне молекуле у физиолошкој концентрацији. У поступку хемодијализе он циркулише у смеру супротном од смера протицања крви и односи са собом штетне материје, слика 7. Многе варијанте дијализе у којима је дифузија јона кроз мембрану потпомогнута присуством електростатичког поља познате су под називом **електродијализа**.



Слика 7. Вештачки бубрег, уздужни и попречни пресек.

### 3.2. Реверзна осмоза

**Осмоза** је процес проласка молекула растварача кроз полупропустљиву мембрану у област у којој је концентрација раствора већа. Осмоза се догађа док се не изједначе хемијски потенцијали растварача са обе стране мембране. Процес осмозе шематски је приказан на слици 8 на примеру слане и обичне воде. Ако је полазна ситуација као на слици 8.а, при процесу осмозе вода ће из десног одељка прелазити у леви док се не успостави равнотежа, као на слици 8.б. Тада је хидростатички притисак који делује на мембрану са стране сланог раствора довољан да заустави даљи прилив молекула растварача (који се назива осмотски притисак,  $\pi$ ).



Слика 8. Осмоза и реверзна осмоза: а) почетно стање, б) равнотежа, в) реверзна осмоза. Стрелица показује смер протицања растварача.

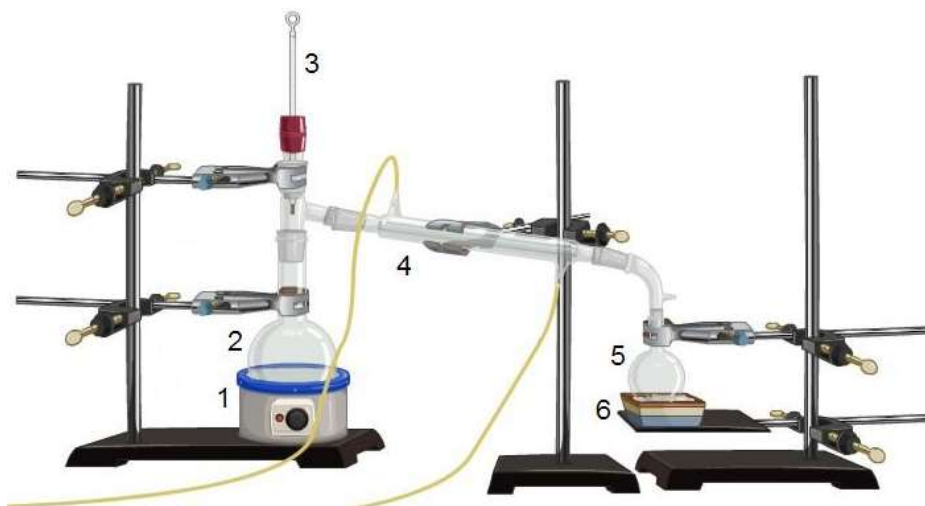
Уколико при таквом стању равнотеже додамо још слане воде у леви одељак и тиме надвладамо осмотски притисак (слика 8.в) молекули воде ће из њега да пролазе кроз мембрану у десни одељак. То је **реверзна осмоза**. Реверзна осмоза користи се врло ефикасно за добијање чисте воде из морске и отпадне воде. У ту сврху користе се густе мембране, које су непропусне чак и за јоне растворених соли (наравно и за органске молекуле, колоиде и бактерије). Што је надпритисак на слани раствор већи,

већи је и принос чисте воде, због чега се овај надпритисак у индустријским условима одржава у опсегу од 40 до 80 бара при чему се пречисти од 70 до 90 % слане воде.

Поред поменутих техника раздвајања мембране се користе и за раздвајање гасних смеша, на пример азота и кисеоника из ваздуха. Њима су у току израде прве атомске бомбе раздвајани гасови  $^{235}\text{UF}_6$  и  $^{238}\text{UF}_6$  у циљу обогаћивања уранијума према изотопском ефекту, али са сепарационим фактором од само 1,0043 који је подразумевао мноштво узастопних сепарационих корака.

#### 4. Раздвајање стварањем нове фазе - дестилација

**Дестилација** је поступак раздвајања компоненти смеше двеју или више мешљивих течности на основу разлика у њиховим тачкама кључања. При загревању смеше компонента која има већи напон паре (тј. нижу тачку кључања) више ће испаравати, тако да ће течна фаза постајати све богатија теже испарљивом компонентом. Парна фаза ће постајати богатија лакше испарљивом компонентом. Ако се пара ове смеше кондензује добићемо нову смешу која садржи више лакше испарљиве компоненте. Апаратура за овакву **просту** (или једностепену) дестилацију приказана је на слици 9. и представља унапређену конструкцију реторте која је првобитно коришћена за исту сврху од давнина.



Слика 9. Апаратура за дестилацију: 1) грејно купатило, 2) дестилациони балон, 3) термометар, 4) кондензатор са воденим хлађењем, 5) прихватни балон, 6) кадица са ледом.

Просте дестилације могу да се обављају узастопно по принципу просте каскаде (дестилат из прихватног балона се пренесе у нови дестилациони балон и поступак се понавља) чиме се добија кондензат који је све богатији испарљивијом компонентом.

Уколико је течна смеша идеална за све њене компоненте важиће **Раулов закон**: напон паре сваке компоненте на датој температури једнак је производу напона паре чисте компоненте  $p_i^o$  (на тој истој температури) и њеног молског удела у течности  $x_i$ :

$$p_i = x_i p_i^o. \quad (12)$$

За пару смеше важиће да је њен укупни притисак једнак збиру напона пара свих компоненти. За двокомпонентни раствор укупан притисак биће линеарна функција састава течне фазе:

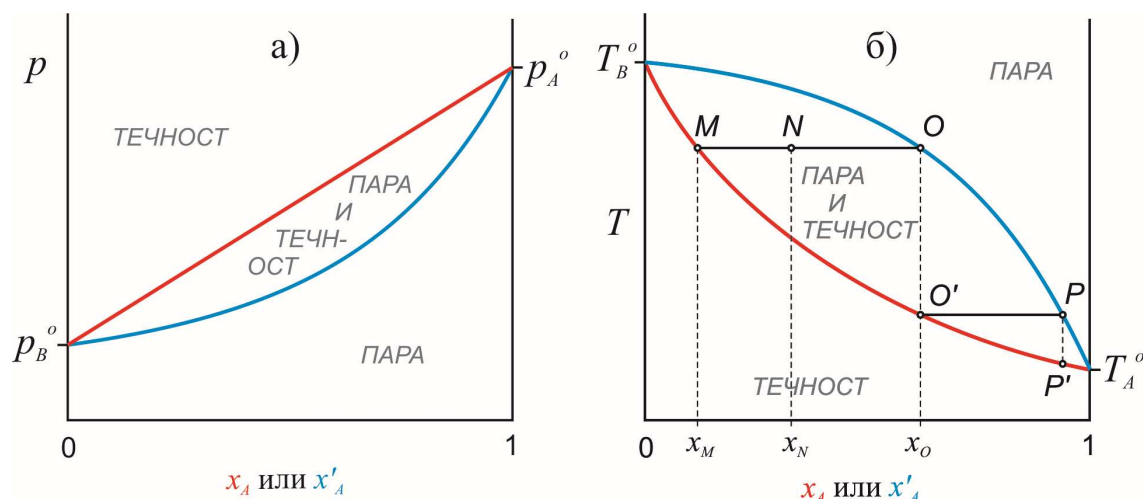
$$p = x_A p_A^o + x_B p_B^o = x_A (p_A^o - p_B^o) + p_B^o. \quad (13)$$

Имајући на уму да је  $p_i = x_i' p$ , где је са  $x_i'$  означен молски удео  $i$ -те компоненте у пари, може се укупан притисак изразити као функција састава парне фазе. Израз за укупан притисак тада гласи:

$$p = \frac{p_A^o p_B^o}{x_A' (p_B^o - p_A^o) + p_A^o} \quad (14)$$

и за разлику од (13) може се уочити да укупан притисак није линеарна функција састава парне фазе.

Зависност укупног притиска од састава и течне и парне фазе (фазни дијаграм) за неки двокомпонентни идеални систем на константној температури приказана је на слици 10.а. Горња крива приказује зависност притиска од састава течне фазе, док доња показује зависност притиска од састава парне фазе. У области између ових линија имамо присутну и течну и парну фазу.



Слика 10. а) Зависност напона пара идеалног раствора од састава течне (црвена линија) и парне (плава линија) фазе на константној температури, б) зависност температуре кључања идеалног раствора од састава течне (црвена линија) и парне (плава линија) фазе на константном притиску и илустрација правила полуге (видети текст).

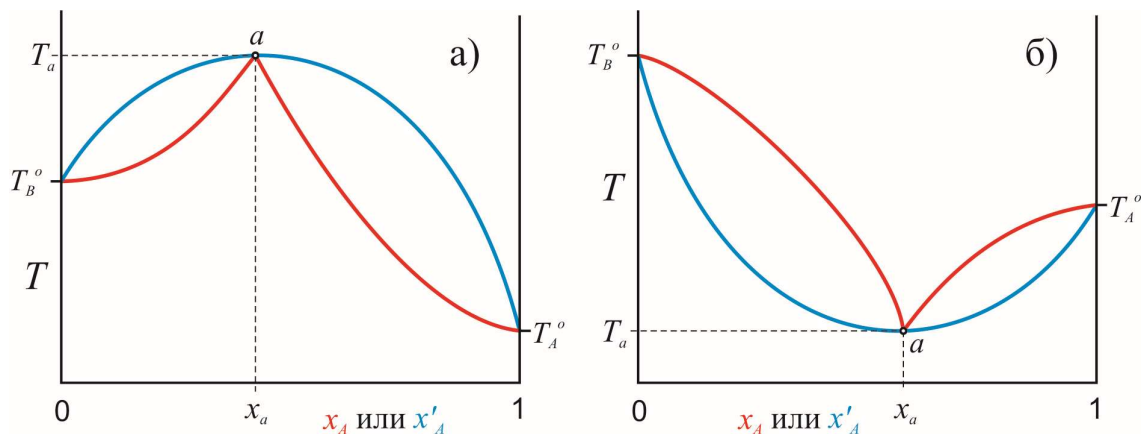
Уколико равнотежу идеалног течног раствора и његове паре посматрамо у условима константног притиска, онда ће фазни дијаграм изгледати као на слици 10.б. Доња крива приказује зависност температуре кључања од састава течне фазе, док горња показује зависност температуре кључања од састава парне фазе. Криве се протежу између тачки кључања чистих компоненти,  $T_A^o$  и  $T_B^o$ . Аналитички облици ових линија не могу се егзактно извести, чак ни у случају идеалних раствора. Пар тачака које леже на истој изотерми ( $M$  и  $O$  на слици 10.б) одређују саставе течне и парне фазе које су у равнотежи на посматраној температури, тј. при кључању течности састава  $x_M$  настала пара имаће састав  $x_O$ .

Са ових фазних дијаграма може се **правилом полуге** одредити састав присутних фаза и њихова релативна количина у систему. Ако су, на пример, укупан састав система (дакле и течне и парне фазе заједно) и температура одређени тачком  $N$ , састави понаособ течне и парне фазе који су у равнотежи добијају се повлачењем изотерме кроз тачку  $N$  до граница фазних области. Пресеци изотерме са њима одређују тачке  $M$  и  $O$ , чије апсцисе су састави течне ( $x_M$ ) и парне ( $x_O$ ) фазе, редом. Количина парне фазе сразмерна је дужини дужи  $MN$ , а количина течне фазе сразмерна је дужини дужи  $NO$ , односно важи:

$$\frac{\text{количина парне фазе састава } x_O}{\text{количина течне фазе састава } x_M} = \frac{MN}{NO}$$

Ако пару састава  $O$  кондензујемо, добићемо течност истог састава. То стање је на дијаграму на слици 10.б приказано тачком  $O'$ . Уколико приступимо дестилацији тог кондензата, добијена пара имаће састав одређен тачком  $P$ . У даљем поступку дестилације кондензат од  $P$  одговарао би тачки  $P'$  на дијаграму. Процес узастопних простих дестилација на дијаграму  $T(x)$  одговара степеничастој линији  $M-O-O'-P-P'$ , и може се закључити да би његов крајњи исход био добијање чисте испарљивије компоненте. Са друге стране, почетна течна смеша одређена тачком  $M$  све више се током дестиловања сиромаши испарљивијом компонентом и тачка кључања јој расте (систем се креће од тачке  $M$  навише по црвеној линији на дијаграму) што води ка добијању чисте теже испарљиве компоненте.

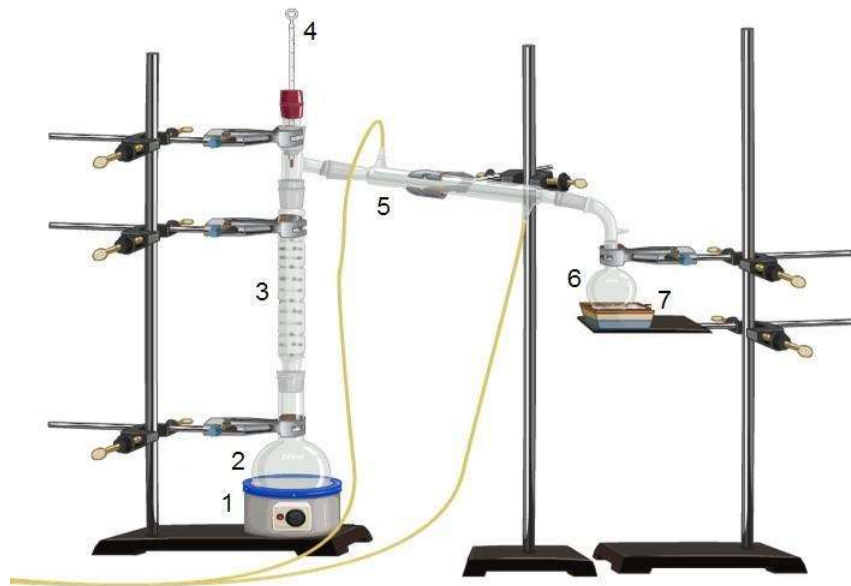
Ако двокомпонентни раствор није идеалан, тј. међумолекулске силе нису исте међу свим молекулима, онда фазни дијаграм  $T(x)$  изгледа као на слици 11, у зависности да ли је одступање од идеалности негативно или позитивно. Систем тада образује азеотропску смешу означену тачком  $a$  на дијаграмима, у којој су састави течности и паре са којом је она у равнотежи једнаки. Зато азеотропску смешу не можемо раздвојити дестилацијом. Дестиловањем оваквих система можемо добити само једну чисту компоненту и азеотропску смешу.



Слика 11. Фазни дијаграми са азеотропском тачком за системе са:  
а) негативним и б) позитивним одступањем од идеалности.

#### 4.1. Фракциона дестилација

У пракси се уместо низа појединачних дестилација обично користи фракциона дестилација. **Фракциона дестилација** (или **ректификација**) је поступак у коме се пара из дестилационог балона упућује на вертикалну колону (звану колону за фракциону дестилацију) која је конструисана тако да има мноштво препрека на којима се пара кондензује (каже се да је колона *пакована*, тј. да јој је циљано повећана површина преко које пара треба да прође).



Слика 12. Апаратура за фракциону дестилацију: 1) грејно купатило, 2) дестилациони балон, 3) колона за фракциону дестилацију, 4) термометар, 5) кондензатор са воденим хлађењем, 6) прихватни балон, 7) кадица са ледом.

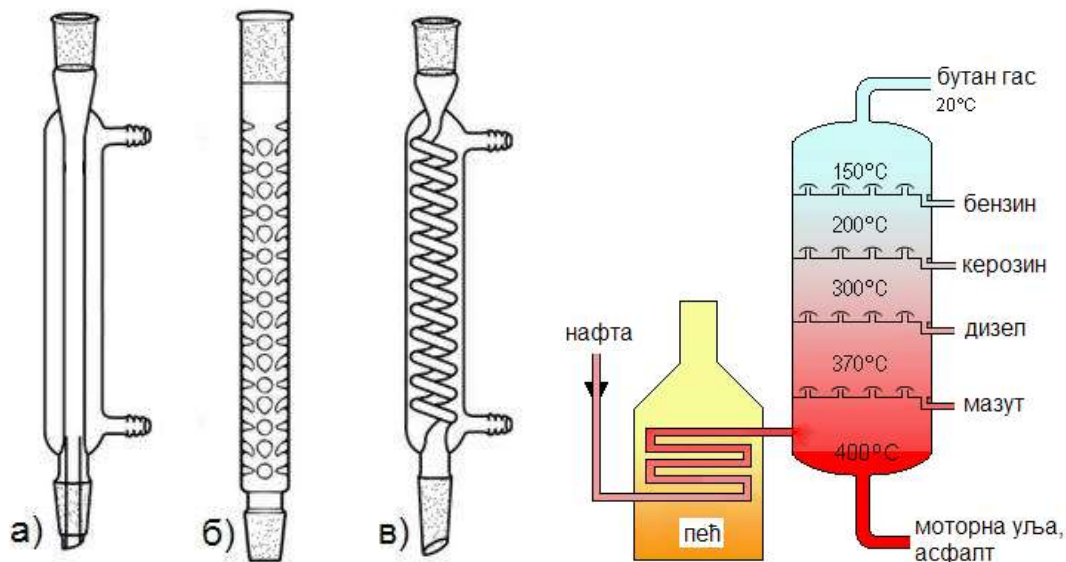
Колона притом има градијент температуре који се спонтано формира, јер температура опада од топлог балона ка хладнијем горњем крају. Зато се у тој колони



континуално дешавају кондензације и испаравања, при чему су састави кондензата и паре одређени температуром дела колоне у коме се они образују. Идући ка врху колоне пара се константно обогаћује лакше испарљивом компонентом, док се кондензат слива ка дестилационом балону у област више температуре где одмах подлеже поновном кључању и сиромашењу лакше испарљивом компонентом. На врху фракционе колоне пара улази у кондензатор. Ту се кондензује, а кондензат се слива у прихватни балон (слика 12). Оваква поставка омогућава да се компоненте много боље раздвоје него што је то случај код просте дестилације.

Уколико нека идеална смеша има више компоненти које се довољно разликују у тачкама кључања, онда ће при фракционој дестилацији најиспарљивија компонента прва пристизати у кондензатор. За то време ће термометар показивати њену тачку кључања. Када сва та компонента изађе из фракционе колоне термометар ће почети да показује пораст температуре, а у кондензатор ће почети да пристиже друга компонента са вишом тачком кључања. То је тренутак када треба поставити нови прихватни балон уколико желимо да раздвојимо другу компоненту од прве.

У зависности од тога како је изведено паковање постоје различите колоне за фракциону дестилацију (у лабораторији су познате и као **рефлукс-кондензатори**). Једна од често коришћених је Вигреова колона (слика 13.б), код које је површина преко које пара треба да пређе увећана изливањем многих стаклених зубаца унутар колоне. Код Гремове колоне пара се креће навише кроз спирално увијену цев хлађену водом. За исту сврху може да послужи и стаклена цев густо испуњена стакленим перлама, комадићима метала или керамике.



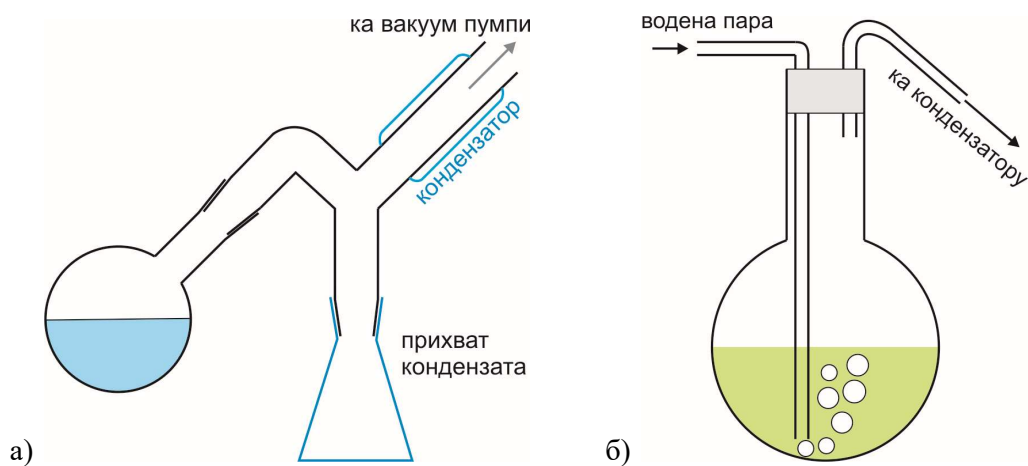
Слика 13. Лево: врсте лабораторијских фракционих колоне: а) Либигова, б) Вигреова и в) Гремова. Десно: индустријска фракциона колоне за дестилацију нафте.

Као и друге сепарационе колоне и колону за фракциону дестилацију карактерише број теоријских подова. То је онај број узастопних простих дестилација

које би требало извршити да би се добила смеша истог састава као и она која се добија помоћу фракционе колоне. Што је број теоријских подова већи, колона је ефикаснија за раздвајање. **Висина теоријског пода** је количник висине колоне и броја теоријских подова и представља висину хипотетичке области у колони у којој су пара и течност у равнотежи<sup>2</sup>. Фракционе колоне по сличном принципу конструисане су и за многе индустријске сврхе. Оне имају спратове на којима се при одређеној температури сакупља дестилат жељеног састава. Пара са сваког спрата може да пролази на више спратове, а вишак кондензата се слива на ниже спратове. На слици 13. десно приказана је шема индустријске колоне са спратовима на којима се сакупљају разни карактеристични производи дестилације нафте.

#### 4.2. Дестилација под сниженим притиском

**Дестилација под сниженим притиском** је дестилација при којој се у дестилационом балону одржава притисак нижи од атмосферског, помоћу вакуум пумпе (слика 14.а). Вакуум пумпа може бити обичан водени шпрк (обара притисак до 1000 Ра) или механичка пумпа (обара притисак испод 1 Ра). На nižем притиску тачке кључања течности су ниже од нормалних, тако да се на овај начин може ефикасније вршити дестилација компоненти са високим нормалним тачкама кључања, као и компоненти које се разлажу пре достизања нормалне тачке кључања (што је случај са многим ароматичним једињењима). Пара из дестилационог балона се кондензује и сакупља као што је раније објашњено. У лабораторијској пракси дестилација под сниженим притиском често се користи за фино уклањање растварача из узорака у уређајима познатим као ротациони упаривачи, док се у индустрији на овај начин добијају етарска уља.



Слика 14. а) Дестилација под сниженим притиском, б) дестилација воденом паром.

<sup>2</sup> Хипотетичке, јер због константног протока материје у колони равнотежа се стално нарушава.

---

### 4.3. Дестилација воденом паром

**Дестилација воденом паром** је поступак дестилације неке (са водом немешљиве) течности током кога се у дестилациони балон уводи вода или чешће водена пара, кроз цевчицу у поставци илустрованој на слици 14.б. У систему од две немешљиве течне компоненте под условом да се оне непрекидно мешају, укупни притисак изнад смеше биће једнак збиру напона паре чистих компоненти. На пример, за воду и за неку компоненту  $x$  биће:

$$p = p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} + p_x^{\circ} \quad (15)$$

Зато ће се кључање дешавати на температури нижој од тачке кључања обе компоненте. На тај начин, као и код дестилације под сниженим притиском (али са јефтинијом апаратуром) може се избећи термичко разлагање неких осетљивијих компоненти. Кондензат у прихватном балону често је двофазна течност (састављен је из воденог и органског слоја) која се може раздвојити декантовањем или помоћу левка за одвајање. Дестилација воденом паром такође се може обављати и под сниженим притиском, чиме се додатно обара радна температура у току дестилације.

Једноставним рачуном може се проценити масени однос воде и компоненте  $x$  у добијеном дестилату, ако се претпостави да је однос парцијалних притисака једнак односу броја молова у парној фази:

$$\frac{p_x^{\circ}}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ}} = \frac{n_x}{n_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{m_x M_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{H}_2\text{O}} M_x} \rightarrow \frac{m_x}{m_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{p_x^{\circ} M_x}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} M_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (16)$$

## 5. Раздвајање стварањем нове фазе - кристализација

Широко распрострањена техника раздвајања је кристализација – издвајање жељене компоненте у виду чврстих кристала. У овом одељку биће описани разни облици кристализације: кристализација из течних раствора, кристализација из растопа, сублимација и зонско топљење.

### 5.1. Кристализација из течних раствора

Кристализација из течних раствора може се постићи упаравањем растварача. То се може извести помоћу ротационих упаривача који раде на сниженом притиску, или једноставно загревањем у обичној лабораторијској чаши. На тај начин се и данас добијају многе неорганске соли, првенствено из водених раствора. На дну посуде из које је упаравањем одстрањен растварач, остају кристали компоненте. Кристали ће почети да се издвајају након што је у раствору прекорачен производ растворљивости

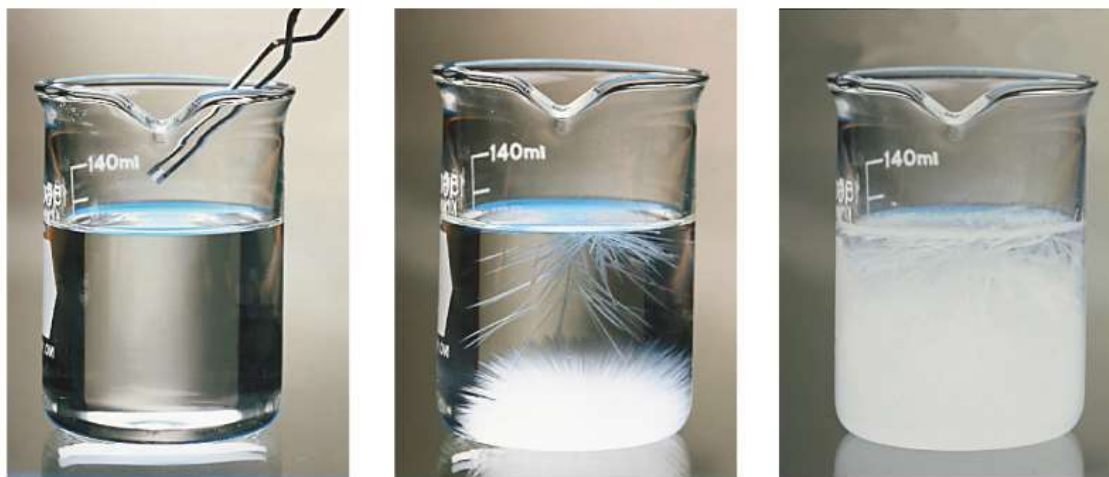
---

посматране компоненте при датом притиску и температури (када раствор постане презасићен).

Презасићеност раствора и издвајање кристала из њега може се постићи и постепеним хлађењем засићеног раствора, уколико за посматрану компоненту коју кристалишемо растворљивост опада са смањењем температуре. Управо то је случај са већином неорганских соли.

Осим упаравањем и хлађењем, кристали се у течном раствору могу добити извођењем хемијске реакције таложења<sup>3</sup>, након које се растварач уклања филтрацијом или центрифугирањем.

Облик и број добијених кристалних честица у раствору зависе од два процеса који се истовремено одигравају, а то су **нуклеација** (настанак) кристала и њихов **раст**. Нуклеација може бити примарна и секундарна. Примарна нуклеација је она при којој зачеци кристала настају стицајем случајних околности у току којих се јони и молекули распореде у кристалну решетку, при условима локалне презасићености раствора. За примарну нуклеацију развијен је теоријски модел, којим се може објаснити и кондензација презасићене паре. Секундарна нуклеација је она која је изазвана присуством неког активационог агенса у раствору, најчешће честицама прашине или већ постојећим кристалима који су унети у раствор (слика 15).



Слика 15. Секундарна нуклеација изазвана убацивањем кристала у раствор.

У условима у којима је нуклеација спора, а брзина раста велика, добија се мањи број крупних кристала. Чистоћа кристалног талога зависи од брзина нуклеације и раста. Брзи раст доводи до захвата нечистоћа у честице талога, док брза нуклеација имплицира да ће талог имати пуно ситних кристала и тиме да ће онечишћење услед адсорпције других компоненти из раствора на талогу бити веће. Када се талог остави да одстоји неко време у раствору може се постићи његово пречишћење услед

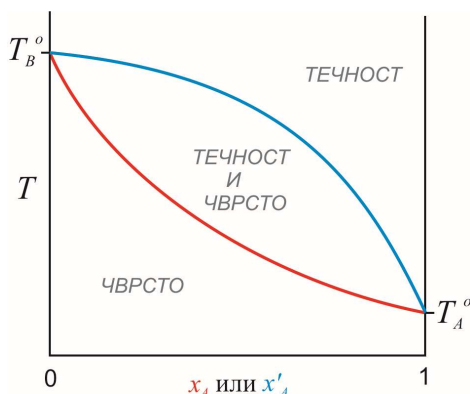
---

<sup>3</sup> О чему је детаљно било речи на курсу аналитичке хемије.

непрекидних уравнотежених процеса растварања и кристализације којима се постепено мења облик честица. Ово се зове **старење талога** или дигестија.

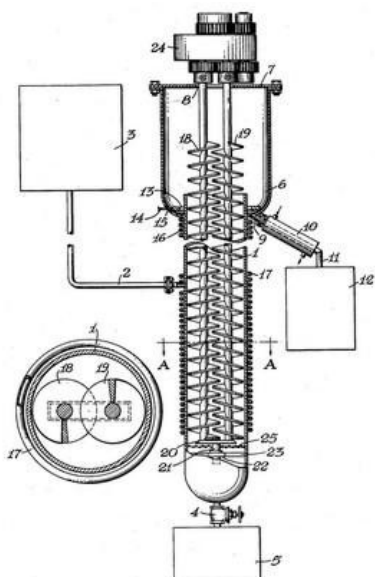
## 5.2. Кристализација из растопа

Хомогену течну смешу две компоненте које имају релативно блиске тачке мржњења називамо **растоп**. У зависности од тога да ли се атоми (или молекули) ових компоненти могу једни другима уграђивати у кристалну решетку или не, разликујемо **чврсте растворе** и **системе са еутектичком тачком**, редом.



Слика 16. Фазни дијаграм система који граде идеалне чврсте растворе:  $x_A$  – састав чврсте фазе,  $x'_A$  – састав течне фазе.

Фазни дијаграм система који граде идеалне чврсте растворе изгледа као на слици 16, и потпуно је аналоган фазном дијаграму за идеалне течне растворе приказаном на слици 10. Примери оваквих система су бакар-никл, нафталин-нафтол и други. Дијаграм је добијен доношењем тачке мржњења растопа од састава чврсте (црвена линија) и течне (плава линија) фазе. Тачка мржњења растопа увек је између тачки мржњења чистих компоненти. Хлађењем растопа одређеног састава добија се чврста фаза богатија компонентом која има вишу тачку мржњења, али у виду хомогеног чврстог раствора. У течном растопу концентрише се компонента са нижом тачком мржњења. Низом поновљених корака топљења и мржњења оваквих система, могу се обе компоненте добити у чистом стању. Уколико се ови кораци обављају континуално у колони, такав поступак се зове **фракциона кристализација** (аналогно фракционој дестилацији).

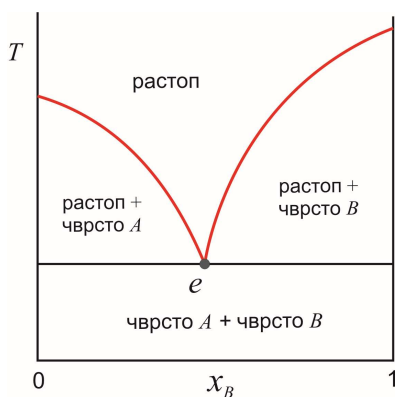


Колона за фракциону кристализацију приказана је на слици 17. Полазна смеша се у течном стању доводи у колону. Горњи део колоне одржава се на температури тачке мржњења теже топљиве компоненте, а доњи део на нешто нижој температури. Обртне спирале окрећу се тако да сакупљају кристале који су настали у доњем хладнијем делу колоне и носе их ка топлијем горњем делу. При том кретању, кристали се делимично топе, при чему растоп постаје све богатији лакше топљивом компонентом и слива се на доле (рефлукс). Кристали који остану на врху спирала су чиста теже топљива компонента.

Слика 17. Колона за фракциону кристализацију.

Уколико системи који граде чврсте растворе одступају од идеалности, фазни дијаграм аналоган је дијаграму за азеотропске смеше. У том случају само једна од компоненти се, зависно од састава полазног растопа, може добити у чистом стању.

Фазни дијаграм система са еутектичком тачком приказан је на слици 18. Дијаграм се експериментално добија праћењем застоја и прелома на кривама хлађења растопа различитих састава (термијском анализом). Овакви растопи имају тачке мржњења увек ниже од тачака мржњења чистих компоненти, а смеша најниже тачке мржњења зове се еутектичка смеша. Њена температура мржњења је еутектичка температура. У зависности од састава полазног растопа, хлађењем до еутектичке температуре се може добити само једна чиста компонента у чврстом стању.

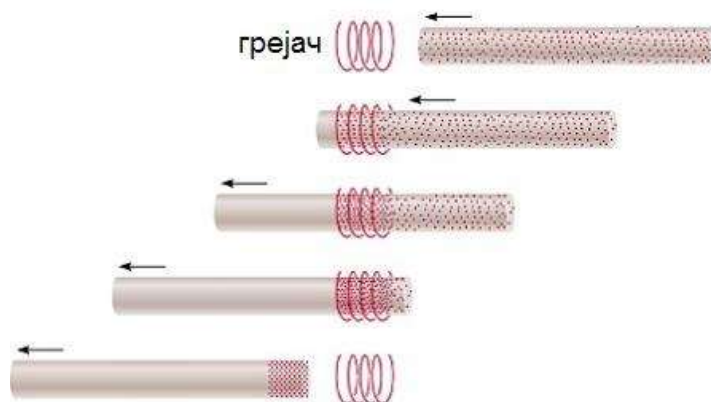


Слика 18. Дијаграм система са еутектичком тачком (тачка  $e$ ).

Испод еутектичке температуре издвајају се кристали чврсте фазе али они нису чисте компоненте ни чврст раствор, већ су двофазни чврст систем, што се може видети ако се посматрају под микроскопом (или се утврди рентгенском структурном анализом).

### 5.3. Зонско топљење

Зонско топљење је техника за пречишћавање чврстих материјала од нечистоћа. Техника је заснована на опажању да се нечистоће много више растварају у течној него у чврстој фази. Материјал који желимо да пречистимо припреми се да буде у облику штапића, а затим се на једном крају изложи јаком загревању и растопи се у уској зони помоћу грејача. Грејач се постепено помера ка другом крају штапића, вршећи топљење нове зоне материјала (слика 19).



Слика 19. Зонско топљење.

---

У овој растопљеној зони су сконцентрисане нечистоће из претходне зоне, која се сада хлади и рекристалише у виду изузетно чистих кристала (или монокристала). Другим речима нечистоће се сакупљају у растопу и путују са њим целом дужином штапића. Пошто грејач прође целом дужином штапића до другог краја, тај крај се одсече и одбаци јер су у њему сконцентрисане нечистоће из целог штапића.

Зонским топљењем врши се пречишћавање германијума и силицијума за потребе израде полупроводничких компоненти.

#### 5.4. Сублимација и десублимација

Сублимација је процес преласка компоненте из чврстог у гасовито стање, без образовања течне фазе. Супротан процес је десублимација (или депозиција). Течна фаза изостаје код велике већине супстанција без обзира на притисак, уколико се промена дешава на температури испод температуре тројне тачке. Тако се на температурама нижим од 0 °C дешава сублимација снега без топљења и образовање иња директно од водене паре из ваздуха.

Чврсте компоненте које имају довољно висок напон паре могу се од остатка смеше одвојити сублимацијом, након чега се најчешће врши њихова десублимација на охлађеној површини. Међу једињењима која су склона сублимацији при уобичајеним температурама најпознатија су вода, угљен-диоксид, нафталин, камфор, јод и арсен.

### 6. Раздвајање додавањем нове фазе - екстракција

Уколико се две немешљиве течности доведу у контакт и уколико се у њима налази растворена нека компонента (која не подлеже асоцијацији и дисоцијацији, нити утиче на мешљивост течности) онда ће при успостављању равнотеже на одређеном притиску и температури, однос концентрација компоненте у једној и другој течности бити константна величина, звана **кофицијент расподеле**:

$$K = (C_1 / C_2)_{T,P} \quad (17)$$

Ова тврдња позната је као **Нернстов закон расподеле**. Овај закон проистиче из правила фаза ( $F=C-P+2$ ) примењеног на систем од две фазе и три компоненте, одакле следи да је број степени слободе  $F=3$ , а то су притисак, температура и концентрација у једној фази. Концентрација у другој фази није независно променљив параметар већ је одређена избором концентрације у првој фази, одакле следи једначина (17).

Једна од често коришћених техника раздвајања заснована на Нернстовом закону расподеле је екстракција. **Екстракција** је поступак у коме се нека компонента преводи (или издваја или екстрахује) из једне фазе у другу фазу, при довођењу ових фаза у додир. Фазе морају бити немешљиве. У случају да су обе фазе течне и уколико су им

густине различите, након успостављања равнотеже и њиховог раслојавања, оне се могу раздвојити у левку за раздвајање. Фаза која је обogaћена посматраном компонентом назива се **екстракт**, а она која је осиромашена је **рафинат**. У лабораторијској пракси најчешће је једна од фаза водена, а друга је неполарна органска течност.

Познавањем коефицијента расподеле може се проценити колика ће маса неке компоненте прећи у другу фазу при извршеној једној екстракцији. Посматрајмо запремину полазне фазе  $V_o$  у којој се пре екстракције налази маса  $m_o$  неке компоненте. Запремина фазе којом екстрахујемо је  $V$ . Уколико после успостављања равнотеже у полазној фази остане маса  $m_1$  посматране компоненте, онда ће у другој фази њена маса бити:  $m_o - m_1$ . Коефицијент расподеле дефинишимо као:

$$K = \frac{C_{\text{полазна фаза}}}{C_{\text{екстрахујућа фаза}}} = \frac{m_1 / V_o}{(m_o - m_1) / V} \quad (18)$$

и тада масу компоненте која остане у првој фази после једне екстракције можемо изразити као:

$$m_1 = m_o \left( \frac{KV_o}{KV_o + V} \right) \quad (19)$$

Маса која заостаје у полазној фази сразмерна је величинама  $K$  и  $V_o$ . Ако узастопно понављамо екстракцију  $n$  пута, са истим запреминама друге фазе  $V$ , онда ће маса компоненте која ће заостати у полазној фази бити:

$$m_n = m_o \left( \frac{KV_o}{KV_o + V} \right)^n \quad (20)$$

Из једначине (20) може се закључити да је екстракција ефикаснија уколико се изврши више пута са мањим запреминама друге фазе, него једном са истом укупном запремином друге фазе.

У случају да је  $K=1$ , при истим вредностима  $V_o$  и  $V$ , маса компоненте у полазном раствору биће редом  $m_o/2$ ,  $m_o/4$ ,  $m_o/8$ ,  $m_o/16$  ... односно геометријски ће опадати у односу на полазну масу. Количник масе која остаје након  $n$ -те екстракције и полазне масе је:

$$\frac{m_n}{m_o} = \left( \frac{KV_o}{KV_o + V} \right)^n = \frac{1}{(1 + V / KV_o)^n} \quad (21)$$



Екстракција се употребљава и за раздвајање компонената смеше. Уколико су коефицијенти расподеле двеју посматраних компоненти различити, онда ће у фази којом екстрахујемо и однос њихових концентрација бити различит. Поступком екстракције поновљеним довољан број пута можемо извршити раздвајање компоненти. **Сепарациони фактор** за две посматране компоненте А и В је дефинисан као однос њихових коефицијената расподеле:

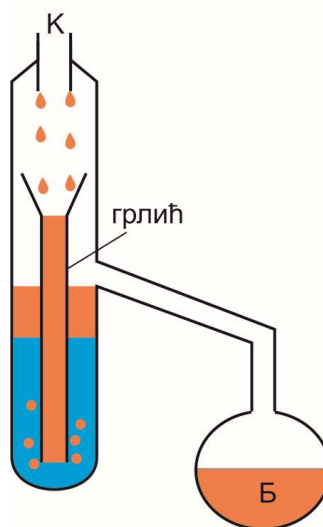
$$Z_{AB} = K_A / K_B \quad (22)$$

и пожељно је да буде што већи да би се раздвајање лакше обавило.

### 6.1. Континуална екстракција

Уколико је сепарациони фактор неповољан (близак јединици) раздвајање се обавља **континуалном екстракцијом**, у апарату приказаном на слици 20. Растварач којим екстрахујемо је у овом случају лакши од узорка и налази се у бочном балону који се загрева до кључања. Његове паре одлазе ка кондензатору К, а након кондензације се сливају у грлић и постепено излазе кроз дно грлића у узорак, примајући у себе компоненту коју екстрахујемо. Екстракт се временом прелива у бочни балон и у њему се концентрује жељена компонента (уз услов да има високу тачку кључања). По сличном принципу, али нешто другачије конструкције, ради континуални екстрактор за течне узорке који су лакши од екстракционог растварача.

Кружење екстракционог растварача у континуалним екстракторима велика је њихова предност, јер је врло мала количина растварача довољна за врло ефикасну екстракцију.

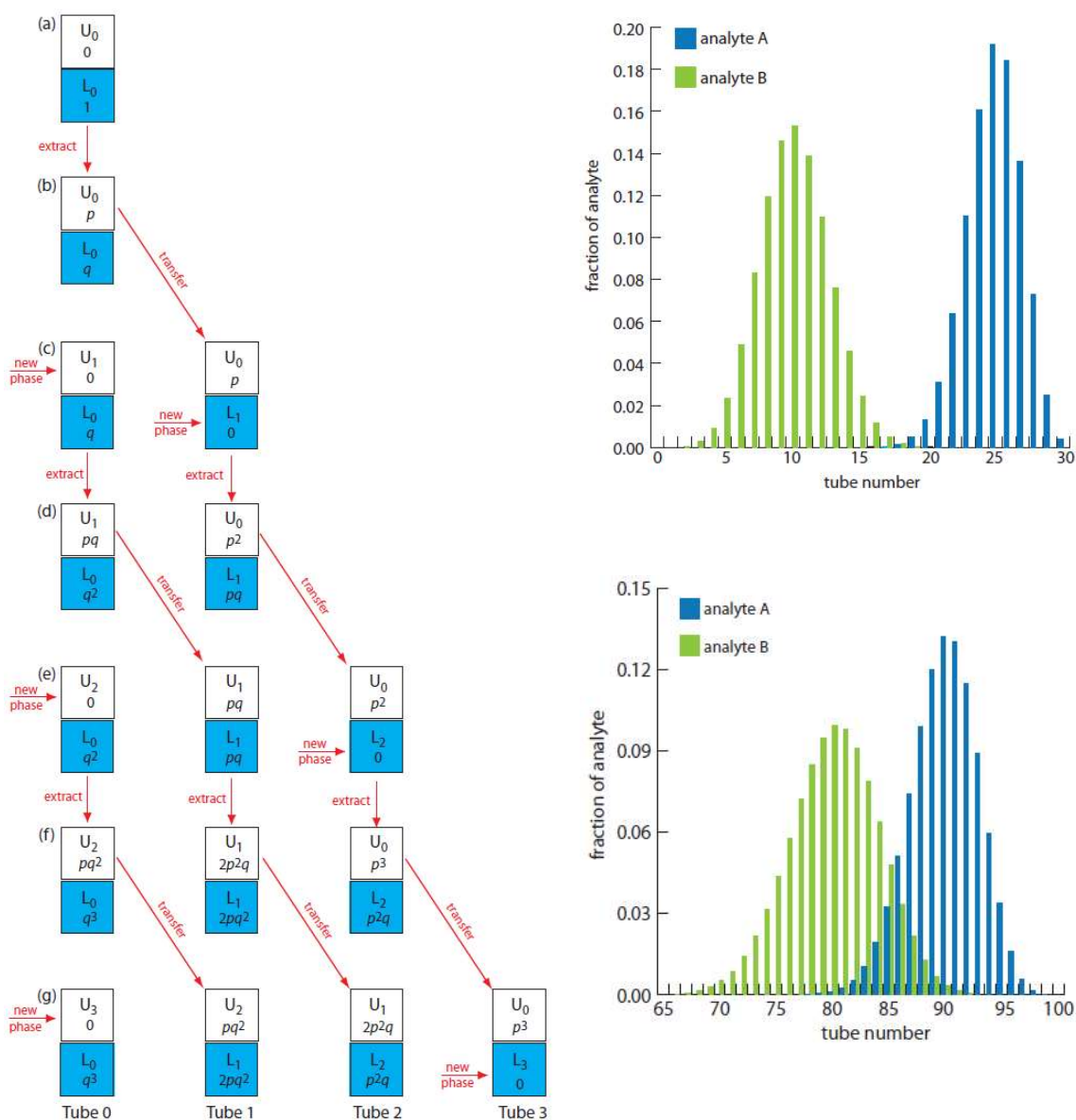


Слика 20. Континуални екстрактор.

### 6.2. Противструјна екстракција

Ако се обави једностепена екстракција неке течности, а затим се обе фазе подвргну накнадним екстракцијама помоћу чистих порција супротне фазе, онда се такав поступак зове **противструјна** (или **супротнострујна**) **екстракција**. Иако је данас њена примена потиснута много ефикаснијом техником хроматографије, њено познавање пружа нам увид у основе хроматографије.

Противструјна екстракција једне компоненте из полазног узорка шематски је приказана са слици 21. Посматрајмо неку компоненту јединичне концентрације у полазној фази  $L_0$ , ситуација (a) на слици 21. Након екстракције једнаком запремином друге фазе  $U_0$ , нове равнотежне концентрације у фазама биће  $p$  и  $q$ , ситуација (b), при чему је коефицијент расподеле  $K=p/q$  и важи  $p+q=1$ . Ако сада одвојимо фазе па сваку од њих подвргнемо екстракцији са истом запремином супротне фазе (c), ситуација ће након успостављања равнотеже бити као у реду (d) на шеми. Понављањем поступка и посматрањем шеме можемо да закључимо да ако се удео компоненте прикаже у функцији од редног броја додатих чистих порција почетне фазе, добија се биномна расподела.



Слика 21. Лево: шема противструјне екстракције, десно: примери раздвајања (видети текст).

Облик ове расподеле зависи од коефицијента расподеле дате компоненте – што је он већи компонента ће брже напуштати почетни раствор. Ако овим поступком раздвајамо две компоненте, у зависности од њиховог односа коефицијената расподела, можемо проценити колико корака противструјне екстракције ће бити потребно да би се оне потпуно раздвојиле. На слици 21. десно горе приказана је ситуација у којој се компоненте А и В са вредностима  $K_A=5$  и  $K_B=0,5$  раздвајају после 30 корака. На слици 21. десно доле приказана је ситуација на којој се при вредностима  $K_A=9$  и  $K_B=4$  компоненте не раздвајају чак ни после 100 корака. Експериментална процедура противструјне екстракције обавља се у Креговом апарату.

### 6.3. Чврсто-течна екстракција

Екстракција се може обављати и из чврстих узорака уколико они садрже неку растворљиву компоненту од интереса. Таква екстракција назива се **чврсто-течна екстракција**. На индустријском нивоу овим поступком се екстрахује бакар из руде помоћу сумпорне киселине, шећер из шећерне репе помоћу воде, уље соје из зрна соје помоћу трихлоретилена. Свакодневни примери чврсто-течне екстракције су припрема чаја и кафе.

Да екстракција из чврстих узорака не би била дуготрајна потребно је да се узорак претходно уситни. У табели 3. приказано је како време екстракције бакра из руде сумпорном киселином зависи од пречника

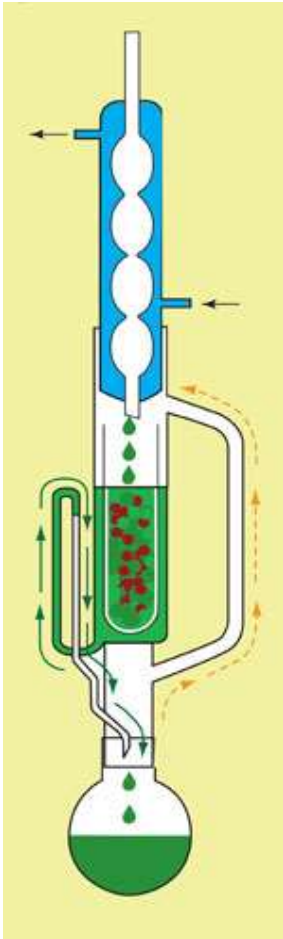
Табела 3. Екстракција бакра са  $H_2SO_4$ .

пречник руде	време екстракције
150 mm	5 година
6 mm	5 дана
0,25 mm	5 сати

честица руде. Слична ситуација је и са биолошким материјалима, где је најчешће компонента коју желимо да добијемо екстракцијом садржана унутар саме ћелије чији нерастворни зидови успоравају њено издвајање<sup>4</sup>. Уситњавање биолошког материјала или његова контролисана термичка разградња знатно убрзавају екстракцију.

Лабораторијска апаратура за чврсто-течну екстракцију је **Сокслетов екстрактор** приказан на слици 22, који је погодан за екстракцију компоненти из биљних узорака (на пример плодова воћа). Растварач за екстракцију (зелене боје на слици) сипа се у доњи балон и загрева до кључања. Његове паре путују кроз бочну цев ка кондензатору (како показује стрелица наранџасте боје на слици) и након кондензовања сливају се у резервоар. У резервоару се налази чврст узорак, смештен у филтер папир или порозно стакло. Резервоар се постепено пуни кондензатом који се у додиру са узорком обогаћује компонентама које су у њему растворне (црвена боја на слици). Заједно са резервоаром пуни се и сифон. Када ниво течности у резервоару надвиси горњу петљу сифона, раствор из резервоара ће се прелити назад у балон носећи са собом компоненте из узорка.

<sup>4</sup> Своде га практично само на издвајање услед осмозе.



Процес се континуално понавља и жељена компонента се концентрује у доњем балону (уз услов да има високу тачку кључања), док растварач опет кључа и поново пролази описане кораке. Након завршене екстракције, упаравањем раствора можемо добити компоненту у пречишћеном стању.

Слика 22. Сокслетов екстрактор.

**Екстракција надкритичним флуидима** је новија техника чврсто-течне екстракције у којој се као растварач за екстракцију користи супстанција доведена на притисак и температуру изнад критичних вредности. Најчешће је у ту сврху коришћен  $\text{CO}_2$ . Надкритични флуид показао се као изузетно добро средство за постизање врло селективне екстракције, јер мењањем притиска и/или температуре његове особине могу се подесити тако да буде добар екстрактор за једне компоненте, а лош за друге. Поред тога, надкритични флуид нема површински напон, има већи коефицијент дифузије од течности и мању вискозност од њих, због чега брже продире у поре чврстог материјала и брже екстрахује жељену компоненту.

Екстракција је одавно позната техника и поред лабораторијске примене има широку примену у фармацији за издвајање и концентрисање медицински активних компоненти из биљног или животињског ткива. Екстракцијом се из термички разграђеног ткива шећерне репе индустријски добија шећер. Екстракцијом са надкритичним  $\text{CO}_2$  (у кружном поступку током кога се он филтрира на активном угљу) комерцијално се данас обавља декофеинизација зрна кафе, чиме су избегнути потенцијално ризични класични поступци са етил-ацетатом и дихлорметаном.

## 7. Раздвајање дејством чврсте фазе

Две важне технике раздвајања дејством чврсте фазе су адсорпција и јонска измена.

### 7.1. Адсорпција

**Адсорпција** је појава промене концентрације на граници фаза. У пракси се пре свега користи за пречишћавање течних и гасовитих смеша од нежељених компоненти које су присутне у траговима. Оне се при адсорпцији селективно преносе на површину чврстог адсорбенса. Адсорпција се ређе користи за раздвајање компоненти смеше које су присутне у већем проценту (на пример, раздвајање азота од кисеоника из ваздуха молекулским ситима).

Један од главних критеријума који се очекују од адсорбенса је њихов велики капацитет, односно велика специфична површина (површина по граму адсорбенса). Зато се они праве у виду врло порозних материјала. Пожељно је да адсорпција буде брза и селективна, као и да се десорпција са адсорбенса може лако обавити, чиме се он оспособљава за даљу употребу. У зависности од природе материјала, адсорпција може бити хемијска и физичка, а описује се одговарајућим адсорпционим изотермама.

Специфична површина адсорбенса одређује се методом заснованом на БЕТ-овој изотерми, праћењем количине физички адсорбованог азота на посматраном адсорбенсу при различитим притисцима.

Специфична запремина пора неког адсорбенса је запремина пора коју садржи јединична маса тог адсорбенса. Може се одредити на следећи начин. Адсорбент масе  $m$  потопи се у хелијум и забележи се прираштај запремине хелијума  $V_{\text{He}}$ . Затим се потопи у живу и забележи се прираштај запремине живе,  $V_{\text{Hg}}$ . Хелијум испуњава све поре материјала (притом се не адсорбује) тако да је  $V_{\text{He}}$  једнако запремини адсорбенса без пора. Жива због превеликог површинског напона не улази у поре и зато је  $V_{\text{Hg}}$  једнако запремини адсорбенса и пора, заједно. Следи да је специфична запремина пора:

$$V = (V_{\text{Hg}} - V_{\text{He}}) / m \quad (23)$$

Расподела пора по величинама утврђује се селективном десорпцијом азота. Прво се у атмосфери чистог азота на вишем притиску изврши капиларна кондензација азота у свим порима адсорбенса. Затим се постепено смањује притисак и прати се десорпција азота: азот ће се прво десорбовати са већих пора јер ће у њима имати већи напон паре<sup>5</sup>, а затим даљим смањењем притиска десорбоваће се и са мањих пора.

Неки од најчешће коришћених адсорбенса и њихова својства су приказани у табели 4. Силика гел и активни алуминијум-оксид су хидрофилни адсорбенси и користе се за уклањање влаге из гасова. Активни угаљ је хидрофобан и користи се за пречишћавање воде од органских, неполарних и слабо поларних молекула. Активни угаљ и силика гел израђују се у две варијанте: са мањим и са већим порима. Молекулска сита имају најмање поре, реда величине молекула. Сви аморфни материјали генерички имају поре различитих димензија, док због своје кристалне структуре зеолитна молекулска сита имају поре *тачно* одређених димензија (у зависности од хемијског састава зеолита) и потпуно су рестриктивна за пролаз већих молекула.

<sup>5</sup> Течни азот квази поре, тј. угао додир је  $0 < \theta < 90^\circ$ , па је напон паре нижи за уже поре ( $r$  је полупречник пора) према Келвиновој једначини:  $p = p_o \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{RT r} \cdot (-\cos \theta)\right)$

Табела 4. Својства неких адсорбенса.

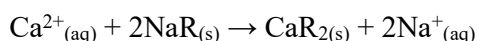
адсорбенс	$d$ [Å]	$S$ [m <sup>2</sup> /g]	природа
Силика гел – мале поре	20	800	аморфан
Силика гел – велике поре	120	300	аморфан
Активни угаљ – мале поре	20	1000	хидрофобан, аморфан
Активни угаљ – велике поре	50	500	хидрофобан, аморфан
Активни алуминијум-оксид	50	300	хидрофилан, аморфан
Угљенично молекулско сито	5	400	хидрофобан, аморфан
Зеолитно молекулско сито	5	600	хидрофилан, кристалан

$d$  – приближан пречник пора,  $S$  – приближна специфична површина.

## 7.2. Јонска измена

**Јонска измена** је техника којом се јони из раствора (најчешће воденог) измењују са јонима који се налазе на чврстом јоноизмењивачу, са којим се раствор доводи у контакт. **Јоноизмењивачи** (или **јоноизмењивачке смоле**) се састоје од инертне подлоге (неког синтетичког полимера) за коју су ковалентним везама везане јонске функционалне групе способне да везују и отпуштају друге јоне. Јоноизмењивачке смоле могу бити катјонске (садрже киселе групе које везују катјоне), анјонске (садрже базне групе које везују анјоне) и амфотерне (садрже и киселе и базне функционалне групе које везују и катјоне и анјоне у зависности од рН вредности). За функционалне групе у јоноизмењивачкој смоли важан параметар је њихова константа дисоцијације.

Прве примене јонске измене биле су везане за уклањање јона калцијума из тврде воде (са R је означена анјонска група смоле):



као и за дејонизацију воде. Дејонизација воде је поступак у коме се пропуштањем кроз катјонску смолу катјони  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^{+}$  и други измењују са јонима  $\text{H}^{+}$ , а затим се пропуштањем кроз анјонску смолу анјони као  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^{-}$ ,  $\text{NO}_3^{-}$  и други измењују са  $\text{OH}^{-}$  јонима. Вишак  $\text{H}^{+}$  и  $\text{OH}^{-}$  јона затим се рекомбинује у молекуле воде.

Сама измена јона је реверзибилна и њоме се не мења структура јоноизмењивача, али поједине компоненте из раствора могу се везати иреверзибилно за јоноизмењивач и смањити му капацитет. Зато је пре јонске измене такве компоненте, уколико су присутне, потребно одстранити из раствора. Након што се употреби, смола се може регенерисати тако што се испере погодним раствором киселине или базе, чиме се одстране јони везани из раствора.

Комерцијално доступни јоноизмењивачи продају се у виду сферних зрнаца пречника од 0,05 до 1 mm. Поред пречишћавања и омекшавања воде, јонска измена се користи за раздвајање лантаноида и актиноида (посебно плутонијума од уранијума у нуклеарној технологији) и за раздвајање протеина и аминокиселина у биолошким испитивањима у оквиру јоноизмењивачке хроматографије.

## 8. Задаци

1. Раствор 0,3 g Cl<sub>2</sub> у 100 ml воде екстрахован је са CCl<sub>4</sub>. Ако је коефицијент расподеле хлора  $K = C_{\text{H}_2\text{O}} / C_{\text{CCl}_4} = 2$ , израчунати:

а) колико хлора се екстрахује са једном екстракцијом са 100 ml CCl<sub>4</sub>.

б) колико хлора се екстрахује са две екстракције, свака са по 50 ml CCl<sub>4</sub>.

в) колико екстракција са по 50 ml CCl<sub>4</sub> треба обавити да би се из водене фазе уклонило 99 % од полазне масе Cl<sub>2</sub>.

Решење: а) 
$$m_1 = m_0 \frac{KV_o}{KV_o + V} = 0,3\text{g} \cdot \left( \frac{2 \cdot 100\text{ml}}{2 \cdot 100\text{ml} + 100\text{ml}} \right) = 0,2\text{g}$$

екстрахује се:  $0,3 - 0,2 = 0,1$  g хлора.

б) 
$$m_2 = m_0 \left( \frac{KV_o}{KV_o + V} \right)^2 = 0,3\text{g} \cdot \left( \frac{2 \cdot 100\text{ml}}{2 \cdot 100\text{ml} + 50\text{ml}} \right)^2 = 0,192\text{g}$$

екстрахује се:  $0,3 - 0,192 = 0,108$  g хлора.

в) када се из водене фазе уклони 99 % масе хлора након  $n$ -те екстракције, значи да је преостало 1 % од његове полазне масе, односно важиће:

$$\frac{m_n}{m_o} = 0,01 \quad \rightarrow \quad \frac{m_n}{m_o} = \left( \frac{KV_o}{KV_o + V} \right)^n = 0,01$$

$$\left( \frac{2 \cdot 100 \text{ ml}}{2 \cdot 100 \text{ ml} + 50 \text{ ml}} \right)^n = 0,01$$

$$(0,8)^n = 0,01 \quad / \log$$

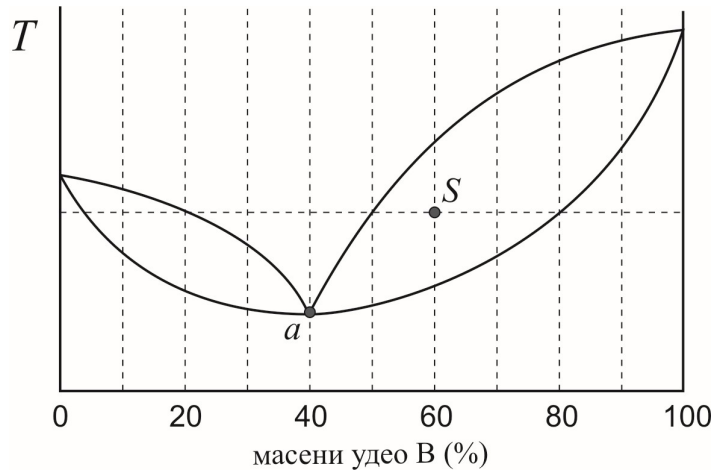
$$\log(0,8)^n = \log 0,01$$

$$n = \log 0,01 / \log 0,8$$

$$n = -2 / - 0.0969 = 20,64 \approx 21$$

Треба обавити 21 екстракцију.

2. Компоненте А и В граде неидеалан течан раствор чији фазни дијаграм је приказан на слици. Ако је укупан састав система одређен тачком  $S$ , одговорити које фазе су присутне у систему и који је њихов састав? Ако је укупна маса система 900 g, колика маса чисте компоненте В може да се добије дестилацијом? Тачка  $a$  је азеотропска тачка.



*Решење:* У систему су присутне парна и течна фаза. Из правила полуге следи да је састав парне фазе 50 % А и 50 % В, а састав течне фазе 20 % А и 80 % В.

Коначни производи дестилације су азеотропска смеша која садржи 40 % В и чиста компонента В. Збир масе азеотропске смеше ( $m_a$ ) и масе чисте компоненте В ( $x$ ) је 900 g:

$$m_a + x = 900 \text{ g}$$

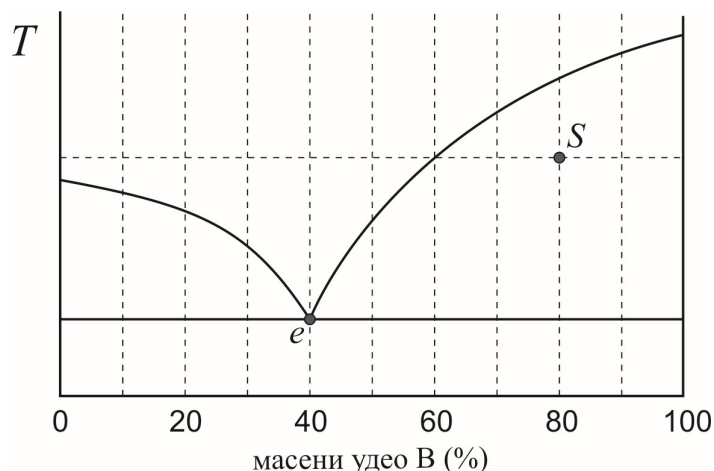
Укупну масу компоненте В (која износи 60 % од 900 g тј. 540 g, што закључујемо преко тачке  $S$  на дијаграму) можемо изразити као збир масе чисте компоненте В и масе В која се налази у склопу азеотропске смеше:

$$0,4m_a + x = 540 \text{ g}$$

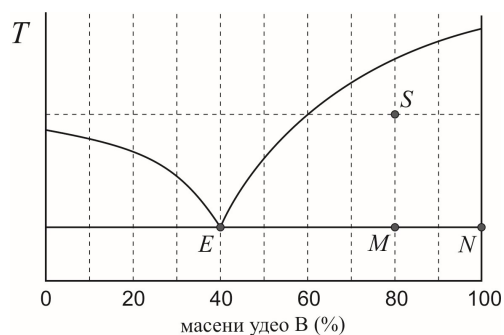
Решавањем овог система једначина добијамо решење да је маса азеотропске смеше 600 g, а маса чисте компоненте В која може да се добије дестилацијом је 300 g.



3. Укупан састав еутектичког система који чине компоненте А и В, одређен је тачком  $S$  на слици. Одговорити које фазе су присутне у систему и који је њихов састав? Ако је укупна маса система 300 g, израчунати колико грама чисте компоненте В може да се добије хлађењем до еутектичке температуре? Тачка  $e$  је еутектичка тачка.



*Решење:* У систему су присутни растоп и чврсто В. Помоћу правила полуге можемо закључити да је састав растопа 40 % А и 60 % В.



Спуштањем тачке  $S$  до еутектичке температуре добијамо тачку  $M$ . Применом правила полуге на тачку  $M$ , добија се релација:

$$\frac{m_B}{m_E} = \frac{EM}{MN}$$

где су  $m_B$  и  $m_E$  масе чисте компоненте В и еутектичке смеше, редом. Однос дужина дужи  $EM$  и  $MN$  је 2, што значи да је  $m_B = 2m_E$ . Из поставке задатка следи да је  $m_B + m_E = 300$  g. Решавањем система добијамо да је  $m_E = 100$  g, односно  $m_B = 200$  g.

- 
4. Вода и анилин се не мешају. При стандардном притиску систем вода-анилин кључа на 98,4 °С. Ако се зна да је на овој температури напон паре чистог анилина 5600 Pa, израчунати масу анилина која може да се предестилује са 100 грама воде. Молска маса анилина је 93 g/mol, а воде 18 g/mol.

*Решење:* Укупан напон паре система на датој температури из поставке задатка је 100 kPa, јер је наведено да је стандардни притисак. То је у случају немешљивих течности једнако збиру напона паре чистих компоненти, одакле следи да је напон паре воде једнак:

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} = p - p_A^{\circ} = 100 - 5,6 \text{ kPa} = 94,4 \text{ kPa}$$

знајући да је однос парцијалних притисака компоненти једнак односу њихових бројева молова, добијамо израз:

$$m_A = \frac{p_A^{\circ} M_A}{p_{\text{H}_2\text{O}}^{\circ} M_{\text{H}_2\text{O}}} m_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$m_A = \frac{5,6 \text{ kPa} \cdot 93 \text{ g mol}^{-1}}{94,4 \text{ kPa} \cdot 18 \text{ g mol}^{-1}} 100 \text{ g} = 30,6 \text{ g}$$