

С.Ж.Асфендияров атындағы
Қазақ Ұлттық Медицина
университеті



Казахский Национальный
Медицинский Университет имени С.
Д.Асфендиярова

Гетерогенді химиялық реакциялар

- Химиялық-технологиялық жүйе элементтеріне: жылу және масса алмасу, гидромеханикалық, химиялық, т.б. процестер жатады.
- Химиялық процесс – химиялық реакцияның жүруіне және бір-біріне әсер ететін, жылу, масса, импульс құбылыстарының ауысуымен жүретін бір немесе бірнеше химиялық реакциялар.

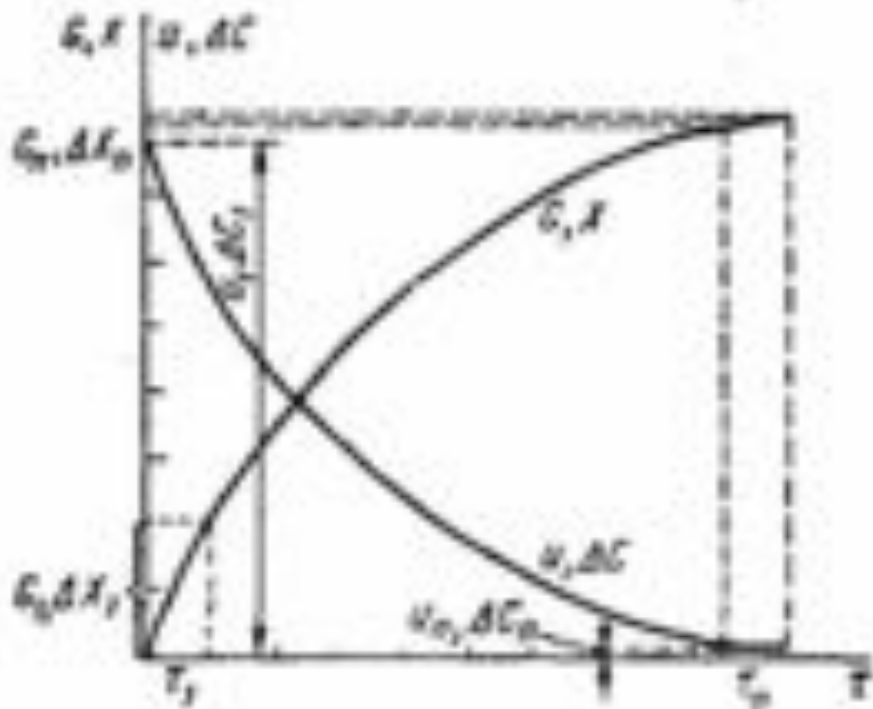
- химиялық технологияның заңдылықтарын қарастырғанда, процесс пен оларға сәйкес қондырғыларды ең алдымен өзара әрекеттесетін заттардың агрегаттық (фазалық) күйіне қарай таңдайды.
- Технологиялық процестер – гомогенді (біртекті) және гетерогенді (біртекті емес) болып бөлінеді.

- Гетерогенді деп – екі немесе одан көп фазалары бар жүйелерді айтады. Мысалы, екі фазалы жүйелер: газ – сұйық ($G - L$), газ – қатты дене ($G - S$), сұйық – сұйық (араласпайтын) ($L - L$), сұйық – қатты дене ($L - S$) және қатты дене – қатты дене ($S - S$). Өндірісте жиірек кездесетін жүйелер: $G - L$, $G - S$, $L - S$. Көп фазалы гетерогенді жүйелерді жиі кездестіруге болады: $G - L - S$, $G - S - S$, $L - S - S$, $G - L - S - S$, т.б.

- Өндірістік тәжірибеде гомогендіге қарағанда, гетерогенді процестер көбірек тараған. Әдетте, процестің гетерогенді сатысы (масса өту) диффузиялық сипатқа ие болады.
- Бірақ, кейбір өндірістерде процестің жалпы жылдамдығын анықтайтын $\Gamma - C$, $\Gamma - K$, $C - K$ шекарасында, гетерогенді реакциялар жүреді.

- Гетерогенді жүйелерде – түзу ағынды, қарама-қарсы ағынды және айқасқан ағынды процестерге бөлінеді. Процестерді бұлай бөлу, процестің қозғаушы күшін анықтау үшін қажет.

Массалар әрекеттесу заңына сәйкес өзгеріс дәрежесі (шығыс), (x) және уақыт (t) бойынша алынған өнімнің жалпы мөлшері (G), төменде көрсетілген, логарифмдік қисықтың бойымен өсу бағытында өзгереді.



1-сурет .Массалардың сақталу заңы бойынша процесс кинетикасы

(P,t = const);

G— алынған өнімнің жалпы мөлшері;

X— өнімнің шығымы;

U— процесс жылдамдығы;

ΔG — процестің қозғаушы күші;

- Егер процестің кинетикалық теңдеуі (жылдамдықтың негізгі формуласы) белгілі болса, онда реакторлар жұмысының қарқындылығын мөлшерлі бағалау және өндірістік процестерді технологиялық есептеу үшін, процесс жылдамдығының тұрақтысын (К-ны) пайдаланған жөн, гетерогенді процестерде ол – масса алмасу коэффициенті деп аталады.

- Масса алмасу коэффициенті әдетте, реакцияға қатысушы заттар шекарасының 1 м² бетінен 1 сағатта нақты және оның тепе-теңдік айырмасы 0,1 МПа-ға тең. (1 атм. 0,1 МПа) кезде бір фазадан екіншіге өткен заттың (кг) мөлшерімен өлшенеді. Демек, өлшемі кг/(м² · сағ · Па) немесе кг · м³ /м² · сағ · кг = м/сағ.

- Гетерогенді процестер үшін, яғни заттардың фазалық өту жағдайында, шекара бетінің мәні белгілі болса, процесс жылдамдығы жылу өту үшін Ньютон теңдеуі сияқты

$$U = K \cdot F \cdot \Delta C$$

мұндағы

K – процесс жылдамдығының тұрақтысы;

ΔC – процестің қозғаушы күші;

F – гетерогенді жүйедегі әрекеттесетін фазалардың жанасу беті.

- Процестің қозғаушы күшін анықтау үшін формуланың анық түрі аппарат құрылымына, нақты айтқанда, әрекеттесуші құрамдастардың араласуына байланысты. Егер араластырусыз (идеалды ығыстыру) немесе тым аз араластыру реакторлары да әрекеттесуші заттардың концентрациясы уақыт бойында логарифмдік заңдылықпен өзгерсе (1-сурет) . Жақсы араластырылған аппараттарда (толық араласу), әрекеттеуші заттар және реакция өнімдерінің концентрациясы –реакциялық кеңістіктің барлық нүктелерінде бірдей болуға жақын.

- Гетерогенді жүйеде әрекеттесуші заттардың жанасу беті, процестің гидродинамикалық шарттарымен анықталады. Қарқынды араластырғанда Г-Қ және С-Қ жүйелерінде жанасу беті газ немесе сұйықпен суланған (жабылған) барлық қатты бөлшектер бетіне тең. Г-С және С-С (араласпайтын) жүйелерінде өте қарқынды араластырғанда, анық жанасу бетін анықтау мүмкін емес.

Гетерогенді жүйелердегі процесс жылдамдығының ерекшеліктері

- Гетерогенді жүйелерде фазалар жанасу бетін көбейту де, технологиялық процестер жылдамдығын жоғарылатуының кең тараған әдістерінің бірі. Гетерогенді жүйенің түріне (Г-С, Г-Қ, С-Қ, С-С, Қ-Қ) байланысты фазалардың жанасу бетін түрлі тәсілдермен көбейтуге болады, олар негізінен аппарат түрі мен құрылымын айқындайды.

- Одан әрі, қатты материалды газбен қосып немесе араластыру керек. Ол үшін механикалық және пневматикалық аралыстырғыштар, ұнтақ дәнді материалдарды шашырату үшін соплолар не форсункалар қолданылады. Сонымен қатар, сүзгіш және қайнаған қабат әдісі пайдаланылады.

Г-С жүйеде әрекеттесуші фазалар жанасу бетін көбейтудің негізгі әдістерін 4 сыныпқа бөлуге болады.

- 1. Сұйықты насадкалар деп аталатын, арнайы жабдықтар беті бойынша жұқа қабыршақ түрде таратумен, сұйық фазаның бетін ұлғайту.
- 2. Сұйықты іші қуыс аппаратта механикалық немесе пневматикалық әдіспен диспергілеу немесе шаңдату, шашыратумен сұйық фазаның бетін көбейтеді. Бұған сәйкес аппараттарды сұйықты – шашыратпалы немесе шаңдатпалы мұнаралар деп атайды.

- 3. Сұйық көлемінде газды диспергілеу арқылы әрекеттесуші фазалардың жанасу бетін дамыту. Мұндай жанасу бетін көбейту тәсілін – барботаж деп атайды.
- 4. Сұйық қабаты арқылы астынан жоғары қарай газды жіберу арқылы көбіктің қозғалмалы (өрлеген) қабатын жасау. Мұндай көрініс қатты материалды жалған сұйылтқанда байқалады. Бұл кезде газ ағынында сұйықтың қабықша, жіңішке ағыстар және тамшылар түрінде өрлеп, олардың газ көпіршіктері мен жіңішке ағыстарымен қарқынды араласуы жүреді. Газ-сұйық жүйесі – қозғалмалы (турбулентті) қабат түрінде болады.

Химиялық реакцияның жылдамдығын зерттейтін химияның бөлімін – химиялық кинетика деп атайды.

Химиялық реакциялар белгілі бір фаза шеңберінде немесе екі фазаның жанасу бетінде жүруі мүмкін. Химияда жүйе деп қарастырылатын затты немесе қоспаны айтады.

Бір фазадан тұратын жүйені гомогенді, ал бірнеше фазадан тұратын жүйені гетерогенді жүйе деп атайды, сәйкес жүйеде жүретін реакцияларды гомогенді және гетерогенді реакциялар деп жіктейді.

$C(к) + O_2(г) \rightarrow CO_2$ - гетерогенді реакция

- Гетерогенді катализ гомогендіге қарағанда өндірісте кең тараған. Гетерогенді каталитикалық процесс – газ тәрізді заттар мен қатты катализатор арасындағы реакцияға негізделген.

- Қатты катализатор - ішкі кеңістігі жақсы дамыған кеуекті қатты дене. Қатты катализаторлар көптеген технологиялық талаптарға сай болуы керек, атап айтқанда: берілген реакцияға активті, каталитикалық уларға тұрақты, бағасы арзан, механикалық бері, термиялық тұрақты, белгілі дәрежеде жылу өткізгіш және т.б.

- Сондықтан катализаторлар бір ғана заттан емес, жанасу массасы деп аталатын күрделі механикалық қоспадан тұрады.
- Жанасу массасы негізгі 3 бөліктен: катализатор, активатор және тасымалдағыш немесе трегер.

- Барлық жүйелерде фазалардың жанасу бетін көбейту үшін Г-Қ, С-Қ жүйелерде қатты фаза бетін Г-С жүйеде, сұйық фаза бетін дамытуға ұмтылады. Қатты фаза бетін дамытуға ең алдымен шикізатты ұнтақтау немесе қатты материалды үлкейту арқылы жетуге болады. Соңғы жағдайда, қатты бөлшектердің ішкі беттері немесе кеуекті беті дамиды, ішкі бет сыртқы беттен жүздеген есе үлкен болуы мүмкін.

Гетерогенді қатты фазаның қатысумен процестерде фазалардың жанасуына қолайлы жағдайлар жасаудың негізгі әдістерін 4 сыныпқа бөлуге болады.

- 1. Қатты материалды, сөрелерде механикалық араластырғыштармен араластыру. Мұнда материал аппаратта сөрелерге орналастырылып, үстінен газ немесе сұйықпен суландырылады. Мұндай аппараттар газ- қатты, дене-сұйық жүйелер, бұған мысал ретінде — ацетилен генераторын келтіруге болады. Бұл реакторлардағы әрекеттесуші фазалардың жанасу бетін есептеу үшін, аппараттарда барлық сөрелер бетін шартты қабылдайды.

- 2.Қатты ұнтақталған материалды газ немесе сұйық ағынында (көлемде) араластыру. Араластыруға мұндай жағдай жасау үшін аппараттар қуыс камералар немесе ыдыстар болуы керек, оларға жеңіл фазаның қысымымен арнайы соплолары не форсункалар арқылы ауыр фаза үрленіп кіргізіледі, ал заттың химиялық түрленуі – газ немесе сұйықтың турбулентті ағынында өтеді. Ағын – фазалардың қарқынды араласуын қамтамасыз етеді.

- 3. Газ немесе сұйық ағынын орғыштарда (колосник) немесе торлардың бетінде қозғалыссыз жатқан қатты материалдың кесектері немесе түйіршіктері арқылы өткізу. Сол кезде газ немесе сұйықтың сүзілуі жүретіндіктен, мұндай қабатты – сүзгіш деп атайды. Сүзгіш қабаты бар аппараттар – құрылымы бойынша қарапайым, сенімді және өндірісте кең тараған.

- 4. Қайнаған (жалған сұйылған) қабатта араластыру. Газ немесе сұйық ағынын қатты түйіршікті материал арқылы астынан үстіне қарай өткізгенде, бөлшектер қайнау нәтижесінде жылдамдықпен қозғалып, бөлшектер жеңіл фаза ағынында қалқып не бұрқылдап “қайнай” бастайды. Сондықтан Г-Қ жүйелердегі осындай қабатты “қайнау” қабаты деп те атайды. Жеңіл фазаның жылдамдығын таңдағанда, ауыр фаза бөлшектері реакциялық аппараттан шығып кетпеуін ескеру керек.

- Көлемде немесе ағында араластырғандағы сияқты, бұл кезде материалдың ұсақталған мөлшерінің дәрежесі – ең үлкен фазалардың жанасу беті, тұрақты шама болады. Сонымен қатар, мұнда көлемде шашыратпалы аппараттарға қарағанда, қатты фазаның концентрациясы жоғары болғандықтан, “қайнау қабатты” аппараттарда газ-қатты жүйеде жұмыстың ең жоғарғы қарқындылығына жетеді.

- Қатты бөлшектердің беті, газ немесе сұйықтың турбулентті ағынымен толық суланады. Сөйтіп, диффузиялық процестердің жылдамдығы күрт жоғарылайды. Сондықтан, көптеген гетерогенді технологиялық процестерде қайнаған қабат өте тиімді.