

Milovan Purenović
Aleksandar Bojić

Osnovni principi i procesu u industrijskoj hemiji

Prirodno-matematički fakultet
Niš, 2005.

Autori:

dr Milovan Purenović, red prof. Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu

dr Aleksandar Bojić, docent Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu

Naziv dela:

Osnovni principi i procesi u industrijskoj hemiji

Recenzenti:

dr Vlada Veljković, red. prof. Tehnološkog fakulteta u Leskovcu

dr Milena Miljković, vanred. prof. Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu

Izdavač:

Autori i Prirodno-matematički fakultet u Nišu

Tehnička obrada:

dr Aleksandar Bojić, docent

Dejan Dikić, dipl. ing. el.

Štampa:

Punta, Niš

Tiraž:

100 primeraka

ISBN: 86-85227-43-7

Odlukom Naučno-nastavnog veća Prirodno-matematičkog fakulteta u Nišu, broj 755/1-01 od 30. novembra 2005. godine rukopis je odobren za štampu kao univerzitetski udžbenik

Predgovor

Savremena hemijska industrija lansira nekoliko desetina hiljada proizvoda, čije postupke dobijanja nije moguće opisati u okviru jednog kursa. Stručnjacima hemijske i hemijsko-tehnološke struke nije ni neophodno izučavanje tako velikog broja tehnologija proizvodnje hemijskih elemenata i jedinjenja, već samo najtipičnijih hemijsko-tehnoloških procesa i njima odgovarajućih reaktora.

Sa razvitkom hemijske industrije i brzim rastom broja hemijskih tehnologija, došlo je do tipizacije pojedinih tehnoloških procesa za više proizvoda; primenom analognih postrojenja, aparata i postupaka. To je jedan od razloga što u savremenim uslovima dobija na značaju poznavanje osnovnih principa i procesa u industrijskoj hemiji.

Knjiga pod naslovom *Osnovni principi i procesi u industrijskoj hemiji*, upravo ima za cilj da studentima hemije pruži osnovna znanja o najvažnijim principima i procesima u industrijskoj hemiji, koji kada se povežu sa ekvivalentnim tehnologijama, daju presek opštih znanja za jednog diplomiranog hemičara. Dakle, cilj je da se uspostavi relacija između pitanja – kako se nešto radi i zašto se to tako radi. Očigledno da saznanje kako se nešto radi, u eri stalnih promena tehnologije, ne znači mnogo ukoliko se ne savladaju osnovni principi i procesi, jer svaka promena tehnologije koristi bar neki od poznatih principa i procesa. Ovom knjigom autori nastoje da hemičarima pruže nužna znanja, koja su im potrebna prilikom rada u industrijskoj hemiji, naročito kada je u pitanju njihova saradnja sa tehnolozima, mašincima i drugim strukama. Poseban značaj ova knjiga ima i za buduće profesore hemije, koji u srednjim školama drže nastavu iz različitih predmeta hemijske struke. Poznavanje principa i procesa u industrijskoj hemiji je od presudnog značaja kod projektovanja postupka dobijanja bilo kojeg hemijskog proizvoda. U knjizi su izloženi brojni procesi i principi koji se ovako objedinjeni ne sreću u literaturi. Radi se, pre svega, o potpuno novim procesima i fenomenima koji se javljaju pri interakciji čvrstih tela sa okolinom, kao i njihovoj interakciji sa zračenjem. U knjizi su istaknuti brojni procesi oksidacije u različitim vidovima, počev od korozije, detonacije i pretvaranja hemijske u električnu energiju. Takođe, određeni značaj dat je principima plazma-hemijskih procesa. Nadamo se da će studenti, kao i do sada, uspeti da na najbolji način savladaju kompletno gradivo i dobijena znanja primene u nastavi i industrijskoj praksi.

M. Purenović i A. Bojić

Sadržaj

PRINCIPI RAZMENE MASE U HETEROGENIM TEHNOLOŠKIM PROCESIMA 9

1.1	PRIRODA HEMIJSKOG POTENCIJALA	9
1.2	PROCESI RAZMENE MASE	12
1.2.1	MOLEKULSKA DIFUZIJA	13
1.2.2	TURBULENTNI PRENOS	15
1.2.3	HIDRODINAMIČKI OSNOVI PROCESA RAZMENE MASE	16
1.2.4	KRITERIJUMI STRUJANJA FLUIDA	18
1.2.5	RAZMENA MASE KONVEKTIVNIM PUTEM - KONVEKTIVNI PRENOS	19
1.2.6	MEHANIZAM PROCESA MEĐUFAZNE RAZMENE MASE	21

PRINCIPI RAZMENE ILI PRENOSA TOPLOTE 27

2.1	POJAM TEMPERATURNOG POLJA	27
2.2	FURIJEROV ZAKON	28
2.3	PROVOĐENJE TOPLOTE KROZ ZIDOVE	29
2.4	PRELAZ TOPLOTE	31
2.5	PRENOS TOPLOTE	33
2.6	PRENOS TOPLOTE ZRAČENJEM	35

PRINCIPI POMERANJA RAVNOTEŽE HEMIJSKO - TEHNOLOŠKIH PROCESA 39

3.1	POJAM HEMIJSKO-TEHNOLOŠKOG PROCESA	39
3.2	KLASIFIKACIJA HEMIJSKO-TEHNOLOŠKIH PROCESA	40
3.3	RAVNOTEŽE U HEMIJSKO-TEHNOLOŠKIM PROCESIMA	43
3.4	PRINOS REAKCIJE I STEPEN REAGOVANJA	45
3.5	BRZINA HEMIJSKO-TEHNOLOŠKOG PROCESA	48
3.6	OSNOVNE JEDNAČINE ZA BRZINU PROCESA	55
3.6.1	KONSTANTA BRZINE K	58
3.6.2	POVRŠINA KONTAKTIRAJUĆIH FAZA F	59
3.6.3	POKRETAČKA SILA PROCESA ΔC	60
3.7	POSTUPCI POVEĆANJA BRZINE HEMIJSKO-TEHNOLOŠKOG PROCESA	61
3.7.1	POVEĆANJE POKRETAČKE SILE PROCESA ΔC	61
3.7.2	POVEĆANJE KONSTANTE BRZINE PROCESA	66
3.7.3	POVEĆANJE POVRŠINE KONTAKTIRANJA FAZA	71

PRINCIPI HEMIJSKIH REAKTORA	75
4.1 TEHNOLOŠKE ŠEME	75
4.2 TEHNOLOŠKI PRORAČUNI	76
4.2.1 MATERIJALNI BILANS	77
4.2.2 ENERGETSKI BILANS	78
4.3 HEMIJSKI REAKTORI	79
4.3.1 OSNOVNI ZAHTEVI OD HEMIJSKIH REAKTORA	80
4.3.2 DIFERENCIJALNE JEDNAČINE MATERIJALNOG I TOPLOTNOG BILANSA	83
4.3.3 KLASIFIKACIJA HEMIJSKIH REAKTORA	86
4.3.4 MODELI IDEALNOG CEVNOG REAKTORA, PROTOČNOG REAKTORA SA IDEALNIM MEŠANJEM I ŠARŽNOG REAKTORA	89
4.3.5 POREĐENJE KARAKTERISTIKA IDEALNOG CEVNOG REAKTORA, SA REAKTOROM SA IDEALNIM MEŠANJEM I ŠARŽNOG REAKTORA	100
4.3.6 POREĐENJE PROTOČNIH REAKTORA SA IDEALNIM MEŠANJEM POSTAVLJENIH KAO JEDINIČNI REAKTOR I U KASKADI	102
4.3.7 REAKTORI PERIODIČNOG DEJSTVA - ŠARŽNI REAKTORI I IDEALNI CEVNI REAKTORI	104
4.3.8 IZBOR REAKTORA I SELEKTIVNOST PROCESA	104
4.3.9 TEMPERATURNI REŽIM REAKTORA	111
4.3.10 ODSUPANJE REALNIH REAKTORA OD IDEALIZOVANIH MODELA	116
PRINCIPI HOMOGENIH PROCESA I REAKTORI	119
5.1 OSNOVNE KARAKTERISTIKE HOMOGENIH HEMIJSKIH PROCESA	119
5.2 OSNOVNE ZAKONITOSTI HOMOGENIH HEMIJSKIH PROCESA	122
5.2.1 POSTUPCI POVEĆANJA BRZINE HOMOGENIH PROCESA	129
5.2.2 REAKTORI ZA HOMOGENE PROCESE	131
PRINCIPI HETEROGENIH PROCESA I REAKTORI	135
6.1 OSNOVNE ZAKONITOSTI HETEROGENIH PROCESA	135
6.1.1 MEHANIZAM HETEROGENIH PROCESA	135
6.1.2 PROCESI I REAKTORI ZA SISTEM GAS-TEČNO (G - L)	141
6.1.3 PROCESI I REAKTORI ZA SISTEM ČVRSTO-TEČNO (S - L)	145
6.1.4 RAVNOTEŽA I KINETIČKA INTERAKCIJA U SISTEMU ČVRSTO - TEČNO (S - L)	146
6.1.5 REAKTORI ZA PROCESE ČVRSTO-TEČNO (S - L)	148
6.1.6 PROCESI I REAKTORI ZA SISTEM GAS - ČVRSTO (G - S)	149
6.1.7 OSNOVNI TIPOVI REAKTORA ZA PROCESE U SISTEMU GAS-ČVRSTO (G - S)	154
6.2 PROCESI U SISTEMU ČVRSTO-ČVRSTO (S - S) I TEČNO-TEČNO (L - L)	155

<u>PRINCIPI KATALITIČKIH PROCESA</u>	157
7.1 OSNOVNE ZAKONITOSTI KATALITIČKIH PROCESA	157
7.1.1 SUŠTINA I VRSTE KATALIZE	157
7.2 HOMOGENI KATALITIČKI PROCESI	163
7.2.1 OPŠTE ZAKONITOSTI HOMOGENE KATALIZE	163
7.2.2 BRZINA HOMOGENOG KATALITIČKOG PROCESA	165
7.3 HETEROGENI KATALITIČKI PROCESI	167
7.3.1 OPŠTE ZAKONITOSTI HETEROGENE KATALIZE	167
7.3.2 BRZINA HETEROGENIH KATALITIČKIH PROCESA	170
7.3.3 TEHNOLOŠKI REŽIM KATALITIČKIH PROCESA	174
7.3.4 POSTUPAK DOBIJANJA I OSOBINE ČVRSTIH KATALIZATORA	178
7.3.5 KONTAKTNI APARATI	180
<u>PRINCIPI RAZDVAJANJA TEČNOSTI IZ TEČNIH SMEŠA</u>	191
8.1 DESTILACIJA	191
8.1.1 DESTILACIJA KOMPONENATA KOJE SE NE MEŠAJU – U TEČNOM STANJU	191
8.1.2 DESTILACIJA KOMPONENATA KOJE SE DELIMIČNO MEŠAJU U TEČNOM STANJU	192
8.1.3 DESTILACIJA KOMPONENATA KOJE SE MEŠAJU U TEČNOM STANJU	193
8.2 REKTIFIKACIJA	196
<u>PRINCIPI PREČIŠĆAVANJA I RAZDVAJANJA GASOVA IZ GASNIH SMEŠA</u>	199
9.1 PRINCIPI PREČIŠĆAVANJA GASOVA	199
9.2 PRINCIPI RAZDVAJANJA GASOVA IZ GASNIH SMEŠA	201
9.2.1 FIZIČKE METODE	202
9.2.2 HEMIJSKE METODE	204
<u>PRINCIPI KRISTALIZACIONIH PROCESA U HEMIJSKOJ INDUSTRIJI</u>	209
10.1 PREDSTAVE O MASOVNOJ KRISTALIZACIJI	209
10.2 PRESIĆENI RASTVORI	213
10.3 RAST KRISTALA U USLOVIMA MASOVNE KRISTALIZACIJE	217
10.4 VAŽNIJA FIZIČKO-HEMIJSKA SVOJSTVA KRISTALNIH MATERIJIA	221
<u>OBOGAĆIVANJE SIROVINA</u>	227

11.1	KARAKTERISTIKE I IZVORI SIROVINA	227
11.2	OSNOVNI PRINCIPI OBOGAĆIVANJA SIROVINA	228
11.2.1	OBOGAĆIVANJE ČVRSTIH MINERALNIH SIROVINA	228
<u>PRINCIPI ELEKTROHEMIJSKIH PROCESA</u>		235
12.1	ISKORIŠĆENJE STRUJE I ENERGIJE	235
12.2	ELEKTROHEMIJSKI SISTEMI U NERAVNOTEŽNIM USLOVIMA - POJAM ELEKTROLIZE	237
12.2.1	POJAM ELEKTRODNIH PROCESA	241
12.2.2	POLARIZACIJA I PRENAPETOST	243
12.2.3	MEHANIZAM ELEKTROHEMIJSKE REAKCIJE I SPORI STUPANJ	245
12.2.4	ZAVISNOST GUSTINA STRUJE - NAPON	248
12.2.5	ZAVISNOST GUSTINE STRUJE OD PRENAPETOSTI	250
<u>PRINCIPI PLAZMAHEMIJSKIH I FOTOHEMIJSKIH PROCESA</u>		253
13.1	POJAM PLAZME	253
13.1.1	ELEMETARNI PROCESI U JONIZOVANOM GASU	257
13.2	STVARANJE AKTIVNIH ČESTICA U SMESI PLAZME $CF_4 + O_2$	260
13.3	FOTOHEMIJSKI I JONIZACIONI PROCESI U VAZDUHU	261
<u>PRINCIPI INTERAKCIJE ČVRSTIH TELA SA REAKTANTIMA U TEČNOJ I GASNOJ FAZI</u>		269
<u>PRINCIPI I UZAJAMNA POVEZANOST REDOKS PROCESA, OKSIDACIJE, GORENJA, DETONACIJE, KOROZIJE I KONTROLISANOG PRETVARANJA HEMIJSKE ENERGIJE U ELEKTRIČNU</u>		287

Principi razmene mase u heterogenim tehnološkim procesima

1

1.1 Priroda hemijskog potencijala

Uslov za odvijanje heterogenog tehnološkog procesa je prisustvo najmanje dve faze, koje mogu biti u istom ili različitom agregatnom stanju. Kontaktirajuće faze se mogu razlikovati po hemijskom sastavu i broju različitih komponenata. Pod pojmom komponenta sistema ili faze, podrazumevaju se oni delovi pomoću kojih se može izraziti sastav bilo koje faze.

Neka se u ravnoteži nalazi n-faza, koje sadrže k-komponenta. Koncentracija komponenata se izražava u molskim udelima. Kako sledi, ako se prve komponente u fazi nalazi N_1 -molekula, druge N_2 itd, onda važi odnos:

$$\frac{N_1}{\sum N_i} + \frac{N_2}{\sum N_i} + \frac{N_3}{\sum N_i} + \dots + \frac{N_k}{\sum N_i} = 1 \quad 1.1$$

Ako znamo k-1 koncentraciju, možemo uvek naći k-tu koncentraciju. Ako hemijski potencijal i-te komponente označimo sa μ_i onda ova funkcija karakteriše stanje razmatrane i-te komponente u fazi datog sastava pri određenim spoljašnjim uslovima. Ukoliko se radi o termodinamički otvorenom sistemu, koji može da razmenjuje masu i energiju sa okolinom, tada smanjenje ili povećanje mase sastavnih delova doprinosi odgovarajućim promenama u unutrašnjoj energiji sistema. Ako promenu mase u sistemu - fazi označimo sa dm , onda proizvod μdm predstavlja energiju unetu ili iznešenu iz sistema, na račun unete ili oduzete mase. Prema tome, odgovarajuća promena unutrašnje energije se može definisati izrazom:

$$du = TdS - pdv + \mu dm \quad 1.2$$

Ako se u sistemu nalazi nekoliko komponenata (i-komponenta), važi jednakost:

$$du = TdS - pdv + \sum \mu_i dm_i \quad 1.3$$

U prostijem slučaju, kada je $v = \text{const}$ i $T = \text{const.}$, jednačina 1.2 ima oblik:

$$-(TdS - du) = \mu dm \quad 1.4$$

Pošto je $-(TdS - du) = dF$, posle sređivanja, važi odnos:

$$\mu dm = dF$$

ili

$$\left(\frac{dF}{dm} \right)_{g,T} = \mu \quad 1.5$$

Funkcija F naziva se Helmholtcova energija ili izohorno-izotermni potencijal ili slobodna energija. Dakle, jednačina 1.5 pokazuje da pri konstantnoj zapremini i temperaturi hemijski potencijal predstavlja promenu slobodne energije pri promeni mase sistema. Isto tako, ako su konstantni p i T , važi relacija:

$$-(TdS - du - pd\vartheta) = \mu dm \quad 1.6$$

$$G = u - TS + p\vartheta \quad 1.7$$

$$(dG)_{T,p} = du - TdS + pd\vartheta \quad 1.8$$

pa je hemijski potencijal definisan odnosom:

$$\left(\frac{dG}{dm} \right)_{p,T} = \mu \quad 1.9$$

Povezujući jednačinu 1.5 i 1.9, dobijaju se sledeći odnosi za hemijski potencijal:

$$\mu = \left(\frac{dF}{dm} \right)_{g,T} = \left(\frac{dG}{dm} \right)_{p,T} \quad 1.10$$

Iz jednačine 1.2, takođe, važe sledeći izvodi:

$$\mu = \left(\frac{dH}{dm} \right)_{s,p} = \left(\frac{du}{dm} \right)_{s,\vartheta} \quad 1.11$$

Kao što pokazuju navedeni izrazi i diferencijalni odnosi, hemijski potencijal ne zavisi od uslova od kojih zavisi ravnoteža. Svaki termodinamički potencijal je funkcija dveju nezavisnih promenljivih. Jedna od njih predstavlja termičku veličinu (T ili S), a druga mehaničku (p ili ϑ). Pritisak i temperatura predstavljaju intenzivno promenljive veličine, koje ne zavise od zapremine sistema. Gibsova funkcija se, dakle, može izraziti preko p, T i broja čestica u sistemu n, tj.:

$$G = f(p, T, n) \quad 1.12$$

Funkcija, koja povezuje ove tri promenljive, glasi:

$$G = nRT \ln p a \quad 1.13$$

Ako se funkcija G iz jednačine 1.13 podeli sa vrednošću n, dobija se izraz za hemijski potencijal:

$$\mu = \frac{G}{n} = RT \ln p a \quad 1.14$$

$$\mu = RT \ln p = f(T) \quad 1.15$$

Ako se stavi da je $p = cRT$, gde je $c = n/\vartheta$ tj. koncentracija, onda se hemijski potencijal može izraziti:

$$\mu = RT \ln cRT + f(T) = RT \ln c + RT \ln RT + f(T)$$

Označimo li izraz $RT \ln RT + f(T)$ sa $\varphi(T)$ dobijamo konačno:

$$\mu = RT \ln c + \varphi(T) \quad 1.16$$

Kako je, svedeno na standardne uslove,

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln p \quad 1.17$$

odnosno, ako se pritisak zameni sa fugacitetom ili koncentracija sa aktivitetom, dobijamo:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln f \quad 1.18$$

ili

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln a \quad 1.19$$

Pošto su hemijski potencijali i Gibsova ili Helmholtzova funkcija u odgovarajućoj vezi sa hemijskim potencijalom, veže relacije:

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln f \quad 1.20$$

$$\mu = \mu^\circ + RT \ln a \quad 1.21$$

Imajući u vidu funkcionalne zavisnosti definisane jednačinama 1.18, 1.19, 1.20 i 1.21, promena mase u sistemu, odnosno promena broja molova, je u vezi sa odgovarajućim promenama izobarnog i hemijskog potencijala, za početno 1 i novonastalo stanje 2, tj.:

$$\mu_1 - \mu_2 = RT \ln \frac{a_2}{a_1} \quad 1.22$$

$$\Delta G = G_2 - G_1 = RT \ln \frac{f_2}{f_1} \quad 1.23$$

Sledi zaključak, da svaka promena mase između kontaktirajućih faza u sistemu vodi ka promeni hemijskog potencijala tj. da je nejednakost u hemijskom potencijalu razlog za prelaz mase iz jedne faze u drugu, u pravcu smanjenja hemijskog potencijala, sve dok se ne uspostavi ravnoteža, kada je:

$$dG = 0, \mu_2 = \mu_1 \quad 1.24$$

U tehnološkim procesima su interesantni sistemi udaljeni od ravnoteže, pa razmena mase između kontaktirajućih faza ima poseban značaj.

1.2 Procesi razmene mase

Razmena mase se može odvijati u homogenim i heterogenim sistemima. U oba slučaja pokretačka sila procesa je nejednakost hemijskog potencijala u pojedinim delovima sistema ili pojedinim fazama. Prenos mase se zaustavlja kada se hemijski potencijal izjednači. Svaka komponenta sistema ili faze ima svoj hemijski potencijal, odnosno aktivnost, i razmenjuje se sa drugom fazom nezavisno. Postoji, dakle, mogućnost istovremene razmene k-komponentata

sistema ili faze, sve dotle dok se potencijal i-te komponente ne izjednači u svim delovima sistema.

Razmena mase, dakle, predstavlja složen proces, koji uključuje prenos supstance unutar oblasti jedne faze (homogenizacija), kroz graničnu površinu dodira dveju faza i u oblasti druge faze. Raspodela supstance unutar jedne faze određena je difuzijom, pa se proces razmene mase često zove difuzijom.

Kao što je već naglašeno, pokretačka sila procesa razmene mase je razlika hemijskog potencijala i karakteriše je stepen odstupanja sistema od ravnoteže. Ako se aktivnosti zamene sa koncentracijom, radi uprošćenja difuzionog modela, u određenim fazama se materijal premešta od tačke sa većom prema tački sa manjom koncentracijom.

Pri proračunu i analizi procesa razmene mase, neophodno je razmatrati sledeće tri pojave:

1. Neophodne i precizne uslove za prisustvovanje u sistemima date količine faza i raspodele komponentata u njima;
2. Neophodne i precizne uslove za izvođenje procesa, uključujući radne uslove određene početnom i konačnom koncentracijom produkta i njihovom količinom;
3. Uslove koji određuju brzinu prelaza supstance iz jedne faze u drugu; zavisno od pokretačke sile procesa, fizičkih osobina sistema, hidrodinamičkih uslova izvođenja procesa-difuziona kinetika.

Brzina razmene mase je u vezi sa mehanizmom prenosa difundujućih raspodeljenih materija u fazama, između kojih dolazi do razmene mase. Prenos supstance unutar faza se odvija molekulskom difuzijom ili konvekcijom i molekulskom difuzijom istovremeno. Posredstvom molekulske difuzije supstancu se premešta, strogo rečeno, samo u mirnoj nepokretnoj sredini. U pokretnoj sredini prenos supstance se odvija kako molekulskom difuzijom, tako i samom sredinom u pravcu njenog kretanja (pri laminarnom proticanju) ili određenim česticama sredine u raznim pravcima (pri turbulentnom strujanju). Konvektivni prenos pod dejstvom turbulentnih pulsacija, naziva se turbulentnim prenosom.

1.2.1 Molekulska difuzija

Molekulskom difuzijom se naziva prenos materije, uslovljen haotičnim kretanjem samih molekula. U jednofaznom sistemu, pri konstantnoj temperaturi

i pri odsustvu spoljašnjih sila, difuzija izjednačava koncentraciju komponenata faze u svim njenim delovima. Ako na sistem deluju spoljašnje sile ili se održava gradijent temperature, onda se difuzijom uspostavlja gradijent koncentracije određenih komponenata pa se onda radi o termodifuziji, barodifuziji, elektrodifuziji itd.

Difuziju karakteriše gustina difuzione struje - fluksa J_M , pod kojom se podrazumeva količina materije date vrste, koja se prenese putem difuzije u jedinici vremena kroz jedinicu površine, koja je postavljena normalno na pravac difuzije. U uslovima prisustvovanja u sredini gradijenta pritiska ∇P , izazvanog spoljnim silama i gradijenta temperature ∇T , gustina difuzionog fluksa glasi:

$$J_M = -D(\nabla c + \frac{K_T}{T}\nabla T + \frac{K_P}{P}\nabla P) \quad 1.25$$

gde je: D - koeficijent molekulske difuzije, brojčano jednak difuzionom fluksu pri $\nabla C = 1$, $\nabla P = \nabla T = 0$

Veličina K_T naziva se koeficijent termodifuzije, čija je vrednost brojčano jednaka gustini fluksa difuzije J_M pod uslovom da je $\nabla C = \nabla P = 0$, $\nabla T/T = 1$. Bezdimenzionalna veličina K_T se naziva termodifuzionim odnosom. Veličina K_P se naziva koeficijent barodifuzije, a brojčano je jednaka fluksu difuzije J_M pod uslovom da je: $\nabla C = \nabla T = 0$; $\nabla P/P = 1$.

Kada nema spoljašnjeg dejstva pritiska i temperature, jednačina 1.25 se uprošćava do izraza:

$$J_M = -D\nabla c \quad 1.26$$

i poznata je kao prvi Fikov zakon.

Koeficijent difuzije D predstavlja fizičku konstantu, a karakteriše sposobnost prodiranja molekula usled difuzije u nepokretnu sredinu. Vrednost koeficijenta difuzije je funkcija osobina difundujuće materije, osobina sredine, temperature, pritiska i u manjoj meri koncentracija difundujuće materije. Na primer, koeficijent difuzije se razlikuje od molekula do molekula, od jedinjenja do jedinjenja. U istoj sredini i pod istim uslovima, koeficijent difuzije etanola, glukoze, saharoze, hemoglobina, amonijaka, azota i vodonika se drastično međusobno razlikuju. U svakom konkretnom slučaju vrednost koeficijent difuzije D se određuje opitom ili pomoću teorijskih i poluempirijskih jednačina. Kao primer poluempirijske jednačine za proračun koeficijenta difuzije, izraženog u ($m^2 s^{-1}$), pri difuziji gasa A u gas B ili obrnuto, važi izraz:

$$D = \frac{4,4 \cdot 10^{-6} T^m}{P(\vartheta_A^{1/3} + \vartheta_B^{1/3})} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2} \quad 1.27$$

gde je T - apsolutna temperatura, P - ukupni pritisak (Pa), ϑ_A - zapremina mola mase gasa A u ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$), M_A - masa molekula gasa A u (kgmol^{-1}), ϑ_B i M_B - zapremina i masa mola gasa B, m - koeficijent $1,75 \leq m \leq 2$.

Ako je za dati gas poznata brojčana vrednost koeficijenta difuzije D_0 , pri temperaturi T_0 i pritisku P_0 , onda se može naći vrednost koeficijenta difuzije za bilo koju temperaturu T i pritisak P , po jednačini:

$$D = D_0 \frac{P_0}{P} \left(\frac{T}{T_0} \right)^m \quad 1.28$$

Približna jednačina za proračun koeficijenta difuzije molekula u tečnostima, glasi:

$$D = \frac{8.210^{11}}{\mu \vartheta_A^{1/3}} \left[1 + \frac{3\vartheta_B^{2/3}}{\vartheta_A} \right] \quad 1.29$$

gde je: μ - viskozitet rastvarača u (sm^{-2})

Inače, brojčane vrednosti koeficijenta difuzije gasa u gasu iznose 10^{-5} - 10^{-4} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$), u tečnostima 10^{-9} - 10^{-8} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) i u čvrstoj fazi (u blizini temperature topljenja) 10^{-16} - 10^{-14} ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$). U čvrstoj fazi, koeficijent difuzije zavisi od energije aktivacije difuzije E_d , prema sledećem izrazu:

$$D = D_0 \exp(-E_d/RT) \quad 1.30$$

Mehanizam difuzije u čvrstim telima zavisi od kristalne strukture i koncentracije tačkastih i drugih defekata, važnih u postuliranju mehanizma difuzije.

1.2.2 Turbulentni prenos

Turbulentni prenos se odvija mikročesticama tečnosti i određen je turbulentnošću strujanja. Pri turbulentnom strujanju stvara se dopunski poprečni

prenos materije, u odnosu na direktni pravac strujanja. Gustina fluksa materije prenešena putem turbulentnog prenosa, definisana je izrazom:

$$J_d = \epsilon_d \nabla c \quad 1.31$$

gde je: ϵ_d - turbulentna difuzivnost, koji pokazuje koja se količina materije prenese posredstvom turbulentnog prenosa u jedinici vremena i kroz jedinicu površine, pri gradijentu koncentracije $\nabla c = 1$.

Za razliku od koeficijenta difuzije D , koeficijent turbilentne difuzije ϵ_d nije fizička konstanta, već zavisi od hidrodinamičkih uslova, tj. služi karakteristikom intenzivnosti mešanja u difuzionim procesima.

Razvijanje turbulentnosti ne dovodi uvek do povećanja efektivnosti razmene mase. U određenim slučajevima, pri intenzivnom mešanju u turbulentnoj struji izaziva se mimo poprečnog i mešanja uzduž linije strujanja, što umanjuje produžni gradijent koncentracije i smanjuje brzinu razmene mase. Sumarna gustina fluksa pri prenosu materije molekulsom difuzijom i turbulentnim prenosom, definisana je izrazom:

$$J = J_M + J_d = -(D + \epsilon_d) \nabla c \quad 1.32$$

1.2.3 Hidrodinamički osnovi procesa razmene mase

Hidrodinamika (gasodinamika) je nauka koja se bavi izučavanjem zakona kretanja tečnosti i gasova pod dejstvom upotrebljene sile. U hidrodinamici se tečnosti, gasovi i pare skraćeno objedinjuju jedinstvenim nazivom - fluidi. To se objašnjava time što su zakoni kretanja fluida praktično jednaki, ako je njihova brzina znatno niža od brzine zvuka. Opšti zakoni ravnoteže i kretanja fluida izražavaju se obično u vidu diferencijalnih jednačina. Pri tome, zanemaruje se da elementarna zapremina ili čestica tečnosti predstavlja sveukupnost molekula, koji se nalaze na nekom rastojanju jedan od drugog.

Takva aproksimacija je moguća pošto su dimenzije čestica znatno veće od srednje dužine slobodnog puta molekula između dva sudara.

Kretanje tečnosti može biti stacionarno i nestacionarno. Stacionarno kretanje tečnosti podrazumeva da je brzina strujanja čestica, a takođe i svih drugih uticajnih faktora na strujanje fluida (gustina, temperatura, pritisak idr.),

nepromenljiva sa vremenom u bilo kojoj fiksiranoj tačciprostora, kroz koji prolazi fluid. U ovim uslovima za svaki presek struje, gubitak fluida je konstantan sa vremenom.

Pri stacionarnom kretanju bilo koja od karakteristika kretanja, na primer brzina ω_x u pravcu x može imati različite vrednosti u raznim tačkama $\omega_x = f(x, y, z)$, ali u bilo kojoj tački brzina se ne menja sa vremenom, što se definiše ravnotežom:

$$\delta\omega_x/\delta\tau = 0$$

Za razliku od stacionarnog, nestacionarno kretanje fluida promenljiva brzina sa vremenom. Tako, na primer, brzina fluida (ω_x) u bilo kojoj tački faze, zavisi od prostornih koordinata (x, y, z) i vremena (τ), tj.:

$$\omega_x = f(x, y, z, \tau)$$

$$\delta\omega_x/\delta\tau \neq 0 \quad 1.33$$

Ako se u svojstvu promenljivog parametra kretanja uzme linearna brzina fluida i posmatra njena promena u pravcu ose x, onda se lokalna promena brzine za interval vremena $d\tau$ izražava kao:

$$\frac{\delta\omega_x}{\delta\tau} d\tau \quad 1.34$$

Takođe, konvektivna promena pri prelaženju rastojanja dx, izražava se na sledeći način:

$$\frac{\delta\omega_x}{\delta x} dx \quad 1.35$$

Izvodi datih parametara po vremenu, koji istovremeno uzimaju u obzir lokalne i konvektivne promene, odnosno totalni diferencijali se mogu predstaviti izrazom:

$$\frac{d\omega_x}{d\tau} = \frac{\delta\omega_x}{\delta\tau} + \frac{\delta\omega_x}{\delta x} \frac{dx}{d\tau} + \frac{\delta\omega_y}{\delta y} \frac{dy}{d\tau} + \frac{\delta\omega_z}{\delta z} \frac{dz}{d\tau} \quad 1.36$$

Posle sređivanja jednačine 1.36, dobija se sledeći oblik jednačine

$$\frac{d\omega_x}{d\tau} = \frac{\delta\omega_x}{\delta\tau} + \omega_x \frac{\delta\omega_x}{\delta x} + \omega_y \frac{\delta\omega_y}{\delta y} + \omega_z \frac{\delta\omega_z}{\delta z} \quad 1.37$$

jer je: $\frac{dx}{d\tau} = \omega_x$, $\frac{dy}{d\tau} = \omega_y$, $\frac{dz}{d\tau} = \omega_z$.

Analogno jednačini za pravac x, mogu se napisati jednačine za ostale pravce (y i z).

Ako u struji fluida proizilazi promena koncentracije, onda odgovarajući totalni diferencijal od koncentracije ima oblik:

$$\frac{dc}{d\tau} = \frac{\delta c}{\delta\tau} + \omega_x \frac{\delta c}{\delta x} + \omega_y \frac{\delta c}{\delta y} + \omega_z \frac{\delta c}{\delta z} \quad 1.38$$

1.2.4 Kriterijumi strujanja fluida

Pri dosta sporom strujanju fluida u pravolinijskom pravcu, kada pojedine čestice fluida prave strujnice međusobno paralelnih linija, takvo strujanje se u hidromehanici naziva laminarnim. Suprotno, pri većim brzinama određenih čestica fluida, kada se sva masa fluida pokreće haotično, po složenim trajektorijama u različitim pravcima, radi se o turbulentnom strujanju.

U turbulentnoj struji dolazi do pulsacije brzina, koje imaju haotičan karakter sa vremenom. Čestice tečnosti koje se kreću u glavnom (osmon) pravcu, dobijaju, takođe, poprečno premeštanje. Opiti pokazuju da prelaz od laminarnog tečenja prema turbulentnom, na primer u cevi, proizilazi tim lakše što je veća srednja brzina fluida ω , njena gustina ρ i prečnik cevi d , a što je manji viskozitet tečnosti μ . Reynolds je ustanovio da se ove veličine mogu objediniti u bezdimenzionalni odnos, kojeg je navedeni autor nazvao Reynolds-ov broj Re . Kako sledi iz izraza 1.39, kriterijum Re predstavlja meru odnosa između sila viskoziteta i inercije u pokretnoj struji.

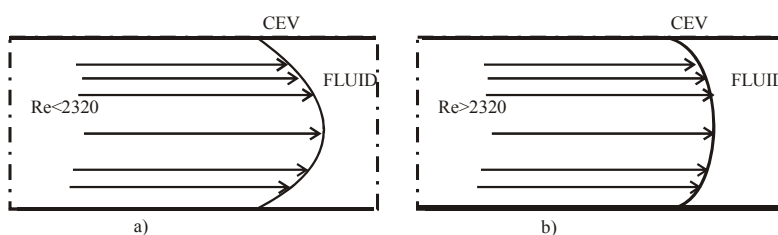
$$\frac{\omega d \rho}{\mu} = Re \quad 1.39$$

Prelaz laminarnog ka turbulentnom strujanju karakteriše kritična vrednost (Re_{krit}). Eksperimentalno je ustanovljeno da pri strujanju fluida po pravim glatkim cevima ovaj broj iznosi $Re_{krit} = 2320$. Pri $Re < 2320$ strujanje ima

laminarni karakter. Na drugoj strani, kada je $Re > 2320$ strujanje ima turbulentni karakter. Ako je između 2320 i 10000, režim strujanja je nestabilno turbulentni ili prelazni, da bi za $Re > 10000$ imali potpuno razvijen turbulentni režim.

Prikazivanavrednost za $Re = 2320$ je uslovna, jer se ona odnosi samo na stabilno izotermno strujanje u pravim cevima (reaktorima), sa vrlo malom hrapavošću površine. Naprotiv, veća hrapavost površine zidova cevi omogućuje pojavu turbulentnog strujanja pri manjim vrednostima Re .

Kao što se vidi i izraza 1.39, za kriterijum Re ulazi srednja vrednost za brzinu strujanja fluida. Inače, brzina fluida je različita u raznim tačkama preseka fluida (slika 1.1).



Slika 1.1 Raspodela brzine pri laminarnom a) i turbulentnom b) strujanju tečnosti u cevi

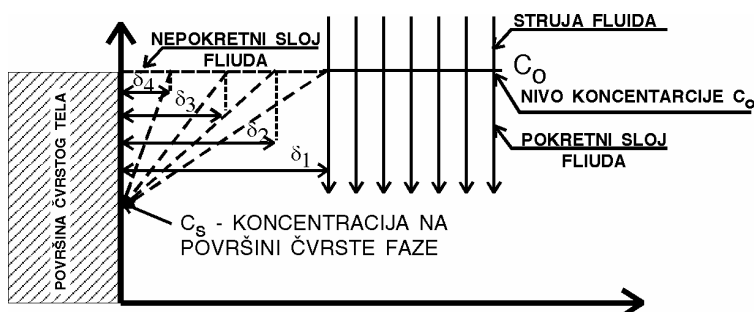
Kao što se vidi sa slike 1.1, raspodela brzine je različita za limrno i turbulentno strujanje. Naime, pri limarnom strujanju raspodela brzine sledi paraboličnu zakonitost, a srednja brzina je približno jednaka polovini maksimalne. Pri turbulentnom strujanju, iz razloga haotičnog kretanja, dolazi do izjednačavanja brzine po preseku cevi. Dakle, brzina strujanja fluida u osi cevi jednaka je sa brzinom strujanja po preseku.

Ekperimenti su pokazali da je srednja brzina strujanja ω , pri turbulentnom strujanju nije ravna polovini maksimalne, već je znatno veća od ove vrednosti. Nađeno je da odnos $\omega/\omega_{\max} = f(Re)$, pa je, na primer, kod $Re = 10^4$, $\omega \approx 0.8 \omega_{\max}$, a kod $Re = 10^8$, $\omega = 0.9 \omega_{\max}$.

1.2.5 Razmena mase konvektivnim putem - konvektivni prenos

Pošto molekulska difuzija protiče u nepokretnom sloju fluida sa malom brzinom, znatno veći praktični interes ima konvektivni prenos. Sumarni prenos mase difuzijom i pokretnim fluidom naziva se konvektivni prenos. Stalna je

težnja da se molekulska difuzija nadomesti konvektivnim prenosom, ali se u tome ne uspeva i to čak teorijski nije moguće. Naime, bez obzira na način, brzinu i uslove mešanja, razmena mase se uvek završava difuzijom. Kao što pokazuje model na slici 1.2, nepokretni sloj fluida ima debljinu δ , koja je složena funkcija uslova mešanja. Inenzivnim mešanjem drastično se smanjuje debljina difuzionog sloja, ali čak i pri ultrazvučnom mešanju ovaj sloj ima konačnu debljinu, znatno manju nego pri bilo kojem drugom načinu mešanja.



Slika 1.2 Model difuzionog sloja u sistemu fluid - čvrsto sa definisanim gradijentom koncentracije ∇c i debljinom difuzionog sloja δ

Inače, raspodela koncentracije materije pri konvektivnoj razmeni mase, opisuje se diferencijalnim jednačinama konvektivnog prenosa ili diferencijalnim jednačinama razmene mase pokretnom sredinom, koja pri stacionarnim uslovima imaju oblik:

$$\omega_x \frac{\delta c}{\delta x} + \omega_y \frac{\delta c}{\delta y} + \omega_z \frac{\delta c}{\delta z} = D \left(\frac{\delta^2 c}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 c}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 c}{\delta z^2} \right) \quad 1.40$$

U nestacionarnim uslovima, treba u jednačini za protok postaviti član $\delta C / \delta \tau$, pa imamo:

$$\frac{\delta c}{\delta \tau} + \omega_x \frac{\delta c}{\delta x} + \omega_y \frac{\delta c}{\delta y} + \omega_z \frac{\delta c}{\delta z} = D \left(\frac{\delta^2 c}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 c}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 c}{\delta z^2} \right) \quad 1.41$$

Ako nema konvekcije, onda se razmena mase odvija u nepokretnoj sredini, gde je $\omega_x = \omega_y = \omega_z = 0$ i konvektivni deo u jednačini 1.41 je jednak nuli, pa važi jednačina:

$$\frac{\delta c}{\delta \tau} = D \left(\frac{\delta^2 c}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 c}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 c}{\delta z^2} \right) \quad 1.42$$

U ovom slučaju, došlo se jednostavno do diferencijalne jednačine molekulske difuzije, odnosno do drugog Fikovog zakona.

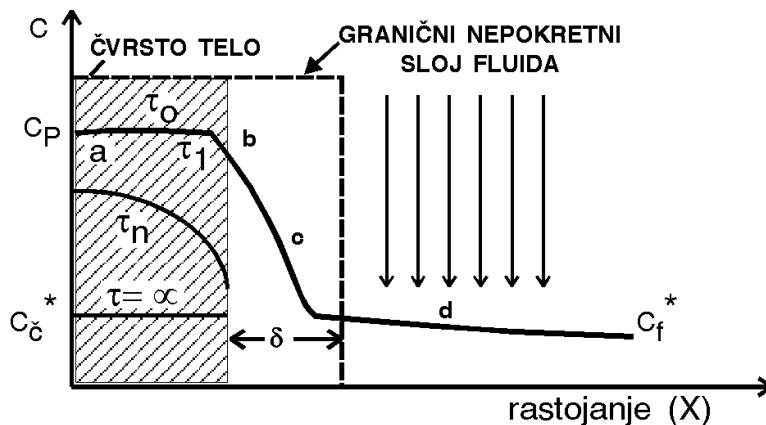
1.2.6 Mehanizam procesa međufazne razmene mase

Teškoće teorijske analize i proračuna procesa međufazne razmene mase su uslovljene složenošćumehanizma prenosa mase u graničnom sloju i na granicama dodira faza. Razmotrimo najpre osobenosti procesa razmene mase u sistemu sa pokretnom granicom deobe faza sistema gas (para) - tečnost, tečnost - tečnost ili u sistemu gas - čvrsto i tečno - čvrsto.

Razmena mase između čvrste faze i pokretnog fluida sastoji se iz dva stadijuma:

1. Premeštanja određene materije unutar čvrstog tela prema površini deobe faza (ili od nje) usled unutrašnje razmene mase ili provođenja mase;
2. Prenosa te iste materije u fluid putem spoljne razmene mase.

Drugim rečima, razmena mase se sastoji iz spoljašnje i unutrašnje difuzije. Pošto je brzina difuzije u čvrstoj fazi vrlo mala, prenos supstance ovim mehanizmom predstavlja nestacionarni proces. U početnom momentu τ_0 , koncentracija određene materije po debljini čvrstog tela je konstantna ($c_{\text{poč}} = \text{const}$). Pri prelazu materije iz površinskog sloja u fazu koja okružuje čvrsto telo, dolazi do stvaranja gradijenta u čvrstom telu $\delta C/\delta x$, koji je promenljiv sa vremenom (slika 1.3).



Slika 1.3 Shema promene koncentracije difundujuće materije u fazama za proces razmene mase u sistemu čvrsto telo - fluid

Materija, dalje dospeva u struju fluida, koji obliva čvrstu fazu. Proces razmene mase u oblivajućoj fazi - fluidu je u bliskoj vezi sa strukturom turbulentne struje. Pri turbulentnom strujanju uz površinu čvrste faze se obrazuje laminarni granični sloj, u kome se razmena mase vrši difuzijom. Udaljavanjem od graničnog sloja raste uloga turbulentnog prenosa, da bi se na kraju razmena mase vršila isključivo turbulentnim i konvektivnim prenosom. Tipična promena koncentracije difundujuće materije u momentu vremena τ_1 odgovara liniji abcd na slici 1.3. U oblast kada $\tau \rightarrow \infty$, koncentracija difundujuće materije se smanjuje do ravnoteže c_s .

Razmena mase u čvrstom telu i provođenje mase se pokorava Fikovom zakonima za molekulska difuziju:

$$J = -K \nabla c \quad 1.43$$

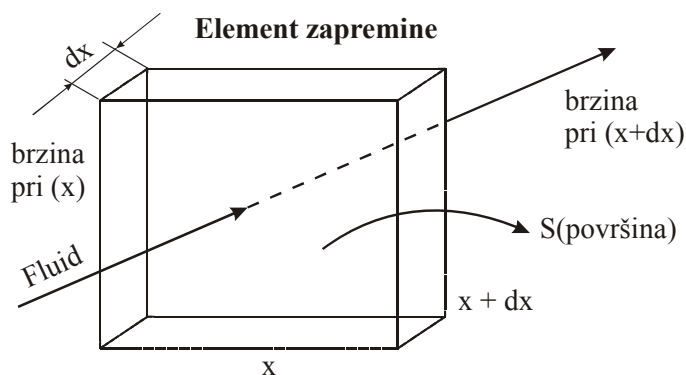
$$\frac{\delta c}{\delta \tau} = K \left(\frac{\delta^2 c}{\delta x^2} + \frac{\delta^2 c}{\delta y^2} + \frac{\delta^2 c}{\delta z^2} \right) \quad 1.44$$

Ove jednačine su potpuno analogne jednačinama 1.26 i 1.42, a prividne razlike se odnose na zamenu koeficijenta difuzije D koeficijentom razmene mase K . Pošto difuzioni fluks J predstavlja količinu razmene mase po jedinici vremena i jedinici površine, ako se količina razmenjene mase posmatra po jedinici vremena $dm/d\tau$ onda se brzina procesa difuzije u jednom pravcu x , može definisati izrazom, koji predstavlja I Fikov zakon:

$$\frac{dm}{d\tau} = -DS \nabla c = -DS \frac{dc}{dx} \quad 1.45$$

gde je: D - koeficijent difuzije (cm^2s^{-1}); S - površina preseka kroz koji se vrši razmena mase; dx - diferencijalno mala promena debljine graničnog difuzionog sloja; dc - diferencionalno mala promena koncentracije difundujuće materije.

Razmotrimo dalje proces difuzije u elementu zapremine Sdx , kao što je pokazano modelom na slici 1.4.



Slika 1.4 Difuzioni model - brzina nagomilavanja difundujuće materije u elementu zapremine dx pri difuziji

Dakle, brzina s kojom molekuli difundujuće materije ulaze u element zapremine kroz presek x je ravna $-DS(dc/dx)$, dok je brzina promene gradijenta koncentracije u odnosu na promenu rastojanja x jednaka:

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{dc}{dx} \right) = \frac{d^2c}{dx^2} \quad 1.46$$

Prema tome brzina sa kojom molekuli difundujuće materije napuštaju element zapremine, kroz presek udaljen od prvog za dx , jednaka je:

$$-DS \frac{dc}{dx} = -DS \frac{d^2c}{dx^2} = -DS \left(\frac{dc}{dx} + \frac{d^2c}{dx^2} dx \right) \quad 1.47$$

U ovom procesu, brzina nagomilavanja difundujuće materije u element zapremine, predstavlja razliku između brzine na ulazu i izlazu iz elementa zapremine, odnosno razliku između jednačine 1.45 i 1.47, pa imamo:

$$\text{brzina nagomilavanja u elementu zapremine } sdx = -DS \frac{dc}{dx} - \left[-DS \left(\frac{dc}{dx} + \frac{d^2c}{dx^2} dx \right) \right] = DS \frac{d^2c}{dx^2} dx \quad 1.48$$

Isto tako, brzina nagomilavanja u element zapremine je jednaka:

$$\frac{dc}{dt} Sdx = DS \frac{d^2c}{dx^2} dx \quad 1.49$$

odakle se sređivanjem dobija izraz za II Fikov zakon:

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad 1.50$$

U praktičnim uslovima zbog složenijeg rešavanja diferencijalne jednačine 1.50, difuzija i razmena mase usled difuzije se izražava prvim Fikovim zakonom, izražen preko konačnih razlika Δc i debljine difuzionog sloja δ , sledećim izrazom:

$$\frac{\Delta m}{\Delta \tau} = \frac{DS\Delta c}{\delta} \quad 1.51$$

U industrijskoj hemiji i tehnološkim procesima odnos D/δ predstavlja koeficijent razmene mase K , pa se može napisati sledeći izraz za brzinu razmene mase:

$$r_m = \frac{\Delta m}{\Delta \tau} = KS\Delta c \quad 1.52$$

gde je: r_m - brzina razmene mase; K - koeficijent razmene mase; S - kontaktirajuća površina; $\Delta c = (c_f - c_s)$ - pokretačka sila procesa difuzije; c_f - koncentracija difundujuće materije u fluksu struje fluida; c_s - koncentracija difundujuće materije neposredno na površini kontaktirajućih faza.

Koeficijent razmene mase K uzima u obzir molekulska difuziju i konvektivni prenos materije. Pokretačka sila procesa je, istvari, posledica razlike hemijskih potencijala u različitim tačkama sredine ili fazama. U poslednje vreme, veliki je interes da se stimuliše proces razmene mase. U tom smislu, već su razrađeni postupci sa ultrazvučnim mešanjem tečne faze ili prenos mase pod dejstvom jakog električnog polja. Pri ultrazvučnom mešanju tečne faze, u sistemu čvrsto-tečno, uz površinu čvrste faze ostvaruje se vrlo mala debljina graničnog difuzionog sloja, čija je debljina definisana izrazom:

$$\delta_a = \sqrt{\mu} / \pi f, \delta_a \ll \delta \quad 1.53$$

gde je $\delta_a \ll \delta$ gde je: δ_a - debljina graničnog sloja u prisustvu ultrazvuka; f - frekvencija ultrazvučnih vibracija; μ - kinematički viskozitet tečnosti.

Pored fenomena prenosa mase u uobičajenim heterogenim sistemima, postoje i fenomeni prenosa mase isparavanjem u vakumu. Prenos mase u vakumu se satoji iz tri osnovna stadijuma:

1. Prelaza materije iz kondenzovane faze (čvrste ili tečne) u gasnu;
2. Prenosa pare u prostoru između izvora pare i podloge na koju se para kondenzuje;
3. Kondenzacije pare na hladnu podlogu.

U zavisnosti od odnosa između dužine slobodnog puta atoma ili molekula u pari ℓ i rastojanja od izvora pare do podloge L , razlikuju se dva osnovna režima prenosa mase u vakumu. Na primer, kada je $\ell \ll L$, para se od površine isparavajuće materije kreće u vidu kompaktne struje - fluksa i prenos mase se opisuje klasičnim jednačinama gasodinamike. Međutim, ako je $\ell \gg L$, kretanje pare od površine isparavanja protiče u vidu molekuskog snopa. gde se atomi ili molekuli kreću strogo pravolinijski. Osnovne zakonitosti tog režima prenosa mase pri termičkom isparavanju su ustanovili Herc, Knudsen i Lengmir. Brzina isparavanja u režimu molekuskog snopa se opisuje jednačinom Herc - Knudsena:

$$J_0 = \alpha_i \frac{P^*}{\sqrt{2\pi R/M}} \quad 1.54$$

gde je: J_0 - gustina fluksa isparavanja (masa koja ispari po jedinici površine), α_i - koeficijent isparavanja ($\alpha_i < 1$), koji uzima u obzir faktore smetnje izlaza

atoma ili molekula sa površine u gasnu fazu, T - temperatura površine, M - molekulska masa supstance koja isparava, P - ravnotežni napon pare materije u gasnoj fazi.

Ako su površina isparavanja i parna faza u stanju bliskom termodinamičkoj ravnoteži, onda se raspodela energije, molekula koji padaju na površinu i onih koji je napuštaju, može opisati Maksvelovim zakonom raspodele.

Principi razmene ili prenosa toplote

2

Toplota predstavlja jedan od oblika u kome se javlja energija. Toplotna energija se prenosi sa jednog tela ili sredine na drugo, ukoliko između njih postoji razlika temperatura. Prenos toplote se odigrava spontano u pravcu pada temperature sa toplijeg tela ili sredine na hladnije, sve do uspostavljanja termičke ravnoteže, koja je definisana jednakošću temperature. Postoje tri načina prenosa toplote: kondukcijom ili provođenjem, konvekcijom ili mešenjem i radijacijom ili zračenjem. Toplota se retko prenosi samo po jednoj od navedenih mogućnosti, obično su one međusobno povezane, sa dominantnim uticajem jednog od navedenih načina prenosa toplote.

2.1 Pojam temperaturnog polja

Temperatura je, kao što je poznato, karakteristika stanja tela i predstavlja njegov stepen zagrejanosti. Temperatura je definisana sledećim termodinamičkim funkcijama:

$$\left(\frac{\delta U}{\delta S} \right)_V = T; \left(\frac{\delta H}{\delta S} \right)_P = T \quad 2.1$$

Temperatura u bilo kojoj tački tela ili prostora je funkcija koordinata te tačke (x, y, z) i vremena (τ). Skup temperatura u svim tačkama tela ili prostora, koji postoji u datom vremenskom trenutku, predstavlja temperaturno polje, čiji je matematički izraz definisan jednačinom:

$$t = f(x, y, z, \tau) \quad 2.2$$

Ako se temperatura u posmatranom temperaturnom polju ne menja sa vremenom, takvo polje se naziva stacionarno, a ako se menja sa vremenom reč je o nestacionarnom polju. Imajući u vidu stacionarnost ili nestacionarnost temperaturnog polja, sledi da prenos toplote može da bude stacionaran ili nestacionaran. Kada se zamisle slojevi istih temperatura u nekom temperaturnom polju, površine koje ograničavaju ove slojeve nazivaju se izotermske površine. Ove površine, u stvari, predstavljaju geometrijsko mesto

tačkaka temperaturnog polja sa istom temperaturom. Uslov je da se dve izotermne površine ne mogu seći. Granična vrednost promene temperature (Δt), između dve bliske izotermne površine čije su temperature t i $t+\Delta t$, na rastojanju po normalni između ovih dveju površina Δx , kada ovo rastojanje teži nuli $\Delta x \rightarrow 0$, predstavlja gradijent temperature, definisan sledećim matematičkim izrazom:

$$\lim\left(\frac{\Delta t}{\Delta x}\right)_{x \rightarrow 0} = \frac{dt}{dx} = \text{grad}T\left(\frac{\text{OC}}{\text{m}}\right) \quad 2.3$$

2.2 Furijerov zakon

Prilikom prenosa toplote provođenjem, odnosno kondukcijom, kinetička energija sa prenosi sa molekula na molekul bez njihovog makroskopskog pomeranja. Količina toplote koja se prenese kroz telo mehanizmom provođenja, određuje se prema empirijskom zakonu Furijera. Po ovom zakonu, količina toplote koja se prenese provođenjem u elementarnom vremenu $d\tau$, kroz element površine dS koji leži na izotermnoj površini u pravcu normale na ovu površinu, direktno je proporcionalna temperaturnom gradijentu dt/dx , elementa površine dS u vremenu $d\tau$ sa koeficijentom proporcionalnosti λ , tj imamo:

$$dQ = -\lambda \frac{dt}{dx} dS d\tau \quad 2.4$$

a fluks toplote $dQ/d\tau = d\phi$

$$d\phi = \frac{dQ}{d\tau} = -\lambda \frac{dt}{dx} dS \left[\frac{\text{KJ}}{\text{sek}} \right] \quad 2.5$$

Analogno ovim izrazima, gustina fluksa toplote q , definisane kao količina toplote po jedinici površine i jedinici vremena, je definisana izrazom:

$$q = \frac{dQ}{dS} = -\lambda \frac{dt}{dx} \left[\frac{\text{KJ}}{\text{m}^2 \text{sek}} \right] \quad 2.6$$

Koeficijent proporcionalnosti λ je zapravo koeficijent toplotne provodljivosti i on ima različite vrednosti: za metale 2-360, građevinske i

termoizolacione materijale 0.02 – 2.5, za tečnost 0.08 – 0.6 i za gasove 0.005 – 0.5, a izražava se u $\text{KJ m}^{-1} \text{h}^{-1} \text{C}^{-1}$.

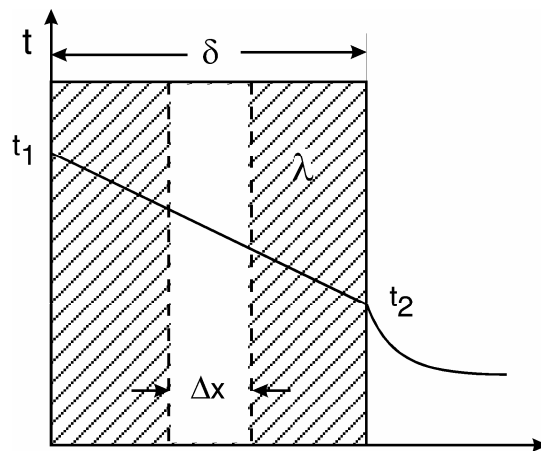
2.3 Provođenje toplote kroz zidove

Za ravan zid (slika 2.1) $S = \text{const}$ i za stacionarno stanje, gradijent temperature $dt/dx = \text{const.}$, fluks toplote θ kroz zid je definisan izrazom:

$$\theta = -\lambda S \frac{\Delta t}{\Delta x} = -\frac{\lambda}{\Delta x} S(t_1 - t_2) \quad 2.7$$

pod uslovom da je $\Delta x = \delta$, gde je δ debljina zida, imamo:

$$\theta = -\frac{\lambda}{\delta} S(t_1 - t_2) \quad 2.8$$



Slika 2.1 Model provođenja toplote kroz ravan zid

Za cilindričan zid važni uslov da je $x = r$, a površina $S = 2r\pi L$, gde je r poluprečnik cilindra, a L dužina cilindra. Uslovi za provođenje toplote kroz cilindričan zid, odnosno fluks toplote θ je definisan izrazom:

$$\varnothing = \frac{L}{\frac{1}{2\pi\lambda} \ln \frac{r_2}{r_1}} \Delta t \quad 2.9$$

Za bilo koji oblik zida važi opšti izraz:

$$\varnothing = \lambda A \Delta t \quad 2.10$$

gde je: A - faktor oblika, definisan sledećim izrazima: za ravan zid - $A = \frac{S}{\Delta x}$;

za cev - $A = \frac{2\pi L}{\ln \frac{r_2}{r_1}}$; za sferu - $A = \frac{4\pi r_1 r_2}{r_2 - r_1}$.

U opštem slučaju, količina toplote Q, sadržina u nekom fluidu (tečnosti ili gasu) ili čvrstom telu je funkcija sledećih promenljivih:

$$Q \propto (\rho, C, T) \quad 2.11$$

odnosno $Q = \rho CT$. Pošto je $\rho = m/v$, pod uslovom da je $v = 1$, $\rho \propto m$, pa imamo:

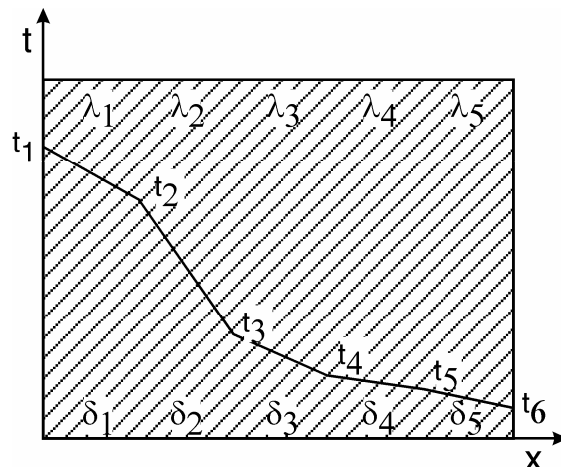
$$Q = mCT \quad 2.12$$

gde je: C specifična toplota pri konstantnoj zapremini C_v ili pri konstantnom pritisku C_p .

U praksi se provođenje toplote retko odvija kroz jednostruke monolitne zidove, već češće kroz višeslojne zidove različite provodljivosti. Model provođenja kroz višeslojni zid je prikazan na slici 2.2.

Fluks toplote \varnothing_λ kroz ovakav višeslojni zid je definisan izrazom:

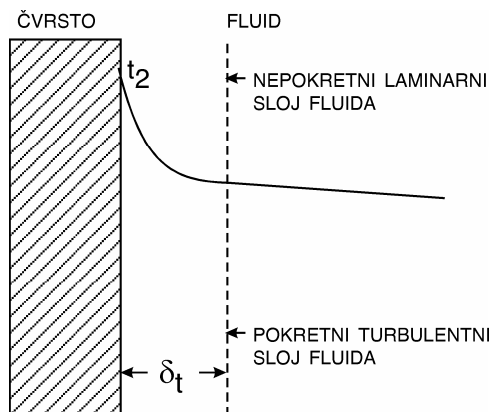
$$\varnothing = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i}} S(t_1 - t_n) \quad 2.13$$



Slika 2.2 Model provođenja toplote kroz višeslojne zidove različite provodljivosti

2.4 Prelaz toplote

Prelaz toplote, kao fenomen, se javlja kada imamo granicu dodira dve faze. Prelaz toplote može da se odvija sa čvrste faze na fluid - tečnu ili gasovitu fazu ili sa tečne na gasovitu fazu. U višefaznom kontaktu prelaz toplote može da uključi sva tri osnovna načina prenosa toplote: kondiciju - provođenje, konvekciju - mešanje i radijaciju - zračenje. S obzirom da dve faze u kontaktu imaju drastično različit koeficijent provodljivosti toplote, raspodela temperature uz graničnu površinu i gradijent temperature zavisi od hidrodinamičkih (gasodinamičkih) uslova. Dakle, ovde se neminovno uvodi fenomen graničnog sloja, čiji je model predstavljen na slici 2.3.



Slika 2.3 Model graničnog sloja prelaza toplote čvrsto - fluid

Polazeći od činjenice da postoje dva režima strujanja fluida - laminarni i turbulentni, u graničnom sloju važi laminarni režim. Dakle, bez obzira na uslove mešanja, uz granicu dodira faza postojaće nepokretni sloj fluida kroz koji se toplota mora preneti kondukcijom. Izvan graničnog sloja, gde važi turbulentni režim, toplota se prenosi konvektivnim putem. Debljina graničnog sloja δ_t zavisi od stepena mešanja, a njegovom vrednošću je određen odnos između kondukcije i konvekcije. Kao što je provođenje toplote određeno koeficijentom provodljivosti λ , tako je i prelaz toplote određen koeficijentom prelaza toplote α . Imajući ovo u vidu, fluks toplote \dot{Q}_α je definisan izrazom:

$$\dot{Q}_\alpha = \alpha S \Delta t \quad 2.14$$

gde je α koeficijent prelaza toplote izražen u $\text{KJ m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{C}^{-1}$, složena veličina koja zavisi od niza parametara i definisana jednačinom 2.15:

$$\alpha = f(\omega, \mu, \rho, C_p, \lambda, v, t_z, t_f, \varphi, d, L_1, L_2 \dots L_n) \quad 2.15$$

Dakle, α zavisi od linearne brzine strujanja ω , viskoziteta μ , gustine ρ , toplotnog kapaciteta C_p , koeficijenta provodljivosti λ , koeficijenta zapreminskog širenja v , temperature zida t_z i fluida t_f , faktora oblika φ i dimenzionih faktora L_1 do L_n i d .

2.5 Prenos toplote

Prenos toplote provođenjem kroz zidove i konvekcijom fluida naziva se prolaz toplota. Prenos toplote se može posmatrati analogno prenosu naelektrisanja. Uslov za prenos naelektrisanja je razlika potencijala ili napona na krajevima provodnika. Prema Omovom zakonu imamo:

$$I = \frac{\Delta U}{R} = \frac{S \Delta U}{\rho \Delta l} \quad 2.16$$

pošto je:

$$R = \rho \frac{\Delta l}{S} \quad 2.17$$

gde je: Δl - konačna razlika rastojanja, S - površina preseka provođenja, ρ - specifična otpornost, ΔU - razlika napona.

Analogija se sastoji u tome što se razlika temperature u prenosu toplote posmatra slično razlici napona u prenosu naelektrisanja. Dakle, otpor prenosu toplote kroz ravan zid se može definisati kao konduktivni otpor R_λ sledećim izrazom:

$$R_\lambda = \frac{1}{\lambda} \frac{\Delta x}{S} \quad 2.18$$

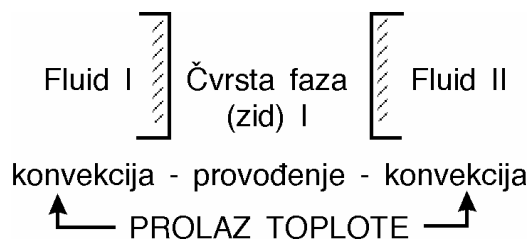
Na sličan način, analogno izrazu za jačinu struje, fluks toplote \varnothing se može definisati izrazom:

$$\varnothing = \frac{\Delta t}{\sum R} \quad 2.19$$

Za konvektivni prenos važi koeficijent prelaza toplote α , pa imamo da je otpor prenosu toplote konvekcijom definisan kao R_α sledećim izrazom:

$$R_\alpha = \frac{1}{\alpha} \frac{\Delta l}{S} = \frac{1}{\alpha} \frac{\delta t}{S} \quad 2.20$$

gde je $\delta t = \Delta l$ debljina nepokretnog graničnog sloja fluida, gde se toplota prenosi provođenjem, a ne konvekcijom. Prelaz toplote se može simbolički predstaviti sledećim modelom:



Slika 2.4 Model prolaza toplote

Imajući u vidu model prolaza toplote na slici 2.4 i izraz za fluks toplote 2.19, ukupan flukstoplote kroz ravan zid biće:

$$\varnothing = \frac{t_{f1} - t_{f2}}{R\alpha_1 + R\lambda + R\alpha_2} \quad 2.21$$

gde su t_{f1} i t_{f2} temperature fluida sa jedne i druge strane zida (spoljašnje i unutrašnje strane zida), a $R\alpha_1$, $R\lambda$ i $R\alpha_2$ odgovarajući otpori prelazu i provođenju toplote. Uvođenjem sumarnog koeficijenta prolaza toplote K , izraz 2.21 se može napisati jednostavnije:

$$\varnothing = KS(t_{f2} - t_{f1}) = KS\Delta T \quad 2.22$$

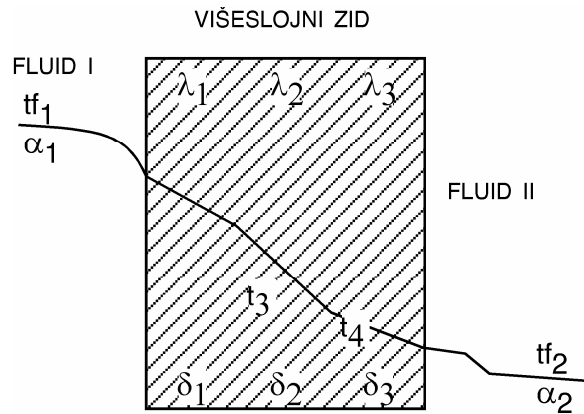
pri čemu je K koeficijent prolaza toplote definisan izrazom:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\lambda} + \frac{1}{\alpha_2} \quad 2.23$$

Jednačina 2.22 pokazuje da je prenos toplote sličan razmeni mase 1.52, tj. da su granični difuzioni sloj i granični sloj provođenja toplote ograničavajući faktori razmene mase i toplote. Ako je u pitanju prolaz toplote kroz višeslojni zid, onda se koeficijent prolaza toplote K definiše izrazom:

$$K = \frac{1}{\frac{1}{\alpha_1} + \sum_{i=1}^n \frac{\delta_i}{\lambda_i} + \frac{1}{\alpha_2}} \quad 2.24$$

Model takvog višeslojnog zida, ograničenog sa dva fluida, dat je na slici 2.5.



Slika 2.5 Model prolaza toplote kroz višeslojni zid

2.6 Prenos toplote zračenjem

Tela u kondenzovanom stanju imaju neprekidan spektar zračenja. Ona su sposobna da zrače elektromagnetne talase svih talasnih dužina, pri bilo kojoj temperaturi. Isto tako, intenzivnost zračenja raste sa povećanjem temperature tela. Pri temperaturama iznad 600°C dominira prenos toplote zračenjem. Pošto toplota i svetlost imaju istu fizičku prirodu, to se pokoravaju istim zakonima refleksije, prelamanja i apsorpcije. Ovi vidovi zračenja razlikuju se samo po talasnim dužinama: vidljiva svetlost je u oblasti talasnih dužina $0.4\text{-}0.8 \mu\text{m}$, a toplotni infracrveni zraci imaju talasnu dužinu $0.8\text{-}40 \mu\text{m}$.

Na površini svakog zagrejanog tela neprekidno se odvija proces prelaza toplote. Ako je Q ukupna energija koja pada na telo; Q_A energija koja se apsorbuje; Q_R energija koja se reflektuje; Q_D energija koja se provede kroz telo, onda važi relacija:

$$Q = Q_A + Q_R + Q_D \quad 2.21$$

Deljenjem ovog izraza sa Q dobija se odnos:

$$\frac{Q_A}{Q} + \frac{Q_R}{Q} + \frac{Q_D}{Q} = 1 \quad 2.22$$

Uzimanjem u obzir da je odnos $Q_A/Q = A$; $Q_R/Q = R$ i $Q_D/Q = D$ dobijamo:

$$A + R + D = 1 \quad 2.23$$

Koeficijent A, R i D su kako sledi: apsorpcije, refleksije i provođenja. Pod uslovom kada je $R = D = 0$, a $A = 1$, telo potpuno apsorbuje zračenje i naziva se apsolutno crno telo. Isto tako, kada je $D = 1$, a $R = A = 0$, telo propušta svo upadno zračenje i takvo telo se zove apsolutno prozračno - dijametrično telo. Pri $R = 1$, a $D = A = 0$, telo odbija svo upadno zračenje i zove se apsolutno belo telo. U prirodi nema apsolutno crnih, belih i prozračnih tela. Praktično, manje ili više, tela apsorbuju, odbijaju ili propuštaju zračnu energiju. U praksi, dakle, imamo siva tela.

Kirhof je našao da odnos između sposobnosti zračenja E i apsorpcije A je konstantan za sva tela i zavisi od temperature:

$$\frac{E}{A} = \text{const.} \quad 2.24$$

Dakle, telo koje najviše apsorbuje energiju, najviše i zrači. Stefan i Bolcman su našli da je sposobnost zračenja apsolutno crnog tela E_0 proporcionalna četvrtom stepenu temperature na kojoj se nalazi njegova površina $E_0 \propto T^4$. Postavivši koeficijent proporcionalnosti σ_0 , kao konstantu apsolutno crnog tela, došli su do izraza koji predstavlja Stefan-Bolcmanov zakon:

$$E_0 = \sigma_0 T^4 \quad 2.25$$

pri čemu je $\sigma_0 = 4.96 \cdot 10^{-8} [\text{KJ m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{K}^{-4}]$

Radi veće praktičnosti i pogodnosti pri izvođenju tehničkih proračuna Stefan-Bolcmanov zakon se daje u obliku:

$$E_0 = C_0 \left(\frac{T}{100} \right)^4 \quad 2.26$$

gde je $C_0 = \sigma_0 \cdot 10^8$ - koeficijent zračenja apsolutno crnog tela. Za sivo telo važi odnos:

$$E = C \left(\frac{T}{100} \right)^4 \quad 2.27$$

gde je $C = \varepsilon C_0$, a $\varepsilon = C/C_0$ - stepen crnoće, pa imamo:

$$E = \varepsilon C_0 \left(\frac{T}{100} \right)^4 \quad 2.28$$

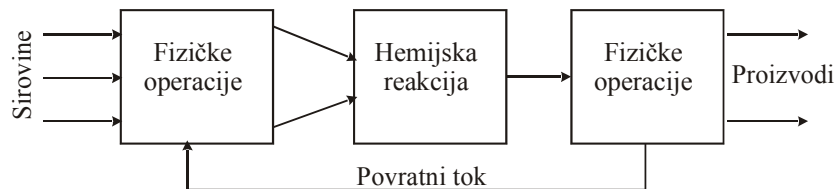
U tablicama se može naći stepen crnoće različitih tela.

Principi pomeranja ravnoteže hemijsko - tehnoloških processa

3

3.1 Pojam hemijsko-tehnološkog procesa

Hemijsko-tehnološki proces se sastoji od niza fizičkih i hemijskih pojava, koje su međusobno usklađene tako da se na ekonomičan način dobije željeni proizvod iz različitih polaznih materija (slika 3.1).



Slika 3.1 Šema hemijsko-tehnološkog procesa

Sirovine se podvrgavaju izvesnom broju fizičkih operacija da se prevedu u oblik koji omogućuje njihovo hemijsko reagovanje, a zatim prolaze kroz hemijski reaktor, gde se završava hemijska reakcija. Isto tako i proizvodi reakcije se moraju podvrgnuti daljoj fizičkoj obradi kao što je odvajanje, prečišćavanje, itd. - da bi se dobio željeni konačni proizvod.

Praktično je hemijsko-tehnološki proces podeljen na niz sledećih uzajamno povezanih stadijuma:

- dovod reagujućih komponenata u zonu reakcije,
- hemijska reakcija,
- odvođenje dobijenih produkata iz zone reakcije.

Bez obzira na koji način dovodimo reaktante u zonu reakcije, ovaj stadijum se uvek završava difuzijom, jer je za hemijsku reakciju potreban intiman kontakt reaktanata. Pri jakom mešanju reagujućih supstanci, konvektivni prenos se zamenjuje turbulentnom difuzijom. U dvofaznim ili

polifaznim sistemima, krajnji proces razmene mase može da bude: apsorpcija, adsorpcija ili desorpcija gasova, kondenzacija para; topljenje čvrstih supstanci ili njihovo rastvaranje u tečnostima; isparavanje tečnosti ili sagorevanje čvrstih materija, itd.

Hemijska reakcija čini osnovu tehnološkog procesa. Hemijski preobražaj supstance obično prolazi kroz niz rednih i ili paralelnih hemijskih reakcija, koje se završavaju obrazovanjem glavnog produkta. Međutim, postoje i sporedni procesi između reaktanata i primesa, čije je prisustvo neizbežno. Ovi procesi najčešće, nanose samo štetu; bilo na kvalitet ili na količinu dobijenog produkta.

Odvođenje produkata iz zone reakcije je sličan proces procesu dovođenja reaktanata u zonu reakcije i sastoji se od difuzije ili konvekcije, koje obezbeđuju prelaz supstance iz jedne faze u drugu.

Sumarna brzina procesa, određena je brzinama nabrojanih elementarnih stadijuma, pri čemu opštu brzinu procesa limitira brzina najsporijeg stadijuma. Ako je, na primer, najsporiji proces sama hemijska reakcija - što znači da su brzi procesi dovođenja reaktanata u zonu reakcije i odvođenja produkata iz zone reakcije - onda proces teče u tkz. kinetičkoj oblasti i ima kinetičku kontrolu. Za ubrzanje ovih procesa, tehnolozi menjaju one parametre koji najviše od svih utiču na brzinu hemijske reakcije, a to su, uglavnom, sledeći: koncentracija polaznih supstanci, temperatura, pritisak, katalizator i tome slično.

Ako je spor stupanj dovod ili odvod supstanci, onda se kaže da je proces pod difuzionom kontrolom, odnosno da je brzina procesa kontrolisana difuzijom. Ovde je, takođe, neophodna intervencija tehnologa, koji preduzimaju mere za ubrzanje difuzionih procesa, izborom odgovarajuće opreme za povećanje brzine mešanja, odnosno turbulenciju reagujućih supstanci. Ponekad je neophodno: povećati disperznost faza, povećati temperaturu i koncentraciju, izvršiti homogenizaciju sistema, tj. prevesti polifazni sistem u monofazni itd.

Ako je brzina svih stadijuma tehnološkog procesa srazmerno jednaka - proces teče u tkz. prelaznoj oblasti, pa je za povećanje sumarne brzine procesa neophodno uticati na sistem faktorima koji povećavaju brzinu difuzije i brzinu hemijske reakcije. U ovom slučaju, obično se povećava koncentracija polaznih reaktanata i temperatura.

3.2 Klasifikacija hemijsko-tehnoloških procesa

Svi procesi u hemijskoj tehnologiji dele se na hemijske - koji uključuju hemijsku reakciju i fizičke procese - koji uključuju fizičke operacije. Hemijska reakcija je najvažniji stadijum hemijsko-tehnološkog procesa, a može biti

prosta, složena paralelna i složena redna reakcija. Po tipu uzajamnog dejstva reaktanata, reakcije mogu biti oksido-redukcione (homolitičke) i heterolitičke. Hemijske reakcije i procesi razmene mase, mogu biti reverzibilne i ireverzibilne, a takođe se dele i po tome da li teku u kinetičkoj ili difuzionoj oblasti. Očigledno je da postoji više načina klasifikacija hemijskih reakcija, a najprihvatljivija je podela prema broju i vrsti faza koje učestvuju u reakciji na homogene i heterogene sisteme.

Reakcija je homogena ako se odigrava samo u jednoj fazi, a heterogena ako je za njeno odigravanje neophodno prisustvo najmanje dve faze. Ponekad se ova podela na homogene i heterogene sisteme ne može jasno primeniti. Upravo takav primer susrećemo kod velike klase bioloških reakcija između enzima i supstrata, u kojima enzimi igraju ulogu katalizatora u proizvodnji proteina. Pošto su enzimi sami po sebi veoma komplikovani koloidni proteini velike molekulske mase, čija se veličina kreće od 10 do 100 nm, rastvori koji ih sadrže leže u oblasti između homogenih i heterogenih sistema.

Veoma brze hemijske reakcije, kao sagorevanje gasa u plamenu, predstavlja drugi takav primer, kod kojeg mogu postojati znatne nehomogenosti sastava i temperature. Strogo gledano, u tom slučaju i nemamo samo jednu fazu, jer definicija faze podrazumeva jednakost pritiska, temperature i sastava u svakom njenom elementu.

U homogenim sistemima hemijske reakcije teku obično brže i lakše je upravljanje procesom. To je jedan od razloga da tehnolozi u industriji teže da ostvare proces u homogenim sistemima što je često teško ostvariti, pa se ne dobija homogeni već neki prelazni sistem između homogenog i heterogenog, ili visokodisperzni heterogeni sistem. Ako imamo dve čvrste faze, onda ih obično prevodimo u rastopljeno stanje gde nam je omogućeno bolje mešanje, ili vršimo pojedinačno rastvaranje dve čvrste faze u pogodnom rastvaraču.

U industrijskoj praksi, po pravilu, heterogeni stadijum procesa ima difuzioni karakter, a hemijska reakcija protiče homogeno u gasnoj ili tečnoj sredini. Međutim, u nizu procesa teku heterogene reakcije na granici gas-tečno, gas-čvrsto i tečno-čvrsto, koje i određuju sumarnu brzinu procesa, pa na značaju dobija optimizacija tehnološkog režima.

Tehnološkim režimom se naziva sveukupno delovanje osnovnih parametara procesa, koji utiču na brzinu procesa, iskorišćenje i kvalitet produkta. Za većinu tehnoloških procesa, osnovni tehnološki parametri su temperatura, pritisak i koncentracija (T , P i c), primena katalizatora, kao i postupak i stepen mešanja reagenata. Kod elektrohemijskih procesa tu su drugi parametri poput napona elektrolize i gustine struje.

Pošto se hemijska reakcija odigrava u nekom sudu hemijskom reaktoru, parametri procesa određuju konstrukciju odgovarajućeg reaktora, koji

omogućuje uzajamnu vezu svih dejstvujućih parametara. Na konstrukciju reaktora i brzinu procesa, jako utiče način i stepen mešanja reagenata. Pre svega, mešanje i način mešanja je uslovljen agregatnim stanjem supstance.

Po karakteru proticanja procesa sa vremenom i njihovog izvođenja u odgovarajućem reaktoru, procesi se dele na periodične i neprekidne, a reaktori na šaržne i protočne reaktore. Dakle, neprekidno dejstvujući hemijski reaktori, nazivaju se protočnim, jer kroz njih imamo konstantan dotok i protok mase. Šaržni reaktor je periodičan reaktor - u koji se unapred šaržira određena količina reaktanata; vodi određeni tehnološki režim sve dok se reaktanti ne utroše potpuno, a zatim iz njega vade i naknadno razdvajaju produkti reakcije.

Po hidrodinamičkom režimu, pak, razlikujemo dva granična slučaja mešanja reagujućih komponenata sa produktima reakcije u reaktoru i to: idealno mešanje - pri kojem je turbulencija toliko jaka da je koncentracija reagenata u protočnom reaktoru praktično jednaka po čitavoj zapremini; od tačke dovoda polazne smeše, do tačke odvoda smeše produkata; i laminarni režim rada reaktora - u kojem se polazna smeša ne meša sa produktima reakcije, a imamo gradijent koncentracije po preseku reaktora i direktnu promenu koncentracije u pravcu strujanja reagenata. Ovakav reaktor se naziva idealni cevni reaktor ili reaktor sa klipnim proticanjem (plug-flow reaktor).

Po temperaturnom režimu protočni reaktori se dele na izotermske, adijabatske i politermske. U izotermskim reaktorima, temperatura je konstantna u reakcionoj zapremini, jer se toplota egzotermnih reakcija ili odvodi ili ravnomerno raspodeljuje u reakcionoj zapremini. Prema tome, izotermski režim je moguć samo kod reaktora sa idealnim mešanjem.

U adijabatskom režimu, nema ni odvoda ni dovoda toplote. Sva toplota se akumulira strujom reagujućih supstanci. Idealni adijabatski režim je moguć samo pri potpunoj izolaciji reaktora od spoljne sredine. U takvim reaktorima, temperatura struje uzduž ose reaktora je direktno ili obrnuto proporcionalna stepenu preobražaja polaznih supstanci - odnosno stepenu reagovanja polaznih reaktanata.

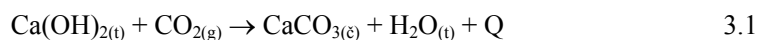
U politermskim reaktorima, toplota reakcije se samo delimično odvodi iz zone reakcije ili kompenzije uvođenjem endotermnih procesa. Krajnji rezultat toga je neravnomernost temperature po dužini ili visini reakcione zapremine.

U proizvodnji se najčešće susrećemo sa politermskim reaktorima, koje, dobrim vođenjem parametara procesa, primoravamo da se približe izotermskom ili adijabatskom režimu.

3.3 Ravnoteže u hemijsko-tehnološkim procesima

Teoretski posmatrano, sve reakcije su reverzibilne, tj. u zavisnosti od uslova mogu teći udesno i ulevo. Međutim, kod nekih reakcija ravnoteža je pomerena potpuno udesno, tj. na stranu produkta reakcije i povratna reakcija praktično ne teče. Prema tome, tehnološki procesi se dele na povratne i nepovratne.

Hemijski procesi su, po pravilu, reverzibilni u tom smislu da, u zavisnosti od uslova, mogu teći u direktnom ili obrnutom pravcu. U tipičnim proizvodnim uslovima imamo najčešće nepovratne procese. Tako, na primer, reakcija:



u uslovima čišćenja nekog gasa od CO_2 sa krečnim mlekom, praktično je ireverzibilna - nepovratna. Ireverzibilne su i mnoge složene reakcije, na primer reakcija prženja pirita:



U heterogenim sistemima, reverzibilnim procesima nazivamo takve procese u kojima je moguć prelaz supstance ili toplote iz jedne faze u drugu, kao i obrnuto.

Svi reverzibilni procesi teže ravnoteži, pri čemu se brzine direktne i obrnute reakcije izjednačava. Ova ravnoteža traje sve dotle dok se ne promeni neki od parametara procesa: temperatura, pritisak ili koncentracija. Pri promeni ovih tehnoloških parametara, dolazi do pomeranja ravnoteže i uspostavljanja nove ravnoteže, čije se kvantitativno stanje opisuje zakonom o dejstvu masa (ZDM), pri konstantnoj temperaturi i pritisku.

Na primer za reakciju:



brzina hemijske reakcije u datom momentu direktno proporcionalna proizvodu molarnih koncentracija reagujućih supstanci, za direktnu reakciju je,

$$\vec{u}_1 = k_1[A]^m[B]^n \quad 3.4$$

a brzina obrnute reakcije:

$$\overleftarrow{u}_2 = k_2[D]^p \quad 3.5$$

gde su: k_1 i k_2 - konstante odgovarajućih brzina, $[A]$, $[B]$ i $[D]$ - molarne koncentracije (ili parcijalni pritisci) reagujućih komponenata.

Konstanta ravnoteže K se izračunava kao odnos konstanti brzina leve i desne reakcije u ravnoteži, tj. kada je $\vec{u}_1 = \overleftarrow{u}_2$, pa imamo:

$$k_1[A^*]^m[B^*]^n = k_2[D^*]^p \quad 3.6$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[D^*]^p}{[A^*]^m[B^*]^n} \quad 3.7$$

gde su: $[A^*]$, $[B^*]$ i $[D^*]$ - koncentracije (ili parcijalni pritisci) u stanju ravnoteže, m , n i p - odgovarajući stehiometrijski koeficijenti.

Kvalitativno, uticaj osnovnih parametara tehnološkog režima (T , P , c) na ravnotežu u homogenim i heterogenim sistemima određen je principom Le Chatelier-a, prema kome pri promeni spoljašnjih uslova u sistemu koji se nalazi u ravnoteži, dolazi do pomeranja ravnoteže u smeru ponovnog uspostavljanja početnih uslova. Dakle, sistem se protivi spoljašnjem dejstvu, težeći da ga što više oslabi.

Kao primer, navedimo sintezu sa egzotermnom reverzibilnom reakcijom 3.3. Označavajući zapreminu supstance sa V , uzmimo da je $V_A + V_B > V_D$, tj. da ova reakcija ide sa umanjnjem zapremine. Sličnu ravnotežu imamo kod sinteze SO_2 do SO_3 , sinteze amonijaka, sinteze NO_2 , sinteze alkohola i dr. Vratimo se na reakciju 3.3. Osnovni parametri, koji utiču na količinu dobijenog produkta su - temperatura T , pritisak P i koncentracije u reakcionoj zapremini reaktora c_A , c_B i c_D . Na primer, za pomeranje ravnoteže udesno, neophodno je sniziti temperaturu i koncentraciju produkta c_D , tj. odvoditi produkte iz reakcione zone, a na drugoj strani povećati pritisak i koncentraciju polaznih reaktanata c_A i c_B .

Po istom Le Chatelier-ovom principu, povećanje koncentracije c_A , omogućuje potpuniji preobražaj - reagovanje supstance B i obrnuto. Ova

osobina je vrlo dobro iskorišćena u nekim industrijskim procesima. Tako, na primer, pri sintezi HCl (hlorovodonika) po sumarnoj reakciji prisustvo hlora u hlorovodoniku je nepoželjno (on kasnije zagađuje hlorovodoničnu kiselinu), dok vodonik ne smeta. Prema tome, primenjujući gasnu smešu sa viškom vodonika, moguće je dobiti gas HCl skoro bez hlora.



3.4 Prinos reakcije i stepen reagovanja

Prinos reakcije je izražen sledećim odnosom:

$$x = G_f / G_{\max} \quad 3.9$$

gde je: G_f - količina stvarno dobijenog produkta, a G_{\max} - očekivana ili maksimalna količina produkta.

Za hemijske reakcije maksimalna količina produkta se određuje po stehiometrijskoj jednačini. Za procese međufazne razmene mase (sorpcija, desorpcija, isparavanje, kondenzacija) za maksimalnu količinu produkta se uzimala količina produkta koja se nalazi u određenoj fazi (na primer, u gasu pri adsorpciji). Ako u formuli 3.9 umesto G_f stavimo količinu produkta u momentu ravnoteže G_r , onda se prinos produkta naziva ravnotežnim prinosom i označava se sa x_r :

$$x_r = G_r / G_{\max} \quad 3.10$$

Kod hemijskih reakcija, umesto prinosa reakcije, može da figuriše i stepen preobražaja, koji je često određen odnosom količina glavne polazne supstance, koja je stvarno proreagovala u produkt, prema ukupnoj njenoj količini. Stepenn preobražaja - reagovanja se može izraziti (u saglasnosti sa nazivom) kao odnos količine izreagovane glavne supstance G_f i ukupne njene količine na početku procesa G_s :

$$x = \frac{G_s G_f}{G_s} \quad 3.11$$

Formula 3.11, kao i formula 3.10, primenjuju se za obračun stepena preobražaja bilo koje polazne supstance u homogenoj reakciji. Ako u formuli

3.10 stavimo količine produkta, dobijenog u stanju ravnoteže, onda se prinos reakcije naziva ravnotežnim x_r ili teoretskim x_T .

Za ireverzibilne procese, ili potpuni prelaz supstance iz jedne faze u drugu $x_r = 1$. Za reverzibilne procese, međutim, ravnotežni prinos reakcije se podudara sa ravnotežnim stepenom preobražaja i uvek je manji od jedinice ($x_r < 1$), jer se stanje ravnoteže postiže pri nepotpunom preobražaju polaznih supstanci u produkt.

Obično se ravnotežni prinos dovodi u vezu sa konstantom ravnoteže, s kojom je on vezan u svakom konkretnom slučaju određenim odnosom. Tako, na primer, za gasnu reakciju tipa $A + B \rightleftharpoons D$, na primer, $\text{CO}_{(g)} + \text{Cl}_{2(g)} \rightleftharpoons \text{COCl}_{2(g)}$, imamo:

$$K_p = \frac{p_D^*}{p_A^* p_B^*} \quad 3.12$$

Ako je ukupni pritisak gasne smeše P , onda je udeo svake komponente u smeši jednak: p_A/P , p_B/P , p_D/P . U stanju ravnoteže, ravnotežni stepen preobražaja je ravan:

$$x_p = \frac{p_D^*}{P} \quad 3.13$$

dok je:

$$P = p_A^* + p_B^* + p_D^* \quad 3.14$$

Deljenjem jednačine 3.14 sa P i korišćenjem odnosa 3.13 dobijamo:

$$\frac{p_A^*}{P} + \frac{p_B^*}{P} = 1 - x_p \quad 3.15$$

$$\frac{p_A^*}{P} = \frac{p_B^*}{P} = \frac{1 - x_p}{2} \quad 3.16$$

Znajući da je konstanta ravnoteže definisana sledećim izrazom:

$$K = \frac{[D^*]}{[A^*][B^*]} = \frac{p_D^*}{p_A^* p_B^*} \quad 3.17$$

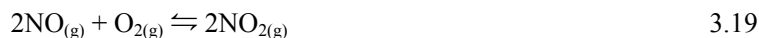
Stavljajući u jednačinu 3.17 vrednosti za parcijalni pritisak iz jednačina 3.13 i 3.16, dobijamo:

$$K = \frac{x_p P}{\frac{(1-x_p)^2}{2} P^2} = \frac{4x_p}{(1-x_p)P} \quad 3.18$$

Na ovaj način možemo dobiti jednačine koje povezuju x_p i K za bilo koju reverzibilnu reakciju.

Da zaključimo, sve ove ravnoteže su opravdane za proste reakcije između idealnih gasova, ili pri beskonačnom razblaženju, a pri odnosima reagujućih komponenata bliskim stehiometrijskim. Pri prelazu na praktične uslove, kakve imamo u hemijskoj industriji, treba obavezno uzeti u obzir fugacitet i aktivnost reagujućih supstanci. Dakle, treba naći pravi mehanizam procesa, naći njegov najsporiji stupanj i odrediti red reakcije po kome se moraju napisati stehiometrijski koeficijenti (stepeni) u jednačinama za brzinu procesa 3.4 i 3.5.

Kao dokaz da tu stvarno postoje određene razlike, navedimo na primer, reakciju oksidacije NO do NO₂.



Polazeći od stehiometrijskog odnosa, može se napisati sledeći izraz za brzinu reakcije trećeg reda:

$$\vec{u} = K_1 C_{\text{NO}}^2 C_{\text{O}_2} \quad 3.20$$

Međutim, stvarni proces ide po dvema sukcesivnim reakcijama:



Dakle, svaka od ove dve jednačine se izražava jednačinom za brzinu drugog reda, a ukupna brzina procesa se, takođe, opisuje jednačinom drugog reda. Nešto slično se dešava i sa katalitičkim reakcijama, gde je red reakcije skoro uvek niži nego što daje stehiometrija po hemijskoj jednačini. Tako, na primer, pri nekatalitičkoj oksidaciji SO₂ u SO₃:



red reakcije je ravan 3, dok pri oksidaciji na katalizatoru red reakcije se snižava, proporcionalno povećanju aktivnosti katalizatora. Ako se koristi manje aktivni katalizator na bazi oksida željeza dobija se red reakcije $n = 2.5$, aktivniji na bazi V_2O_5 daje $n = 1.8$, a veoma aktivna platina $n = 1$ ili čak $n = 0.8$.

3.5 Brzina hemijsko-tehnološkog procesa

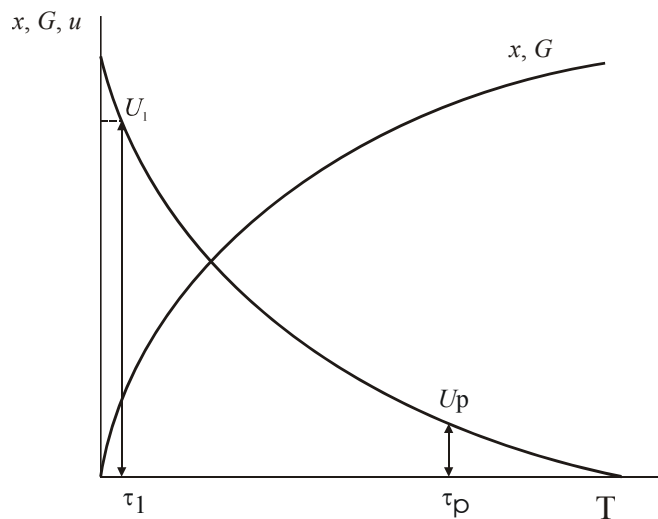
Brzinu hemijsko-tehnološkog procesa, u realnim uslovima, određuje proizvodnost aparata i njihov broj u tehnološkoj šemi. Sumarna brzina zavisi od brzine direktne, povratne i sporednih reakcija, a takođe i difuzije polaznih reaktanata u zonu reakcije i produkata iz reakcione zone.

Prema zakonima ravnoteže, moguće je odrediti samo maksimalni, odnosno teorijski prinos reakcije. Međutim, teorijski prinos u proizvodnom procesu je ograničen vremenom i obično se ne postiže, usled smanjenja sumarne brzine reakcije $u = \vec{u}_1 - \vec{u}_2$. Kod nepovratnih procesa $\vec{u}_2 = 0$, pa brzina procesa teži nuli samo pri potpunom utrošku jednog reaktanta, dok kod reverzibilnih procesa $u \rightarrow 0$ kada je $\vec{u}_1 = \vec{u}_2$, tj. kada se postigne ravnoteža.

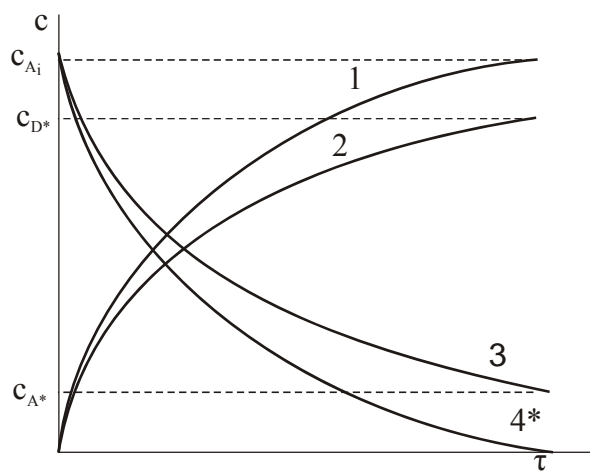
Prema zakonu o dejstvu masa u izolovanim sistemima, stepen preobražaja x i količina produkta G za prostu ireverzibilnu reakciju, menjaju se u toku vremena po logaritamskoj krivoj (slika 3.2).

Brzina na početku procesa u_1 se smanjuje sa vremenom i u trenutku τ_p ima neku vrednost u_p . Kada brzina reakcije teži nuli, prinos i stepen preobražaja teže jedinici. Krive na slici 3.2 izražavaju kinetiku procesa sa vremenom za hemijsku reakciju, odnosno za bilo koju međufaznu razmenu mase u šaržnim reaktorima.

Promena koncentracije reaktanata i produkata u toku procesa, karakteriše se krivama koje se razlikuju za proste i složene reakcije, kao i za povratne i nepovratne reakcije. Za proste reakcije tipa $A \rightarrow D$, koncentracija reaktanta c_A se smanjuje sa vremenom od početne c_{AP} , do nule za ireverzibilne procese i do neke ravnotežne c_{A^*} za reverzibilne procese (slika 3.3).



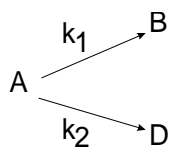
Slika 3.2 Kinetika procesa prema Zakonu o dejstvu masa ($P, T = \text{const}$) za ireverzibilne procese



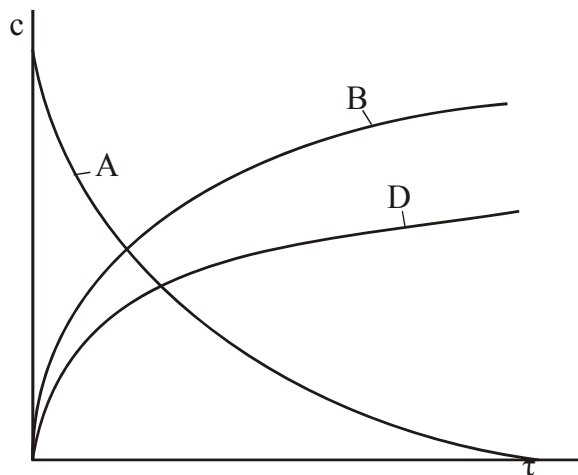
Slika 3.3 Tipična kriva promene koncentracije reaktanta i proizvoda sa vremenom za prostu reakciju tipa $A \rightarrow D$, rada je proces ireverzibilan, odnosno reverzibilan

Krive 1 i 2 označavaju prinose za ireverzibilnu i reverzibilnu reakciju, kako sledi, a krive 3 i 4 promenu koncentracije sa vremenom, takode kako sledi za ireverzibilnu i reverzibilnu reakciju. Za reverzibilne procese koncentracija se menja od c_{AP} do c_A^* . Odgovarajuća koncentracija produkta c_D se povećava za reverzibilne procese od nule do c_{D^*} , uz stepen preobražaja x_p . Za ireverzibilne procese, stepen preobražaja teži jedinici, kada $c_A \rightarrow 0$.

Međutim, ovako prostih reakcija je malo. Većina hemijskih reakcija su složene - bilo da se radi o složenim rednim ili paralelnim reakcijama. Za paralelnu reakciju tipa:



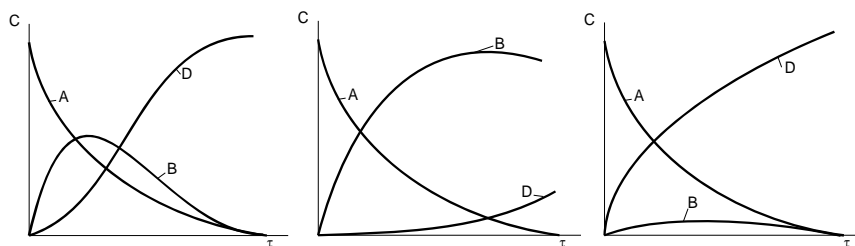
tipičan dijagram je prikazan na slici 3.4. Dijagram se odnosi na uslov da je $k_1 > k_2$.



Slika 3.4 Promena koncentracije za binarnu paralelnu ireverzibilnu reakciju kada je $k_1 > k_2$

Za složene reakcije tipa $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$, za različiti odnos konstanta brzina, promena koncentracije konsektivne ireverzibilne reakcije prikazana je na slici 3.5.

U mnogim proizvodnim tehnologijama organskih materija, javlja se intermedijarni produkt kao pod b), a odnos k_1/k_2 i zapreminska brzina, izaziva transformaciju čitavog produkta B u D. Takve odnose obično imamo kod oksidacionih procesa pri proizvodnji alkohola, aldehida, kao i kod procesa nepotpunog hidriranja ugljen-monoksida ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$).



Slika 3.5 Promena koncentracije za konsektivnu ireverzibilnu reakciju

Pošto se navedene reakcije i promene koncentracije odnose na idealni cevni reaktor, zapreminsko vreme je određeno odnosom visine reakcione zone H i linearne brzine protoka reaktanata ω , ili odnosom reakcione zapremine V i zapremine smeše reagenata V_s , tj. imamo:

$$\tau = \frac{H}{\omega} = \frac{V}{V_s} \quad 3.36$$

Pri zadanoj brzini protoka reagenata i zapremini smeše V_s , krive prikazane na prethodnim slikama izražavaju sledeće zavisnosti:

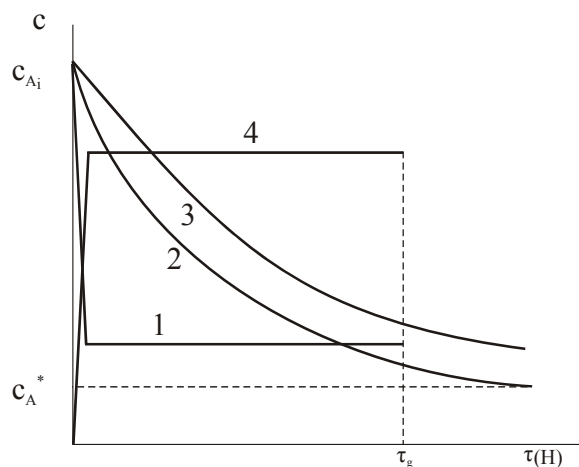
$$c = f(H);$$

$$c = f(V);$$

$$u = f(H);$$

$$u = f(V), \text{ itd.}$$

Postoje velike razlike u ponašanju idealnog cevnog reaktora i protočnog reaktora sa idealnim mešanjem. Principijelno, kinetičke zavisnosti se bitno razlikuju za ova dva tipa protočnih reaktora, što se može videti iz dijagrama na slici 3.6.



Sika 3.6 Promena koncentracije sa vremenom za jednostavnu reverzibilnu reakciju

Krive 1 i 4 se odnose na promenu koncentracije reaktanta i produkta za uslove potpunog mešanja za reakciono vreme τ_g , dok se krive 2 i 3 odnose na uslove u idealnom cevnom reaktoru. Pri tome, kriva 2 se odnosi na kinetičku kontrolu procesa, a kriva 3 na difuzionu kontrolu procesa.

Očigledno je da je brzina procesa mnogo veća u protočnom reaktoru sa idealnim mešanjem u odnosu na idealni cevni reaktor, jer se za kratko vreme postiže ravnotežna koncentracije. Sa druge strane, stepen konverzije je veći kod idealnog cevnog reaktora.

U slučaju ireverzibilnih procesa tipa $mA + nB \rightarrow pD$, pri stehiometrijskom odnosu reaktanata ukupna količina produkta je jednaka zbiru količina reaktanata:

$$G_D = G_A + G_B = G_{\max}$$

Teorijski stepen konverzije je:

$$x_T = \frac{G_D}{G_A + G_B} = 1 \quad 3.37$$

a tzv. aktuelni stepen konverzije se definiše na sledeći način:

$$x = x_a = \frac{G_{Da}}{G_A + G_B} = \frac{G_{Da}}{G_{Ao} + G_{Bo} + G_{Da}} \quad 3.38$$

gde su: G_A , G_B - odgovarajuće količine reaktanata pre reakcije, G_{Ao} , G_{Bo} - odgovarajuće količine reaktanata kada je reakcija već započeta, G_{Da} - aktuelna količina produkta.

Obzirom da su količine reaktanata i produkta u neposrednoj vezi sa određenom zapreminom reaktora ili reakcione zone, one mogu biti određene na osnovu odgovarajućih koncentracija reaktanata i proizvoda:

$$G_{Ao} = c_{Ao} \cdot V$$

$$G_{Bo} = c_{Bo} \cdot V$$

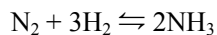
$$G_{Da} = c_{Da} \cdot V$$

Odavde se aktuelni stepen konverzije može se izračunati na osnovu masenih koncentracija reaktanata i proizvoda:

$$x_a = \frac{c_{Da}}{c_{Ao} + c_{Bo} + c_{Da}} \quad 3.39$$

Kod ovakve ireverzibilne reakcija $mA + nB \rightarrow pD + Q$, uzme li se bilo koja komponenta u višku, na primer komponenta B, tada se povećava prinos u odnosu na komponentu A. Ovo za praksu znači mnogo, jer ako je komponenta A dragocena, onda inženjeri koji vode proces prostim povećanjem sadržaja jeftinije komponente potpuno iskoriste dragocenu.

Ako je reakcija reverzibilna, $mA + nB \rightleftharpoons pD + Q$ i reagujuće komponente su u stehiometrijskom odnosu, na primer sinteza amonijaka:



onda je količina produkta u ravnoteži manja od sume količina reaktanata:

$$G_{D_r}^* < G_A + G_B$$

a aktuelni prinos, koji odgovara realnim uslovima jednak je:

$$x_a = \frac{G_{Da}}{G_{D_r}^*} = \frac{G_{Da}}{(G_A + G_B)x_r} \quad 3.40$$

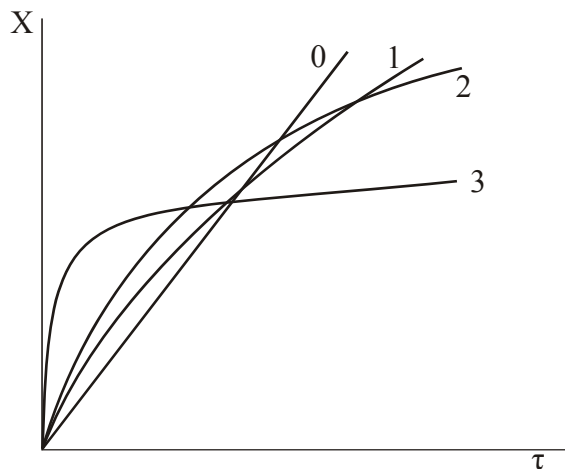
gde je: x_r – ravnotežni stepen preobražaja.

Prinos, po pravilu, zavisi od čitavog niza faktora:

$$x = f(T, P, \tau, c_A, c_B, c_D, n...) \quad 3.41$$

gde je: T – temperatura, P – pritisak, c_A, c_B, c_D - koncentracija pojedinih reaktanata i produkta, n - red reakcije, τ - vreme.

Uticaj reda reakcije na stepen preobražaja - prinos reakcije, prikazan je na slici 3.7.



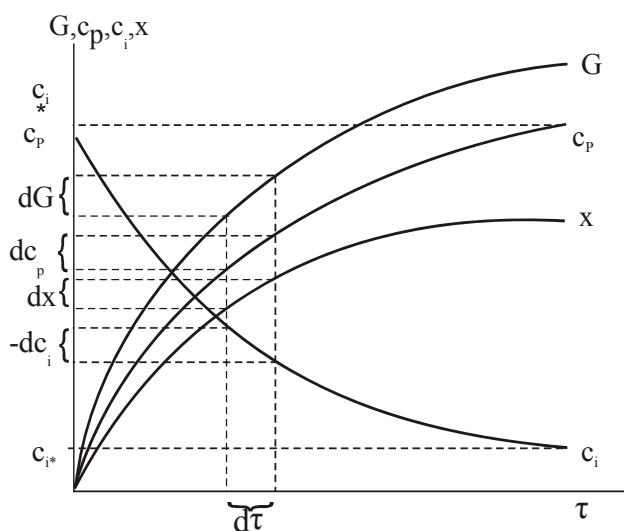
Slika 3.7 Uticaj reda reakcije na prinos sa vremenom

Očigledno je da je realan prinos teško odrediti na osnovu teorijskih podataka imajući u vidu mnoštvo faktora koji na njega utiču. Zbog toga se

prinos određuje na osnovu ralnog stanja u industrijskim uslovima, pa je od značaja upravo aktuelni prinos, a ne teorijski.

3.6 Osnovne jednačine za brzinu procesa

Brzina hemijsko-tehnološkog procesa može se izraziti izvodima različitih veličina sa vremenom. Za proste reverzibilne procese, koji protiču pri režimu bliskom klipnom proticanju, tj. pri neznatnom podužnom mešanju, promena sa vremenom količine proizvoda G , njegove koncentracije c_p , koncentracije bilo kojeg polaznog reaktanta c_i i stepen preobražaja x izraženi su krivama koje su prikazane na slika 3.8:



Slika 3.8 Kinetičke karakteristike procesa sa vremenom za prostu reverzibilnu reakciju u režimu klipnog proticanja

Za diferencijalno malu promenu vremena $d\tau$, sve veličine podležu diferencijalnim promenama: dG , dc_p , $-dc_i$, dx , tj. brzina procesa se može izraziti kao:

$$u = \frac{dG}{d\tau} = \frac{dc_p}{d\tau} = -\frac{dc_i}{d\tau} = \frac{dx}{d\tau} \quad 3.42$$

Isto takav izraz može se primeniti i kod periodičnog (šaržnog) reaktora, nezavisno od stepena mešanja reagenata.

U protočnim reaktorima, zapreminska brzina je određena utroškom reakcione smeše V_s [m^3h^{-1}] proporcionalno zapremini reaktora V (jed. 3.36), pa prema tome izraz 3.42 se može napisati kao:

$$u = V_s \frac{dG}{dV} = V_s \frac{dc_p}{dV} = -V_s \frac{dc_i}{dV} = V_s \frac{dx}{dV} \quad 3.43$$

Pri konstantnom preseku reaktora, koji obično izgleda kao vertikalni cilindar, zapreminsko vreme je proporcionalno visini reaktora H , ako je linearna brzina protoka reagenata ω konstantna, tj:

$$\tau = \frac{H}{\omega} \quad 3.44$$

Odakle se brzina procesa može izraziti na sledeći način:

$$u = \omega \frac{dG}{dH} = \omega \frac{dc_p}{dH} = -\omega \frac{dc_r}{dH} = \omega \frac{dx}{dH} \quad 3.45$$

Ukupna brzina hemijsko-tehnološkog procesa, koju treba razlikovati od brzine hemijske reakcije, odnosno brzine nekog procesa prenosa mase između faza, definiše se jednačinama u kojima treba da figurišu: konstanta brzine k , pokretačka sila procesa ΔC i reakciona zapremina v . Tada se brzina tehnološkog procesa, izražena preko porasta količine produkta sa vremenom, izražava po jednačini:

$$u = \frac{dG}{d\tau} = k\Delta c \quad 3.46$$

Ako je konstantna reakciona zapremina v , onda imamo:

$$u = \frac{1}{v} \frac{dG}{d\tau} = k\Delta c \quad 3.47$$

Kada figuriše koncentracija, onda se izostavlja reakciona zapremina, pa izraz za brzinu dobija oblik:

$$u = \frac{dc_p}{d\tau} = k\Delta c \quad 3.48$$

kao i:

$$u = \frac{dx}{d\tau} = k\Delta c \quad 3.49$$

Polazne veličine u ovim jednačinama - konstanta brzine i vreme izražava se u časovima ili sekundama τ [h, s], k [s^{-1} , h^{-1}]. Ovakva dimenzija za k se dobija ako se G izrazi u kilogramima, v u m^3 ; a c i c_p u kgm^{-3} .

Za heterogene procese razmene masa, tj. pri faznom prelazu materije, jednačina za brzinu procesa se izražava Njutnovom jednačinom:

$$u = \frac{dG}{dt} = kF\Delta c \quad 3.50$$

gde je: k - koeficijent razmene mase, F - površina kontaktirajućih faza.

Kod tehnoloških procesa koji teku u režimu potpunog mešanja polaznih reagenata i produkata reakcije, koncentracija svih reagenata i stepen preobražaja su konstantni u reakcionoj zapremini. Prema tome, brzina procesa se izražava algebarskim odnosom: $u = G/\tau = c_p/\tau = -c_r/\tau = x/\tau$.

Kao što se vidi sa slike 3.6, srednja koncentracija reagenata u režimu mešanja je jednaka konačnoj, odnosno $c_{sr} = c_k$ i pokretačka sila procesa $\Delta c_{sr} = \Delta c_k$ - konačno. Imajući to u vidu, jednačina za brzinu procesa u režimu mešanja ima oblik:

$$u = \frac{G}{\tau} = kv\Delta c_k \quad 3.51$$

$$u = \frac{x}{\tau} = k\Delta c_k \quad 3.52$$

$$u = \frac{c_p}{\tau} = k\Delta c_k \quad 3.53$$

$$u = \frac{c_r}{\tau} = k\Delta c_k \quad 3.54$$

S obzirom na njihov značaj, nezavisne promenljive k , Δc , v i F , koje određuju brzinu tehnološkog procesa, biće posebno razmotrene.

3.6.1 Konstanta brzine k

Koeficijent brzine k je veoma složena veličina, koja zavisi od hemijskih osobina reagujućih supstanci, fizičkih osobina reaktanata, konstrukcije reaktora, brzine strujanja reagujuće mase ili stepena mešanja komponenata u homogenoj sredini. Za odgovarajući hidrodinamički sistem k je, u opštem slučaju, ravnopravna konstanta brzine direktne k_1 i obrnute reakcije k_2 , sporednih reakcija - k_s' , k_s'' , a takođe i koeficijent prenosa mase u zonu reakcije D_1 , D_2 i produkata reakcije D_1' , D_2' , pa imamo:

$$k = f(k_1, k_2, k_s', k_s'', \dots, D_1, D_2, \dots, D_1', D_2' \dots) \quad 3.55$$

Zbog ovako složene funkcije, tehnolozi su nastojali da ovu funkciju aproksimiraju, izdvajajući veličine koje najviše utiču na vrednost konstante. Veličine koje imaju najmanju vrednost, po pravilu, najviše utiču na vrednost konstante, tj. na usporenje brzine tehnološkog procesa. Tako, na primer, kod homogenih procesa, pri dobrom mešanju, obično se ubrzavaju difuzioni procesi, pa oni više ne igraju ulogu na ukupnu vrednost konstante brzine, tako imamo:

$$k = f(k_1, k_2, k_s', k_s'' \dots) \quad 3.56$$

U ovim uslovima (jed. 3.56) proces teče u kinetičkoj oblasti - pod kinetičkom kontrolom.

Za heterogene procese imamo difuziju, koja po pravilu limitira brzinu procesa i određuje koeficijent razmene mase k .

$$k = f(D_1, D_2, \dots, D_1', D_2' \dots) \quad 3.57$$

Dakle, u ovim uslovima imamo proces sa difuzionom kontrolom. Pošto se ovako izražava konstanta k , koja sada nije konstanta brzine hemijske reakcije, ona se može odrediti kao količnik koeficijenta difuzije D i debljine difuzionog sloja δ , tj.

$$k_k = \frac{D_1}{\delta} \quad 3.58$$

Analogno ovome, za ireverzibilne procese, koji teku pod kinetičkom kontrolom, imamo da je:

$$k = k_1 \quad 3.59$$

Polazeći od jednačina 3.58 i 3.59, lako se može naći izraz za određivanje vrednosti koeficijenta brzine k kada je proces pod mešovitom kinetičko-difuzionom kontrolom, i to izrazom:

$$k = \frac{k_1 D / \delta}{k_1 + D / \delta} = \frac{k_1 D}{k_1 \delta + D} \quad 3.60$$

Za niz procesa, međutim, neophodno je primenjivati eksperimentalnu vrednost za koeficijent brzine k .

3.6.2 Površina kontaktirajućih faza F

Kontaktirajuća površina faza u heterogenim sistemima je određena hidrodinamčkim uslovima. Pri jakom mešanju, kontaktirajuća površina u sistemu G - S (gas - čvrsto) i L - S (tečno-čvrsto) je ravna površini svih čvrstih čestica, koje su oblivene gasom ili tečnošću. Kod poroznih čestica (adsorbenata, katalizatora i tome sl.) uračunava se i unutrašnja površina pora. Ovde je, dakle, bitna specifična površina, a ne geometrijska, jer se radi o znatno većem odnosu stvarne površine prema zapremini ili težini zrna.

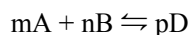
U nekim slučajevima, kao na primer u sistemima G - L i L - L (tečno-tečno), kada su u pitanju nemešive supstance, pri jakoj turbulenciji nije moguće odrediti dodirnu - kontaktirajuću površinu, usled uzajamnog prodiranja jedne faze u drugu. Uticaj mešanja i dodirna površina se odražavaju na promenu brzine procesa, prostom zamenom spore molekulske difuzije sa turbulentnom difuzijom (konvekcijom). Na taj način, veličine koje određuju brzinu procesa k , v i F ne zavise od koncentracije reagenata.

3.6.3 Pokretačka sila procesa Δc

Za homogene reakcije, Δc se određuje po zakonu o dejstvu masa, kao proizvod koncentracija reagujućih supstanci u datom momentu (tekuće koncentracije). Za prostu ireverzibilnu reakciju $nA \rightarrow pD$, $\Delta c = c_A^n$, a pri idealnom klipnom razdvajanju, brzina procesa je jednaka:

$$u = \frac{dc_A}{d\tau} = k\Delta c = kc_A^n \quad (3.61)$$

Međutim, ovakva reakcija je malo verovatna u proizvodnim uslovima. Za modelnu reakciju tipa:



pokretačka sila procesa se može izraziti različito, u zavisnosti od odnosa konstante brzine direktne k_1 i obrnute k_2 reakcije. Ako je reakcija, na primer, nepovratna ili protiče sleva udesno i nalazi se u stanju daleko od ravnoteže, tj. konstanta ravnoteže $K \rightarrow \infty$ onda se brzina reakcije U za proces koji teče po režimu bliskom idealnom klipnom razdvajanju, onda imamo da je:

$$u = \left(\frac{dc_D}{d\tau} \right)_{K \rightarrow \infty} = k\Delta c = kc_A^m c_B^n \quad 3.62$$

Dok, u slučaju kada je reakcija povratna, a konstanta ravnoteže K ima određenu vrednost, imamo sledeći izraz za sumarnu brzinu reakcije:

$$u = \frac{dc_D}{d\tau} = k\Delta c = k(c_A - c_{A^*})^m (c_B - c_{B^*})^n \quad 3.63$$

Za te iste uslove opšta brzina reakcije se može izraziti kao razlika brzine desne i leve reakcije, pa imamo:

$$u = \vec{u}_1 - \overset{\leftarrow}{u}_2 = \frac{dc_D}{d\tau} = k_1 \underbrace{c_A^m c_B^n}_{\Delta C_1} - k_2 \underbrace{c_D^p}_{\Delta C_2} \quad 3.64$$

gde su: c_A, c_B, c_D - tekuće koncentracije reagenata i produkta, $c_{A^*}, c_{B^*}, c_{D^*}$ - ravnotežne koncentracije pojedinih komponenata, ΔC_1 - pokretačka sila procesa

za direktnu reakciju, Δc_2 - pokretačka sila procesa za obrnutu (povratnu) reakciju.

Opšti red direktne reakcije i sumarne jednak je $m + n$. Red reakcije po komponenti A jednak je m , a po komponenti B jednak je n .

Kada je u pitanju proces sa razmenom mase, pokretačka sila Δc se opisuje izrazom $\Delta c = c - c^*$ (c - aktuelna koncentracija komponente, na primer u gasnoj fazi pri apsorpciji, c^* - ravnotežna koncentracija, na primer parcijalni pritisak gasa nad rastvorom).

Sasvim je izvesno da je situacija znatno složenija u reaktorima, bilo periodičnog ili kontinuiranog dejstva, jer se susrećemo sa pojmom prosečne - srednje pokretačke sile procesa. Ona je, uslovno, definisana sledećim izrazom:

$$\Delta c_{sr} = \frac{\Delta c_{po} - \Delta c_{kraj}}{2.3 \log \frac{\Delta c_{po}}{\Delta c_{kraj}}} \quad 3.65$$

3.7 Postupci povećanja brzine hemijsko-tehnološkog procesa

Jedan od osnovnih zadataka tehnologa je iznalaženje postupaka za povećanje brzine hemijsko-tehnološkog procesa i povećanje proizvodnosti aparata. Osnovu za analizu pravca intezifikacije hemijsko-tehnoloških procesa čine izrazi za brzinu: 3.46, 3.47, 3.48, 3.49 i 3.50, prema kojima povećanje brzine procesa zapravo predstavlja povećanje Δc , k , odnosno F .

3.7.1 Povećanje pokretačke sile procesa Δc

Ova veličina se može povećati porastom koncentracije reagenata u polaznim sirovinama, povećanjem pritiska, regulisanjem temperature procesa i odvođenjem produkata iz reakcione zone.

Povećanje koncentracije. Povećanje koncentracije reaktanata u polaznoj sirovini povećava Δc i proporcionalno brzinu procesa. Postupak povećanja koncentracije reagenata polaznoj sirovini zavisi od agregatnog stanja materijala. Povećanje sadržaja polazne komponente u čvrstoj fazi se naziva

obogaćivanjem, a u tečnoj i gasnoj fazi - koncentrovanjem. Pored toga, povećanje Δc se može postići i uzimanjem reagenata u višku.

Povećanje pritiska. Povećanje pritiska utiče na brzinu procesa, odnosno brzinu postizanja ravnotežnog stanja reverzibilnih procesa i stanje ravnoteže. Efektivnost povećanja pritiska zavisi od agregatnog stanja materije. Najbolji uticaj pritiska je na reakcije koje teku u gasnoj fazi ili pri interakciji gasova sa tečnim i čvrstim materijama. Znatno je manji uticaj pritiska na procese koji se odvijaju u tečnoj i čvrstoj fazi. U homogenim procesima, koji protiču u gasnoj fazi ili u heterogenim sa učešćem gasovitih komponentata, povećanje pritiska smanjuje zapreminu gasne faze i tako povećava koncentraciju reaktanata. Uticaj pritiska određen je kinetičkim jednačinama. Po analogiji sa 3.48, brzina procesa u homogenoj gasnoj fazi se može izraziti na sledeći način:

$$u = \frac{dp_D}{d\tau} = k\Delta P \quad 3.66$$

gde p_D - predstavlja parcijalni pritisak produkta u gasnoj fazi, a ΔP - pokretačku silu procesa.

Za modelnu reakciju:



pod uslovom da je ona ireverzibilna ili teče daleko od ravnoteže, imamo:

$$\Delta P = p_A^{m_1} p_B^{n_1} \quad 3.67$$

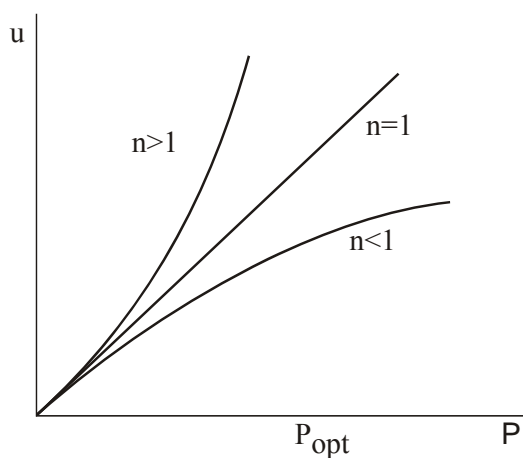
gde je ukupni red reakcije $n = m_1 + n_1$.

Parcijalni pritisak bilo koje komponente proporcionalan je ukupnom pritisku $p_A = aP$ i $p_B = bP$, pa sledi:

$$u = \frac{dp_p}{d\tau} = \beta P^n \quad 3.68$$

gde je: β - koeficijent koji zavisi od konstante brzine reakcije i pokretačke sile procesa, P - bezdimenzioni pritisak, tj. odnos stvarnog pritiska prema normalnom (1 atm), n - red reakcije.

Međutim, sa povećanjem pritiska može se menjati red reakcije i smanjiti konstanta brzine k . Na slici 3.9 prikazan je uticaj pritiska na brzinu reakcije u gasnoj fazi različitog reda reakcije.



Slika 3.9 Uticaj pritiska na brzinu reakcije u gasnoj fazi, različitog reda reakcije

Za adsorpciju, apsorpciju, kondenzaciju i druge procese prelaza gasne komponente u čvrstu ili tečnu fazu, analogno jednačini 3.50, imamo:

$$u = \frac{dG}{d\tau} = kF\Delta P \quad 3.69$$

Ako je proces nepovratan ili daleko od ravnoteže kod povratnih procesa, onda je $\Delta P = p_a$, gde je p_a - aktuelna koncentracija komponente u gasnoj fazi. Kako sledi, kada je $n = 1$ i kada se transformiše 3.69 dobija se slično jednačini 3.68 sledeća jednačina:

$$u = \frac{dG}{d\tau} = k_1 F p_a \quad 3.70$$

Dakle, brzina procesa je direktno proporcionalna pritisku (vidi sliku 3.9, za uslov $n = 1$).

Za reverzibilne procese u gasnoj fazi, koji teku blizu stanja ravnoteže, pokretačka sila procesa ΔP (jed. 3.66), prema modelnoj reakciji $m_1A + n_1B \rightleftharpoons pD$, je izražena formulom:

$$\Delta P = (p_A - p_{A^*})^{m_1} (p_B - p_{B^*})^{n_1} \quad 3.71$$

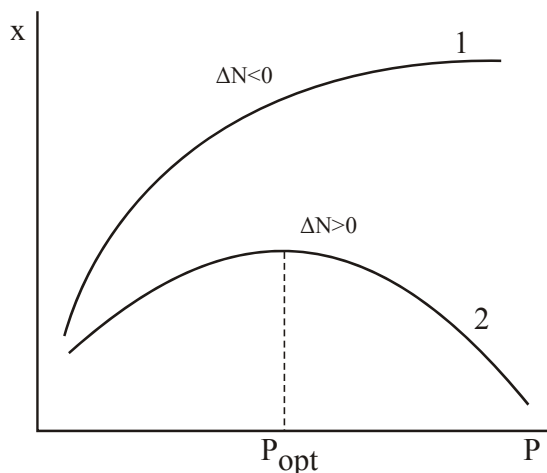
Konstanta ravnoteže, takođe, zavisi od pritiska. Kada je koncentracija supstanci izražena u molskim udelima, konstanta ravnoteže je definisana sledećom jednačinom:

$$K_N = K_p P - \Delta N \quad 3.72$$

Za modelnu reakciju: $m_1 A + n_1 B \rightarrow p D$, promena broja molova ΔN je jednaka:

$$\Delta N = p - (m_1 + n_1)$$

Jednačina 3.72 izražava kvantitativno Le Chatelier-ov princip: povećanjem pritiska kod reakcija koje teku sa smanjenjem zapremine (ΔN negativno), konstanta ravnoteže se povećava, a ravnotežna koncentracija polaznih komponenata se smanjuje (jed. 3.71), što dovodi do porasta pokretačka sile procesa ΔP . Suprotan proces je za reakcije koje teku sa povećanjem zapremine. Na slici 3.10 prikazana je zavisnost stepena preobražaja od pritiska kod povratnih reakcija koje teku sa povećanjem ili smanjenjem zapremine.



Slika 3.10 Stepen preobražaja u funkciji pritiska

Dijagrami na slici važe pod uslovom da je $\tau, t, c_A, c_B = \text{const}$. Vidi se da se stepen preobražaja x , odnosno prinos, neprekidno povećava za reakcije koje

teku sa smanjenjem zapremine $\Delta N < 0$, ali da se gradijent brzine smanjuje. Prema tome, povećanje pritiska je racionalno do nekog pritiska, koji se dobija na preseku tangenata, odnosno na prevojnoj tački na krivoj 1 (slika 3.10). Sa druge strane, kod procesa koji teku sa povećanjem zapremine ($\Delta N > 0$), optimalni pritisak P_{opt} ima još veći značaj, jer iznad njega počinje da opada stepen preobražaja.

Racionalni pritisak varira za različite procese od jedne do nekoliko stotina atmosfera. Mnogi važni procesi, kao što su sinteza amonijaka, metanola, hidriranja teških ulja, protiču sa umanjnjem zapremine i odvijaju se u industriji primenom pritiska većih od 10 MPa. Vrednost optimalnog pritiska zavisi od karaktera reakcije, njenog reda reakcije i od stepena preobražaja x . Optimalni pritisak varira od jednog do nekoliko atmosfera i treba da bude pod strogom kontrolom zbog ekonomičnosti procesa. Na primer, konverziju metana sa vodenom parom ili oksidaciju amonijaka je ekonomično izvoditi pod pritiskom, jer on povoljno utiče na procese u tehnološkoj šemi koji slede.

Treba imati u vidu da se sažimljivost gasova pri visokim pritiscima jako smanjuje, što je vezano sa velikim utroškom energije i skupom opremom. Zato se i ne primenjuju mnogo veliki pritisci (nekoliko desetina MPa), osim kada je to neophodno, kao u slučaju polimerizacije etilena (do 200 MPa).

Regulacija temperature procesa. Regulacija temperature procesa, kao sredstvo za povećanje pokretačke sile procesa primenjuje se uglavnom kod sorpcionih i desorpcionih procesa $\Delta c = c - c^*$. Sniženje temperature tečne faze, umanjuje parcijalni pritisak pare iznad tečne faze, tj. c^* , povećavajući pokretačku silu procesa. Kod protočnih reaktora to se postiže tako što se tečnost najpre ohladi u rashladnim sistemima, a zatim podvrgava procesu apsorpcije.

Kod procesa desorpcije, važi obrnuti odnos - potrebno je predgrevanje, jer je pokretačka sila procesa $\Delta c = c^* - c$. Kod ovakvih procesa (apsorpcija, desorpcija), obavezno se kombinuje regulacija pritiska i temperature.

Odvođenje produkata iz reakcione zone. Odvođenje produkata iz reakcione zone povećava sumarnu brzinu reakcije $u = \vec{u}_1 - \vec{u}_2$, bilo kroz smanjenje povratne reakcije (\vec{u}_2) ili povećanje pokretačke sile heterogenog procesa $\Delta c = c - c^*$, sniženjem ili potpunim uklanjanjem veličine c^* . Na primer, ako reakcija protiče u gasnoj fazi, odvođenje c^* tečnom fazom (ili čvrstom), umanjuje c^* do nule. Iz gasne smeše produkt se može odvoditi kondenzacijom, selektivnom apsorpcijom ili adsorpcijom itd. U mnogim tehnologijama to se čini tako što se gasna smeša odvodi iz reaktora, a zatim posle odvajanja produkta (kondenzacijom ili adsorpcijom) ponovo vraća u reaktor. Ostvarujući tako ciklični proces, dobija se visoka proizvodnost, kao što je to, na primer, u

slučaju sinteze amonijaka, dvojno-kontaktiranje i dvojna apsorpcija kod dobijanja SO₃ gasa itd. Time je obezbeđeno da u svakom ciklusu koncentracija produkta c^* poraste do maksimalno dopustive vrednosti, a zatim se snižava do vrednosti blizu nule. Iz tečne smeše produkti se odvođe na razne načine, u zavisnosti od njegovih svojstava: u vidu kristala, desorpcijom, u vidu gasa ili adsorpcijom na čvrstom adsorbensu. Sedimentacija kristala, uz ponovno vraćanje matičnog rastvora u proces, primenjuje se u tehnologiji mineralnih đubriva i drugim sličnim tehnologijama (proizvodnja KCl, (NH₄)₂SO₄ i dr.).

3.7.2 Povećanje konstante brzine procesa

Povećanje konstante brzine k , može se ostvariti povećanjem temperature u reagujućem sistemu, primenom katalizatora i intenzivnim mešanjem.

Povećanje temperature. Povećanje temperature dovodi do jakog povećanja konstante brzine reakcije i u manjem stepenu do povećanja koeficijenta difuzije (jed. 3.55). Međutim, sumarna brzina procesa se povećava samo do neke granične temperature, pri kojoj se povećava brzina povratne i sporednih reakcija (jed. 3.55). Inače, uticaj temperature na konstantu brzine u kinetičkoj oblasti (kada je proces kontrolisan brzinom hemijske reakcije), određen je Arenijusovom jednačinom:

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad 3.73$$

koja se primenjuje u logaritamskom obliku kao:

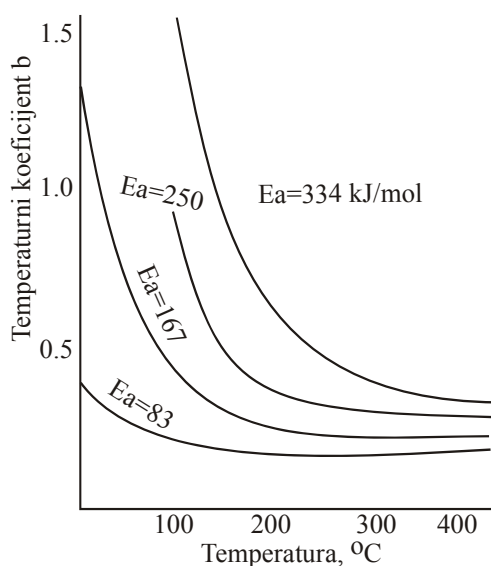
$$2.3 \log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad 3.74$$

gde je: k_0 , k_1 , k_2 - konstanta brzine reakcije na odgovarajućim apsolutnim temperaturama, E_a - energija aktivacije reagujućih supstanci (KJ mol⁻¹), R - gasna konstanta (8.3 J mol⁻¹ K⁻¹), T - apsolutna temperatura.

Koristeći jednačinu 3.74, pri poznatim vrednostima E_a , k_1 i T_1 , može se odrediti k_2 pri bilo kojoj temperaturi T_2 i zatim proračunati koeficijent brzine reakcije β :

$$\beta = \frac{k_T + 10}{k_T} \quad 3.75$$

Izraz 3.75 odražava Vant-Hoff-ovo pravilo, po kome je temperaturni koeficijent β obično jednak 2 – 4, tj. pri povećanju temperature za 10°C brzina reakcije se poveća za 2 – 4 puta. Međutim, ovo pravilo je primenljivo približno samo u oblasti temperatura od 10 - 400°C, a pri energijama aktivacije 60 - 120 KJmol⁻¹. Kao što pokazuje slika 3.11, koeficijent β se smanjuje sa sniženjem energije aktivacije E_a i sa povećanjem temperature, težeći konstantnoj vrednosti na visokim temperaturama.



Slika 3.11 Temperaturni koeficijent brzine u funkciji temperature

Pri nižim energijama aktivacije obično nije čista kinetička kontrola procesa, već mešovita - kinetičko - difuziona ili difuziono - kinetička, pa je to razlog za manju vrednost temperaturnog koeficijenta brzine. Dakle, uticaj temperature na brzinu procesa sa difuzionom kontrolom je slabije izražen. Temperaturna zavisnost koeficijenta difuzije kod gasova se može izraziti sledećom formulom:

$$D_g = B \frac{T^\alpha}{p} \quad 3.76$$

gde je: B - koeficijent proporcionalnosti, P - ukupni pritisak gasa (smeše), α - konstanta koji ima vrednost od 1.5 – 2.0, D_g - koeficijent difuzije gasova (obično iznosi $0.1 - 1 \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$).

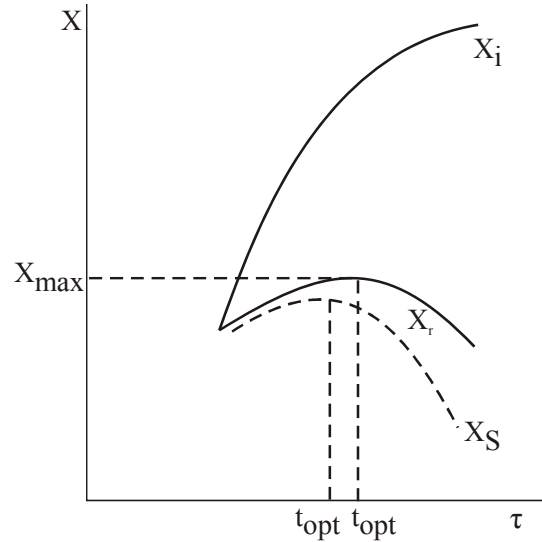
Difuzija u tečnoj fazi protiče još sporije nego u gasovima, usled visokog viskoziteta tečnosti. Vrednost koeficijenta difuzije u rastvorima je 10^4 do 10^5 puta manja nego u gasovima i iznosi $10^{-4} - 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Kod tečne faze, takođe, važi sličan odnos:

$$D_t = B^0 \frac{T}{\mu} \quad 3.77$$

gde je: B^0 - koeficijent proporcionalnosti, μ - koeficijent dinamičkog viskoziteta.

Dakle, pri intezivnom mešanju gasne ili tečne faze, razmena mase se završava molekulskom difuzijom, a turbulentna difuzija raste sa povećanjem temperature usled povećanja konvektivne struje. Najsporija difuzija je u čvrstoj fazi, naročito na niskim temperaturama.

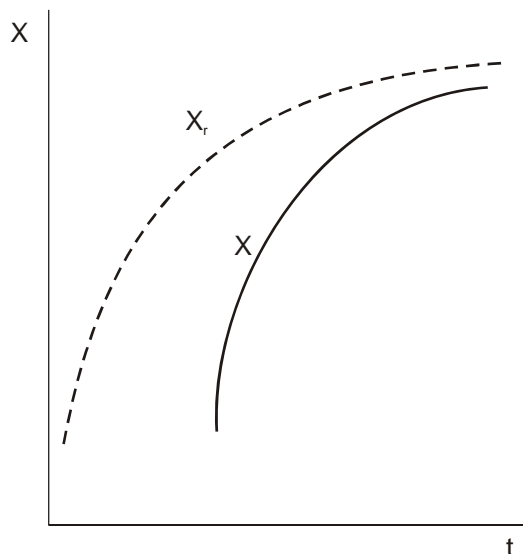
Kao što se vidi iz navedenih jednačina, brzina direktne reakcije se mora za sve vreme povećavati sa povećanjem temperature. Međutim, u praksi postoji mnogo uzroka koji ograničavaju mogućnost intezifikacije procesa povećanjem temperature. Naime kod svih egzotermnih reverzibilnih procesa povećanje temperature smanjuje konstantu ravnoteže i stepen preobražaja i pri nekom povećanju temperature kinetika procesa protivureči termodinamici procesa - pa je bez obzira na povećanje brzine direktnog procesa prinos ograničen ravnotežom. U ovom slučaju, pri konstantnim parametrima τ , P , c_1 i $c_2 = \text{const}$, imamo optimalnu temperaturu t_{opt} , kojoj odgovara najmanja brzina povratne reakcije u_2 i maksimalni prinos, kao što pokazuje slika 3.12.



Slika 3.12 Zavisnost stepena preobražaja od temperature za povratne i nepovratne egzotermne reakcije (x_i prinos za ireverzibilni proces, x_r prinos za reverzibilni proces, x_s prinos za reverzibilni proces u kome učestvuju sporedne reakcije)

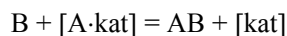
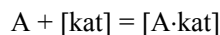
Kod endotermnih reverzibilnih procesa, visoka temperatura utiče povoljno, jer, za razliku od egzotermnih, ovde se povećava konstanta brzine k i konstanta ravnoteže K . Međutim, i u ovom slučaju, prinos se povećava po znatno sporijoj krivoj, što se vidi iz sledeće slike (slika 3.13)

Prema tome, povećanje temperature nije dovoljno opravdano, ukoliko se time ne postižu drugi efekti (selektivnost procesa i slično), a da to bude ekonomski isplativo. Povećanje temperature često ograničava termičku stabilnost konstrukcionih materijala i utrošak energije kod endotermnih procesa. Zato je regulacija temperature procesa neophodna samo za povećanje konstante brzine procesa i pokretačke sile procesa i treba tražiti optimalnu temperaturu.



Slika 3.13 Zavisnost stepena preobražaja od temperature kod endotermnih reakcija, x_r stepen preobražaja reverzibilnog procesa, x stepen preobražaja ireverzibilnog procesa ($\tau, P, c_A, c_B = \text{const}$)

Primena katalizatora. Primena katalizatora jako povećava konstantu brzine reakcije, ne izazivajući promene pokretačke sile procesa (Δc). Katalizatori ubrzavaju hemijske reakcije usled zamene jednostadijumskih procesa, koji zahtevaju veću energiju aktivacije (E_a), sa dvo ili višestadijumskim procesima, čija je energija aktivacije znatno manja. Shemu katalitičkog procesa možemo predstaviti sledećim jednačinama: bez katalizatora reakcija protiče sporo u jednom stadijumu $A + B \rightarrow AB$, za koju je potrebna velika energija aktivacije. U prisustvu katalizatora, ovaj stadijum se deli na dva uzastopna, brza stadijuma:



koji teku sa manjim vrednostima energije aktivacije E_{a1} i E_{a2} .

Energija aktivacije katalitičkih procesa, E_{ak} , se može izračunati pomoću Arenijusove jednačine. Međutim, za čvrste katalizatore ne dobija se prava vrednost energije aktivacije, već energija aktivacije koja je veća od prave za vrednost toplote adsorpcije reagenata na katalizatoru.

Primena katalizatora u mnogim procesima je ograničena zbog njihove nestabilnosti na povišenim ili sniženim temperaturama, gubljenjem aktivnosti katalizatora. Takođe, aktivnost katalizatora može biti smanjena usled uticaja primesa koje se nalaze u polaznim materijalima.

Katalizatori ne ubrzavaju difuzione procese, pa je njih svrsishodno primenjivati samo za procese koji teku pod kinetičkom kontrolom.

Mešanje. Mešanje povećava koeficijent razmene mase, zamenjujući molekularnu difuziju konvektivnim prenosom, tj. sniženjem difuzionih otpora koji usporavaju interakciju reagenata. Prema tome, mešanje reagenata je svrsishodno primenjivati samo za procese koji teku pod difuzionom kontrolom i to samo dotle dok koeficijent brzine procesa k ne prestane zavisiti od koeficijenta prenosa mase, tj. do prelaza procesa iz difuzione kontrole u kinetičku, kao što pokazuje izraz 3.56. Dalje pojačavanje mešanja u protočnim reaktorima samo snižava pokretačku silu procesa i brzinu reakcije (slika 3.6).

U homogenim procesima pojačano mešanje utiče na izjednačavanje koncentracije reagenata u celoj zapremini i povećanje broja sudara reagujućih molekula. U heterogenim procesima G - L, G - S, L - S, L - L, bez mešanja, razmena mase potpuno određuje brzinu difuzije molekula u tkz. difuzionom sloju određene debljine δ , ili nepokretnom sloju tečnosti ili gasa. Ovaj sloj uvek postoji, ali se pri mešanju smanjuje njegova debljina. U uslovima kada se laminarna struja zamenjuje turbulentnom, odnosno spora difuzija molekula brzom, turbulentnom. Mešanje, takođe, dovodi do povećanja površine kontaktiranja reagujućih faza.

3.7.3 Povećanje površine kontaktiranja faza

U heterogenim sistemima, povećanje površine kontaktirajućih faza je različito i zavisi od vrste sistema: G - L, G - S, L - S, L - L (nemešive tečnosti) i S - S, a takođe i potrebnog režima procesa, tj. primenjenog pritiska P , temperature T , koncentracije reagenata c_A, c_B, \dots, c_i , katalizatora itd. Način formiranja kontaktirajuće površine, između ostalog, zavisi od konstrukcije aparata i agregatnog stanja sistema.

Ipak, u svim slučajevima se teži da se poveća površina faze sa većom gustinom - čvrste u sistemima G - S, L - S i tečne u sistemu G - L; jer lakša faza u svim sistemima obliva površinu teže faze.

U sistemu gas-tečno (G - L) postoje četiri vrste principa povećanja površine kontaktiranja, zavisno od konstrukcije aparata:

1. Razvijanje površine tečne faze raspodelom u vidu tankog sloja, odnosno filma u reakcionoj zapremini.
2. Razvijanje površine tečne faze dispergovanjem, tj. razbrizgavanjem, pneumatskim ili mehaničkim putem u zapremini ili struji gasa, koji prolazi kroz komoru ili kolonu. U tom slučaju, kontaktirajuća površina faza je jednaka površini svih kapi.
3. Razvijanje površine reagujućih faza dispergovanjem gasa u tečnosti, barbotiranjem gasa kroz sloj tečnosti ili uz pomoć ultrazvučnih mešača.
4. Formiranje visećeg - fluidnog sloja, pri propuštanju gasa kroz rešetku aparata, iznad koje se nalazi sloj tečnosti. Gas se uduvava takvom brzinom da sila trenja gasa o tečnost uravnotežava masu tečnosti. U ovim uslovima se dobija najveća površina kontaktiranja faza.

U sistemu gas-čvrsto (G - S) i tečno-čvrsto (L - S), povećanje površine kontaktiranja se postiže pre svega mlevenjem čvrste faze i primenom poroznih zrna, u kojima je unutrašnja površina pora čak sto puta veća od geometrijske površine. Kod primene u odgovarajućim aparatima, neophodno je obezbediti uslove da se čvrsta faza obliva tečnom ili gasovitom fazom.

Osnovni postupci se mogu svrstati u četiri vrste:

1. Mešanje usitnjenog čvrstog materijala mehaničkim mešalicama, ili na policama aparata, koje se oblivaju odozgo gasom ili tečnošću.
2. Mešanje sitno mlevenog čvrstog materijala u struji gasa ili tečnosti, pri čemu površina kontaktiranja dostiže graničnu vrednost, ravnu ukupnoj površini svih čvrstih čestica. Reaktori za formiranje ovakvih uslova u sistemu G - S obično predstavljaju komoru sa policama, u kojima se pomoću pneumatskih mešača rasplinjava sitnozrni materijal. U sistemu G - S i L - S primenjuje se, takođe, rasplinjavanje sitnog-disperznog materijala u turbulentnoj struji gasa ili tečnosti, uz obrazovanje fluidnog sloja. U sistemu L - S najčešće se primenjuje mešanje mehaničkim ili pneumatskim mešačima.
3. Propuštanje struje gasa ili tečnosti kroz nepokretni sloj tableta ili granula čvrstog materijala, koji leži na rešetkama. Pri tome gas ili tečnost obliva svako zrno čvrste faze, a nepokretni sloj čvrste faze služi kao filtrirajući sloj i obično se tako i naziva. Reaktori sa filtrirajućim slojem čvrstog materijala su relativno prosti i veoma su

rasprostranjeni za sistem G - S, dok se za sistem L - S primenjuju mešalice.

4. Fluidni sloj se obrazuje pri propuštanju gasa ili tečnosti, odozdo prema gore, kroz usitnjeni čvrsti materijal, brzinom (ω_{sr}) pri kojoj čestice lebde i pulsiraju u struji gasa ili tečnosti, ali ne napuštaju graničnu visinu visećeg sloja.

U hidrodinamičkom smislu viseći sloj u sistemu G - S je sličan penećem sloju u sistemu G - L. U sistemu L - S, linearna brzina tečnosti, koja odgovara uslovima obrazovanja visećeg sloja je neznatna i iznosi od nekoliko milimetara do deset centimetara u sekundi. Dakle, ovakvi reaktori su male produkcije i ređe se primenjuju.

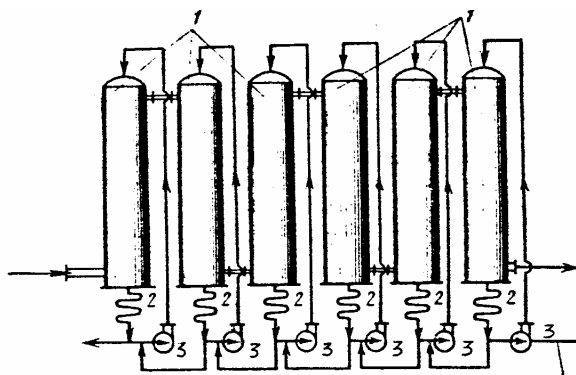
U sistemu tečno-tečno (L - L) sa dve nemešive tečnosti može se, takođe, obrazovati viseći sloj - lebdeći sloj sa težom tečnošću, a obezbeđuje se strujom lakše tečnosti. U ovim sistemima se obično primenjuje mehaničko, pneumatsko i ultrazvučno mešanje.

4.1 Tehnološke šeme

Industrijska proizvodnja hemijskih proizvoda se sastoji iz niza hemijskih i fizičkih procesa. Sveukupnost svih aparata koji se koriste u proizvodnji hemijskog proizvoda nazivamo hemijsko-tehnološkim sistemom (HTS). Uzajamnu vezu između aparata opisuje matematički model koji predstavlja sistem jednačina vezanih za uticaj različitih faktora (c , P , T) na tehnološki režim.

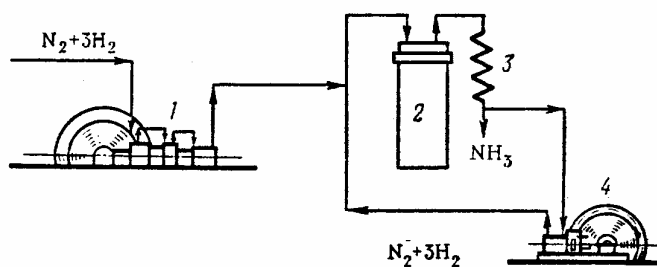
Detaljno opisivanje procesa u hemijsko-tehnološkom sistemu naziva se tehnološkom šemom proizvodnje. Tehnološka šema proizvodnje može biti otvorena i ciklična – odnosno zatvorena.

Otvorene šeme se primenjuju u tehnologijama u kojima su uslovi ravnoteže hemijsko-tehnološkog procesa takvi da stepen preobražaja teži jedinici bez izdvajanja produkata iz reakcione smeše i njihovog ponovnog vraćanja u proces. U slučaju da je stepen preobražaja u jednom reaktoru mali, postavlja se veći broj reaktora u nizu, ali reaktanti i dalje idu samo u jednom smeru. Primer tipične otvorene šeme imamo kod apsorpcije nitroznih gasova u proizvodnji razblažene azotne kiseline. Ovde je stepen apsorpcije gasa u jednom reaktoru relativno mali, ali se sa šest reaktora u nizu postiže efikasnost od 98% (slika 4.1).



Slika 4.1 Otvorena šema apsorpcije nitroznih gasova kod proizvodnje razblažene HNO_3 : 1) adsorpciona kolona, 2) hladnjak, 3) cirkulacione pumpe

Na drugoj strani, u HTS-u u kojem je stepen preobražaja mali, proces se odvija po cikličnoj šemi, uz izdvajanje produkta posle prolaza smeše kroz reakcionu zonu. Ciklična šema podrazumeva višestruki povraćaj smeše u jedan isti aparat, sve dok se ne postigne zadovoljavajući stepen preobražaja. Tipičan primer ciklične šeme imamo kod sinteze amonijaka, alkohola itd.



Slika 4.2 Ciklična šema sinteze amonijaka: 1) kompresor, 2) kolona za sintezu, 3) hladnjak – kondenzator, 4) cirkulacione pumpe

U današnje vreme, cirkulacione šeme dobijaju posebno na značaju, jer obezbeđuju visok stepen iskorišćenja sirovina, a u okolinu izbacuje znatno manje zagađivača, što je veoma značajno sa ekološke tačke gledišta.

4.2 Tehnološki proračuni

Tehnološki proračuni imaju za cilj najracionalnije iskorišćenje sirovina i energije i maksimalni prinos gotovog proizvoda.

Projektovanje bilo koje proizvodnje, po pravilu, odvija se u dva stadijuma. U prvom stadijumu, koji se zove projektni zadatak, bira se metod proizvodnje, tipovi reaktora i njihove dimenzije, izvori i rashodi sirovina, resursi energije i razrađuje principijelna tehnološka šema. Zatim se vrše osnovni proračuni procesa i aparata, određuje proizvodnost aparata, kapacitet i stabilnost proizvodnje.

Posle svestranog razmatranja i utvrđivanja projektnog zadatka i tehnološke šeme proizvodnje, pristupa se završnom stadijumu projektovanja, tj.

izradi projektne dokumentacije, sa detaljnim crtežima čitavog hemijsko-tehnološkog sistema, sa termin planovima nabavke i montaže opreme, izgradnje infrastrukture itd.

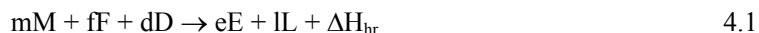
Osnovu svakog tehnološkog proračuna čine materijalni i energetski bilans.

4.2.1 Materijalni bilans

Materijalni bilans se zasniva na zakonu o održanju mase, prema kojem u svakom zatvorenom sistemu masa supstance koja stupa u reakciju mora biti jednaka masi supstanci koje se dobijaju reakcijom. Primenjeno na tehnološki proces, to znači da je masa supstanci koje ulaze u tehnološku operaciju, jednaka masi supstance dobijene reakcijom.

Materijalni bilans se sastavlja po jednačini za glavnu reakciju, uz uračunavanje paralelnih i sporednih reakcija. Pošto u industriji imamo posla sa sirovinama koje nisu čiste, onda se mora uračunavati masa svih komponenata.

Predpostavimo da se tehnološki proces bazira na reakciji koja protiče po jednačini:



gde su: M, F, D - polazne sirovine, E, L - glavni produkti, m, f, d, e, l - stehiometrijski koeficijenti, ΔH_{hr} - toplotni efekat reakcije.

Materijalni bilans se svodi na jedinicu mase gotovog proizvoda. To znači da je za dobijanje G_E kg gotovog produkta neophodno utrošiti G_M , G_F i G_D kg sirovina. Pri tome se neizbežno dobija G_L kg sporednog produkta. Tada jednačina materijalnog bilansa ima oblik:

$$G_M + G_F + G_D = G_E + G_L + G_{np} \quad 4.2$$

gde je: G_{np} - količina neutrošene sirovine i rashod gotovog produkta pri transportu i čuvanju sirovina i produkata.

4.2.2 Energetski bilans

Energetski bilans se sastavlja prema zakonu o održanju energije, po kome je u zatvorenom sistemu suma svih vidova energije konstantna. Obično se u hemijsko-tehnološkim procesima razmatra toplotni bilans. Primenjen na toplotni bilans, zakon o održanju energije se može formulirati na sledeći način: utošak toplote u datom ciklusu proizvodnje mora biti tačno jednak količini toplote koja je dovedena u taj ciklus.

Toplotni bilans se, takođe, izražava jednačinom:

$$Q_f + Q_{hr} + Q_{fp} + Q_{pr} = Q_f' + Q_{hr}' + Q_{fp}' + Q_{ok} \quad 4.3$$

gde je: Q_f - fizička toplota materijala koji stupaju u proces, Q_{hr} - toplota izdvojena hemijskom reakcijom, Q_{fp} - toplota izdvojena fizičkim preobražajem supstance (apsorpcija, adsorpcija, kristalizacija, odnosno latentne toplote tih transformacija), Q_{pr} - toplota uneta u reaktor, Q_f' - fizička toplota produkta, koji izlazi iz reaktora, Q_{hr}' - toplota utrošena na endotermnu reakciju, Q_{fp}' - toplota utrošena na fizičke preobražaje (topljenje, isparavanje, desorpcija), Q_{ok} - razmenjena toplota sa okolinom.

Toplotu unetu sa materijalom obično računamo po formuli:

$$Q_f = G \bar{c}_{sr} T \quad 4.4$$

gde je: G - masa materijala, \bar{c}_{sr} - srednji toplotni kapacitet materijala, T - temperatura.

Toplotni efekat reakcije u standardnim uslovima može se odrediti po Hesovom zakonu, kao razlika između slobodne entalpije obrazovanja produkata i slobodne entalpije obrazovanja reaktanata:

$$\Delta H_{hr}^\circ = (e\Delta H_E^\circ + l\Delta H_L^\circ) - (m\Delta H_M^\circ + f\Delta H_F^\circ + d\Delta H_D^\circ) \quad 4.5$$

a za bilo koju temperaturu:

$$\left(\Delta H_{hr}^\circ\right)_T = \left(\Delta H_{hr}^\circ\right)_{298} + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad 4.6$$

Ako se energetski bilans odnosi na hemijsku reakciju 4.1, onda na jednu tonu produkta E, toplota hemijske reakcije Q_{hr} iznosi:

$$Q_{hr} = \frac{(\Delta H_{hr}^{\circ})_T \cdot 10^3}{eM_E} \quad 4.7$$

gde je: M_E - molarna masa supstance E u kg.

Toplota unesena u reaktor Q_{pr} se određuje po formuli:

$$Q_{pr} = G \cdot c (T_{poč} - T_{kraj}) \quad 4.8$$

Ako se toplota unosi preko razmenjivača toplote, onda važi odnos:

$$Q_{pr} = k_T \cdot F \cdot \Delta T \quad 4.9$$

Jednačina 4.9 predstavlja jednačinu za razmenu toplote i slična je jednačini za brzinu tehnološkog procesa koji ide sa razmenom mase tj. poređenjem dobijamo:

$$u = \frac{dG}{d\tau} = k \cdot F \cdot \Delta c \quad 4.10$$

$$Q_{pr} = \frac{dQ}{d\tau} = k_T \cdot F \cdot \Delta T \quad 4.11$$

gde je: k_T - koeficijent razmene toplote, ΔT - razlika temperature, F - površina kroz koju se razmenjuje toplota.

4.3 Hemijski reaktori

Jedan od osnovnih elemenata svake tehnološke šeme je hemijski reaktor, aparat koji omogućava povezivanje hemijske reakcije i transporta mase. Tipični reaktori su industrijske peći, kontaktne kolone, kolone za sintezu, reaktori sa mešalicama, autoklavi, hidratori, reaktori sa pneumatskim mešanjem itd.

Pomoćni aparati i postrojenja su obično raspoređeni u tehnološkoj šemi do reaktora i posle njega, a imaju ulogu bilo da pripreme sirovinu za reakciju,

bilo za razdvajanje produkata reakcije. Ponekad pomoćne operacije poput predgrevanja, usitnjavanja, rastvaranja, isparavanja, kondenzacije itd., i hemijska reakcija mogu teći istovremeno u istom aparatu. Od pravilnog izbora reaktora i njegove savršenosti zavisi efektivnost celokupnog tehnološkog procesa.

4.3.1 Osnovni zahtevi od hemijskih reaktora

Svaki reaktor mora zadovoljiti sledeće zahteve:

1. Da obezbedi veliku proizvodnost,
2. Da da što je moguće veći stepen preobražaja, pri maksimalnoj selektivnosti procesa,
3. Da ima mali utrošak energije na transport i mešanje reagenata,
4. Da bude dovoljno prost i jeftin,
5. Da najpotpunije koristi toplotu egzotermnih reakcija,
6. Da bude trajan i pouzdan u radu, mehanizovan i automatizovan.

Nabrojani zahtevi često imaju protivurečan karakter. Na primer, povećanje stepena preobražaja snižava proizvodnost, a visoka mehanizovanost i automatizacija poskupljuju reaktor.

U zavisnosti od toga gde se meri utrošak reakcione smeše, odnosno koncentracija supstance, primenjuju se različite formule za proračun intezivnosti procesa.

Ako merenja vršimo na izlazu iz reaktora, intezivnost reaktora jednaka je:

$$I = \frac{\pi}{v} = \frac{V_{rs} \cdot c_p}{v} = V_k \cdot c_p \quad 4.10$$

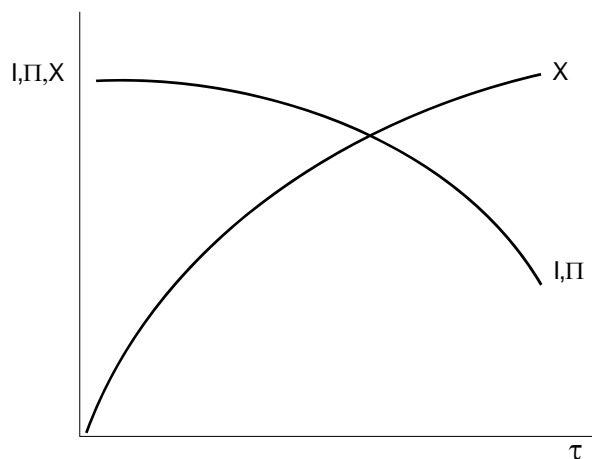
gde je: V_{rs} - utrošak reakcione smeše ($m^3 h^{-1}$), c_p - koncentracija produkta na izlazu iz reaktora ($kg m^{-3}$), v - reakciona zapremina (m^3), V_k - konačna zapreminska brzina (h^{-1}), π - proizvodnost.

Ako je c_p bezdimenziona veličina - na primer, zapreminski udeo, imamo da je:

$$I = V_k \cdot c_p \cdot \rho_p \quad 4.11$$

gde je ρ_p - gustina produkta kg m^{-3} .

Visok stepen preobražaja x i dobru selektivnost obezbeđuju optimalni parametri režima: temperatura, pritisak i koncentracija reaktanata i produkata reakcije, dok je kod katalitičkih reaktora od značaja i omogućavanje efektivne primene katalizatora. Međutim, visok stepen preobražaja je u koliziji sa intezivnošću rada reaktora I (slika 4.3).

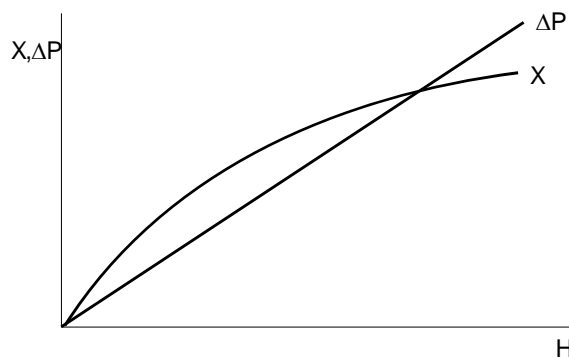


Slika 4.3 Promena proizvodnosti π , intezivnosti rada I i stepena preobražaja x sa vremenom kod idealnog cevnog reaktora

Sa povećanjem zapreminske brzine, stepen preobražaja se neizbežno snižava, dok intezivnost procesa raste. U cikličnim procesima preimucstvo ima intezivnost rada, a u otvorenim visok stepen preobražaja.

Zahtevi o malim energetske utrošcima, takođe, su u koliziji sa povećanjem stepena preobražaja, jer pri intezifikaciji rada reaktora utrošci energije rastu mnogo brže nego što raste prinos produkata. Utrošak električne energije na mešanje se može smanjiti smanjenjem brzine strujanja reagenata, ali se pri tome obično smanjuje intezivnost rada reaktora i snižava stepen preobražaja. Sniženje utroška energije za transport gasova i tečnosti se može ostvariti smanjenjem hidrauličnog otpora reaktora, izborom uprošćene konstrukcije reaktora.

Na slici 4.2 data je zavisnost stepena preobražaja x i hidrauličnog otpora reaktora ΔP od njegove visine H .



Slika 4.4 Zavisnost stepena preobražaja x i hidrauličnog otpora ΔP od visine reaktora H

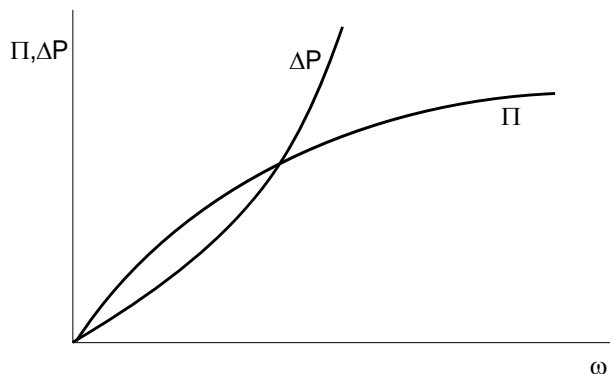
Očigledno je zavisnost hidrauličnog otpora od visine reaktora linearna:

$$\Delta P = k \cdot H \quad 4.12$$

Na drugoj strani, stepen preobražaja raste po eksponencijalnom zakonu, tj.

$$x = k \cdot H^n \text{ (gde je } n < 1) \quad 4.13$$

Zavisnost proizvodnosti reaktora i hidrauličnog otpora od linearne brzine fluida može da se predstavi na sledeći način (slika 4.4)



Slika 4.5 Zavisnost hidrauličnog otpora ΔP i proizvodnosti reaktora π od linearne brzine kretanja fluida

Proizvodnost reaktora u funkciji linearne brzine fluida data je sledećom jednačinom:

$$\pi = k \cdot \omega^{1/n} \quad 4.14$$

Hidraulični otpor kretanja reaktanata, ΔP , raste sa porastom ω po funkciji bliskoj kvadratnoj:

$$\Delta P = k \cdot \omega^{2-m} \quad (\text{gde je } 0 \leq m \leq 1) \quad 4.15$$

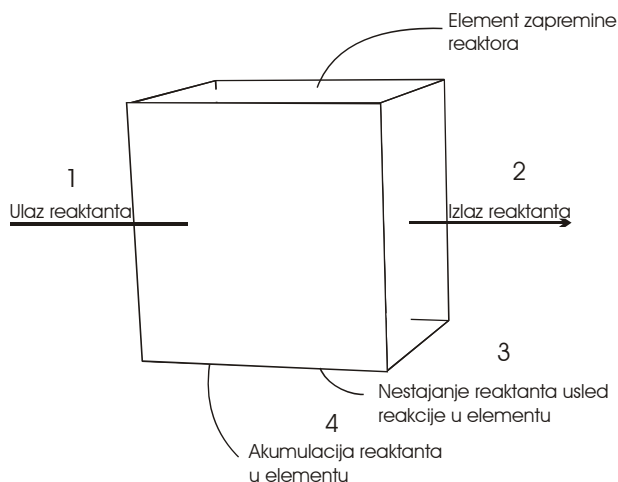
4.3.2 Diferencijalne jednačine materijalnog i toplotnog bilansa

Materijalni bilans se obično sastavlja u odnosu na glavni polazni reaktant. U reakcijama tipa: $A \rightarrow D$ ili $A + B \rightarrow D + E$, koje se odvijaju u idealnom cevnom reaktoru, to je, na primer, komponenta A. Za reaktor sa idealnim mešanjem, važi sledeća diferencijalna jednačina za materijalni bilans:

$$\frac{\delta c_A}{\delta \tau_{\text{nakup}}} = -\omega \frac{\delta c_A}{\delta H} - u_A \quad 4.16$$

gde je: $\frac{\delta c_A}{\delta \tau_{\text{nakup}}}$ - brzina nagomilavanja supstance A u beskonačno malom elementu zapremine reaktora, τ_{nakup} - vreme nagomilavanja supstance A, $\omega \frac{\delta c_A}{\delta H}$ - razlika između količine supstance A koja dolazi u beskonačno mali element zapremine i količine koja izlazi iz njega (konvektivni prenos) u jedinici vremena, H - visina (dužina) reaktora, ω - linearna brzina strujanja fluida, u_A - brzina hemijske reakcije - brzina "trošenja" komponente A.

Ovako matematički formulisan materijalni bilans može da se prikaže slikovito, na sledeći način (slika 4.4)



Slika 4.6 Materijalni bilans za zapreminski element reaktora

Kada je sastav u reaktoru ujednačen, bilans se pravi za ceo reaktor. Kada sastav nije ujednačen, bilans se postavlja za diferencijalni element zapremine, pa se zatim za odgovarajuće protočne i koncentracione uslove, vrši integracija za celu zapreminu reaktora. Za razne tipove reaktora, ova jednačina se na više načina može uprostiti. Matematički gledano, za idealni cevni reaktor imamo da je $\delta c_A / \delta \tau_{\text{nakup}} = 0$, pa se jednačina 4.16 svodi na:

$$\omega \frac{\delta c_A}{\delta H} = -u_A \quad 4.18$$

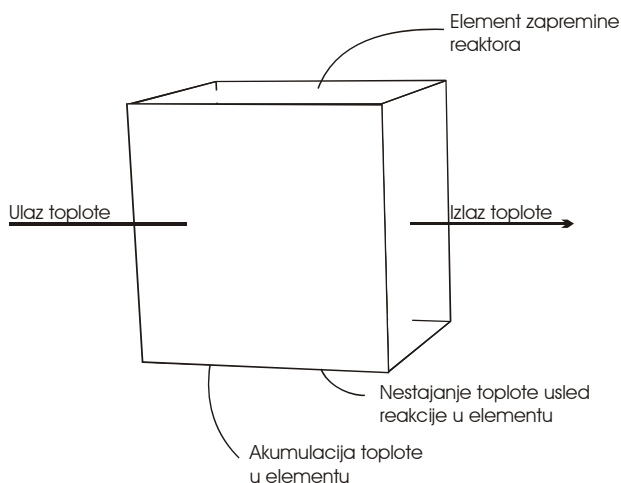
Za reaktor periodičnog dejstva (šaržni reaktor), odnosno protočni reaktor sa idealnim mešanjem, imamo da je $\delta c_A / \delta H = 0$, pa materijalni bilans ima oblik:

$$-\frac{\delta c_A}{\delta \tau} = u_A \quad 4.19$$

U šaržnom reaktoru vreme nagomilavanja se podudara sa vremenom proticanja procesa ($\tau_{\text{nakup}} = \tau_{\text{procesa}}$).

Što se tiče slike 4.6, kod periodičnog - šaržnog reaktora prva dva člana, ulaz i izlaz reaktanata, su jednaki nuli; kod idealnog cevnog reaktora otpada četvrti član (nema akumulacije), a kod polušaržnog značajna su sva četiri člana.

Slično modelu za materijalni bilans u elementu zapremine reaktora, može se postaviti model za energetske, odnosno toplotni bilans (slika 4.7)



Slika 4.7 Energetski bilans za zapreminski element reaktora

Diferencijalna jednačina toplotnog bilansa za protočni reaktor sa idealnim mešanjem ima sledeći oblik:

$$\rho c_{sr} \frac{\delta T}{\delta \tau} = -\omega \rho c_{sr} \frac{\delta T}{\delta H} \pm q_r U_A \quad 4.21$$

gde je: $\rho c_{sr} \frac{\delta T}{\delta \tau}$ - brzina priticanja toplote u beskonačno malom elementu zapremine, $\omega \rho c_{sr} \frac{\delta T}{\delta H}$ - razlika između količine toplote koja dolazi i izlazi iz diferencijalno malog elementa zapremine, ρ - gustina fluida, c_{sr} - srednji toplotni kapacitet $\pm q_r u_A$ - brzina izdvajanja ili utroška toplote pri hemijskoj reakciji, q_r - toplotni efekat reakcije.

Kod idealnog cevnog reaktora $\rho c_{sr} \frac{\delta T}{\delta \tau} = 0$, pa je toplotni bilans definisan jednačinom:

$$\omega \rho c_{sr} \frac{\delta T}{\delta H} = -q_r u_A \quad 4.22$$

4.3.3 Klasifikacija hemijskih reaktora

Napredovanje neke hemijske reakcije je definisano matematičkim izrazom za brzinu hemijske reakcije, koji predstavlja intenzivnu meru brzine nastajanja ili nestajanja komponente i u funkciji postojećih uslova u datoj sredini:

$$u_i = \frac{1}{V} \left(\frac{dN_i}{dt} \right) = f(\text{uslovi u reakcionoj sredini}) \quad 4.23$$

Pri projektovanju reaktora želimo da saznamo koja zapremina, vrsta reaktora i režim rada najviše odgovaraju datom zadatku, zbog čega ovaj diferencijalni izraz treba integrisati prema režimu rada reaktora: da li se uslovi menjaju sa vremenom ili položajem.

Promene mogu biti uslovljene promenom temperature i sastava reagujućeg fluida, od tačke do tačke u reaktoru. Ove, pak, promene mogu zavisiti od prirode reakcije, odnosno od toga da li je egzotermna ili endotermna reakcija, kao i od brzine odvođenja ili dovođenja toplote u sistem. U ovim uzrocima leži klasifikacija reaktora. Naime, reaktori, kao i hemijski procesi, se dele na nisko i visoko temperaturne; po primenjenom pritisku - na aparate koji rade na visokom, povišenom, normalnom i niskom pritisku ili u vakumu. Po

faznom stanju reagenata, reaktori se dele na reaktore za homogene i heterogene procese.

Međutim, najvažniji kriterijumi za klasifikaciju reaktora je po tipu uređaja u kojima se izvode reakcije na:

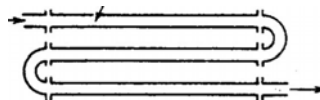
1. Periodični ili šaržni reaktor,
2. Idealni cevni reaktor,
3. Protočni reaktor sa idealnim mešanjem,
4. Polušaržni reaktor (povremeno punjenje i pražnjenje).

Dakle, podela bazira na neprekidnosti ili periodičnosti operacija, režimu kretanja i mešanja reagenata i temperaturnom režimu u reakcionoj zapremini.

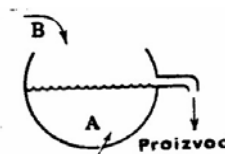
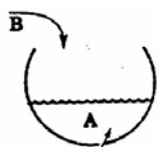
U periodičnim - šaržnim reaktorima (slika 4.8 a), reagenti se postavljaju pre početka reakcije, kao prva operacija, a posle određenog vremena, neophodnog za postizanje određenog stepena preobražaja, aparat se prazni. Kod ovog reaktora se osnovni parametri procesa c_A , c_B , c_D , T , P itd., menjaju sa vremenom. Srednja brzina procesa se može meriti na osnovu proizvodnosti reaktora. Međutim, prava brzina procesa se jako i nelinearno menja u toku perioda rada reaktora, uglavnom usled sniženja koncentracije polaznih reaktanata (c_A i c_B) po logaritamskom zakonu. Takođe, proces često protiče u neizotermskim uslovima - obično je temperatura veća u početku procesa (kada je velika pokretačka sila procesa $\Delta c = c_A^m c_B^n$) a manja na kraju procesa, kada se znatno smanjuje pokretačka sila procesa.



a)



b)



c)

d)

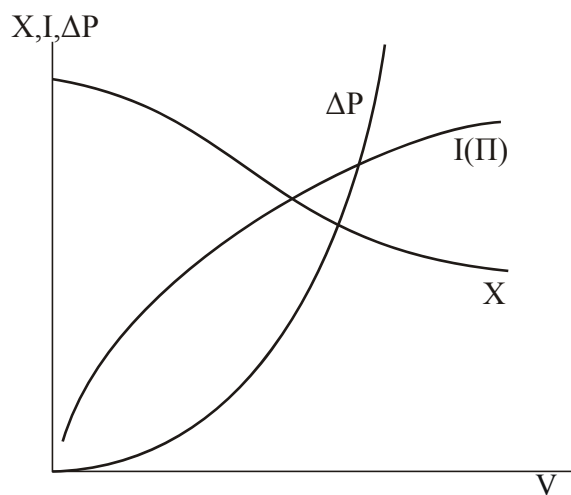
e)

Slika 4.8 Opšta klasifikacija tipova reaktora: a) šaržni reaktor, b) idealni cevni reaktor, c, d i e) - razni oblici polušaržnog reaktora

Periodični reaktori rade, po pravilu, sa jakim mešanjem reagenata, pa se tako obezbeđuje jednaka temperatura u reakcionoj zapremini.

U protočnim reaktorima (slika 4.8 b), imamo potpuno kontinuirani proces - neprekidno se šaržiraju sirovine - reagenti i neprekidno odvođe produkti reakcije. Ovde figuriše tkz. zapreminska brzina V , koja je obrnuto proporcionalna vremenu boravka - kontakta reagenata, a određuje se kao odnos zapremine šaržiranog reaktanta V_r (za vreme τ) i polazne reakcione zapremine v :

$$V = V_r/v \quad 4.24$$



Slika 4.9 Zavisnost stepena preobražaja x , hidrauličnog otpora ΔP i intezivnosti I od zapreminske brzine procesa u protočnom reaktoru

Na taj način, zapreminska brzina procesa može karakterisati proizvodnost protočnog reaktora (vidi sliku 4.9). Dakle, ova brzina se treba povećavati samo do određene granice, da se dobije na ekonomičnosti.

Polušaržni ili poluprotočni reaktori se karakterišu time da se sirovine stavljaju u reaktor neprekidno ili u određenim porcijama – u jednakim

vremenskim razmacima, dok se produkti reakcije vade periodično. Kao što pokazuje slika 4.8 c), d) i e), moguće su razne varijante punjenja i pražnjenja reaktora. Takvi reaktori rade u prelaznom režimu, a glavni parametri procesa se menjaju sa vremenom.

4.3.4 Modeli idealnog cevnog reaktora, protočnog reaktora sa idealnim mešanjem i šaržnog reaktora

Po režimu kretanja reaktanata, razlikujemo dva granična tipa reaktora: idealni cevni reaktor i reaktor sa idealnim mešanjem. Dakle, stepen mešanja reaktanata u reaktorima neposredno utiče na režim njihovog rada. Idealno mešanje obezbeđuje konstantnost parametara, uglavnom temperature u reakcionoj zapremini, a pri klipnom proticanju temperatura se, po pravilu, menja po visini reakcione zapremine.

Protočni reaktor u kome je uspostavljeno stacionarno stanje, bez mešanja, naziva se idealni cevni reaktor sa klipnim proticanjem. Za klipno proticanje karakteristično je da je strujanje fluida kroz reaktor pravilno, tj. ni jedan element fluida ne pretiče druge elemente i ne meša se sa elementima ispred ili iza sebe. U stvari, u idealnom cevnom reaktoru može doći do bočnog (radijalnog) mešanja fluida, ali duž ose strujanja ne sme biti mešanja ili difuzije. Potreban i dovoljan uslov za klipno proticanje je da zapreminsko vreme bude isto za sve elemente fluida. Ovo je moguće ostvariti u cevnom reaktoru čija je dužina (visina H) znatno veća od njegovog prečnika. Zapreminsko vreme τ bilo kojeg elementa zapremine određuje se po jednačini:

$$\tau = \frac{V}{V_s} = \frac{H}{\omega} \quad 4.25$$

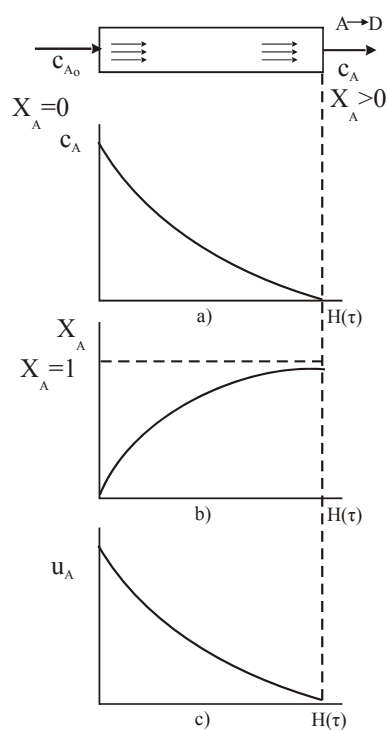
gde je: V – zapremina reaktora, V_s – zapreminski utrošak reaktanata (m^3s^{-1}), H – dužina reakcionog prostora i ω – linearna brzina protoka.

Intezivnost mešanja reagenata obično se karakteriše difuzionim kriterijumom, odnosno Pekleovim brojem:

$$\text{Pe}_{(D)} = \omega \cdot H / D_e \quad 4.26$$

gde je: D_e - efektivna difuzivnost, koja zavisi od koeficijenta molekulske difuzije D_m i turbulentne difuzivnosti ϵ_d .

U idealnom cevnom reaktoru, nema mešanja, tj. $D_e = 0$ i Pekleov kriterijum postaje $Pe = \infty$. Po dužini (visini) reaktora, koncentracija reaktanata i brzina reakcije se monotono smanjuje, a stepen preobražaja povećava (slika 4.10). Ovo važi za najprostiji slučaj nepovratne reakcije $A \rightarrow D$, koja protiče u izotermnim uslovima i bez promene zapremine. U ostalim slučajevima, znatno je komplikovanija situacija.



Slika 4.10 Promena koncentracije reaktanata a) stepena preobražaja b) i brzine reakcije c) u idealnom cevnom reaktoru

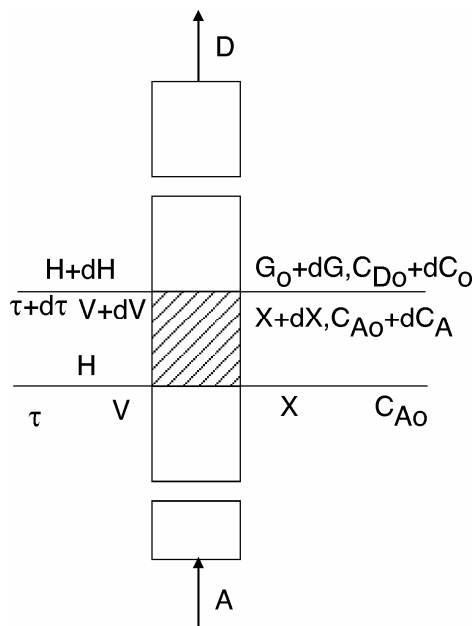
Pošto se u idealnom cevnom reaktoru menja sastav reaktanata po dužini, proces u ovom reaktoru se može opisati diferencijalnom jednačinom materijalnog bilansa (4.27):

$$\omega \frac{\partial c_A}{\partial H} = -u_A \quad 4.27$$

odnosno imamo:

$$\text{ULAZ} = \text{IZLAZ} + \text{NESTAJANJE} + \text{AKUMULACIJA}$$

Dakle, nemamo akumulacije produkata i reaktanata u reaktoru. Na slici 4.11 prikazana je promena parametara procesa u elementarnoj zapremini cevnog reaktora. Ako na ulazu u elementarnu zapreminu, zapreminsko vreme označimo sa τ , reakcionu zapreminu sa v a dužinu reaktora sa H , onda posle prolaza kroz elementarnu zapreminu imamo promene kako sledi: $\tau + d\tau$, $v + dv$ i $H + dH$. Neka je ispred elementarne zapremine stepen preobražaja komponente A (za reakciju $A \rightarrow D$) iznosio x_A , količina produkta D u smeši G_0 , njegova koncentracija c_{D0} i koncentracija polaznog reaktanta c_{A0} , onda posle promene kroz elementarnu zapreminu imamo promene ovih veličina, kako sledi: $x_A + dx_A$; $G_0 + dG$; $c_{D0} + dc_D$ i $c_{A0} - dc_A$. Imajući ove promene u vidu, brzina procesa se može izraziti diferencijalno, kako sledi: $dx/d\tau$; dx/dv ; dx/dH ; $dG/d\tau$; dG/dv ; dG/dH ; $dc_D/d\tau$; dc_D/dv ; dc_D/dH ; $-(dc_A/d\tau)$; $-(dc_A/dv)$; $-(dc_A/dH)$ itd.



Slika 4.11 Promena parametara procesa u elementarnoj zapremini idealnog cevnog reaktora

Priliv reagenta u ovaj element zapremine (ili neproreagovani deo) može biti predstavljen jednačinom:

$$G_u = V_s \cdot c_{A0}(1-x_A) \quad 4.28$$

gde je: V_s – zapremina reakcione smeše jedinici vremena - protok ($m^3 s^{-1}$), c_{A0} - početna koncentracija glavnog reaktanta ($mol m^{-3}$), x_A - stepen preobražaja na ulazu u element zapremine.

Na izlazu iz elementa zapremine dV , analogno 4.28 imamo neproreagovanu količinu ravnu:

$$G_i = V_s \cdot c_{A0}[1 - (x_A + dx_A)] \quad 4.29$$

Količina polaznog reagenta, koji se utroši hemijskom reakcijom G_{hr} , određuje se jednačinom:

$$G_{hr} = u_A \cdot dV \quad 4.30$$

gde je: u_A - brzina hemijske reakcije, koja se odnosi na jednačinu zapremine, dV - element zapremine, G_{hr} - količina reagenta utrošenog hemijskom reakcijom.

Uvodjenjem ova tri izraza u opisnu jednačinu za materijalni bilans dobija se:

$$V_s \cdot c_{A0}(1 - x_A) = V_s \cdot c_{A0}[1 - (x_A + dx_A)] + u_A \cdot dV \quad 4.31$$

Rešavanjem ove diferencijalne jednačine, dobijamo:

$$V_s \cdot c_{A0} \cdot dx_A = u_A \cdot dV \quad 4.32$$

Razdvajanjem promenljivih i integraljenjem jednačine 4.32, dobija se sledeći izraz:

$$c_{A0} \frac{dx_A}{u_A} = \frac{dV}{V_s} = d\tau \quad 4.33$$

$$\tau = c_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{u_A} \quad 4.34$$

Ovaj izraz predstavlja karakterističnu jednačinu idealnog cevnog reaktora. Ako je poznata kinetika procesa, ona dozvoljava da se odredi zapreminsko vreme reagenata u reaktoru i stepen preobražaja i proizvodnost reaktora. Veza između kinetičkih parametara reakcije i pokazatelja rada reaktora može biti prikazana na primeru nepovratne reakcije $A \rightarrow D$, uz pomoć jednačine 4.34, kao:

$$\tau = c_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{kc_A^n} = c_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{kc_{A0}^n (1-x_A)^n} = \frac{1}{kc_{A0}^{n-1}} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{(1-x_A)^n} \quad 4.35$$

Kada je nepovratna reakcija nultog reda $n = 0$, pa imamo:

$$\tau = \frac{c_{A0} x_A}{k} = \frac{c_{A0} - c_A}{k} \quad 4.36$$

Kada je nepovratna reakcija prvog reda $n = 1$, onda imamo:

$$\tau = \frac{1}{k} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{1-x_A} = \frac{1}{k} \ln \frac{1}{1-x_A} \quad 4.37$$

Za ostale slučajeve, kada je red reakcije veći od jedan ($n > 1$), treba koristiti kompjuterski izračunato zapreminsko vreme.

Ako u idealnom cevnom reaktoru teče povratna reakcija tipa $nA + mB \rightleftharpoons dD$, onda imamo sledeći izraz za brzinu hemijske reakcije:

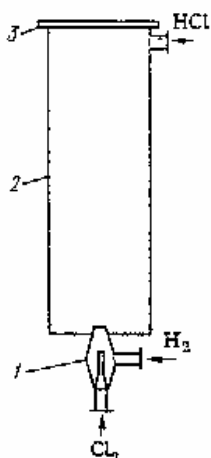
$$u = k_1 \cdot c_A^n c_B^m - k_2 \cdot c_D^d \quad 4.38$$

Kada se ovaj izraz uvrsti u jednačinu 4.34, vodeći računa o promenama granice integracije, odnosno da se stepen preobražaja menja od početnog x_{A1} do konačnog x_{A2} imamo:

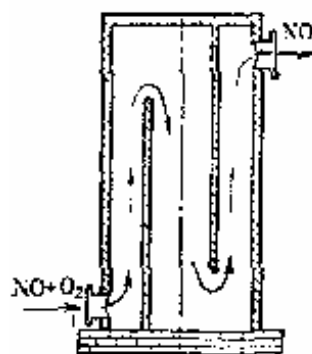
$$\tau = c_{A0} \int_{x_{A1}}^{x_{A2}} \frac{dx_A}{k_1 c_A^n c_B^m - k_2 c_D^d} \quad 4.39$$

Realni cevni reaktori rade u režimu nepotpunog mešanja, ili im je stepen mešanja neznan, tako da se može primeniti model idealnog cevnog reaktora. U takve reaktore spadaju cevni kontakti aparati sa katalizatorom u cevima ili u prostoru između cevi. Po režimu klipnog proticanja rade i kontakti aparati sa

policama i sa filtrirajućim slojem katalizatora (konvertori). Tipičan primer idealnog cevnog reaktora imamo kod kolone za sintezu hlorovodonika. Na slici 4.12 i slici 4.13 prikazani su primeri reaktora koji rade na principu klipnog proticanja.



Slika 4.12 Reaktor sa klipnim proticanjem za sintezu HCl



Slika 4.13 Reaktor sa klipnim proticanjem sa komorama

Protočni reaktor sa idealnim mešanjem, predstavlja aparat u kojem se intezivno mešaju reagenti pomoću mešalica. Pošto je ovaj reaktor protočnog tipa u njega se neprekidno uvode reaktanti i odvođe produkti reakcije (slika 4.14). U reakcionoj zapremini dolazi do višestrukog izjednačavanja parametara koji karakterišu proces: koncentracije (slika 4.14 a), stepena preobražaja (slika 4.14 b), brzine reakcije (slika 4.14 c) i temperature.

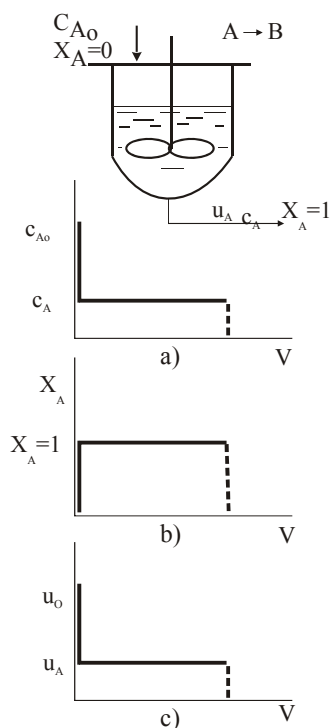
Analogno idealnom cevnom reaktoru, kod reaktora sa idealnim mešanjem, takođe, važi sličan izraz za zapreminsko vreme:

$$\tau = \frac{V}{V_s} = \frac{H}{\omega} \quad 4.40$$

Međutim, zapreminsko vreme pojedine čestice u uslovima idealnog mešanja može varirati od $\tau = 0$ do $\tau = \infty$. Odavde Pekleov kriterijum može biti:

$$Pe = \omega \cdot H / D_c = 0 \quad 4.41$$

pod uslovom da je $D_e = \infty$.



Slika 4.14 Koncentracija a) stepen preobražaja b) i brzina reakcije c) u reaktoru sa idealnim mešanjem

Karakteristična jednačina za protočni reaktor sa idealnim mešanjem se izvodi na osnovu materijalnog bilansa:

$$\text{ULAZ} = \text{IZLAZ} + \text{NESTAJANJE} + \text{AKUMULACIJA} \rightarrow 0$$

Međutim, pošto je sastav ravnomeran po celoj zapremini reaktora, bilans se može sačiniti za reaktor u celini. Neproreagovana količina supstance A na ulazu u reaktor je jednaka:

$$G_u = V_s \cdot c_{A0} \quad 4.42$$

Neproreagovana količina G_i , na izlazu iz reaktora, ravna je:

$$G_i = V_s \cdot c_{A0}(1 - x_A) \quad 4.43$$

Količina polazne supstance koja učestvuje u hemijskoj reakciji je jednaka:

$$G_{hr} = u_A \cdot V \quad 4.44$$

Materijalni bilans reaktora je jednak:

$$\underbrace{V_s \cdot c_{A0}}_{\text{ulaz}} = \underbrace{V_s \cdot c_{A0}(1 - x_A)}_{\text{izlaz}} + \underbrace{u_A \cdot V}_{\text{nestajanje}} \quad 4.45$$

odnosno:

$$V_s \cdot c_{A0} \cdot x_A = u_A \cdot V \quad 4.46$$

otuda je:

$$\tau = \frac{V}{V_s} = \frac{c_{A0} x_A}{u_A} \quad 4.47$$

Jednačina 4.47 predstavlja karakterističnu jednačinu protočnog reaktora sa idealnim mešanjem.

Kod reakcija koje teku bez promene zapremine, stepen preobražaja je ravan:

$$x_A = (c_{A0} - c_A)/c_{A0} = 1 - c_A/c_{A0} \quad 4.48$$

Prema tome, za ovaj slučaj, karakteristična jednačina ima oblik:

$$\tau = (c_{A0} - c_A)/u_A \quad 4.49$$

Za nepovratnu reakciju bilo kojeg reda, dobijamo:

$$\tau = \frac{c_{A0} x_A}{k c_A^n} = \frac{c_{A0} x_A}{k c_{A0}^n (1 - x_A)^n} = \frac{1}{k c_{A0}^{n-1}} \frac{x_A}{(1 - x_A)^n} \quad 4.50$$

Ako je nepovratna reakcija nultog reda, onda imamo:

$$\tau = (c_{A0} - x_A)/k \quad 4.51$$

Ako je nepovratna reakcija prvog reda, imamo:

$$\tau = \frac{1}{k} \frac{x_A}{1 - x_A} \quad 4.52$$

Ako se u protočnom reaktoru sa idealnim mešanjem odvija povratna reakcija $nA + mB \rightleftharpoons dD$, analogno 4.52 dobijamo:

$$\tau = \frac{c_{A0} x_A}{k_1 c_A^n c_B^m - k_2 c_D^d} \quad 4.53$$

Kada se protočnom reaktoru sa idealnim mešanjem menja stepen preobražaja od x_{A1} do x_{A2} , karakteristična jednačina ima oblik:

$$\tau = \frac{c_{A0} (x_{A1} - x_{A2})}{u_A} \quad 4.54$$

Protočni reaktori sa idealnim mešanjem mogu koristiti sledeće tipove mešalica: propelerne, lopataste, pneumatske i cirkulaciono-strujne idr. Intezivno mešanje reaktanata je od većeg značaja kod reakcija koje teku u tečnoj fazi, u odnosu na gasnu fazu. Intezivnost bilo kojeg procesa u tečnoj fazi je $10^3 - 10^5$ puta veća nego u gasnoj fazi. Istovremeno, koeficijent difuzije komponenata u tečnoj fazi je 10^3 do 10^4 puta manji nego u gasnoj fazi.

U jednom jedinom reaktoru sa idealnim mešanjem, usled toga što se koncentracija reagenata višestruko smanjuje za relativno kratko vreme, zbog male pokretačke sile procesa, brzina reakcije se znatno smanjuje, pa je za veliki stepen preobražaja potreban reaktor veće zapremine. Međutim, to se obično ostvaruje tako što se ta zapremina multiplicira kroz nekoliko pojedinačnih reaktora, postavljenih u kaskadi.

U kaskadnom reaktoru se sastav reakcione smeše menja pri prelazu iz jednog reaktora u drugi. Za nepovratnu reakciju prvog reda i u odsustvu difuzionih ograničenja, jednačina materijalnog bilansa za prvu kaskadu ima oblik:

$$c_{A0} \cdot V_s = c_{A1} \cdot V_s + k \cdot c_{A1} \cdot V = c_{A1} (V_s + kV) \quad 4.55$$

otuda je:

$$c_{A1} = \frac{c_{A0} V_s}{V_s + kV} = \frac{c_{A0} V_s}{V(1 + k \frac{V_s}{V})} = \frac{c_{A0}}{1 + k\tau} \quad 4.56$$

Jednačina materijalnog bilansa za drugu kaskadu ima oblik:

$$c_{A1} \cdot V_s = c_{A2} \cdot V_s + k \cdot c_{A2} \cdot V \quad 4.57$$

Kako sledi iz jednačine 4.56, koncentracija c_{A2} je jednaka:

$$c_{A2} = \frac{c_{A1}}{1 + k\tau} = \frac{c_{A0}}{(1 + k\tau)^2} \quad 4.58$$

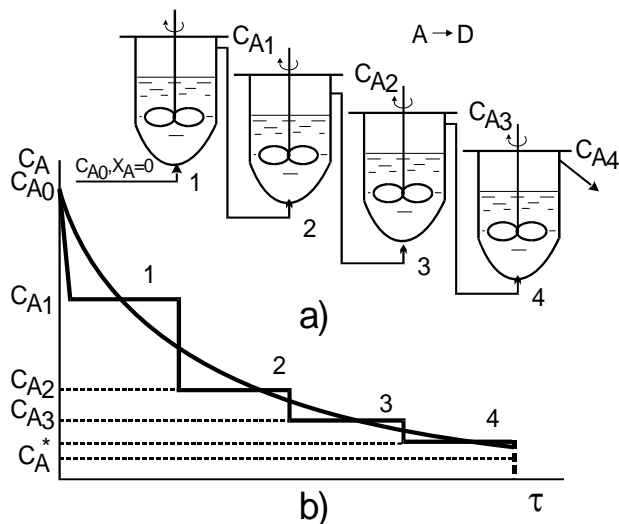
U opštem slučaju, kada imamo m kaskada, koncentracija u m -toj kaskadi će biti:

$$c_{Am} = \frac{c_{A0}}{(1 + k\tau)^m} \quad 4.59$$

Prema tome, broj potrebnih kaskada za zadane uslove određuje se po jednačini:

$$m = \frac{\log\left(\frac{c_{A0}}{c_{Am}}\right)}{\log(1 + k\tau)} \quad 4.60$$

Promene u kaskadnom reaktoru sa idealnim mešanjem mogu se prikazati dijagramom na slici 4.15.



Slika 4.15 Promene koncentracija po kaskadama i vremenu u kaskadnom reaktoru sa idealnim mešanjem

Periodični šaržni reaktori. U periodični šaržni reaktor odjednom se stavlja potrebna količina reaktanata, a ona ostaje u njemu sve dok se ne postigne željeni stepen preobražaja. Oslanjajući se na opisnu jednačinu materijalnog bilansa, može se napraviti materijalni bilans, npr., po komponenti A. Pošto je u šaržnom reaktoru, u svakom trenutku, sastav po celoj zapremini ujednačen, bilans se pravi za ceo reaktor, kao u slučaju protočnog reaktora sa idealnim mešanjem. S obzirom na to da se u toku reakcije u reakcionu smešu ne dovodi niti iz nje odvodi fluid, jednačina materijalnog bilansa ima oblik:

$$\overset{0}{\cancel{\text{ULAZ}}} = \overset{0}{\cancel{\text{IZLAZ}}} + \text{NESTAJANJE} + \text{AKUMULACIJA}$$

Dakle, brzina nagomilavanja je jednaka brzini nestajanja usled hemijske reakcije:

$$G_{\text{akum.}} = \frac{d(Vc_{A_0})}{d\tau} = \frac{d[Vc_{A_0}(1-x_A)]}{d\tau} = -V \cdot c_{A_0} \frac{dx_A}{d\tau} \quad 4.61$$

Brzina nestajanja je jednaka brzini hemijske reakcije:

$$G_{\text{hr}} = u_A \cdot V \quad 4.62$$

Izjednačavanjem jednačina dobijamo:

$$V \cdot c_{A0} \frac{dx_A}{d\tau} = u_A \cdot V \quad 4.63$$

Posle razdvajanja promenljivih imamo:

$$c_{A0} \frac{dx_A}{u_A} = d\tau \quad 4.64$$

Integraljem dobijamo:

$$\tau = c_{A0} \int_0^{x_A} \frac{dx_A}{u_A} \quad 4.65$$

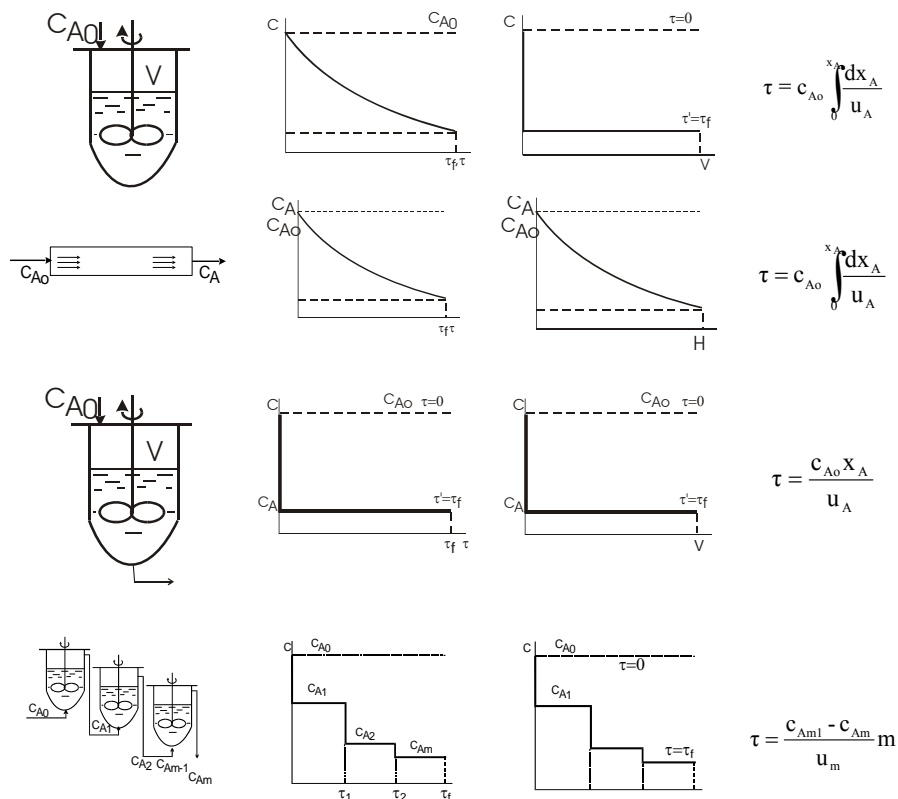
Jednačina 4.65 predstavlja karakterističnu jednačinu za šaržni reaktor.

4.3.5 Poređenje karakteristika idealnog cevnog reaktora, sa reaktorom sa idealnim mešanjem i šaržnog reaktora

Glavni faktori koji se koriste za poređenje i izbor reaktora su: koncentracija reaktanata, pokretačka sila procesa i proizvodnost. Pri tom se ostali parametri tehnološkog režima smatraju uslovno konstantnim. Kod razmatranja pojedinih tipova reaktora, na dijagramima je data raspodela koncentracije reagenata (slike 4.16 a, b i c). Zapaža se da periodični reaktor i idealni cevni reaktor imaju sličnu promenu koncentracije sa vremenom, s tim što im se razlikuje raspodela koncentracije u reakcionoj zapremini. Naime, kod periodičnog reaktora, zbog intezivnog mešanja, koncentracija je za kratko vreme gotovo ista u čitavoj zapremini reaktora (slika 4.16 b), dok se kod idealnog cevnog reaktora menja koncentracija po dužini (visini) reaktora (slika 4.16 a).

Što se tiče vremena boravka, odnosno karakteristične jednačine, ona je ista kod periodičnog reaktora i idealnog cevnog reaktora (jed. 4.34 i 4.65).

4 PRINCIPI HEMIJSKIH REAKTORA



Slika 4.16 Poređenje karakteristika raznih reaktora

Srednja koncentracija polaznih reaktanata, odnosno pokretačka sila procesa za periodični reaktor i idealni cevni reaktor, određena je na isti način logaritamskim odnosom.

$$\Delta c_{sr} = \frac{c_{A0} - c_{Ak}}{2.3 \log\left(\frac{c_{A0}}{c_{Ak}}\right)} \quad 4.66$$

gde je: c_{Ak} - izlazna (krajnja) koncentracija reagenta.

Pri prolazu reagenta kroz reaktor sa idealnim mešanjem imamo da je $c_A = c_{Ak}$. Zbog toga je srednja pokretačka sila procesa u reaktoru sa idealnim

mešanjem uvek niža nego u reaktorima periodičnog dejstva i idealnim cevnim reaktorima.

Analizirajući jednačinu za brzinu tehnološkog procesa:

$$u_A = dG/d\tau = k \cdot F \cdot \Delta c \quad 4.67$$

proizilazi da su veće mogućnosti povećanja konstante brzine procesa (koeficijenta razmene mase) i površine kontaktirajućih faza heterogenih procesa u protočnom reaktoru sa idealnim mešanjem. Intenzivno mešanje višestruko ubrzava transport mase i poboljšava kontakt između faza. Međutim, za reakcije nultog reda, zapreminsko vreme i proizvodnost reaktora ne zavisi od hidrodinamičkih uslova u reaktoru.

Očigledno je da poređenje reaktora isključivo po brzini procesa nije dovoljno. Energetski utrošci u protočnim reaktorima sa idealnim mešanjem, mogu biti nekoliko puta veći, nego u idealnim cevnim reaktorima. Međutim, protočni reaktor sa idealnim mešanjem, zbog konstantnog sastava reagenata i konstantne temperature po zapremini, u prednosti je u odnosu na idealni cevni reaktor, jer omogućuje lakše upravljanje i automatizaciju procesa. Za neke katalitičke sinteze koje se selektivno odvijaju u veoma uskoj temperaturnoj oblasti, pogodan je izotermni protočni reaktor sa idealnim mešanjem.

U reaktorima sa idealnim mešanjem (periodičnim i protočnim), po pravilu, procesi efektivno teku samo pri većim koncentracijama reagujućih komponenata i brzina im je veća nego u idealnim cevnim reaktorima. Pored toga, dosta je teško konstruisati reaktor koji radi u režimu bliskom klipnom proticanju - naročito je teško regulisati dovod ili odvod toplote.

Globalno, za izbor reaktora je neophodno porediti sve pozitivne i negativne strane predpostavljenih modela i odlučiti se za model koji obezbeđuje najekonomičniji proces.

4.3.6 Poređenje protočnih reaktora sa idealnim mešanjem postavljenih kao jedinični reaktor i u kaskadi

Na slici 4.16 c i d, prikazana je raspodela koncentracije za protočni reaktor sa idealnim mešanjem, postavljen kao jedinični i u kaskadi. Može se zaključiti da je pokretačka sila procesa veća kada se reaktor postavi u kaskadi i raste sa povećanjem broja reaktora. Pri beskonačno velikom broju reaktora u kaskadi, pokretačka sila procesa se po vrednosti i karakteru približuje pokretačkoj sili procesa za idealni cevni reaktor. Dakle, ako je pri malom broju

stupnjeva (kaskada), pri izotermnom režimu, kinetika svakog stupnja (kaskade) izražena jednačinom za protočni reaktor sa idealnim mešanjem:

$$u = G/\tau = k \cdot V \cdot \Delta c_k \quad 4.68$$

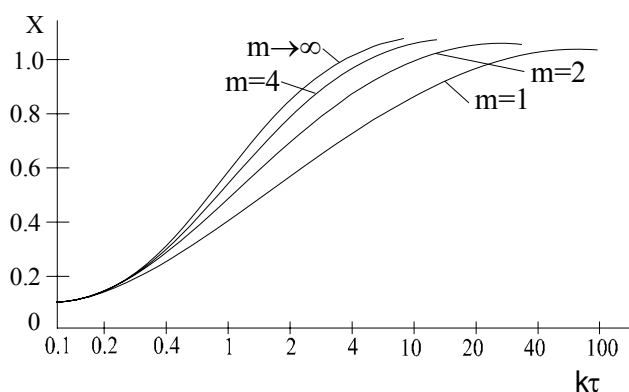
onda pri većem broju kaskada ($m > 4$) za obračun treba primeniti jednačinu za sve stupnjeve - kaskade, koja odgovara jednačini za idealni cevni reaktor:

$$u = dG/d\tau = k \cdot m \cdot V \cdot \Delta c_{sr} \quad 4.69$$

gde je: V - reakciona zapremina jednog stupnja (kaskade), Δc_k - konačna pokretačka sila procesa u jednom datom stupnju (iz jednačine 4.68), Δc_{sr} - pokretačka sila procesa u svim stupnjevima, koja važi za model idealnog cevnog reaktora (jed. 4.67), m - broj stupnjeva - kaskada, odnosno broj reaktora u kaskadnom sistemu.

Na slici 4.18 predstavljena je zavisnost stepena preobražaja od $k \cdot \tau$ za različiti broj reaktora u kaskadi. Vidi se da što je veći broj reaktora u kaskadi to je, za zadani stepen preobražaja, manja veličina $k \cdot \tau$, što odgovara manjoj reakcionoj zapremini sistema. Tako, ako je ulazna i izlazna koncentracija za različiti broj reaktora u kaskadi jednaka, na primer, pri $x_A = 0.9$, vrednost $k \cdot \tau$ postaje 9.0, 4.3 i 3.1, za $m = 1, 2$ i 3 respektivno.

Dobijeni odnosi pokazuju, da ako se održava konstantna temperatura, pritisak i stepen mešanja, ukupna zapremina kaskada kod dva reaktora se može smanjiti približno dva puta a kada imamo tri reaktora u kaskadi tri puta u odnosu na zapreminu jediničnog protočnog reaktora sa idealnim mešanjem.

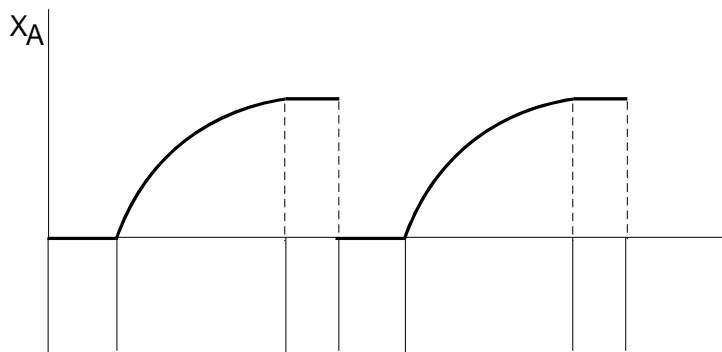


Slike 4.18 Zavisnost stepena preobražaja od broja reaktora u kaskadi

4.3.7 Reaktori periodičnog dejstva - šaržni reaktori i idealni cevni reaktori

Periodični reaktori rade u nestacionarnom tehnološkom režimu. Pri tome, nezavisno od stepena mešanja, menja se koncentracija, temperatura i pritisak, a, kako sledi, i konstanta brzine procesa. Neophodno vreme, koje je potrebno da se ostvari određeni stepen preobražaja, određuje se pomoću karakteristične jednačine 4.65, koja se podudara sa karakterističnom jednačinom za idealni cevni reaktor 4.34. Prema tome, ako bi bili mogući jednaki uslovi vođenja procesa u ova dva reaktora, onda bi njihova zapremina bila međusobno jednaka. Međutim, uslovi proticanja procesa u industrijskim protočnim reaktorima, po pravilu, su bolji nego u periodičnim reaktorima. Osim toga, periodični reaktori imaju manju proizvodnost nego reaktori sa klipnim proticanjem.

Šaržni reaktori uvek utroše određeno vreme na punjenje i pražnjenje, što je ilustrovano na slici 4.19. Kao što se vidi, rad periodičnog - šaržnog reaktora se sastoji iz sledećih ciklusa: punjenje, hemijski preobražaj - pražnjenje. Pri tome, polazni period rada reaktora je stadijum hemijskog preobražaja, čije je vreme određeno jednačinom 4.65.

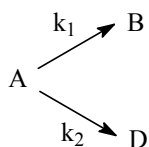


Slika 4.19 Grafik rada periodičnog - šaržnog reaktora

4.3.8 Izbor reaktora i selektivnost procesa

Kada su u pitanju složene hemijske reakcije, neophodno je izabrati takav model procesa i reaktor da se dobije reakciona smeša koja sadrži maksimalnu

količinu krajnjeg produkta i minimalnu količinu sporednih produkata. Selektivnost paralelnih reakcija tipa:



4.70

zavisi od odnosa brzina glavne i sporedne reakcije, odnosno od odnosa brzina obrazovanja supstanci B i D (u_B/u_D):

$$u_B = \frac{dc_A}{d\tau} = k_1 c_A^{n_1} \quad 4.71$$

$$u_D = \frac{dc_A}{d\tau} = k_2 c_A^{n_2} \quad 4.72$$

$$\frac{u_B}{u_D} = \frac{k_1 c_A^{n_1}}{k_2 c_A^{n_2}} = \frac{k_1}{k_2} c_A^{n_1 - n_2} \quad 4.73$$

gde su n_1 i n_2 redovi reakcija.

Analizirajući jednačinu 4.73, može se zapaziti da na selektivnost procesa mogu uticati svi parametri tehnološkog režima. Naime, odnos konstanti brzina se jako menja pri povećanju ili sniženju temperature. Ponekad neznatno povećanje temperature može značajno sniziti prinos glavnog produkta. Promena pritiska je takođe od velikog značaja, pri čemu se promenom temperature i pritiska u reaktoru može povećati ili smanjiti red reakcije. Ipak, najmoćnije sredstvo za promenu odnosa konstanti brzina je primena selektivnog katalizatora.

Iz jednačine 4.73 vidi se direktan uticaj koncentracije polaznog reagenta na odnos brzina glavne i sporedne reakcije. Dakle, hidrodinamički režim, tj. model reaktora, utiče na brzinu procesa, uglavnom kroz promenu koncentracije polaznog reaktanta. Kao što je poznato, koncentracija se smanjuje po logaritamskoj krivoj kod idealnog cevnog reaktora, a polazna koncentracija je jednaka konačnoj kod reaktora sa idealnim mešanjem. Uzimajući, na primer, da je reakcija $A \xrightarrow{k_1} B$ glavna, a $A \xrightarrow{k_2} D$ sporedna, onda je glavni produkt B, a sporedni D. Predpostavimo da je red glavne reakcije n_1 veći od reda sporedne

reakcije n_2 , tj. $n_1 > n_2$, a razlika između njih $n_1 - n_2 = m$, tada jednačina 4.73 dobija oblik:

$$\frac{u_B}{u_D} = \frac{k_1}{k_2} c_A^m \quad 4.74$$

Prema tome, za povećanje selektivnosti po produktu B, neophodno je imati najveću vrednost c_A . To se postiže primenom šaržnog reaktora ili idealnog cevnog reaktora, pošto je kod ovih reaktora srednja koncentracija c_A veća nego u reaktoru sa idealnim mešanjem.

Ako je proces predodređen za reaktor sa idealnim mešanjem, onda se selektivnost može povećati postavljanjem ovih reaktora u kaskadi. Pri tome, što je veći broj reaktora u kaskadi, to je veća selektivnost. Koncentracija reaktanta u polaznoj smeši se može povećati udaljavanjem inertnih supstanci. Za reakcije u gasnoj fazi, povećanje c_A , a time i selektivnosti, se ostvaruje povećanjem pritiska gasne smeše.

Kada je red glavne reakcije n_1 manji od reda sporedne reakcije n_2 , tj. $n_1 < n_2$, razlika $n_1 - n_2 = m$, pa se jednačina 4.73 može napisati kao:

$$\frac{u_B}{u_D} = \frac{k_1}{k_2} \frac{1}{c_A^m} \quad 4.75$$

U ovom slučaju, kako sledi, visoka selektivnost po glavnom produktu B može biti ostvarena pri veoma maloj polaznoj koncentraciji c_A . Dakle, treba koristiti protočni reaktor sa idealnim mešanjem.

Polazna koncentracija se može sniziti razblaživanjem rastvora koji pritiče u reaktor; na primer uvođenjem inertne supstance, ili korišćenjem reciklacije – vraćanjem znatne količine produkta na ulaz u reaktor. Kod reakcija u gasnoj fazi, može se primeniti sniženje pritiska, kao način za smanjenje koncentracije polaznog reaktanta.

Treći slučaj imamo kada su redovi glavne i sporedne reakcije jednaki ($n_1 = n_2$). Jednačina 4.73 tada ima veoma prost oblik:

$$\frac{u_B}{k_1} = \frac{u_D}{k_2} \quad 4.76$$

Iz jednačine 4.76 proizilazi da raspodela produkata reakcije ne zavisi od modela reaktora, već samo od odnosa konstanti brzina.

Uticaj temperature na selektivnost procesa, slično uticaju koncentracije, u vezi je sa tipom modela reaktora, imajući u vidu da reaktori sa idealnim mešanjem (šaržni i protočni) uvek rade pri izotermnom režimu, a idealni cevni reaktori imaju adijabatski ili politermski temperaturni režim. Pri kinetičkoj kontroli procesa, uticaj temperature se može videti iz Arenijusove jednačine. Odnos konstanti brzina se može napisati kao:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{k'_0 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)}{k''_0 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right)} = \frac{k'_0}{k''_0} \exp\left(\frac{E_1 - E_2}{RT}\right) = \frac{k'_0}{k''_0} \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right) \quad 4.77$$

gde su: k'_0 i k''_0 – predeksponencijalne konstante, E_1 i E_2 – energije aktivacije glavne i sporedne reakcije, respektivno, ΔE – promena energije aktivacije paralelnih reakcija.

Imajući u vidu izraz 4.77, ako je energija aktivacije glavnog procesa (za produkt B) veća nego sporednog $E_1 > E_2$, a imamo da je $\Delta E = E_1 - E_2 = 10000$ KJ/mol, $k'_0 = k''_0$, gasna konstanta $R \approx 8,3$ J/K mol, tada je odnos brzina u zavisnosti od temperature procesa jednak:

$$\text{na } T = 300^\circ \text{ K: } k_1/k_2 = \exp(-10000/8.3 \cdot 300) = 1/55$$

$$\text{na } T = 600^\circ \text{ K: } k_1/k_2 = \exp(-10000/8.3 \cdot 600) = 1/7.4$$

$$\text{na } T = 900^\circ \text{ K: } k_1/k_2 = \exp(-10000/8.3 \cdot 900) = 1/2.72$$

Navedeni primer pokazuje da je pri niskim temperaturama brzina sporedne reakcije znatno veća nego glavne reakcije. Prema tome, na nižim temperaturama selektivnost po produktu B je mala. Povećanje temperature povećava brzinu reakcije i selektivnost. Na odgovarajući način, može se pokazati uticaj temperature na selektivnost kada je $E_1 < E_2$. Ako je, na primer, $\Delta E = E_1 - E_2 = -2500$ J/mol, $k'_0/k''_0 = 0.001$, relativna brzina glavne reakcije, na različitim temperaturama je jednaka:

$$\text{na } 300^\circ \text{ K: } k_1/k_2 = 0.001 \exp(25000/8.3 \cdot 300) = 22/1$$

$$\text{na } 600^\circ \text{ K: } k_1/k_2 = 0.001 \exp(25000/8.3 \cdot 600) = 15/100$$

$$\text{na } 750^\circ \text{ K: } k_1/k_2 = 0.001 \exp(25000/8.3 \cdot 750) = 5.5/100$$

Dakle, na niskim temperaturama, brzina glavne reakcije je veća od sporedne, pa je veća i selektivnost procesa. Iz ovih razloga, ako je $E_1 < E_2$, povećanje temperature nije svrsishodno.

Navedeni primeri pokazuju da je, u zavisnosti od odnosa energija aktivacije glavne i sporedne reakcije, uticaj temperature različit. Promenom odnosa energije aktivacije glavne i sporedne reakcije primenom katalizatora, stvara se mogućnost za dobijanje većih količina produkta na nižim temperaturama, kao u drugom primeru.

Selektivnost rednih reakcija, isto tako, zavisi od odnosa brzina. Na primer, ako se odvija reakcija bez promene zapremine reakcione smeše: $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} D$, gde su k_1 i k_2 konstante brzine, kinetičke jednačine ovog procesa su definisane sledećim izrazima:

$$u_A = -dc_A/d\tau = k_1 c_A \quad 4.78$$

$$u_B = dc_B/d\tau = k_1 c_A - k_2 c_B \quad 4.79$$

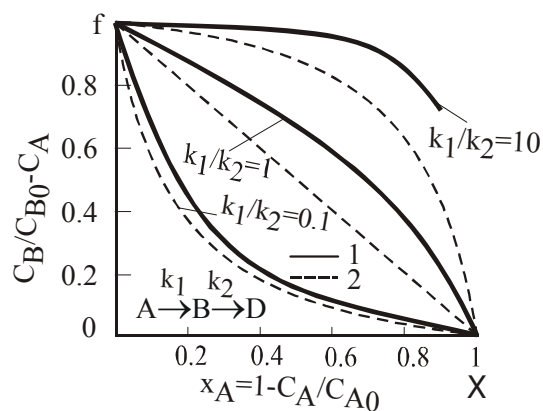
$$u_D = dc_D/d\tau = k_2 c_B \quad 4.80$$

Uzimajući da je glavni produkt ove reakcije produkt B, dobijamo sledeći odnos brzina obrazovanja produkta B i D:

$$\frac{u_B}{u_D} = \frac{dc_B}{dc_D} = \frac{k_1 c_A - k_2 c_B}{k_2 c_B} = \frac{k_1}{k_2} \frac{c_A}{c_B} - 1 \quad 4.81$$

Jednačina 4.81 pokazuje da je selektivnost veća što je veća koncentracija polaznog reagenta c_A i veći odnos k_1/k_2 . Prema tome sledi da za rednu reakciju dobru selektivnost možemo ostvariti u idealnom cevnom reaktoru i u periodičnom reaktoru sa idealnim mešanjem, jer je kod ovih reaktora srednja koncentracija reaktanata uvek veća nego u protočnom reaktoru sa idealnim mešanjem.

Kod idealnog cevnog reaktora, odnos između konstanti brzina reakcije, pri bilo kojem stepenu preobražaja, u kinetičkoj oblasti, uvek je veći nego u reaktorima sa idealnim mešanjem (protočnim i periodičnim). Ako je konstanta brzine druge reakcije k_2 znatno veća od konstante brzine prve k_1 ($k_2 \gg k_1$), visoka selektivnost se postiže samo pri malim stepenima preobražaja. Za dobijanje visoke selektivnosti kod takvih procesa, neophodno je da se isti odvija u cikličnoj šemi, kako bi se obezbedio mali stepen preobražaja pri jednom prolazu kroz reaktor. Ovaj uticaj najbolje ilustruju dijagrami na slici 4.20.



Slika 4.20 Selektivnost procesa za intermedijarni produkt B za složenu rednu reakciju $A \rightarrow B \rightarrow D$: 1. u idealnom cevnom reaktoru, 2. u protočnom reaktoru sa idealnim mešanjem

Dakle, kao što pokazuje sl. 4.20, samo ako je $k_1 \gg k_2$, moguće je postići i visoku selektivnost i visok stepen preobražaja, bez uvođenja ciklusa.

Prinos glavnog produkta, selektivnost i stepen preobražaja zavise od modela reaktora. Za elementarnu zapreminu idealnog cevnog reaktora, ako je glavni produkt B, selektivnost se izražava odnosom:

$$S_B = \frac{dc_B}{-dc_A} \quad 4.82$$

Kako sledi, koncentracija glavnog produkta c_B je definisana sledećim integralom:

$$c_B = - \int_{c_{A0}}^{c_A} S_B dc_A \quad 4.83$$

Prinos produkta B je definisan kroz sledeći odnos, uzimajući u obzir jednačinu 4.83:

$$x_B = \frac{c_B}{c_{A0}} = -\frac{1}{c_{A0}} \int_{c_{A0}}^{c_A} S_B dc_A = -\frac{1}{c_{A0}} \int_0^{x_A} S_B d[c_{A0}(1-x_A)] =$$

$$\frac{1}{c_{A0}} \int_0^{x_A} S_B (-c_{A0} dx_A) = \int_0^{x_A} S_B dx_A$$
4.84

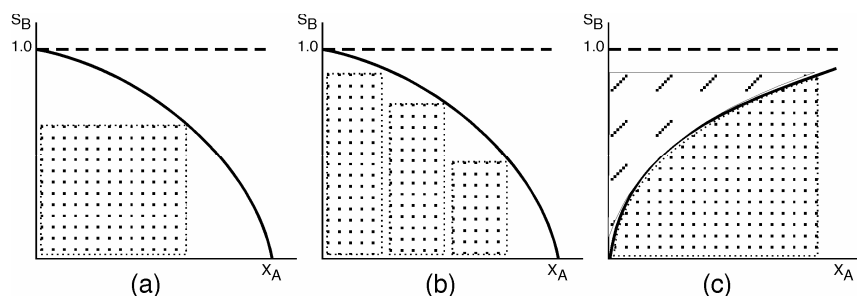
konačna jednačina, dakle, ima oblik:

$$x_B = \frac{c_B}{c_{A0}} = \int_0^{x_A} S_B dx_A$$
4.85

Isto takva zavisnost važi i za periodični reaktor. U protočnom reaktoru sa idealnim mešanjem, zbog konstantne koncentracije i stepena preobražaja $x_A \approx \text{const}$, međusobna zavisnost prinosa x_B , selektivnost S_B i stepena preobražaja x_A , je data prostim odnosom:

$$x_B = S_B x_A$$
4.86

Zavisnost selektivnosti od stepena preobražaja omogućuje izbor optimalnog modela reaktora, za maksimalni prinos glavnog produkta B. Prinos produkta u idealnom cevnom reaktoru i u periodičnom reaktoru sa idealnim mešanjem je isti, integralno posmatrano, a razlikuje se u slučaju protočnog reaktora sa idealnim mešanjem. Dimenzije reaktora u kojem protiču složene reakcije, zavise od intezivnosti procesa, odnosno od željenog prinosa. Ako se jednačine 4.85 i 4.86 reše grafički, dobijaju se zavisnosti kao na slici 4.21.



Slika 4.21 Veza između selektivnosti, stepena preobražaja i prinosa: a) i b) za protočni reaktor sa idealnim mešanjem i idealni cevni reaktor, c) za idealni cevni reaktor i kaskadni protočni reaktor sa idealnim mešanjem

Površina ispod krive, koja je jednaka vrednosti proizvoda $S_B \cdot x_A$, odgovara prinosu u slučaju idealnog cevnog reaktora i šaržnog reaktora, dok površina pravougaonika predstavlja prinos u protočnom reaktoru sa idealnim mešanjem.

Ako je proces takav da se selektivnost umanjuje sa povećanjem stepena preobražaja, što je predstavljeno na slikama 4.21 a) i b), na isti način se smanjuje i prinos produkta. U ovom slučaju, površina ispod krive (integral) je veća od površine pravougaonika (išrafiiran deo), pa se preporučuje idealni cevni reaktor ili periodični šaržni reaktor. Ako postoji potreba da se koristi protočni reaktor sa idealnim mešanjem, kaskadno postavljen reaktor (slika 4.21 b), daje bolje rezultate nego jedinični reaktor sa idealnim mešanjem (površina išrafiiranog dela na slici b) je veća nego na slici a).

Ako je proces takve prirode da sa povećanjem stepena preobražaja selektivnost raste (slika 4.21 c), onda je prinos u protočnom reaktoru sa idealnim mešanjem znatno veći (površina pravougaonika na slici 4.21 c), nego u idealnom cevnom reaktoru ili periodičnom reaktoru (površina ispod krive slici 4.21 c). Pri tome se ne preporučuje korišćenje kaskade, jer je u takvom sistemu manji prinos nego u jediničnom protočnom reaktoru sa idealnim mešanjem.

4.3.9 Temperaturni režim reaktora

Kao što je poznato temperatura bitno utiče na tok hemijsko-tehnološkog procesa u celini, a posebno na hemijsku reakciju. Prema tome, pri proračunu i izboru reaktora, neophodno je uzeti u obzir toplotni efekat reakcije. Da bi se u reaktoru održao određeni temperaturni režim, mora se dovoditi ili odvoditi toplota, ili mešati kompletan sadržaj, uz istovremenu regulaciju temperature na ulazu u reaktor t_u .

Po temperaturnom režimu reaktori se dele na adijabatske, izotermne i politermske reaktore.

Adijabatski reaktori. Adijabatski režim rada reaktora se ostvaruje kod idealnih cevnih reaktora, koji rade bez dovoda ili odvoda toplote u okolnu sredinu, kroz zidove reaktora ili pomoću izmenjivača toplote, tj. reaktor je dobro toplotno izolovan. Sva toplota reakcije se akumulira strujom (fluksom) reagujućih supstanci, a promena temperature Δt , proporcionalna je stepenu preobražaja x , koncentraciji glavnog reaktanta c_{A_0} i toplotnom efektu reakcije q_{hr} . Promena temperature je pozitivna za egzotermne, a negativna za endotermne procese.

Karakteristična jednačina adijabatskog procesa se lako izvodi iz toplotnog bilansa, tj:

$$Q_u = Q_i \quad 4.87$$

Uzimajući u obzir početni sadržaj toplote u reakcionoj smeši $Q_{\text{poč}}$ i toplotni efekat reakcije q_{hr} , imamo:

$$Q_u = Q_{\text{poč}} \pm q_{\text{hr}} \quad 4.88$$

Pošto nema razmene toplote sa okolnom sredinom sva toplota se odvodi sa smešom produkata, čija je masa G , srednji toplotni kapacitet c_{sr} i temperature na izlazu t_i :

$$Q_i = G \cdot c_{\text{sr}} \cdot t_i \quad 4.89$$

Za bilo koju prostu reakciju, količina izdvojene ili utrošene toplote u reaktoru Q_{hr} , proporcionalna je težinskoj koncentraciji produkta u izlaznoj smeši c_B ili koncentraciji glavnog reaktanta i stepenu njegovog preobražaja $c_{A0} \cdot X_A$:

$$Q_{\text{hr}} = G \cdot q_{\text{hr}} \cdot c_B = G \cdot q_{\text{hr}} \cdot c_{A0} \cdot X_A \quad 4.90$$

gde je q_{hr} - toplota reakcije na jedinicu mase glavnog produkta.

Dakle, za sumarnu prostu reakciju $A \rightarrow B$, imamo:

$$G \cdot c_{\text{sr}} \cdot t_u \pm G \cdot q_{\text{hr}} \cdot c_{A0} \cdot X_A = G \cdot c_{\text{sr}} \cdot t_i \quad 4.91$$

Transformacijom jednačine 4.89, dobijaju se karakteristične jednačine adijabate za reakciju $A \rightarrow B$.

$$t_i = t_u \pm q_{\text{hr}} \cdot c_{A0} \cdot X_A / c_{\text{sr}} \quad 4.92$$

ili

$$c_{\text{sr}}(t_i - t_u) = q_{\text{hr}} \cdot c_{A0} \cdot X_A \quad 4.93$$

Za reakciju tipa $mA + nB \rightarrow dD + rR$ treba uzeti koeficijent "popravke" β , koji izražava odnos mase glavnog produkta (na primer D) prema masi glavnog reaktanta (A):

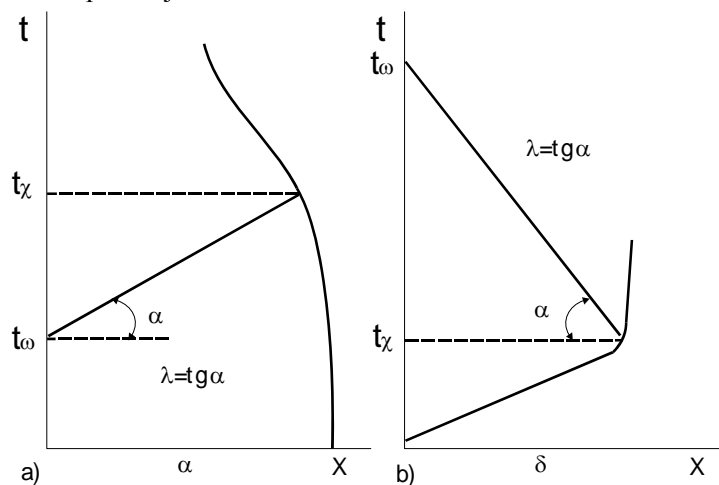
$$\beta = G_D/G_A$$

$$t_i = t_u \pm \beta \frac{q_{hr} c_{A0} X_A}{c_{sr}} \quad 4.94$$

Jednačina 4.92 predstavlja jednačinu prave, koja se može napisati kao:

$$t_i = t_u \pm \lambda x \quad 4.95$$

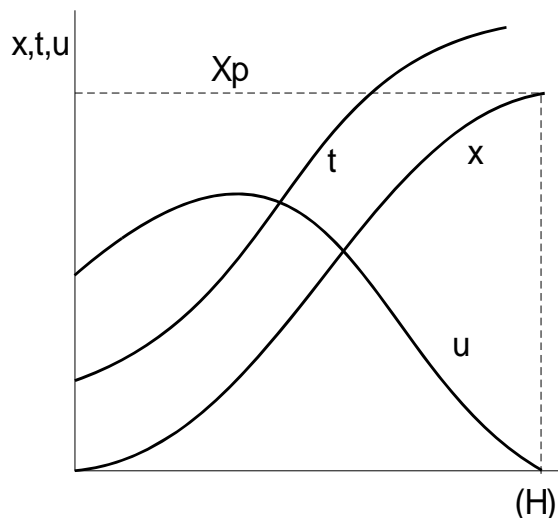
Ovde treba voditi računa da znak + odgovara egzotermnim, a znak – endotermnim procesima. Vrednost λ možemo odrediti kao tangens ugla nagiba prave, kao što pokazuje slika 4.22.



Slika 4.22 Zavisnost temperature na izlazu iz reaktora od stepena preobražaja x : za egzotermnu a) i endotermnu b) reakciju u adijabatskom reaktoru

Stepen preobražaja, brzina reakcije i temperatura po visini adijabatskog idealnog cevnog reaktora, u kome protiče egzotermna reakcija, prikazani su na slici 4.23.

Po režimu, koji je blizak adijabatskom idealnom cevnom reaktoru, rade kontakti aparati sa filtrirajućim slojem katalizatora za odvijanje homogenih procesa i protočni apsorberi koji su izolovani šamotnom opekom i dr.



Slika 4.23 Promena temperature, brzine reakcije i stepena preobražaja po visini adijabatskog idealnog cevnog reaktora

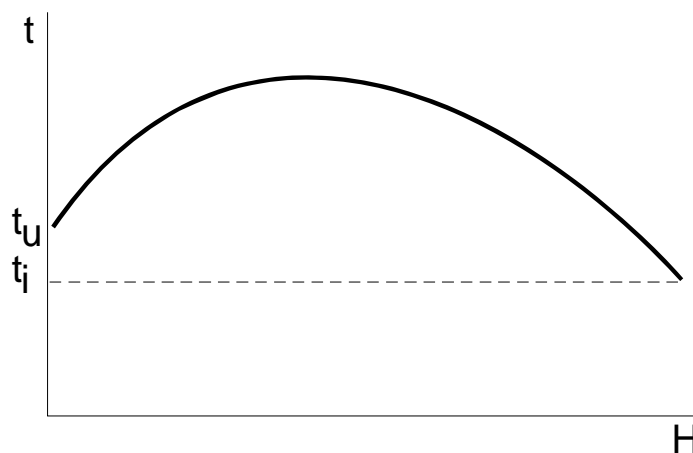
Izotermiski reaktori. Izotermiski reaktori imaju konstantnu temperaturu u svim tačkama reakcione zapremine, odnosno temperatura na izlazu iz reaktora je jednaka prosečnoj temperaturi u reaktoru: $t_i = t_{sr}$. Brzina procesa je određena koncentracijom reagujućih komponenata. Postupci ostvarivanja izotermiskog režima su različiti. Približno izotermiske uslove je moguće postići pomoću izmenjivača toplote. Pri tome, u svakoj elementarnoj zapremini, odvod ili dovod toplote mora biti jednak toploti reakcije Q_{hr} :

$$Q_{hr} = q_{hr} \cdot c_{A0} \cdot x_A \cdot G = k_t \cdot F \cdot \Delta t_{sr} \cdot \tau \quad 4.96$$

gde je: k_t - koeficijent razmene (prelaza) toplote, F - toploizmenjivačka površina, Δt_{sr} - srednja pokretačka sila procesa razmene toplote – razlika temperatura, τ - vreme.

Izotermiski režim se može postići i pri intezivnom mešanju reagenata u reaktorima sa lebdećim (kipećim ili penećim) slojem, tj. u aparatima gde hidrodinamički režim obezbeđuje idealno mešanje reagenata, produkata i inertnih materija. Izotermiski režim se pojavljuje pri malim vrednostima koeficijenta λ ($\lambda = c_{A0} \cdot q_{hr} / c_{sr}$), tj. u reaktorima sa malom koncentracijom polaznih reaktanata i sa malim toplotnim efektom q_{hr} .

Politermski reaktori. Kod politermskih reaktora toplota hemijske reakcije se samo delimično, kompenzuje odvodom ili dovodom toplote, ili reakcijom sa toplotnim efektom koji ima suprotan znak. Pošto se delimičan odvod toplote proračunava (programira) pri projektovanju reaktora i može se regulisati kod kolebljivih režima, ovakvi reaktori se nazivaju programsko-regulirajući. U politermske reaktore spadaju reaktori sa malim stepenom mešanja reaktanata i malom razmenom toplote, kao što je cevni kontaktni aparat. Kada je u pitanju egzotermni proces, temperatura takvih aparata se menja po visini H po karakterističnoj krivoj kao na slici 4.24.



Slika 4.24 Promena temperature po visini politermnog reaktora

Promena temperature u protočnom politermskom reaktoru sa idealnim mešanjem se može izračunati na osnovu izraza za energetski (toplotni) bilans koji se sastoji iz sledećih veličina:

$$Q_u = G \cdot c_{sr} \cdot t_u \pm G \cdot q_{hr} \cdot c_{A0} \cdot x_A \quad 4.97$$

$$Q_i = G \cdot c_{sr} \cdot t_i \pm k_t \cdot \Delta t_{sr} \cdot F \quad 4.98$$

Pri konstantnom toplotnom kapacitetu i stacionarnom stanju važi sledeći izraz za energetski bilans:

$$\pm G \cdot q_{hr} \cdot c_{A0} \cdot x_A = G \cdot c_{sr} (t_i - t_u) \pm k_t \cdot \Delta t_{sr} \cdot F \quad 4.99$$

Odavde se promena temperature za bilo koju elementarnu zapreminu po visini politermnog idealnog cevnog reaktora, za uslov da je $G = 1$, može izračunati po jednačini:

$$t_i - t_u = \Delta t = \pm \frac{q_{hr} c_{Ao} x_A}{c_{sr}} \pm \frac{k_t F \Delta t}{c_{sr}} \quad 4.100$$

Stepen preobražaja je definisan sledećom jednačinom:

$$x_A = \pm \frac{c_{sr} (t_i - t_u)}{q_{hr} c_{Ao}} \pm \frac{k_t F \Delta t}{G q_{hr} c_{Ao}} \quad 4.101$$

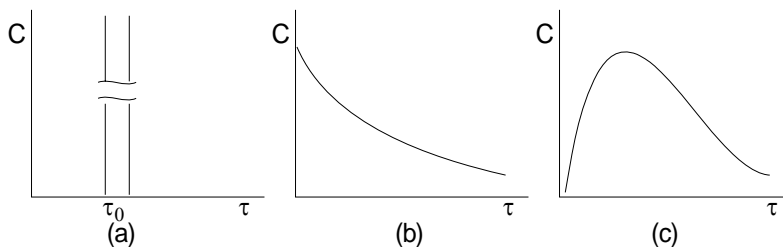
a toploizmenjivačka površina izrazom:

$$F = \frac{\pm G q_{hr} c_{Ao} x_A \pm G c_{sr} (t_i - t_u)}{k_t \Delta t} \quad 4.102$$

Po tipu politermskog režima rade mnoge šahtne peći, većina kolona za apsorpcione i desorpcione procese itd.

4.3.10 Odstupanje realnih reaktora od idealizovanih modela

Pri proračunu realnih aparata, korišćenjem navedenih jednačina, mora se uvesti "popravka" za neidealnost strujanja. Za dobijanje informacija o karakteru strujanja fluida u reaktoru, neophodno je pratiti put svake čestice pri njenom kretanju kroz aparat, da bi se znala njihova raspodela sa vremenom i zapreminsko vreme. U praksi, to se postiže uvođenjem u struju reagenata – traser (boje, radioaktivnih materija, fluorescentnih supstanci itd.) i praćenjem njihovih krivih odziva. Na primer, ako je traser uveden u idealni cevni reaktor, onda na izlazu iz reaktora, kroz neko određeno vreme τ_o , treba zapaziti prolaz celokupnog traser i sniženje njegove koncentracije do nule (slika 4.25 a).



Slika 4.25 Krive odziva na impulsne poremećaje u reaktorima: a) klipno proticanje, b) proticanje sa idealnim mešanjem, c) proizvoljni režim

Ako se porcija indikatora – traser, na primer boje, uvede u protočni reaktor sa idealnim mešanjem (slika 4.25 b), ona će kroz izvesno vreme obojiti svu tečnost koja se nalazi u reaktoru, a njena koncentracija će biti jednaka po čitavoj zapremini i odgovarati koncentraciji na izlazu iz reaktora. Kao što pokazuje dijagram na slici 4.25 b), koncentracija boje na izlazu iz reaktora postepeno opada, pošto se ona uklanja izlaznom strujom fluida.

Ako karakter strujanja ne odgovara, ni klipnom proticanju, ni idealnom mešanju kriva odziva pri impulsnom poremećaju – mešanju ima karakter kao na slici 4.25 c). Vidi se da se traser pojavljuje na izlazu kasnije nego pri idealnom mešanju. Zatim, koncentracija traser u početku raste sa vremenom, a potom pada. Struktura strujanja u takvom reaktoru odgovara nekom intermedijarnom slučaju između idealnog cevnog reaktora i protočnog reaktora sa idealnim mešanjem. Problem je, dalje, kako opisati procese koji protiču u ovakvom tipu reaktora i stepen odstupanja od idealnosti. Savremeni modeli za opisivanje ovih intermedijarnih slučajeva su difuzioni i ćelijasti model.

Difuzioni model je matematički izražen jednačinama u kojima figuriše promena koncentracije ne samo usled hemijskog preobražaja (kao pri klipnom proticanju), već i promena koncentracije uslovljena mešanjem reagenata i produkata reakcije molekulskom difuzijom i turbulentnim prenosom. Pored osnovnog mešanja imamo i radijalno mešanje. Difuzija uzduž ose strujanja može se podudarati sa pravcem strujanja glavne mase ili biti usmerena na suprotnu stranu. Krajnji rezultat toga se ogleda kroz razliku u vremenu boravka pojedinih čestica u reaktoru.

Proces difuzije u pravcu ose strujanja H , u većini slučajeva se pokorava Fikovom zakonu i model se opisuje jednačinom:

$$\frac{\delta c_A}{\delta \tau} = -\omega \frac{\delta c_A}{\delta H} + D_H \frac{\delta^2 c_A}{\delta H^2} - u_A \quad 4.103$$

Jednačina 4.103 se razlikuje od jednačine materijalnog bilansa modela idealnog cevnog reaktora (4.16) za drugi član, koji uključuje podužno mešanje. Parametar D_H se naziva koeficijent podužnog mešanja, duž ose, odnosno visine (dužine) reaktora.

Ćelijasti model opisuje bateriju reaktora sa neidealnim strujanjem reagenata, koja se sastoji iz redno povezanih, jednakih po zapremini ćelija, a u svakoj od njih je ostvareno idealno mešanje. Dakle, odsustvuje mešanje između pojedinih ćelija. Najbliži model ovom modelu je ostvaren kod kaskadnih reaktora sa mešalicama. Sa povećanjem broja ćelija n struktura struje u reaktoru sve više odstupa od idealnog mešanja. Ako je broj ćelija $n = \infty$, onda se ostvaruje idealni cevni reaktor.

5.1 Osnovne karakteristike homogenih hemijskih procesa

Homogeni procesi teku u jednoj fazi – gasnoj ili tečnoj, u kojima nema granične površine koja razdvaja jedan deo sistema od drugog. Čisto homogen sistem se retko susreće u praksi, jer bilo koja supstanca sadrži tragove različitih onečišćenja koja se nalaze u vidu nezavisne faze. Na primer, 1 cm³ destilovane vode ima 20.000 do 30.000 čestica prašine.

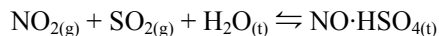
Kod većine industrijskih procesa, kao što su oksidacija, sagorevanje itd., vazduh se smatra homogenom sredinom, dok kod procesa oksidacije amonijaka, u cilju dobijanja azotovih oksida i azotne kiseline, na katalizatoru od platine, vazduh se smatra heterogenom sredinom, jer sadrži čestice prašine i sitne kapi vode. Svaka polazna sirovina u industriji ima primesa. Te primese mogu da katalizuju ili inhibiraju procese. Prema tome, samo uslovno se može uzeti da su procesi koji teku u gasnoj ili tečnoj fazi homogeni. Granicu između homogenih i heterogenih sistema predstavljaju koloidi i fini aerosoli, koji se nazivaju mikroheterogenim sistemima. Zapravo jasna razlika između heterogenih suspenzija i koloida sa jedne strane, odnosno između koloida i pravih rastvora sa druge strane i ne postoji, pa se dogovorno razlika između ovih sistema definiše na osnovu dimenzija čestica. Tako, grubo-disperzni sistemi (suspenzije, emulzije), koji se smatraju heterogenim sistemima, sadrže čestice prečnika većeg od 0.1 μm. U oblasti dimenzija čestica između 0.1 – 0.01 μm spadaju kolidni rastvori. Dok pravi rastvori (molekulski i monodisperzni sistemi) soli, kiselina, baza itd., sadrže čestice manje od 10⁻³ μm.

Smanjivanjem dimenzija koloidnih čestica prema dimenzijama molekula, dobijeni mikroheterogeni koloidni rastvor, sa maksimalno razvijenom površinom, približava se pravim rastvorima i može se smatrati homogenim sistemom.

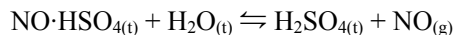
U homogenim sistemima, hemijske reakcije, po pravilu, teku znatno brže nego u heterogenim sistemima. Razlog ovome je veći broj sudara pri intimnom kontaktu reaktanata u homogenom sistemu. Čak i pri veoma intenzivnom mešanju dveju nemešivih tečnosti, broj sudara molekula reaktanata je znatno manji nego u homogenim sistemima. Osim toga, homogeni procesi se lakše kontrolišu u smislu brzine hemijske reakcije, prenosa toplote itd., zbog čega se

u industrijskim procesima teži ka tkz. homogenizaciji, inače, heterogenih sistema, koji su, nažalost, rasprostranjeniji.

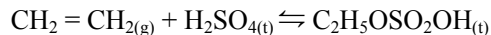
U cilju homogenizacije sistema često se vrši isparavanje tečnosti ili izdvajanje iz njih nužnih komponenata u gasnu fazu, da bi se reakcija izvela u homogenom sistemu sa gasnom fazom. Ponekad se primenjuje i rastvaranje gasova ili kondenzacija para, rastvaranje ili topljenje čvrstih materijala, kako bi se dobila tečna sredina, u kojoj reakcija teče znatno brže. Takav slučaj imamo kod proizvodnje sulfatne kiseline nitroznim postupkom, u kome nakon apsorpcije azotovih oksida u tečnoj fazi, sledi homogena reakcija obrazovanja nitrozil sulfatne kiseline.



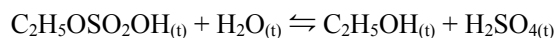
Konačno, nitrozil sulfatna kiselina hidrolizuje gradeći sulfatnu kiselinu, uz oslobađanje NO koji se vraća u proces:



Pri hidrataciji etena pomoću sulfatne kiseline, proces počinje sa fizičkom apsorpcijom etena u kiselini, iza čega sledi homogena reakcija u tečnoj fazi u kojoj nastaje etil sulfatna kiselina:

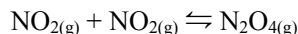


Hidrolizom etil sulfatne kiseline konačno se dobija etanol:



Slično se izvode mnoge reakcije sinteze po principu: asocijacije, polimerizacije, supstitucije, kao i razlaganja: depolimerizacija, krekovanje i td.

Asocijacijom se naziva sjedinjavanje dva ili više identična molekula. Takav slučaj imamo kod nastajanja azot tetroksida, koji se koristi u procesu direktne sinteze koncentrovane nitratne kiseline:

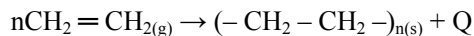


Zatim dimerizacija sirćetne kiseline u gasnoj fazi:



Smanjenje temperature, povećanje pritiska i koncentracije povećava stepen asocijacije. U suprotnom slučaju, sledi pojava disocijacije.

Polimerizacijom se naziva proces sjedinjavanja velikog broja molekula monomera u jedan veliki molekul, koji nazivamo makromolekulom. Polimerizaciji podležu nezasićena jedinjenja, čiji molekuli imaju dvostruke ili trostruke veze, a takođe i zasićena jedinjenja ciklične strukture, koja u ciklusu sadrže heteroatom. U prvom slučaju polimerizacija se dešava zbog raskida nezasićenih veza, a u drugom – zbog otvaranja prstena, nakon čega sledi širenje ciklusa i obrazovanje polimera. Polimerizacija nezasićenih ugljovodonika teče sa izdvajanjem toplote i sa smanjenjem zapremine, na primer:



Prema tome, povećanje pritiska i sniženje temperature favorizuje proces.

Procesi polimerizacije ugljovodonika protiču po lančanom mehanizmu. Iniciranje lanca, odnosno pojava radikala, proizilazi usled delovanja nekih aktivnih supstanci ili svetlosti, radiotivnosti, visoke temperature itd. Dalji razvoj lanca teče spontano, isto kao i obrazovanje slobodnih radikala interakcijom sa molekulima. Brzina proste lančane reakcije se izražava formulom:

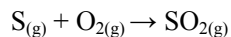
$$u_{\text{lanč.}} = n \cdot v \quad 5.1$$

gde je: n - broj obrazovanih slobodnih radikala, v - broj veza u lancu, tj. njegova dužina.

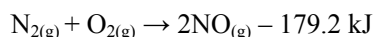
Lančane reakcije se zaustavljaju kada dođe do zasićenja slobodnih veza radikala pri njihovom međusobnom sudaru, sudaru sa primesama ili specijalno uvedenim materijalima – inhibitorima, koji ograničavaju ili regulišu rast lanca.

Krekovanje predstavlja termički tretman goriva na temperaturama od 400 – 1500°C u odsustvu vazduha. Ovim pirolitičkim postupkom se veliki organski molekuli razlažu dajući slobodne radikale, zasićene i nezasićene ugljovodonike manjih molekulskih masa. Tokom ovog postupka mogu se odvijati i procesi izomerizacije, kondenzacije, polimerizacije idr. Na proces krekovanja povoljno utiče povećanje temperature i pritiska, kao i vreme tretmana.

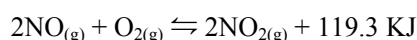
U tehnologiji neorganskih jedinjenja, homogeni procesi u gasnoj fazi se odvijaju, na primer, u proizvodnji sulfatne, nitratne i hloridne kiseline. Sumporne pare sagorevaju do SO_2 prema sledećoj reakciji:



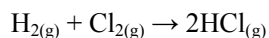
NO se dobija iz vazduha u uslovima niskotemperaturne plazme ($10^3 - 10^5$ K), po reakciji:



nakon čega, u proizvodnji nitratne kiseline, sledi oksidacija monoksida azota u dioksid u gasnoj fazi:



U gasnoj fazi protiče i sinteza hlorovodonika iz vodonika i hlora, po reakciji:



5.2 Osnovne zakonitosti homogenih hemijskih procesa

Brzina homogenih procesa je, po pravilu, pod kinetičkom kontrolom, obzirom da je jedini proces koji se dešava u ovakvim sistemima hemijska reakcija. U kinetičkom smislu, hemijske reakcije se mogu podeliti prema broju molekula koji istovremeno učestvuju u elementarnom stadijumu hemijskog procesa ili prema redu reakcije. Većina homogenih hemijskih reakcija protiče kroz nekoliko stadijuma, pa je brzina ukupne reakcije određena brzinom najsporijeg stadijuma, koji određuje i red reakcije. Prema tome, po pravilu, red reakcije se ne podudara sa molekularnošću, tj. sa sumom broja molekula koji stupaju u reakciju po stehiometriji sumarne jednačine reakcije. Red reakcije je ravan sumi eksponenata koncentracije u jednačinama za brzinu hemijske reakcije, npr. za reakciju tipa:



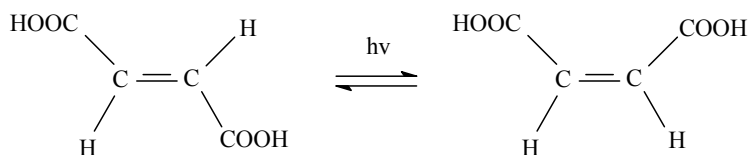
$$U = k[A]^a[B]^b \quad 5.2$$

$$n = a + b$$

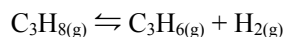
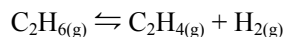
Po molekularnosti reakcije se dele na mono, bimolekularne i trimolekularne, obzirom da je istovremeni sudar više od tri molekula malo

verovatan. Po redu reakcije, reakcija može biti: nultog, prvog, drugog, trećeg i višeg reda.

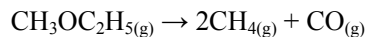
U monomolekularne reakcije tipa $A \rightarrow D$, spadaju unutarmolekularna pregrupisavanja poput izomerizacije, inverzije idr. Primer izomerizacije je prelaz fumarne kiseline u maleinsku pod uticajem svetlosti:



Reakcije razlaganja $A \rightarrow D + E$. Na primer, pri pirolizi ugljovodonika, monomolekularna reakcija je obrazovanje nezasićenih jednenjenja:



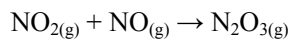
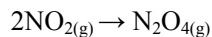
odnosno reakcija dekompozicije metiletil etra:



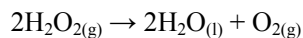
Bimolekularne reakcije se dele na reakcije asocijacije:



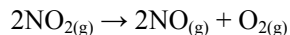
Po tipu asocijacije teku reakcije:



Zatim reakcije razlaganja: $2A \rightarrow D + E$. Na primer, razlaganje vodonikperoksida ide po jednačini:

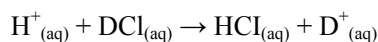


odnosno azot dioksida:

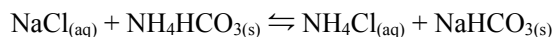


I reakcije izmene: $A + BC \rightarrow AB + C$ ili dvojne izmene: $AB + CD \rightarrow AC + BD$

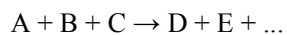
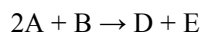
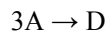
Kao što je reakcija izmene izotopa:



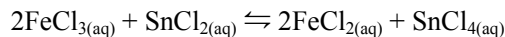
ili tipična reakcija dvojne izmene:



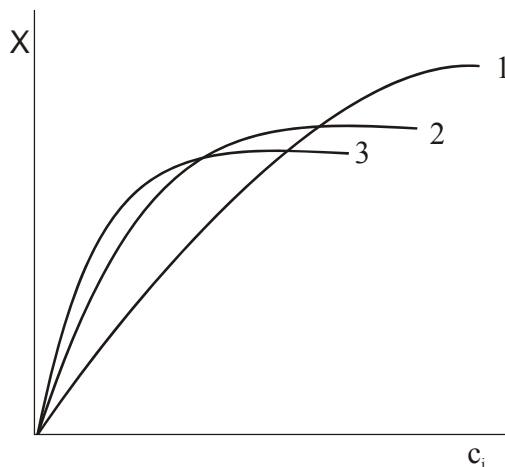
Trimolekularne reakcije mogu biti reakcije asocijacije, izmene, rekombinacije, tj. respektivno:



Kao primer, može se navesti reakcija izmene hlorida gvožđa i kalaja u vodenoj sredini:



Svakom od navedenih tipova reakcija, mono-, di- ili tri-molekulska, odgovara kinetička jednačina, koja povezuje koncentraciju reagenata sa vremenom. Red reakcije se podudara sa molekularnošću jedino kod prostih, jednostepenih reakcija. Zavisnost brzine hemijske reakcije od koncentracije, jako se menja pri porastu reda reakcije, što možemo videti na slici 5.1.



Slika 5.1 Uticaj srednje sumarne koncentracije c_i polaznih reaktanata na reakciju: prvog, drugog i trećeg reda

Sa povećanjem koncentracije polaznih supstanci ravnotežni prinos se u početku povećava utoliko više, što je veći red reakcije, mada sa daljim povećanjem prinos opada, jer se smanjuje verovatnoća sudara.

Razmotrimo neke kinetičke jednačine za periodične procese i procese u reaktorima sa idealnim klipnim razdvajanjem. Brzina ireverzibilne reakcije je proporcionalna tekućoj koncentraciji reaktanata. Ako sa a , b i d označimo početne koncentracije reaktanata A, B i D; sa x_1 smanjenje koncentracije polaznih reaktanata za interval vremena τ od početka reakcije i sa k_1 – konstantu brzine reakcije, onda se za brzinu reakcije prvog reda: $A \rightarrow D$, u funkciji koncentracije reaktanata, može napisati sledeći izraz:

$$U = dx_1/d\tau = k_1(a - x_1) \quad 5.3$$

Integracijom ove jednačine, dobijamo:

$$k_1 = \frac{2.3}{\tau} \log \frac{a}{a - x_1} \quad 5.4$$

Za tehnološke proračune, pogodnije je da se brzina reakcije izrazi preko stepena preobražaja polazne supstance:

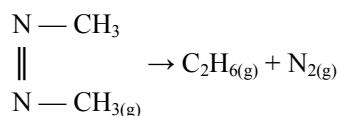
$$U = dx/d\tau = k(1 - x) \quad 5.5$$

a posle integracije se dobija:

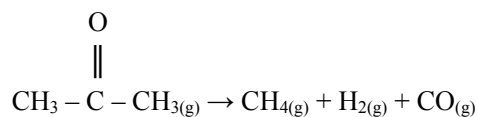
$$k = \frac{2.3}{\tau} \log \frac{1}{1-x} \quad 5.6$$

Konstanta brzine reakcije k , pri konstantnoj temperaturi, za bilo koju datu reakciju, je veličina nezavisna od početne koncentracije polazne supstance. Jednačina 5.5 pokazuje da jedinica za konstantu brzine zavisi samo od načina izražavanja vremena. Ako se vreme meri u sekundama, dimenzije k su izražene u s^{-1} . Brojčano se k razlikuje od k_1 u jednačini (5.4), ali je uticaj parametara tehnološkog režima isti za obe konstante.

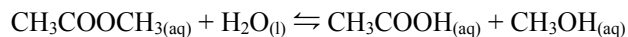
Po tipu reakcija prvog reda teku reakcije radioaktivnog raspada, preobražaj jednog izomera u drugi $A \rightarrow D$ i razlaganje azo-metana:



Kao primer za monomolekularnu reakciju prvog reda, takođe se može navesti razlaganje para prostih ketona, poput dimetilketona:



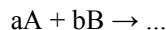
Reakcije mogu biti bimolekularne i trimolekularne, a da budu prvog reda. Bimolekularne reakcije hidrolize su reakcije prvog reda. Primer je hidroliza metil-acetata u vodi:



gde je voda u velikom višku i njena koncentracija se ne menja.

Mnoge složene katalitičke trimolekularne reakcije su, takođe, prvog reda, obzirom da katalizator menja mehanizam reakcije.

Analogno reakciji prvog reda, brzina reakcija drugog reda:



proporcionalna je proizvodu koncentracija reagujućih supstanci prema sledećem izrazu:

$$U = dx_1/d\tau = k_1(a - x_1)(b - x_1) \quad 5.7$$

Integracijom 5.7, imamo:

$$k_1 = \frac{2.3}{\tau(a-b)} \log \frac{a(b-x_1)}{b(a-x_1)} \quad 5.8$$

Ako su početne koncentracije reaktanata a i b međusobno jednake, tj. a = b, onda iz jednačine 5.7 i 5.8 imamo:

$$U = dx_1/d\tau = k_1(a - x_1)^2 \quad 5.9$$

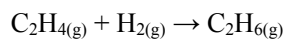
$$k_1 = \frac{1}{\tau} \frac{x_1}{a(a-x_1)} \quad 5.10$$

Izražavajući brzinu procesa preko stepena preobražaja, imamo:

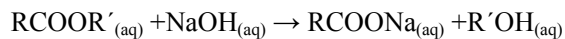
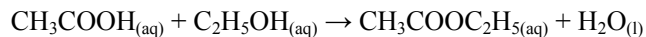
$$U = dx/d\tau = k(1-x)^2 \quad 5.11$$

$$k = \frac{1}{\tau} \frac{x}{1-x} \quad 5.12$$

Primer bimolekulske reakcije drugog reda je adicija vodonika na eten:



sinteza i saponifikacija estara u rastvoru:



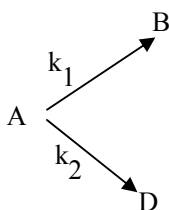
Kod reakcija trećeg reda, brzina je proporcionalna proizvodu koncentracija tri reaktanta. Uz uslov da su početne koncentracije međusobno jednake, tj. a = b = d, u konačnoj formi imamo sledeći izraz za brzinu, izraženu preko stepena preobražaja:

$$U = dx/d\tau = k(1 - x)^3 \quad 5.13$$

Analizirajući prethodne jednačine za brzinu, može se videti da što je veći red reakcije to se ona više ubrzava sa povećanjem koncentracije reagujućih supstanci. Na primer, povećanje koncentracije polaznih supstanci za dva puta, povećava se brzina reakcije drugog reda za četiri puta.

U industrijskoj praksi susreću se, pre svega, složene reakcije (povratne, paralelene, i redne), čija kinetika bazira na uzajamnoj nezavisnosti proticanja, a na svaku od njih se može primeniti zakon o dejstvu masa. Ovo znači da ukupna promena u sistemu odgovara sumi promena svih nezavisnih reakcija. Zbog toga vrlo često ukupni red reakcije nije celobrojan.

Kao primer složene reakcije može se navesti paralelna reakcija:



Brzina preobražaja se definiše izrazom:

$$u_A = -dc_A/d\tau = k_1 \cdot c_A + k_2 \cdot c_A = (k_1 + k_2)c_A \quad 5.14$$

Brzine obrazovanja produkata B i D su definisane izrazima:

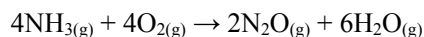
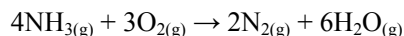
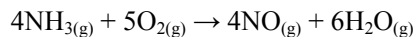
$$u_B = dc_B/d\tau = k_1 \cdot c_A \quad 5.15$$

$$u_D = dc_D/d\tau = k_2 \cdot c_A \quad 5.16$$

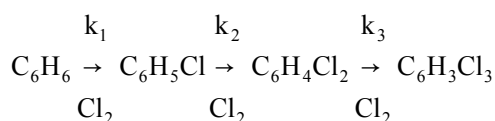
Odnos poslednje dve jednačine se može napisati kao:

$$u_B/u_D = dc_B/dc_D = k_1/k_2 \quad 5.17$$

Primeri paralelnih reakcija u hemijskoj tehnologiji ima mnogo. Tako, na primer, oksidacija amonijaka u zavisnosti od primenjenog katalizatora i parametara procesa može da teče po sledećim paralelnim reakcijama:



Vrlo su česte i složene redne reakcije tipa $A \rightarrow B \rightarrow D$, gde se intermedijarni proizvod nastao u prvom stupnju transformiše u konačni proizvod. U organskoj sintezi su karakteristične reakcije: hlorovanje, nitrovanje, sulfonovanje i oksidacije ugljovodonika. Na primer, hlorovanje benzena teče po uprošćenoj šemi:



5.2.1 Postupci povećanja brzine homogenih procesa

Povećanje koncentracije reagenata u homogenim sistemima se ostvaruje na sledeće načine:

1. Kod gasova: prečišćavanjem reaktanata, koncentrovanjem gasne smeše sažimanjem ili rastvaranjem gasova za izvođenje reakcije u rastvoru;
2. Kod tečnosti: koncentrovanje uparavanjem, ili zasićivanjem rastvora dopunskim dodavanjem reagenata, što je naročito primenljivo pri recirkulaciji razblaženih rastvora.

Povećanje temperature povećava brzinu reakcije usled porasta konstante brzine, prema Arenijusovoj jednačini.

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad 5.18$$

Međutim, povećanje temperature može povećati i brzinu povratnih reakcija, a ponekad i paralelnih, ili izazvati pojavu nekih sporednih reakcija, zbog čega nastupa ravnoteža pri niskom prinosu produkta. S toga je neophodno naći optimalne uslove pri kojima je konstanta ravnoteže dovoljno visoka, pri većim brzinama direktne reakcije.

Pritisak utiče na povećanje brzine i direktne i povratne reakcije, proporcionalno broju reagujućih molekula. Pritisak deluje kroz povećanje koncentracije reagenata, što se praktično odnosi na reakcije u gasnoj fazi, naročito na one koje teku sa smanjenjem zapremine. Povećanje pritiska pomera ravnotežu reakcije, po Le Šateljvovom principu, ako ona teče sa promenom zapremine i ubrzava reakciju zbog povećanja koncentracije reagujućih supstanci. Pod uslovom da ravnoteža nije limitirajući faktor, uticaj pritiska na brzinu hemijske reakcije zavisi od reda reakcije:

$$u = \beta \cdot P^n \quad 5.19$$

gde je: β - koeficijent brzine, P - bezdimenzioni pritisak, tj. odnos stvarnog pritiska prema normalnom, n - red reakcije.

Prema tome, što je veći red reakcije i što je čistija polazna gasna smeša, to je opravdanije koristiti povećanje pritiska. Inače, primena pritiska smanjuje dimenzije reaktora, ali povećava debljinu zidova tih sudova. Na reakcije u rastvorima, pritisak utiče vrlo malo, a ponekad čak negativno. Naime, povećanje pritiska brzo povećava viskozitet rastvora, što može dovesti do prelaza reakcije iz kinetičke u difuzionu kontrolu. Po uticaju pritiska - reakcije u tečnoj fazi se mogu podeliti u tri grupe:

- Monomolekularne reakcije razlaganja se usporavaju povećanjem pritiska,
- Normalne bimolekularne reakcije se ubrzavaju povećanjem pritiska,
- Spore bimolekularne reakcije se znatno ubrzavaju sa povećanjem pritiska.

Mešanje ubrzava procese koji teku pod difuzionom kontrolom usled zamene spore molekulske difuzije sa brzim konvektivnim prenosom reagenata u zonu reakcije.

Difuzija molekula je u tečnoj fazi znatno sporija nego u gasovima, pa je to razlog da je mešanje korisno primenjivati jedino kod reakcija koje teku u tečnoj fazi. Mešanje se primenjuje sve dok kontrola reakcije ne pređe iz difuzione u kinetičku. Dalje povećanje brzine mešanja nije celishodno iz ekonomskih razloga.

Za periodične homogene procese, koji teku sa kinetičkom kontrolom, odnosno za većinu reakcija u gasovitoj fazi, mešanje ne utiče na brzinu, zato što svaki molekul gasa, u običnim uslovima, bez mešanja, ostvari oko 10^{10} sudara u

sekundi. U protočnim reaktorima, pri ostalim jednakim uslovima, brzina reakcija se smanjuje sa povećanjem stepena mešanja, zato što se smanjuje srednja pokretačka sila procesa.

5.2.2 Reaktori za homogene procese

Za izvođenje homogenih procesa mogu se primenjivati svi osnovni tipovi reaktora. U odnosu na heterogene procese, konstrukcija odgovarajućih reaktora za homogene procese je neuporedivo prostija, zbog jednostavnog mešanja reaktanata. Realni reaktori zauzimaju intermedijarni položaj između reaktora sa idealnim klipnim proticanjem i reaktora sa potpunim mešanjem, pa je pokretačka sila procesa u realnim reaktorima manja nego u reaktorima sa idealnim klipnim proticanjem. U nekim slučajevima, neophodno je primeniti mešanje i za procese pod kinetičkom kontrolom. To se čini u cilju izbegavanja lokalnog pregrevanja reakcione smeše u zoni reakcije, a sa druge strane radi olakšavanja procesa razmene toplote između reakcione smeše i površine izmenjivača.

Za homogene reakcije u gasnoj fazi pretežno se primenjuju komorni reaktori (slika 5.1 a, b, c, d) i cevni reaktori (slika 5.1 e). Za mešanje gasova se koriste relativno prosti sistemi: injektorski a), centrifugalni b) i lavirinski mešači c).

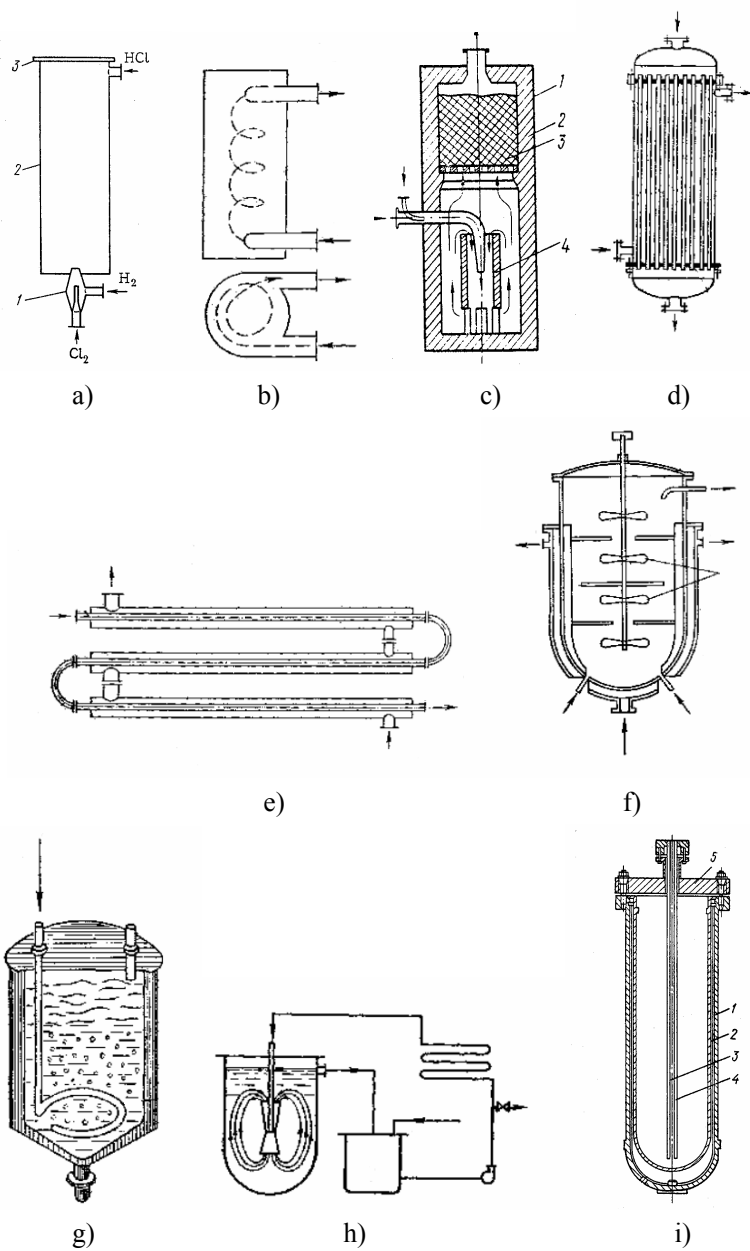
Komorni reaktor sa injektorskim sistemom mešanja a) se koristi za sintezu HCl, za prženje sumpora, za krekovanje metana. Ovi reaktori rade po režimu idealnog klipnog proticanja.

Komorni reaktori sa centrifugalnim b) i lavirinskim c) mešanjem gasne smeše, rade po režimu bliskom potpunom mešanju u izotermnim uslovima.

Cevni reaktor sa postavljenim izmenjivačima toplote d) između dva gasa je politermski reaktor, a radi po režimu idealnog klipnog proticanja.

Reaktor cevnog tipa e) sa vodenim ili drugim tečnim hlađenjem ili grejanjem, radi po principu idealnog klipnog proticanja. U ovom reaktoru postoji politermski režim rada.

Za homogene procese u tečnoj fazi, primenjuju se reaktori sa različitim uređajima za mešanje, koji rade u režimu potpunog mešanja. Periodični procesi se obično izvode u jednom rezervoaru sa mehaničkim ili drugim tipom mešanja: propelnim f) ili pneumatskim g) mešačima. Za intenzivno mešanje, primenjuju se sistemi sa strujno-injektorskim mešanjem h), koje se izvodi uz pomoć pumpi.



Slika 5.1 Osnovni tipovi reaktora za homogene procese

Za neprekidne procese u tečnoj fazi, primenjuju se protočni reaktori – jedinični sa mešanjem i kaskadni. Takođe, za procese u tečnoj fazi, primenjuju se i reaktori sa klipnim proticanjem e), kada je neophodno kontrolisano hlađenje reakcione smeše.

Karakteristični reaktor za periodične procese u tečnoj fazi, koji se odvijaju na povišenoj temperaturi i pritisku je autoklav (slika 5.1 i).

Principi heterogenih procesa i reaktori

6

6.1 Osnovne zakonitosti heterogenih procesa

Heterogeni hemijsko-tehnološki procesi baziraju na hemijskim reakcijama, između reaktanata koji se nalaze u različitim fazama. Većina industrijskih hemijsko-tehnoloških procesa su heterogeni procesi. Po faznom stanju reaktanata heterogeni procesi se dele na procese u sistemima gas-tečno (G-L), tečno-čvrsto (L-S), gas-čvrsto (G-S) i tečno-tečno (L-L), kada su u pitanju dve nemešive tečnosti.

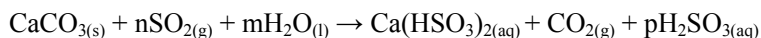
6.1.1 Mehanizam heterogenih procesa

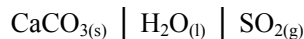
Heterogeni procesi su složeniji od homogenih, jer se intereagujuće komponente nalaze u različitim fazama, a kretanje materije iz jedne faze u drugu je ograničeno granicom deobe faza. Otuda je brzina heterogenih procesa, po pravilu, manja od brzine homogenih procesa. Heterogeni proces predstavlja sveukupnost uzajamno nevezanih fizičko-hemijskih pojava i hemijske reakcije.

Za kvantitativnu karakterizaciju heterogenog procesa, najbolje je da se on raščlani na određene stadijume i posebno analizira svaki od njih. Ovakva analiza omogućava da se ustanovi kakva je kontrola procesa - difuziona ili kinetička i tako zanemari stadijum koji malo utiče na brzinu, ako brzine difuzije i hemijske reakcije nisu srazmerne.

Mnogi heterogeni procesi nisu u vezi sa hemijskom reakcijom, već sa fizičko-hemijskim pojavama. Takvi procesi su na primer: isparavanje, kondenzacija, destilacija, rastvaranje i ekstrakcija. Međutim, hemijski heterogeni procesi, obavezno uključuju, kao jedan stadijum, hemijsku reakciju. Ona protiče u jednoj od faza, posle transporta reaktanata, ili na površini granice faza.

Kao primer, navedimo stadijum u proizvodnji celuloze po sulfitnom postupku – u kome se dobija kiseli kalcijumsulfit $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$. Ovaj višefazni proces se opisuje sumarnom jednačinom:





i sastoji se od sledećih stadijuma:

Dovod molekula prema površini tečnosti. Stadijum protiče u gasnoj fazi, sa difuzijom kao osnovnim mehanizmom:

1. Apsorpcija SO_2 . Stadijum se odvija u sistemu G-L, a osnovni mehanizam je razmena mase.
2. Reakcija $\text{SO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_{3(aq)}$. Stadijum se odvija u homogenoj tečnoj fazi, sa homogenom hemijskom reakcijom kao glavnim mehanizmom.
3. Rastvaranje CaCO_3 po reakciji:
4. $\text{CaCO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{3(aq)} \rightarrow \text{CaSO}_{3(aq)} + \text{CO}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}$. Reakcija sa odvija u sistemu L-S, a osnovni mehanizam je razmena mase uz istovremeno odvijanje heterogene hemijske reakcije.
5. Desorpcija CO_2 . Stadijum se odvija u sistemu L-G, a osnovni mehanizam je razmena mase.
6. Reakcija $\text{CaSO}_{3(s)} + \text{H}_2\text{SO}_{3(aq)} \rightarrow \text{Ca}(\text{HSO}_3)_{2(aq)}$. Stadijum se odvija u tečnoj fazi, a osnovni mehanizam je homogena hemijska reakcija.

Najvažniji tehnološki pokazatelj karakteristika industrijskih procesa je ravnotežni prinos produkta, koji je određen ravnotežom i brzinom procesa. Određivanje maksimalnog ravnotežnog prinosa i mogućnosti njegovog povećanja, zasnovano je na analizi ravnoteže u datom heterogenom sistemu. Ravnoteža heterogenog procesa je određena konstantom ravnoteže hemijske reakcije, zakonom raspodele komponenata između faza i pravilom faza.

Odnos koncentracija reaktanata i proizvoda hemijske reakcije u jednoj fazi heterogenog procesa određen je konstantom ravnoteže kao i kod homogenih procesa. Zakoni raspodele komponenata između faza zavise od vrste sistema. Tako je kod ravnoteže u sistemu L-G, raspodela definisana preko Henrijevog i Raulovog zakona. Gibsovo pravilo faza omogućuje izračunavanje stepena slobode, tj. broja faktora T, P, c_1 , c_2 , koji se mogu promeniti nezavisno jedan od drugog, a da se pri tome ne promeni broj faza u dvofaznim ili višefaznim sistemima:

$$s = k + n - f \quad 6.1$$

gde je: s - broj stepena slobode ili varijantnost sistema, k - broj nezavisnih hemijskih komponenata, n - broj spoljašnjih parametara, koji utiču na ravnotežu faza, f - broj faza.

Po pravilu, od spoljašnjih faktora na ravnotežu utiču temperatura i pritisak, pa je $n = 2$. Ako se ravnoteža posmatra pri konstantnom pritisku, onda je $n = 1$. U tehnološkoj praksi za fazne ravnoteže se koriste dijagrami stanja, u kojima se svojstvo sistema, na primer temperatura topljenja, nalazi u funkciji sastava. Dijagrami su konstruisani prema pravilu faza, a na osnovu eksperimentalnih rezultata.

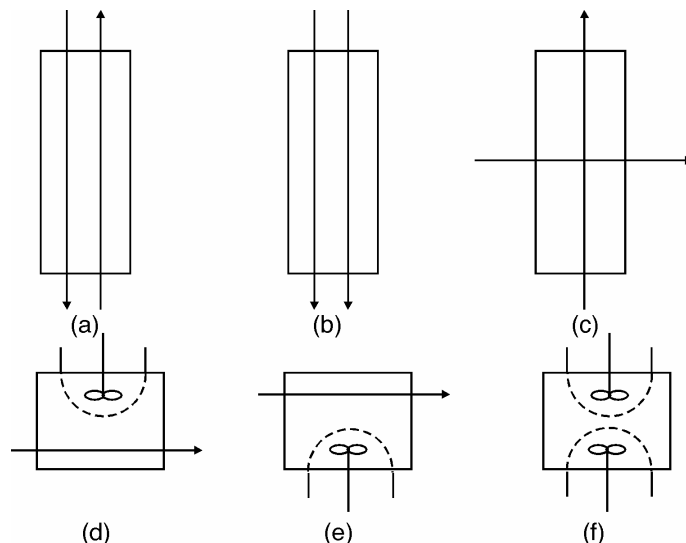
S obzirom da je u heterogenim sistemima prisutna više nego jedna faza, kretanje materije iz faze u fazu se mora, na neki način, izraziti u jednačini za brzinu. Odatle sledi da će izraz za brzinu, uz uobičajeni član za hemijsku kinetiku, u opštem slučaju sadržavati i član za prenos mase. Članovi koji opisuju prenos - razmenu mase različiti su i po tipu, i po broju, za različite vrste hemijskih sistema pa, prema tome, ni jedan izraz za brzinu nema opštu primenu. Upravo zbog ovoga se razlikuju homogeni i heterogeni procesi.

U homogenim sistemima razmatrali smo dva idealna načina proticanja reagujućeg fluida - klipno prlticanje i proticanje sa idealnim mešanjem. Pri idealnom kontaktu u heterogenim sistemima, svaki fluid može proticati jednim od dva idealna načina proticanja. Odatle proizilazi mogućnost ostvarivanja više kombinacija načina ostvarivanja kontakta u dvofaznim sistemima, kao što to pokazuje slika 6.1.

U opštem slučaju jednačina za brzinu procesa u heterogenim sistemima obuhvata više od jednog stadijuma. Ova činjenica postavlja pred nas pitanje: kako procesi, koji se sastoje iz stadijuma fizičkog prenosa materije i stadijuma hemijske reakcije, mogu biti ukomponovani u jedan zajednički izraz za brzinu procesa (ukupnu brzinu).

Neka u_1, u_2, \dots, u_n , budu brzine pojedinih stadijuma, koji treba da se uključe u ukupnu brzinu procesa. Toliko se promene odigravaju paralelno, onda će ukupna brzina procesa biti veća na bilo kojem pojedinačnom stadijumu, tj. ako su paralelne reakcije nezavisne jedna od druge, ukupna brzina procesa će jednostavno biti zbir svih pojedinačnih brzina.

$$u = -\frac{1}{S} \frac{dN_B}{d\tau} = -\frac{b_2}{4\pi r^2} \frac{dN_A}{d\tau} = bk_g \Delta c \quad 6.2$$



Slika 6.1 Idealni načini kontakta između dva fluida

S druge strane, ukoliko se celokupna promena odigrava u većem broju uzastopnih stadijuma, onda će, pri stacionarnim uslovima, brzina napredovanja svakoj stadijuma biti ista, tj:

$$u_{\text{ukupna}} = u_1 = u_2 = \dots = u_n$$

U nekim heterogenim sistemima, kao što su nekatalizovane reakcije katalizovane čvrstim katalizatorom, pojavljuju se komplikovaniji uzastopno povezani otpori.

Dalje bi trebalo razjasniti dve stvari.

Prvo: kada je potrebno uporediti ili objediniti više pojedinačnih brzina, onda ih treba definisati na isti način. Na primer, pretpostavimo da želimo objediniti brzine prenosa - razmene mase i hemijske reakcije. S obzirom da je brzina prenosa mase definisana kao tok materije normalno na jedinicu površine, odnosno fluks materije, imamo:

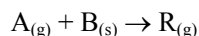
$$Q_{\text{prenosa}} = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{d\tau}$$

Hemijska reakcija se, onda, mora definisati na sličan način.

$$Q_{\text{reakcije}} = u_A'' = \frac{dN_A}{S d\tau}$$

Otuda sledi da bi brzinu reakcije trebalo definisati po jedinici površine, a ne po jedinici zapremine, kao što je to slučaj sa homogenim reakcijama.

Drugo: objedinjavajući brzine obično ne znamo koncentracije materija u međufaznim položajima - na granicama faza. Prema tome brzinu moramo izraziti u funkciji ukupne razlike koncentracija. Uzmimo, na primer, nepovratnu reakciju u sistemu gas - čvrsto (G - S), tj:

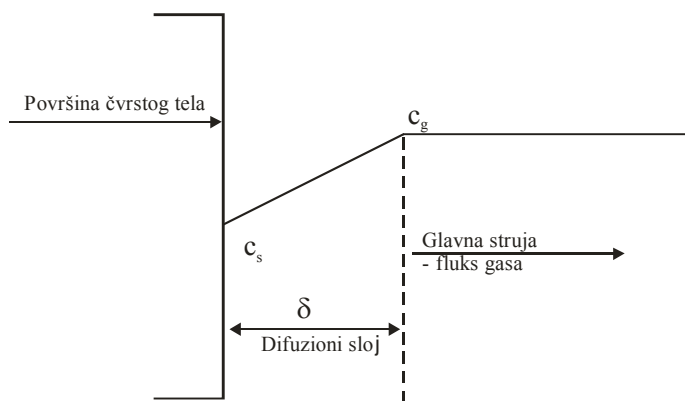


Pod uslovom da se ona odigrava kao što je prikazano na slici 6.2, imamo da je fluks reaktanta A ostvaren difuzijom ka međufaznoj površini dat izrazom:

$$Q_g = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{d\tau} = \frac{D}{\delta} (c_g - c_s) = k_g (c_g - c_s) \quad 6.3$$

Pošto je reakcija prvog reda u odnosu na reaktant A, a brzina definisana po jedinici površine, važi sledeći izraz:

$$Q_s = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{d\tau} = k_s \cdot c_s \quad 6.4$$



Slika 6.2 Model difuzionog sloja za sistem gas-čvrsto za nepovratnu reakciju

Dakle u stacionarnom stanju, fluks reaktanta A ka površini jednak je brzini reakcije na površini (uzastopni procesi), pa sledi da je $Q_g = Q_s$ tj.:

$$k_g(c_g - c_s) = k_s \cdot c_s \quad 6.5$$

Odatle dobijamo koncentraciju reaktanta na površini:

$$c_s = \frac{k_g}{k_g + k_s} c_g \quad 6.6$$

Zamenjujući 6.6 u 6.4 ili 6.3, eliminiše se koncentracija reaktanta na površini, koja, inače, ne može biti izmerena, pa dobijamo da je:

$$Q_g = Q_s = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{d\tau} = -\frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_s}} c_g = -k_{\text{procesa}} c_g \quad 6.7$$

Rezultati pokazuju da su $1/k_g$ i $1/k_s$ aditivni otpori.

U opštem obliku, brzina heterogenog procesa, pri idealnom klipnom proticanju i delimičnom mešanju se izražava jednačinom.

$$u = dG/d\tau = k \cdot F \cdot \Delta c \quad 6.8$$

Dok, pri režimu bliskom potpunom mešanju, jednačina 6.8 dobija oblik:

$$u = G/\tau = k \cdot F \cdot \Delta c_k \quad 6.9$$

Kinetičke jednačine 6.8 i 6.9, u konkretnom slučaju dobijaju složeniji oblik u zavisnosti od karaktera pokretačke sile procesa, načina izražavanja kontaktirajuće površine faza i faktora koji utiču na koeficijent brzine. Pokretačka sila heterogenog procesa se može povećati poboljšanjem fizičko-hemijskih uslova, povećanjem koncentracije reagujućih supstanci i primenom optimalne temperature i pritiska. Povećanje međufazne površine postiže se savršenijom konstrukcijom reakcionih aparata, a takođe i promenom hidrodinamičkih uslova procesa. Povećanje koeficijenta brzine za procese pod difuzionom kontrolom, postiže se, pre svega, intenziviranjem mešanja. Međutim, treba imati u vidu, da je povećanje mešanja svrsishodno samo do prelaza iz difuzione kontrole u kinetičku. Dalje povećanje mešanje smanjuje pokretačku silu procesa, što se ne može kompenzovati porastom F i k.

Jednačine 6.8 i 6.9 služe kao baza za proračun reaktora, zbog čega je neophodno znati vrednost koeficijenta k – koji je najbolji pokazatelj rada reaktora. Najveći broj nezavisnih promenljivih utiče upravo na koeficijent brzine. Kod heterogenih procesa u prelaznoj oblasti, sa difuziono-kinetičkom kontrolom, za dvofazni sistem, važi sledeća jednačina za konstantu brzine:

$$k = f(k_1, k_2, k_s', k_s'' \dots D_1, D_2, D_1', D_2'' \dots \omega_1, \omega_2 \dots \delta, \nu_1, \nu_2, \rho_1, \rho_2 \dots G_1, G_2, G_3) \quad 6.10$$

gde su: k_1, k_2, k_s', k_s'' - konstante brzine direktne, povratne i sporednih reakcija, D_1, D_2, D_1', D_2'' - koeficijenti difuzije reagenata i produkata reakcije, δ - koeficijent površinskog napona, ω - linearna brzina protoka fluida, ν_1, ν_2 - koeficijenti viskoziteta faza, ρ_1, ρ_2 - gustine reagenata, G_1, G_2, G_3 - geometrijske karakteristike reaktora ili njegovih osnovnih detalja, izraženih, na primer, kao odnos prečnika i visine, dimenzije mešalica, uložaka, rešetki itd.

Ova složena zavisnost se može uprostiti, time što će se isključiti niz parametara za procese pod difuzionom ili kinetičkom kontrolom, zavisno od njihovog uticaja. Limitirajući stadijum heterogenog procesa može se utvrditi eksperimentalnim putem, izučavajući uticaj različitih faktora tehnološkog režima na ukupnu brzinu procesa. Tako, na primer, ako sumarna brzina procesa raste sa povećanjem temperature i temperaturni koeficijent $\beta = k_{T+10}/k_T > 1.5$, onda se može tvrditi da je proces pod kinetičkom kontrolom. Ako, pak, sumarna brzina procesa raste sa povećanjem brzine strujanja reagujućih supstanci - fluida, ili sa razvijanjem međufazne površine, onda proces teče sa difuzionom kontrolom.

Za heterogene procese je karakteristična difuziona kontrola, a ona se eliminiše intezifikacijom mešanja i razvijanjem površine kontaktirajućih faza, tj. njenim prelazom u kinetičku kontrolu. S druge strane, pri povećanju temperature, heterogeni proces može preći iz kinetičke u difuzionu kontrolu, kada je u pitanju unutrašnja difuzija unutar zrna čvrste faze ili katalizatora.

6.1.2 Procesi i reaktori za sistem gas-tečno (G - L)

Procesi sa učešćem gasovitih i tečnih reagenata, široko se primenjuju u hemijskoj industriji. Ovde spadaju procesi apsorpcije i desorpcije gasova, isparavanje i kondenzacija para, destilacija i rektifikacija tečnih smeša, piroliza

tečnosti, polimerizacija u gasovima uz obrazovanje tečnih polimera itd. Za sistem gas-tečno, karakteristični su apsorpciono - desorpcioni procesi.

Apsorpcija je proces rastvaranja gasova u tečnostima, uz obrazovanje rastvora. Ako se apsorpcija odvija sa hemijskom reakcijom, ona se naziva hemisorpcija. Apsorpcioni procesi su rasprostranjeni u hemijskoj tehnologiji i sastavni su deo proizvodnje sone, sumporne, azotne, fosforne i drugih kiselina, amonijaka i sode.

Desorpcija je proces suprotan apsorpciji - a odnosi se na izdvajanje gasova rastvorenih u tečnostima. Izdvajanje gasovitih komponenti iz rastvora proizilazi zahvaljujući smanjenju parcijalnog pritiska desorbujuće komponente u gasnoj struji.

Za heterogeni sistem G - L ravnoteža između gasa i njegovog rastvora se opisuje Henrijevim zakonom, na sledeći način:

$$x = H \cdot p \quad 6.11$$

gde je: p - parcijalni pritisak komponente gasa koja se adsorbuje, x - molarni udeo rastvorene komponente gasa u rastvoru, H - Henrijeva konstanta, koja ima dimenziju pritiska.

Pri apsorpciji, ravnotežu možemo pomerati na stranu povećanja rastvorljivosti gasa smanjivanjem temperature, što snižava parcijalni pritisak gasa. Rastvorljivost se, takođe, može povećati povećanjem ukupnog pritiska gasa nad rastvorom. Kod desorpcionih procesa, suprotno apsorpcionim, izvlačenje gasa iz tečnosti omogućuje povećanje temperature i sniženje ukupnog pritiska. Kao primer pomeranja ravnoteže apsorpcionih i desorpcionih procesa na stranu najvećeg prinosa produkta, neka posluži čišćenje smeše azota i vodonika ispred sinteze amonijaka. Naročito je karakteristično čišćenje ove smeše od CO. Ugljenmonoksid se apsorbuje u kolonama sa uloškom pomoću bakar-amonijačnog rastvora, koji CO veže gradeći kompleksno jedinjenje. Radi povećanja rastvorljivosti CO, apsorpciona ravnoteža se pomera primenom visokog pritiska reda veličine 12 – 30 MPa, uz sniženje temperature (ne više od 20°C). U cilju regeneracije apsorbensa - rastvora, neophodno je izvršiti desorpciju bakar - amonijačnog rastvora. Zato se pritisak mora smanjiti do atmosferskog, a rastvor zagrejati u barbotaznom regeneratoru do 80°C. Nakon hlađenja rastvora, on je opet spreman za naredni proces apsorpcije.

Kinetiku procesa sa učešćem tečne i gasovite faze možemo, takođe, razmatrati na primerima apsorpcije i desorpcije. Pre svega, ukupnu brzinu ovih procesa i dimenzije reaktora, određuje difuzioni stadijum. Za procese pod difuzionom kontrolom, u ovom slučaju važi jednačina za brzinu:

$$u = k_g \cdot F(p - p^*) \quad 6.12$$

ili

$$u = k_l \cdot F(c^* - c) \quad (6.13)$$

gde je: p - parcijalni pritisak rastvorenog gasa, p^* - ravnotežni parcijalni pritisak rastvorenog gasa, c - koncentracija rastvorenog gasa u tečnoj fazi (molski udeo), c^* - ravnotežna koncentracija apsorbujućeg gasa u apsorbensu (molski udeo), k_g i k_l - koeficijenti razmene mase, izraženi u odgovarajućim jedinicama parcijalnog pritiska ili koncentracije tečne faze.

Prilikom ispitivanja i opisivanja apsorpciono-desorpcionih procesa, gasovi se dele na dobro, srednje ili teško rastvorne. Limitirajući akt dobro rastvornih gasova je difuzija rastvorne komponente u gasu prema površini granice faza.

Navedeni apsorpciono-desorpcioni procesi imaju karakter fizičke apsorpcije. Znatno je složenija kada se pri apsorpciji odvija hemijska reakcija, tj. pri hemisorpciji. Promena brzine hemisorpcije, u poređenju sa fizičkom apsorpcijom, može biti izračunata preko povećanja koeficijenta razmene mase u tečnoj fazi, imajući u vidu da je pokretačka sila procesa ekvivalentna pokretačkoj sili fizičke apsorpcije:

$$u = k_l \cdot r \cdot F \cdot \Delta c \quad 6.14$$

gde je: r - koeficijent ubrzanja apsorpcije u tečnoj fazi zbog hemijske reakcije, k_l - koeficijent apsorpcije, izražen u jedinicama koncentracije tečne faze.

Koeficijent r je funkcija niza parametara i izražava se na različite načine, u zavisnosti od posmatranog modela hemisorpcionog procesa. U opštem slučaju, r se može izraziti kao:

$$r = f(k_1, k_2, \tau_0, p, p^*, c, D_1, D_2 \dots \text{itd.}) \quad 6.15$$

gde je: k_1 i k_2 - konstanta brzine direktne i povratne reakcije, τ_0 - period obnavljanja (vreme kontakta tečnosti sa gasom od jednog do drugog obnavljanja površine).

Međufazna površina odgovara površini teže – tečne faze i može se odrediti i eksperimentalno. Pri velikoj turbulenciji, kada je veoma teško odrediti

stvarnu površinu, koristi se fiktivna veličina površine uloška, polica, reakcione zapremine ili zapremina tečne faze. Ponekad se F određuje korišćenjem kinetičkih jednačina, karakterističnih za režime idealnog klipnog proticanja ili potpunog mešanja. Tako, za apsorpcionu kolonu sa uloškom, odnosno za protočni reaktor blizak idealnom klipnom razdvajanju dodirna površina je jednaka:

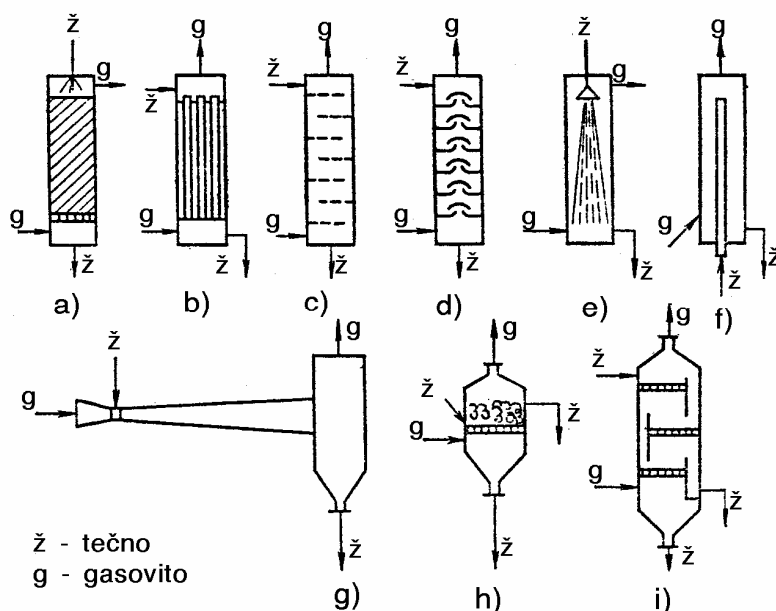
$$F = G_g \int_{P_u}^{P_i} \frac{dP}{u} \quad 6.16$$

gde je: G_g - težinski utrošak gasnog reagenta (kg čas^{-1}), P_u, P_i - parcijalni pritisci gasnog reagenta na ulazu P_u i na izlazu P_i iz reaktora, u - brzina procesa, izražena kao količina reagenta prenetog iz gasa u tečnost u jedinici vremena, kroz jedinicu međufazne površine ($\text{kg čas}^{-1} \text{ m}^{-2}$).

Metod intezifikacije procesa apsorpcije i desorpcije zavisi od toga kakva je kontrola procesa u pitanju, kinetička ili difuziona. Kada je u pitanju kinetička kontrola, onda se povećava temperatura, koncentracija reagenata, pritisak i primenjuje katalizator (kod hemisorpcije). U slučaju difuzione kontrole i difuziono-kinetičke kontrole, treba primenjivati druge metode. Glavni metod intezifikacije ovakvih procesa zasniva se na: 1) povećanju površine kontakta faza; 2) turbulenciji gasa i tečnosti; 3) sniženju temperature - da bi se smanjio parcijalni pritisak gasa koji se adsorbuje i povećala pokretačka sila procesa $\Delta P = p - p^*$.

Međutim, najprihvatljiviji metod ubrzanja apsorpcionih procesa, a takođe i drugih procesa u sistemu gas-tečno (G - L), je primena specijalnih reaktora, koji omogućavaju visokorazvijenu površinu tečne faze, turbulenciju gasa i dobro mešanje reagenata.

Reaktori za izvođenje heterogenih procesa u sistemu G - L su tipične aparature bez nekih karakterističnih osobenosti. Na slici 6.3 prikazani su najvažniji tipovi reaktora za heterogene procese G - L. U takvim reaktorima se odvijaju i hemisorpcioni procesi, na primer u proizvodnji mineralnih kiselina



Slika 6.3 Tipovi reaktora za heterogene procese gas - tečno (G - L): a) slojni sa uloškom, b) slojni sa cevima, c) sa sitastim pregradama, d) babler sa zvonima, e) sa razbrizgavajućom tečnošću, f) ciklonski, g) sa rasplinjavajućom tečnošću h,i) sa penjećim slojem tečnosti

Reaktori na slici 6.3 a) i b), rade pri režimu bliskom idealnom klipnom razdvajanju; od c)-f) pri režimu klipnog proticanja u odnosu na gas, a po režimu mešanja u odnosu na tečnost, dok reaktori od g-i), pri režimu sa potpunim mešanjem.

Praktično svi ovi reaktori rade sa nekim intermedijarnim režimom. Pošto preobražaji u sistemu gas-tečno protiču pri relativno niskim temperaturama, kao reaktorski materijal se obično koriste plastične mase i gume.

6.1.3 Procesi i reaktori za sistem čvrsto-tečno (S - L)

Procesi sa učešćem čvrstih i tečnih reagenata su osnova mnogih hemijskih tehnologija. Takvi su procesi rastvaranja čvrstih materija i njihova kristalizacija iz rastvora, ekstrakcije, topljenje, čvrstih materija i kristalizacija iz rastopa, polimerizacija u sredini tečnih monomera sa obrazovanjem čvrstih

polimera, disperzija čvrstih čestica u tečnostima, adsorpcija i desorpcija čvrstim adsorbensima materija rastvorenih u tečnostima, jonska izmena između tečnosti i jonoizmenjivačkih smola, kataliza u tečnoj fazi na čvrstom katalizatoru.

Rastvaranje čvrstih supstanci u tečnostima - jedan je od najrasprostranjenijih procesa u hemijskoj tehnologiji. Uslovno, rastvaranje se može razgraničiti na fizičko i hemijsko. U prvom slučaju proizilazi dezintegracija kristalne rešetke, a rastvorena materija se može ponovo izdvojiti putem kristalizacije. Ovakav tip rastvaranja, primenjuje se u proizvodnji mineralnih soli. Međutim, prilikom hemijskog rastvaranja, pri interakciji rastvarača i rastvorne supstance, njihova priroda se menja i nije ih moguće dobiti u prvobitnom obliku putem kristalizacije. Karakterističan primer je rastvaranje metala u kiselinama pri obradi površine metala, pri dobijanju bakarsulfata itd.

Poseban značaj u tehnologiji ima selektivno rastvaranje čvrstih materija - ekstrakcija, koja bazira na različitoj rastvorljivosti komponenata smeše u različitim rastvaračima. Procesi rastvaranja i ekstrakcije u praksi se obično odvijaju uz kristalizaciju iz rastvora. Čvrste materije se mogu ekstrahovati smešom organskih rastvarača, mineralnim kiselinama, alkalijama i vodom. Pošto su ovi procesi praćeni kristalizacijom, kristalizacija služi da se ove materije odvoje iz vodenih rastvora, a takođe i za prečišćavanje ovih materijala.

Kristalizacija čvrstih materija (na primer, soli) iz vodenih rastvora se izvodi različitim postupcima sa presićenim rastvorima.

U zavisnosti od tih postupaka, razlikujemo nekoliko tipova kristalizacije: politermsku kristalizaciju, koja se odvija hlađenjem zasićenih rastvora, i primenjuje se za materije čija je rastvorljivost pri povišenim temperaturama veća nego pri nižim i izotermnu kristalizaciju, koja se izvodi uparavanjem vode iz rastvora pri konstantnoj temperaturi, a koristi se za soli čija se rastvorljivost malo menja sa temperaturom. Kristalizacija iz rastvora je tipičan proces u hemijskoj tehnologiji proizvodnje mineralnih soli i đubriva, kao i u hidrometalurgiji.

6.1.4 Ravnoteža i kinetička interakcija u sistemu čvrsto - tečno (S - L)

Kada su u pitanju dve ili više faza, ravnoteža se uvek može opisati pomoću dijagrama stanja, koji određuje zavisnost stanja sistema i fazne ravnoteže u funkciji sastava i spoljašnjih uslova. Na proračune pomoću faznih

dijagrama bazira tehnologija silikatnih materijala, tehnologija mineralnih soli i kalcinisane sode.

Za reverzibilne hemijske procese sa učešćem čvrstih i tečnih reagenata, ravnotežu karakteriše konstanta ravnoteže hemijskih reakcija u tečnoj fazi.

Brzinu prenosa u sistemu S-L možemo razmatrati na primeru rastvaranja ili ekstrakcije. Po pravilu, ovi procesi teku pod difuzionom kontrolom ili, u krajnjem slučaju, pod difuziono - kinetičkom kontrolom. Pri fizičkom rastvaranju, brzina rastvaranja je određena zakonima difuzije i dodirnom površinom, tj. površinom kristala. Brzina rastvaranja se smanjuje sa povećanjem koncentracije rastvorene supstance u tečnoj fazi po logaritamskoj funkciji, u saglasnosti sa kinetičkim jednačinama fizičkog rastvaranja. Dakle, pri režimu nepotpunog mešanja, brzina je definisana izrazom:

$$u = k \cdot F(c^* - c) \quad 6.17$$

gde je: k - koeficijent brzine rastvaranja, c - koncentracija rastvorene komponente u tečnoj fazi, c^* - ravnotežna koncentracija rastvorene supstance.

Koeficijent brzine fizičkog rastvaranja se ponekad izražava sledećim izrazom:

$$k = D/\delta \quad 6.18$$

gde je: D - koeficijent difuzije, δ - uslovna debljina pograničnog - difuzionog sloja.

Brzinu hemijskog rastvaranja istovremeno određuju dve vrste procesa:

1. Procesu na površini čvrstog tela, koji zavise od fizičko-hemijskih i hemijskih parametara.
2. Difuzioni procesi uklanjanja rastvorenih čestica i produkata reakcije sa površine čvrstog tela, u osnovnu masu rastvora.

Brzina hemijskog rastvaranja se izražava na različite načine, u zavisnosti od karaktera pokretačke sile procesa i dominirajućeg uticaja fizičko-hemijskih parametara na koeficijent brzine rastvaranja, a uglavnom se radi o konstanti brzine hemijske reakcije, debljini difuzionog sloja, koeficijentu difuzije, energiji kristalne rešetke, itd.

Za prelaznu oblast – difuziono-kinetičku kontrolu, uz uslov da je ($\omega, \nu, \rho = \text{const}$) važi sledeća formula za koeficijent brzine:

$$k = \frac{k_1 \frac{D}{\delta}}{k_1 + \frac{D}{\delta}} = \frac{k_1 D}{k_1 \delta + D} \quad 6.19$$

Kada je u pitanju samo kinetička kontrola procesa, onda je $k = k_1$. Ako na površini čvrste materije teče brza hemijska reakcija, čiji produkti difunduju u rastvor, onda je pokretačka sila rastvaranja ($\Delta c = c^* - c$) ravna koncentraciji aktivne supstance rastvarača c_r , pa dobijamo da je:

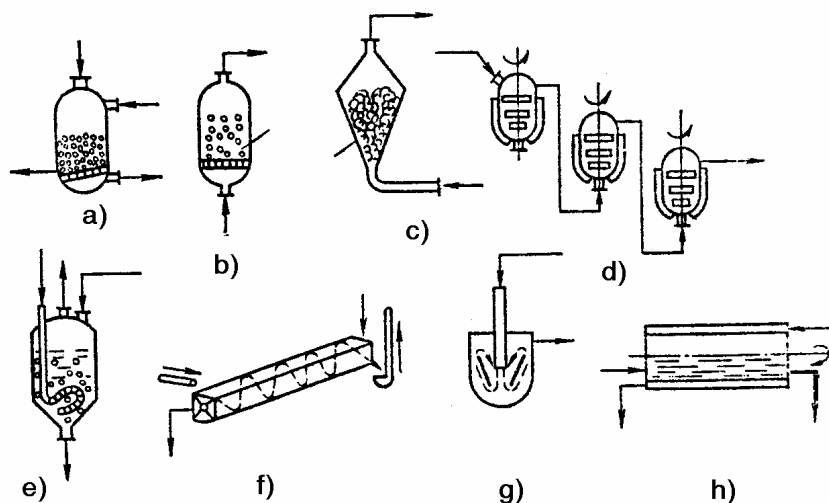
$$u = k \cdot F \cdot c_r \quad 6.20$$

Ovakav tip kinetičke jednačine je karakterističan za rastvaranje metala iz oksida i karbonata u kiselinama.

Rastvaranje i ekstrakciju intezifikuje, pre svega, povećanje međufazne površine, koja je jednaka površini čvrste materije. Zato je neophodno usitniti čvrste materije i povećati poroznost zrna i stvoriti uslove za potpuno obilvanje čvrste površine tečnošću. Aktivno mešanje, posebno ubrzava procese sa difuzionom kontrolom. Posebno je efikasno primenjivati povećanje temperature, jer se time povećava brzina i hemijske reakcije i difuzije.

6.1.5 Reaktori za procese čvrsto-tečno (S - L)

Kao što pokazuje slika 6.4, reaktori za sistem čvrsto - tečno (S - L) su tipične hemijske aparature. U njima se izvode, kako fizičke operacije (rastvaranje, ekstrakcija, kristalizacija), tako i hemijski procesi. Dodirna površina faza i njihovo relativno mešanje, zavisi od promena koje treba da se odigraju na čvrstoj fazi. Pri promeni dimenzija i forme čvrstih čestica - na primer pri rastvaranju, često se primenjuju reaktori sa uređajima za mešanje. Ubrzanje relativnog mešanja faza se ostvaruje propuštanjem tečnosti kroz filtrirajući ili viseći sloj čvrstog materijala. Ovakav postupak se primenjuje i tada, kada čvrsta čestica ne menja formu i dimenzije, tj. pri jonskoj izmeni. Većina hemijskih procesa u sistemu tečno-čvrsto teče pod difuzionom kontrolom, pa se u reaktorima koriste različiti postupci za razvijanje dodirne površine i povećanje brzine.



Slika 6.4 Tipovi reaktora za procese sa učešćem čvrstih i tečnih reagenata (S-L): a) sa filtrirajućim slojem čvrstog reagenta, b, c) reaktori sa visećim - lebdećim slojem; običnim b) i fontanskim c), d-f) reaktori sa uređajima za mešanje, sa mehaničkim d), pneumatskim e) i spiralnim konvejernim f), g) strujno - cirkulacioni mešač, h) cevni reaktor

Reaktori sa uređajima za mešanje rade pri režimu bliskom potpunom mešanju i izoternskog su tipa. Cevni reaktori rade po režimu bliskom idealnom klipnom razdvajanju. Pri malim dimenzijama čvrstih čestica, primenjuju se reaktori sa fontanskim slojem. Pošto nema metalnih polica, u ovakvim reaktorima se mogu izvoditi veoma agresivni procesi (oksidacija elementarnog sumpora).

Inače, reaktori za sistem tečno-čvrsto su izrađeni od čelika, zaštićeni od korozije premazima, emajlirani i gumirani.

6.1.6 Procesi i reaktori za sistem gas - čvrsto (G - S)

Nekatalitički procesi u sistemu gas-čvrsto (G - S) su veoma rasprostranjeni u hemijskoj industriji. Ovde pripadaju procesi adsorpcije, desorpcije, sublimacija i kondenzacija para i gasova na čvrstim supstancama,

piroliza čvrstog goriva, različiti vidovi prženja čvrstih, materijala, itd. Najkarakterističniji su procesi prženja i adsorpcije.

Prženje spada u visokotemperaturnu obradu zrnastog materijala, u cilju dobijanja čvrstih i gasovitih produkata. Pri prženju mogu teći razni fizičko-hemijski procesi - piroliza, sublimacija, disocijacija, kalcinacija i dr. - u kombinaciji sa hemijskim reakcijama u čvrstoj fazi. U procesu prženja dolazi do delimičnog topljenja čvrstih materija, uz obrazovanje tečne faze, koja može da reaguje sa drugim fazama. Jedan od osnovnih hemijskih preobražaja pri prženju je termička disocijacija čvrstih materija.

Adsorpcija je proces vezivanja gasova i para, ili rastvorenih supstanci sa površinom čvrstog adsorbensa. Adsorpcija je usko povezana sa površinskim pojavama: specifičnom površinom adsorbenta, površinskim naponom na dodirnoj površini faza, orijentacijom melekula u površinskom adsorbovanom sloju, itd. Razlikujemo fizičku adsorpciju - kada nema hemijskih interakcija između adsorbenta i adsorbata, i hemijsku adsorpciju, kada se obrazuju hemijska jedinjenja na površini adsorbenta.

Adsorpcija se primenjuje za čišćenje vazduha od toksičnih gasova i para, za razdvajanje složenih smeša gasova na komponente, itd. Adsorpcija i desorpcija igraju važnu ulogu u heterogenoj katalizi, kao neuzbežni stadijumi katalitičkog preobražaja materije.

U sistemu G - S reakcije se odvijaju isključivo na površini čvrstog reaktanta. Proces počinje sa adsorpcijom, a ravnotežu karakteriše zakon raspodele gasnog reagenta između gasne faze i čvrste površine. Ova zakonitost određuje ravnotežnu koncentraciju gasne komponente na površini neke čvrste materije.

Kod fizičke adsorpcije, ravnoteža se postiže brzo i na niskim temperaturama, dok je kod hemijske adsorpcije potrebna znatna energija aktivacije na nižim temperaturama, a brzina procesa raste sa povećanjem temperature. Adsorpcionu ravnotežu karakteriše adsorpciona izoterma:

$$G_a = f(p) \quad 6.21$$

Najprostija adsorpciona izoterma je Lengrmirova izoterma, koja je definisana sledećim izrazom:

$$G_a = \frac{ABp^*}{1 + Ap^*} \quad 6.22$$

gde je: G - količina adsorbovane supstance, u jedinicama težine po jedinici površine adsorbenta, A i B - konstante koje zavise od osobina adsorbenta i adsorbensa, p^* - ravnotežni parcijalni pritisak gasa.

Kod procesa, kod kojih se odvija povratna hemijska reakcija između adsorbata i adsorbensa, ravnotežna koncentracija i ravnotežni prinos produkata adsorpcije se određuju pomoću konstante ravnoteže. Međutim, kod većine visokotemperaturnih procesa prženja i gasifikacije čvrstih materija, ravnoteža je, praktično, pomeren u direktnom pravcu - na stranu produkata reakcije, pa se u ovom slučaju ne posmatraju ravnoteže, već kinetičke zakonitosti.

Pri razmatranju kinetike procesa u sistemu G-S recimo, kod najčešćih visoko-temperaturnih procesa prženja, može se kao osnova uzeti tkz. model sferne čestice sa neproreagovanim jezgrom. Ovaj model pretpostavlja da reakcija najpre teče na površini čvrste čestice, a zatim zona reakcije postepeno prodire prema unutrašnjosti zrna, uz obrazovanje gasovitih i poroznih čvrstih produkata. U centru čestice ostaje neproreagovano jezgro. Pri analizi ovog modela, možemo izdvojiti sledeće elementarne stadijume procesa:

1. Difuzija gasovitog reagenta iz struje gasa, ka čvrstoj površini,
2. Difuzija gasovitog reagenta kroz sloj čvrstih produkata-pepela,
3. Hemijska reakcija na površini čvrstog reagenta,
4. Difuzija gasovitih produkata kroz sloj pepela,
5. Difuzija gasovitih produkata u jezgro gasne struje.

Za razmatrani model, kinetička jednačina interakcije G-S predstavlja srednju brzinu procesa, za vreme neophodno da se reakcija pomeri do jezgra čvrste čestice:

$$u = k \cdot F \cdot c_g = \frac{1}{\frac{1}{k_g} + \frac{1}{k_p} + \frac{1}{k_f}} F \cdot \Delta c \quad 6.23$$

gde je: $\Delta c = c_g$ pokretačka sila procesa, ekvivalentna koncentraciji gasovitog reagenta u gasnoj fazi, k_g - koeficijent razmene mase ($1/k_g$ - otpor gasovitog pograničnog sloja), k_f - konstanta brzine hemijske reakcije, koja se odnosi na međufaznu čvrstu površinu F , $1/k_p$ - difuzioni otpor sloja pepela (poroznih čvrstih produkata ($1/k_p = r_c/2D$: gde je r_c - radijus čestice, a D - koeficijent

difuzije gasa u porama sloja pepela. Otpor sloja pepela je uzet pri njegovoj srednjoj debljini, koja je jednaka polovini radijusa čestice ($r_c/2$).

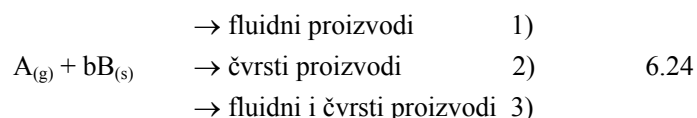
Međutim, pored ovog modela sa nepromenljivim jezgrom, postoji i model progresivne konverzije. Suština ovog modela je da gasoviti reaktant u svakom momentu ulazi i reaguje po celoj zapremini čvrste čestice, i to najverovatnije različitim brzinama, na različitim mestima unutar čestica. Na osnovu ovog sledi da čvrsti reaktant reaguje kontinualno i progresivno kroz celu česticu.

Jasno je da je svaka pojmovna slika, ili model nekog procesa nerazdvojna od svoje matematičke predstave, tj. svoje jednačine za brzinu. Prema tome, ako izaberemo model, moramo prihvatiti i njegovu jednačinu za brzinu i obrnuto. Naravno, ukoliko model više odgovara pojavi koju opisuje, izraz za brzinu će tačnije predviđati i bolje opisivati stvarnu kinetiku. Moramo zapamtiti da je i najelegantnija matematička analiza nekorisna, ako je zasnovana na modelu koji ne odgovara realnosti.

Imajući ovo u vidu, eksperimentalno je konstatovano da je model sa neizreagovanim jezgrom bliži realnosti. Rezanjem i ispitivanjem poprečnog preseka delimično izreagovanih čestica, obično nalazimo čvrsti neizreagovani deo okružen slojem proizvoda. Ipak, granica neizreagovanog jezgra nije uvek oštro izražena kao što to predviđa model.

Model sa nepromenljivim jezgrom, takode, predviđa pet stadijuma procesa. Međutim, neki od ovih stadijuma ponekad ne postoje. Na primer, stadijumi 4. i 5. ne doprinose neposrednom otporu procesa ukoliko nema gasovitih proizvoda, ili ukoliko je reakcija nepovratna. Otpori pojedinih stadijuma se obično veoma razlikuju jedan od drugog (jed. 6.23). Možemo smatrati da stadijum sa najvećim otporom upravlja brzinom procesa.

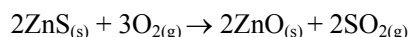
Ako uzmemo u razmatranje modelnu reakciju:



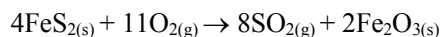
veličina čvrstih čestica se ne menja ukoliko se stvara čvrst proizvod. Veličina čestica se smanjuje u toku reakcije, ukoliko se proizvod formira u vidu ljušpičaste - porozne troske ili ukoliko nastaju gasoviti proizvodi prema jednačinama 1 i 3.

Postoji veliki broj procesa gas - čvrsto (a to važi i za sistem tečno - čvrsto), koji su značajni za industriju, a kod kojih čvrsta čestica ne menja značajno svoju veličinu tokom reakcije, a to su:

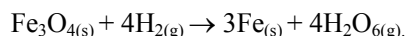
1. Prženje (oksidacija) sulfidnih ruda radi dobijanja oksida metala. Na primer, u proizvodnji ZnO, sulfidna ruda se kopa, usitnjava, odvaja od jalovine flotacijom, a zatim prži u reaktoru da bi se dobio beli ZnO, prema reakciji:



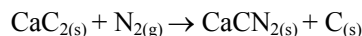
slično reaguje i pirit:



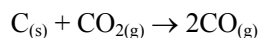
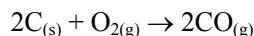
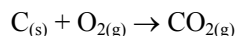
2. Dobijanje metala iz njegovih oksida, reakcijom u redukcionoj atmosferi. Na primer, gvožđe se dobija iz usitnjene i sortirane rude magnetita u kontinualnom protivstrujnom reaktoru sa fluidizovanim slojem, prema reakciji:



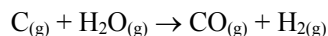
3. Nitrogenacija kalcijum karbida u proizvodnji cijanamida

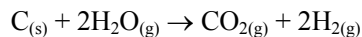


Međutim, češći su primeri reakcija fluid - čvrsto, u kojima se veličina čestica menja u toku reakcije. To su reakcije sa materijalima koji sadrže ugljenik sa malim količinama pepela, radi dobijanja toplote ili toplotnih goriva. Na primer, sa nedovoljnom količinom vazduha, nastaje generatorski gas prema reakcijama:



Sa parom se dobija vodeni gas prema reakcijama:



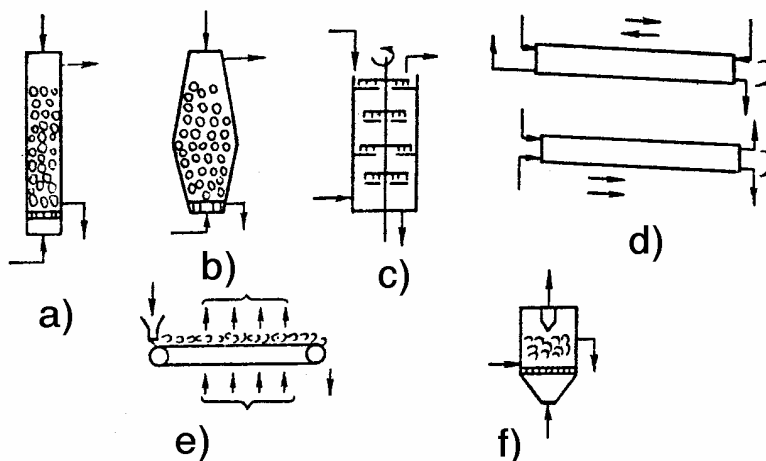


6.1.7 Osnovni tipovi reaktora za procese u sistemu gas-čvrsto (G - S)

Za projektovanje reaktora u kojima se odvijaju procesi sa učešćem gasovitih i čvrstih materija, kao osnova se koristi sledeće:

1. Jednačine za brzinu reakcije na površini čvrste čestice,
2. Hidrodinamički režim obeju faza u reaktoru,
3. Rezultati o raspodeli dimenzija čestica u sloju materijala,
4. Rezultati o raspodeli temperature, itd.

Na slici 6.5 prikazana je šema nekoliko tipičnih reaktora u sistemu gas-čvrsto.



Slika 6.5 Tipovi reaktora za procese u sistemu gas-čvrsto za politermičke a-e) i izotermičke f) uslove: a) Protivstrujno punjenje i pražnjenje čvrstog materijala, sistematskim porcijama sa idealnim klipnim razdvajanjem obeju faza, b) Protivstrujno, sa klipnim razdvajanjem obeju faza, c) Polični reaktor sa mehaničkim mešalicama, sa režimom bliskom idealnom klipnom razdvajanju, d) Rotaciona peć sa idealnim razdvajanjem po gasnoj fazi, e) Reaktor sa mehaničkim mešanjem transportovanog sloja, sa idealnim razdvajanjem i unakrsnim tokom, f) Reaktor sa lebdećim slojem, sa režimom potpunog mešanja

6.2 Procesi u sistemu čvrsto-čvrsto (S - S) i tečno-tečno (L - L)

Procese u sistemu čvrsto - čvrsto obično predstavlja sinterovanje čvrstih materija pri zagrevanju. Sinterovanje je proces dobijanja čvrstih poroznih tela iz praškastih materija, pri zagrevanju do temperature ispod temperature topljenja. Pošto nema tečne ili gasovite faze, reakcija ide veoma sporo zbog slabo razvijene međufazne površine i malih brzina difuzije. U praksi, industrijski procesi sinterovanja, praktično teku sa učešćem gasovite ili tečne faze. Sinterovanje se primenjuje pri aglomeraciji ruda u praškastoj metalurgiji, u proizvodnji glinice (Al_2O_3), naročito u tehnologiji silikata, keramike i opeka.

Procesi koji teku između dve nemešive tečnosti su, takođe, rasprostranjeni. Ovde spadaju procesi ekstrakcije, emulgovanje i deemulgovanja.

Ekstrakcija bazira na strogo selektivnoj rastvorljivosti tečnosti u različitim rastvaračima. Ona se primenjuje u slučaju kada je rektifikacija tečnosti nemoguća, odnosno kada je niska termička stabilnost, a kada su bliske temperature ključanja komponenta. Ekstrakcija se koristi pri čišćenju naftinih produkata, pri izvlačenju fenola iz otpadnih voda nakon koksovanja, zatim u proizvodnji analina, broma i joda. U metalurgiji retkih metala - hidrometalurgiji, takođe se mnogo koriste procesi ekstrakcije.

Emulgovanje je proces dispergovanja jedne tečnosti u drugu, a deemulgovanje - raslojavanje emulzije na pojedine tečnosti. Emulgovanje se primenjuje u farmaceutskoj, prehrambenoj industriji i industriji boja, a takođe za dobijanje mnogih makromolekula metodom emulzione polimerizacije. Deemulgovanje služi za odvajanje vode iz nafte, putem primene ultrazvuka.

Reaktori za heterogene procese tečno-tečno su analogni reaktorima za homogene procese. Oni obično imaju uređaje za mešanje i unutrašnje izmenjivače toplote. U industriji se obično koriste periodični reaktori ili protočni - jedinični ili u kaskadi.

Ekstrakcija se izvodi u kolonama sa uloškom ili sitastim pregradama, sa protivstrujnim kretanjem tečnosti - teža tečnost odozgo naniže, a lakša odozdo naviše

7.1 Osnovne zakonitosti katalitičkih procesa

Brzine mnogih reakcija su podložne uticaju materija koje nisu niti reaktanti niti proizvodi. Takve materije, nazvane katalizatori, mogu usporiti (negativni katalizatori) ili ubrzati (pozitivni katalizatori) hemijsku reakciju. Kataliza je najefikasnije i najracionalnije sredstvo za ubrzanje hemijske reakcije, zbog čega se oko 90% proizvoda u savremenoj hemijskoj industriji dobija se primenom katalizatora.

Katalitičke reakcije se pokoravaju zakonima hemije i termodinamike, a dejstvo katalizatora se ogleda u olakšavanju praktičnog odvijanja hemijskih reakcija. U prisustvu katalizatora, reakcije se mogu ubrzati od hiljadu do milion puta, a da pri tom teku na znatno nižim temperaturama.

Kataliza se primenjuje pri dobijanju važnijih neorganskih proizvoda: vodonika, amonijaka, sumporne kiseline i azotne kiseline. Međutim, posebno je raširena i raznovrsna primena katalize u tehnologiji organskih supstanci, pre svega u organskoj sintezi - u procesima oksidacije, hidriranja i dehidriranja, hidratacije, dehidratacije i dr.

7.1.1 Suština i vrste katalize

Suština pojma katalize, proizilazi iz njene definicije: katalizom se naziva promena brzine hemijskih reakcija, ili njihovo pobuđivanje, kao rezultat dejstva supstance - katalizatora, koji učestvuje u reakciji, stupa u intermedijarne hemijske interakcije sa reagentima, ali redukuje svoj hemijski sastav pri završetku katalitičkog akta. Katalizator obično višestruko stupa u intermedijarne hemijske interakcije sa reagentima, i pri tome obrazuje količinu produkta, koja može premašiti hiljadu i milion puta masu samog katalizatora.

Katalizatori mogu biti razne supstance: gasovi, tečnosti i čvrste čestice. Prema faznom stanju reagenata i katalizatora, katalitički procesi se dele na dve osnovne grupe: homogeni i heterogeni. U posebnu grupu izdvajaju se mikroheterogeni i fermentativni katalitički procesi.

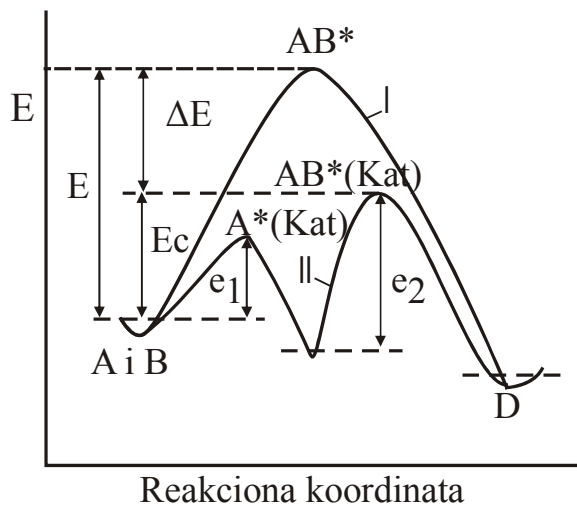
Pri homogenoj katalizi katalizator i reagujuća supstanca se nalaze u jednoj fazi - gasu ili rastvoru, dok se pri heterogenoj katalizi reagent i katalizator nalaze u raznim fazama. Mikroheterogena kataliza se odvija u tečnoj fazi, uz pomoć koloidnih čestica u svojstvu katalizatora. Fermentativna kataliza je vid mikroheterogene katalize, koju vrše koloidno rastvorene čestice belančevina – fermenti.

Dakle svaka vrsta katalize ima svoje specifične odlike, pri čemu se ubrzavajuće dejstvo katalizatora principijelno razlikuje od dejstva drugih faktora intezifikacije hemijskih reakcija: temperature, pritiska, radijacije, dejstva svetlosti itd. Povećanje temperature, na primer, ubrzava reakciju uvećanjem energetskog nivoa reagujućih molekula, odnosno njihovom aktivacijom energijom uvedenom spolja.

Primenom katalizatora, energetski nivo reagujućih molekula se ne menja. Dakle, katalizator ne pomera ravnotežu proste reakcije, već samo ubrzava postizanje ravnoteže na datoj temperaturi. Pošto katalizator ne utiče na ravnotežu, kataliza je vrlo privlačna kao metod intezifikacije hemijskih reakcija, jer nemaju ograničenja karakteristična za primenu visokih temperatura ili pritisaka.

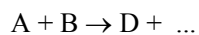
U svetlu teorije prelaznog stanja, katalizator smanjuje potencijalnu energetsku barijeru, preko koje reaktanti moraju preći da bi oformili proizvod reakcije. Samim tim što je snižena potencijalna energetska barijera, snižena je i energija aktivacije, pa je to razlog da se ubrza hemijska reakcija. Katalizator to čini tako što menja reakcioni put (vidi sliku 7.1) ili što inicira odvijanje reakcije po lančanom mehanizmu.

Pri izmeni reakcionog puta uz učešće katalizatora, reakcija teče kroz niz elementarnih stadijuma, koji zahtevaju manju energiju aktivacije, nego direktna reakcija bez katalizatora. Polazeći od Arenijusovog izraza za konstantu brzine $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$, vidi se da brzina reakcije znatno raste pri neznatnim promenama energije aktivacije.



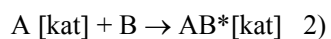
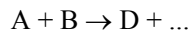
Slika 7.1 Promena energije reagujućeg sistema pri nekatalitičkoj I i katalitičkoj II reakciji

U nekim katalitičkim reakcijama, istovremeno sa sniženjem E_a umanjuje se preeksponencijalni član k_0 . Usled toga, ukupni efekat je nešto niži, nego što to sledi po proračunu na osnovu sniženja energije aktivacije. Razmotrimo, na primer, bimolekularnu reakciju koja bez katalizatora teče po shemi:



Reakcija teče putem obrazovanja aktiviranog kompleksa AB^* .

U prisustvu katalizatora reakcija teče drugim putem, kroz nekoliko elementarnih stadijuma:



Kao što pokazuje slika 7.1, energija aktivacije nekatalitičke reakcije je E_a , a E_k energija aktivacije katalitičke reakcije, dok su energije aktivacije intermedijarnih stadijuma e_1 i e_2 .

Za katalitičku reakciju, u kojoj se k_0 ne menja u poređenju sa vrednošću za nekatalitičke procese, ubrzavajuće dejstvo katalizatora se meri njegovom aktivnošću A , koja se određuje kao odnos konstanti brzina sa katalizatorom k_k i bez katalizatora k :

$$A = k_k / k = \frac{\exp(-E_k / RT)}{\exp(-E_a / RT)} = \exp \frac{\Delta E}{RT} \quad 7.1$$

gde je: $\Delta E = E - E_k$ - sniženje energije aktivacije katalitičke reakcije. Primena katalizatora može znatno sniziti energiju ΔE i tako povećati brzinu reakcije.

Ako je, na primer, $\Delta E = 41800$ KJ/mol., onda je na 600 K brzina katalitičke reakcije veća od brzine nekatalitičke za sledeći odnos:

$$A = \exp(41800/8.3 \cdot 600) = 4 \cdot 10^3 \text{ puta}$$

Iznesimo sada neka opšta zapažanja o katalizatorima:

1. Izbor katalizatora koji će pospešiti neku reakciju još uvek nije teoretski razjašnjen, pa je pronalaženje zadovoljavajućeg katalizatora stvar probe i greške.
2. Reprodukovanje hemijskog sastava dobrog katalizatora, nije nikakva garancija da će takav materijal imati bilo kakvu katalitičku aktivnost.
3. Prethodno zapažanje ukazuje da fizička, tj. kristalna struktura katalizatora, na neki način, daje materiji katalitičku aktivnost. Ovo je potvrđeno činjenicom da katalizator može izgubiti svoju aktivnost, često i nepovratno, ako se zagreje iznad neke kritične temperature. Zato se mnoga istraživanja katalitičkih procesa bave proučavanjem strukture površine.
4. Aktivnost katalizatora se objašnjava pretpostavkom da su molekuli reaktanata modifikovani, energetski aktivirani, ili podstaknuti da stvaraju intermedijare u neposrednoj blizini površine katalizatora. Predloženo je više teorija koje objašnjavaju detalje ovakvog dejstva. Jedna od tih teorija predpostavlja postojanje intermedijara kao asocijata molekula reaktanata sa delom površine katalizatora.

Druga teorija predpostavlja da molekuli dolaze u atmosferu blizu površine katalizatora, gde se izlažu uticaju površinskih sila. U ovom slučaju molekuli su još uvek pokretni, ali modifikovani. Treća teorija predpostavlja da se na površini katalizatora formiraju slobodni radikali, koji se zatim vraćaju nazad u glavnu struju gasa, izazivajući lančanu reakciju sa "svežim" molekulima, pre nego što konačno sami budu inaktivisani. Nasuprot prethodnim teorijama, po kojima se proces odvija na površini katalizatora, treća teorija je zasnovana na pretpostavci da je površina katalizatora generator slobodnih radikala, pri čemu se sama reakcija odvija u glavnoj struji gasa.

5. Katalizator može samo ubrzati hemijsku reakciju, ali nikada ne određuje njenu krajnju tačku ili ravnotežno stanje. Ove veličine su određene termodinamičkim uslovima ravnoteže reakcije. Prema tome, konstanta ravnoteže reakcije, sa ili bez katalizatora, uvek je ista.
6. S obzirom da je površina čvrste čestice katalizatora odgovorna za katalitičku aktivnost, poželjno je napraviti katalizator od takve materije kojom će se lako rukovati i koja će obezbediti veliku, uvek dostupnu površinu. Postoje metode kojima je moguće dobiti aktivnu površinu veličine jednog fudbalskog igrališta, od samo 1 cm³ katalizatora.

Sve katalitičke reakcije se dele na dve osnovne vrste: oksido-redukzione i kiselinsko-bazne. Mehanizam oksido-redukzione katalize se sastoji u razmeni elektrona između katalizatora i reaktanata, koja olakšava elektronske prelaze u reagujućim molekulima. Mehanizam obične jonske, kiselinsko-bazne katalize sastoji se u razmeni protona ili jona (katjona i anjona) između katalizatora i reaktanata. U oba slučaja, obrazuju se intermedijarni naelektrisani kompleksi, koji su nestabilni i raspadaju se ili reaguju sa drugim molekulima. Na kraju procesa, u oba slučaja, katalizator se regeneriše.

Tipični katalizatori za oksido-redukzione reakcije su prelazni metali, ili njihovi oksidi, i sulfidi metala - sa poluprovodničkim osobinama. Za kiselinsko-bazne reakcije, tipični katalizatori su rastvorne kiseline i baze, čvrste inertne supstance koje sadrže kiseline ili baze, ili čvrsti kiselinski ili bazni katalizatori - jonski kristali, ili jonski amorfnj gelovi. Svi čvrsti katalizatori kiselinsko-baznog tipa su dielektrici - izolatori.

Jedan isti katalizator može ubrzati mnoge reakcije. Tako, za oksido-redukzione reakcije, univerzalni katalizatori su platina i gvožđe. Na drugoj

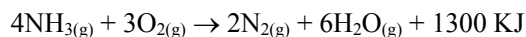
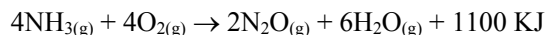
strani, za kiselinsko-bazne reakcije, tipičan katalizator je - jon vodonika, koji ubrzava reakcije hidrolize, hidratacije, izomerizacije i polikondenzacije.

Katalizator može ubrzati reakcije hiljadama i milionima puta, međutim, u slučaju kada je moguće odigravanje više različitih reakcija, njegova glavna karakteristika je selektivnost. Pod selektivnošću se podrazumeva osobina katalizatora da menja brzine pojedinih reakcija, obično samo jedne, pri čemu na brzine ostalih reakcija ne utiče. Prema tome, ukoliko je reakcija katalizovana odgovarajućim katalizatorom, iz date ulazne smeše reaktanata mogu se dobiti proizvodi koji pretežno sadrže željenu materiju.

Selektivna kataliza je posebno važna u industriji organskih proizvoda, a takođe u čitavom nizu primera proizvodnje neorganskih jedinjenja (na primer, katalitička oksidacija amonijaka na katalizatoru od platine). U prisustvu platine glavna reakcija oksidacije amonijaka teče po jednačini:

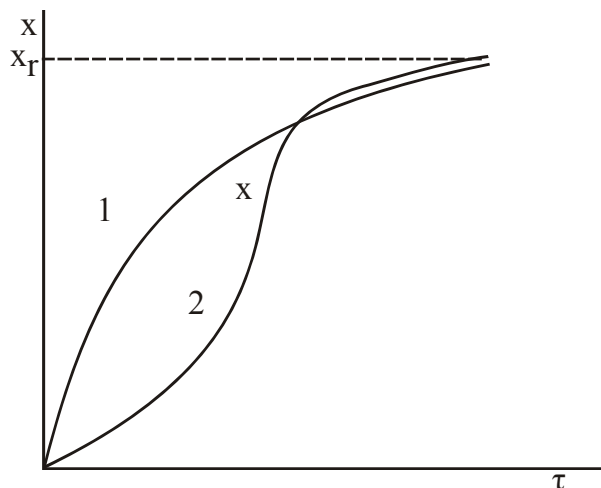


U uslovima optimalnog režima, za deseto hiljaditi deo sekunde, ova reakcija skoro potpuno teče po navedenom mehanizmu. U isto vreme, kao paralelne i termodinamički verovatnije reakcije, ne ubrzavaju se platinskim katalizatorom i ostaju da teku zanemarljivom brzinom.



Kod katalitičkih procesa, susrećemo se i sa pojmom autokatalize. Kod autokatalitičkih procesa, katalizator postaje neki od intermedijara ili krajnji produkt. Takvu ulogu katalizatora u lančanim reakcijama preuzimaju slobodni radikali. Redukcija nikla i bakra iz njihovih oksida vodonikom autokatalizuje se dobijenim metalima.

Za autokatalizu karakteristična je mala brzina reakcije u početnom periodu, koji se naziva indukcionim periodom, a zatim sledi nagli porast brzine procesa, odnosno prinosa hemijske reakcije (slika 7.2). Prinos se dalje povećava saglasno zakonu o dejstvu masa, kao i kod običnih katalitičkih reakcija.



Slika 7.2 Zavisnost stepena preobražaja (x) od vremena: 1. za običnu katalitičku reakciju, 2. za autokatalitičku reakciju

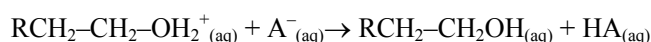
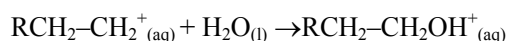
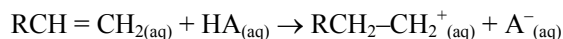
7.2 Homogeni katalitički procesi

7.2.1 Opšte zakonitosti homogene katalize

Homogena kataliza može da se odvija u gasnoj ili tečnoj fazi. Mehanizam homogene katalize se sastoji u obrazovanju nestabilnih intermedijara između katalizatora i reaktanata, pri čemu se intermedijar nalazi u istoj fazi. Za razliku od heterogene katalize, kod homogene katalize možemo analitički određivati intermedijare. Kao katalizatori u rastvoru služe kiseline (H^+ joni), baze (OH^- anjon), joni metala (Me^+ , Me^{2+}), a takođe i supstance koje su sposobne da obrazuju slobodne radikale.

Mehanizam kiselinsko-bazne katalize u rastvorima se sastoji u razmeni protona između katalizatora i reaktanata, uz odvijanje unutar molekularnih transformacija - preobražaja. Kod kiselinske - protionske katalize, proton (ili pozitivni jon) prelazi od katalizatora na reagujuće molekule, a pri baznoj katalizi, katalizator služi kao akceptor protona ili donor anjona molekulima reagenta. U završnom stadijumu katalitičke reakcije proton se premešta u suprotnom pravcu i katalizator vraća svoj sastav. S obzirom na mehanizam kiselinsko-bazne katalize, aktivnost katalizatora zavisi od konstante disocijacije i raste sa porastom ove konstante.

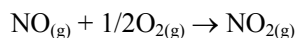
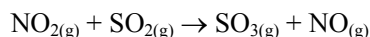
Po ovakvom mehanizmu katalize, protiču reakcije hidratacije, dehidratacije, hidrolize, esterifikacije i polikondenzacije u rastvorima. Kao primer, navedimo reakciju hidratacije olefina u alkohol, sa kiselinom (HA) kao katalizatorom (na primer sirćetna kiselina):



Dakle, dolazi do sjedinjavanja katalizatora sa molekulima reaktanta, uz raskid dvostruke veze, obrazovanjem intermedijara. Ovaj intermedijar brzo reaguje sa drugim reaktantom (vodom), a odpušteni proton regeneriše katalizator. Po isto takvom tipu protiče hidratacija etena u rastvoru sulfatne kiseline, uz obrazovanje etilalkohola.

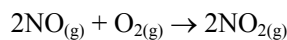
Oksido-redukcijone katalitičke reakcije u rastvorima, mogu se ubrzati jonima sa promenljivim stepenom oksidacije, odnosno redoks-parovima ($\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$; $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$; $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{4+}$ itd.).

Sistemi u kojima su reagenti i katalizator u gasnoj fazi, veoma su retki. Kataliza u gasnoj fazi se može odvijati po molekulskom i radikalskom - lančanom mehanizmu. Pri molekulskom mehanizmu, katalitička reakcija protiče uz razmenu atoma između katalizatora i reaktanata. Kao primer može poslužiti oksidacija SO_2 sa oksidima azota, u nitroznom postupku proizvodnje sulfatne kiseline, gde su oksidi azota i prenosioci kiseonika i katalizatori:

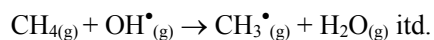
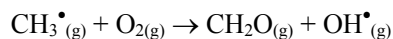


Radikalski - lančani mehanizam je moguć kako u gasnoj, tako i u tečnoj fazi. Katalizator je inicijator procesa, koji se odvija u struji gasa. Tipičan primer takve reakcije imamo kod dejstva oksida azota na oksidaciju alkana, na primer metana u formaldehid. Interakcija metana sa oksidima azota izaziva lančanu reakciju, sa relativno lakim obrazovanjem lanaca i velikom brzinom njihovog prekida - završetka. Mehanizam tog procesa se može predstaviti sledećom uprošćenom lančanom reakcijom.

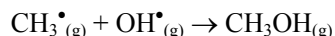
1. Stvaranje lanca:



2. Produžetak lanca:



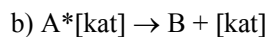
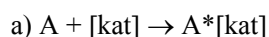
3. Prekid - završetak lanca:



Pored toga, protiču i druge reakcije, koje dovode do neposrednog obrazovanja CH_3OH i njegove oksidacije do CH_2O .

7.2.2 Brzina homogenog katalitičkog procesa

Na brzinu homogenih katalitičkih reakcija utiče više faktora: aktivnost katalizatora, koncentracija katalizatora i reaktanata, intezivnost mešanja itd. Uticaj koncentracije reaktanata, temperature i mešanja se pokorava opštim zakonima. Zavisnost brzine procesa od koncentracije reaktanata i katalizatora, određena je, pre svega, odnosom brzina elementarnih stadijuma katalitičkog akta u uslovima njihove ravnoteže. Kod monomolekularne reakcije tipa $\text{A} \rightarrow \text{B} + \dots$ katalitički proces teče kroz dva stadijuma:



Ako ukupnu brzinu katalizire limitira stadijum a, kinetička jednačina ima oblik:

$$u = \text{d}c_{\text{B}}/\text{d}\tau = k_1 \cdot c_{\text{A}} \cdot c_{\text{kat}} \quad 7.2$$

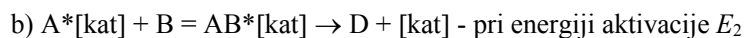
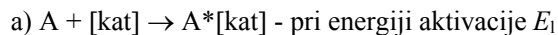
gde je k_1 - konstanta brzine stadijuma a; a c_{kat} – koncentracija katalizatora.

Ako istu reakciju limitira stadijum b, imamo:

$$u = dc_B/d\tau = k_2 \cdot K \cdot c_A \cdot c_{kat} \quad 7.3$$

gde je: k_2 - konstanta brzine stadijuma b), K - konstanta ravnoteže stadijuma a). Ona je opravdana ako je koncentracija katalizatora manja od stehiometrijske po jednačini a), tj. ako nema viška katalizatora.

Kada je u pitanju bimolekulska reakcija tipa $A + B \rightarrow D + \dots$ (na primer hidratacija etilena), ona protiče po shemi:



Ako je limitirajući prvi stadijum, tj. $E_1 \gg E_2$, ukupna brzina je proporcionalna koncentraciji reaktanta A i katalizatora (jona H^+ pri hidrataciji etilena), pa, pod uslovom da je koncentracija katalizatora manja od stehiometrijske po stadijumu a, imamo:

$$u = dc_D/d\tau = k_1 \cdot c_A \cdot c_{kat} \quad 7.4$$

Ako je, pak, limitirajući drugi stadijum (b), tj. $E_1 \ll E_2$, onda je ukupna brzina proporcionalna koncentraciji aktivnog kompleksa ($A^*[kat]$) i reaktanta B, tj.

$$u = dc_D/d\tau = k_3 \cdot c_{A^*[kat]} \cdot c_B \quad 7.5$$

gde je k_3 - konstanta brzine stadijuma b).

Koncentracija aktiviranog kompleksa $A^*[kat]$, određuje se iz konstante ravnoteže reverzibilnog stadijuma a, tj.

$$K = \frac{c_{A^*[kat]}}{c_A \cdot c_{kat}} \quad 7.6$$

pa je, kako sledi:

$$u = dc_D/d\tau = k_3 \cdot K \cdot c_A \cdot c_B \cdot c_{kat} \quad 7.7$$

Dakle, reakcija je prvog reda u odnosu na koncentraciju katalizatora, samo pod uslovom da se koncentracija održi do stehiometrije po stadijumu (a). Ako se ima višak katalizatora, red reakcije u odnosu na koncentraciju katalizatora teži nuli.

Osnovni nedostatak homogene katalize je što se teško odvaja katalizator od produkata, pa se katalizator gubi nepovratno ili se jako zagađuje.

7.3 Heterogeni katalitički procesi

7.3.1 Opšte zakonitosti heterogene katalize

Za razliku od homogene katalize, pri heterogenoj katalizi se lako odvaja gasna ili tečna reakciona smeša od čvrstog katalizatora. U većini slučajeva, odvajanje se dešava za vreme neposrednog katalitičkog procesa, ako se reakcija odvija kroz filtrirajući sloj katalizatora, pa je to razlog više da je rasprostranjenija heterogena kataliza.

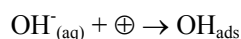
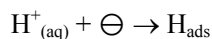
Pri heterogenoj katalizi, kao i pri homogenoj, reakcija se ubrzava pojavom novog reakcionog puta, koji zahteva nižu energiju aktivacije. Promena reakcionog puta je u vezi sa stvaranjem intermedijara između reaktanata i katalizatora. Kod heterogene katalize, intermedijari se stvaraju na površini katalizatora, bez obrazovanja posebne faze i ne mogu se otkriti hemijskom analizom. Osobine površinskih intermedijara se razlikuju od analognih zapreminskih, jer je energija veze kod katalitičkih površinskih jedinjenja manja, nego kod zapreminskih. Postoji mogućnost za obrazovanje molekulskih, atomskih i jonskih površinskih jedinjenja sa različitim tipovima veze. Kod lančanih reakcija, kataliza ima heterogeno - homogeni karakter, tj. na površini katalizatora se stvara radikal (heterogeni akt), koji potom pobuđuje lančanu reakciju u zapremini gasa ili tečnosti (homogeni akt).

Čvrsti katalizatori su, po pravilu, porozna tela koja imaju veoma razvijenu površinu. Kao katalizatori, u elektronskoj katalizi, služe provodnici električne struje prve vrste - metali i poluprovodnici (uglavnom metalni oksidi). Eksperimenti su pokazali, da najbolju i raznovrsnu katalitičku aktivnost ispoljavaju metali VIII grupe periodnog sistema, mada katalitičku aktivnost imaju i neki metali iz I_b, VI i VII grupe (bakar, srebro, hrom, molibden, volfram, uran, gvožđe, kobalt, nikal, platina, paladijum, rodijum, iridijum itd).

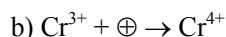
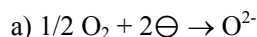
Prelazni metali, sa nedovršenom d - orbitalom i imaju niz osobina koje omogućavaju katalitičku aktivnost: promenljivi stepen oksidacije, sklonost ka obrazovanju kompleksa, mali izlazni rad elektrona itd. Posebno je velika

katalitička aktivnost metala, kod kojih je suma d i s elektrona veća, nego broj elektrona koji učestvuje u metalnoj vezi, jer tako ostaju nespareni d - i s - elektroni, koji su raspoloživi za površinske interakcije. U aproksimativnim razmatranjima, kataliza na metalima bazira na aktiviranoj adsorpciji (hemisorpciji) reaktanata površinom katalizatora, koja se odvija akceptorsko-donorskim prelazima elektrona u d-orbitali metala i u obrnutom pravcu, u zavisnosti od tipa reakcija.

Elektronska struktura oksidnih katalizatora - poluprovodnika, razlikuje se od strukture metala zbog prisustva energetskog jaza (zabranjene zone) između zone potpuno popunjene elektronima - valentne zone i zone nepopunjene elektronima - provodne zone. Dakle, između ove dve zone - provodne i valentne, postoji zona zabranjene energije, određene širine, u kojoj nema elektronskih stanja. Ako je širina zone mala, kao što je to kod nekih poluprovodnika, pri bilo kakvoj aktivaciji (povećanjem temperature, svetlošću itd.) dolazi do prelaza elektrona iz niže - valentne zone u provodnu zonu. Pri tome, u valentnoj zoni ostaje jedna elektronska šupljina - pozitivno elementarno naelektrisanje, kao sporedni nosilac naelektrisanja. Glavni nosioci naelektrisanja su elektroni. Međutim, i slobodni elektroni i elektronske šupljine učestvuju u hemijskim interakcijama na površini, tj. u reakcijama razmene naelektrisanja na površini. Ako, na primer, imamo interakciju sistema H^+/OH^- sa površinom poluprovodnika onda u interakcijama učestvuju obe vrste nosilaca naelektrisanja – elektroni \ominus i elektronske šupljine \oplus , kako sledi:



Prilikom adsorpcije molekula, moguća je slaba i jaka veza. Slaba veza se ostvaruje bez učešća elektrona ili elektronskih šupljina (el. šupljina u daljem tekstu), pri kojoj adsorbovani molekul ostaje neutralan i samo mu se malo deformiše elektronska orbitala. Jaka veza se ostvaruje uz učešće elektrona i el - praznina. Energija jake veze iznosi do 1 eV, dok pri slaboj – fizičkoj adsorpciji iznosi svega 0,01 - 0,1 eV. Pri zahvatu slobodnog elektrona iz rešetke, adsorbovana čestica ostvaruje akceptorsku vezu, pri kojoj se ta čestica naelektriše negativno; a pri zahvatu el - praznine, adsorbovana čestica odaje elektrone i ostvaruje se donorska veza, pri kojoj se ta čestica naelektriše pozitivno. Za ove tipove interakcija, mogu se navesti sledeći primeri:

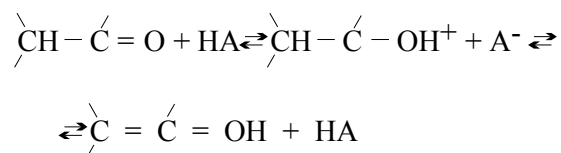


Adsorbovane čestice, pri različitim formama adsorpcije, imaju različitu reakcionu sposobnost.

Prema radikalskom mehanizmu, pri hemisorpciji, jaka veza molekula - rešetka omogućuje disocijaciju reagujućih molekula na radikale. Slobodni radikali migriraju po površini katalizatora, obrazuju neutralne molekule produkta, koji se zatim desorbuje. Aktivnost poluprovodničkih katalizatora je tim veća što je više aktivnih centara hemisorpcije - odnosno slobodnih elektrona i el - praznina.

Pod kiselinsko - baznom (jonskom) heterogenom katalizom, podrazumeva se kataliza sa čvrstim katalizatorom, koji ima samo jonsku provodljivost, a svodi se na razmenu protona ili jona između katalizatora i reagujućih molekula. Kao kiselinski katalizatori, poznate su teškoisparljive kiseline (H_3PO_4 , H_2SO_4), koje su nanete na porozne noseće mase kiselih soli (fosfati, sulfati), a takođe na čvrstim neorganskim materijama, koje su sposobne da razmenjuju anjone (alumosilikati, delimično hidratizirani oksidi Al, Si, W, halogenidi metala itd.).

Jonska heterogena kataliza je karakteristična za reakcije u organskoj hemiji, na primer za reverzibilne procese premeštanja vodonika u karbonilnim jedinjenjima, uz obrazovanje hidroksida, tj: imamo:



gde je HA - neka kiselina.

Važnu ulogu u katalizi imaju aktivni centri, tj. delovi površine sa povišenom aktivnošću. To mogu biti izraženi maksimumi, uglovi, ivice kristala i mikrostrukturni defekti površine. Aktivni centri mogu biti i grupe atoma, koje su najslabije vezane sa površinom i imaju povoljne uslove za razmenu elektrona ili protona, zbog toga što imaju nezasićene valentne veze. Čvrsti katalizatori se, po pravilu, primenjuju u vidu sitnih poroznih zrna, tableta ili granula, sa velikim odnosom stvarne prema geometrijskoj površini.

7.3.2 Brzina heterogenih katalitičkih procesa

U principu, ceo katalitički proces na čvrstom poroznom katalizatoru, može se predstaviti u vidu pet samostalnih stadijuma, koji se uslovno usklađeni po sledećem nizu:

1. Difuzija reaktanata iz struje fluida prema površini zrna katalizatora i unutar otvorenih pora u zrnima.
2. Aktivirana adsorpcija (hemisorpcija) na površini katalizatora, uz obrazovanje intermedijarnih površinskih jedinjenja reaktant - katalizator.
3. Pregrupisanje atoma, uz obrazovanje intermedijara produktat - katalizator.
4. Desorpcija produkata sa površine katalizatora.
5. Difuzija produkata sa površine katalizatora, počev od unutrašnjosti pora pa do površine zrna i u struju fluida (gasa ili tečnosti).

Ukupna - sumarna brzina je određena najsporijim stadijumom. Dakle, pri izvođenju izraza za brzinu katalizovanih procesa, moramo imati u vidu više mogućih otpora, od kojih svaki može upravljati brzinom procesa. Za ovakve sisteme najprihvatljivija predstava realnosti je zrno katalizatora po čijoj se celoj zapremini, u većem ili manjem obimu, odigrava hemijska reakcija, što se može prihvatiti za sistem gas - čvrsto.

Za slobodnu česticu poroznog katalizatora, možemo uočiti sledeće otpore:

1. Otpor filma gasa difuziji reaktanata. Reaktanti difunduju iz glavne struje gasa prema spoljnoj površini katalizatora.
2. Otpor difuziji reaktanata unutar pora. S obzirom da unutrašnjost zrna ima daleko veću površinu od spoljne (geometrijske) površine katalizatora, veći deo reakcije se odigrava unutar same čestice.
3. Otpor površinskoj reakciji. U nekom momentu svog "lutanja" molekuli reaktanta se vezuju za površinu katalizatora, gde reaguju i daju proizvode, koji zatim prelaze u fluid unutar pora.
4. Otpor difuziji proizvoda reakcije unutar pora. Proizvodi zatim difunduju ka izlazu iz zrna.

5. Otpor filma gasa difuziji proizvoda reakcije. Sa ulaza u poru katalizatora, proizvod odlazi nazad u glavnu struju gasa.
6. Otpor prenosu toplote. Za brze reakcije praćene oslobađanjem ili apsorpcijom toplote, prenos toplote iz ili u reakcionu zonu može biti nedovoljno brz da bi zrno katalizatora ostalo izotermno. Ukoliko se to desi, zrno će se hladiti ili grejati, što će znatno uticati na brzinu procesa. Usled toga, otpor prenosu toplote kroz film gasa ili unutar čestice katalizatora može da utiče na brzinu.

Posmatrajmo slobodnu izolovanu poru katalizatora sa svoja tri otpora, prikazana na slici 7.3. S obzirom na električni analog šeme otpora pore i kombinovani način vezivanja otpora, vidi se da otpor filma gasa i otpor površinske reakcije deluju kao redni otpor, jedan za drugim, a da je otpor difuziji kroz poru taj koji komplikuje analizu, jer nije u jednostavnoj vezi sa druga dva otpora. Prema tome mogu se razmatrati razdvojeno, dok otpor difuziji u porama se ne može nikada nezavisno razmatrati.

Za ovakav model reakcije, mogu se izvesti razni oblici jednačina za brzinu procesa, zavisno od toga koji proces upravlja brzinom procesa.

Uzmimo, na primer, da otpor filma gasa upravlja procesom. Ukoliko je otpor filma gasa veći od ostalih otpora, brzina procesa je ograničena kretanjem reaktanata ka površini katalizatora, koje je okarakterisano koeficijentom prenosa mase (k_g) između gasa i čvrste čestice. Prema tome, brzina procesa je definisana po jedinici spoljne površine zrna katalizatora ($S_{\text{spolj.}}$) i data je izrazom

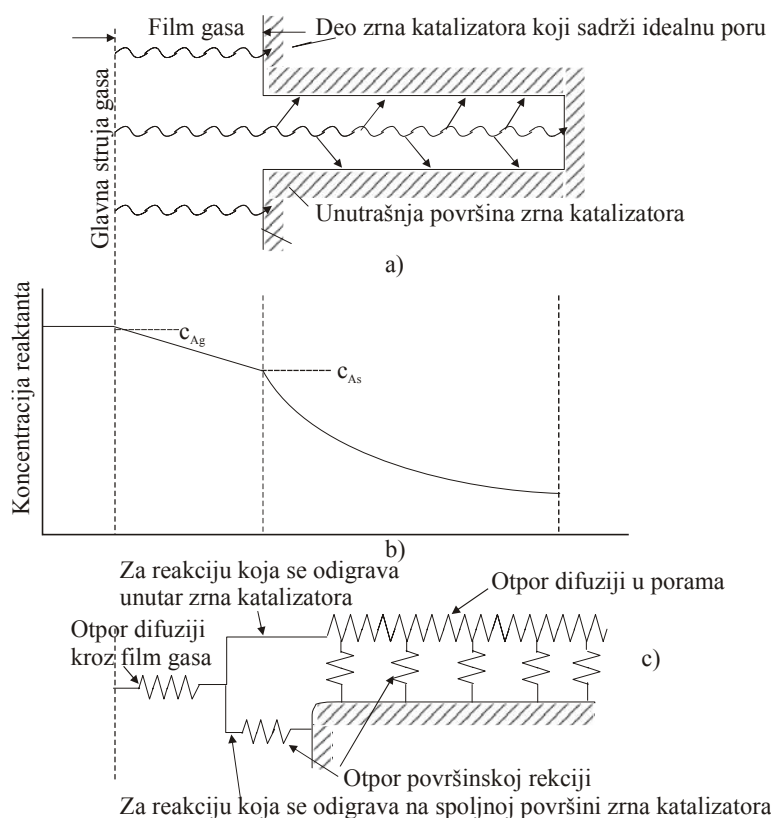
$$u = -\frac{1}{S_{\text{spolj.}}} \frac{dN_A}{d\tau} = k_g (c_{A(g)} - c_{A(\text{površ.})}) \quad 7.8$$

gde je: $c_{A(g)}$ - koncentracija reaktanta A u struji gasa, $c_{A(\text{površ.})}$ - koncentracija reaktanta A na površini zrna.

Dakle, s obzirom da otpor filma upravlja brzinom procesa na veoma visokim temperaturama, onda će one biti iste za katalizovane i nekatalizovane procese.

Kada otpor površinskoj reakciji upravlja brzinom procesa, onda do izražaja dolaze kinetički fenomeni, a ne transportni fenomeni. Poznavajući mehanizam procesa na površini, pre svega postojanje stadijumskih procesa, utrošeno je dosta napora u razvijanju teorija iz kojih se na racionalan način mogu izvesti kinetičke jednačine. Jedna od tih teorija, pretpostavlja da se

reakcija odvija na aktivnim centrima na površini, na kojima se odigravaju svih pet stadijuma katalitičkog procesa.



Slika 7.3 Model reakcije za porozne katalizatore: a) skica pore katalizatora b) koncentracija reaktanta u blizini pore c) električna analogna šema pore

Svi izrazi za brzinu površinskih reakcija (u ovom slučaju i za brzinu procesa, jer otpor površinskoj reakciji upravlja brzinom procesa) su izvedeni iz različitih postuliranih mehanizama i imaju oblik:

$$(\text{brzina površ. reakc.}) = (\text{kinetički član}) (\text{pokretačka sila proc.}) / (\text{otpor})$$

Za najprostiju povratnu ili nepovratnu reakciju prvog reda imamo

$$-u_A = k \cdot c_A \rightarrow \text{za nepovratnu} \quad 7.9$$

$$-u_A = k (c_A - c_A^*) \rightarrow \text{za povratnu} \quad 7.10$$

Za nepovratnu reakciju n-tog reda, imamo:

$$-u_A = k \cdot c_A^n \quad 7.11$$

U opštem slučaju, koriste se pojednostavljeni izrazi u kojima figuriše otpor. Za nepovratnu reakciju po jednom reaktantu imamo:

$$-u_A = \frac{1}{S_{uk}} \frac{dN_A}{d\tau} = \frac{1}{\sum \frac{1}{k_i}} c_{A(g)} \quad 7.12$$

Za povratnu reakciju imamo:

$$-u_A = \frac{1}{S_{uk}} \frac{dN_A}{d\tau} = \frac{1}{\sum \frac{1}{k_i}} (c_{A(g)} - c_{A(povrs.)}^*) \quad 7.13$$

Ako se, na primer, jednačine 7.12 i 7.13 definišu sa tri usvojena otpora katalitičkom procesu, otpor filma gasa, otpor hemijskoj reakciji i otpor difuziji kroz poru, onda imamo, respektivno:

$$-u_A = \frac{1}{S_{uk}} \frac{dN_A}{d\tau} = \frac{1}{1/k(g) + 1/k_s + 1/k_{(pora)}} c_{A(g)} \quad 7.14$$

$$-u_A = \frac{1}{S_{uk}} \frac{dN_A}{d\tau} = \frac{1}{1/k(g) + 1/k_s + 1/k_{(pora)}} (c_{A(g)} - c_{A(pov.)}^*) \quad 7.15$$

gde je: S_{uk} - suma spoljašnje i unutrašnje površine pore. Ona se skoro može poistovetiti sa zapreminom pore, jer gotovo cela zapremina pore učestvuje u reakciji, k_g - koeficijent razmene mase kroz film gasa, k_s - koeficijent brzine hemijske reakcije na spoljnoj površini katalizatora, k_{pora} - koeficijent brzine, koji je u vezi sa hemijskom reakcijom i difuzijom unutar pore.

Navedeni primeri se odnose za najprostiju reakciju prvog reda, za koje se, kao što je poznato, retko koristi kataliza. Međutim, kod katalitičkih reakcija, situacija je znatno složenija, zbog prisustva intermedijara i stadijumskih procesa

usled kojih se menja red reakcije. Dakle, u opštem slučaju, stvarna kinetika se posmatra za neelementarne reakcije. U objašnjavanju kinetike neelementarnih reakcija, predpostavlja se da dolazi do niza elementarnih reakcija i nastajanja intermedijara, koje nismo u stanju da uočimo ili izmerimo, usled toga što su prisutna u veoma malim količinama. Sumarno gledano, primećujemo samo početne reaktante i konačne proizvode, tj. uočavamo naizgled prostu reakciju.

7.3.3 Tehnološki režim katalitičkih procesa

Kao u bilo kojem tehnološkom procesu, tako i u katalitičkom, tehnologa interesuju uglavnom dva dijagnostička kriterijuma: brzina proticanja procesa, koja karakteriše proizvodnost postrojenja i prinos gotovog proizvoda, koji određuje ukupno iskorišćenje sirovine, tj. savršenost procesa.

Čitav katalitički proces na čvrstom poroznom katalizatoru, može se predstaviti u vidu sedam stadijuma:

1. Difuzija reaktanata iz struje fluida prema površini zrna katalizatora,
2. Difuzija reaktanata unutar otvorenih pora u zrnima,
3. Aktivirana adsorpcija (hemisorpcija) na površini katalizatora, uz obrazovanje intermedijarnih površinskih jedinjenja reaktant – katalizator,
4. Pregrupisanje atoma, uz obrazovanje intermedijara produkt – katalizator,
5. Desorpcija produkata sa površine katalizatora.
6. Difuzija produkata od unutrašnjosti pora pa do površine zrna i
7. Difuzija produkata sa površine katalizatora u struju fluida (gasa ili tečnosti).

Pošto je heterogeni katalitički proces stadijumski proces, koji je određen odnosom brzina pojedinih stadijuma, brzina bilo kojeg stadijuma je određena parametrima tehnološkog režima. Parametri tehnološkog režima se biraju u zavisnosti od vrste kontrole procesa - difuzione ili kinetičke.

Tehnološke mogućnosti za povećanje brzine procesa se razlikuju za kinetičku i difuzionu kontrolu. Na primer, brzina hemijske reakcije - hemijskog stadijuma u prvom redu zavisi od aktivnosti katalizatora i temperature. Difuzioni procesi se ubrzavaju sa povećanjem temperature znatno manje nego

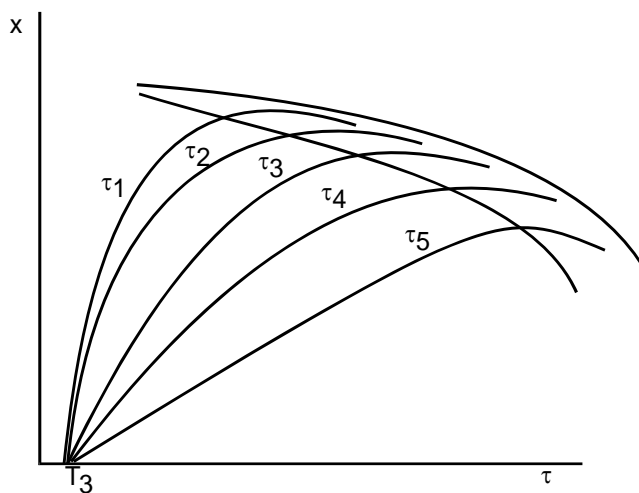
hemijski-kinetički procesi. Spoljašnja difuzija se intezifikuje turbulencijom struje reagujuće smeše, a difuzija unutar zrna katalizatora se olakšava usitnjavanjem zrna i povećanjem njihove poroznosti. Povećanjem koncentracije reaktanata ili pritiska smeše, ubrzava se kako difuzioni tako i kinetički stadijum katalitičkog procesa.

Vreme nalažanje reakcione smeše u zoni katalizatora - vreme kontaktiranja je važna tehnološka karakteristika katalitičkog procesa, na osnovu kojeg se izvodi proračun reaktora – kontaktnih aparata. Stvarno vreme kontaktiranja se određuje sledećim odnosom.

$$\tau = v_{\text{kat}} / V_{\text{rs}} \quad 7.16$$

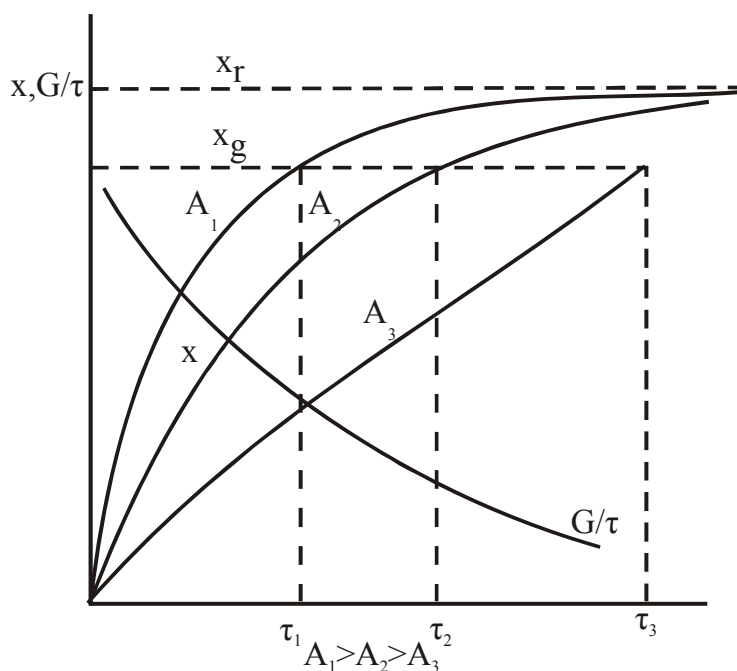
gde je: v_{kat} - slobodna zapremina katalizatora [m^3], V_{rs} - zapremina reagujuće smeše koja prolazi kroz katalizator [m^3/sek].

U praksi se obično ne zna kolika je slobodna zapremina katalizatora, već geometrijska zapremina katalizatora, pa je korisnije koristiti ovu zapreminu umesto slobodne zapremine, s tim što je vreme kontaktiranja u tom slučaju fiktivno. Kao što pokazuje slika 7.4, sa povećanjem vremena kontaktiranja, raste prinos proste reverzibilne katalitičke reakcije, a opada intezivnost rada kontaktnog aparata.



Slika 7.4 Zavisnost prinosa produkta (x) od temperature pri različitim vremenima kontaktiranja: $\tau_1 > \tau_2 > \tau_3 > \tau_4 > \tau_5$ (za egzotermni proces) pri ($P, c_1, c_2 \dots = \text{const.}$)

Karakter porasta prinosa i sniženja proizvodnosti (G/τ), sa povećanjem vremena kontaktiranja izražena je krivama na slici 7.5.

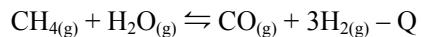


Slika 7.5 Uticaj vremena kontaktiranja na stepen preobražaja - prinos (x) i proizvodnost (G/τ) kontaktnog aparata, pri različitoj aktivnosti katalizatora ($T, P, c_1, c_2 = \text{const}$)

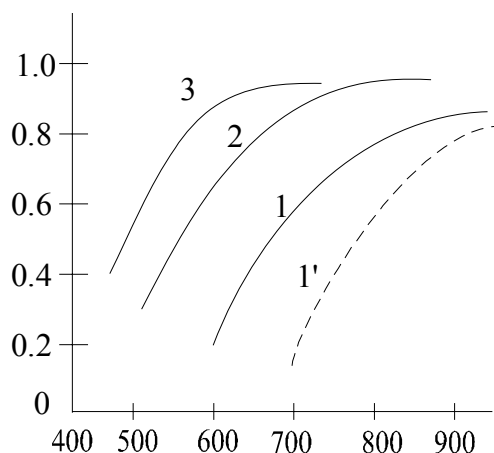
Po karakteru zavisnosti na slici 7.5, vidi se da što je aktivniji katalizator to je kraće vreme kontaktiranja.

Pri prisustvu katalizatora određenog sastava i strukture, najvažniji praktični značaj za povećanje brzine ima temperaturni režim katalitičkih procesa. Za procese koji teku pod kinetičkom kontrolom, povećanje temperature uvek povećava brzinu približavanja procesa ka stanju ravnoteže. Međutim, povećanje temperature se različito odražava na endotermne i egzotermne reakcije.

Stepen preobražaja endotermne reakcije se neprekidno povećava sa povećanjem temperature. Tipičan primer endotermne katalitičke reakcije je reakcija katalitičke konverzije metana sa vodenom parom na niklovom katalizatoru:



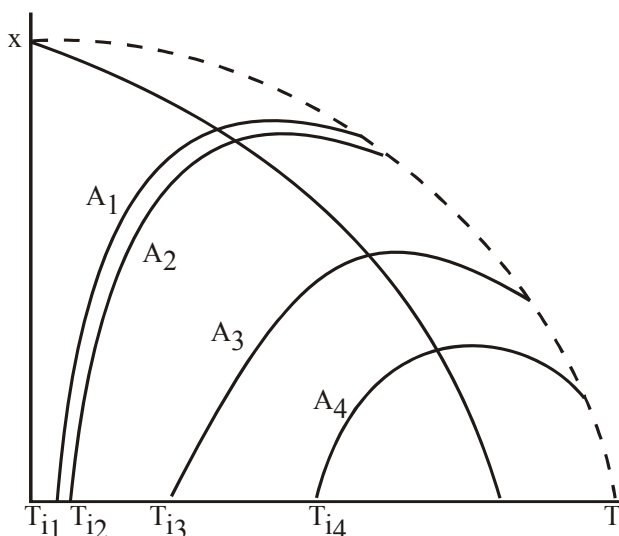
Zavisnost stepena konverzije od temperature pri različitom sastavu reakcione smeše, predstavljena je na slici 7.6. Vidi se da stepen preobražaja, tj. prinos vodonika i CO raste sa povećanjem temperature. Kriva 1 odgovara stehiometrijskom odnosu, pa se skoro potpuni preobražaj metana može postići tek na temperaturama iznad 900°C. Dodavanjem vodene pare u višku (krive 2 i 3), veći stepen preobražaja se može postići na znatno nižim temperaturama (600 - 700°C).



Slika 7.6 Zavisnost stepena konverzije metana od temperature pri različitom sastavu gasne smeše: 1) $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$; 2) $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2$; 3) $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 3$; 1') $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} = 1 : 1$; krive 1,2 i 3 se odnose na ravnotežni stepen preobražaja, a kriva (1') na praktični

Kod reverzibilnih egzotermnih reakcija, naprotiv, sa povećanjem temperature ravnotežni prinos produkata se neprekidno smanjuje, odnosno povećava pri niskim temperaturama, a pri prelazu na više temperature prolazi kroz maksimum pri nekoj - optimalnoj temperaturi (slika 7.4). Vidi se da se taj maksimum pomera, zavisno od vremena kontaktiranja i da je najveći za najduže vreme kontaktiranja. Iz kriva na slika 7.4 se, takođe, vidi da je za povećanje vremena kontaktiranja i stepena preobražaja neophodno sniziti temperaturu.

Pri zadanoj temperaturi, veći stepen preobražaja možemo postići izborom aktivnijeg katalizatora. Na slici 7.7 prikazana je zavisnost stepena preobražaja od temperature, pri konstantnom vremenu kontaktiranja (τ), za katalizatore različite aktivnosti: $A_1 > A_2 > A_3$.



Slika 7.7 Zavisnost stepena preobražaja egzotermne reakcije od temperature za različitu aktivnost katalizatora: $A_1 > A_2 > A_3 > A_4$ ($T, P, c = \text{const}$)

Pritisak utiče na stepen preobražaja u saglasnosti sa Le Šateljjevim principom. On je odlučujući faktor kada je nizak stepen preobražaja i mala aktivnost katalizatora.

Koncentracija utiče kao i kod nekatalitičkih reakcija. Međutim, kod egzotermnih katalitičkih procesa nedopustivo je nekontrolisano povećanje koncentracije, zbog teškoća sa odvođenjem toplote iz zone reakcije, pa može da se pojavi termički šok katalizatora (na primer kod oksidacije SO_2) ili reakciona smeša postaje samozapaljiva - iskričava (na primer, kod katalitičke oksidacije NH_3).

7.3.4 Postupak dobijanja i osobine čvrstih katalizatora

Industrijski čvrsti katalizatori nisu individualne materije, već obično predstavljaju složenu smešu, koja se zove kontaktna masa. U kontaktnoj masi jedna supstanca je katalizator, a druge su aktivatori i noseća masa.

Aktivatori ili promotori su materije koje povećavaju aktivnost glavnog katalizatora. Na primer, u kontaktnoj masi za proizvodnju sumporne kiseline,

kao aktivator za V_2O_5 služe oksidi alkalnih metala. Mehanizam aktivacije je složen i nedovoljno jasan. Do aktivacije može doći usled obrazovanja produkata sa povećanom katalitičkom aktivnošću. Dodaci mogu sa katalizatorom obrazovati čvrste rastvore sa elektronskom strukturom, koja odgovara većoj katalitičkoj aktivnosti. Ponekad aktivator služi kao zaštita katalizatora od zagađenja.

Noseća masa je termički stabilna, inertna, porozna masa, na kojoj je nataložen iz rastvora ili na drugi način deponovan katalizator. Noseća masa treba da poveća površinu katalizatora, pridoda kontaktnoj masi poroznu strukturu, poveća čvrstoću, sačuva aktivnost površine od sinterovanja i prekrystalizacije i pojeftini kontaktnu masu. Noseća masa može istovremeno biti i aktivator. Kao noseća masa može da posluži azbest, silikagel, alumogel, alumosilikati, keramika, kaolin, ugalj i mnoge soli.

Industrijski katalizatori moraju biti dovoljno aktivni, što je moguće više stabilni na dejstvo zagađivača, sa zadovoljavajućim mehaničkim osobinama, prilagođenim za odgovarajući režim u kontaktnom aparatu i za konstrukciju reaktora. Da bi se ovakve osobine postigle, primenjuju se određeni postupci dobijanja aktivnih katalizatora. Zastupljeni su uglavnom sledeći postupci:

1. Taloženje hidroksida ili karbonata iz rastvora soli zajedno sa nosećom masom ili bez nje, sa narednim oblikovanjem i termičkom obradom - pečenjem kontaktne mase (taloženje katalizatora).
2. Istovremeno presovanje praška katalizatora sa aktivatorima i nosećom masom.
3. Topljenje smeše metala, uz naredno luženje jednog od njih, ili uz narednu redukciju metala iz oksida vodonikom ili drugim gasovima. Tako se dobija skeletni katalizator od nikla (reni nikal), hidriranjem legure Ni - Al iz koje je luženjem u NaOH izvučen aluminijum.
4. Tretiranje porozne noseće mase rastvorima koji sadrže katalizator i aktivator, uz naredno sušenje i pečenje. Tako se dobijaju metalni, oksidni i kiselinsko-bazni katalizatori.

Amorfni katalizatori kiselinsko-baznog tipa, pripremaju se, na primer, koagulacijom gela (alumosilikati i silikageli). Kontaktna masa se formira u obliku tableta, zrna ili granula. Ponekad se katalizator izrađuje u vidu mreža, kao što je to u slučaju legure Pt - Pd - Rh za oksidaciju amonijaka. Za procese u lebdećem sloju katalizatora, kontaktna masa se priprema u obliku malih zrna ili prstenova, prečnika 0.5 do 3 mm.

7.3.5 Kontaktni aparati

Kontaktni aparati moraju raditi kontinuirano – neprekidno imati visoku intezivnost, uz obezbeđenje temperaturnog režima blizu optimalnog. Konstrukcija kontaktnih aparata se razlikuje u zavisnosti od načina ostvarivanja kontakta gasa sa katalizatorom, kao i od načina dovođenja ili odvođenja toplote itd.

Reaktori za izvođenje heterogenih katalitičkih reakcija, mogu se klasificirati po faznom stanju reaktanata i katalizatora, po načinu ostvarivanja kontakta između katalizatora i reaktanata, a takođe po konstruktivnom izvođenju toploizmenjivačkih postrojenja.

Po faznom stanju reaktanata i katalizatora, razlikujemo četiri klase kontaktnih aparata.

I reagujuća sredina – gas; katalizator – čvst:

1. Kontaktni aparati sa površinskim kontaktima: kataliza na zidovima, cevima ispunjenim sa katalizatorom i mrežama od katalizatora;
2. Kontaktni aparati sa filtrirajućim (nepokretnim) slojem katalizatora;
3. Kontaktni aparati visećim (pseudopokretnim) slojem katalizatora;
4. Kontaktni aparati sa fluidnim - pokretnim slojem katalizatora.

II reagujuća sredina - tečnost; katalizator - čvrst:

1. Aparati sa nepokretnim katalizatorom;
2. Aparati sa pseudopokretnim - visećim slojem katalizatora;
3. Aparati sa strujom suspendovanog katalizatora u tečnosti;
4. Aparati sa mešalicama.

III reagujuća sredina - gas i tečnost; katalizator – tečan ili čvrst suspendovan u tečnosti:

1. Kolone sa uloškom (filmski - tankoslojni kontakt između gasa i tečnosti);
2. Kolone sa barbotiranjem gasa kroz tečnost ili suspenziju čvrstog u tečno;
3. Reaktori sa mešalicama.

IV reagujuća materija - nemešiva tečnost; katalizator - tečnost

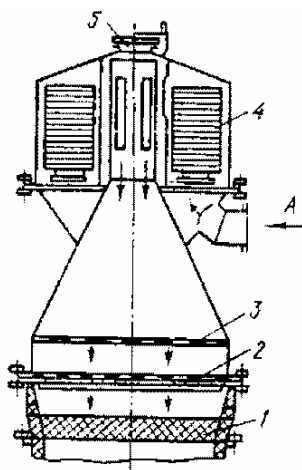
1. Reaktori sa mešanjem (mehaničkim ili ultrazvučnim).

U svim ovim aparatima, razmena toplote se može odvijati na dva načina: kroz spoljašne razmenjivače toplote i kroz razmenjivače smeštene neposredno u kontaktnom aparatu (unutrašnji izmenjivači toplote). U poslednji tip spadaju aparati sa policama i cevni kontaktni aparati. Većina industrijskih katalitičkih procesa se odnosi na prvu klasu kontaktnih aparata, odnosno na reaktore sa gasnim reaktantima i čvrstim katalizatorom.

Razmotrićemo detaljnije samo neke karakteristične tipove reaktora.

Kontaktni aparati sa površinskim kontaktom - Kod ovih aparata, katalizator je razmešten u vidu cevi ili mreže kroz koje se propušta gas. Pošto je aktivna površina kod ovih aparata mala, oni se ređe primenjuju od kontaktnih aparata sa filtrirajućim ili lebdećim slojem katalizatora.

Međutim, ovakve aparate je celishodno primenjivati kod brzih egzotermnih reakcija na visokoaktivnom katalizatoru, gde je stepen preobražaja blizu teorijskom. U takvim uslovima nije potrebno stavljati veću količinu katalizatora. Principijelna šema kontaktnog aparata sa katalizatorom u vidu mreže je prikazana na slici 7.8.



Slika 7.8 Kontaktni aparat sa katalizatorom u vidu mreže: 1. Rašigovi prstenovi, 2. mreža katalizatora, 3. distribuciona rešetka, 4. kartonski filter, 5. sigurnosni ventil, 6. ulaz gasa u aparat

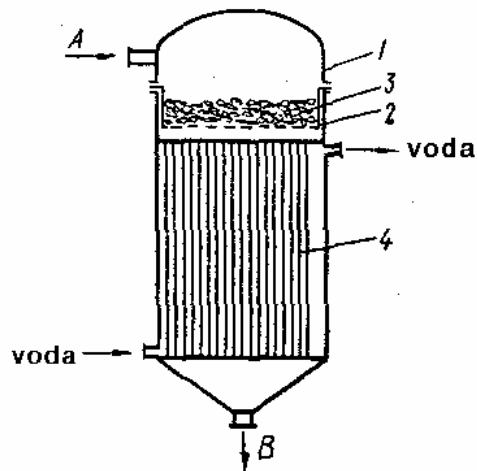
Dakle, unutar aparata horizontalno su učvršćene, jedna iznad druge, nekoliko mreža (paket mreža), izrađenih od aktivnog metalnog katalizatora. Predgrevanje gasa do odgovarajuće temperature, izvodi se u samom aparatu na račun toplote oslobođene od mreža. Vreme kontaktiranja iznosi od 10^{-3} - 10^{-4} sek. Ovakvi aparati se koriste za oksidaciju amonijaka na Pt-Pd-Rh mrežama, za sintezu acetona iz izopropil alkohola na srebrnim mrežama, za oksidaciju metanola na bakarnim ili srebrnim mrežama.

Aparati sa filtrirajućim slojem katalizatora - Ovi kontaktni aparati su najrasprostranjeniji i primenjuju se za bilo koji tip katalitičkih reakcija. U ovim aparatima, sloj od nekoliko slojeva katalizatora leži nepokretno na rešetci ili polici, ili je katalizator smešten u cevima; a kroz nepokretan sloj katalizatora, propušta se smeša reagujućih gasova u režimu bliskom idealnom klipnom razdvajanju - proticanju. Što je deblji sloj katalizatora, to je slabije izraženo podužno (osno) mešanje gasa i režim rada je bliži idealnom klipnom proticanju.

Katalizator ima oblik zrna, tableta ili granula različitih dimenzija, ali po pravilu, ne manjih od 4-5 mm, jer pri sitnijim česticama raste hidraulični otpor sloja katalizatora, pa usled pregrevanja dolazi do sinterovanja.

Količina katalizatora, visina, broj slojeva i njihov položaj u aparatu zavisi od aktivnosti katalizatora. Što je aktivniji katalizator, to je potrebna manja količina katalizatora i manja visina sloja katalizatora.

Konstrukcija aparata zavisi od toploizmenjivačkog sistema. Najprostiji su aparati bez razmenjivača toplote u sloju katalizatora. Oni rade u adijabatskom toplotnom režimu. Ovakvi aparati se primenjuju za nepovratne egzotermne reakcije, koje se izvode u tankom sloju veoma aktivnog katalizatora (slika 7.9); na primer za oksidaciju metanola u formaldehid, katalitičko čišćenje gasova oksidacijom ili hidriranjem primesa, kao i za egzotermne i endotermne reakcije sa malim toplotnim efektom.



Slika 7.9 Kontaktni aparat bez razmene toplote gasova: 1. Telo aparata, 2. Rešetka, 3. Katalizator, 4. Hladnjak, A. Polazni gas, B. Produkti reakcije

U takvim aparatima, pošto rade u adijabatskom režimu, pri egzotermnim procesima, temperatura reagujućih gasova u sloju katalizatora raste proporcionalno stepenu preobražaja (x) za datu reakciju.

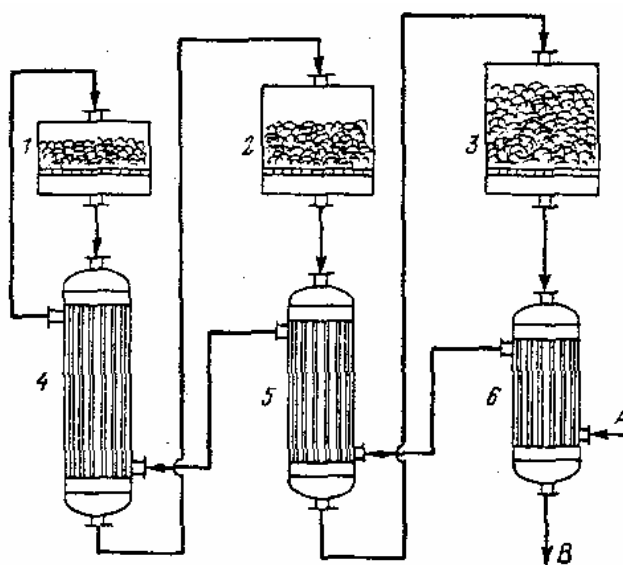
Mana aparata bez razmenjivača toplote u sloju katalizatora je, upravo, kolebljiv temperaturni režim, koji uz to nije ni optimalan. To je opravdani razlog za uvođenje kontaktnih aparata sa filtrirajućim slojem katalizatora, koji ima razmenjivač toplote u sloju i omogućuje odvođenje ili dovođenje toplote.

Razlikujemo nekoliko tipova ovakvih kontaktnih aparata:

1. Kontaktni aparati sa razmenjivačem toplote izvedenim spolja,
2. Kontaktni aparati sa unutrašnjim razmenjivačima,
 - 2.1. Kontaktni aparati stepenastim odvođenjem toplote:
 - a) razmenjivač toplote između polica,
 - b) sa hlađenjem polica dodatnim uvođenjem hladnih reaktanata,
 - 2.2. Cevasti - sa neprekidnim odvođenjem i dovođenjem toplote:
 - a) kada je katalizator smešten u cevima,
 - b) kada je katalizator smešten u međucevnom prostoru.
3. Kontaktni aparat sa kombinovanjem nekoliko načina razmene toplote.

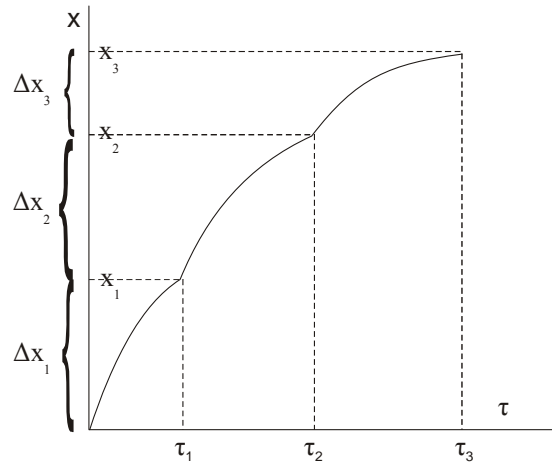
4. Kontaktni aparati sa periodičnim dovođenjem ili ovođenjem toplote.

Na slici 7.10 prikazana je principijelna šema kontaktiranja sa intermedijarnom razmenom toplote spoljašnjim razmenjivačima. Ovakva šema je karakteristična za povratne egzotermne reakcije.



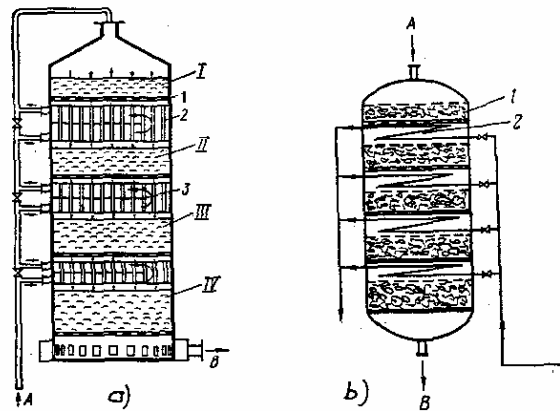
Slika 7.10 Šema višestepenog kontaktiranja sa spoljašnjim razmenjivačima toplote: 1, 2 i 3) kontaktni aparati, 4, 5 i 6) razmenjivači toplote, A. polazni gas, B. produkti reakcije

Prema kinetičkim zakonitostima, prinos produkta raste po logaritamskoj krivoj, pa se priraštaj Δx u bilo kojem od kontaktnih aparata 1, 2 i 3 snižava pri prelazu iz jednog u drugi kontaktni aparat, tj. $\Delta x_1 > \Delta x_2 > \Delta x_3$, kao što pokazuje dijagram na slici 7.11.



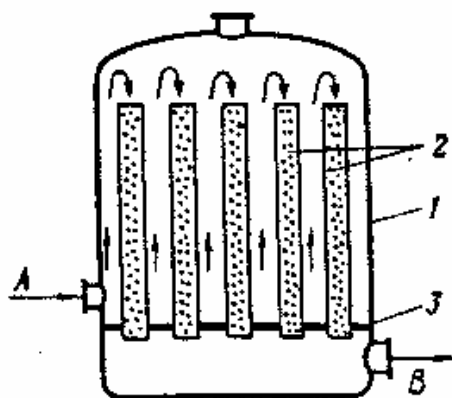
Slika 7.11 Zavisnost stepena preobražaja od vremena za trostepeno kontaktiranje

Kontaktni aparati sa policama su najrasprostranjeniji tipovi reaktora. Princip njihovog rada sastoji se u tome da se predgrevanje ili hlađenje gasa između slojeva katalizatora, izvodi u samom kontaktnom aparatu. Katalizator je smešten na policama, a između polica ugrađeni su razmenjivači toplote. Ovakvi aparati se obično koriste za egzotermne procese, pri čemu je visina sloja katalizatora najveća na najnižoj polici, a postepeno opada na svakoj narednoj polici (slika 7.12 a) i b).



Slika 7.12 Kontaktni aparat sa policama: a) sa unutrašnjim razmenjivačima toplote, b) sa vodenim hlađenjem između slojeva katalizatora

Cevni kontaktni aparati se odlikuju time što razmena toplote proizilazi neprekidno i istovremeno sa katalitičkom reakcijom. Cevni aparati se koriste za endotermne i egzotermne reakcije. Kod endotermnih reakcija se u meducevnom prostoru dovode vreli gasovi, koji oblivaju cevi sa katalizatorom. Reagujući gasovi – gasna smeša, neprekidno se zagrevaju do temperature reakcije, a toplota izlaznih gasova se koristi za predgrevanje reagenata. Po takvom principu se vrši katalitička konverzija metana. Šema kontaktnog aparata sa katalizatorom u cevima je prikazana na slici 7.13.



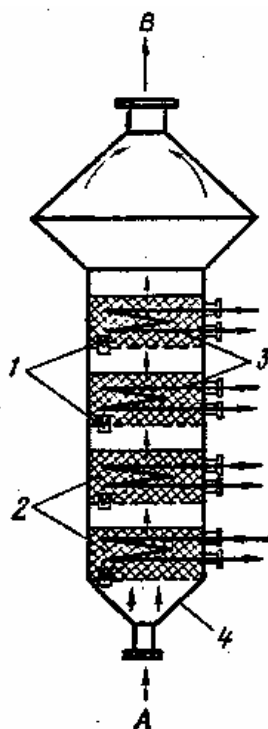
Slika 7.13 Cevni kontaktni aparat sa katalizatorom u cevima: 1. telo aparata, 2. cevi sa katalizatorom, 3. cevasta rešetka, A. polazni reagujući gas, B. produkti reakcije

Kontaktne aparate sa lebdećim (kipećim pseudopokretnim) slojem katalizatora - Ovi reaktori se primenjuju kao zamena aparatima sa filtrirajućim slojem. Lebdeći sloj katalizatora otklanja neke nedostatke kontaktnih aparata sa filtrirajućim slojem i uprošćava konstrukciju. Kod aparata u lebdećem sloju, primenjuju se znatno sitnija zrna katalizatora (0.5 - 2 mm). Lebdeći sloj sitnih čestica se obrazuje strujom gasa (ili tečnosti), koji se propušta odozdo prema gore, kroz odgovarajuću rešetku, takvom brzinom da se čestice čvrstog katalizatora pokreću i sav sloj katalizatora prelazi iz nepokretnog u lebdećem stanju.

U lebdećem stanju, zrna katalizatora se pokreću u svim pravcima, kao i sloj, od savršeno linearnog do vrtložnog. Spoljašnji izgled lebdećeg sloja je nalik na tečnost koja kipi i ima svojstva tečnosti. Po stepenu mešanja čvrste i gasovite faze u lebdećem sloju, važi režim potpunog mešanja. Principijelna

šema kontaktnog aparata sa lebdećim slojem katalizatora, za egzotermnu reakciju, prikazana je na slici 7.14.

Reagujuća smeša protiče odozdo prema gore, obrazujući nad svakom policom lebdeći sloj katalizatora. Distributivni konus služi za izdvajanje čestica katalizatora iz struje gasa. Odvod toplote se vrši pomoću vodenog hlađenja, koje je izvedeno neposredno u sloju katalizatora. To omogućuje lako postizanje optimalnih temperatura za egzotermne procese. Izotermnski uslovi u lebdećem sloju katalizatora obezbeđuju veći prinos reakcije, nego aparati sa filtrirajućim slojem katalizatora.



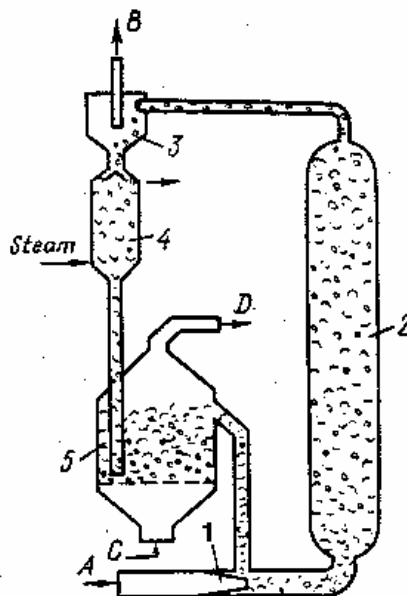
Slika 7.14 Višeslojni kontaktni aparat sa lebdećim slojem katalizatora i regulisanim temperaturnim režimom: 1) distributivna rešetka; 2) lebdeći sloj katalizatora; 3) vodeni hladnjak; 4) distributivni konus; A) polazni gas; B) produkti reakcije

Glavni nedostatak lebdećeg sloja u poređenju sa filtrirajućim slojem je sniženje pokretačke sile procesa usled mešanja, a takođe i usled prelaženja

mehurića gasa kroz sloj katalizatora, usled čega je manja dodirna površina mehur gasa – zrno katalizatora. Drugi nedostatak je abrazija zrna katalizatora, naročito rogljeva i ivica, pa se tako sitne čestice lako iznose strujom gasa i to nepovratno.

U zavisnosti od uslova tehnološkog procesa, primenjuju se kontaktne aparate bez regeneracije katalizatora ili sa regeneracijom. Aparati sa lebdećim slojem se uspešno primenjuju za izvođenje katalitičkih procesa u kojima je potrebna kontinuirana zamena katalizatora.

Reaktori sa cirkulacijom (pokretnim) katalizatorom - Ovi reaktori se primenjuju za krekovanje naftinih produkata u parnoj fazi i druge procese katalize, gde je potrebna cirkulacija katalizatora između reaktora i regeneratora. Ovde ovi reaktori uspešno konkurišu reaktorima sa lebdećim slojem. Primenjuju se dva tipa kontaktnih aparata sa pokretnim katalizatorom: a) sa suspenzijom sitnozrnog katalizatora u struji gasa; b) sa gustim slojem krupnozrnog katalizatora, koji pada odozgo prema dole u istom smeru sa strujom gasa ili protivstrujno. Na slici 7.15 prikazana je šema katalitičkog krekovanja sa suspenzijom katalizatora.



Slika 7.15 Šema katalitičkog krekovanja sa suspendovanim prahom katalizatora: 1) ejektor; 2) kontaktne aparate sa cirkulacijom katalizatora; 3) separator; 4) striper gasa; 5) reaktor sa lebdećim slojem; A) pare iz cevnog reaktora (sirovina); B) smeša para - gas; C) vazduh; D) produkti krekovanja

Osnovna masa katalizatora odvaja se od produkata reakcije u ciklonskom separatoru, a smeša para - gas ide na rektifikaciju. Nedostatak kontaktnih aparata sa cirkulacijom katalizatora je teškoća potpunog odvajanja praškastog katalizatora od struje gasa.

Principi razdvajanja tečnosti iz tečnih smeša

8

Pored hemijskih metoda razdvajanja tečnosti, široko se primenjuju fizičke metode razdvajanja, među kojima dominiraju destilacija i rektifikacija.

Destilacija predstavlja proces u kome se tečna smeša zagreva do ključanja, a nastala para se kondenzuje i izdvaja. Kao konačan rezultat ovog odvajanja, dobija se tečnost čiji se sastav razlikuje od početne smeše. Postupak destilacije - redestilacija se može ponovljati sve dotle dok se ne dobije tečnost željenog sastava.

Rektifikacija se koristi za odvajanje komponenata čija je relativna isparljivost bliska jedinici, odnosno kada su obe komponente slične isparljivosti.

Tečne smeše, koje se destilišu, mogu se podeliti u tri grupe:

1. Sistem u kome se komponente međusobno ne mešaju. Tečne komponente se praktično ne rastvaraju jedna u drugoj, pa parcijalni pritisak ne zavisi od njihovih količina u smeši.
2. Komponente se delimično mešaju.
3. Komponente se potpuno mešaju, odnosno potpuno su rastvorne jedna u drugoj. U ovom slučaju parcijalni pritisci pojedinih komponenata u gasnoj fazi su proporcionalni koncentraciji.

8.1 Destilacija

8.1.1 Destilacija komponenata koje se ne mešaju – u tečnom stanju

Kod smeša uzajamno nemešivih tečnosti, parcijalni pritisak jedne komponente je jednak naponu pare koji ima ta komponenta na posmatranoj temperaturi. Drugim rečima, ovakva tečnost se ponaša kao da je sama u sudu. Ukupni pritisak pare iznad smeše jednak je zbiru parcijalnih pritisaka pojedinih komponenti, saglasno Daltonovom zakonu:

$$P = p_A + p_B \quad 8.1$$

gde je: p_A - parcijalni pritisak komponente A, p_B - parcijalni pritisak komponente B.

Kod ovakvih tečnih smeša, destilat koji će se dobiti zavisi od sastava u parnoj fazi, koji je direktna funkcija parcijalnog pritiska, pa je:

$$p_A/p_B = n_A/n_B \quad 8.2$$

Da bi se dobio težinski odnos u destilatu, onda odnos molova prevodimo u odnos težina:

$$n_A/n_B = \frac{G_A/M_A}{G_B/M_B} \quad 8.3$$

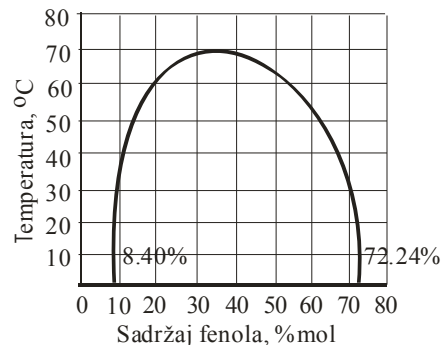
Nakon sređivanja 8.3 dobijamo:

$$G_A/G_B = (p_A \cdot M_A)/(p_B \cdot M_B) \quad 8.4$$

Dakle, pri destilaciji komponenata koje se ne rastvaraju jedna u drugoj, potrebno je dovesti smešu do ključanja. Pošto je ukupan pritisak jednak zbiru parcijalnih pritisaka, ključanje smeše će početi na onoj temperaturi na kojoj se zbir parcijalnih pritisaka izjednači sa atmosferskim. Temperatura na kojoj smeša ključa, odnosno destiliše, je prema tome niža od temperature na kojoj bi ključala bilo koja komponenta. Pošto se radi o uzajamno nemešivim tečnostima, one se posle kondenzacije lako razdvajaju.

8.1.2 Destilacija komponenata koje se delimično mešaju u tečnom stanju

U ovaj sistem spadaju smeše kod kojih imamo podeljene oblasti rastvorljivosti. U jednom delu imamo oblast potpune uzajamne rastvorljivosti komponenata u smeši, a u drugom delu oblast potpune nemešivosti - nerastvaranja jedne komponente u drugoj. Tipičan primer za delimičnu mešivost je sistem fenol - voda, čiji je dijagram temperatura - sastav prikazan na slici 8.1.



Slika 8.1 Dijagram uzajamne rastvorljivosti fenola i vode

8.1.3 Destilacija komponenata koje se mešaju u tečnom stanju

Kada se tečna smeša sastoji iz dve komponente potpuno rastvorne jedne u drugoj, tada su parcijalni pritisci proporcionalni koncentraciji. Ovakve tečne smeše mogu da se podele na idealne, realne i azeotropske rastvore. Pod idealnim smešama podrazumevamo one kod kojih se javlja ista međumolekulska privlačna sila, između molekula jedne i druge komponente, kao i privlačna sila između istorodnih molekula. Smeše kod kojih se javlja različita međumolekulska sila su realne smeše. Poseban slučaj realnih smeša predstavljaju azeotropske smeše, kod kojih je ovo međumolekulsko privlačenje različito i specifično. Karakteristično je da tečnosti koje su uzajamno rastvorne u ma kom odnosu daju paru, odnosno destilat, čiji se sastav razlikuje od sastava u tečnoj fazi. Pri tome je koncentracija lakše isparljive komponente u pari iznad tečnosti, odnosno u destilatu, uvek veća nego u početnoj smeši.

Temperatura ključanja ovih smeša se menja u zavisnosti od sastava u intervalu temperature ključanja čistih komponenti, osim u slučaju azeotropske smeše. Smeše dveju komponenata, rastvorljivih uzajamno u ma kom odnosu, predstavljaju sistem koji ima dve faze i dve komponente. Prema Gibsovom pravilu faza, to je sistem sa dva stepena slobode:

$$\text{BROJ FAZA} + \text{STEPEN SLOBODE} = \text{BROJ KOMPONENTA} + 2$$

$$f + s = K + 2$$

Da bi sastav bio definisan, treba da su poznata dva stepena slobode: pritisak i temperatura.

Za idealne rastvore važi Raulov zakon koji glasi: parcijalni pritisak komponente u parnoj fazi je jednak proizvodu napona pare i molskog udela te komponente u tečnoj fazi.

$$p_A = P_A \cdot x_A \quad 8.5$$

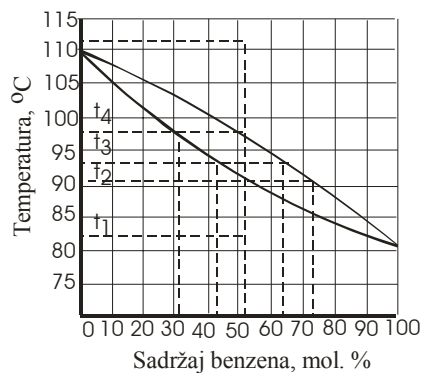
gde je: p_A - parcijalni pritisak komponente A u parnoj fazi iznad tečne smeše, P_A - ravnotežni napon pare komponente A, x_A - molski udeo komponente A u tečnoj fazi.

Raulov zakon se može primeniti u slučaju idealnog mešanja dve komponente. Raulov zakon se ne primenjuje na rastvarač.

U oblasti malih koncentracija rastvorne komponente primenjuje se Herijev zakon, gde se kao konstanta proporcionalnosti javlja Herijeva konstanta H:

$$p_A = H \cdot x_A \quad 8.6$$

Ako se grafički predstavi zavisnost molskih koncentracija binarne smeše i temperature, dobija se fazni dijagram. Na slici 8.2 prikazan je fazni dijagram za smešu benzen – toluen. Na dijagramu se vide dve krive. Gornja kriva daje sastav zasićene pare. U prostoru iznad krive je oblast pregrejane pare, a između donje i gornje krive je oblast u kojoj se nalaze izmešana tečnost i para. Donja kriva daje sastav zasićene tečne smeše, a u prostoru ispod donje krive je oblast tečnosti.



Slika 8.2 Fazni dijagram benzen - toluen

Posmatrajući binarnu smešu koja se pokorava Raulovom zakonu, onda se za lakše isparljivu komponentu može napisati:

$$p_A = P_A \cdot x_A \quad 8.7$$

a za teže isparljivu:

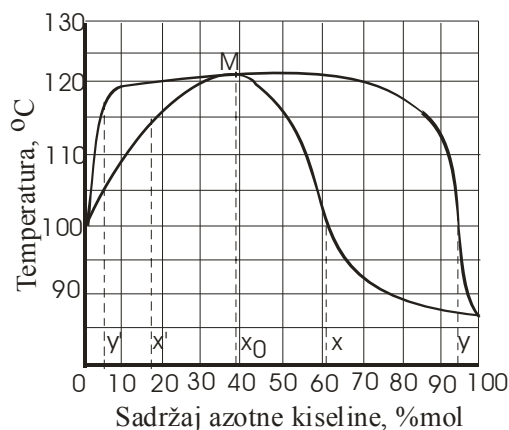
$$p_B = P_B(1 - x_A) \quad 8.8$$

gde su: P_A - napon pare čiste komponente A, P_B - napon pare čiste komponente B, x_A - molski udeo komponente A u smeši tečnosti, $x_B = (1 - x_A)$ - molski udeo komponente B u tečnosti.

Znajući veličine p_A i p_B , ukupan pritisak pare smeše se nalazi kao zbir parcijalnih pritisaka komponenata, što proizilazi iz Daltonovog zakona:

$$P = p_A + p_B = P_A \cdot x_A + P_B(1 - x_A) \quad 8.9$$

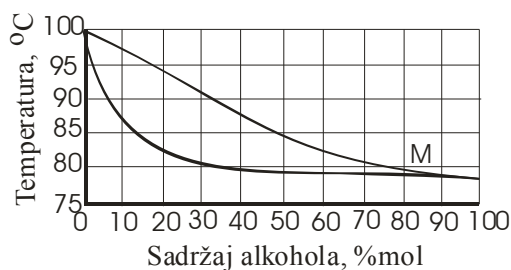
Smeše kod kojih za jedan određeni pritisak i temperaturu komponente imaju isti sastav u pari i tečnosti, nazivaju se azeotropne smeše. Tipični primeri za azeotropne smeše su sistemi azotna kiselina - voda i sumporna kiselina - voda. Fazni dijagram za smešu azotna kiselina - voda, prikazan je na slici 8.3. Ova smeša ima maksimum temperature ključanja (tačka M). Gornja kriva odgovara sastavu parne faze, a donja sastavu tečne faze, za različite temperature i konstantan pritisak.



Slika 8.3 Fazni dijagram za smešu azotna kiselina - voda

U tački (M), gde se krive seku, isti je sastav tečne i parne faze. Jasno je da se ovakva smeša ne može razdvojiti, uobičajenom destilacijom. Ovo se odnosi samo na sastav koji odgovara azeotropskoj smeši.

Postoje azeotropske smeše koje, pak, imaju minimum temperature ključanja tečne i parne faze. Takav je sistem etanol - voda, koji je prikazan faznim dijagramom na slici 8.4.



Slika 8.4 Fazni dijagram za smešu etanol - voda

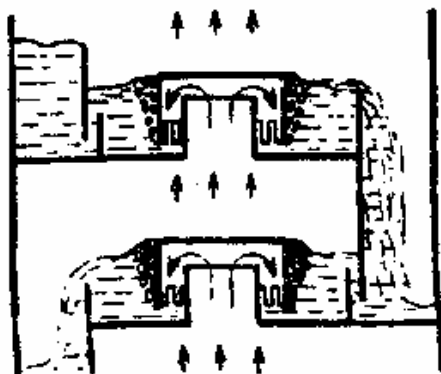
U ovom slučaju, dakle, nemoguće je razdvojiti smešu etanol - voda, sa 80% etilalkohola.

8.2 Rektifikacija

Rektifikacija se koristi za odvajanje komponenata, čija je relativna isparljivost bliska jedinici, što znači da su obe komponente slične isparljivosti. Rektifikacija se odvija u koloni, gde para struji od dna ka vrhu, a u suprotnom pravcu, od vrha ka dnu, se sliva tečnost. Između tečne i parne faze dolazi do razmene mase, tako da se para koja struji ka vrhu kolone obogaćuje lakše isparljivom komponentom, a tečnost koja se sliva na niže, teže isparljivom komponentom. Dakle, para je na vrhu kolone bogata lakše isparljivom komponentom, čijom kondenzacijom dobijamo gotov proizvod - destilat. Destilat se delimično vraća iz kolone kao refluks, a delimično se, kao gotov proizvod, odvodi iz kolone. Tečnost koja se sliva od vrha ka dnu kolone, ostvarujući kontakt sa parom, naziva se refluksna tečnost.

Kolone mogu biti sa punjenjima ili podovima, podešenim tako da ostvare što bolji kontakt između tečne i parne faze. Najčešće su u primeni rektifikacione

kolone sa podovima, snabdevenim sa po jednim zvonom. Na slici 8.5 data je šema poda kolone sa jednim zvonom.



Slika 8.5 Šema poda kolone sa jednim zvonom

Prelivanje tečne faze sa viših ka nižim podovima, ostvaruje se preko prelivnih cevi. Ako se na jednom podu uspostavi ravnoteža između parne faze, koja se sa njega diže i tečne faze koja sa njega otiče, taj pod se naziva idealni ili teorijski pod. Međutim, na realnom podu nikad nije ispunjen uslov idealne ravnoteže između parne i tečne faze koje taj pod napuštaju. Rektifikacija se može izvoditi kontinualno i diskontinualno. Kod kontinualne rektifikacije, rektifikaciona kolona se sastoji iz dve zone - zone iscrpljivanja i zone obogaćivanja. Zona iscrpljivanja je deo kolone ispod poda na koji se uvodi šarža, a zona obogaćivanja deo kolone iznad mesta na koje se uvodi šarža. Početna tečna smeša se uvodi kontinualno, a smeša se prethodno zagreva do temperature ključanja. U zavisnosti od temperature i agregatnog stanja šarže, duž kolone se obrazuje određeni odnos parne i tečne faze, kako u zoni obogaćenja, tako u zoni iscrpljivanja. Kod diskontinualne rektifikacije, šarža se uvodi zagrejana na dno kolone, tako da zona obogaćivanja obuhvata čitavu kolonu.

Principi prečišćavanja i razdvajanja gasova iz gasnih smeša

9

9.1 Principi prečišćavanja gasova

Važnije primese u gasovima se mogu podeliti na dve grupe:

1. Lebdeće čestice (aerosol, dim i prašina),
2. Supstance u gasovitoj i parnoj fazi.

U aerosole spadaju lebdeće čvrste i tečne čestice neorganskog i organskog porekla, čije dimenzije odgovaraju koloidima. Dim je aerodisperzni sistem čvrstih čestica, sa vrlo malom brzinom sedimentacije pod dejstvom sile teže. Dimenzije čestica u dimu su od 5 μm do 0.1 μm . Magla se sastoji od dispergovanih sitnih kapi tečnosti, koje se obrazuju pri kondenzaciji pare ili rasplinjavanjem tečnosti. Prašina predstavlja nestabilan disperzni sistem, koji sadrži krupnije čestice, nego što su čestice dima i magle. Za razliku od dima, prašina je sklona sedimentaciji.

Čišćenje gasova od lebdećih čestica obuhvata sledeće metode:

1. Mehaničko čišćenje,
2. Elektrostatičko čišćenje,
3. Čišćenje pomoću zvučne i ultrazvučne koagulacije.

Mehaničko čišćenje gasova uključuje suve i mokre metode. U suve metode spadaju: gravitaciona sedimentacija, inerciona i centrifugalna sedimentacija i filtracija.

Gravitaciona sedimentacija bazira na sedimentaciji lebdećih čestica pod dejstvom sile zemljine teže, a ostvaruje se pri kretanju gasa malom brzinom, bez izmene pravca kretanja. Proces se izvodi u specijalnim komorama, u kojima je ugrađeno puno horizontalnih pregrada, koje razbijaju gasnu struju na struju u ravni, tako da se smanjuje visina taloženja čestica, odnosno skraćuju putevi sedimentacije.

Inerciona sedimentacija bazira na težnji lebdećih čestica da održe prvobitan pravac kretanja. Pri promeni pravca struje gasa dolazi do sedimentacije. Iz tih razloga, inercioni aparati poseduju ćelije ili žaluzine, koje obezbeđuju stalnu promenu smera kretanja struje gasa. Pri prolazu kroz ćeliju, gas se očisti od prašine. Brzina strujanja gasa na ulazu u ćelije iznosi 10 – 15 m/s, a inercioni aparati imaju visok hidraulični otpor (100 – 400 Pa). Pošto se u ovakvim aparatima ne mogu odstraniti čestice manje od 20 μm , inercioni metod se koristi za grubo čišćenje gasa.

Centrifugalni metod čišćenja gasova bazira na dejstvu centrifugalne sile, pri rotaciji gasne struje ili pri rotaciji samog aparata. Kao centrifugalni aparati koriste se cikloni, odnosno multicikloni. Slično hidrociklonu gasna struja u ciklonu se uvodi tangencijalno u cilindrični deo ciklona, opisujući siparalu po pravcu prema dnu koničnog dela, a zatim se struja gasa usmeri prema gore u turbulizovano jezgro struje u osi cilindra na izlazu. Ciklone karakteriše visoka proizvodnost, a ako se postave kao baterija, mogu da prečiste više od 20000 m^3/h . Hidraulični otpor ciklona iznosi čak 1080 Pa. Cikloni se primenjuju za grubo i osrednje čišćenje gasa od aerosola. Stepem čišćenja zavisi od prečnika čestice i iznosi: 90% za čestice prečnika $d > 30 \mu\text{m}$; 80% za čestice $d = 5 - 30 \mu\text{m}$; a svega 40% za čestice $d = 2 - 5 \mu\text{m}$.

Filtracija se zasniva na prolazu gasa kroz različite filtrirajuće tkanine, ili kroz druge filtrirajuće materijale (keramika, metalokeramika, porozne pregrade od plastične mase i dr.). Najčešće se primenjuju specijalno pripremljeni vlaknasti materijali - staklena vlakna, azbestna vlakna i drugo. Filtri od tkanina se primenjuju za temperature gasa za čišćenje od 60 – 65°C. U zavisnosti od granulometrijskog sastava prašine hidraulični otpor (ΔP) iznosi oko 1000 Pa. Vlaknasti filtri imaju ravnomerno raspoređene pore i rade veoma efikasno. Stepem čišćenja iznosi od 99.5 do 99.9% pri brzini filtracije 0.15 do 1.0 m/s i $\Delta P = 500 - 1000 \text{ Pa}$. Na filtrima od staklastih materijala, može se prečišćavati agresivni gas sa temperaturom do 275°C. Za finije prečišćavanje, koriste se keramički filtri. Međutim, njihov hidraulični otpor je veoma visok - iznad 1000 Pa. Inače, postupak filtracije ima nedostatak zbog velikog hidrauličnog otpora i brzog popunjavanja filtrirajućeg materijala prašinom.

Mokro čišćenje gasova od aerosola bazira na oblivanju gasa tečnošću (obično vodom), pri što je moguće više razvijenom površinom i pri intenzivnom mešanju gasa sa tečnošću. Postupak čišćenja se izvodi u komorama sa uloškom - skruberima, centrifugalnim skruberima i aparatima sa penećim slojem tečnosti.

Komore sa uloškom - skuberi se odlikuju jednostavnošću konstrukcije i eksploatacije. Rade pri relativno malom hidrauličnom otporu ($\Delta P = 300 - 800 \text{ Pa}$) i sa osrednjim utroškom električne energije. Efektivnost jednostepenog

čišćenja, za čestice prašine $d < 5 \mu\text{m}$, ne premašuje 70 – 80%. Uložak se brzo ispunjava prašinom.

Centrifugalni skruberi rade na principu orošavanja i primenjuju se za čišćenje većih zapremina gasa. Imaju hidraulični otpor 400 – 850 Pa, a za dimenzije čestica 2 – 5 μm stepen čišćenja iznosi oko 50%. Skruberi su visokoproduktivni iz razloga što rade sa velikim ulaznim brzinama gasa (18 – 20 m/s), a u preseku skrubera ova brzina je još uvek dovoljno visoka i iznosi 4 – 5 m/s.

Aparati sa penećim slojem tečnosti, primenjuju se za čišćenje gasova od aerosola polidisperznog sastava. Aparat ima 1 – 2 police, a hidraulični otpor iznosi 600 Pa po svakoj polici.

Elektrostatičko čišćenje gasova je pogodno za bilo koji aerosol i pri bilo kojim dimenzijama čestica. Metod bazira na jonizaciji i naelektrisanju čestica aerosola, prilikom prolaženja gasa kroz jako električno polje između elektroda. Sedimentacija čestica se vrši na uzemljenoj elektrodi. Industrijski elektrofiltri se sastoje od niza uzemljenih ploča ili cevi, kroz koje se propušta gas za čišćenje. Između taložne elektrode i koronarne elektrode uspostavlja se napon od 25 – 100 kV. Elektrofiltri rade u širokom intervalu temperature od -20°C do $+500^{\circ}\text{C}$. Hidraulični otpor iznosi od 100 – 150 Pa. Stepen čišćenja iznosi čak do 99.9 % pri optimalnom režimu i pri dimenzijama čestica $d > 1 \mu\text{m}$.

Zvučna i ultrazvučna koagulacija se zasnivaju na ukрупnjavanju čestica aerosola da bi se one naknadno izdvojile klasičnim metodama, a koagulacija se vrši ispred uvođenja gasa u ciklone. Početna koncentracija čestica za zvučnu koagulaciju ne sme biti manja od 2 g/m^3 (za čestice $d = 1 - 10 \mu\text{m}$).

9.2 Principi razdvajanja gasova iz gasnih smeša

Industrijski postupci razdvajanja gasova se mogu podeliti na fizičke i hemijske. Fizičke metode se baziraju na razlikama u fizičkim osobinama gasova. Ako je razlika u pojedinim fizičkim osobinama gasova mala, onda se proces ponavlja više puta, sve dok se ne dobije željeni stepen razdvajanja gasova. Mana ovih metoda razdvajanja gasova je, dakle, mala selektivnost. Za razliku od fizičkih metoda, hemijski metodi razdvajanja su specifični i veoma karakteristični. Kod hemijskih metoda obavezno dolazi do hemijske interakcije gasa sa čvrstim ili tečnim materijama sa nekim gasom iz gasne smeše koja se želi očistiti.

9.2.1 Fizičke metode

U fizičke metode razdvajanja gasova spadaju: kondenzacija i isparavanje, destilacija, adsorpcija i difuzija.

Frakciono isparavanje čvrstih materija - frakciona sublimacija, bazira na razlici u naponu pare nad čvrstim individualnim komponentama smeše, na datoj temperaturi. Dakle, gasnu smešu, najpre, prevodimo u kondenzovano stanje, a zatim, konstantnom brzinom, započinjemo isparavanje. Ako se u čvrstoj fazi ne obrazuju čvrsti rastvori, onda je, za idealni sistem, udeo molekula bilo koje komponente u gasu proporcionalan naponu zasićene pare nad odgovarajućom čistom komponentom.

Nivo frakcione sublimacije možemo proceniti polazeći od jednačine za napon zasićene pare za čistu supstancu:

$$\log p = -\frac{\Delta H}{4,57T} + C \quad 9.1$$

gde je: p - napon pare, ΔH - entalpija sublimacije, C - integraciona konstanta.

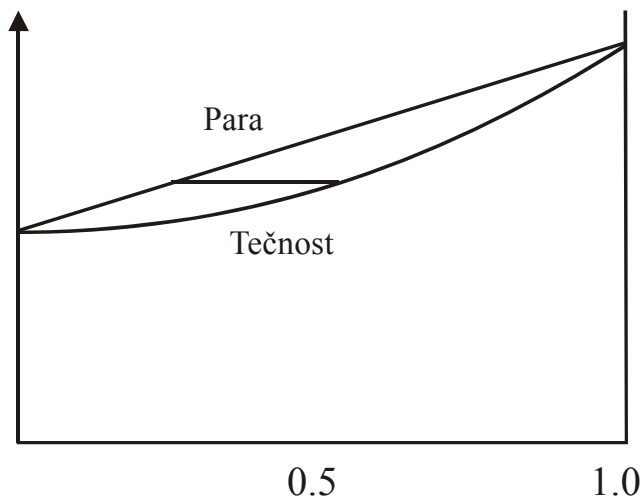
Koristeći jednačinu 9.1, može se naći odnos napona pare za dve komponente A i B kao p_A/p_B na sledeći način:

$$\log \frac{p_A}{p_B} = \frac{\Delta H_B - \Delta H_A}{4,57T} + C_A - C_B \quad 9.2$$

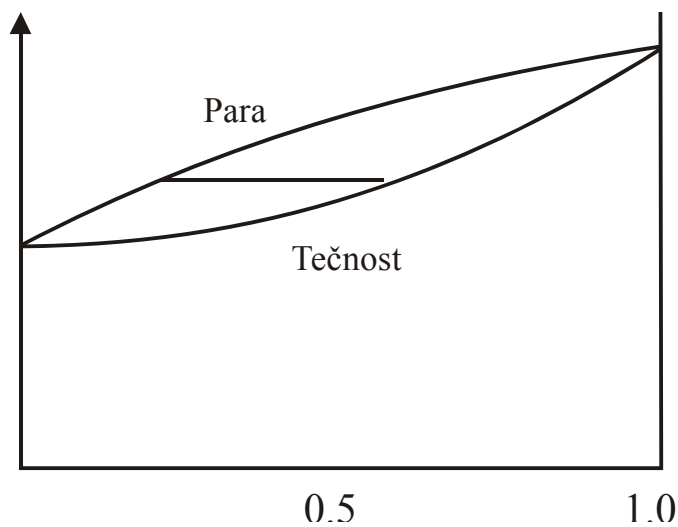
Iz ove formule se vidi da odnos napona pare naglo raste sa sniženjem temperature, pa je razdvajanje gasa pogodno pri niskim temperaturama.

Frakciona kondenzacija je suprotna po karakteru frakcionoj sublimaciji, a posebno je pogodna za čišćenje gasova koji su prethodno obogaćeni. Ona se izvodi postepenim propuštanjem gasa kroz komore za hlađenje, koje se hlade do odgovarajućih temperatura.

Destilacija je u direktnoj vezi sa termodinamičkom faznom ravnotežom, odnosno sa dijagramima napon pare - sastav i temperatura - sastav. Maksimalna vrednost efekta razdvajanja se može videti iz dijagrama zavisnosti napon pare - molski sastav (slika 9.1), ili pri konstantnom ukupnom pritisku iz dijagrama temperatura - sastav (slika 9.2).



Slika 9.1 Fazna ravnoteža pri konstantnoj temperaturi



Slika 9.2 Fazna ravnoteža pri konstantnom pritisku

Horizontalna linija na ovim dijagramima, neposredno ukazuje na razlike u sastavu gasne i tečne faze. Iz dijagrama se vidi da se sastav najviše razlikuje

pri molskom odnosu smeše 1:1, a kako se molski odnos približava čistim komponentama, ova razlika se postepeno smanjuje.

Adsorpcija kao metod fizičkog razdvajanja gasova se zasniva na sposobnošću čvrstih materija da na svojoj površini adsorbuju gas. Količina adsorbovanog gasa, određena je veličinom dodirne površine, a jačina veze je određena silom adhezije, koja se, pak, drastično smanjuje sa povećanjem rastojanja između molekula gasa i površine. Zato je prvi - monomolekularni sloj jače vezan uz površinu od ostalih adsorpcionih slojeva. Kod ovih procesa se vrlo brzo uspostavlja ravnoteža i dalja adsorpcija prestaje. Količina adsorbovanog gasa zavisi od temperature, ravnotežnog pritiska i prirode površine i gasa. Svaki sistem - čvrsto telo - gas, karakteriše izotermna adsorpcija. Na osnovu razmatranja izoterma dvaju čistih gasova, može se izvući zaključak o uticaju adsorpcije na promenu koncentracije gasova u gasnoj smeši, jer na površini adsorbenta dolazi do uzajamnog istiskivanja komponentata, odnosno do preferentne adsorpcije. To je razlog da se frakciona adsorpcija i desorpcija primenjuju za razdvajanje i čišćenje gasova.

Difuzija. Prema Gremovom i Bunzenovom zakonu, laki molekuli gasa difunduju kroz porozne zidove brže od težih. Imajući u vidu ovu činjenicu, razvijen je efektivan metod odvajanja gasova, koji je našao primenu za razdvajanje izotopa. Utrošci energije za ovaj proces su veoma veliki, jer se proces izvodi u visokom vakuumu, a pošto se radi o velikim količinama gasa, potrebne su veoma jake vakum pumpe. Tako se, vrlo lako, može očistiti vodonik, ako mu se omogući difuzija kroz zagrejanu foliju od platine ili paladijuma. Ploča od paladijuma debljine 1 mm, omogućuje da se, kroz svaki kvadratni centimetar površine, propusti 42 mm^3 vodonika za jedan minut (na 240°C), a na višim temperaturama (1000°C) čak i do $400 \text{ mm}^3/\text{cm}^2 \text{ min}$.

9.2.2 Hemijske metode

Uklanjanje kiseonika (O_2). Klasičan metod uklanjanja kiseonika sastoji se u primeni metalnog bakra na temperaturi $400 - 500^\circ\text{C}$. Međutim, zbog srazmerno male stabilnosti oksida bakra, ovim postupkom može odstraniti kiseonik samo do 10 ppm. Štel je primenio bakar aktiviran na sledeći način: komadiće oksidovanog bakra dužine 0.5 - 1 cm i prečnika 0.2 mm podvrgao višestrukim brižljivim procesima redukcije u struji vodonika i oksidacije u struji vazduha. Kao rezultat ovakvog tretmana, materijal je dobio sunderastu strukturu, zahvaljujući osetnom porastu specifične površine. Radna temperatura pri čišćenju je bila 200°C , a 2 kg ovako pripremljene mase u stanju je da veze 175 litara kiseonika. Njegov sadržaj u gasu se može smanjiti na 1 ppm. Dobre

efekete daja kontaktna masa na bazi $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ prekrivenog slojem metalnog bakra. Takva kontaktna masa se priprema tako što se u zasićeni rastvor bakar-nitrata stavi $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ u obliku štapića ili kuglica prečnika 3 - 6 mm. Smeša se ostavi da odstoji jednu noć, a zatim se odlije višak rastvora i ostatak zagreva u struji vazduha sve dok se ne prekine izdvajanje crvenih para azotovih oksida. Redukcija kontaktne mase se vrši direktno u koloni, a izvodi se pomoću vodonika. Takva kontaktna masa ima dobre mehaničke osobine i može se primenjivati u kontaktnim kolonama, koje rade na povišenom pritisku. Ako u gasu ili gasnoj smeši, koja se podvrgava prečišćavanju ima i vodonika, istovremeno uklanjanje kiseonika i vodonika se postiže sa kontaktnom masom na bazi paladijuma. Ona omogućuje da se pri sobnoj temperaturi ukloni kiseonik do sadržaja 0.1 ppm. Gas koji treba očistiti, treba prethodno dobro osušiti, jer u protivčnom katalizator gubi svoju aktivnost. Sniženje aktivnosti se može objasniti time, što u porama katalizatora dolazi do kapilarne kondenzacije vode.

Kao i u prethodnom slučaju, po završetku čišćenja gasa, vrši se reaktivacija kontaktne mase - redukcijom katalizatora. Redukovani katalizator se ne sme dovoditi u kontakt sa vazduhom, jer bi vrlo brzo došlo do zatvaranja površinških pora. Prilikom zamene kontaktne mase, neophodno je prethodno dobro očistiti kolonu - propuštanjem čistog azota. Paladijumov katalizator je veoma osetljiv na jedinjenja sumpora, halogene, alkalije i pare ulja. Ako u gasu ima oko 1 Vol% kiseonika, onda temperaturu treba podići do 160°C.

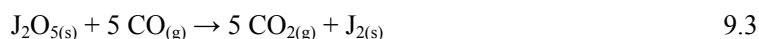
Uklanjanje vodonika (H_2) se može vršiti primenom oksida bakra na temperaturi od oko 270°C. Primenom metalnog paladijuma, moguće je odstraniti veće količine vodonika od drugih gasova. Kroz zagrejane zidove cevi od paladijuma, prolazi samo vodonik dok ostali gasovi nemaju ovu osobinu. Vrlo velika adsorpcija vodonika na normalnoj temperaturi na paladijumovom sunderu, koji se dobija zagrevanjem $\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$. Količina vodonika koji se adsorbuje na sunderu, proporcionalna je kvadratnom korenu ravnotežnog pritiska (Bio - Savartov zakon). Ako u gasu za čišćenje već ima kiseonika, ili njega možemo dodati u stehiometrijskon odnosu (prema vodoniku), onda čišćenje treba izvoditi na sobnoj temperaturi, a na katalizatoru od paladijuma. Neki autori su predložili postupak odvajanja vodonika od helijuma (Dokupil, Takonis i Vansink). Gas se najpre pomeša sa kiseonikom, a zatim se propušta iznad platinske ili nikel-hromne cevi, zagrejane do belog usijanja (750°C).

Uklanjanje azota (N_2). Uklanjanje azota je posebno važno, kada su u pitanju plemeniti gasovi. Primenuju se alkalni i zemnoalkalni metali, zagrejani do visoke temperature. Litijum geteruje azot već pri sobnoj temperaturi, mada sa malom brzinom. G. Gnauk je predložio da se azot iz inertnih gasova odstranjuje interakcijom gasova sa litijumom, koji je aktivan kalijumom. Optimalna temperatura procesa je 130°C. Litijum je vrlo agresivan metal -

nagriza kvarc i staklo, pa je za njegovu upotrebu neophodno koristiti čelične sudove. U literaturi se mogu naći postupci uklanjanja azota pomoću kalcijuma, koji na 450°C energično reaguje sa azotom, obrazujući nitride. Nađeno je, takođe, da brzina ovog procesa znatno raste, ako se kalcijum aktivira natrijumom. Brzina reakcije iznosi 15 cm³ N₂/cm²min. Postoji engleski patent, koji se zasniva na čišćenju inertnih gasova od azota, putem barbotiranja gasa kroz rastop magnezijuma. Barbotaža obezbeđuje intiman kontakt gasa sa parama magnezijuma. Harington i Svek su ispitivali 15 različitih metala i legura, između kojih barijum, kalcijum, magnezijum, torijum i cirkonijum. Najbolje rezultate su dobili sa barijumom i legurom kalcijuma i magnezijuma (90:10) na temperaturama 300 – 500°C. Melet je opisao postupak čišćenja argona pomoću titana, zagrejanog do 850°C. Jedan gram titana u stanju je da veže 30 – 40 cm³ azota, a posle toga brzina reakcije naglo opada. Gnauk je koristio titanov prašak nanet na finu mrežu od volframa. Bilo koji od ovih postupaka potpuno uklanja azot, kada se gas povratno propušta iznad zagrejanog metala. Veoma pogodan metod, razradili su Videman i Brojer. Oni su predložili sinterovanje metalnih strugotina sa legurom, koja se sastoji od 20% keramike (sa sadržajem 28% aluminijuma) i 80% torijuma. Takav materijal uklanja tragove azota na 500°C. Jedan gram legure geteruje 1 cm³ azota. Glavna prednost postupka Videmana i Brojera, sastoji se u tome što je moguća regeneracija adsorbenta pri zagrevanju u vakumu do 1000°C. Tragovi azota se uklanjanju propuštanjem polaznog gasa kroz električno naelektrisanje, pobuđeno između elektroda od alkalnih ili zemnoalkalnih metala. Tako je Born još 1922. godine upotrebljavao kalcijumove elektrode pri pritisku od 15 mm Hg. Ako je trebalo očistiti veće količine gasa, onda treba obezbediti cirkulaciju kroz zonu razelektrisanja na 160 mm Hg. Vajcel je 1938. godine razradio metod uklanjanja azota u niskotemperaturnoj (tinjavoju) plazmi, koja je ostvarena između elektroda od magnezijuma (napon 380 V naizmjenične ili jednosmerne struje).

Uklanjanje ugljendioksida (CO₂). Ako je količina ugljendioksida velika, onda su za uklanjanje pogodni vlažni kalijumhidroksid ili natrijumhidroksid (sa suvim alkalijama nema reakcije). Od tragova primesa gas je lakše očistiti propuštanjem kroz sloj natrijum karbonata ili sloj azbesta, prekriven natrijumhidroksidom.

Uklanjanje ugljenmonoksida (CO). Ugljenmonoksid se najlakše uklanja pomoću pentoksida joda:



Na 160 – 170°C, reakcija protiče veoma brzo, a razdvajanje obrazovanog CO₂ i J₂ ne predstavlja velike teškoće. Rastvor hlorida bakra(I) predstavlja dobar geter za ugljenmonoksid. Najbolje čišćenje obezbeđuje smeša 200 g

CuCl, 250 g NH₄Cl i 700 g vode. Na 300°C oksid bakra oksidiše ugljenmonoksid do ugljendioksida.

Uklanjanje vodene pare (H₂O). Vršiti se primenom higroskopskih supstanci, koje se nazivaju hemijski geteri vode.

Tabela 9.1 Efektivnost različitih hemijskih getera za vodenu paru

Vrsta getera	Zaostali sadržaj vode u mg dm ⁻³	Napon pare p _{H₂O} , mm Hg
ZnCl ₂	0.8	6
CaCl ₂	0.2	1.5
CaO	0.2	1.5
H ₂ SO ₄	0.003	2.2·10 ⁻²
KOH	0.002	1.5·10 ⁻²
Mg(ClO ₄) ₂	0.002	1.5·10 ⁻²
P ₂ O ₅	2·10 ⁻⁵	1.5·10 ⁻⁴

Kalcijumhlorid pri sjedinjavanju sa vodom obrazuje hidrate sa sadržajem 1, 2, 4 i 6 molekula vode. Brzina interakcije je veoma velika i kalcijumhlorid se rastapa. Nije pogodan za sušenje amonijaka, amina, fluorovodonika, bromovodonika, jodovodonika, broma, hlorovodonika, hlora i sumpordioksida. Sulfatna kiselina u koncentrovanom stanju predstavlja odličan sušilac za hlorovodonik, hlor, brom, ugljenmonoksid, azotmonoksid, sumpordioksid i metan. Nju nije moguće primeniti za uklanjanje vode iz amonijaka, bromovodonika, jodovodonika, sumporvodonika, fosfina, arsina, cijanovodonika i azotdioksida. Magnezijum-perhlorat stvara hidrate sa 2, 3 i 6 molekula vode. Za uklanjanje vodene pare primenjuje se bezvodni ili sa dva molekula vode. Bezvodna so se priprema u vakuumu, zagrevanjem do 250°C. Regeneracija pri takvim uslovima daje magnezijumperhlorat sa dva molekula vezane vode. Fosforpentroksid je pogodan je za sušenje kiseonika, azota, vodonika inertnih gasova metana ugljenmonoksida i ugljendioksida, azotsuboksida, azotmonoksida i azotdioksida, fosfina, acetilena i arsina. Treba imati u vidu da je za potpuno uklanjanje vode potrebno imati P₂O₅ visoke čistoće. Čišćenje P₂O₅ se vrši sublimacijom u struji kiseonika. Ne preporučuje se primena P₂O₅ u vidu finog praška, jer slabo propušta gas.

Uklanjanje ugljovodonika. Za uklanjanje ugljovodonika iz gasova obično se koriste metalni oksidi zagrejani do temperature iznad 600°C. Pogodni su kontaktni materijali na bazi smeše oksida bakra i nikla. Ako gas ima i

kiseonika, onda se koriste katalizatori od plemenitih metala. U prisustvu kiseonika, paladijum oksidiše CH na 450°C. Nezasićeni ugljovodonici geteruju se bromnom vodom ili pušljivom H₂SO₄, koja takođe vezuje benzen i toluen.

Sumporvodoničnik. Veće količine gasa se uklanjaju barbotiranjem kroz 33%-tni rastvor natrijum-hidroksida. Ako sumporvodonika ima u tragovima u gasu, onda se za njegovo uklanjanje preporučuje rastvor olovoacetata ili kadmijumacetata.

Ozon se najefikasnije može ukloniti pomoću metalne žive, mangandioksida ili zagrevanjem gasa do 300°C.

Amonijak se geteruje razblaženom sulfatnom kiselinom, ili kontaktnom masom koja sadrži bakar-oksidi.

Fosfin i **arsin** se odvajaju pomoću rastvora bakarsulfata, kalijumpermanganata, natrijumhipohlorita ili rastvora živinih hlorida u HCl.

Halogenidi se najlakše uklanjaju živom koja se zagreva do ključanja ili raspršava u vakuumu na većoj površini. Hlor se može ukloniti pomoću razblaženog rastvora natrijum hidroksida ili natrijumkarbonata.

Fluorovodoničnik se geteruje pomoću natrijumfluorida.

Principi kristalizacionih procesa u hemijskoj industriji **10**

10.1 Predstave o masovnoj kristalizaciji

Kristalizacija spada u najrasprostranjenije procese u hemijskoj tehnologiji. Sa kristalizacionim procesima je u vezi dobijanje veštačkih đubriva, sode, kaučuka, gume, plastičnih masa, hemijskih reaktiva itd. Uloga kristalizacije nije ograničena samo na dobijanje kristalnih materija, već je ona neophodni deo mnogih tehnoloških procesa. Na primer, ekstrakciona fosforna kiselina je rastvor a ne kristalna materija, ali je tehnologija njenog dobijanja određena kristalizacionim procesom obrazovanja kalcijumsulfata. Od brzine kristalizacije ove soli, od sadržaja u njoj konstitucione - kristalne vode, dimenzija i forme kristala zavisi efektivnost tehnološkog procesa dobijanja fosforne kiseline.

Iz navedenog primera, jasno se vidi da je hemijska tehnologija u uskoj vezi sa procesima stvaranja i rasta kristala. Kristalizacioni procesi su odlučujući u stadijumu odvajanja pojedinih faza, u postupcima čišćenja gotovog produkta, formiranja fizičko-hemijskih karakteristika, procesima granuliranja, sušenja u kipećem sloju i drugim procesima. Sve ovo daje osnov da se tvrdi da je uloga tkz. masovne kristalizacije u hemijskoj tehnologiji višestruko velika.

Sam termin "masovna kristalizacija" nije slučajna, već je njegovo uvodjenje u vezi sa takvim (masovnim) osobinama, koji ima proces obrazovanja taloga u industrijskim uslovima. Kao što je poznato, ovi uslovi se odnose na obrazovanje velikog broja centara kristalizacije, rast kristala u uslovima konkurencije, sudara i složenih koncentracionih i temperaturnih polja.

Osnovne karakteristike masovne kristalizacije, predodređene su uslovima njenog proticanja, a ti isti uslovi zavise od karakterističnih osobnosti pojedinih hemijskih tehnologija. Inače, istovremeno obrazovanje klica i rast velikog broja kristala, pokorava se opštim zakonima faznih preobražaja. Dakle, u odnosu na to, masovna kristalizacija se ne razlikuje od rasta monokristala. Medjutim, masovna kristalizacija ima neke osobnosti, koje se svode na sledeće:

1. Obrazovanje faza pri masovnoj kristalizaciji teče u širokom intervalu temperature i presićenja rastvora a uz to u veoma složenim hidrodinamičkim uslovima.

2. Obrazovanje klica i kinetika taloženja imaju znatno veći značaj, nego pri rastu monokristala.
3. Za masovnu kristalizaciju je karakteristična pojava prekrystalizacije taloga, agregacija kristala, podvajanje čestica, sležljivost i niz drugih.
4. Kada je reč o kristalizaciji rastopa, poseban značaj dobija pojam o slobodnoj - još neiskristalisanom zapremini.

U kinetici taloženja, u većoj ili manjoj meri, uzimaju učešće procesi razmene toplote i mase. Osnovne karakteristike procesa kristalizacije - Kristalizacija, kao proces, sastoji se iz niza stadijuma obrazovanja presićenog rastvora ili podhladjenja rastopa, pojave klica nove faze, rasta kristala i prekrystalizacije. Oni mogu slediti jedan drugog, bilo proticati istovremeno, ili mešajući se jedan sa drugim.

U celini, kinetika kristalizacije može biti okarakterisana sledećim osnovnim parametrima:

- stepen presićenja ili podhladjenja,
- brzina stvaranja klica,
- brzina rasta kristala.

Osim toga, pri opisivanju procesa kristalizacije uzima se, na primer, period indukcije, poluvreme preobražaja, maksimalna brzina kristalizacije itd.

Presićenje ili podhladjenje, predstavlja pokretačku silu procesa kristalizacije. Presićenim rastvorima se nazivaju rastvori, čija koncentracija nadmašuje ravnotežnu koncentraciju (rastvorljivost). Podhladjenim rastopima se nazivaju rastopi, koji imaju temperaturu ispod temperature topljenja. Otuda potiču predstave o stepenu presićenja ili podhladjenja.

Za karakterizaciju stepena presićenja koriste se tri veličine:

- apsolutno presićenje (Δc),
- relativno presićenje (δ) i
- koeficijent presićenja (ζ).

One su, respektivno, definisane sledećim izrazima:

$$\Delta c = c - c^*$$

10.1

$$\delta = (c - c^*) / c^* \quad 10.2$$

$$\zeta = c / c^*$$

gde je: c^* - ravnotežna koncentracija, c - koncentracija.

Stepen podhladjenja se obično ocenjuje jednom veličinom - apsolutnim podhladjenjem $\Delta T = T_{\text{topljenja}} - T$.

Pod brzinom kristalizacije podrazumeva se promena koncentracije po jedinici vremena $m^* = \Delta c / \Delta t$; bilo količina kristalne faze, obrazovane u jedinici vremena i jedinici zapremine.

$$m^* = \Delta m / (\Delta t \cdot \Delta V) \quad 10.3$$

Brzina obrazovanja klica, odnosno centara kristalizacije, koji se stvaraju u jedinici vremena, definisana je izrazom:

$$N^* = \Delta N / \Delta t \quad 10.4$$

Brzina rasta bilo kojeg kristala se opisuje ukupnom linearnom brzinom rasta određenih kristalnih pljosni. Pod linearnom brzinom rasta (L^*) podrazumeva se premeštanje ravni u prostoru paralelno samoj sebi, koje se vrši u jedinici vremena, tj:

$$L^* = \Delta L / \Delta t \quad 10.5$$

Brzina kristalizacije u sistemu je određena odnosom brzina obrazovanja klica (N) - broja centara kristalizacije i brzinom njihovog rasta (L^*) kao:

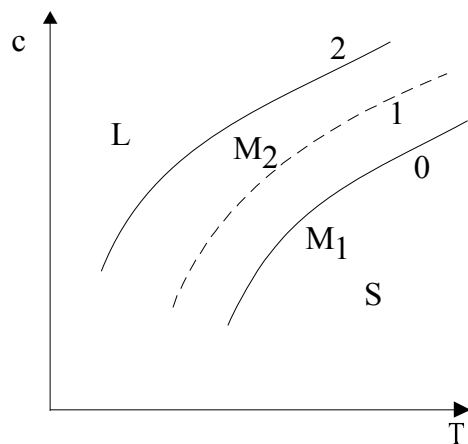
$$m^* = f(N/L^*) \quad 10.6$$

Od odnosa N/L^* , dakle, zavisi brzina masovne kristalizacije i veličina dobijenih kristalića. Naprimer, ako je veliki broj centara kristalizacije N , a mala njihova brzina rasta L^* , onda se dobija veliki broj sitnih kristala. U drugom, krajnjem slučaju, ako, na primer, imamo samo jedan centar kristalizacije, dobijamo glomazni monokristal. Pravilnim izborom broja odnosa N/L^* , može se dobiti solidan broj kristala sa optimalnom brzinom rasta. Ovaj princip važi, kako za kristalizaciju iz rastvora, tako i za kristalizaciju iz gasne faze i u rastopima.

Kristalizacija, kao proces, može da teče pod kinetičkom, difuziono-kinetičkom i difuzionom kontrolom. Kinetičku kontrolu imamo u slučaju kada

brzina interakcije molekula sa površinom kristala, tj. prelaz supstance iz tečne u čvrstu fazu, određuje brzinu procesa kristalizacije. U drugom slučaju, brzina interakcije i difuzija ograničavaju sumarnu brzinu procesa, a u trećem slučaju brzina procesa kristalizacije je limitirana samo difuzijom.

Kod kristalizacije iz rastvora, razlikujemo stabilnu, metastabilnu i labilnu oblast. Stabilnom stanju odgovara koncentracija koja je jednaka ravnotežnoj ili je manja od nje. Metastabilno stanje se, pak, deli na dve oblasti - zone. Prva leži između ravnotežne koncentracije i koncentracije ispod koje je nemoguće homogeno obrazovanje klica (kriva 1 na slici 10.1).



Slika 10.1 Dijagram stanja rastvora. S - stabilna oblast, M_1 i M_2 - prva i druga metastabilna oblast, L - labilna oblast; 0 - kriva rastvorljivosti; 1 i 2 - krive koje odgovaraju prvoj i drugoj granici nestabilnosti

Druga zona je raspoređena između kriva 2 i 1 i odgovara koncentracijama pri kojima je moguće spontano obrazovanje klica, ali do toga dolazi tek kroz neko intermedijarno - indukciono vreme.

Na kraju, labilno stanje L se karakteriše time da kristalizacija u njemu ne nastupa odjednom. U zavisnosti od toga pri kojim presićenjima počinje kristalizacija, javljaju se ove ili one osobine i pojave. Na primer, za labilnu oblast je karakteristično homogeno stvaranje klica (jer tom stanju odgovara koncentracija koja je veća od rastvorljivosti i odnosi se na krivu 2 na slici 10.1), uz pojavu dendrita. Naprotiv, u metastabilnoj oblasti, naročito u oblasti M_1 , pri vrlo niskim presićenjima, kristalizacija je moguća pri uvođenju stranih klica.

Pri vrlo niskim presićenjima i u zasićenom rastvoru, dolazi do prekrizacije taloga. Ona dovodi do nestajanja sitnih, a na račun njih

povećanje krupnih čestica (male kristale "gutaju" veliki kristali). U hemijskoj tehnologiji, sa prekristalizacijom se susrećemo kod proizvodnje fosfornih đubriva, pri "dozrevanju" superfosfata.

Kristalni produkt - talog, karakterišu srednje dimenzije čestica i granulometrijski sastav. Ovi pokazatelji zavise od uslova obrazovanja čvrste faze i forme kristala - morfologije taloga.

Kristalizacija u industrijskim uslovima, po pravilu, protiče u višekomponentnim sistemima - sa primesama. Usled toga deo primesa prelazi u čvrstu fazu zajedno sa glavnim proizvodom. Mehanizam zahvata i sadržaj primesa u kristalu, zavisi od uslova kristalizacije. Često se, po granulometrijskom sastavu i čistoći produkta, mogu izvući zaključci o kinetici kristalizacije.

10.2 Presićeni rastvori

Postupci dobijanja presićenih rastvora - U principu, postupci dobijanja presićenih rastvora mogu se klasifikovati po različitim parametrima. Putevi stvaranja presićenih rastvora se dele na izotermske i politermske. Izotermiski postupci su u vezi sa uklanjanjem rastvarača, salinacijom ili hemijskom interakcijom. Prostiji metod je uparavanjem rastvarača. U takvim uslovima, prirodno, temperatura se može održavati konstantnom. Isparavanje rastvarača se može izvoditi pomoću vakuum sistema. Odgovarajući uređaji se primenjuju kod nekih tipova kristalizatora.

Obrazovanje presićenih rastvora salinacijom je u vezi sa promenom rastvorljivosti kristalizujuće materije pod dejstvom nekog jedinjenja uvedenog u sistem. S tim jedinjenjem može biti mešiv rastvarač. Na primer, stavljanjem u vodeni rastvor etilalkohola, izaziva kristalizaciju rastvorenih soli, jer je rastvorljivost soli u smeši rastvora znatno niža. Kao salinatori, mogu biti iskorišćene i druge materije, koje pri rastvaranju vezuju uz sebe deo rastvarača. Takav je, na primer, rastvor amonijumsulfata u odnosu na amonijumtitanilsulfat.

Dobijanje presićenih rastvora bilo kakvim hemijskim reakcijama, svodi se na to da je rezultat interakcije dvaju ili nekoliko poredljivo dobro rastvornih jedinjenja, slabo rastvorno jedinjenje. Koncentracija polaznih reaktanata se bira tako da je sadržaj kristalizujuće materije u tečnoj fazi veći od ravnotežnog, pa je rastvor presićen tim jedinjenjem. Tako se dobijaju presićeni rastvori mnogih slaborastvornih jedinjenja, na primer barijum-sulfat, kalcijum-sulfat i stroncijum-sulfat.

Ovaj postupak ima nekoliko karakteristika. Jedna od tih je da kristalizacija, u većini slučajeva, ne teče iz dvokomponentnih rastvora, već na bazičnom rastvoru drugih materija. Tako se barijum-sulfat dobija interakcijom rastvora barijum-hlorida i natrijum-sulfata, pa osim kristalizujuće soli u rastvoru se pojavljuje još natrijum-hlorid. Pojava bazičnog rastvora, s jedne strane dovodi do zagadjenja dobijenog jedinjenja, a s druge strane, u izvesnom stepenu utiče na njegovu rastvorljivost.

Politermski postupci dobijanja presićenih rastvora se zasnivaju na zavisnosti rastvorljivosti od temperature. Hladjenje rastvora, postepeno dovodi do toga da je sadržaj supstance u rastvoru sve bliži ravnotežnoj rastvorljivosti. Na taj način se stvara presićenje.

Politermski postupak se primenjuje za jedinjenja sa znatnim temperaturnim koeficijentom -rastvorljivosti. Različite varijante ovog postupka su u vezi sa različitim režimima hladjenja. Brzina hladjenja je predodređena brzinom stvaranja presićenja:

$$\zeta^* = k_1(-T^*) \quad 10.7$$

gde je: ζ^* - brzina stvaranja presićenja, $k_1 = dc^*/dT$ - temperaturni koeficijent rastvorljivosti, T^* - brzina hladjenja dT/dt .

Brzina stvaranja presićenja je važan parametar, kako za politermski, tako za izotermni postupak. Od ove brzine zavisi polazna koncentracija tečne faze, pri kojoj počinje obrazovanje klica. Stabilnost presićenih rastvora - Presićeni rastvori i podhladjeni rastopi se mogu naći u neravnotežnim uslovima, ali za neko vreme. U tom periodu nema pojave nove faze. Sistem, u krajnjem slučaju, ostaje homogen. Vreme, u toku kojeg se sistem nalazi u metastabilnom stanju, zavisi od stabilnosti rastvora ili rastopa. Sposobnost za obrazovanje stabilnih presićenih rastvora zavisi, pre svega, od njihovog hemijskog sastava. Uopšteno rečeno, sklonost ka presićenim rastvorima imaju jedinjenja složenog sastava, sa velikom molekulskom masom. Stabilne presićene rastvore, lako obrazuju supstance koje u čvrstom stanju sadrže kristalizacionu vodu: bakarnitrat, stroncijumnitrat, natrijumtiosulfat, natrijumkarbonat itd. Međutim, struktura materije ne određuje stabilnost presićenih rastvora.

Takodje, u većem stepenu je izražena sklonost ka obrazovanju presićenih rastvora kod materija koje imaju malu rastvorljivost. Tako, dugo ostaju bez promene metastabilni rastvori kalcijumkarbonata, kalcijumsulfata i nekih drugih materija.

Stepen stabilnosti sistema u metastabilnom stanju zavisi od širine metastabilne zone i vremena boravka u metastabilnom stanju. Širina

metastabilne zone predstavlja razliku između granične koncentracije, iznad koje počinje spontana kristalizacija, i ravnotežne koncentracije, tj. rastvorljivosti.

Širina metastabilne zone se menja sa promenom temperature. Za rastvor cezijumnitrata, ona je maksimalna na 25°C a za natrijum tetraborat to je temperatura od 40°C. Inače, uticaj temperature je složen i nije samo neposredan. Od temperature zavisi viskozitet, energija kretanja aiona, brzina obrazovanja klica itd. Povećanje viskoziteta, omogućuje povećanje stabilnosti presićenih rastvora. Sa porastom temperature viskozitet opada, pa je manja stabilnost.

Vreme nalaženja rastvora u metastabilnom stanju zavisi od temperature. Pri istom koeficijentu presićenja, interval indukcionog perioda se skraćuje sa porastom temperature, pa rastvor postaje manje stabilan. Tako, ako je stepen presićenja $\zeta = 1.3$, onda vreme nalaženja rastvora barijumnitrata u metastabilnom stanju na temperaturama 0.8, 25 i 40°C iznosi, kako sledi; 90, 23 i 5 minuta. Međutim, govoreći o uticaju temperature, nužno je uzeti u obzir da jedan isti koeficijent presićenja, pri različitim temperaturama, odgovara različitim položajima rastvora u metastabilnoj oblasti.

Mešanje presićenog rastvora, po pravilu, snižuje njegovu stabilnost. Međutim, uticaj mešanja, u različitim uslovima, nije isti. Uticaj se smanjuje sa porastom temperature i sa smanjenjem stepena presićenja rastvora. Karakter uticaja mešanja se dovodi u vezu sa ubrzanjem difuzije, koja ima bitnu ulogu u kinetici kristalizacije. Neki autori uticaj mešanja dovode u vezu sa povećanjem koncentracije čvrstih čestica u zapremini tečne faze. Normalno je očekivati da njih skoro uvek ima u vidu nerastvornih čestica. Kada je rastvor u stanju mirovanja, čestice sedimentiraju na dno suda - kristalizatora i, prirodno, u manjem stepenu utiču na brzinu obrazovanja klica. Pri mešanju, ove čestice se raspoređuju po zapremini rastvora i tako utiču na stabilnost presićenih rastvora.

Mehanizam uticaja čestica čvrste faze na stabilnost presićenih rastvora je višestruk i različit. Ako je reč o kristaliciima samog jedinjenja koje se želi dobiti, onda se njihovo dejstvo svodi na iniciranje pojave novih klica i ubrzanje faznog preobražaja na račun njihovog rasta. Uticaj izomorfnihih primesa, skoro je analogan uticaju kristaliciha rastvora koga treba kristalisati. Ovde važnu ulogu ima bliskog kristalne strukture. Na kraju, dejstvo neizomorfnihih i nerastvonihih primesa, objašnjava se mogućnošću kristalizacije na njihovoj površini, predpostavljajući da je energija obrazovanja centra kristalizacije na površini mala.

Govoreći o nerastvornim primesama, ne treba izgubiti iz vida istinu da njihov uticaj na stabilnost presićenih rastvora zavisi od koncentracije čvrste faze u sistemu, dimenzija čestica i stanja površine tih sitnih kristaliciha. Uticaj rastvornih primesa može biti različit. One mogu stabilizovati ili umanjiti

stabilnost presićenog rastvora. Mehanizam njihovog dejstva se svodi na promeni rastvorljivosti glavne supstance i promeni pravog presićenja rastvora, u najprostijem slučaju. Moguć je, takodje, katalitički uticaj primesa na proces obrazovanja klica.

Granično presićenje i priroda presićenih rastvora - Treba razlikovati dve granične karakteristike metastabilnih sistema. Jedna se odnosi na granicu prelaza presićenih rastvora u stanje, pri kojem se isključuje spontano stvaranje klica. Ova granica se zove prvo granično presićenje, ili prva granica metastabilnosti. Druga karakteristika se odnosi na granicu prelaza sistema u labilno stanje, tj. na spontanu kristalizaciju (drugo granično presićenje ili druga granica metastabilnosti).

Kao što se može zaključiti, ove dve veličine se principijelno razlikuju. Prvo granično presićenje može biti određeno sledećim postupcima. Jedan od njih se svodi na iznalaženju koncentracije rastvora, ispod koje sistem ostaje dugo u metastabilnom stanju. U tu svrhu se priprema serija presićenih rastvora i u izotermnim uslovima nalazi zavisnost indukcionog vremena $t_{(ind)} = f(c_0/c^*)$, koristeći grafički nacrtanu i ekstrapolisiranu krivu u oblasti $t_{(ind)} \rightarrow \infty$, nalazi se koeficijent presićenja.

Drugi, veoma rasprostranjeni metod, bazira na primeni poznate Folmerove jednačine za brzinu obrazovanja klica. Po ovom postupku, eksperimentalno se nalazi brzina obrazovanja klica (N^*) za različita presićenja (ζ). Zatim se nacrtaju grafik $\ln N^* = f(\ln \zeta)$ i određuje vrednost presićenja za $N^* = 1$. Pri nižim presićenjima $N^* = 0$. Nadjena vrednost presićenja jeste granična. Ovde jedino odsustvuje faktor vremena. Postoje i druge metode za određivanje graničnih presićenja, koje se razlikuju u širem smislu, zavisno od konkretnog slučaja. Na primer, prvo granično presićenje po Sinovicu se može odrediti kao funkcija molekulske mase i rastvorljivosti:

$$\Delta c_{lim} = k \cdot M \cdot c^* \quad 10.8$$

Za izračunavanje konstante (k) postoje dve zavisnosti, koje odgovaraju različitim vrednostima koeficijenta $a = c^*/(T \cdot c^*)$:

$$\text{- kada je } a \leq 0.008; k = 0.181 \cdot 10^{-3} \exp(-0.006) \cdot T \quad 10.9$$

$$\text{- kada je } a > 0.008; k = 0.855 \cdot 10^{-3} \exp(-0.0163) \cdot T \quad 10.10$$

Pri izračunavanju: c^* je izraženo u g na 100 g H_2O , temperatura u $^{\circ}C$. Na primer, za rastvor $NaNO_3$, $c^* = 87.6$, a $\Delta c_{lim} = 5.61$. Treba napomenuti, da slično graničnom presićenju kod rastvora, kod rastopa figuriše granično podhladjenje.

Po svojoj srosobnosti za obrazovanje presićenih rastvora, hemijska jedinjenja se mogu podd.iti na nekoliko grupa. Neorganska jedinjenja se dele na dve grupe. U prvu grupu spadaju jedinjenja koja kristališu bez kristalizacione vode, a u drugu - kristalohidrati. Analiza literaturnih rezultata pokazuje da relativna granična presićenja niza soli, odgovara prvoj granici netastabilnosti, a nalazi se u nekoj vezi sa rastvorljivošću, izraženoj u g na 100 g H₂O.

O prirodi presićenih rastvora, izrečena su različita mišljenja. Ta priroda je u vezi, kako sa faznim sastavom, tako i sa strukturom. Relativno je pitanje faznog sastava, kada je u pitanju homogeni ili heterogeni sistem. Strogo govoreći, nije moguće dobiti idealan homogeni sistem, jer se rastvor nalazi u dodiru sa zidovima suda, čije čvrste čestice mogu preći u zapreminu rastvora. Drugo, nema nikakvog. osnova da se tvrdi da u presićenom rastvoru nema čvrstih čestica kristalizujuće materije. Prema tome, presićeni rastvori se samo uslovno mogu smatrati kao homogeni.

Presićeni rastvori se principijelno ne razlikuju od nezasićenih, jer prostim hladjenjem nezasićenih rastvora nastaju zasićeni.

10.3 Rast kristala u uslovima masovne kristalizacije

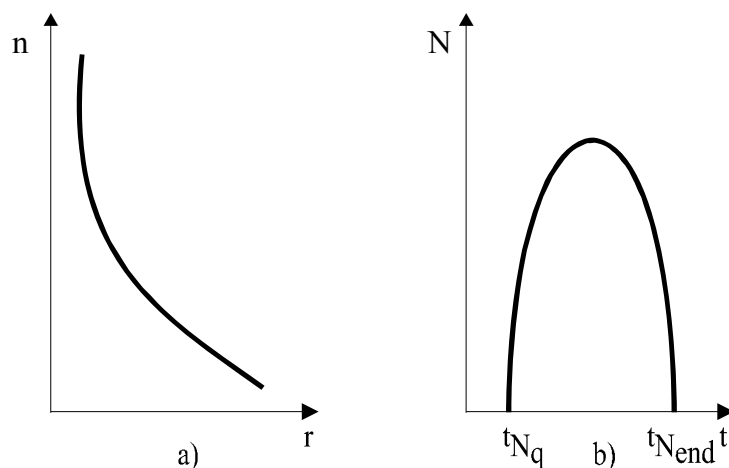
Brzina obrazovanja klica - Brzina obrazovanja klica je jedna od osnovnih karakteristika procesa stvaranja nove faze. Klica nove faze je sitna čestica, koja je sposobna za dalji rast.

U datom slučaju radi se o veoma sitnim kristalićima. Kada je u pitanju presićeni rastvor soli, klice čine one čestice koje se nalaze u ravnoteži sa presićenim rastvorom. Nova faza se obrazuje putem ukрупnjavanja izvesnih asocijata atoma ili molekula.

Asocijati su jonske ili molekulske nakupine, koje se sastoje iz različitog broja čestica (do 100 čestica). Mali asocijati se mogu naći i u nezasićenom rastvoru, kao rezultat fluktracije. Pri prelazu rastvora iz stabilnog stanja u nestabilno, asocijati postepeno povećavaju dimenzije, obrazujući, konačno, česticu nove faze. Sve dok asocijati ne obrazuju čestice nove faze, sistem se razmatra kao homogen. Samo asocijati sa većim dimenzijama, sposobni su da obrazuju klicu nove faze. Kriva raspodele po dimenzijama zavisi od vremena nalaženja rastvora u presićenom stanju. Prema tome, pojava klica ne proističe odjednom. Pri bilo kojem početnom presićenju rastvora, potrebno je neko vreme za njihovo obrazovanje. U početku, u klicu se transformišu najkрупniji asocijati, zatim nešto sitniji, u saglasnosti sa njihovim postepenim rastom, dok

ne postignu određeni kritični radijus - dimenzije. Prema tome, kriva $N^* = f(t)$ ima karakter kao na slici 10.2.

U početku je $N^* = 0$, a potom brzina obrazovanja klica postepeno raste, dostigavši maksimum i opet teži nuli. Oblik ove krive je predodređen raspodelom asocijata po dimenzijama i stepenom presićenja rastvora.



Slici 10.2 Zavisnost brzine obrazovanja klica od vremena

Brzina obrazovanja klica zavisi od presićenja, temperature, primesa i drugih faktora. Razlikujemo homogeno i heterogeno obrazovanje klica. Prethodna razmatranja se odnose na homogeno stvaranje klica, koje retko egzistira. U praksi, najčešće, imamo heterogene sisteme i uticaj površine čvrstih tela na proces obrazovanja klica. Po pravilu, prisustvo primesa čvrste faze ubrzava pojavu klica. Pri tome, stepen uticaja je veći što je, po svojoj prirodi, struktura kristalne rešetke bliža kristalnoj strukturi kristalizirajuće supstance. Dakle, najefektivnije su primese čestica kristalizujuće materije.

Uticaj primesa se može podeliti u dve grupe. Jedna od njih je u fazi sa mehanizmom uticaja nerastvornih ili ne rastvorenih primesa na obrazovanje klica. Drugi se odnosi na to pri kakvim uslovima uticaj čvrste faze postaje dominirajući. Drugim rečima, neophodno je objasniti kako se obrazuju klice po heterogenom mehanizmu.

Uticaj površine čvrste faze može biti uslovljen raznim uzrocima. Ako se primesa razlikuje mnogo po strukturi od kristalizujuće supstance, njen uticaj na obrazovanje klica se može objasniti prethodnom adsorpcijom kristalizujuće supstance iz rastvora, a naredno obrazovanje klice u adsorpcionom sloju.

Kristalizujuća materija nikada nije potpuno čista, tako da već u fazi pripreme presičenih rastvora dolazi do oslobađanja "aktivnih" primesa koji su gotovi centri kristalizacije. Te primese se nalaze u porama i mikropukotinama kristala soli, ili, pak, na zidovima kristalizatora (suda u kome se odvija proces kristalizacije).

Obrazovanje centara kristalizacije može biti u vezi sa prisustvom na površini primesa aktivnih centara kristalizacije. U tom slučaju, brzina faznog preobražaja zavisi od koncentracije aktivnih centara, tako da svaka grupa centara ima svoje granično presičenje, ispod kojeg se na datom aktivnom centru ne obrazuje klica. Aktivni centri se mogu pojavljivati i iščezavati. Konačno, brzina stvaranja centara kristalizacije (N^*) je određena brojem aktivnih centara i njihovom distribucijom po aktivnosti. Predstava o aktivnim centrima kod heterogenog obrazovanja klica je analogna predstavi o egzistenciji asocijata kod homogenog obrazovanja klica.

Ako obrazovanje klica, u celini, ide po heterogenom mehanizmu onda između brzine obrazovanja klica i presičenja nema oštre zavisnosti. To je ujedno jedan od kriterijuma, po kome možemo suditi o mehanizmu obrazovanja klica - homogenom ili heterogenom. Homogeni mehanizam obrazovanja klica jako zavisi od stepena presičenja, dok heterogeni zavisi od koncentracije aktivnih primesnih centara - modifikatora kristalizacije. Kao drugi kriterijum služi odnos presičenja rastvora i termičke obrade. Ako, na primer, predgrevanje bitno utiče na obrazovanje klica, to znači da dominirajuću ulogu imaju primese čvrste faze, odnosno u pitanju je heterogeni mehanizam obrazovanja klica.

Obrazovanje klica u prisustvu kristala čvrste faze primesa, naziva se sekundarno obrazovanje klica, za razliku od primarnog, kada se klice formiraju na asocijatima. Bitno je to da se sekundarna kristalizacija može ostvariti pri manjim presičenjima.

Mehanizam rasta kristala - Rast kristala u uslovima masovne kristalizacije u suštini se ne razlikuje od rasta monokristala. Prema tome, zaključci izvedeni pri izučavanju zakonitosti rasta monokristala, mogu biti iskorišćeni pri razmatranju procesa obrazovanja i rasta kristala u uslovima masovne kristalizacije. Međutim, kolektivni rast kristala ima neke svoje osobenosti:

1. Kolektivni rast kristala se odvija u širokom intervalu presičenja. Pri kristalizaciji iz rastvora, koeficijent presičenja može da iznosi 10^3 - 10^4 , dok pri obrazovanju kristala iz porne faze koeficijent presičenja može biti još veći. Pošto se linearna brzina rasta pljosni - kristala povećava sa povećanjem stepena presičenja, kristali mogu da rastu veoma brzo u uslovima masovne kristalizacije. Brzi rast je praćen sa nizom specifičnosti. Tu spadaju, na primer, obrazovanje

manje sredjenih kristalnih struktura - dendritičnih kristala, povećanje koncentracije primesa u iskristalisanom materiji itd.

2. Istovremeni rast velikog broja kristala, u periodičnom procesu, dovodi do obrazovanja sitnih čestica. U kontinuiranom procesu kristalizacije, pak, rastu kristali osrednje veličine. Razmatrane pojave su u vezi sa raspodelom kristalizirajuće materije između velikog broja centara kristalizacije. Vredi naglasiti, da između rastućih kristala postoji konkurencija, naravno samo u izvesnoj meri.
3. Istovremeni rast grupe čestica se može odvijati njihovim međusobnim sudarom. U zavisnosti od sile mehaničkog udara, sudar može izazvati obrazovanje defekata na površini rastućeg kristala, ili dovesti do uništenja kristala.
4. Za masovnu kristalizaciju je karakteristično obrazovanje sraslih kristala, različitog tipa.
5. U stvarnom kristalizatoru, uslovi rasta određenih kristala nisu isti. Oni mogu rasti međusobno različitim temperaturama, presićenjima, koncentracijama primesa, hidrodinamičkim uslovima itd.

Nabrojane karakteristike predodređuju karakter mehanizma rasta. Osnovni stadijum rasta kristala koji kontrolišu brzinu procesa su: difuzija, kristalizujuće materije iz zapremine gasa ili rastvora prema površini rastućih kristala, njegova adsorpcija na površini, migracija po površini - površinska difuzija i ugradnja atoma u kristalnu rešetku. Svaki stadijum karakteriše svoja energija aktivacije, čija veličina zavisi od uslova kristalizacije. U zavisnosti od toga koji stadijum određuje brzinu procesa, razlikujemo difuzionu, difuzionokinetičku i kinetičku kontrolu procesa. Sam mehanizam rasta je fundamentalan po karakteru i po obimu zahteva posebno razmatranje, koje bi izašlo iz okvira obima koji se želi ovde razmatrati. Dovoljno je navesti da dominira mehanizam slanja i rasta dvodimenzionalnih klica, koji se odigrava na određenoj kristalnoj pljosni, na mestima povišene površinske energije - na dislokacionim izlazima i stepenicama. Dvodimenziona klica se širi obrazujući monomolekularni sloj, koji zauzima celu površinu rastuće pljosni, a zatim sledi prekrivanje sledećim slojem i tako redom sloj po sloj, dok se ne dobije zadovoljavajuća treća dimenzija, odnosno visina kristala.

10.4 Važnija fizičko-hemijska svojstva kristalnih materija

U fizičko-hemijske karakteristike kristalnih materija spadaju gustina, morfologija kristala, njihova raspodela po dimenzijama, hemijska aktivnost i mnoge druge.

Od svih karakteristika, zadržaćemo se samo na nekim najvažnijim za proces kristalizacije: granulometrijski sastav i morfologija kristala, rastvorljivost, stepen čistoće produkta, nasipna gustina, higroskopnost, sposobna ka sleganju i niz drugih.

Poznavanje ovih fizičko-hemijskih karakteristika je potrebno iz više razloga. Prvo, znanje karakteristika je neophodno za aparaturno opremanje procesa - izbora kristalizatora i konstrukcionog rešenja raznih veza u tehnološkoj šemi. Na primer, izbor kristalizatora zavisi od rastvorljivosti supstance i temperaturnog koeficijenta rastvorljivosti. Takođe, od uslova kristalizacije zavisi nasipna gustina, slezivost, stepen čistoće itd.

Granulometrijski sastav - Odredjivanje granulometrijskog sastava taloga je veoma važno sa praktične tačke gledišta i za razradu opšte teorije masovne kristalizacije. Od granulometrijskog sastava zavise mnoge ostale fizičko-hemijske karakteristike, a na osnovu njega dobijamo informacije o parametrima procesa kristalizacije, pa je utoliko veća vaznost njegovog odredjivanja.

Ima mnogo postupaka odredjivanja granulometrijskog sastava. Najdostupnija je analiza pomoću sita, mada ista ima niz nedostataka, uglavnom zbog mogućnosti lomljenja i drobljenja kristala u toku ispitivanja.

Drugi način je pomoću mikroskopa, gde se, u zavisnosti od dimenzija kristala, mogu koristiti obični i elektronski mikroskop. Nedostatak ovog metoda odredjivanja je što je za merenja potrebno veliki broj proba.

Za odredjivanje granulometrijskog sastava veoma disperznih sistema, koristi se sedimentaciona analiza, korišćenjem raznih sedimentometara. Princip ovog merenja se sastoji u tome da se čestice različito ponašaju u gravitacionom polju ili u polju centrifugalnih sila. Sedimentaciona analiza se vrši tako što se proba (kristalni produkt) prevodi u suspenziju, a zatim se odredjuje brzina osedanja čestica pod dejstvom sile teže.

Princip sedimentacione analize je zasnovan na ravnoteži dveju sila: sila teže i sile trenja čestica o fluid kroz koji se kreće. Ako je sila teže definisana izrazom

$$F = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 (\rho_s - \rho_l) \cdot g \quad 10.11$$

gde je: r - prečnik čestice, uzimajući u obzir da se radi o sfernim česticama, ρ_s - stvarna gustina čestice u čvrstoj fazi, ρ_l - gustina tečnosti, g - ubrzanje zemljine teže.

Do sile trenja čestica o fluid kroz koji se kreće fe definisana Štoksovim zakonom:

$$F_1 = 6 \cdot \Pi \cdot \eta \cdot r \cdot v \quad 10.12$$

gde je: v - brzina kretanja čestice, η - viskozitet fluida (gasa ili tečnosti).

Kada dodje do uravnoteženja ovih dveju sila, tj. kada je $F = F_1$, dobijemo:

$$r = \sqrt{\frac{g \eta \cdot v}{2(\rho_s - \rho_l)g}} \quad 10.13$$

Dakle, merenjem brzine padanja neke čestice, možemo odrediti njene dimenzije. Međutim, odgovarajući proračun je moguć samo u uslovima pri kojima važi Štoksov zakon. Ovi uslovi se odnose na sledeće. Brzina kretanja čestica mora biti konstantna, a vreme nastupa konstantne brzine kratko. Čestice bi trebalo da imaju oblik blizak sfernom, a da budu kvašljive sa tečnošću. Sedimentacija jedne čestice ne bi trebalo da utiče na sedimentaciju druge, tj. suspenzija mora biti razblažena. .

Nasipna gustina - Nasipna gustina varira u širokim granicama. Ona se definiše kao odnos mase produkta prema zapremini koju zauzima. Treba napomenuti, da nasipna gustina nije apsolutna karakteristika. Njena vrednost varira u zavisnosti od granulometrijskog sastava i oblika čestica.

Po nasipnoj gustini, u izvesnoj meri, može se suditi o predistoriji dobijenog produkta, imajući u vidu kristalizaciju. Pri velikoj brzini obrazovanja klica, dobija se sitnozrni produkt, čija je nasipna gustina manja nego kod krupnozrnog. Poredjenjem nasipnih gustina istog produkta, dobijenog u različitim uslovima, može se doneti sud o toku procesa kristalizacije.

Specifična površina - Odredjivanje specifične površine je dosta složen zadatak, mada ona ima veliki značaj za tok procesa kristalizacije, kao i za korišćenje kristalnih produkata. Gruba ocena o specifičnoj površini, može se izvesti na osnovu rezultata o srednjim dimenzijama čestica i gustini supstance. U tom slučaju nalazi se odnos površine prema jedinici mase. Stepem tačnosti takvog proračuna, zavisi od oblika čestica i disperzije po dimenzijama. Što je

složeniji oblik čestica, to je veća greška pri određivanju specifične površine. Ovde treba da razlikujemo geometrijsku od stvarne površine.

Stvarna specifična površina se određuje adsorpcionim metodama, putem adsorpcije azota ili inertnih gasova. Zadatak se svodi na određivanje količine adsorbovanog gasa i debljine njegovog adsorpcionog sloja.

Rastvorljivost - Bez poznavanja rastvorljivosti neke materije, nezamislivo je izvlačiti zaključke o kristalizaciji ili kinetici taloženja. Rastvorljivost je ravnotežna veličina, vezana sa stanjem ravnoteže i promenom koncentracije rastvora. Ravnoteža između kristala i rastvora, obično se uspostavlja veoma sporo. Postizanje ravnoteže je otežano zbog toga što pri postepenom zasićenju rastvora, dalje rastvaranje kristala postaje sve manje i manje. Prema tome, tačnost određivanja rastvorljivosti zavisi od vremena kontakta faza.

Eksperimentalno, rastvorljivost materije pri datoj temperaturi može biti određena snimanjem krivih kristalizacije ili zasićenja, predstavljene kroz promenu koncentracije sa vremenom. Kada razlika koncentracije odgovara graničnom momentu vremena, a odnosi se na date krive, onda se ono deli na dve polovine. Dobijena vrednost se uzima za rastvorljivost. Ovde se pretpostavlja, da pri kristalizaciji koncentracija na kraju procesa nešto prevazilazi rastvorljivost, a pri rastvaranju - pokazuje se neznatno manjom od nje.

Razume se, rastvorljivost može biti određena i putem dugog držanja rastvora sa kristalnim talogom u termostatu, uz periodično uzimanje uzorka tečne faze na analizu.

Da bi ocenili ulogu rastvorljivosti u kristalizaciji, dovoljno je reći da je ona jedna od osnovnih karakteristika materije, koja uslovljava izbor kristalizatora. Osim toga, poznavanje rastvorljivosti je neophodno za ocenu stepena presićenja, koji je, pak, osnovni parametar procesa kristalizacije.

Rastvorljivost zavisi ne samo od osobina rastvarača, već i od osobina rastvorene materije. Ona je funkcija dimenzija čvrstih čestica. Sa smanjenjem dimenzija čestica, rastvorljivost raste. Vezu rastvorljivosti sa dimenzijama kristala daju razne jednačine. Jedna od njih se može predstaviti u sledećem obliku:

$$\ln \frac{c}{c_{\infty}} = 2M \frac{\delta}{RT\rho r} \quad 10.14$$

gde je: r - radijus male čestice, c - rastvorljivost za čestice velikih dimenzija, M - masa molekula, δ - specifična površinska energija, ρ - gustina, T - temperatura (K), R - gasna konstanta.

Publikovani eksperimentalni rezultati, potvrđuju opravdano zavisnost $c=f(r)$. Međutim, treba imati u vidu da je ravnoteža između sitnih kristala i rastvora nestabilna. Kristali, sa vremenom, prekrystalisu u krupnije, a koncentracija rastvora postepeno opada do vrednosti rastvorljivosti kojoj odgovara c .

Rastvorljivost zavisi od temperature na različite načine. Sa porastom temperature, ona se može povećavati, smanjivati ili ostati bez vidljivih promena. Temperaturni koeficijent se, takodje, može menjati u širokim granicama. Od temperaturnog koeficijenta rastvorljivosti i vrednosti same rastvorljivosti, zavisi mogućnost prečišćavanja materija kristalizacijom.

Na rastvorljivost bitan uticaj ima hemijski sastav tečne faze i sadržaj u njoj primesa. Mehanizam uticaja primesa može biti različit. Ako primele i dato jedinjenje imaju zajednički jon, onda primele mogu uticati na proizvod rastvorljivosti.

Higroskopsnost - Higroskopsnost je osobina različitih materija da apsorbuju vlagu iz vazduha. Stepem i intezivnost apsorpcije zavisi, kako od hemijskog sastava, tako i od sadržaja vodene pare u vazduhu. Između vazduha i supstance dolazi do razmene vlage, čiji tok zavisi od specifične površine apsorbensa.

Sadržaj vodene pare karakteriše apsolutna i relativna vlažnost. Apsolutna vlažnost je definisana kao sadržaj (masa) vodene pare u jedinici zapremine vazduha (g m^{-3}). Relativna vlažnost predstavlja procentualni odnos mase i vodene pare, prema masi koja odgovara stanju zasićenja u istoj zapremini i na istoj temperaturi.

Higroskopsnost je individualno svojstvo pojedinih materijala, a uglavnom zavisi od temperature i sadržaja primesa u materijalu. Primele mogu uticati na promenu higroskopsnosti osnovnog materijala u jednu ili drugu stranu. Ovde postoji bezbroj primera. Tako na primer, za čisto NH_4NO_3 i za onaj koji sadrži $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, postoje znatne razlike u higroskopsnosti, zavisno od sadržaja $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Nadjeno je da se higroskopsnost primesnog NH_4NO_3 smanjuje sa povećanjem sadržaja $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, od 62.7% - za čisto NH_4NO_3 do 48.3 % za NH_4NO_3 sa sadržajem 4% $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Uticaj velikog broja primesa je ispitan, upravo, na NH_4NO_3 , mada je sniženje higroskopnosti ovog produkta i do danas ostalo kao važan industrijski problem.

Uticaj primesa na higroskopnost (h%) može biti u vezi sa promenom koncentracije materije u pripovršinskom sloju - odnosno u filmu rastvora na površini čvrste faze, uz promenu uslova interakcije između jona iz rastvora i molekula rastvarača i obrazovanje čvrstih rastvora. Ako je uticaj primesa u vezi sa promenom osobina samog rastvora, ne treba posebnih objašnjenja, da je promena higroskopne tačke (h%) u vezi sa obrazovanjem čvrstih rastvora. Unjedrenje jedne ili druge primeše u kristalnu rešatku materije, uvek je u vezi sa pojavom različitih vrsta defekata, koji doprinose promeni osobina materije.

Sniženje higroskopnosti je, u principu, moguće izvesti sledećim postupcima:

- uvodjenjem u dati produkt nehigroskopne materije,
- korišćenje raznih hidrofobnih dodataka,
- korišćenje raznih vrsta zaštitnih prevlaka.

Za sniženje higroskopnosti amonijačne šalitre, moguće je dodati kalijum-sulfat, kalijum-hlorid, diamonijum-fosfat, kalijum-nitrat itd.

Sležljivost je sposobnost materije da prelazi iz sipkog stanja u kompaktno ili monolitno. Takav prelaz je moguć kako kod kristalnih, tako i kod amorfnih materija. U principu, sležljivosti je podložan bilo koji produkt. Stepem sležljivosti nekristalnih materija zavisi od pritiska, temperature, krupnoće čestica, vlažnosti itd. Za kristalne produkte sležljivost u znatnoj meri zavisi od morfologije kristala. Kristali izometrijske forme teže su sležljivi od kristala koji imaju nepravilnu formu.

Uzrok sležljivosti može biti međusobno slepljivanje čestica, obrazovanje novih hemijskih jedinjenja, međusobnom interakcijom komponenata produkta ili sa okolnom sredinom, kristalizacija iz rastvora itd. U zavisnosti od karaktera i uzroka, mogući su različiti mehanizmi same pojave.

Mehanizam sležljivosti je ispitan u različitim pravcima, u zavisnosti od prirode produkta i uslova njegovog čuvanja. Slepljivanje čestica pod dejstvom pritiska, ne zahteva posebno objašnjenje. Njegova jačina zavisi od stanja površine i veličine pritiska. Produkti, koji se sastoje od sitnijih čestica, manifestuju veću sklonost na sležljivost. Ponekad je, umesto pritiska, dovoljna sopstvena težina, pa da dodje do sležljivosti. U ovom slučaju, sležljivost zavisi od debljine sloja produkta ili načina razmeštanja produkta u skladišnim uslovima. Veći uticaj na sležljivost, umereno ili dobro rastvornih jedinjenja,

pokazuje proces kristalizacije. Pri povećanom sadržaju vlage, na površini kristala se obrazuje film vlage - rastvora. Koncentracija tog rastvora zavisi od temperature. Oscilacije temperature izazivaju proces rastvaranja i kristalizaciju. U toku kristalizacije obrazuju se nove čestice, koje sada utiču na međusobno vezivanje čestica produkta.

Pošto se na površini obrazuje skoro tečan film, prirodno je očekivati da na sležljivost utiče higroskopnost. Što je higroskopniji produkt, po pravilu, to je podlozniji sležljivosti. Sa povećanjem temperature, sležljivost raste zbog povećanja rastvorljivosti. Razume se, to se odnosi samo na jedinjenja koja imaju pozitivni temperaturni koeficijent rastvorljivosti. Uticaj primesa na mehanizam sležljivosti se svodi; bilo kroz promene oblika kristala, bilo kroz promenu higroskopnosti. Postupci smanjivanja sležljivosti kristalnih supstanci, baziraju na analizi uzrvka njegove pojave. S jedne strane, oni su u vezi sa smanjenjem higroskopnosti, a sa druge - sa korišćenjem raznih vrsta izolacije, koje onemogućuju prodiranje vlage u produkt. Efektivni način borbe sa sležljivošću je dobijanje produkta u granulama. Granulisanje ima veliku ulogu kod proizvodnje NH_4NO_3 .

11.1 Karakteristike i izvori sirovina

Sirovine su jedan od osnovnih elemenata tehnološkog procesa, koji određuje ekonomičnost procesa, tehniku proizvodnje i kvalitet proizvoda. Sirovinama se nazivaju prirodni minerali, koji se koriste u industrijskoj proizvodnji. Međutim, razvoj tehnologija dobijanja, pripreme i obogaćivanja sirovina, omogućio je korišćenje novih vidova sirovina, koje sadrže male količine poželjnih komponenata. To je omogućilo da se stalno proširuje sirovinska baza - resursi sirovina. Polazni materijali mnogih tehnologija su sirovine, koje su već podvrgnute industrijskoj preradi i nazivaju se poluproizvodima. Neke tehnologije koriste sporedne produkte kao sirovinu. Sirovine, u znatnom stepenu, određuju kvalitet i cenu proizvoda.

U hemijskoj tehnologiji, sirovine se klasifikuju na razne načine. Po poreklu, sirovine se dele na mineralne, biljne i životinjske. Dominiraju, uglavnom, mineralne sirovine, tj. one koje se dobijaju iskopavanjem iz zemljine kore. Po agregatnom stanju, razlikujemo čvrste, tečne i gasovite sirovine. Po sastavu, sirovine se dele na neorganske i organske.

Mineralne sirovine se dele na rudne, nerudne i gorive (organske). Osim minerala, koji sadrže osnovni metal, rude imaju uvek druge primese. Primese koje se ne koriste za dobijanje proizvoda, predstavljaju jalovinu. Rude, koje sadrže nekoliko metala u količinama pogodnim za eksploataciju, nazivaju se polimetalne. Nemetalnim (nerudnim) sirovinama nazivaju se sve neorganske sirovine, koje nisu sirovine za dobijanje metala. Gorive mineralne sirovine, tj. ugalj, nafta itd., koriste se kao energetske gorivo ili kao hemijska sirovina.

Najširi i najopštiji oblik sirovina, predstavljaju vazduh i voda. Suvi vazduh sadrži oko 78 zapr. % N_2 , 21 zapr. % O_2 , 0.94 zapr. % Ar, 0.30 zapr. % CO_2 , zatim neznatnu količinu vodonika, metana, neona, helijuma, kriptonu i ksenona. Kiseonik iz vazduha se široko koristi za procese oksidacije, a azot - za sintezu amonijaka.

Cena sirovina, kao bitan faktor, zavisi od nivoa razvitka tehnike i tehnologije. Na primer, mnogi retki metali ranije nisu imali primenu, jer je bila skupa njihova proizvodnja, da bi, u poslednje vreme postali neobično cenjeni materijali kao dodaci u legurama i u poluprovodničkim tehnologijama. Samo

pre četiri decenije, uran je korišćen kao sirovina za dobijanje radijuma, a danas je osnova atomske tehnike.

11.2 Osnovni principi obogaćivanja sirovina

Po pravilu, hemijska industrija teži primeni što je moguće bogatijih sirovina, jer to omogućuje intezifikaciju procesa i dobijanje kvalitetnijeg proizvoda, sa manjim utrošcima energije i materijala. Sadržaj glavnih komponenata u prirodnim sirovinama često je nedovoljan za efektivnu primenu, pa je neophodno prethodno obogaćivanje sirovine.

Metodi obogaćivanja se principijelno razlikuju za čvrste materijale, tečnosti i gasove. Iz tih razloga, neophodno je posebno razmotriti principe obogaćivanja, za sva tri agregatna stanja materije.

11.2.1 Obogaćivanje čvrstih mineralnih sirovina

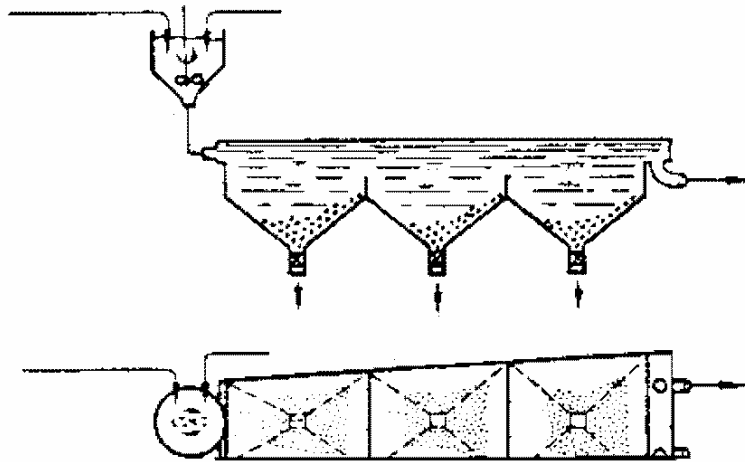
Minerali su fizički posebne supstance ili smeše supstanci koje se nalaze u prirodi. Nađeno je više od 250 raznih minerala, uključujući organske i neorganske. Metodi mehaničkog obogaćivanja čvrstih sirovina se baziraju na različitim fizičkim i fizičko-hemijskim osobinama minerala. Metodi hemijskog obogaćivanja zasnovani su na različitim hemijskim osobinama njegovih komponenata (oksidativnost, reakciona sposobnost prema različitim reagentima). Metodi termičkog obogaćivanja zasnovani su na različitim temperaturama topljenja komponenata sirovine, ali se primenjuju veoma retko (iz energetskih razloga).

Da bi se izvršilo obogaćivanje, minerali zajedno sa jalovinom se samelju, kako bi se narušila veza između kristala i zrna različitih minerala, koji se zatim razdvajaju različitim postupcima. Tako se dobijaju dve ili više frakcija, koje su obogaćene jednom od glavnih komponenata i ta frakcija se zove koncentrat. Ostale frakcije čine jalovinu.

Primenjuju se, uglavnom, postupci mehaničkog obogaćivanja čvrstih materijala: prosejavanje, gravitaciono razdvajanje (mokro i suvo), elektromagnetna i elektrostatička separacija i flotacija. Najrasprostranjenije je gravitaciono razdvajanje.

Gravitaciono razdvajanje bazira na različitoj brzini padanja čestica različite gustine i krupnoće u struji tečnosti ili gasa, ili pod dejstvom centrifugalne sile. Ovim postupkom je moguće razdvojiti minerale koji se

znatno razlikuju po čvrstoći i gustini. Mokro razdvajanje se izvodi u struji vode s tim da voda ne vrši rastvaranje kristala. Ako je to slučaj, onda se primenjuje neka druga tečnost. Principijelna šema mokrog gravitacionog razdvajanja, bazira na sedimentaciji čestica u određenim kadama ili komorama. Svaka komora snabdevena je sa odgovarajućim bunkerom u najnižem (sl. 60) delu.



Slika 11. 1 Principijelna šema mokrog gravitacionog obogaćivanja

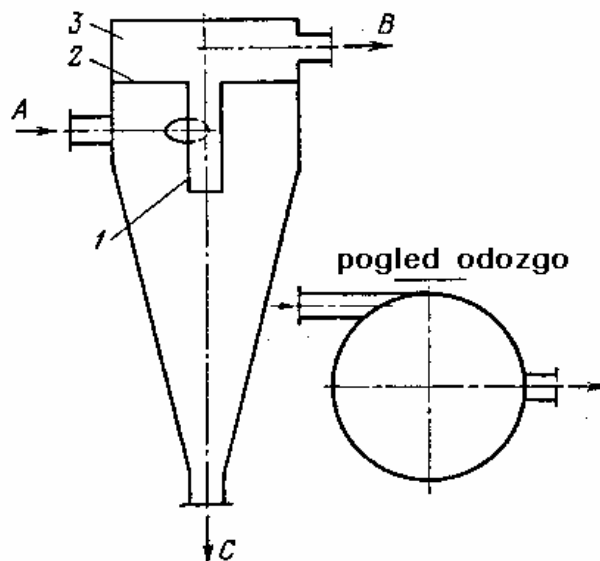
Nedostatak ovakvog načina klasifikacije je što postoji mogućnost istovremenog taloženja lakših frakcija, usled male brzine strujanja tečnosti, a zahvaljujući proširenju odstojnika. Za ovu svrhu, mnogo je efikasniji centrifugalni hidraulični klasifikator – hidrociklon, gde dolazi do razdvajanja suspenzije (pulpe) na dve struje; od kojih jedna sadrži krupniju - težu frakciju, a druga - lake, lebdeće čestice. Hidrociklon (slika 11.2) ima cilindrični i konično deo. Pulpa se uvodi kroz bočni deo cilindričnog dela; teža struja spušta prema koničnom delu, a lakša struji u gornjem delu hidrociklona odakle odlazi izvan ciklona.

Separatorska sposobnost hidrociklona se može regulisati, promenom dubine uranjanja centralnog sakupljača i preseka izlaznog dela ciklona za razdvajanje krupnijih čestica. Proizvodnost hidrociklona se određuje zapreminom suspenzije koja prolazi kroz aparat, po sledećoj empirijskoj formuli:

$$L = 0.94 \cdot d_{in} \cdot d_{sl} \cdot \sqrt{P}$$

11.1

gde je: L - zapreminski utrošak suspenzije [$m^3 \text{ čas}^{-1}$]



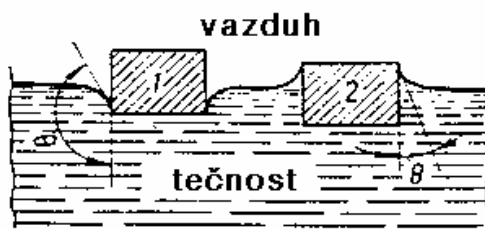
Slika 11.2 Šema hidrociklona: 1) centralni skupljač "šlajma", 2) pregrada, 3) slivna komora: A) ulaz suspenzije, B) izlaz struje lakše frakcije, C) izlaz guste suspenzije – teže frakcije. d_m – prečnik ulaznog dela cilindra [cm], d_s – prečnik centralnog sakupljača šlajma, P - nadpritisk ispred ulaznog dela cilindra

Elektromagnetna separacija se primenjuje za razdvajanje magnetičnih materijala od nemagnetnih, na primer minerala gvožđa (magnetita), hrom – gvozdenih minerala, rutila i drugih minerala od nemagnetnih minerala i jalovine.

Elektrostatička separacija služi za separaciju materijala koji imaju različitu elektroprovodljivost. Princip je sledeći - čestice materijala, koji ima visoku elektroprovodljivost, naelektrišu se negativno i uklanjaju iz bunkera, a dielektrici upadaju u bunker (bunker je viseći konusni rezervoar, u koji se šaržira materijal sa transportnih traka). Na taj način se odvajaju elektroprovodne rude od dielektrika - silikata, karbonata, gipsa i drugih.

Flotacija je jedan od najrasprostranjenijih postupaka obogaćivanja i primenjuje se kao posebna tehnološka celina, na nivou fabrika pod nazivom "flotacije". Flotacionim metodom se dele na nekoliko frakcija sulfidne rude, dobija sumporni koncentrat iz sumpornih ruda, odvaja apatit od natrijumatumosilikata (nefelina) itd.

Flotacija bazira na različitoj kvašljivosti minerala vodom. Osnovni pokazatelj kvašljivosti je veličina ugla kvašenja (θ), koji se obrazuje na čvrstoj površini uzduž deobe faza čvrsto – tečno – vazduh (slika 11.3).



Slika 11.3 Princip flotacije

Ukoliko je sitnija čestica, to je veći odnos njene površine prema zapremini (masi) i jače se manifestuje kvašenje. Iz tih razloga, flotaciji prethodi mlevenje minerala do dimenzija 0.1 – 0.3 mm. Sitne hidrofobne čestice plivaju nezavisno od njihove gustine, a hidrofilne čestice tonu i odlaze sa jalovinom. Kvašljivost čestice karakteriše rad adhezije W_a (L - S) (voda – mineral):

$$W_{a(L-S)} = \sigma_{L-G} + \sigma_{L-S} + \sigma_{S-G} \quad 11.2$$

gde je: σ_{L-G} , σ_{L-S} i σ_{S-G} – specifična slobodna površinska energija na odgovarajućim granicama faza.

Za ubrzanje flotacionih procesa, primenjuje se niz mogućnosti. Na primer, kroz smešu usitnjenog materijala i vode (pulpu) uvodi se vazduh u sitnim mehurićima. Mehurići se vezuju za hidrofobne čestice materijala, čine zajednički sistem koji sada ima znatno manju gustinu, jer je pri gotovo istoj masi zapremina povećana nekoliko puta. Važno je da je tako postignuta gustina manja od jedinice, odnosno manja od gustine vode. Što je veća hidrofobnost (nekvašljivost) čestice minerala sa vodom, to je veći ugao θ , pa je za toliko veći prečnik mehura vazduha i veća je verovatnoća isplivavanja. Međutim, postoje i

površinski aktivni dodaci, obrazivači pene, koji preko tankog filma na površini mehura, omogućuju bolje vezivanje mehura uz površinu čvrste čestice i veću stabilnost sistema na površini vode za vreme flotacionog procesa. Kao formirači pene služe: sojino ulje, neke frakcije smole od kamenog uglja, drvene smole i drugo.

Da bi se povećala hidrofobnost čestica određenih minerala, u pulpu se dodaju kolektori, tj. supstance koje se adsorbuju na jednom od minerala, pokrivajući površinu hidrofobnim filmom, a da se pri tome ne adsorbuje na drugim mineralima. Takva čestica biva odmah zahvaćena mehurom i isplivava na površini. Primena kolektorskih agenasa, dakle, omogućuje selektivnost i postupnost izdvajanja pojedinih frakcija koncentrata. Zato se, u cilju povećanja hidrofилnosti površine, dodaju druge materije depresori, koji smanjuju tendenciju ka flotaciji pojedinih minerala. Kao kolektori obično služe: oleinska kiselina, ksantogenati i druge organske materije, sa malim polarnim i većim nepolarnim delom. Pri adsorpciji, polarne grupe se vežu za površinu minerala, a nepolarne se orijentišu na stranu vode, dajući tako hidrofobnu oblogu.

Površinskiaktivne materije (formirači pene i kolektori), oštro menjaju površinski napon i ugao kvašenja i povećavaju brzinu procesa.

Kao depresori koriste se razni elektroliti koji povećavaju hidrofилnost samo određenog minerala, među kojima su sulfiti, cijanidi - cijanidne soli itd. Za vreme reflotacije, koja se koristi za razdvajanje dva minerala, koji su potonuli pri prvoj flotaciji, primenjuju se aktivatori, tj. materije koje poništavaju dejstvo depresora, na primer sulfatna kiselina. Često se u pulpu dodaju regulatori (sulfati, soda, itd.), koji omogućavaju dejstvo drugih flotacionih reagenata.

Na ovaj način izvodi se višestruka, selektivna flotacija kompleksne sirovine, sve dok se ne dobije niz koncentrata, bogatih osnovnom komponentom. Savremeni postupci se vrše u cikličnim mašinama za flotaciju, tako da se postupak može ponoviti više puta. Kružna šarža omogućava da se od relativno siromašne rude minerala, dobije bogat koncentrat i tako intezifikuju naredni hemijsko-tehnološki procesi. Utrošak flotacionih reagenata nije tako veliki i iznosi 100 g na jednu tonu polazne sirovine.

Obogaćivanje tečnih mineralnih i drugih sirovina. Kao što je rečeno u prethodnom poglavlju, jedan od uslova za flotaciju čvrstih mineralnih sirovina je nerastvorljivost glavnih komponenata u vodi. Međutim, može se vršiti flotacija rastvorljivih minerala, primenjujući specijalne flotacione reagente. Osnovna karakteristika flotacije rastvornih minerala (po pravilu soli) sastoji se u tome da kao sredina za flotaciju služi zasićeni rastvor soli, koje ulaze u sastav obogaćene sirovine. Razdvajanje soli se izvodi pri aeraciji pulpe, uz dodatak selektivnih flotoreagenata – kolektora. Formirači pene se rede primenjuju kod

flotacije rastvornih minerala, jer mnoge zasićene soli već imaju sposobnost da, same po sebi, obrazuju penu. Kod ovih procesa naročito je važno regulisati pH sredine, što poboljšava dejstvo kolektora. Ovakav metod flotacije primenjuje se, na primer, za dobijanje kalijumhlorida iz NaCl-KCl; iz zasićenog rastvora soli, koji sadrži 100 g dm^{-3} KCl i 250 g dm^{-3} NaCl. Kao kolektori služe amini koji ulaze u sastav masti, sa $C_{16} - C_{20}$ ugljenikovih atoma.

Obogaćivanje tečnih mineralnih sirovina imamo i pri termičkom obogaćivanju, koje se zasniva na različitoj topivosti materijala, koji ulaze u sastav smeše. Pri zagrevanju, lako topivi materijali se izdvajaju iz rude u tečnoj fazi. Tako se izvlači sumpor iz rude, koja se uglavnom sastoji iz teško topivog karbonata, gipsa itd. Isto tako se odvaja bitumen od neorganskih primesa.

Hemijski postupci obogaćivanja se zasnivaju na primeni reagenata koji selektivno rastvaraju jednu supstancu iz smeše, ili sa jednom od supstanci obrazuju jedinjenje, koje se lako odvaja od drugih pri topljenju, uparavanju ili kristalizaciji iz rastvora. Takve operacije su prisutne pri žarenju minerala za uklanjanje konstitucione vlage, s ciljem da se one dalje podvrgnu postupku razlaganja (disocijacija karbonata).

Tečni rastvori se koncentruju **uparavanjem rastvarača**, ili **zasićivanjem rastvora** polaznom komponentom. Za razdvajanje tečnih smeša, primenjuje se **ekstrakcija** u tečnoj fazi.

Uparavanje vode se često primenjuje u proizvodnji mineralnih soli i alkalija, u obojenoj metalurgiji, a takođe za koncentrovanje teško isparljivih kiselina (sulfatne, fosfatne, organskih kiselina). Za koncentrovanje prirodnih rastvora soli (kuhinjske soli i drugih), koristi se uparavanje vode (leti) ili smrzavanje (zimi).

Zasićenje polaznih i cirkulacionih rastvora, u kojima su rastvorene čvrste ili gasovite komponente, veoma je rasprostranjeno u industriji. Na primer, u proizvodnji soli, dodatno zasićenje rastvora se vrši rastvaranjem čvrste kuhinjske soli.

Recirkulacioni rastvori se, takođe, zasićuju u mnogim procesima, na primer pri elektrolizi rastvora kuhinjske soli, u proizvodnji glinice (Al_2O_3) itd.

Ekstrakcija u tečnoj fazi se zasniva na selektivnom rastvaranju nekih komponenata tečne smeše. Kao rezultat se dobijaju dve tečne faze: rastvor komponente koja se želi ekstrahovati i preostali deo smeše. Ovaj metod se široko primenjuje u tehnologiji organskih materija.

Elektrohemijskim procesima nazivamo procese, koji teku pod dejstvom konstantne jednosmerne električne struje. U industriji su široko rasprostranjeni procesi elektrolize vodenih rastvora i rastopa. U nizu slučajeva, elektrohemijski procesi imaju prednosti u odnosu na hemijske jer se pojednostavljuje tehnološki proces, potpunije iskorišćavaju sirovine i enegija, a istovremeno se može proizvoditi nekoliko korisnih proizvoda. Produkti su veoma visoke čistoće, koju nije moguće ostvariti hemijskim metodama proizvodnje.

Zahvaljujući navedenim prednostima, elektrohemijski procesi se koriste kod proizvodnje sledećih jedinjenja i materija: hlora, alkalija, vodonika, kiseonika, permanganata, persulfata, peroksida, kod rafinacije Al, Mg, Zn, Na, Cu; kao i u galvanizaciji u cilju nanošenja prevlaka od različitih metala i legura. Osnovni nedostatak elektrohemijskih procesa je veliki utrošak električne energije.

12.1 Iskorišćenje struje i energije

Iskorišćenje struje η se definiše kao odnos količine proizvoda G_s dobijenog pri elektrolizi utroškom određene količine elektriciteta i količine supstance G_t koja bi se trebalo teorijski izdvojiti, u saglasnosti sa Faradejevim zakonom:

$$\eta = \frac{G_s}{G_t} 100 (\%) \quad 12.1$$

Teorijska količina supstance G_t se određuje po formuli:

$$G_t = \frac{a \cdot I \cdot \tau}{1000} \quad 12.2$$

gde je: I - jačina struje u amperima [A], τ - vreme u časovima, a - elektrohemijski ekvivalent, tj. količina supstance koja se izdvoji pri prolaženju količine elektriciteta od 1 Ah.

Elektrohemijski ekvivalent se izračunava na sledeći način:

$$a = \frac{A}{z \cdot F} \quad 12.3$$

gde je: A – atomska težina, z – naelektrisanje jona, F – Faradejeva konstanta (96500 C).

Elektrohemijski ekvivalent je različit za različite materije koje se deponuju na elektrodama i iznosi: 1.33 za hlor, 1.492 za NaOH i 0.0376 za vodonik.

U industrijskim uslovima elektrolize, iskorišćenje struje je uvek manje od 100%, što je dokaz da teku sporedne reakcije. Da bi se povećalo iskorišćenje struje potrebno je maksimalno uticati na smanjenje brzine sporednih reakcija.

Koeficijent iskorišćenja energije μ izražava se kao odnos teorijski neophodne energije W_t i utrošene energije W_s :

$$\mu = \frac{W_t}{W_s} 100 (\%) \quad 12.4$$

Teoretski potrebna energija se određuje formulom:

$$W_t = \frac{E_s \cdot I \cdot \tau}{G_t} \quad 12.5$$

gde je: E_s - teorijski napon razlaganja [V].

Praktični utrošak električne energije W_s zavisi od napona elektrolize U_s :

$$W_s = \frac{U_s I \tau}{G_s} \quad 12.6$$

Konačno, iz jednakosti 12.5 i 12.6, stavljanjem u jednačinu 12.4, dobijamo:

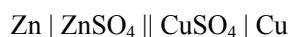
$$\mu = \frac{E_s}{U_s} \eta (\%) \quad 12.7$$

Iz jednačine 12.7 proizilazi da je iskorišćenje energije veće, što je veće iskorišćenje struje η .

12.2 Elektrohemijski sistemi u neravnotežnim uslovima - pojam elektrolize

Elektrohemijski sistem, tj. elektroda uronjena u određeni rastvor elektrolita, može se posmatrati u dva različita stanja: u ravnotežnom i neravnotežnom stanju. Ravnotežno stanje je definisano termodinamikom, a odnosi se na elektrohemijski sistem kada se u njemu ne odigrava nikakav ukupan proces, ili ako se odigrava vrlo sporo. Međutim, svi realni elektrodni procesi, koji se odigravaju određenim, konačnim brzinama, ne ispunjavaju termodinamičke uslove reverzibilnosti, zbog čega se moraju tretirati kao ireverzibilni u onoj meri u kojoj odstupaju od ravnoteže. Upravo ovo odstupanje od stanja ravnoteže, zavisi od brzina elektrohemijskih procesa koji se odigravaju u sistemu, odnosno od kinetike elektrohemijskih reakcija. Ukoliko je specifična brzina reakcije veća, utoliko će za neku datu određenu, konačnu brzinu procesa odstupanje od ravnotežnog stanja biti manje i obrnuto.

Uzmimo, kao primer, Danijelovu galvansku ćeliju:



Ako merimo razliku potencijala između Cu i Zn elektrode, odnosno napon ćelije - sprega, dobijamo vrednost reverzibilnog napona ćelije E_s , koja je određena aktivnostima jona Cu^{2+} i Zn^{2+} u okolini elektroda. Ova razlika potencijala se izračunava Nernstovim izrazom za elektrodni potencijal, na sledeći način:

$$E_s = E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^\circ - E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{Cu}^{2+}}}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad 12.8$$

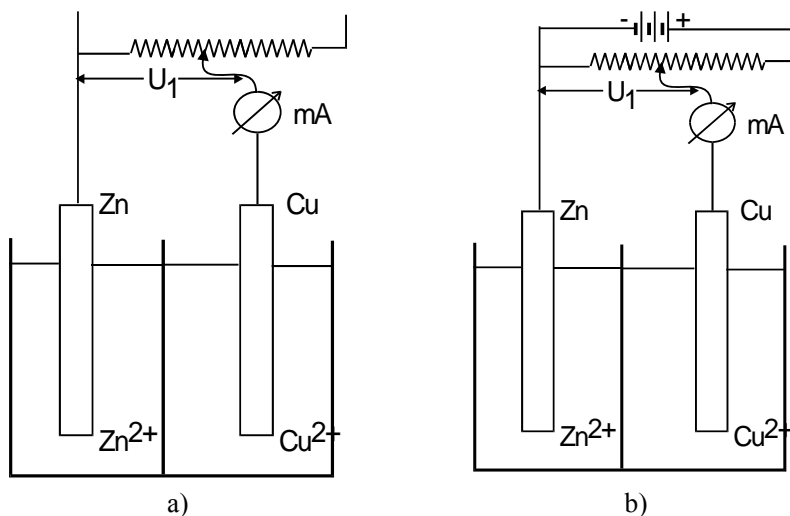
gde su: $E_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^\circ$ - Normalni standardni potencijal Cu-elektrode, $E_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^\circ$ - Normalni standardni potencijal Zn-elektrode, $a_{\text{Cu}^{2+}}$ - aktivnost Cu^{2+} jona u rastvoru, $a_{\text{Zn}^{2+}}$ - aktivnost Zn^{2+} jona u rastvoru, F - Faradejeva konstanta, R - gasna konstanta, T - apsolutna temperatura [K].

Kada krajeve ćelije povežemo provodnikom konačnog električnog otpora (slika 12.1 a), kroz sistem će poteći električna struja, tj. elektroni će se kroz provodnik kretati od negativnog ka pozitivnijem polu, u ovom slučaju od Zn ka Cu - elektrodi. Ako sada merimo napon ćelije, videćemo da je napon ćelije kada kroz provodnik teče struja I manji od reverzibilnog:

$$U_1 < E_S$$

12.9

Razlika $\Delta U = E_S - U_1$, naziva se polarizacija ćelije i predstavlja meru odstupanja od reverzibilnosti.



Slika 12.1 Shema veze za Danijelovu ćeliju: a) spontana polarizacija, b) elektroliza

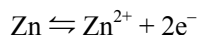
Polarizacija je funkcija gustine struje i povećava se sa povećanjem struje, odnosno sa povećanjem brzine procesa. Polarizacija je složena pojava, jer je izaziva više uzroka. Sa pojavom polarizacije, susrećemo se kod svih galvanskih ćelija - spregova, kada oni stvaraju električnu energiju, kao na primer kod hemijskih izvora struje.

Danijelov spreg možemo povezati i sa nekim izvorom struje preko potencijometra, kao što je prikazano na slici 12.1 b). Ako je potencijometar podešen tako da je napon na njegovim krajevima manji od reverzibilnog napona ćelije, ćelija će raditi kao hemijski izvor struje i elektroni će teći kao u

prethodno opisanom slučaju (slika 12.1 a), bez obzira na priključeni spoljašnji izvor struje.

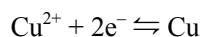
U ćeliji se ovom prilikom odigravaju sledeći procesi:

Na negativnom polu vrši se oksidacija:



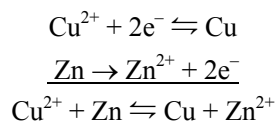
Elektroni teku od negativnije Zn - elektrode kroz otpornik ka pozitivnijoj Cu - elektrodi;

Na pozitivnom polu sprega, vrši se redukcija:



Kroz elektrolit putuju joni u ekvivalentnoj količini sa proteklom količinom elektriciteta i time zatvaraju strujno kolo.

Ukupna reakcija pri radu galvanske ćelije biće jednaka zbiru pojedinih elektrodnih reakcija - u ovom slučaju polureakcija:



Ako sada polako pomerimo klizač na potenciometru, povećaće se napon na ćeliji i postajaće sve bliži ravnotežnoj vrednosti E_s , ali će i brzina reakcije, odnosno struja na instrumentu postajati sve manja. Pri izjednačavanju napona na potenciometru i ravnotežnog napona ćelije $U = E_s$, struja na instrumentu pada na nulu, odnosno sistem je kompenzovan i nalazi se u ravnoteži.

Pri daljem pomeranju klizača potenciometra, igla na instrumentu skreće na suprotnu stranu, pokazujući ponovo proticanje struje, ali u suprotnom smeru. Napon na elektrodama je sada veći od ravnotežnog napona ćelije.

$$U_1 > E_s$$

a razlika:

$$\Delta U = U_1 - E_s$$

naziva se kao i u prethodnom slučaju polarizacija. Proces koji se dešavaju na elektrodama, kada se njima dovodi struja iz spoljašnjeg izvora, nazivaju se

procesi elektrolize, a sam fenomen elektroliza. Elektrohemijski sistem u kome se odigrava elektroliza zove se elektrohemijska ili elektrolitička ćelija. Da bi elektroliza mogla da teče, neophodno je da postoji izvesna konačna vrednost polarizacije ΔU . Pošto su uzroci pojave polarizacije pri elektrolizi isti kao i uzroci pojave polarizacije pri radu galvanske ćelije, ona je takođe funkcija jačine struje.

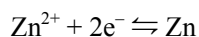
Kako je u navedenom primeru pri elektrolizi samo pomeren smer kretanja elektrona, na elektrodama će se odigravati isti elektroodni procesi kao i ranije, ali u suprotnim smerovima:

Na pozitivnoj elektrodi odigraće se reakcija oksidacije:



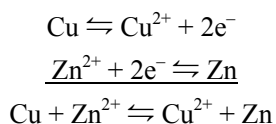
Kroz električni provodnik i izvor struje elektroni će teći od pozitivnije ka negativnijoj elektrodi,

Na negativnoj elektrodi višak elektrona će vršiti redukciju:



Kroz elektrolit putuju joni u ekvivalentnoj količini i time zatvaraju strujno kolo.

Ukupna reakcija pri elektrolizi biće jednaka zbiru pojedinih elektroodnih reakcija:



Upoređivanjem procesa pri elektrolizi i pri radu sistema kao galvanske ćelije, vidi se da su pojedinačni pa i zbirni procesi međusobno jednaki, ali suprotnog smera. Između elektrolize i spontanog rada galvanske ćelije u radu nema nikakve razlike sa kinetičke tačke gledišta, osim što se menja smer reakcije. Sa energetskeg stanovišta razlika je u tome što se pri radu galvanske ćelije, procesi odigravaju spontano, dok se elektroliza odigrava prinudno, na račun energije spoljnog izvora struje.

Iz ovoga sledi da je energija povezana sa polarizacijom u stvari izgubljena, žrtvovana električna energija da bi određeni proces mogao da se vodi željenom brzinom. Prema tome, svaki način kojim bi se za određenu brzinu reakcije, odnosno struju I , smanjila vrednost polarizacije ΔU , omogućio bi

uštedu električne energije. Ova činjenica može da bude od velikog ekonomskog značaja, ako uzmemo u obzir milione kilovatčasova koji se svakodnevno troše u velikim elektrohemijским industrijama.

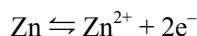
Potpunim poznavanjem procesa na elektrodama, moguće je, u izvesnim granicama, uticati na smanjenje polarizacije i na taj način ostvariti željene efekte. Ima slučajeva kada je polarizacija korisna. Na primer, odsustvo pojava koje izazivaju pojavu polarizacije, dovelo bi kod elektrohemijske korozije do strahovito brze korozije čitavog niza metala. Zahvaljujući, baš, polarizaciji, mi možemo da ih svakodnevno koristimo.

12.2.1 Pojam elektrodnih procesa

Elektrohemijski sistem se sastoji od najmanje dve elektrode, međusobno povezane elektrolitičkom i električnom vezom. U prethodno navedenom primeru Danijelove ćelije to su bakarna i cinkova elektroda, uronjene u rastvore korespondentnih jona. U ravnotežnim uslovima, odnosno pri otvorenom električnom kolu, svaka od elektroda je u ravnoteži sa okolnim rastvorom kao i svaka druga hemijska ravnoteža i ovo je dinamička ravnoteža koja se ostvaruje kada su brzine suprotnih reakcija, na jednoj istoj elektrodi, međusobno jednake.

Pošto je po Faradejevom zakonu izdvojena količina materije ekvivalentna protekloj količini struje, direktno sledi da je brzina elektrohemijske reakcije direktno proporcionalna jačini struje. Pošto se koriste elektrode različitih veličina, usvojeno je da se pri definiciji uslova rada sistema ne koristi jačina struje već gustina struje, odnosno jačina struje po jedinici površine [$A\text{ cm}^{-2}$].

Neka su, na primer, obe elektrode kod Danijelove ćelije površine po 1 cm^2 . Na elektrodama se ostvaruju ravnoteže dveju elektrohemijskih reakcija.



i

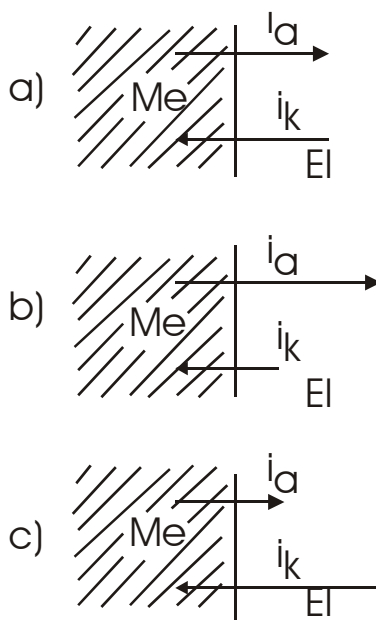


Gustina struje koja na svakoj elektrodi pojedinačno odgovara reakcijama oksidacije je parcijalna anodna struja i_a , i u stanju ravnoteže je jednaka gustini struje redukcije - parcijalnoj katodnoj gustini struje i_k . Pošto apsolutna vrednost ovih dveju parcijalnih struja određuje brzinu razmene materije između dve faze

u ravnotežnom stanju, ona se naziva i i gustinom struje izmene i_0 . Struja izmene je karakteristična veličina za svaki sistem:

$$i_a = i_k = i_0$$

Ako gustine struja prikažemo strelicama čije su dužine proporcionalne njihovim vrednostima, imamo situaciju kao na slici 12.3.



Slika 12.3 Shematski prikaz parcijalnih gustina struja na elektrodi: a) pri ravnotežnom potencijalu, b) za ukupni anodni proces, c) za ukupni katodni proces

Posmatrajmo sada ceo gornji sistem dok se vrši elektroliza. Bakarna elektroda će se rastvarati, tj. teći će reakcija oksidacije. Pod dejstvom spoljašnjeg izvora struje, povećaće se parcijalna anodna struja, a smanjiti katodna, tako da imamo slučaj kao na slici 12.3 b). Struja, koja će prolaziti kroz instrument, biće jednaka razlici parcijalnih struja:

$$i = i_a - i_k$$

Elektroda na kojoj se odigrava proces oksidacije naziva se anoda. U slučaju elektrolize ona je uvek pozitivna elektroda ćelije. Na drugoj elektrodi,

koja se zove katoda, odigraće se proces redukcije, sa ukupnom strujom koja je jednaka razlici parcijalnih struja (slika 12.3 c):

$$i = i_k - i_a$$

U slučaju elektrolize, katoda je uvek negativna elektroda ćelije za elektrolizu. Pri radu galvanske ćelije, odnosno kod spontanog procesa, imamo obrnuti slučaj - katoda je pozitivnija a anoda negativnija.

12.2.2 Polarizacija i prenapetost

Da bi proces elektrolize mogao da teče određenom brzinom, neophodan je i određeni višak napona ΔU . Kolika će biti vrednost ove ukupne polarizacije ćelije zavisi od čitavog niza faktora. Polarizacija je zbirna veličina i nastaje kao posledica potrebe za utroškom energije za svaki pojedini proces koji se u sistemu dešava u toku prolaza struje. Na katodi i anodi u elektrohemijском sistemu se dešavaju dva nezavisna procesa, od kojih svaki zahteva određeni utrošak energije. Ako se meri elektrodni potencijal jedne elektrode, pri određenoj ukupnoj jačini struje i , videće se da se i on razlikuje od reverzibilnog. Ova razlika između stacionarnog potencijala elektrode pri određenoj gustini struje i i reverzibilnog potencijala naziva se prenapetost:

$$\eta = E_i - E_s \quad 12.10$$

U zavisnosti od toga da li je na posmatranoj elektrodi ukupan proces katodni ili anodni, razlikujemo katodnu η_k i anodnu η_a prenapetost.

Između prenapetosti i gustine struje postoji određena zavisnost, koju je još 1905. godine zapazio J. Tafel, ispitujući izdvajanje vodonika, a ona je definisana na sledeći način:

$$\eta = a + b \log i \quad 12.11$$

Ovde su a i b specifične konstante, odnosno odsečak i nagib Tafelovih pravih u logaritamskom sistemu potencijal E - logi.

Da bi kroz ćeliju mogla da teče određena struja, pored prenapetosti na elektrodama, potreban je i izvestan višak napona, čija veličina zavisi od otpora elektrolize između elektroda i svih ostalih otpora u zatvorenom strujnom kolu. Po Omovom zakonu, on je jednak proizvodu odgovarajuće otpornosti R i jačine

struje I, odnosno $\Sigma R \cdot I$. Prema tome, ukupnu polarizaciju ćelije ΔU , ako sa a i k označimo elektrode, čini zbir svih polarizacija i prenapetosti:

$$\Delta U = |\eta_a| + |\eta_k| + \sum_1^n R_n \cdot I \quad 12.12$$

Elektrohemijska reakcija je tipično heterogena reakcija, koja se odigrava na graničnoj površini metalne i tečne faze, a pri kojoj dolazi do razmene elektrona između čestica pojedinih komponenata sistema i metala. Kod redoks reakcije, na elektrodi reaguju joni iz rastvora, a proizvod reakcije su opet joni koji se vraćaju u rastvor, pri elektrokristalizaciji proizvod reakcije se zadržava na elektrodi u vidu čvrste faze, dok pri elektrohemijskom rastvaranju čvrsta faza prelazi u jonsko stanje u rastvoru.

U stacionarnim uslovima odvijanja reakcije, neophodno je da reagujuća materija prođe kroz niz međustanja:

1. Reagujuća materija do elektrodne površine dolazi difuzijom. Ako je reagujuća materija naelektrisana, nalazi se u jonskom obliku, na nju će delovati i električno polje, pa će u transportu materije, pored difuzije, učestvovati i migracija.
2. Na površini elektrode može doći do adsorpcije difuzijom dopremljene supstance, pri čemu se ona može javljati u raznim vidovima: kao fizička adsorpcija, hemisorpcija ili disocijativna adsorpcija, ako u toku adsorpcije dolazi do cepanja prvobitne čestice na više čestica.
3. Ako u rastvoru elektrolita postoji hemijska ravnoteža između dveju ili više komponenata rastvora, a neka od ovih komponenata elektrohemijski brže reaguje na elektrodi od ostalih, ravnotežne količine ove komponente, u blizini elektrode, će se vrlo brzo iscrpsti. Elektrohemijska reakcija će moći da teče dalje samo ako se prethodno u okolini elektrode odigrava hemijska reakcija stvaranja elektrohemijski aktivne komponente.
4. Reagujuća čestica, koja se već nalazi na granici dodira elektroda - rastvor, u tkz. elektrohemijskom električnom dvojnomoj sloju, razmenjuje naelektrisanje sa metalom. Ovaj proces može teći kao jedna prosta reakcija, ili stupnjevito, ako ukupna elektrohemijska reakcija uključuje više reagujućih komponenata ili više od jednog elektrona.
5. Kada je krajnji proizvod elektrohemijske reakcije nerastvorljiv, kao u slučaju elektrokristalizacije, neutralisana čestica - atom ili

molekul - mora putovati od mesta razelektrisanja do svog krajnjeg stabilnog stanja, mesta ugrađivanja u kristalnu rešetku procesom površinske difuzije.

6. Kada je, pak, krajnji proizvod rastvorljiv (kao u slučaju redoksreakcija ili izdvajanja gasova), proizvod se mora desorbovati, ako je adsorbovan, i difuzijom ukloniti iz okoline reakcione površine. Pri tome neposredni proizvod elektrohemijske reakcije može da podlegne naknadnoj hemijskoj reakciji, stvarajući konačan proizvod.

Imajući navedeno u vidu, u zavisnosti od uslova nastajanja, razlikujemo sledeće vidove prenapetosti:

- elektrohemijsku η_e ,
- difuzionu η_d ,
- reakcionu η_r ,
- kristalizacionu η_k .

Pošto su uzroci pojave ovih prenapetosti različite fizičko-hemijske prirode, svaki od njih određuje drugačiju, specifičnu funkcionalnu zavisnost između prenapetosti i gustine struje.

Upoređenjem teorijskih funkcija $\eta - i$, sa eksperimentalno određenim, moguće je, u sistemu koji se ispituje, odrediti vrstu prenapetosti, odnosno stupanj reakcije koji predstavlja najveću prepreku odigravanju reakcije, te prevashodno određuje njenu brzinu - spori stupanj. U analizama ovih krivih ($\eta - i$), važno je razlikovati polarizaciju od prenapetosti. Ove veličine se mogu preciznije definisati na sledeći način. Odstupanje stvarnog potencijala E_i elektrode od ravnotežnog potencijala E_s neke od reakcija koje se odigravaju na elektrodi - je prenapetost te reakcije $\eta = E_i - E_s$. Odstupanje stvarnog potencijala E_i od stacionarnog potencijala elektrode E_o , pri otvorenom električnom kolu - je polarizacija elektrode $\eta = E_i - E_o$.

12.2.3 Mehanizam elektrohemijske reakcije i spori stupanj

Za potpuno razumevanje reakcija na elektrodama, kao i kod običnih hemijskih reakcija, od velikog je značaja poznavanje reakcionog mehanizma,

odnosno celokupnog reakcionog puta kojim prolazi reaktant do konačnog proizvoda. U hemijskoj kinetici za eksperimentalnu analizu mehanizma i kinetike reakcije služimo se određivanjem konstante brzine i reda reakcije, a dopunske zaključke možemo da izvedemo variranjem koncentracije reaktanata temperature i pritiska.

U elektrohemijskoj kinetici, pored navedenih faktora, na brzinu elektrohemijske reakcije ima direktnog uticaja i potencijalna razlika u elektrohemijskom dvojnog sloju, koju čestica mora da savlada da bi razmenila naelektrisanje sa elektrodom. Ova potencijalna barijera utiče na brzinu reakcije, pa, prema tome, promenom potencijala elektrode, odnosno prenapetosti, možemo menjati brzinu elektrohemijske reakcije. Veća energetska barijera za neki elektrohemijski proces, neminovno traži veću prenapetost za tok procesa. Najbolji uvid u elektrodne procese daju eksperimentalne zavisnosti napon-gustina struje, odnosno potencijal - gustina struje u logaritamskom sistemu $E - \log i$.

U analizi elektrodnih procesa, veoma je važno određivanje međusobne zavisnosti gustine struje i elektrodnog potencijala - prenapetosti. Pošto za proces razmene naelektrisanja na elektrodnoj površini postoji energetska barijera, koja se suprostavља ovom procesu, i od čije veličine zavisi brzina reakcije, postavlja se pitanje koliki je broj jona u stanju da ovu barijeru savlada u jedinici vremena. Upravo ovaj broj, dajući brzinu prelaska iz jednog stanja jona u drugo, istovremeno daje i odgovarajuću struju, ako se ova brzina pomnoži brojem naelektrisanja koja se pri tome razmene po jednom jonu.

Posmatrajmo katodni proces. Brzina hemijske reakcije u katodnom pravcu će biti:

$$V_K = \overline{K}_K c_{OX} \quad 12.13$$

gde je K_K konstanta brzine elektrodne reakcije u katodnom pravcu, a c_{OX} koncentracija jona uz površinu elektrode.

Ako se u procesu razmene naelektrisanja po svakom jonu u elektrohemijskoj razmeni z naelektrisanja, gustina katodne struje je:

$$I_K = z \cdot F \cdot V_K = z \cdot F \cdot K_K \cdot c_{OX} \quad 12.14$$

Poznavajući vezu između konstante brzine reakcije i aktivacione energije, na osnovu Ajringove teorije prelaznog stanja, dobijamo:

$$I_K = \frac{k \cdot T}{h} z \cdot F \cdot c_{OX} \exp\left(-\frac{\Delta G_K}{RT}\right) \quad 12.15$$

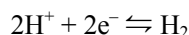
Elektrohemijska slobodna entalpija aktiviranog kompleksa $\overline{\Delta G_K}$, može se rastaviti na hemijsku i elektrohemijsku komponentu, što barijeru dovodi u vezu sa promenom potencijala u elektrohemijskom dvojnog sloju.

$$\overline{\Delta G_K} = \Delta G_K + z \cdot F (\varphi_o - \varphi_2) \quad 12.16$$

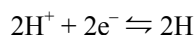
gde je: $\varphi_o - \varphi_2$ razlika unutrašnjih potencijala između tačke na vrhu energetske barijere i tačke na udaljenosti najvećeg približenja jona, odnosno potencijala na spoljašnjem delu Helmholtzovog dvojnog sloja.

Pošto je ukupna elektrohemijska reakcija složena i prolazi kroz niz sukcesivnih pojedinačnih reakcionih stupnjeva, na nju se primenjuju osnovne postavke koje važe za sukcesivne - redne hemijske reakcije. Brzina ukupne reakcije zavisi od specifične brzine najsporijeg stupnja, odnosno od stupnja sa najvećom aktivacionom energijom. Dakle, da bi se povećala ukupna brzina elektrohemijskog procesa, treba povećati specifičnu brzinu sporog stupnja, dok sve druge izmene koje utiču na povećanje brzine bržih stupnjeva ne utiču na povećanje ukupne brzine reakcije.

Analizom zavisnosti između gustine struje i prenapetosti, kao i drugih pomoćnih eksperimentalnih parametara, zaključeno je da reakcija izdvajanja vodonika:



na živi i platini teče, najverovatnije, kao složena reakcija u dva stupnja:

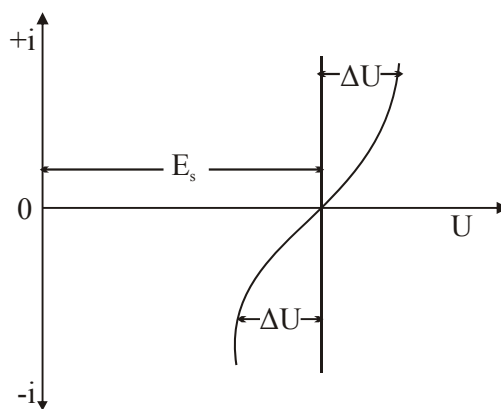


pri čemu je na živi sporiji prvi stupanj, a na platini drugi. Svaka promena u sistemu, koja utiče na povećanje brzine drugog stupnja, na živinoj elektrodi neće ubrzati ukupnu reakciju, pošto ona zavisi od prvog stupnja. Ako želimo da ubrzamo reakciju, dovoljno je ubrzati samo prvi stupanj. Za platinu važi suprotno.

12.2.4 Zavisnost gustina struje - napon

Kako prenapetosti elektroda direktno zavise od procesa na elektrodama, i ukupna polarizacija ćelije za elektrolizu, kao zbir svih prenapetosti i polarizacija, zavisice od procesa koji se odigravaju u ćeliji za elektrolizu. Napon ćelije i polarizacija ćelije pri elektrolizi zavise od gustine struje i specifični su za svaki posmatrani sistem. Inače, zavisnost gustina struje - napon, kod ispitivanja nepoznatih sistema, može da pruži elementarne podatke o procesima u ćeliji.

Za navedeni primer Danijelove galvanske ćelije (slika 12.2), odnosno kod svih ćelija sa elektrodama u rastvoru korespondentnih jona, kada se svaka elektroda ponaša kao definisana ravnotežna elektroda, pomeranjem klizača na mostu u određenim intervalima, dobijaju se određene vrednosti napona za odgovarajuće gustine struje (slika 12.4).



Slika 12.4 Tipičan oblik krive gustina struje - napon pri polarizaciji galvanske ćelije

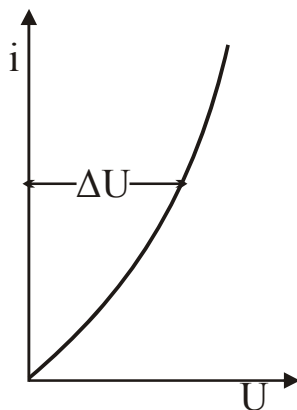
Pri tome, pozitivne vrednosti gustine struje i označavaju smer struje pri elektrolizi, a negativne vrednosti označavaju smer struje kada ćelija radi kao galvanska ćelija. Dakle, da bi elektroliza mogla da teče, napon ćelije mora biti malo veći od ravnotežnog. Za slučaj Danijelove galvanske ćelije, u standardnim uslovima kada su aktivnosti Cu^{2+} i Zn^{2+} jona u rastvoru jednake jedinici, ravnotežni napon iznosi 1.1 V, što znači da minimalni napon elektrolize mora biti bar malo veći od 1.1 V. Ovaj napon predstavlja napon razlaganja i određen je promenom slobodne entalpije reakcije u sistemu ΔG_r :

$$\Delta G_r = z \cdot F \cdot E_s \quad 12.17$$

$$E_s = \frac{\Delta G_r}{zF} \quad 12.18$$

uz uslov da je $E_s = U_t$, gde je U_t teorijski napon razlaganja, a ostale veličine imaju uobičajeno značenje.

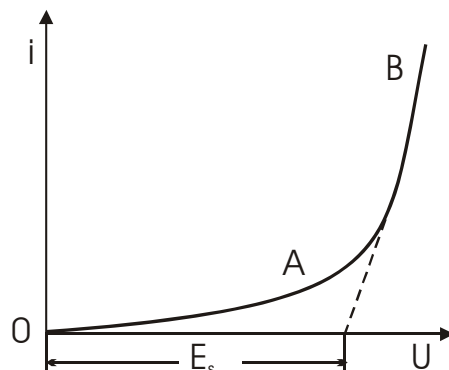
Drugi slučaj imamo, kada se elektroliza vrši u sistemu sa identičnim elektrodama u rastvoru korespodentnih jona, kao što je to, na primer, u slučaju elektrolitičke rafinacije bakra. Tipična kriva je prikazana na sici 12.5.



Slika 12.5 Zavisnost gustina struje - napon za sistem sa identičnim elektrodama u rastvoru korespodentnih jona

Treći slučaj se najčešće sreće u praksi, a odnosi se na sistem za elektrolizu, gde elektrode nisu u rastvoru korespodentnih jona, niti je, njihov potencijal moguće definisati Nernstovim izrazom za elektrodni potencijal. Dakle, elektrode u rastvoru nekorespondentnih jona uspostavljaju tkz. stacionarni potencijal, koji je vremenski promenljiv.

Uzmimo za primer ćeliju sa dve platinske elektrode uronjene u rastvor hlorovodonične kiseline, čija je aktivnost jednaka jedinici. Ako se za ovu ćeliju odredi zavisnost gustina struje - napon, dobija se dijagram kao na slici 12.6.



Slika 12.6 Tipična zavisnost gustina struje - napon za sistem sa neidentičnim elektrodama u rastvoru nekorespondentnih jona

Vidi se da je oblik ove krive nešto drugačiji od dva prethodna. Pri znatnim gustinama struje, dobija se uobičajena zavisnosti u tom slučaju dolazi do izdvajanja gasovitih produkata elektrolize: na katodi se izdvaja vodonik, a na anodi hlor. Pošto u rastvoru, u kojem vršimo elektrolizu, imamo vodonične i hlorne jone; katoda je u stvari polarizovana vodonična elektroda, a anoda polarizovana hlorna elektroda. Skoro horizontalni deo krive OA do početka izdvajanja gasovitih produkata, predstavlja predstruju i nema posebnog značaja.

Minimalni napon, koji treba dovesti na elektrode ove ćelije da bi počeli da se izdvajaju gasoviti vodonik i hlor, očigledno je ravnotežni napon vodonično-hlornog sprega. Ovaj minimalni napon se u literaturi naziva teorijski napon razlaganja U_i . Za konkretan slučaj ravnotežni standardni potencijal izdvajanja vodonika iznosi 0.00 V (arbitrarna nula), za ravnotežni-standardni potencijal hlorne elektrode +1.358 V. Dakle, teorijski napon razlaganja iznosi 0 +1.358 V.

12.2.5 Zavisnost gustine struje od prenapetosti

Uzimajući u obzir gustinu struje izmene i_o , izrazi za katodnu i anodnu gustinu struje u funkciji prenapetosti su definisani na sledeći način:

$$\text{za katodnu: } i_k = i_o \exp\left(-\frac{\beta \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta\right) \quad 12.19$$

$$\text{za anodnu: } i_a = i_o \exp\left(-\frac{(1-\beta) \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta\right) \quad 12.20$$

gde je: β - koeficijent simetrije.

Logaritmovanjem 12.19 i preuređivanjem dobijamo:

$$\eta = \frac{2.3 RT}{\beta z F} \log i_o - \frac{2.3 RT}{\beta z F} \log i_k \quad 12.21$$

$$\eta_k = a + b \log i_k \quad 12.22$$

Pri čemu je:

$$a = \frac{2.3 R \cdot T}{\beta \cdot z \cdot F} \log i_o \quad 12.23$$

$$b = -\frac{2.3 R \cdot T}{\beta \cdot z \cdot F} \quad 12.24$$

Jednačina 12.22 predstavlja Tafelovu jednačinu, gde su a i b Tafelove konstante. Slično se može izvesti i izraz za anodnu Tafelovu pravu. One ukazuju da između potencijala, odnosno prenapetosti na elektrodi i odgovarajuće gustine struje (katodne ili anodne) postoji strogo logaritamska zavisnost. Nagib pravih u logaritamskom sistemu, odnosno Tafelov koeficijent b, zavisi od mehanizma elektrodne reakcije.

Kada elektrodu izvedemo iz ravnotežnog potencijala narušava se jednakost suprotnih procesa, a razlika u gustinama struje pri ostvarenom potencijalu je ukupna spoljašnja struja koja se može registrovati u kolu:

$$i = i_k - i_a \quad 12.25$$

Uzimajući u obzir jednačine 12.19 i 12.20, dobijamo:

$$i = i_o \left\{ \exp\left[\frac{(1-\beta) \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta\right] - \exp\left[-\frac{\beta \cdot z \cdot F}{RT} \cdot \eta\right] \right\} \quad 12.26$$

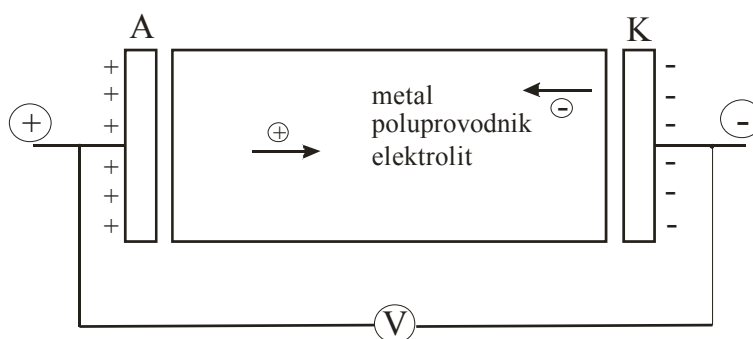
Ova jednačina je poznata kao Batler - Folmerova jednačina.

Sve hemijske reakcije se mogu podeliti na termičke i fotohemijske. Termički tip reakcija se odnosi na one kod kojih se atomi i molekuli nalaze u njihovim osnovnim stanjima. Kod fotohemijskih reakcija atomi i molekuli se nalaze u elektronski pobuđenom stanju, koje se ostvaruje pod dejstvom zračenja u širokom intervalu energije od vidljivog i ultravioletnog, pa do rendgenskog i γ zračenja. Fotohemiju, dakle, zanima sudbina pobuđenih elektrona molekula i atoma. Pobuđeni molekuli mogu tu energiju izgubiti u sudarima sa drugim molekulima, pri čemu se izdvaja toplota. Ako se pobuđeni molekuli ili atomi vrate u osnovno stanje dajući foton, onda se mogu javiti efekti fosforescencije i fluorescencije, zavisno od vremena relaksacije. Kratko vreme relaksacije od 10^{-8} s ukazuje na pojavu fluorescencije, a duga vremena relaksacije, do nekoliko minuta ili časova, odnose se na pojavu fosforescencije. Fotohemijske reakcije se dele na primarne, u kojima se pod dejstvom fotona stvaraju radikali, i sekundarne, gde dalje učešće preuzimaju radikali. Principi o kojima je reč u ovom poglavlju pripadaju oblasti hemijske fizike, a ne fizičke hemije kako se to na prvi pogled čini. Naime, radi se o potpuno novoj oblasti, koja se razvijala paralelno sa kosmičkim istraživanjima Zemljine atmosfere i naglim razvojem plazma-hemijskih procesa. Ovo poglavlje ima za cilj da na najkraći mogući način objasni pojam plazme, da bi se posle toga moglo preći na razmatranje fotohemijskih i jonizacionih procesa, koji se odvijaju u Zemljinoj atmosferi, kao najvećem hemijskom reaktoru.

13.1 Pojam plazme

U cilju lakšeg razumevanja procesa veštačkog stvaranja plazme, poćiće se od procesa koji se javljaju pri električnom proboju kroz dielektrike, poluprovodnike i metalne provodnike. Pored provođenja elektriciteta kroz provodnike prve vrste, značajno je istaći i provođenje elektriciteta kroz provodnike druge vrste – elektrolite. Razmatraće se sistem između dve metalne elektrode, između kojih je postavljen materijal sa dielektričkim, poluprovodničkim i metalnim osobinama u jednosmernom električnom polju. Dejstvom polja dolazi do polarizacije na metalnim elektrodama, tako da jedna od elektroda postaje katoda, a druga anoda odnosno na jednoj od elektroda dolazi

do asimilacije negativnog naelektrisanja, a na drugoj pozitivnog naelektrisanja (slika 13.1).

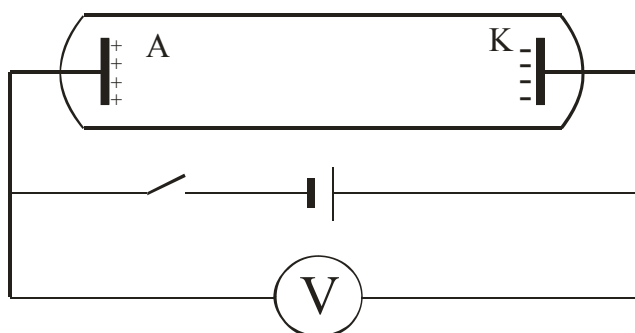


Slika 13.1 Šema polarizacije metalnih elektroda

Ako se između dve elektrode u električnom polju postavi komad metala, pre polarizacije bilo koje od elektroda dolazi do kratkog spoja i normalnog provođenja elektriciteta. Ako se sada umesto komada metala stavi komad nekog poluprovodnika situacija se znatno menja. Pri postepenoj polarizaciji najpre dolazi do preraspodele negativnog i pozitivnog naelektrisanja na katodi i anodi, da bi tek pri određenom naponu, koji je prilično veliki, došlo do provođenja elektriciteta, uglavnom elektrona, lavinskom injekcijom kroz poluprovodnik. Napon na kome dolazi do električnog proboja kroz poluprovodnik zove se probojni napon. Ovaj napon zavisi od širine praga zabranjene zone u poluprovodniku, tj. od razlike u nivou elektrona u provodnoj i valentnoj zoni. Elektroni potiču iz valentne zone, tako da svako prevođenje elektrona iz valentne u provodnu zonu uslovljava stvaranje pozitivne elektronske šupljine u valentnoj zoni. Znatno veći probojni naponi će se javiti, kada se umesto poluprovodnika stavi dielektrik, sa znatno širim pragom zabranjene zone. Međutim, procesi i pojave su isti kao kod poluprovodnika. Na kraju, ako se između dve elektrode postavi vodeni rastvor elektrolita u električnom polju, dolazi do poznatog procesa elektrolize, pri čemu se preko provodnika prve vrste vrši provođenje elektrona, a preko provodnika druge vrste jona.

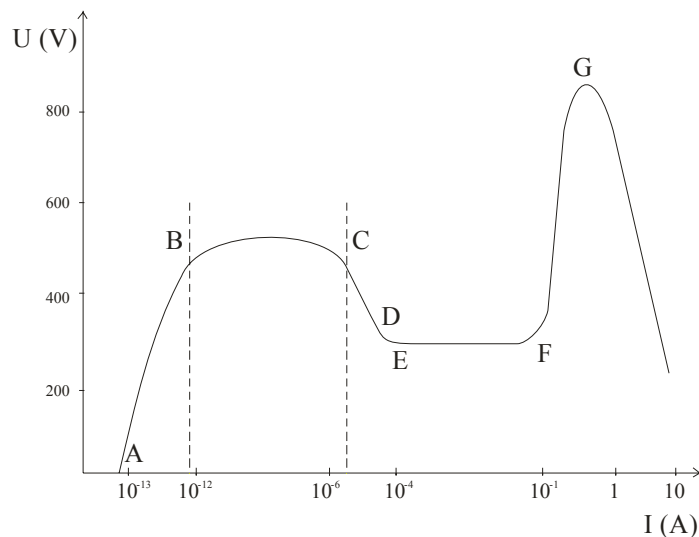
Pojam plazme se može najlakše razumeti posmatranjem procesa pražnjenja u gasovima ili parama. Ako bi se iz neke staklene cevi, na čijim krajevima su postavljene metalna katoda i anoda, potpuno izvukao gas, pri spoljašnjoj polarizaciji na katodi i anodi, kroz cev ne bi tekla nikakva struja. Na negativnoj elektrodi bi se nagomilavali elektroni i oni bi težili da dođu kroz cev na anodu, kako bi se izvršila depolarizacija. Pri određenom naponu, dakle,

nastaje situacija u kojoj elektroni nisu u stanju da pređu sa katode na anodu. Ova situaciju na elektrodama se može slikovito predstaviti modelom kuglica u tanjiru, kojima je dozvoljeno potpuno slobodno kretanje u okviru tanjira, ali nikako ne mogu da izađu iz tanjira. Kuglice će napustiti tanjir tek kada dobiju znatno veću kinetičku energiju. Analogno tome, elektroni će napustiti katodu tek kada se sistemu postavi znatno veća jačina polja. Postoje četiri načina da elektroni napuste katodu, odnosno da metal emituje elektrone: termoelektronska emisija, fotoemisija, sekundarna emisija, bombardovanje elektronima i hladna emisija pri ekstremno jakom polju na šiljku. Gasovi, koji nisu podvrgnuti suviše jakom električnom polju u običnim prilikama su prilično dobri izolatori. Ako napon povećavamo, cev će pri određenom naponu početi da svetli (slika 13.2).



Slika 13.2 Elektronska cev

Pojava svetlosti u elektronskoj cevi dokaz je da je došlo do pražnjenja u gasovima. Ovo pražnjenje se može odvijati kao: tamno pražnjenje, tinjavo pražnjenje, trakasto pražnjenje, iskričvo i u vidu električnog luka. Tinjavo pražnjenje ima veliki značaj u hemiji plazme i o njemu će biti nešto više rečeno. Kod tinjavog pražnjenja, pri niskom pritisku, ispoljava se veliki broj pojava, jedna od njih je tinjavo pražnjenje. Ova pojava se može objasniti pomoću strujno naponske karakteristike (slika 13.3) koja je sačinjena u širem intervalu jačine struje od 10^{-13} do 10 A.



Slika 13.3 Strujno-naponska karakteristika pražnjenja u gasovima

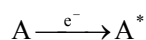
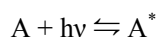
Elektron, koji napusti katodu, kreće se ka anodi proizvodeći jonske parove na svom putu. Nastali joni, kreću se prema katodi gde sekundarnom emisijom uzrokuju emisiju novih elektrona. Kada su naponi niski i struje male, multiplikacija je mala – nedovoljna i ne doprinosi ustaljenom pražnjenju. Ako postoji uzrok za elektronsku emisiju, npr., iz fotoelektričnog izvora, struja zavisi od intenziteta svetlosti. Pri nešto većim naponima nastaje proboj (oblast B-C), kako struja raste pražnjenje počinje vidno da tinja i potencijal na cevi pada do konstantne vrednosti (oblast C-D-E), odnosno dolazi do koronskog pražnjanje. Pri još većim strujama ulazi se u oblast, u kojoj je razlika potencijala konstantna (oblast E-F), a zove se normalno tinjavo pražnjenje. Ovo pražnjenje pokriva samo deo površine katode, pri čemu je površina prekrivenog dela direktno proporcionalna struji $S \propto I$, pri čemu je gustina struje konstantna. U trenutku kada svetlo pokriva celu katodu, dalje povećanje struje uslovljava nagli porast napona (oblast F-G), koje se zove abnormalno tinjavo pražnjenje. Između anode i katode kod tinjavog pražnjenja, obrazuje se nekoliko, manje ili više, uočljivih svetlih i tamnih zona. Najveći deo cevi za pražnjenje ispunjen je intenzivno svetlećim pozitivnim stubom, čija je osnovna funkcija da poveže katodni i anodni deo pražnjenja. Pozitivni stub je pasivna oblast, a njegova dužina je diktirana dužinom cevi i pritiskom gasa. Ako je cev prekratka, ili pritisak suviše nizak, pozitivni stub može da nedostaje u potpunosti, a da to ne utiče na samo pražnjenje. Pasivna priroda pozitivnog stuba i sama činjenica da se pozitivni stub oblikuje prema formi cevi u kojoj se nalazi, naveli su Langmira

da 1929. godine predloži naziv: plazma za pražnjenje u pozitivnom stubu. Osnovni procesi u pozitivnom stubu su jonizacija elektronskim udarom i radijaciona rekombinacija. Ako se umesto stacionarnog jednosmernog polja na elektronskoj cevi koristi visokofrekventno električno polje, fizički uslovi biće mnogo složeniji. Tada, elektroni i joni se ne kreću ka elektrodama, već samo osciluju oko svojih prvobitnih položaja u gasu i to sa frekvencijom spoljašnjeg električnog polja i amplitudom ovog polja. Kada energija oscilovanja dostigne dovoljno visoku vrednost, započinje proces multiplikacije elektronskim udarom. Umesto rekombinacije i odlaska na suprotnu elektrodu, ovde se broj elektrona smanjuje uglavnom njihovom difuzijom na zidove cevi za pražnjenje. Do proboja dolazi tek onda kada udarna jonizacija (ili jonizacija udarom) obezbedi pojavljivanje bar jednog elektrona u masi gasa, na svaki elektron koji se izgubi usled difuzije ili zahvata.

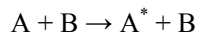
13.1.1 Elementarni procesi u jonizovanom gasu

Dovođenje energije gasu prouzrokuje povećanje srednje brzine kretanja čestica i zato se one međusobno sudaraju sa većom energijom. Sudari mogu biti elastični i neelastični. Pri neelastičnim sudarima se razmenjuje energija između čestica, dok elastični sudari prouzrokuju samo promenu pravca kretanja, a ne i razmenu energije. Sudari, koji se odigravaju među atomima, elektronima i fotonima zovu se opštim imenom elementarni procesi. Neki od ovih procesa su procesi pobuđivanja, jonizacije, rekombinacije i difuzije. Pri sudaru atoma sa elektronom, jonom ili neutralnom česticom, elektron u atomu može dobiti dovoljnu energiju da pređe sa nižeg na viši energetski nivo. Takvo stanje se naziva pobuđenim. U pobuđenom stanju on ostaje samo 10^{-8} s, nakon čega pada na niži nivo, izdvajajući pri tome kvant energije. Međutim, može se desiti da se elektron ne vrati u pređašnje stanje, već da bude u metastabilnom stanju, koje se produžava još za 10^{-2} s, iz kojeg ne može izaći spontano, već tek nakon sledećeg sudara. Proces pobuđivanja je definisan sledećim stadijumima:

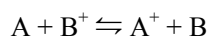
1. Pobuđivanje svetlošću ili elektronskim udarom:



2. Pobuđivanje pri sudaru sa drugim česticama:

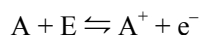


3. Pobuđivanje jonskim udarom:

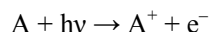


Efektivnost pobuđivanja brzim jonima i atomima, povećava se sa porastom energije pobuđivanja čestica. Pri niskim pritiscima, verovatnoća spajanja toma sa jonima je manja, nego sa elektronima. Za razliku od atoma, molekul se može najpre raspasti na atome, pa tek onda pobuditi.

Jonizacija se javlja kao logičan produžetak pobuđivanja čestica. Kada se atomu doda dovoljna količina energije u bilo kom vidu, elektron će moći da napusti atom. Proces se odigrava po sledećoj jednačini:

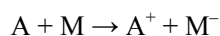


Atomu energiju (E) možemo dati na dva načina sudarom sa nekom česticom i sudarom sa fotonom, kada dolazi do fotojonizacije.

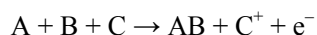


Jonizacija pod dejstvom sudara može biti termička i jonizacija u električnom polju. Sudari sa fotonom dovode do fotojonizacije samo ako je $h\nu \geq E$.

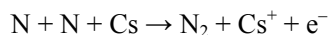
Udarnu jonizaciju, globalno, možemo predstaviti šemama:



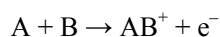
Rekombinaciona jonizacija protiče, takođe, po mehanizmu termičke jonizacije i odvija se po sledećoj shemi:



Znači, pri sudaru tri čestice, može doći do rekombinacije dve od njih i jonizacije treće čestice. Kao primer može nam poslužiti proces:

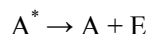


Asocijativna jonizacija, u mnogim slučajevima, određuje obrazovanje naelektrisanih čestica u visokotemperaturnom gasu i plazmi. Proces teče po sledećem mehanizmu:

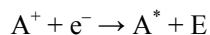


gde je AB^+ molekularni jon.

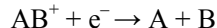
Rekombinacija je proces suprotan jonizaciji i pobuđivanju. Pri rekombinaciji pobuđena čestica se vraća na osnovni nivo, emitujući energiju, kao što pokazuje jednačina:



Pri rekombinaciji jonizovanih čestica osnovni proces, koji se odvija je elektronsko-jonska rekombinacija:



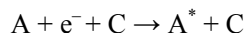
Ako se rekombinuje molekularni jon, proces može preći u disocijaciju:



Jon-jon rekombinacija se zasniva na rekombinaciji dve suprotno naelektrisane čestice, čija se energija prilikom rekombinacije umanjuje. Verovatnoća rekombinacije zavisi od toga kolika energija se može osloboditi u sistemu. Energija se iz sistema može predavati na sledeći način:

- predavanjem energije trećim česticama: $A^+ + B^- + C \rightarrow AB + C$
- izlučivanjem kvanta energije: $A^+ + B^- \rightarrow AB + h\nu$
- neutralizacijom jona i pobuđenih atoma: $A^+ + B^- \rightarrow A^* + B^*$

Na pritisku od nekoliko stotina Pa, najbitniji je prvi mahanizam. Rekombinacija u prisustvu treće čestice se može predstaviti šemom:



Difuzija, kao proces, procenjuje se po koeficijentu difuzije D , koji je definisan izrazom

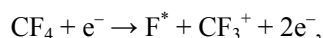
$$D = k \cdot T / e \cdot v$$

gde je: k – bolcmanova konstanta, T – apsolutna temperatura, v – driftovska brzina, e – naelektrisanje elektrona.

13.2 Stvaranje aktivnih čestica u smesi plazme $\text{CF}_4 + \text{O}_2$

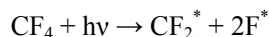
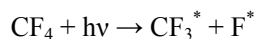
Ova plazma ima veliki značaj u tehnologiji procesiranja mikroelektronskih komponenata na bazi monokristalnog i polikristalnog silicijuma. Plazma se stvara u plazmahemijskom reaktoru, pri određenom odnosu $\text{CF}_4 + \text{O}_2$. Slična plazma na bazi organofluornih i organohlornih jedinjenja ima veliki uticaj na stvaranje ozonskih rupa u stratosferi. Za ovu vrstu plazme karakteristični su sledeći procesi:

- disocijativna jonizacija CF_4 elektronskim udarom:

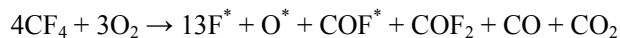
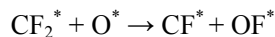
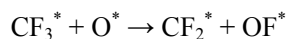
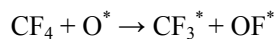


uz dodatno stvaranje radikala CF_3^* i CF_2^* ,

- fotodisocijacija CF_4 :

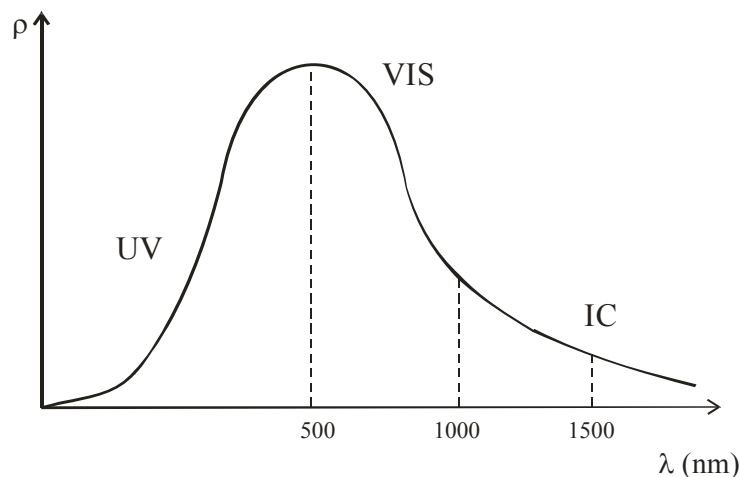


- reakciono sposobni radikali reaguju sa kiseonikom dajući:



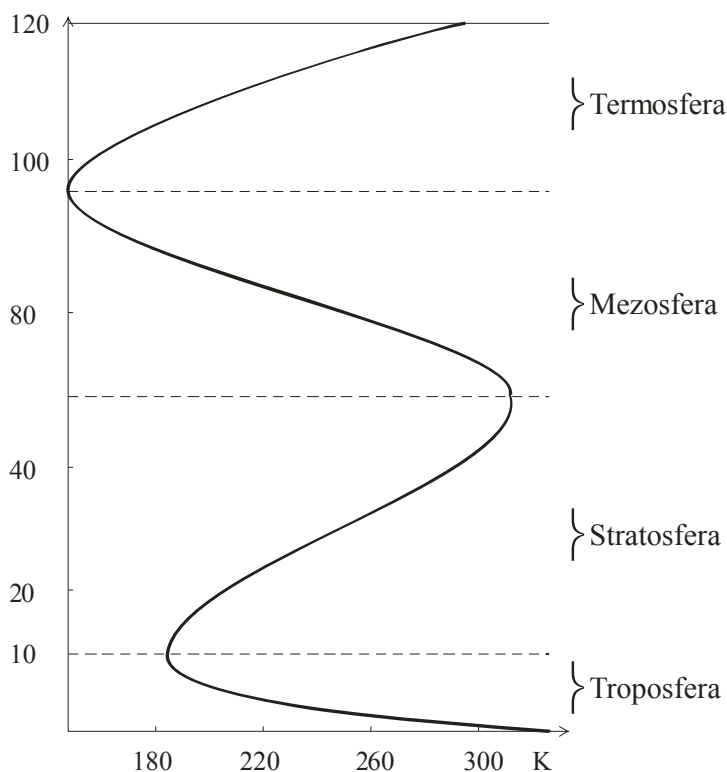
13.3 Fotohemijski i jonizacioni procesi u vazduhu

Količina Sunčeve energije koja pada na spoljašnju granicu Zemljine atmosfere iznosi 4 kJ cm^{-2} , pri čemu stvarna količina zavisi od geografske širine i atmosferskih uslova. Samo deo te energije dopire na Zemljinu površinu, dok se preostali delovi apsorbuju oblacima, rasejavaju komponentama atmosfere i apsorbuju molekulima prisutnim u atmosferi. Raspodela energije Sunca po talasnim dužinama, prikazana je na slici 13.4.



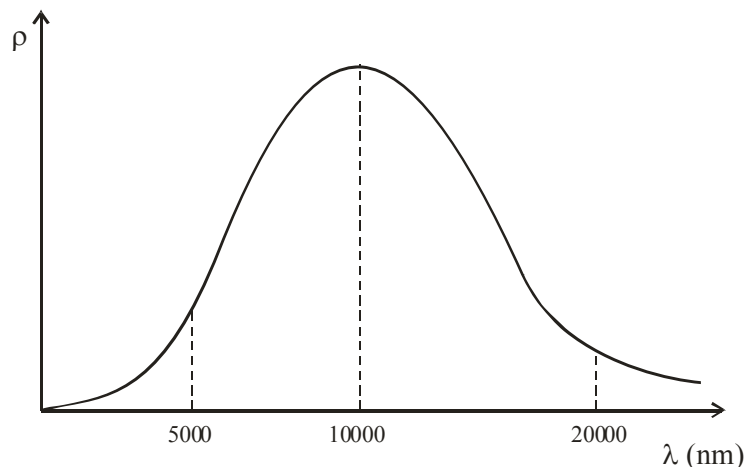
Slika 13.4 Raspodela energije Sunca po talasnim dužinama

Kao što se vidi sa slike 13.4, polovina Sunčevog spektra pripada infracrvenoj, a druga polovina vidljivoj i UV oblasti. Meteorolozi su Zemljinu atmosferu podelili na nekoliko slojeva, sa različitim karakteristikama i različitim procesima u njima. Hemijske reakcije protiču u svakom od tih slojeva i bitno utiču na opstanak živih bića na Zemlji. Sloj atmosfere je podeljen na troposferu, stratosferu, mezosferu i termosferu (slika 13.5).



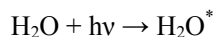
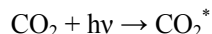
Slika 13.5 Slojevi Zemljine atmosfere

Najbliži sloj Zemljinoj površini je troposfera i ona se prostire do visine od oko 10 km i u njoj se nalazi 80% celokupne mase vazduha. Na ovoj visini temperatura iznosi oko 220 K (-80°C). Sa povećanjem visine, temperatura se skoro linearno smanjuje i najniža je na 10 km. U troposferi se sastav vazduha skoro na menja. Na klimu planete Zemlje utiču uglavnom CO_2 i H_2O molekuli. Koncentracija CO_2 je maksimalna na nivou mora i iznosi 32 ppm. Vodene pare ima najviše i njena koncentracija je oko 30 000 ppm, a opada sa visinom. Postavlja se pitanje kako CO_2 i H_2O molekuli utiču na klimu. Zemlja dobija energiju iz vidljivog i IC dela spektra. Pošto je srednja temperatura Zemlje 280 K (7°C) iz Zemlje se zrači u kosmos IC energija. Dakle, kao i sve planete Sunčevog sistema, Zemlja ima svoj spektar, prikazan na slici 13.6.



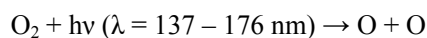
Slika 13.6 Spektar elektromagnetnog zračenja Zemlje

Najveći deo izračene energije sa Zemlje zahvataju CO_2 i H_2O molekuli:

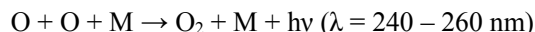


Pobuđeno stanje ovih molekula može izgubiti višak energije u vidu toplote ili pri sudaru sa drugim molekulima, kada, takođe, prelazi u toplotu. Deo izračene energije sa Zemlje se gubi nepovratno u kosmos, a drugi deo se ponovo vraća na površinu Zemlje. Zbog toga se troposfera u proseku zagreje od 7 na 20°C . Koncentracija CO_2 je u međuvremenu porasla sa 32 ppm na 38 ppm, pa je zbog toga narušen toplotni bilans Zemlje. Usled povećanog isparavanja vode, povećava se koncentracija vlage u atmosferi, pa ona takođe povećava toplotni kapacitet atmosfere. Međutim, suprotno dejstvu CO_2 i vode, prisustvo veće količine dima i prašine u atmosferi dovodi do refleksije energije Sunca i sniženja temperature. Dakle, troatomni molekuli CO_2 i H_2O sa većim stepenom slobode apsorbuju energiju IC zračenja, koja po talasnoj dužini odgovara vibracionim spektrima molekula usled čega dolazi do rezonantnog oscilovanja molekula. Ipak, pošto je u međuvremenu došlo do narušavanja ekološke ravnoteže, kroz promenu koncentracije CO_2 i H_2O pare, povećana temperatura vodi ka naglom isparavanju vode i ka naglom povećanju toplotnog kapaciteta atmosfere – efektu staklene bašte. Prema tome, efekat staklene bašte je u direktnoj vezi sa promenama toplotnog kapaciteta prizemnih slojeva atmosfere, zbog povećanog sadržaja CO_2 i H_2O pare.

U stratosferi sastav vazduha je homogen, ali za razliku od troposphere, sadržaj ozona je u stratosferi je znatno veći. Dakle, koncentracija O_3 poraste sa 0.05 ppm u troposferi na 10 ppm u stratosferi. Upravo u ovoj oblasti atmosfere dolazi do stvaranja i razgradnje O_3 molekula pod dejstvom UV zračenja. Visoka koncentracija O_3 u stratosferi je štit za život na Zemlji, uprkos činjenici da se radi o veoma nestabilnom molekulu koji se lako raspada na O_2 i O . Ozon se stalno stvara u atmosferi pod dejstvom UV zračenja talasne dužine manje od 240 nm. Mehanizam po kome se obrazuje ozon je sledeći:



U prisustvu treće čestice M, disosovani molekuli kiseonika ponovo mogu da se rekombinuju po relaciji:

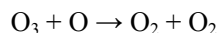


ili da nastane ozon:

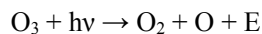


gde je: M – bilo koja treća čestica, npr. molekul N_2 ili neki drugi slabo aktivni gas.

Kada ne bi bilo treće čestice, suvišna energija bi razložila ozon. Obrazovani ozon se razlaže pri sudaru sa nascentnim kiseonikom po relaciji:

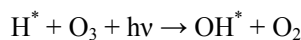
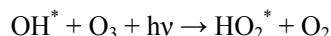
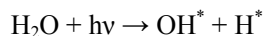
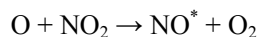
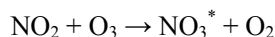
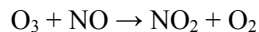
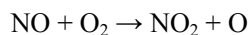


Glavna reakcija ozona u stratosferi je njegovo razlaganje pod dejstvom UV zračenja:

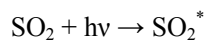
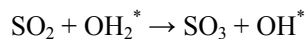


Ova poslednja reakcija ima dve važne posledice: izdvojena toplota povećava temperaturu stratosfere, a fotohemijski proces apsorpcije UV zračenja deluje kao zaštitni ekran. Dalje pitanje koje se nameće, odnosi se na materije koje troše ozon i time smanjuju zaštitna svojstva ozona i pojavu ozonskih rupa. Nesporna je činjenica da je ozonski omotač narušen i ugrožen prisustvom brojnih gasova u stratosferi. Najveći uticaj na potrošnju ozona i stvaranje ozonske rupe imaju organofluorna i organohlorna jedinjenja pod trgovačkim nazivom freoni, ali nije zanemarljiva i uloga sledećih molekula: SO_3 , SO_2 , NO ,

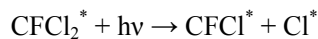
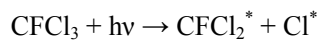
NO₂ i H₂O. Naročito je izražen efekat sinergizma u dejstvu ovih molekula na ozon. Kao primer navešćemo sledeće reakcije:

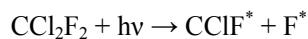
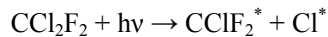


Kao što se iz prikazanih jednačina vidi, aktivne čestice NO₃^{*}, OH^{*} i HO₂^{*} radikala, preuzimaju ulogu reaktanta sa SO₂ molekulima dajući sledeće molekule i radikale:

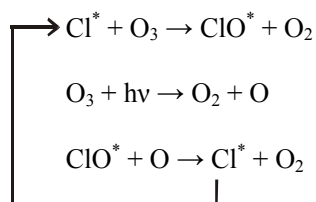


U poslednje vreme posebnu ulogu u stvaranju ozonskih rupa imaju freoni. Godišnja proizvodnja freona samo u SAD je oko 10⁶ tona. Jedinjenja su veoma isparljiva, a u hemijskom pogledu veoma inertna, za uslove koji postoje na Zemlji. Međutim, ona nisu stabilna i inertna u stratosferi, gde se razlažu pod dejstvom UV zračenja talasne dužine 175 – 220 nm. Za jedan od tipičnih freona, reakcija je ledeća:

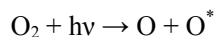
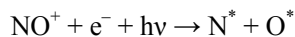
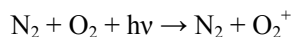
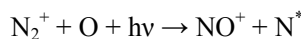
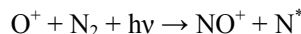




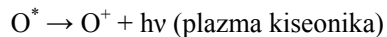
Aktivni radikali Cl^* i F^* stupaju u dalje lančane reakcije sa ozonom na sledeći način:



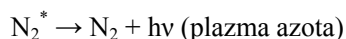
Dakle, jednom unesen radikal Cl^* ili F^* postaje trajni rušilac ozonskog omotača i uzrok stvaranju ozonskih rupa. Završni sloj Zemljine atmosfere čine termosfera i jonosfera, koje se zovu jedinstvenim imenom mezosfera. Ona se prostire na 50 – 85 km, gde temperatura pada na 190 K, a zatim dolazi termosfera, gde temperatura ponovo raste. Između mezosfere i termosfere nalazi se jonosfera do visine 50 – 100 km, pri čemu na visinama od 80 km i većim, dolazi do fotojonizacije pod dejstvom UV zračenja. Dominantne jonske vrste koje se stvaraju su N_2^+ , O_2^+ , O^+ , koje stupaju u jon-molekulske interakcije na sledeći način:



Poslednja reakcija ukazuje da pod dejstvom UV zračenja dolazi do disocijacije kiseonika i stvaranja aktivnog nascentnog kiseonika, koji je veoma nestabilan, jer sadrži veliki višak energije, tako da može da jonizuje do O^+ , stanja uz oslobađanje kvanta svetlosti određene talasne dužine. Drugim rečima, dolazi do stvaranja plazme kiseonika po relaciji:

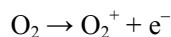


Talasna dužina ovog zračenja je promjenljiva i nalazi se između 557 nm (zelena boja) i 630 – 636 nm (crvena boja). Smesa ovih talasnih dužina daje braonkastu boju neba. Dakle, kada bi u zemljinoj atmosferi, u mezosferi, dominirala plazma kiseonika, iznad Zemljine kugle bi dominirala braonkasta boja neba. Međutim, plavu i ljubičastu boju neba daje plazma azota:

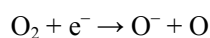


Smeša plazme kiseonika i azota bitno zavisi od fluktuacije stanja plazme, ali u proseku daju trajno plavetnilo nebu. Inače, na plazmu deluje elektromagnetno polje Zemlje i nepoznata magnetna i druga polja iz kosmosa. Plazma se odlikuje ogromnom gustinom i energijom, tako iako je u jonizovanom gasu procenat plazme vrlo mali, ona dominira u jonosferi. Pored ovih, za nas najvažnijih procesa, u jonosferi i jonizovanom gasu odigravaju se sledeći brojni procesi:

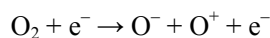
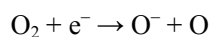
1. Jonizacija



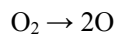
2. Disocijativna jonizacija



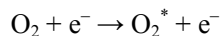
3. Disocijativno sjedinjavanje



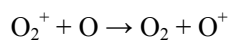
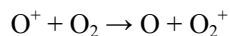
4. Disocijacija



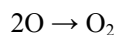
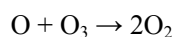
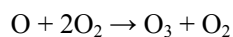
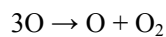
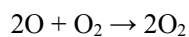
5. Obrazovanje metastabilnog stanja



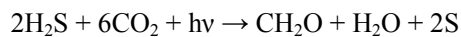
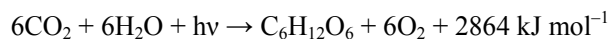
6. Prenos naelektrisanja



7. Rekombinacija atoma



Sve fotohemijske reakcije teku u dva stadijuma. Prvi stadijum je apsorpcija fotona koja traje veoma kratko ($10^{-12} - 10^{-5}$ s). Drugi stadijum čini hemijski preobražaj, koji je veoma spor. Neke od najvažnijih fotohemijskih reakcija su sledeće:



Pored ovih fotohemijskih i jonizacionih procesa, koji se odigravaju u najvećem hemijskom reaktoru na Zemlji, postoje veštački fotohemijski i jonizacioni procesi, koji se primenjuju u raznim granama industrije. Najvažniji od ovih procesa su: fotoliza, ozonizacija i radioliza pitkih i otpadnih voda.

Principi interakcije čvrstih tela sa reaktantima u tečnoj i gasnoj fazi

14

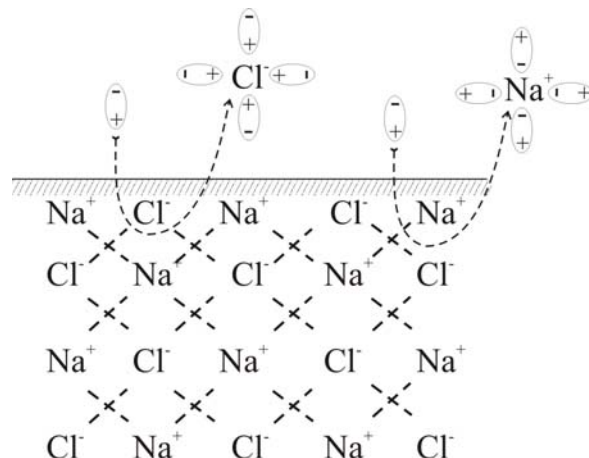
U zavisnosti od vrste veze kristala čvrstih tela, interakcija čvrstih tela sa vodom i nekim reaktantima u gasovitoj fazi je različita. U poslednje vreme, površina čvrstog tela pri kontaktu sa tečnom i gasovitom fazom privlači sve veću pažnju istraživača različitog profila. Prilikom kontakta čvrste faze sa tečnostima ili gasovima javljaju se brojni fenomeni i pojave. Zadak ovog poglavlja je da na zanimljiv i dostupan način ukaže na neke fenomene pri rastvaranju čvrstih tela u vodi i nekim drugim rastvaračima. Posebno je značajno istaći fenomene i pojave pri interakciji čvrstih tela sa gasovim, kao što su: kiseonik, hlor, azot(II)-oksid, sumporne pare, natrijumove pare, organske materije idr. Usvojena podela čvrstih tela je na jonska i kovalentna jedinjenja, mada ne treba zaboraviti sa jonsko-kovalentnom ili kovalentno-jonskom vezom. Po kristalnoj strukturi, čvrsta tela mogu imati metalne, kovalentne, jonske i molekulske kristale. Sva čvrsta tela svoju funkciju vrše preko pojava na površini. Zato je površina arena na kojoj se odigravaju adsorpcioni i katalitički procesi. Površina je odgovorna za sve oblike sveta u kome živimo i radimo. O tome svedoče membranski potencijali i procesi na međupovršinama žive ćelije, kao način adsorpcije i vezivanja kiseonika živim organizmima. Najzastupljenije su reakcije u sistemu gas-čvrsto, čvrsto-tečno, čvrsto-tečno-gas, kao i interakcije čvrsto-čvrsto-gas i čvrsto-čvrsto-tečno. Brojni korozioni procesi dešavaju se na površinama. Katalitički procesi u hemijskoj industriji odigravaju se, uglavnom, na površinama, osim kada je u pitanju homogena hemijska kataliza. Sve postojeće faze ostvaruju kontakt preko međupovršina. Na tim međupovršinama razmenjuje se masa i energija, odnosno odigravaju se adsorpciono-transportni procesi. Na granici faza, pored razmene mase, dolazi do razmene nosilaca naelektrisanja-jona i elektrona. Svako nagomilavanje nosilaca naelektrisanja na površini dovodi do promene hemijskog potencijala na granici dodira faza. Na površini faze se razlikuje koncentracija jona u odnosu na onu u bilo kojoj fazi, čvrstoj ili tečnoj. Naime, na površini može doći do nagomilavanja nosilaca naelektrisanja ili, pak, do iscrpljivanja – osiromašenja, naravno pod uslovom da se nekom površinskom reakcijom ta naelektrisanja nemilosrdno troše. U svakom slučaju, hemijski potencijal na površini se razlikuje od hemijskog potencijala bilo koje faze, a ta razlika hemijskog potencijala na međupovršinama ima električnu prirodu i rezultuje se kao električni potencijal. Tako se uspostavlja elektrostatički galvani ili elektrodni potencijal. Međutim,

čim postoji potencijalna razlika na površini, postoji i barijera na površini, tj. prag energije koji je potrebno savladati da bi se preko međupovršine prešlo iz jedne faze u drugu. Ovu barijeru predstavlja, zapravo, barijerni deo dvojnog elektrohemijskog sloja koji se uspostavlja neposredno na granici dodira faza. Reakcije na površini teku manjom ili većom brzinom, zavisno od veličine energetske barijere. Ponekad je poželjno da energetska barijera na površini bude veća, kada se želi ostvariti pasivizacija površine. Na površini čvrstog tela se uspostavljaju energetska površinska stanja koja mogu biti kontinualna i diskretna, spora ili brza zavisno od koncentracije i gustine površinskih stanja. Najaktivnija je slobodna površina bez adsorbata, ali je veoma teško održati atomski čistu površinu. Sa hemijske tačke gledišta, tj. sa tačke gledišta reakcione sposobnosti, važna su pitanja o slobodnim (sopstevenim) površinskim orbitalama, koje se nalaze na čistoj površini. Važno je znati kako te orbitale učestvuju u hemijskim vezama na površini, tj. da li one mogu da prime ili odaju elektrone na energetskim nivoima, što odgovara kovalentnom vezivanju, ili da se primi ili preda elektronski par što odgovara koordinatnoj vezi.

Sa fizičke tačke gledišta uzimajući u obzir zonsku teoriju čvrstog tela, najveću važnost ima energija orbitale, odnosno energija površinskih stanja, kao i pitanja da li su to donorska ili akceptorska stanja u odnosu na elektrone. Dalje je važno znati kakva se površinska stanja stvaraju za vreme prestrukturiranja površine, promenom energetskih nivoa pri adsorpciji drugih materija, koje stupaju u reakciju sa površinskim centrima. U tom smislu sva čvrsta tela se ne ponašaju isto. Ona se mogu podeliti na dve grupe, prema udelu jonske veze tj., prema razlikama u elektronegativnosti anjona i katjona. Jednu grupu čine jonska čvrsta tela, kao materije sa dominantnim udelom jonske veze, tipa halogenida alkalnih metala, ako i jedinjenja u kojima je malo učešće jonske veze, gde dominira kovalentna veza.

Imajući u vidu gore iznesene fenomene i pojave, u ovom poglavlju, konkretnim primerima će biti pokazano kako dolazi do interakcije pojedinih čvrstih tela sa vodom i reaktantima u gasovitoj fazi, zavisno od tipa veze u kristalu. Neka polazište bude ponašanje jonskih čvrstih tela, npr. čvrstih kristala $\text{NaCl}_{(s)}$. Kristalna struktura ovog jonskog kristala se može simbolički predstaviti kao na slici 14.1.

Pozitivni joni natrijuma čine podrešetku katjona, a negativni hlorni joni podrešetku anjona. Pri interakciji ovog kristala sa vodom, prema modelu na slici 14.1 dolazi do orjenatacije dipola vode prema katjonu ili anjonu, a potom do njihove hidratacije i raskida veze u rešetki kristala.

Slika 14.1 Interakcija $\text{NaCl}_{(s)}$ sa vodom

Da bi se održala električna neutralnost kristala, u vodeni rastvor hidratira podjednaki broj katjona i anjona:

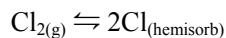
$$\sum \text{Na}_p^+ = \sum \text{Cl}_p^- \quad \sum \oplus = \sum \ominus$$

gde je: \oplus – šupljina u valentnoj zoni NaCl , \ominus – elektron iz valentene zone NaCl .

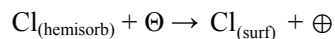
Rastvaranje, dakle, teče frontalno sloj po sloj, sve dok ne dođe do potpunog rastvaranja kristala halogenida alkalnih metala. U koliko se pređe na razmatranje interakcije kristala $\text{NaCl}_{(s)}$ sa reaktantima u gasovitoj fazi, onda će se najpre razmatrati sistem: $\text{NaCl}_{(s)} - \text{Cl}_{2(g)}$. Model ovog sistema prikazan je na slici 14.2.

Na slici je predstavljena disocijativna hemisorpcija hlora, kao i pojava tačkastih defekata u podrešetki jona natrijuma, tj., stvaranje negativno naelektrisanih katjonskih praznina Na_{\square} . Procesu na kontaktu faza su sledeći:

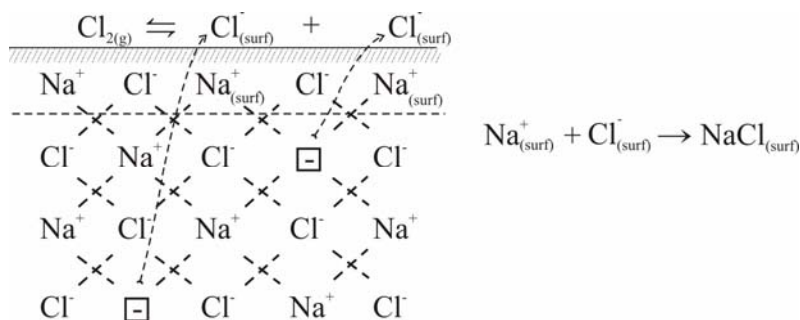
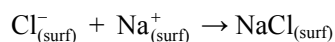
7. Disocijativna hemisorpcija Cl_2



8. Jonizacija atoma $\text{Cl}_{(\text{hemisorb})}$

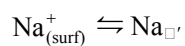


9. Stvaranje novog molekula NaCl na površini NaCl



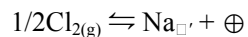
Slika 14.2 Interakcija gasovitog hlora sa NaCl_(s)

Pomeranje Na⁺ jona iz podrešetke jona natrijuma iz unutrašnjosti kristala prema površini:

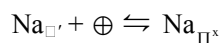


gde je: Na_{□'}, negativno naelektrisana praznina u podrešetki jona Na⁺ (kada odlazi pozitivno naelektrisanje, u kristalu ostaje višak negativnog naelektrisanja koje je locirano na katjionskoj praznini).

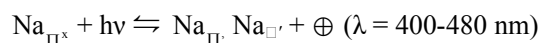
Sumarna reakcija je:



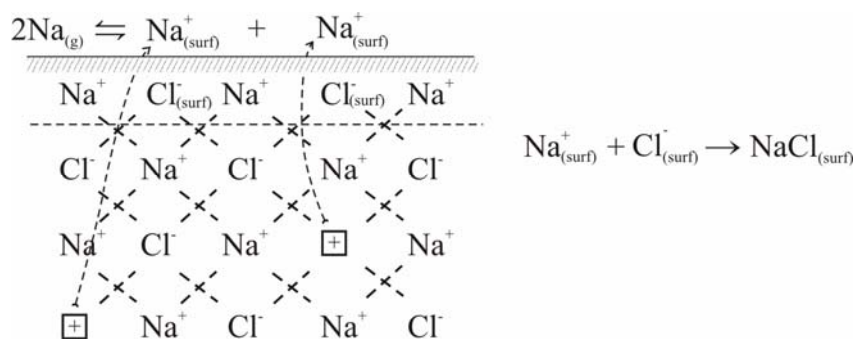
Interakcija katjionske praznine Na_{□'} i elektronske šupljine u valentnoj zoni NaCl_(s) (⊕) daje novi nenaelektrisani defekt Na_{□x}, koji predstavlja V centar obojenosti kristala, po relaciji:



Interakcijom V centra sa kvantom svetlosti $h\nu$, dobija se boja kristala $\text{NaCl}_{(s)}$, po relaciji:



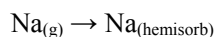
Dakle, ovom interakcijom V centra, dobija se boja između indigo i ljubičaste boje kristala, po celoj masi. U koliko se žarenje $\text{NaCl}_{(s)}$ kristala vrši u parama natrijuma, odnosno kada se posmatra sistem $\text{NaCl}_{(s)}-\text{Na}_{(g)}$, onda važi model reakcije kao na slici 14.3.



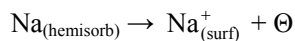
Slika 14.3 Interakcija para natrijuma sa $\text{NaCl}_{(s)}$

Primarna reakcija u ovom slučaju je hemisorpcija natrijuma na površini kristala NaCl , koja, zbog jako izražene elektropozitivnosti natrijuma teče uz jonizaciju jona natrijuma i oslobađanje jednog elektrona za kristal NaCl . U ovom slučaju procesi na površini i defekti koji se stvaraju u kristalu su sledeći:

1. Adsorpcija para $\text{Na}_{(g)}$ na površini

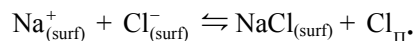


2. Jonizacija hemisorbovanih atoma

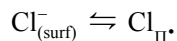


Hemisorbovani atomi natrijuma grade novi molekul $\text{NaCl}_{(s)}$, tako što iz podrešetke jona Cl^- , izvlače jedan Cl^- jon na površinu, ostavljajući anjonsku šupljinu u podrešetki Cl_{Π^-} .

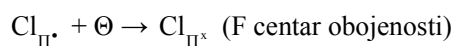
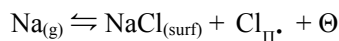
Defekt $\text{Cl}_{\text{II}}^{\bullet}$ predstavlja jedanput pozitivno naelektrisanu anjonsku prazninu. $\text{Na}_{(\text{surf})}^{+}$ jon na površini teži da nagradi novi molekul NaCl, a za to mu je neophodan Cl^{-} jon, po relaciji:



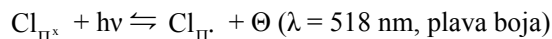
U cilju održanja ravnoteže i elektroneutralnosti, jedan hlorni jon Cl^{-} iz unutrašnjosti kristala napušta svoje regularno mesto u podrešetki, ostavljajući jednu pozitivnu anjonsku šupljinu. Proces se završava tako što je hlornidni anjon na površini uvek u ravnoteži sa svojom vakancijom u podrešetki po relaciji:



Sumarni proces na površini kristala NaCl je sledeći:



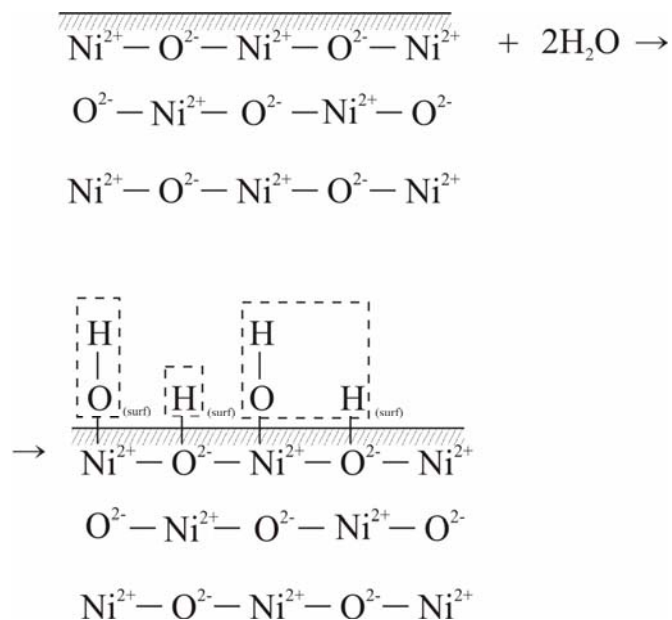
Interakcijom ovog centra sa kvantom svetlosti dobija se sledeće:



Dakle, usled delovanja para natrijuma došlo je do stvaranja i aktivacije određenih centara obojenosti sa talasnom dužinom koja odgovara plavoj boji cele mase kristala NaCl.

Za razliku od dejstva molekula vode na kristal NaCl, dejstvo Cl_2 i $\text{Na}_{(\text{g})}$ izaziva znatno veće promene, uslovljavajući višak katjona ili anjona u kristalu NaCl, odnosno promenu stehiometrijskog sastava $\text{Na}_{1\pm x}\text{Cl}_{1\pm y}$, gde su x i y višak katjona ili anjona u odnosu na stehiometrijski.

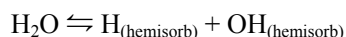
Posle razmatranja ponašanja jedinjenja sa čistom jonskom vezom, interesantno je razmotriti interakcije jedinjenja sa delimično jonsko-kovalentnim karakterom veze, na primer NiO. Pri kontaktu sa vodom, ovo jedinjenje se neznatno rastvara i ne disosuje kao NaCl. Naravno, ovde dolazi do bitnih interakcija molekula vode sa površinom oksida, uslovljavajući pojavu hidroksiliranja površine. Radi se o novom fenomenu na površini NiO, što se može predstaviti sledećim modelom na slici 14.4.



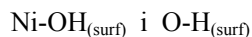
Slika 14.4 Hidroksiliranje površine NiO

Kao što pokazuje model, pri interakciji NiO sa molekulima vode, najpre dolazi do disocijativne hemisorpcije molekula vode, pri čemu se OH grupa vezuje za podrešetku Ni^{2+} jona, a H atom gradi vodoničnu vezu sa podrešetkom kiseonika. Analizom procesa na površini i unutar oksida pri interakciji NiO sa vodom, mogu se postulirati sledeći procesi:

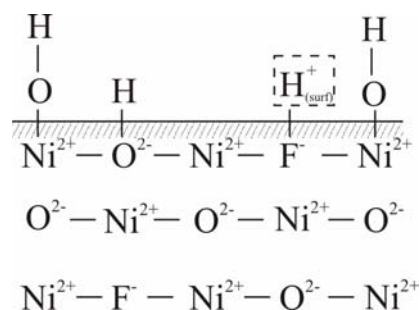
1. Disocijativna hemisorpcija molekula vode



2. Obrazovanje površinskih intermedijera



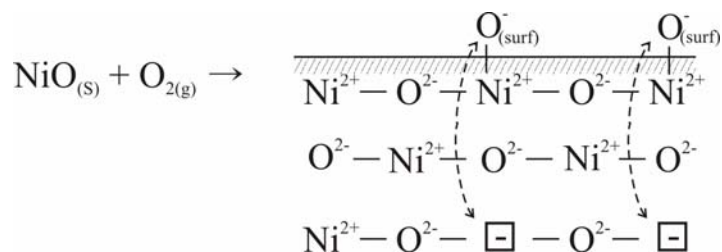
Dakle, nastaje kiselinsko-bazni centar na površini NiO i hemisorbovana voda $\text{H}_2\text{O}_{(\text{hemisorb})}$. Bazni centar čini $\text{Ni-OH}_{(\text{surf})}$, a kiselinski centar čini veza $\text{O} - \text{H}_{(\text{surf})}$. Ova ravnoteža kiselog i baznog centra se može narušiti, ako se promene kiselinsko-bazna svojstva NiO, na primer, zamenom atoma O sa atomima F, pri čemu nastaje model kao na slici 14.5.



Slika 14.5 Nastajanje Bronštetovog kiselinskog centra na NiO(F)

Zbog jače izraženih kiselinskih svojstava, hemisorbovani vodonik je slabije vezan za podrešetku kiseonika i fluora, pa tako postaje skoro slobodni $\text{H}^+_{(\text{surf})}$, odnosno nastaje Bronštetov kiselinski centar. Kao zaključak, može se navesti da pri inetarkciji NiO sa H_2O dolazi do hidroksiliranja površine, a nema hidratacije Ni^{2+} jona sa vodom, osim u neznatnim količinama, koliko iznosi rastvorljivost NiO u vodi.

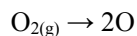
Značajnije interakcije jonsko-kovalentnog jedinjenja, kakvo je NiO, očekuje se pri interakciji NiO sa kiseonikom u sistemu NiO – O_2 . Model ove interakcije je predstavljen na slici 14.6. Značajno je istaći da u ovom slučaju dominira proces hemisorpcije kiseonika na površini NiO, uz fenomene koji slede kao posledica te adsorpcije.

Slika 14.6 Interakcija O_2 sa NiO(s)

Ako se NiO zagreva u vakuumu na 1000°C , a zatim naglo ohladi dobija se žuto-zeleni oksid. Suprotno, ako se zagrevanje izvrši u prisustvu O_2 , dolazi do reakcije prikazane modelom na slici 14.6, a kao konačan rezultat dobija se

oksid obojen bojom između tamno-zelene i crne boje. Analizom fenomena, došlo se do mehanizma i odgovora na pitanje šta se dešava u prisustvu O₂:

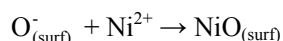
1. Disocijacija O₂ na aktivnim centrima na površini NiO



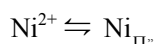
2. Hemisorpcija O₂ uz razmenu elektrona sa valentnom zonom NiO



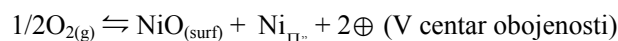
3. Formiranje novog molekula NiO na površini u vidu NiO_(surf)



Kvazi Ni²⁺ jon, koji je došao iz unutrašnjosti podrešetke Ni na površinu, ostavlja jednu katjonsku dvostruko negativno naelektrisanu prazninu Ni_{Π⁻}, ali je pri tom sa njom u stalnoj ravnoteži:



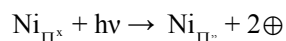
Sumarni proces interakcije u sistemu NiO-O₂ je sledeći



U normalnim uslovima, dolazi do kompenzacije dvostruko negativnog naelektrisanja na katjonskoj praznini Ni_{Π⁻} sa elektronskim prazninama, gradeći nenaelektrisan defekt Ni_{Π^x}, što se može predstaviti relacijom:



Kada se ovakav nenaelektrisan defekt ozrači kvantom svetlosti hv, dolazi do aktiviranja centra obojenosti i promene boje kristala, po relaciji:



Imajući u vidu gore izloženi mehanizam i postavljeni model sistema NiO-O₂, može se zaključiti da je žuto zelena boja boja stehiometrijskog NiO, a crna i tamnozeleno je posledica bitnog odstupanja stehiometrijskog sastava i pojave nestehiometrijskog oksida Ni_{1±x}O_{1±y}. Vrednosti x i y su veoma male, gledano u molnim udelima. Međutim ako se, preračunavanje izvede preko Avogadrovog broja dobijaju se sledeće, ne tako male, vrednosti:

$$C(\text{Ni}_{\text{Ti}^{\bullet}}) \approx 10^{16} - 10^{19} \text{ po cm}^3$$

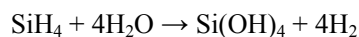
$$C(\text{O}_{(\text{surf})}) \approx 10^{16} - 10^{19} \text{ po cm}^3$$

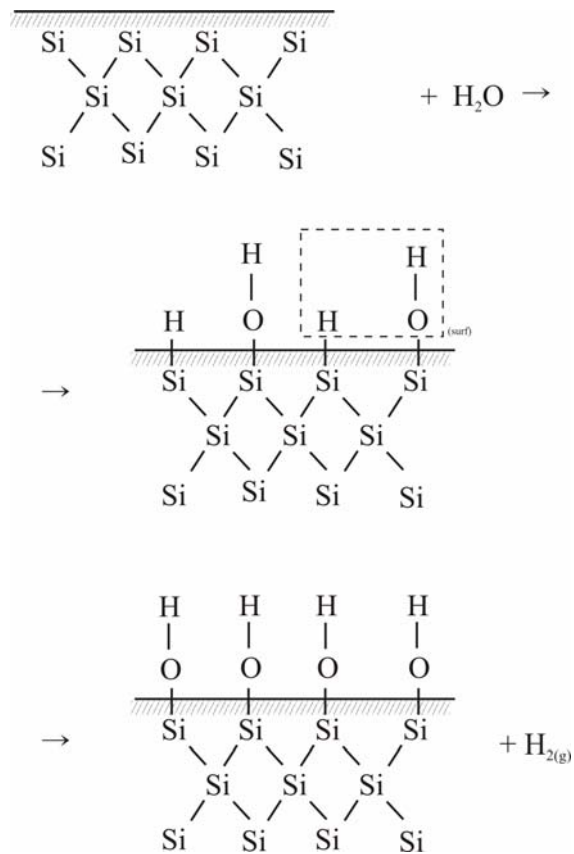
Dakle, radi se o velikim brojevima, jer je u pitanju jedan cm³ sa ovako velikom koncentracijom defekata. Zaključak koji sledi glasi: defekti utiču jednako kao nečistoće i primese.

Ako se od čvrstih materija sa delimično jonsko-kovalentnom vezom, pređe na čvrste kovalentne materije, npr. Si, Ge, C itd. sa vodom, onda važi model Si-H₂O kao na slici 14.7.

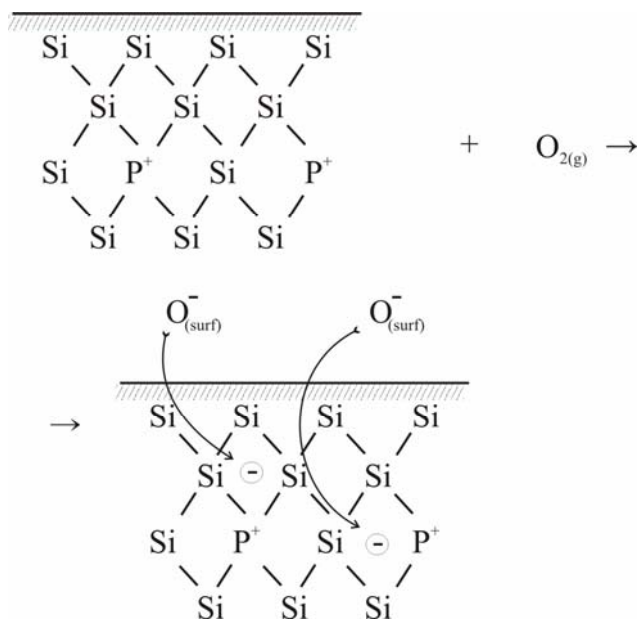
Na samom startu, prva pojava koja se može zapaziti je hemisorpcija vode na površini silicijuma, koja u sledećem stadijumu prelazi u proces hidroksiliranja površine i oslobađanje gasovitog vodonika. Dakle, pri interakciji kovalentnih čvrstih kristala sa vodom dolazi do razlaganja molekula vode i izdvajanja vodonika, što nije bio slučaj kod jedinjenja sa jonsko-kovalentnom i jonskom vezom.

Vezivanje vodonika za površinske atome silicijuma, ukazuje na proces stvaranja silana SiH₄, ali pošto je isti veoma nestabilan u prisustvu vode on reaguje po sledećoj reakciji i oslobađa vodonik, gradeći silicijum-hidroksid.



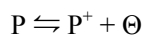
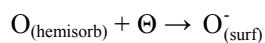
Slika 14.7 Model Si-H₂O

Znatno interesantniji rezultati dobijaju se pri interakciji kovalentnog silicijuma sa kiseonikom, u modelu Si-O₂, koji je prikazan na slici 14.8. Za ovaj model interakcije uzeli smo silicijum n-tipa provodljivosti, koji je dopiran fosforom:

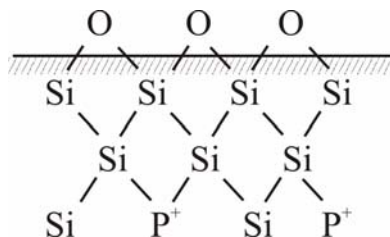


Slika 14.8 Model interakcije kovalentnog silicijuma sa kiseonikom

Model reakcije pokazuje da je u n-silicijumu moguća jonosorpcija kiseonika, koja ide uz utrošak slobodnih elektrona, oslobođenih jonizacijom inkorporiranog fosfora, po relaciji:

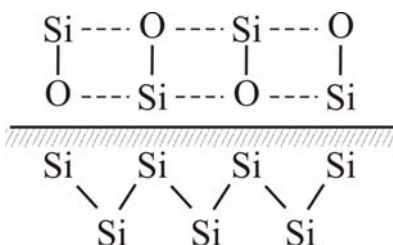


Kiseonik, koji je hemisorbovan na površini, ne ostaje tako dugo u tom stanju, već nastoji da obrazuje kovalentnu vezu između O₂ i Si, što je prikazano modelom na slici 14.9.



Slika 14.9 Sjedinjavanje hemisorbovanog kiseonika sa silicijumom

Kiseonik uspostavlja kovalentne veze tako što sa dva susedna Si atoma iz rešetke silicijuma gradi kiseonične mostove $\text{Si-O-Si}_{(\text{surf})}$. Ovo stanje na površini kovalentnog Si ne traje tako dugo, jer pri dužem kontaktu sa atmosferom kiseonika dolazi do stvaranja novog oksida $\text{SiO}_{2(\text{surf})}$, tj. imamo model stvaranja nove čvrste faze prikazan na slici 14.10.



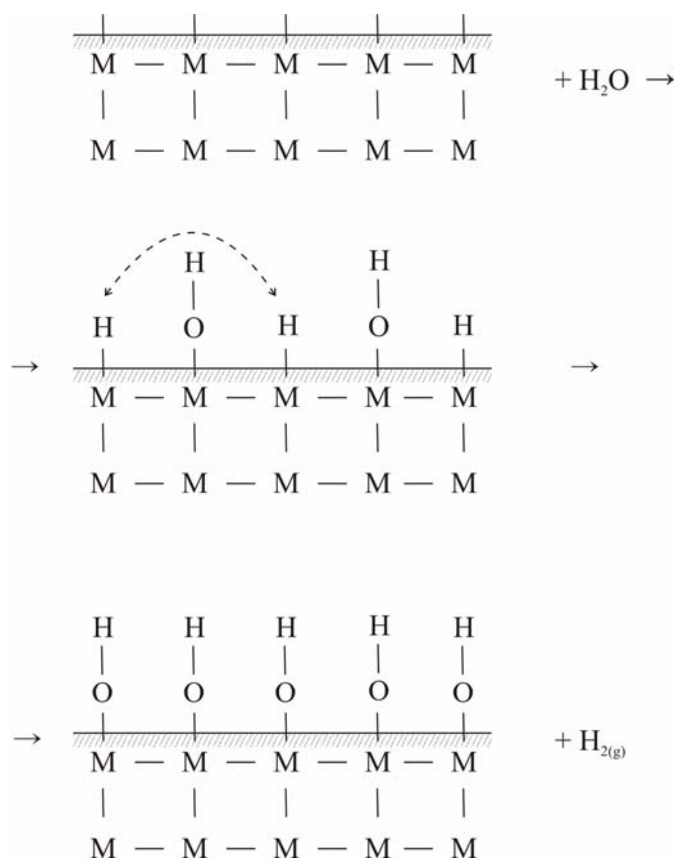
Slika 14.10 Formiranje nove čvrste faze na površini silicijuma

Pored razmatranih čvrstih tela, kroz pojedinačne primere tipičnih predstavnika sa definisanim tipom veze u kristalu, najzastupljenija su čvrsta metalna jedinjenja i specifična u odnosu na dosad razmatrana čvrsta jedinjenja. Treba istaći da metali nemaju prag zabranjene zone između valentne i provodne zone, već imaju nedovoljno popunjenu provodnu zonu, u kojoj je dozvoljeno kretanje elektrona prema Paulijevom principu isključenja. Zato su metali odlični sopstveni provodnici elektriciteta, sa manjom ili većom provodnošću zavisno od vrste metala. Druga bitna razlika između metala i ostalih čvrstih jedinjenja nalazi se u ispoljavanju velike hemijske aktivnosti. Ova aktivnost je posledica termodinamičke nestabilnosti metalnog stanja, zbog koje oni imaju težnju da pređu u stabilno jonsko stanje. U metalima je, dakle, akumulisana znatno veća slobodne energija, pa je rastvaranje metala i bilo koji drugi proces koji vodi ka stvaranju metalnih oksida i soli praćeno oslobađanjem toplote. Jedino su plemeniti metali, čiji je elektrodni potencijal znatno pozitivniji od reverzibilnog

potencijala vodonika, stabilni ali se i oni pod određenim uslovima mogu prevesti u jonsko stanje i tako čuvati vekovima. Glavna reakcija kojoj teži svaki metal je reakcija jonizacije po sledećoj relaciji:

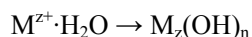
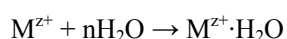


Zaključak koji sledi glasi: svaka reakcija koja će omogućiti da se jonizuje metal je dobrodošla. Reakcija metala sa vodom je tipična dobrodošla hemijska reakcija, koja se u modelu M-H₂O može predstaviti kao na slici 14.11.

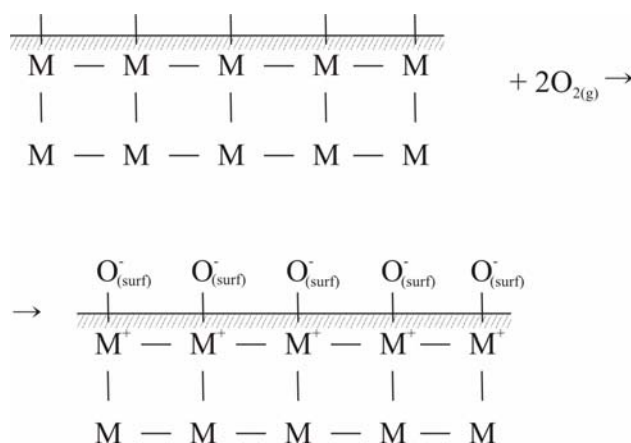


Slika 14.11 Reakcija metala sa vodom

Model pokazuje da površina metala ima slobodne orbitale koje su raspoložive za hemijske reakcije, pa i za reakciju sa vodom. Najpre dolazi do izražene hemisorpcije molekula vode koja se završava tako što se potpuno hidrolizuje površina metala, a vodonik posle rekombinacije H atoma i molekulizacije napušta površinu metala u vidu gasovitog vodonika. Da bi se reakcija jonizacije metala odvijala udesno potrebno je permanentno trošiti oslobođene elektrone na redukciju molekula vode do vodonika i uklanjanje M^{z+} jona hidratacijom u masi vode po relaciji:



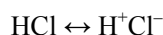
Ukoliko dominira poslednja relacija, a radi se o slabo rastvornom hidroksidu metala, onda on ostaje na površini i starenjem se transformiše u MO, pa se tako zaustavlja proces rastvaranja. Brojni su sistemi interakcije metala sa kiseonikom i drugim gasovitim reaktantima. Ovde vredi istaći najosnovnije principe interakcije čvrstog metala i kiseonika u sistemu $M_{(s)}-O_{2(g)}$, što je predstavljeno modelom na slici 14.12.



Slika 14.12 Interakcija čvrstog metala i kiseonika u sistemu $M_{(s)}-O_{2(g)}$

Model pokazuje da se visoka reaktivnost površine metala skoro odmah pasivizira kompaktnim slojem hemisorbovanog $O_{(surf)}^-$ stanja na površini metala, koje progresivno prelazi u stvaranje novog oksida, kao što je to u slučaju oksidacije silicijuma. Metali reaguju i sa ostalim gasovima u okruženju,

ispoljavajući visoku hemijsku aktivnost. Dominantni proces je hemisorpcija reaktanata na površini metala. Ovde su izražene pojave lokalizacije elektrona, po modelu koji je sličan u molekulu gasovitog hlorovodonika, kako sledi:



Analogno tome može se posmatrati i sistem $\text{M}_{(s)}\text{-H}_{2(g)}$, čiji se model reakcije, npr. na platini, može predstaviti slikom 14.13.



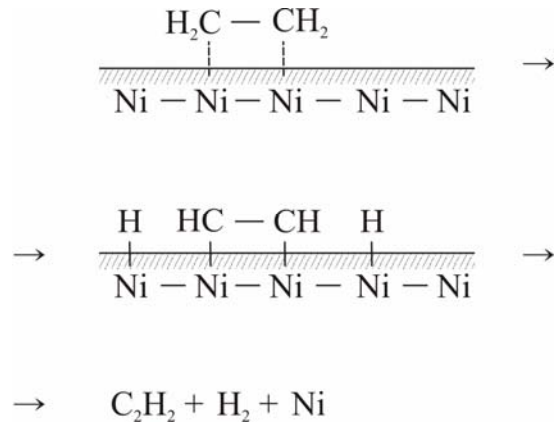
Slika 14.13 Sistem $\text{Pt}_{(s)}\text{-H}_{2(g)}$

Pare metala, npr. Na i Ni, u interakciji sa metalnim W se hemisorbuju različito, gradeći strukture prikazane modelima na slici 14.14.



Slika 14.14 Interakcija para metala Na sa metalnim W

Razlike u ponašanju sistema $\text{W}_{(s)}\text{-Na}_{(g)}$ i sistema $\text{Ni}_{(s)}\text{-H}_{2(g)}$ su u položaju elektrona pri adsorpciji Na i H. Prilikom hemisorpcije Na jonizovani Na^+ jon ostaje na površini, a elektron ide u provodnu zonu volframa. U drugom modelu, pak, elektroni iz d orbitale Ni odlaze na hemisorbovani nivo $\text{H}_{(\text{surf})}^-$, gradeći nestabilne hidride metala (zato za hidriranje ulja služi Ni katalizator oplemenjen vodonikom, kao izvor H atoma za hidriranje ulja). Treba naglasiti da metali imaju visoku reaktivnost prema brojnim organskim materijama. Zajedničko za reakcije sa svim organskim materijama je da dominiraju apsorpciono-katalitički procesi. Uzmimo na primer sistem $\text{Ni}_{(s)}\text{-C}_2\text{H}_{4(g)}$, gde je model apsorpcije predstavljen na slici 14.15, najpre preko π veze, a potom preko disocijativne hemisorpcije etena, pri čemu nastaje etin i oslobađa se vodonik. Drugim rečima, u ovom slučaju dolazi do katalitičkog razlaganja etena na etin, na niklu kao katalizatoru.

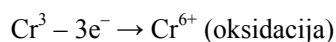
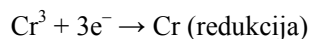


Slika 14.15 Katalitičko razlaganje etina na metalnom Ni

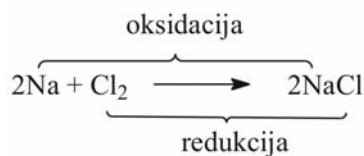
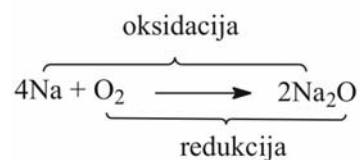
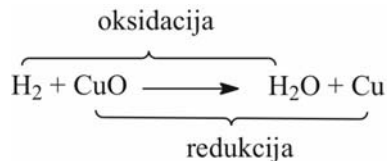
Principi i uzajamna povezanost redoks procesa, oksidacije, gorenja, detonacije, korozije i kontrolisanog pretvaranja hemijske energije u električnu

15

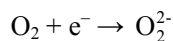
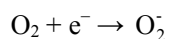
Sudeći po sadržaju naslova, izgleda da su svi fenomeni poznati i da se ovde ne može ništa novo dodati. Međutim, ovo poglavlje će pokazati suprotno. Najpre će biti govora o starim i novim definicijama oksidacije i redukcije, kao i o podeli nekih materija na redukciona i oksidaciona sredstva. Oksidacija i redukcija su procesi direktno povezani sa razmenom jednog ili više elektrona. Nedvosmislena je činjenica da su oksidacije i redukcija dva uzajamno vezana i uslovljena procesa, jer se oslobođeni elektroni u jednom procesu utroše na drugi proces. Prema zastarelim definicijama, oksidacija je proces sjedinjavanja kiseonika sa nekim elementom, a redukcija proces oduzimanja kiseonika od neke materije, odnosno od jedinjenja koje ga u svom sastavu sadrži. Ove definicije su dobre, ali su nepotpune. Znatno kasnije usledile su savremenije definicije koje su potpunije. Prosta, a savremena definicija glasi: oksidacija je proces prelaženja atoma u pozitivni jon, gubitkom elektrona, a redukcija je proces prelaženja atoma u negativan jon primanjem elektrona. Supstance, koje mogu da oksiduju druge supstance, nazivaju se oksidacionim sredstvima, a supstance koje mogu da redukuju druge supstance, nazivaju se redukcionim sredstvima. U procesu oksidacije se mogu razmenjivati jedan ili više elektrona, onoliko koliko neki element ima oksidacionih stanja. Redukcija se može odvijati u jednom ili nekoliko uzastopnih stadijuma. Jon u nekom oksidacionom stanju može da bude reducent ili oksidans. Kao primer se može navesti Cr^{3+} jon:



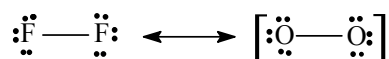
U principu, reducenti su materije koje se lako oksiduju, a oksidansi materije koje se lako redukuju, što se može videti iz navedenih primera:



Kiseonik je najrasprostranjeniji oksidans u Zemljinoj atmosferi, pa je i simbol svih oksidacionih procesa. Po vrednosti elektronegativnosti, kiseonik je odmah posle fluora, sa Paulingovim koeficijentom 3.5, u odnosu na 4.0 za fluor. Kiseonik je bezbojan u gasovitom stanju i paramagnetičan, a u čvrstom stanju ima svetloplavu boju i magnetičan je. Kiseonik se lako redukuje sa jednim ili dva elektrona, gradeći superoksidni jon O_2^- ili peroksidni O_2^{2-} jon, po sledećim reakcijama:

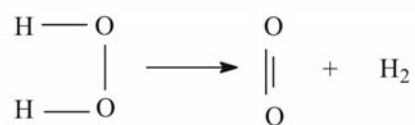


Postavlja se pitanje, zašto je peroksidni jon aktivan i kojem molekulu je sličan. Struktura ovog jona pokazuje da je peroksidni jon sličan F_2 molekulu, što potvrđuje sledeća Luisova struktura:



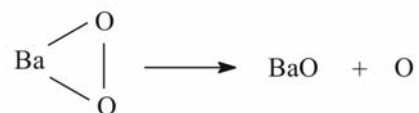
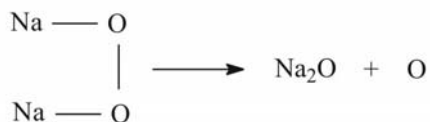
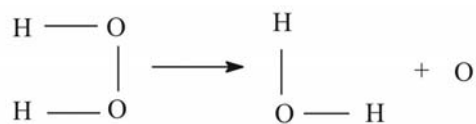
Energija disocijacije O_2 molekula iznosi 494 kJ mol^{-1} , a disocijacija je primetna tek na 2000°C i pri dejstvu UV zračenja. Pod dejstvom O_2 dolazi do naglog ili sporijeg gorenja sledećih materija: svih metala, svih organskih materija, osim organohalogenih jedinjenja; nemetala (S, P, Si, Ge, C, CO, SO_2); gori i voda po reakciji: $H_2O + O \rightarrow H_2O_2$. Najvažniji oksid je voda, a najbolji izvor aktivnog atomskog kiseonika je ozon, kao i peroksidi metala i vodonika:

Potpuno razlaganje ili disocijacija



ili

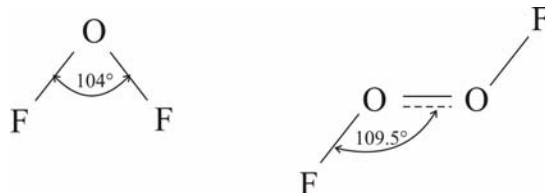
Nepotpuno razlaganje



Disocijacija

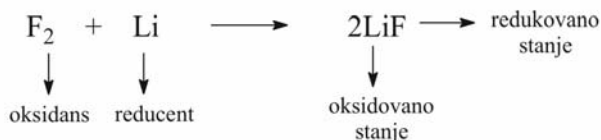
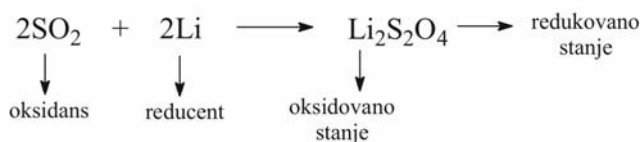
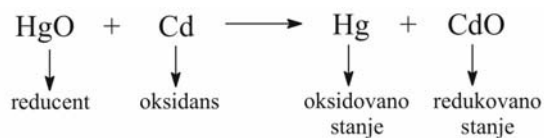


Kiseonik se jedini sa jačim oksidansima, gradeći npr. okside sa fluorom u formi radikala – pozitivnog jona O_2^{2+} i O_2^+ , dakle kiseonik se oksiduje. Karakteristična su sledeća jedinjenja kiseonika i fluora čije su strukture predstavljene na sledeći način:

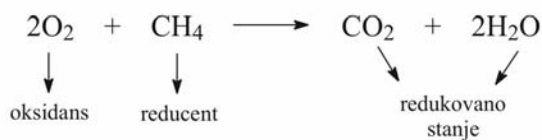
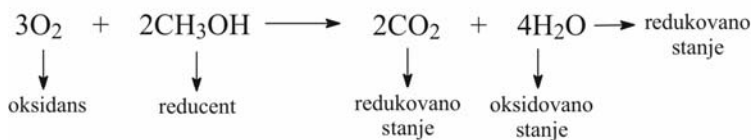
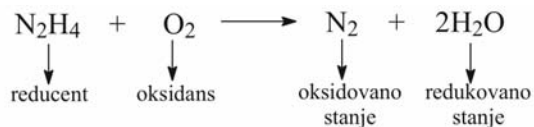


Kao što je već ranije rečeno, fotohemijskom aktivacijom kiseonika obrazuju se aktivna stanja kiseonika O_2^* , O_3 i O . Kao učesnici u redoks procesu, oksidansi i reducenti su hemijski aktivne materije. Svaki oksidans ima odgovarajući hemijski potencijal, reducent takođe, ali su ovi potencijali pozitivni za oksidans, a negativni za reducent, suprotnog znaka. Za razliku od reducenata, čija se aktivnost menja u širokim granicama, oksidansi se neznatno razlikuju po aktivnosti. Najaktivniji je F_2 , a potom slede O_2 i njegova brojna jedinjenja, Cl_2 i njegova jedinjenja itd. Radi lakšeg upoznavanja, važniji oksidansi su sledeći: F_2 , O_2 , BrF_5 , $S_2O_8^{2-}$, BrO_3^- , JF_5 , SO_2Cl_2 , Br_2 , Cl_2 , $HClO_4$, PbO_2 , HNO_2 , HNO_3 , $SOCl_2$, CF_4 , CuF_2 , SO_2 , $AgCl$, S_2 , $CuCl$, H_2SO_4 , H_2O_2 , O_3 , MnO_2 , HgO , Ni_2O_3 itd. Mnogi od navedenih oksidanasa se mogu redukovati neposredno ili pomoću katalizatora.

Reducenti su veoma brojni, jer se gotove sve materije mogu oksidovati. Najzastupljeniji i tipični reducenti su sledeći: Li , Ca , Na , Mg , Al , Zn , Mn , Pb , H_2 , CH_3OH , C_3H_8 , CH_4 , N_2H_4 , Fe , Cd , C itd. Najbolji reducent je vodonik, a niz izgleda ovako: $H_2 > CH_4 > C_3H_8 > CH_3OH > Li > N_2H_4 > Al > Mg > Ca$ itd. Do redoks procesa dolazi čim se pod određenim uslovima nađu oksidans i reducent, kao što to pokazuju sledeći primeri:

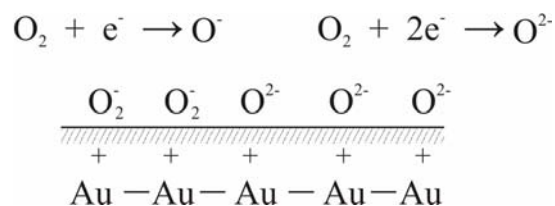


U prisustvu organskih reducenata, situacija je sledeća:



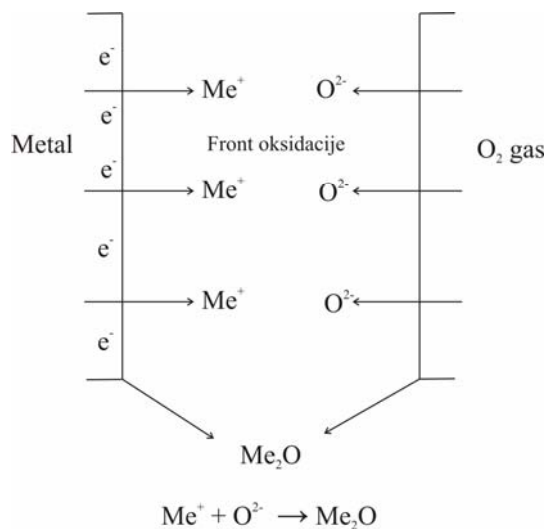
Ako se za trenutak izostavi pitanje reducenta i proces redukcije, onda se pažnja usmerava na proces oksidacije. Sam proces oksidacije može biti veoma

spor, brz, nagla oksidacija i ekstremno brza – eksplozivna oksidacija. Pod određenim uslovima oksidacija je spora, ali se ostvaruje. Neki elektropozitivni metali, kao što su: Hg, Ag, Au, Pt itd. okidišu veoma sporo, pa su prekriveni tankim oksidnim filmom, uglavnom od hemisorbovanog kiseonika, što se može predstaviti modelom na slici 15.1.



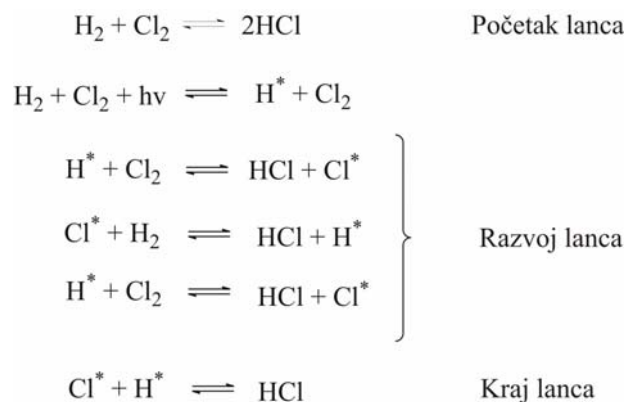
Slika 15.1 Model oksidacije zlata

Ovi tanki adsorpcioni filmovi su transparentni, pa izgleda kao da metal nije oksidisao. Neki drugi metali, iako su elektronegativni, kao što su: Ti, Nb, Ta i Al, grade tanke i kompaktne oksidne filmove, čiji je dalji rast ograničen transportom nosilaca naelektisanja: metalnih katjona i jona kiseonika, kroz sistem $\text{Me}-\text{MeO}-\text{O}_{2(\text{g})}$, kao što to pokazuje model na slici 15.2.

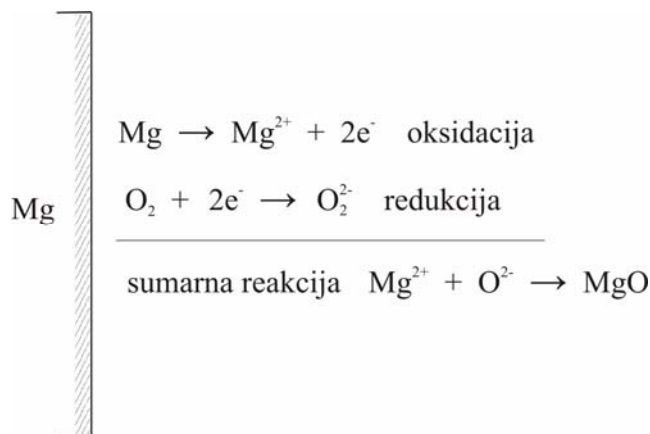


Slika 15.2 Tanki i kompaktni oksidni filmovi na Ti, Nb, Ta i Al

Naglo sagorevanje neke materije ili metala je plameno sagorevanje. Ovaj proces naglog, plamenog sagorevanja se naziva gorenjem. Gorenje može biti sporije ili brže, ali je to sa hemijske tačke gledišta lančana i brza hemijska reakcija i protiče po lančanom mehanizmu. Tipičan primer takve reakcije je gorenje vodonika u prisustvu hlora, koje protiče žuto-zelenim plamenom na sledeći način:

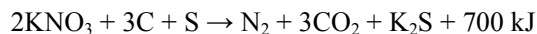


Neki metali, kada se zapale gore odgovarajućim plamenom određene boje. Poznata je svetla boja iskričavog sagorevanja tankih traka magnezijuma. Neki hemičari ovaj proces nastoje da odmah definišu sumarnom hemijskom jednačinom: $2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$. Međutim, stvarni mehanizam je drugačiji i on se može predstaviti modelom na slici 15.3.



Slika 15.3 Mehanizam oksidacije Mg

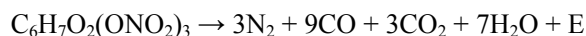
Ako neka supstanca, npr. uglj, petroleum ili parafin, sagoreva na vazduhu, sagorevanje će biti plameno, ali lagano, jer kiseonik, potreban za oksidaciju strujanjem vazduha postepeno pritiče supstanci koja sagoreva. Međutim, ako se lako zapaljiva supstanca, npr. C ili S, pomeša sa nekim oksidacionim sredstvoma, npr. sa KNO_3 , odmah posle paljenja nastupiće naglo sagorevanje, jer je tada O_2 ravnomerno raspoređen i nalazi se u velikoj količini u celoj smeši. Reakcija oksidacije, koja teče velikom brzinom, skoro trenutno, tako da se za kratko vreme oslobađaju velike količine energije i velika količina gasova se naziva eksplozija. Neke druge materije, npr. FNO_3 , samo pri kontaktu sa alkoholom ili etrom, bez ikakvog inicijalnog paljenja, trenutno eksplodira. Eksplozivne su i reakcije između gasovitog H_2 i O_2 , kada se oni nalaze u odnosu 2:1. Prvo eksplozivno sredstvo, koje je napravljeno još 1250. god. je crni barut, sledećeg sastava: 68% KNO_3 , 17% S i 15% C. Ovaj sastav približno odgovara sledećoj stehiometrijskoj jednačini:



Zbog čvrstih produkata sagorevanja, ovaj barut je dimni. Zato je kasnije pronađen bezdimni barut, pod nazivom piroksilin. Ovaj barut se dobija destvom HNO_3 na pamuk, po shemi:

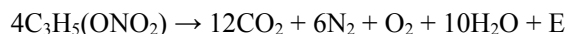


Mala jačina veze atoma sa kiseonikom, kao i blizina kiseonika atomu C i H uslovljava nestabilnost molekula piroksilina, pa se isti razlaže na sledeći način:



Dolazi trenutno do stvaranja ogromne zapremine gasovitih materija iz male zapremine čvrstog piroksilina, što uslovljava i karakteriše eksploziju. Po karakteru dejstva, eksplozivi se dele na inicijalne, brizantne i potiskujuće. Inicijalni eksplozivi se iniciraju mehaničkim udarom, a odlikuju se time što imaju najveću brzinu razlaganja i služe za punjenje kapisli, granata i patrona. Brizantni eksplozivi imaju nešto manju brzinu razlaganja, ali veliku brzinu prostiranja talasa između $10 - 14 \text{ km s}^{-1}$. U svetu se trenutno razvijaju brizantni eksplozivi za rakete sa još većom brzinom prostiranja talasa. Potiskujući eksplozivi eksplodiraju samo od prethodne detonacije i odlikuju se srazmerno sporim raspadanjem (punjenje patrona, tanadi i granata). Međutim, najveći broj

eksploziva se dobija iz nitrovanih organskih jedinjenja. Tipičan predstavnik je nitro glicerina ($C_3H_5(ONO_2)_3$). Ako se infuzorisjka zemlja natopi ovom zejtinjavom tečnošću dobija se dinamit, kao brizantni eksploziv. Pošto ova tečnost može da eksplodira na udar, meša se sa infuzorijskom zemljom i kao takva smeša u vidu kobasica se koristi u industriji i rudarstvu. Raspad dinamita teče po reakciji:

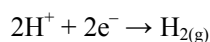
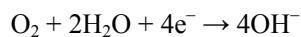
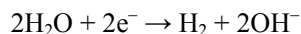
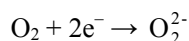


Iz ove jednačine se vidi da ovo eksplozivno sredstvo ima znatan višak O_2 .

Dalje je potrebno ponovo razmotriti proces oksidacije i gorenja. Zajedničko za ova dva gotovo istovetna procesa je da ih čine dve različite materije u istom ili različitom agregatnom stanju, pri tome je jedna reducent, a druga oksidans. Kod normalnih, uobičajenih, procesa oksidacije, oksidans nije u neposrednom kontaktu sa reducentom, već se od jedne do druge komponente, od jedne do druge faze, dolazi putem difuzije molekula. Čak i kada su ti difuzioni putevi najkraći, potrebno je neko vreme da ga molekuli savladaju. Zato ovi procesi traže određeno vreme. Oksidacija je zato znatno sporija, npr. od procesa plamenog gorenja. Kod procesa gorenja oksidans i reducent su prostorno odvojeni. Međutim, zbog znatno veće kontaktirajuće površine, znatno je veća brzina razmene mase između reagujućih molekula i kraći su putevi difuzije. Kod eksplozivnih materija, međutim, oksidans i reducent se nalaze u istom molekulu. Molekul bilo kojeg eksplozivnog sredstva ima svoj redukcion i oksidacioni deo. Kiseonik O_2 , kao oksidans se nalazi blizu gorivih C i H atoma, odnosno blizu redukcionog dela molekula eksploziva. Rastojanja koja treba da pređu reakcion i elementi su na nivou dimenzija atoma, pa se zato redoks proces završava trenutno, ili za vremena daleko manja od 1 s. Dodatni razlog za trenutno reagovanje je znatan višak kiseonika u odnosu na stehiometriju reakcije eksplozivnog sagorevanja.

Sledeći masovni redoks proces, koji zasluđuje posebnu pažnju i čije principe i procese vredi istaći, je korozioni proces. Korozija je tipičan redoks elektrohemijski proces, u kojem učestvuje ogroman broj mikrogalvanskih spregova, sa ogromnim brojem lokalnih mikrokatoda i mikroanoda. Na mikrokatodama se odigrava proces redukcije, a na mikroanodama proces oksidacije. Pošto je metal osnovni reducent, glavni anodni proces je oksidacija odnosno jonizacija metala: $Me \rightleftharpoons Me^{z+} + ze^-$. Procesom redukcije se može redukovati bilo koji oksidans: molekul H_2O , rastvoreni kiseonik O_2 , vodonični H^+ joni, neki drugi oksidans prisutan u vodi (F_2 , Cl_2 , J_2 itd.). Prethodna reakcija

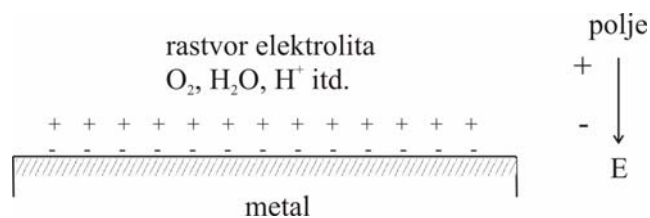
jonizacije – oksidacije metala, će proticati udesno, ukoliko se oslobođeni elektroni utroše u nekom od redukcionih procesa, kao što su:



Takođe, reakcija će teći udesno u koliko se eliminišu Me^{z+} joni sa površine procesom hidratacije. Hidroksid može ostati na površini ukoliko je slabo rastvoran ili se transformisati u oksid procesom starenja po relaciji:

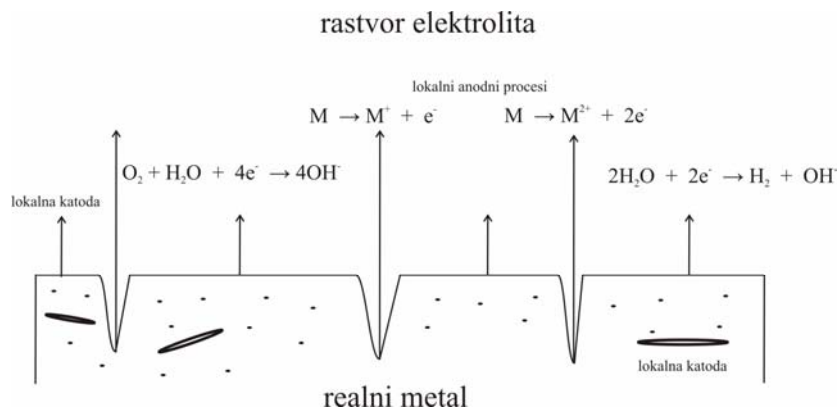


U slučaju kada ne bi bilo procesa redukcije, usled oksidacije metala došlo bi do nagomilavanja elektrona na površini i formiranja elektrostatičkog polja i barijere koja se protivi daljem procesu korozije, prema modelu na slici 15.4.



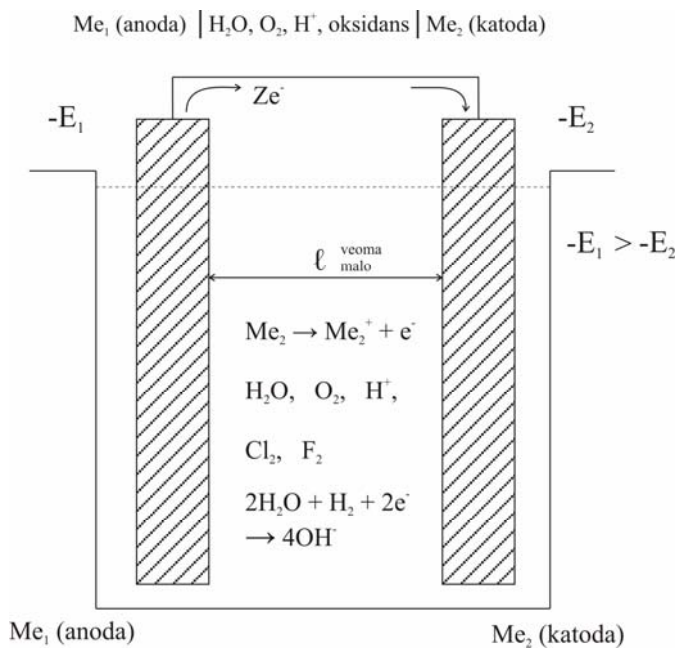
Slika 15.4 Nagomilavanje elektrona na površini metala u odsustvu redukcije

Inače, nagomilavanje elektrona vodi ka pomeranju potencijala u negativnu oblast, pa dolazi do inhibiranja i zaustavljanja korozionog procesa. Naravno, ovo se dešava kod visoko čistih metala, kod kojih nema ili su slabo izražene mikrokatode i mikroanode. Na drugoj strani, metali i legure nisu čisti i imaju veliki broj uključaka, gde neki od njih predstavljaju lokalne anode, a neki lokalne katoda, prema modelu na slici 15.5.



Slika 15.5 Lokalne anode i katode realnih metala

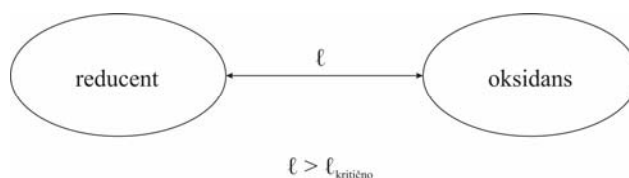
Imajući u vidu prethodno navedeno, korozioni proces se može predstaviti sledećim modelom, prikazanim na slici 15.6.



Slika 15.6 Model korozionog procesa metala

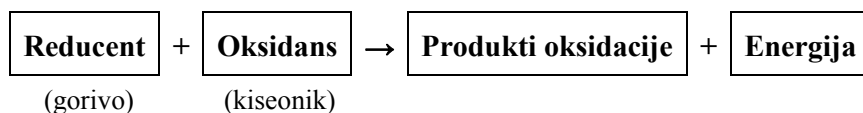
Na osnovu prikazanog modela mikrogalvanskog sprega se vidi da metal koji ima negativniji potencija uvek je anoda: $-E_1 > -E_2$. Isti model pokazuje da se sprežanjem jednog metala, koji je sklon koroziji jer ima stacionarni potencijal koji je negativniji od reverzibilnog potencijala vodonika, sa drugim metalom, koji ima još negativniji potencijal, sprečiće se korozija prvog metala. Ovaj postupak sprečavanja korozije metala sa žrtvenom anodom naziva se protektorska zaštita. U principu, to isto sprečavanje korozije bi se desilo u koliko bi se iz spoljašnjeg izvora jednosmerne struje, obezbedilo da isti metal bude katoda, ali je tada reč o katodnoj zaštiti.

Zadatak nauke je da sve redoks procese poveže i da upravlja ovim procesima, bilo da su oni spontani ili prinudni. Naravno, poseban interes predstavljaju spontani procesi, jer su oni obezbeđeni sopstvenom energijom. Pored toga, spontani procesi su od velikog značaja za konverziju hemijske u električnu energiju. Polazeći od principa, koji važi za bilo koji oksidans ili reducent, da nema redoks procesa, ako se oksidans ili reducens nalaze na većem rastojanju od kritičnog, kao što je to pokazano modelom na slici 15.7.



Slika 15.7 Rastojanje između reducenta i oksidansa

Dakle, ako se reducent i oksidans kontrolisano približe do rastojanja blizu kritičnog, onda može doći do kontrolisanog redoks procesa. Ako je proces spontan, onda se može kontrolisati energija oslobođena u redoks procesu. Dakle, zadatak je da se kontroliše sledeća opšta relacija:



Korišćenje energije redoks procesa gorenja i oksidacije, pod kontrolisanim uslovima, moguće je u galvanskom gorivnom spregu, gde se hemijska energija konvertuje u električnu. Hemijska energija se konvertuje iz dela toplote hemijske reakcije u spregu. Savršeni rad, koji ovakav sistem može da izvrši je definisan kao:

$$\boxed{\text{Savršeni rad}} = \boxed{\text{Promena entalpije}} - \boxed{\text{Izdvojena toplota}}$$

$$\Delta A = \Delta H - \Delta Q$$

Ako bi se hemijska reakcija odvijala u galvanskom gorivnom spregu, onda ne bi bilo nikakvog korisnog rada, pa bi ΔA bilo jednako 0, odnosno $\Delta H = \Delta Q$. Dakle, promena entalpije je ravna izdvojenoj toploti. Od ove količine toplote ΔQ , može se izvršiti rad samo pod ograničenjima II Zakona termodinamike. Dakle, ako bi se količina toplote pretvorila u električnu energiju, moralo bi se poći od nivoa sa temperaturom T_1 na nivo sa temperaturom T_2 , a maksimalna količina električne energije je jednaka:

$$\text{Max. količina el. energije} = \frac{\Delta H(T_1 - T_2)}{T_1} = \Delta H \cdot \eta_t$$

Pošto je slobodna entalpija ravna: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, član $T\Delta S$ predstavlja razmenjenu količinu toplote sa okolinom. Kod konverzije hemijske u električnu energiju, prednost je što član $T\Delta S$ ima zanemarljivu vrednost, što znači da dolazi do skoro potpune konverzije toplote sagorevanja u električnu energiju sa visokim stepenom korisnog dejstva η_t :

$$\eta_t = \frac{\Delta G}{\Delta H} = 1 - \frac{T\Delta S}{\Delta H} < 1$$

Dakle, elektrohemijski element predstavlja cenjenu napravu za pretvaranje hemijske u električnu energiju, izbegavajući njen neekonomični prelaz u toplotu. Za takvo pretvaranje hemijske energije u električnu, važi odnos:

$$\Delta G = E_t \cdot I \cdot \tau = zFE^\circ$$

$$\eta_i = \frac{E^\circ I \tau}{\Delta H}$$

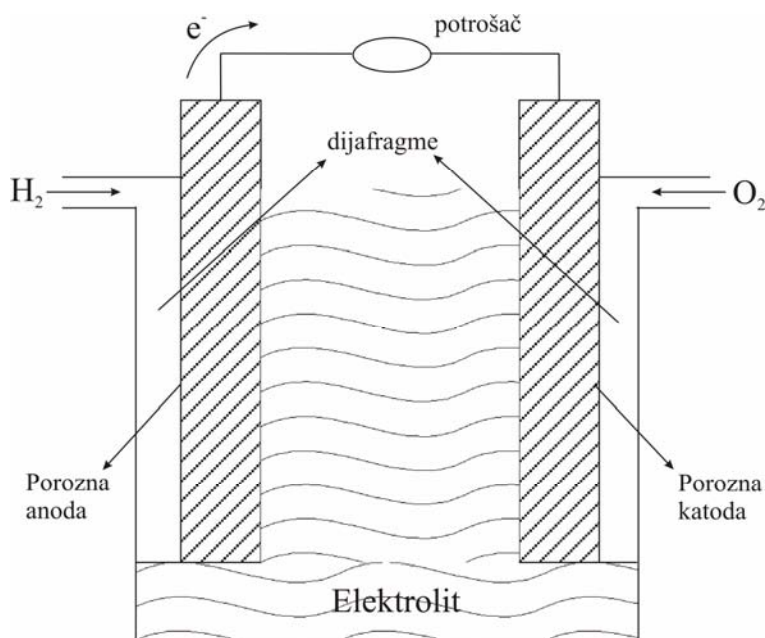
gde je: E° – elektromotorna sila sprega – napon sprega, koji je uvek veći od napona sprega pri nekoj struji E_i , tj. $E^\circ > E_i$.

Za praktičnu realizaciju principa konverzije potrebno je sledeće:

1. Određeni kvalitet goriva i oksidansa,

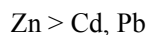
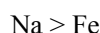
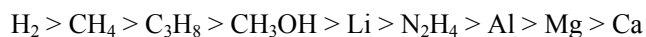
2. H_2O i CO_2 i neka druga jedinjenja bi trebalo da budu stehiometrijski produkti reakcije,
3. Velika aktivnost elektroda,
4. Velika gustina struje gorivnog sprega,
5. Znatno smanjena korozija elektroda,
6. Dimenziona stabilnost elektroda,
7. Mala brzina sporednih reakcija.

Pouzdanu i dobru konverziju hemijske u električnu energiju daje kontrolisano i lagano sagorevanje goriva u reakciji sa oksidansom. To je omogućeno time što su gorivo i oksidans prostorno odvojeni (slika 15.8), tako što se na jednoj elektrodi, anodi, vrši elektrohemijaska oksidacija, a na drugoj elektrodi, katodi, elektrohemijaska redukcija, pri čemu su katoda i anoda prostorno odvojene rastvorom elektrolita. Na kraju dolazi do reakcije između oksidisanog katjona i redukovanog anjona, pri čemu se gradi CO_2 ili H_2O .

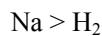
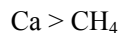
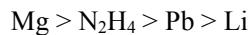


Slika 15.8 Gorivi spreg

Gorivi spreg se realizuje tako što se na gorivnu anodu dovodi gorivo (C, CH₄, propan, butan, benzin, H₂, NH₃), koje elektrohemijski oksidiše oslobađajući elektrone. Na drugu elektrodu, katodu, dovodi se kiseonik ili neki drugi oksidans, a na njoj se vrši elektrohemijska redukcija. Oslobođeni elektroni na anodi, daju anodi jedan relativno negativan potencijal, a utrošak elektrona na proces redukcije na katodi, dovodi katodu na relativno pozitivan potencijal. Gorivni gas do površine elektrode dolazi difuzijom. Elektrohemijska reakcija sagorevanja goriva se odvija pod uslovom da se gorivo i jedna elektroda (anoda), elektrolit i druga elektroda (katoda) dovedu u neposredan kontakt. Problem je što se na liniji dodira gorivi gas-elektrolit-čvrsta elektroda, ostvaruje kontakt tri faze. Zato najbolje uslove ispunjavaju porozne elektrode. Izbor reducenta i oksidansa za hemijski izvor struje (HIS), određen je tipom i vrstom HIS. Elektromotorna sila i odgovarajući napon, specifična snaga i energija HIS, rastu sa povećanjem potencijala reducenta u pravcu negativnijih vrednosti. S druge strane, specifična energija izvora, raste sa povećanjem specifičnog kapaciteta ($zF/M = q$) ili smanjenjem elektrohemijskog ekvivalenta ($a = A/zF$) oksidansa i reducenta. Dakle, specifična energija HIS zavisi od hemijske aktivnosti reducenta i oksidansa, tj. od brzine njihovog pretvaranja na elektrodama. Najveći specifični kapacitet od svih reducenata ima H₂, 26.8 Ah/g, a od metala Li, sa vrednošću 3.85 Ah/g. Važnu ulogu pri izboru reducenta ima kapacitet struje (Ah), na jedinicu mase (g) ili na jedinicu zapremine (cm³). Po jedinici mase, niz je sledeći:



Po jedinici zapremine niz je sledeći:



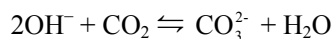
Zbog kompromisnih osobina, najveću pažnju kao reducent zaslužuje aluminijum, što se tiče oksidansa tu postoje brojni problemi. Za mnoge

oksidanse se proračunavaju standardni potencijali, na osnovu poznatih vrednosti slobodne energije (SO_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2). Vrlo pozitivne potencijale imaju mnogi oksidansi: F_2 , Cl_2 , Br_2 , H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, BrO_3^- itd. Međutim, ravnotežni potencijali, koji su znatno pozitivniji od potencijala reverzibilne kiseonične elektrode, ne mogu se uspostaviti u vodenim rastvorima elektrolita. Umesto reverzibilnog, u ovim uslovima, uspostavlja se mešoviti ili stacionarni potencijal. Za razliku od reducenata, kod kojih se elektrohemijaska aktivnost znatno razlikuje, elektrohemijaska aktivnost oksidanasa se međusobno malo razlikuje. Drugi problem je u tome što je specifični amperčasovni kapacitet oksidanasa znatno niži nego kapacitet reducenata, pa se reductent i oksidans nalaze u nesrazmeri. To znači, da gustine struje koje oslobodi anoda, nije u stanju da sinhronizovano prihvati katoda. Pokušaj da se to reši promenom odnosa površine katode i anode, ostvaruje se samo u granicama konstruktivnih mogućnosti, ali je sve to daleko od savršenosti. Najveći kapacitet po jedinici mase imaju sledeći oksidansi: O_2 , SO_2 , SO_2Cl_2 , CF_4 , H_2O_2 , F_2 , HNO_3 . Najveći kapacitet po jedinici zapremine imaju: CuO , AgO , HgO i H_2O_2 .

Kao elektroliti za HIS služe jonski provodnici struje, provodnici druge vrste, u koje su uronjene elektrode i pomoću kojih su odvojeni oksidansi i reductenti od neposrednog kontakata. Elektrolit treba da zadovolji sledeće zahteve:

4. Veliku jonsku provodljivost,
5. Vrlo malu elektronsku provodljivost,
6. Malu korozionu aktivnost,
7. Hemijisku stabilnost na oksidanse i reductente.

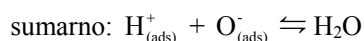
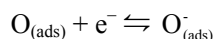
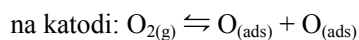
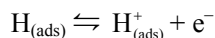
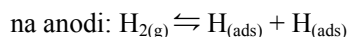
Dominantnu primenu imaju vodeni rastvori elektrolita, ali se primenjuju i nevodeni (organski), zatim rastopi i čvrsti elektroliti. Kod jonskog provođenja, dominantnu ulogu ima pokretljivost jona, a najveću pokretljivost imaju vodonični i hidrosilni joni. Sumporna, fosforna, hlorna i azotna kiselina su veoma agresivne na sve materijale elektroda i sudove za HIS. Manje su agresivni alkalni rastvori, ali im je nedostatak njihova karbonizacija pri kontaktu sa vazduhom po relaciji:



Uporedo sa kiselim i alkalnim elektrolitima za HIS se koriste i rastvori raznih soli NH_4Cl , NaCl , ZnCl_2 i drugi. Pored vodenih rastvora elektrolita, koriste se i nevodeni rastvori organskih rastvarača. Na druge elektrolite se

prešlo zbog malog napona razlaganja vode, koji iznosi svega 1.23 V. Vodeni rastvor je nepogodan da se koristi ukoliko se želi realizacija HIS sa većim naponom, na primer Li – F₂ baterija, čiji bi napon bio oko 6 V. Nedostatak organskih elektrolita je mala provodljivost, pa se u njih moraju dodavati rastvorne soli kao što su perhlorati, nitrati, fluoroborati, alumohalogenidi, bromidi i jodidi alkalnih metala. Sa ovim solima organski rastvarači obrazuju kompleksna jedinjenja. Kada su u pitanju rastopi elektrolita, tu mogu da posluže samo materijali koji imaju jonsku provodljivost, kao što su: LiCl, NaCl, RbCl, CsCl, CaF₂, AlCl₃, Na₂CO₃, NaOH, KOH, itd. Na kraju, čvrsti elektroliti imaju jonsku provodljivost koja može biti katjonska, anjonska ili mešovita. Najbolji čvrsti elektrolit je β-Al₂O₃ (Na₂O·11Al₂O₃).

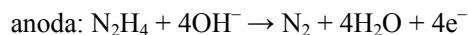
Pojedinačnim primerima biće pokazano kako se odvija elektrohemijsko sagorevanje u galvanskim gorivnim spregovima. Kao prvi primer, biće uzeto kontrolisano elektrohemijsko sagorevanje H₂ sa O₂, koje se odvija na sledeći način:

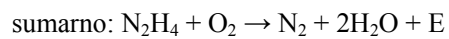


Teorijski napon ovog sprega je 1.23 V. U nekom drugom galvanskom spregu, npr.:



U galvanskom gorivom spregu N₂H₄-O₂, može se konvertovati hemijska energija u električnu energiju:





U gorivom spregu Mg–O₂:



Ovaj spreg se zove vazdušni gorivni element, poznat kao aluminijumska sveća.

Literatura

1. Octave Levenspiel (1979) *Chemical Reaction Engineering*, John Wiley & Sons, New York.
2. Zdanski F, Cvijović S, Tasić A, Končar-Đurđević S (1971) *Praktikum za tehnološke operacije*, Skriptarnica Tehnološko-metalurškog fakulteta, Beograd.
3. Muler G, Gnauk G (1968) *Gazi visokoi čistoti*, MIR, Moskva.
4. Hamskii E (1979) *Kritalizacija v hemičeskoj promišlenosti*, MIR, Moskva.
5. Despić A, Dražić D i Tatić-Janić O (1970) *Osnovi elektrohemije*, Naučna Knjiga, Beograd.
6. Horiuti J, Toya T, Green M (1970) *Solid State Surface Science*, Marcel Dekker, New York.
7. Elementarnie procesi rosta kristalov (1969) Sbornik statei, Moskva.
8. Kozlova O (1972) *Rost i morfologija kristalov*, MIR, Moskva.
9. Levitt B (1973) *Physical Chemistry of Fast Reactions, Vol. 1: Gas Phase Reactions of Small Molecules*, Springer, New York.
10. Emanuel N i Sergev G (1980) *Eksperimentalnie metodi himičeskoj kinetiki*, Visšaja škola, Moskva.
11. Muhlenov I, Averbuh A, Tumarkina E i Furmer I (1979) *Opštaja hemičeskaja tehnologija*, Visšaja škola, Moskva.
12. Purenović M (1994) *Reakcije u čvrstim telima i na njihovoj površini*, Prirodno-matematički fakultet, Niš.