



КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. АЛЬ-ФАРАБИ

Факультет химии и химической технологии



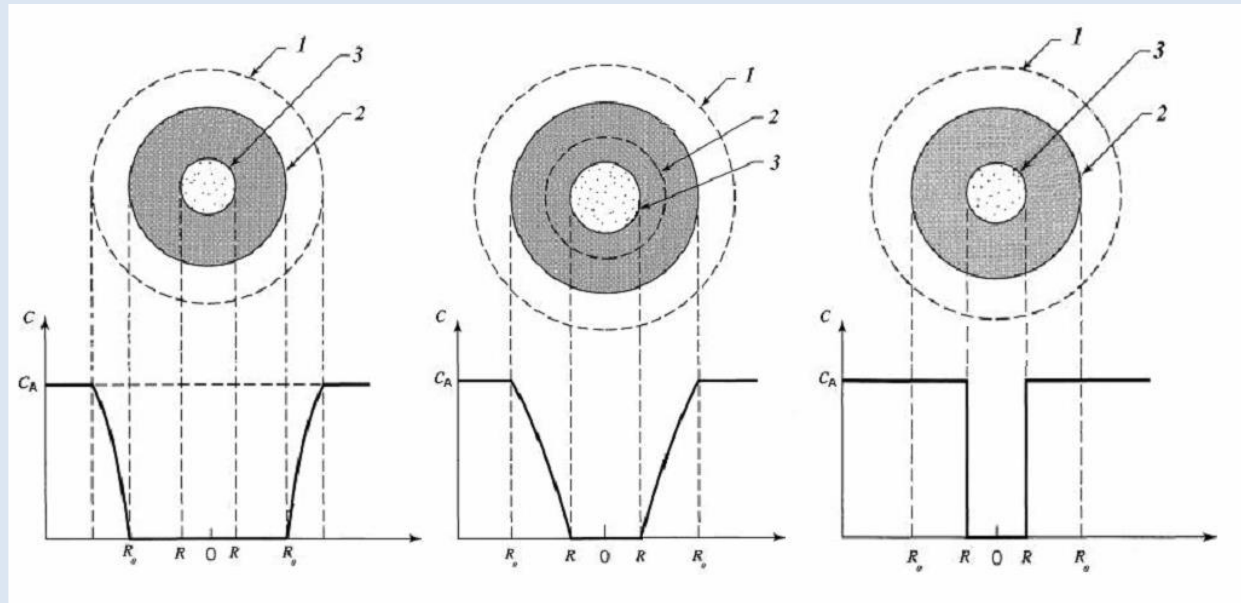
ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Лектор: к.х.н., старший преподаватель
Василина Гулзира
Кажмуратовна

Лекция 7. Интенсификация гетерогенных ХТП в системе г-т

А. Процессы, протекающие во внешнедиффузионной области.

- При протекании процесса во внешнедиффузионной области лимитирующей стадией является массопередача реагентов из потока газа к наружной поверхности раздела фаз.
- Массопередача (перенос вещества) осуществляется в результате конвекции (движения масс газа) и молекулярной диффузии (теплового движения молекул).
- Признаки протекания процесса во внешнедиффузионной области:
 - сильное влияние скорости потока или интенсивности перемешивания на скорость процесса;
 - слабое влияние температуры на скорость процесса.



Изменение концентрации газообразного реагента **A** в ходе реакции лимитируемой:

а – внешней диффузией;

б – внутренней диффузией;

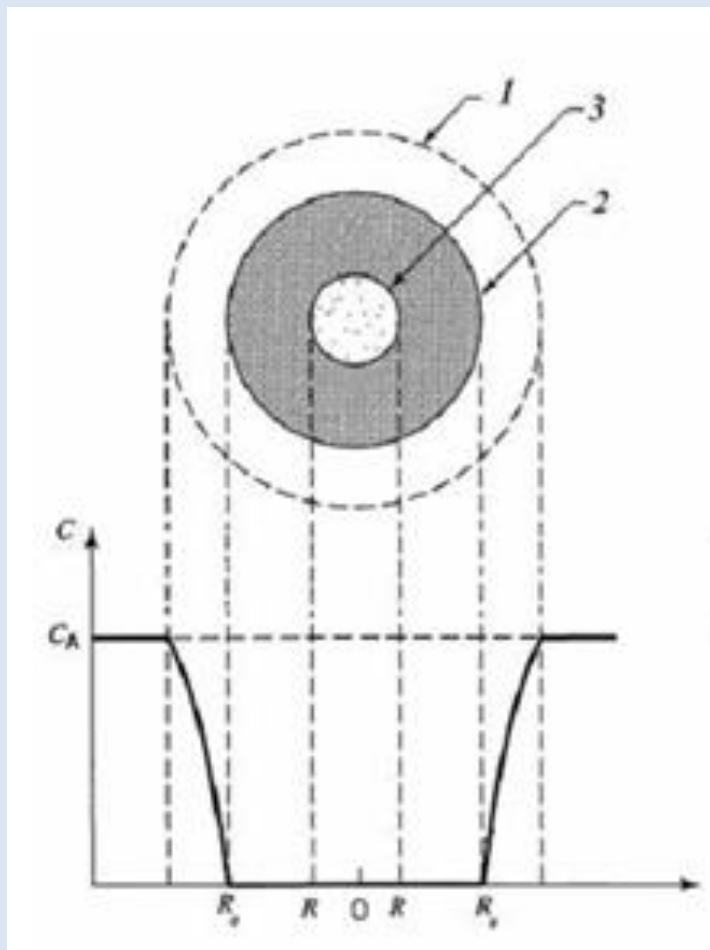
в – химической реакцией.

1 – пограничная газовая плёнка, окружающая частицу, с концентрацией реагента **A** ниже, чем в газовом потоке;

2 – слой твёрдых продуктов реакции (зола);

3 – уменьшающееся ядро непрореагировавшего реагента **B**;

C_A – концентрация вещества **A** в окружающем газе; **R** – радиальная координата.



Изменение концентрации газообразного реагента **A** в ходе реакции лимитируемой внешней диффузией;

Согласно первому закону Фика скорость процесса, равную в этом случае скорости конвективной диффузии, можно выразить уравнением:

$$v_{\text{дифф}} = - \frac{1}{aF} \frac{dn_A}{d\tau} = \beta \Delta c_A$$

где $v_{\text{дифф}}$ – скорость конвективной диффузии, т.е. количество газообразного реагента **A**, перенесённое вследствие конвективной диффузии через единицу поверхности в единицу времени;

Δc_A – движущая сила процесса (изменение концентрации реагента **A** на расстоянии δ – толщины слоя, через который проходит диффузионный поток);

β – коэффициент массоотдачи, зависящий от гидродинамики потока

$$\beta = \frac{D}{\delta}$$

где D – коэффициент молекулярной диффузии.

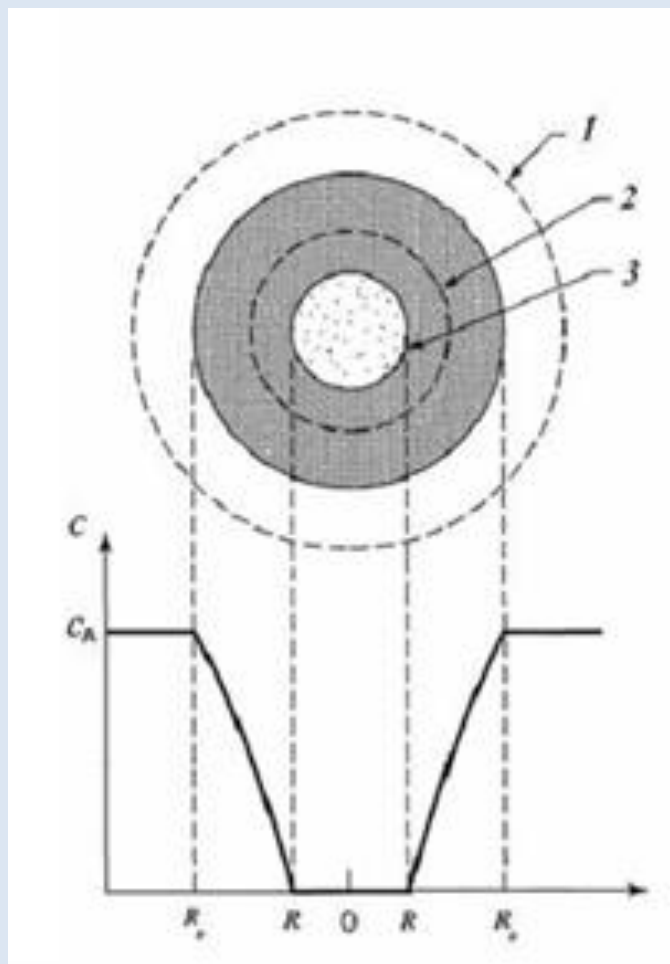
Повысить скорость внешней диффузии можно, увеличивая движущую силу Δc_A , либо коэффициент массоотдачи.

Для увеличения коэффициента массоотдачи нужно повышать линейную скорость газового потока, обтекающего твёрдую частицу, увеличивать перемешивание реагентов, менять вязкость, плотность и другие физические свойства среды, от которых зависит скорость диффузии.

Интенсификация гетерогенных ХТП в системе г-т

II. Процессы, протекающие во внутридиффузионной области.

- В этом случае лимитирующей стадией является диффузия реагентов или продуктов реакции в порах твёрдой частицы.
- Признаки протекания процесса во внутридиффузионной области:
 - сильная зависимость скорости процесса от диаметра частиц твёрдого материала;
 - незначительное влияние температуры на скорость процесса.



В случае протекания процесса во внутридиффузионной области концентрация газообразного реагента **A** меняется от C_A до нуля на пространстве от внешней оболочки частицы до ядра

Скорость внутренней диффузии в соответствии с законом Фика выражается уравнением

$$v_{\text{вн.диф.}} = -\frac{1}{aF} \frac{dn_A}{d\tau} = D_{\text{эфф}} \frac{dc_A}{dR} = \frac{D_{\text{эфф}}}{\Delta R} \Delta C_A$$

где $D_{\text{эфф}}$ – эффективный коэффициент диффузии, учитывающий пористость твёрдого вещества, извилистость пор и т.д.;

$\Delta R = R_0 - R$; R_0 – начальный внешний радиус твёрдой частицы;

R – радиус ядра, уменьшающийся по мере протекания процесса.

Интенсивность процесса, протекающего во внутридиффузионной области, сильно зависит от степени измельчения твёрдого вещества, т.к. радиус частицы входит в уравнение скорости.

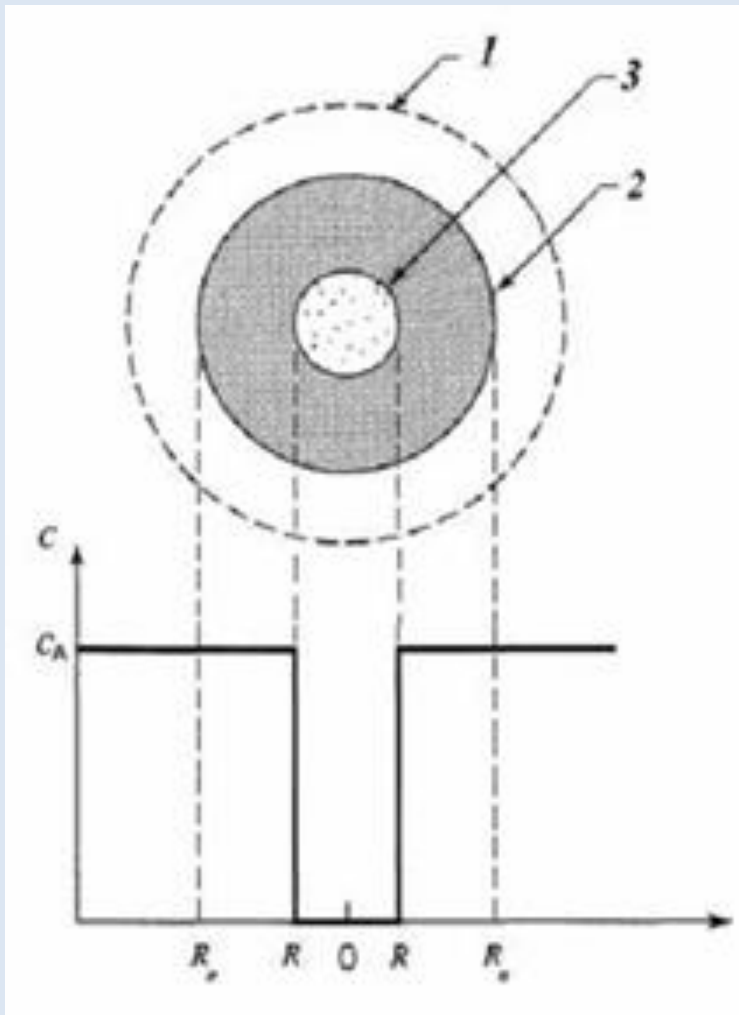
Повысить скорость внутридиффузионной стадии можно, уменьшая размер твёрдой частицы (измельчением), а также увеличивая средний диаметр пор и повышая давление (с ростом давления увеличивается движущая сила процесса диффузии ΔC_A).

III. Процессы, протекающие в кинетической области.

Лимитирующей стадией является стадия химической реакции, и скорость процесса в целом зависит от её скорости, так как скорости внешней и внутренней диффузии велики.

Признаки протекания процесса в кинетической области:

- сильная зависимость скорости процесса от температуры;
- независимость скорости процесса от линейной скорости газа и интенсивности перемешивания, а также от размера пор.



Если химическая реакция необратима (например, реакция горения твёрдых тел), концентрация газообразного реагента на поверхности ядра уменьшится от исходной концентрации C_A до нуля, т.е. до его полного израсходования

Скорость химической реакции описывается кинетическими уравнениями реакций, порядок которых зависит от числа и природы реагентов

$$v_p = -\frac{1}{\alpha F} \frac{dn_A}{d\tau} = kC_A^n$$

Скорость химической стадии может быть увеличена либо вследствие возрастания концентрации газообразного реагента (как и в случае предыдущих стадий), либо же, главным образом, вследствие роста константы скорости реакции k , что достигается повышением температуры.

Способы увеличения скорости процесса

Для повышения скорости процесса необходимо увеличивать определяющие параметры **k**, **F** и **ΔC** .

I. Увеличение **k** может достигаться в основном 3 способами: 1) повышением **T** взаимодействующей системы; 2) применением катализаторов для процессов, протекающих в кинетической области; 3) усилением перемешивания реагирующих масс в процессах, лимитируемых межфазным переносом.

1. Повышение температуры сильно увеличивает k и в значительно меньшей степени повышает коэффициент диффузии.

Зависимость константы скорости реакции от температуры выражается уравнением Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT},$$

где E – энергия активации. КДж/моль; k_0 – предэкспоненциальный множитель; R – универсальная газовая постоянная; k – константа скорости реакции при температуре T .

2. Положительные катализаторы ускоряют химические реакции в результате замены одностадийного процесса, требующего большой энергии активации, многостадийным, с меньшей энергией активации. Поскольку катализаторы не ускоряют диффузионные этапы, их применяют для процессов, идущих лишь в кинетической области.

3. Перемешивание увеличивает k за счет замены молекулярной диффузии конвективной. При этом снижаются диффузионные торможения, препятствующие взаимодействию компонентов.

Кроме того, перемешивание, как правило, увеличивает поверхность взаимодействия фаз и тем самым также ускоряет протекание реакции.

II. Увеличение движущей силы процесса ΔC может достигаться:

- 1) повышением концентрации взаимодействующих компонентов в исходных материалах (сырье);
- 2) увеличением давления;
- 3) отводом продуктов реакции из реакционного объема;
- 4) смещением равновесия при изменении T и P .

ΔC во всех случаях выражается через разности действительных C и равновесных C^* концентраций реагирующих веществ ($C-C^*$), **$\Delta C=C-C^*$** . Поэтому увеличение **ΔC** может осуществляться или повышением C , или уменьшением C^* , или одновременным соответствующим изменением обеих величин.

1) Увеличение концентрации взаимодействующих компонентов В исходном сырье повышает ΔC . Способ увеличения концентрации зависит от агрегатного состояния материала. Увеличение полезного составляющего в твердом сырье называется обогащением, а в жидком или газообразном — концентрированием.

2) Увеличение давления в системе с участием газовой фазы по существу равносильно повышению концентрации газового компонента. Повышенное и высокое давление применяется, если дальнейшее увеличение концентрации невозможно или нерационально.

3) Отвод продуктов реакции из зоны взаимодействия увеличивает суммарную скорость реакции $v = v_1 - v_2$ за счет уменьшения v_2 или повышает движущую силу процесса в результате снижения равновесной концентрации C^* . Из газовой смеси конечный продукт может быть удален конденсацией, или избирательной абсорбцией, или адсорбцией.

4) Смещение равновесия изменением температуры и давления Во всех случаях сорбции газового компонента технологи стремятся увеличить P и понизить T , так как при этом повышается фактическая концентрация компонента в смеси и снижается его равновесная концентрация. При десорбции (испарении) газообразного вещества из жидкого и твердого сорбента, наоборот, повышают температуру и снижают давление вплоть до создания глубокого вакуума.

III. Увеличение поверхности соприкосновения фаз F.

В системе Г-Ж:

насадки, орошаемые жидкостью, разбрызгивание жидкости в потоке газа, барботаж газа через жидкость и создание взвешенного слоя жидкости в потоке газа в виде подвижной пены.

В системах Г-Т и Ж-Т:

измельчение сырья или увеличение пористости кусков или гранул (зерен) твердого материала, перемешивание твердого материала с газом или жидкостью, для чего используются механические и пневматические мешалки, сопла или форсунки для распыления мелкозернистых материалов, применяется метод фильтрующего и взвешенного (кипящего) слоя.

В системе Ж-Ж (несмешивающиеся жидкости): создается взвешенный слой тяжелой жидкости в поднимающемся потоке более легкой, т.е. образуется взвешенный слой подвижной эмульсии, аналогичной подвижной пене, развитие достигается в механических и пневматических смесителях.

В системе Т-Т:

Перемешивание при помощи механических и пневматических мешалок, а также вращающихся барабанов.

**СПАСИБО
ЗА ВНИМАНИЕ!!!**