

Društvene prostorije. U grupu posebnih građevina koje se grade u neposrednoj blizini industrijskog kompleksa ili u njegovu sklopu spadaju prostorije za kulturno uzdizanje i zabavu radnika, knjižnice, škole učenika u privredi, sportski tereni i dvorane, dječji vrtići, stanovi za radnike i hoteli za samce. Sve se to gradi radi poboljšanja životnih uvjeta radnika i za njihovo bolje povezivanje s radnom organizacijom.

LIT.: W. Henn, Industriebau; 1. Teil: Plannung, Entwurf, Gestaltung; 2. Teil: Entwurfs- und Konstruktionsatlas; 3. Teil: Internationale Beispiele; 4. Teil: Sozialbauten der Industrie. Verlag G. D. W. Callwey, München 1955-1966. – B. Đ. Kojić, Projektiranje privrednih zgrada, Industrijska arhitektura. Naučna knjiga, Beograd 1962. – J. Winter, Industrial Architecture. Studio Vista, London 1970. – O. W. Grube, Industriebauten-international. Verlag G. Hatje, Stuttgart 1971. – V. Damjanović, Industrijski kompleksi i zgrade. Građevinska knjiga, Beograd 1972.

Lj. Šepić

PROCESNA APARATURA, oprema postrojenja procesne tehnike (v. *Procesna tehnika*). Postrojenja procesne tehnike autonomni su sustavi aparata i strojeva s transportnim instalacijama potrebnim za osiguranje strujanja materijala i energije, kojima se ti dijelovi povezuju u funkcionalne cjeline prikladne za vođenje industrijskih procesa, te s instalacijama za automatsko upravljanje.

Jedan je od razloga za izdvajanje procesne aparature kao posebne oblasti procesne tehnike u tome što je potrebno rješavati konstrukcijske probleme, pa je to granično područje sa strojarstvom. Osim toga, postoje brojni i raznoliki procesi i zbog toga brojna i raznolika postrojenja.

Aparature za procesna postrojenja svrstavaju se, prema karakteristikama procesnih stadija (koraka), u dvije osnovne skupine: aparature za jedinične operacije i aparature za jedinične procese.

Oprema za neke jedinične operacije, npr. transport fluida, transport čvrstih tvari, prijenos topline, nisu obuhvaćene u ovom članku jer to nije područje procesne tehnike u najužem smislu i jer je većinom područje strojarstva. To je obrađeno u člancima: *Kompresor*, TE 7, str. 221; *Pumpe; Rashladni uređaji; Termodynamika; Transport fluida; Vakuumskna tehnika; Ventilatori*.

Aparature za ostale jedinične operacije opisane su u člancima o pojedinim jediničnim operacijama (v. *Adsorpcija*, TE 1, str. 1; v. *Apsorpcija plinova*, TE 1, str. 324; v. *Briketiranje*, TE 2, str. 153; v. *Centrifugiranje*, TE 2, str. 590; v. *Čišćenje plinova*, TE 3, str. 115; v. *Destilacija*, TE 3, str. 232; v. *Difuzija*, TE 3, str. 395; v. *Ekstrakcija*, TE 3, str. 537; v. *Elektrodijaliza*, TE 4, str. 337; v. *Elektrokinetičke operacije*, TE 4, str. 397; v. *Elektrostaticke operacije*, TE 5, str. 43; v. *Emulgiranje*, TE 5, str. 313; v. *Filtracija*, TE 5, str. 398; v. *Flotacija*, TE 5, str. 460; v. *Fluidizacija*, TE 5, str. 487; v. *Gvožđe, Aglomeriranje sinterovanjem*; *Pelletiranje*, TE 6, str. 319 i 320; v. *Isparivanje*, TE 6, str. 540; v. *Klasiranje*, TE 7, str. 130; v. *Kristalizacija*, TE 7, str. 335; v. *Luženje*, TE 7, str. 639; v. *Membrane*, TE 8, str. 381; v. *Miješanje*, TE 8, str. 526; v. *Mljevenje*, TE 8, str. 621; v. *Rektifikacija*; v. *Sedimentacija*; v. *Sublimacija*; v. *Sušenje*; v. *Ultrafiltracija*; v. *Vage*). U ovom su članku opisi jediničnih operacija dopunjeni podacima o konstrukcijskim materijalima za procesnu aparaturu.

Također ni oprema za daljnjsko mjerjenje i upravljanje procesnim postrojenjima (v. *Daljnjsko mjerjenje*, TE 3, str. 175; v. *Daljnjsko upravljanje*, TE 3, str. 180; v. *Fluidika*, TE 5, str. 469; v. *Kibernetika*, TE 7, str. 82) nije obuhvaćena ovim člankom jer to nije uže područje procesne tehnike.

Opis procesne aparature ograničen je, dakle, na prikaz aparature za vođenje jediničnih procesa, odnosno na kemijske reakcijske aparate ili kemijske reaktore.

KONSTRUKCIJSKI MATERIJALI ZA PROCESNU APARATURU

Metali su glavni materijali u strojogradnji, pa i za gradnju procesne aparature. Međutim, za procesnu aparaturu često je potrebno upotrijebiti i druge konstrukcijske materijale, koji mogu biti i anorganski i organski.

Osim toga, postoje mnogi specifični zahtjevi za konstrukcijske materijale za gradnju procesnih postrojenja, a za njihov izbor specifične norme i specifične metode njihova ispitivanja. Konstrukcijski materijali za procesnu aparaturu, naime, moraju biti sposobni da podnesu naprezanja uzrokovana težim i složenijim režimom opterećenja. Ta se sposobnost naziva opteretljivošću konstrukcijskih materijala.

Svojstva materijala i njihovo ispitivanje

Preradljivost konstrukcijskih materijala za procesnu aparaturu ocjenjuje se na osnovi njihova ponašanja tokom prerad-

be. Glavne su skupine operacija preradbe: osnovno oblikovanje, preoblikovanje (npr. svijanje, zaobljavanje, dubljenje), odvajanje (npr. rezanje, skidanje strugotine), spajanje (npr. zavarivanje, lijepljenje, uvaljivanje cijevi), oblaganje i mijenjanje svojstava tvari (npr. poboljšavanje svojstava, nitriranje, otvrdnjavanje). Mogućnosti primjene tih operacija u preradbi zavisne su od svojstava konstrukcijskih materijala, a njihovom preradbom ne smije se znatno promijeniti njihova opteretljivost.

Za gradnju procesne aparature najpovoljniji su konstrukcijski materijali s velikom preradljivošću, jer se pri preopterećenju ne lome, što je u procesnoj tehniči osobito opasno, već se samo deformiraju.

Zavarivost. Zavarivanje je najvažnija operacija u izradbi procesne aparature. Služi ne samo za spajanje, nanošenje i oblaganje u gradnji već i za popravke procesne aparature, pa se zavarivanjem može mijenjati opteretljivost konstrukcijskih materijala i nakon izradbe aparata. Zbog toga zavarivost (v. *Zavarivanje*) konstrukcijskih materijala najviše, a često i sama, određuje njihovu upotrebljivost u gradnji procesne aparature.

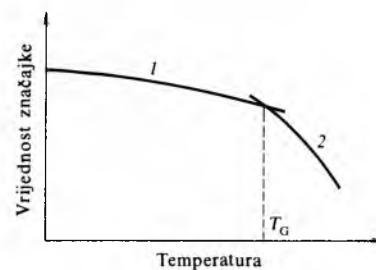
Usprkos ograničenosti temperaturnog područja u kojem su upotrebljivi zalipljeni dijelovi ($80\cdots100^{\circ}\text{C}$), u posljednje vrijeme u gradnji procesne aparature brzo raste značenje lijepljenja (v. *Ljepila*, TE 7, str. 581) kao operacije spajanja kad zavarivanje ne dolazi u obzir. Velika je prednost lijepljenja u tome što mnogo manje utječe na opteretljivost konstrukcijskih materijala. Zbog toga je njihov razvoj usmjeren u proširivanje temperaturnog područja upotrebljivosti zalipljenih dijelova pronalaznjem za to potrebnih ljepila.

Opteretljivost konstrukcijskih materijala za procesnu aparaturu zavisi od otpornosti materijala prema mehaničkim opterećenjima (mehaničke opteretljivosti) i njene zavisnosti od temperature, te otpornosti prema koroziskom djelovanju i mehaničkom trošenju.

O mehaničkoj opteretljivosti konstrukcijskih materijala v. *Elementi strojeva*, TE 5, str. 197, 200; v. *Ispitivanje građevnih materijala i konstrukcija*, TE 6, str. 551; v. *Metalne konstrukcije*, TE 8, str. 391; v. *Nauka o čvrstoći*, TE 9, str. 277.

Utjecaj je temperature na mehaničku opteretljivost konstrukcijskih materijala općenito velik. Taj je utjecaj na procesne aparature posebno velik, jer temperature na kojima se odvijaju kemijski procesi mogu biti i vrlo visoke i vrlo niske.

S povišenjem temperature smanjuje se čvrstoća, a povećava preradljivost, pa puzavost materijala postaje mjerodavna za opteretljivost konstrukcijskih materijala. Zbog toga, nakon prekoračenja neke granične temperature karakteristične za promatrani materijal, granica opteretljivosti nije više granica istezanja ili vlačna čvrstoća na predviđenoj temperaturi. Umjesto njih mora se računati sa značajkama čvrstoće koje ovise o temperaturi i trajanju naprezanja (sl. 1).



Sl. 1. Ovisnost značajki čvrstoće o temperaturi. 1 vlačna čvrstoća i granica istezanja, 2 vlačna čvrstoća i granica istezanja ovisne o trajanju naprezanja, T_G granična temperatura

Sa sniženjem temperature raste čvrstoća, a opada preradljivost konstrukcijskih materijala, pa kad je temperatura dostigla neku dovoljno nisku vrijednost (tzv. prijelazna temperatura), pojavljuju se krhki lomovi materijala bez zamjetljive deformacije u području loma. Povećavanjem

PROCESNA APARATURA

brzine opterećivanja uz višesmjerna naprezanja povećava se sklonost tim lomovima.

Otpornost prema koroziji (v. *Korozija metala*, TE 7, str. 279) često je odlučujuće svojstvo konstrukcijskih materijala u njihovoj upotrebi za gradnju procesne aparature, pa ju je potrebno posebno dobro poznavati. Međutim, u njenu određivanju pojavljuju se i posebne teškoće. Tako se u izboru konstrukcijskih materijala za gradnju procesne aparature smiju uzeti u proračun podaci iz tablica kojima se prikazuje ponašanje tih materijala prema koroziji samo ako se smiju isključiti utjecaji funkcije aparature na to ponašanje. Uvijek je najpouzdanoje provjeriti to ponašanje ispitivanjem. Često su ta ispitivanja nužna faza u razvoju procesa.

Otpornost prema trošenju može se odrediti različitim normiranim postupcima ispitivanja. Međutim, u praksi, može se pojaviti teško predvidljivo djelovanje različitih procesa trošenja međusobno povezanih i s procesima korozije. Ipak, trošenje je u procesnoj aparaturi manje opasno nego korozija i njegove se posljedice lakše uklanaju.

Ekonomičnost konstrukcijskih materijala u prvom je redu određena njihovom cijenom (tabl. 1). Budući da je izbor konstrukcijskog materijala najčešće određen procesom u aparatu što ga treba graditi, cijena aparata obično zavisi od procesa.

Tablica 1
USPOREDBA CIJENA (%) NEKIH APARATA OD RAZLIČITIH KONSTRUKCIJSKIH MATERIJALA

<i>Konstrukcijski materijal</i>		<i>Vrsta aparata</i>	
		<i>Posuda pod atmosferskim tlakom volumena 6,3 m³</i>	<i>Izmjenjivač topline s korisnom površinom 50 m², 0,6/0,6 MPa</i>
Kotlovske lim	goli gumirani poolovljeni emajlirani	100 150 340 340	100
Nerdajući čelik	DIN14541 DIN14571	270 300	250 290
Aluminij Titan Hastelloy Tantal		130 810 1450 5300	780 1350 6000
Poliplasti	armirani staklenim vlaknima polietilen polipropilen	120 80 80	
Grafit			420

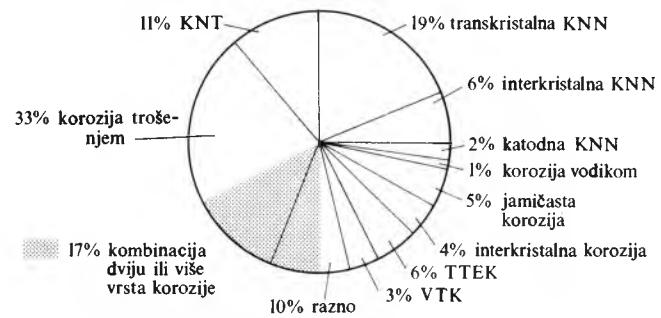
Osim toga, ekonomičnost konstrukcijskih materijala ocjenjuje se i na osnovi trajnosti od njih izradene aparature i mogućnosti njenih popravaka. Pri tom treba imati u vidu i to da se manje zahtijeva od postrojenja procesne tehnike s obzirom na trajnost nego od npr. postrojenja za opskrbu energijom.

Još uvijek, međutim, nedostaju sigurne podloge za egzaktan izbor konstrukcijskih materijala za procesne aparature s ekonomskog gledišta.

Normiranje konstrukcijskih materijala za gradnju procesne aparature kojim se osigurava jednoličnost njihovih svojstava nezavisno od vremena i mjesta njihove proizvodnje provode specijalizirane nacionalne i internacionalne organizacije. Normama se propisuju i metode ispitivanja kojima se utvrđuje da li materijali zadovoljavaju normama. Kako za osiguranje primjerene opteretljivosti konstrukcijskih materijala u gotovoj procesnoj aparaturi nije dovoljan njihov izbor u skladu s njihovim normiranim svojstvima, već je potreban još i niz uvjeta da se ta svojstva održe, navedene norme propisuju još i te uvjete. To su propisi za proračun i gradnju procesne aparature, za njeno ispitivanje prije upotrebe, te za uvjete njena funkcioniranja i održavanja.

Ispitivanje otpornosti materijala prema koroziji. Pod korozijom procesne aparature u užem smislu razumijeva se

korozionsko djelovanje materijala koji se procesiraju na konstrukcijske materijale aparature. Međutim, procesna je aparatura izložena i ostalim oblicima korozije kao i oprema drugih postrojenja (sl. 2).



Sl. 2. Udio (%) pojedinih korozijских procesa u oštećenju aparature nekog velikog kemijskog postrojenja. KNT korozija zbog napuklina od titranja, KNN korozija zbog napuklina od naprezanja, TTEK korozija trošenjem, trenjem, erozijom i kavitacijom, VTK visokotemperaturna korozija koja ne nastaje djelovanjem vode

Za procesnu opremu najopasnija je interkristalna korozija metala, pa se nekim normama propisuju različite metode ispitivanja tog djelovanja na konstrukcijske materijale, osobito na nerđajuće i niskolegorane čelike. Sve se one zasnivaju na zagrijavanju uzorka u agresivnim otopinama, pa se tako utvrđuju povećane sklonosti lomljenju pri svijanju i gubitak mase.

Ispitivanje ponašanja metala prema koroziji radi izbora prikladnih konstrukcijskih materijala može zahtijevati proučavanje brojnih utjecaja (tabl. 2). Metode tih ispitivanja mogu se svrstati u metode u pogonskim uvjetima, laboratorijske i elektrokemijski regulirane laboratorijske metode. Brojnost utjecaja na ponašanje metala prema koroziji otežava određivanje tog ponašanja laboratorijskim metodama, pa je poželjno to dopuniti ispitivanjem u uvjetima bliskim pogonskim (npr. u pilotnom postrojenju). Osim toga, pomoću trajno ispitivanih uzoraka u pogonskim uvjetima može se i nadzirati ponašanje postrojenja u pogonu.

Tablica 2
UTJECAJI NA PONAŠANJE METALA PREMA KOROZIJI

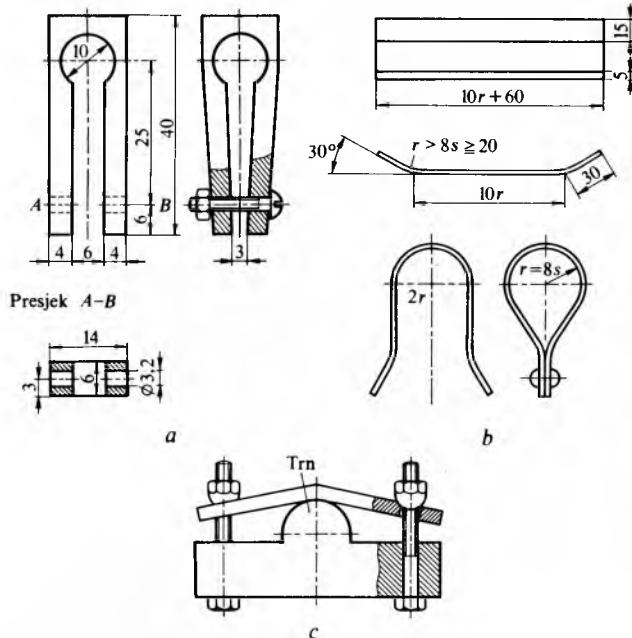
<i>Utjecaji na temelju svojstava i ranije obradbe konstrukcijskih materijala</i>	<i>Utjecaji procesiranih materijala</i>	<i>Utjecaji fizikalnih uvjeta u procesu</i>
Način proizvodnje Sastav Toplinska obradba Stanje površine Preoblikovanje Vlastita naprezanja Zavarivanje Lemljenje Lijepljjenje	Agresivnost sastojaka Otopljeni plinovi Primjese Djelovanje otapala Udjel čvrstih tvari Proizvodi miješanja Proizvodi reakcije	Statičko opterećenje Mehaničko opterećenje Izmjenično opterećenje Temperatura Brzina strujanja Agregatna stanja Svetlo

Ispitivanje u pogonskim uvjetima zahtijeva uzorce pogodnog oblika, prikladno obradene i u primjerenom stanju naprezanja. Za ispitivanje korozije kad nema statičkih ili dinamičkih opterećenja preporučuju se zavareni uzorci. Ako se pretpostavlja da korozija nastaje djelovanjem vanjskih ili unutrašnjih vlačnih naprezanja, tj. kad postoji opasnost od korozije zbog napuklina od naprezanja, upotrebljavaju se plastično i elastično napregnuti uzorci (sl. 3).

Laboratorijske metode ispitivanja ponašanja metala prema koroziji osnivaju se na kemijskim postupcima. Uzorci metala izlažu se djelovanju otopina s kojima tvore neki redoks-sustav. Promjene inhibicije s vremenom čine i udjelni katodni proces u tom sustavu vrlo promjenljivim, pa se moraju mjeriti tokom dužeg vremena potencijal, brzina, vrsta i dubina prodiranja korozije.

Elektrokemijski regulirane laboratorijske metode ispitivanja ponašanja metala prema koroziji sve su važnije jer, za

razliku od kemijskih metoda, omogućuju određivanje zavisnosti brzine i karaktera korozije od njena potencijala, a time i promjenu ponašanja prema koroziji od promjena tog potencijala. Razlikuju se potenciostatske i galvanostatske metode.



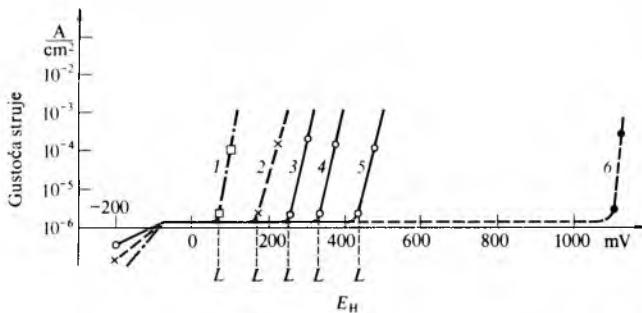
Sl. 3. Oblici nekih uzoraka metalova za ispitivanje korozije zbog napuklina od naprezanja. a) viljuškasti uzorak za ispitivanje većih profila, b) uzorci za ispitivanje tankih limova, c) savijeni uzorci

Pod potenciostatskim ispitivanjem razumijevaju se metode pri kojima se potencijal uzorka održava stalnim nezavisno od struje polarizacije (pomoću nekog elektroničkog regulatora).

U praksi su najčešći pokusi s jednim uzorkom za svako mjerjenje.

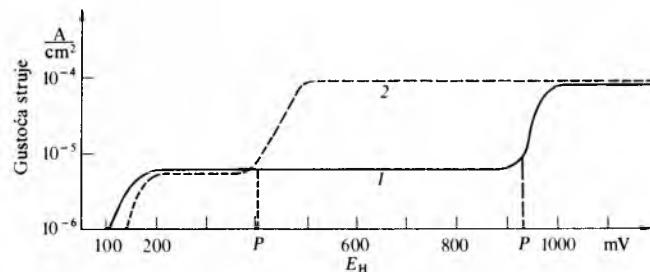
Tim se pokusima određuje brzina korozije (npr. pomoću gubitka mase uzorka, količine nastalog vodika, broja i dubine jamic, otopljenje količine materijala uzorka), karakteristike korozije (i pomoću metalografskih ispitivanja) ili djelovanje korozije zbog napuklina od naprezanja.

Tako se, npr., potencijali jamičaste korozije metala prema vrsti otopine elektrolita (sl. 4) ili probojni potencijali interkristalne korozije zbog napuklina od naprezanja (sl. 5) mogu odrediti prema struci polarizacije.

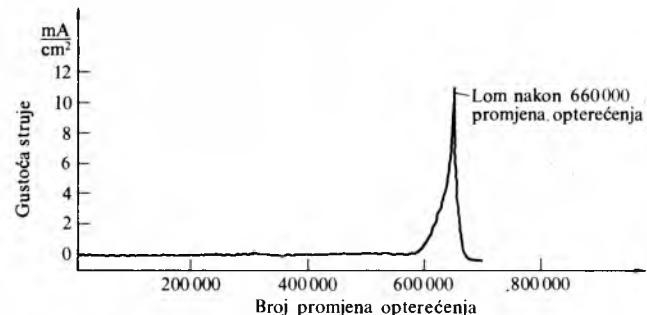


Sl. 4. Ovisnost potencijala L jamičaste korozije uzorka krom-niklenog čelika o masenoj (γ), odnosno množinskoj (c) koncentraciji i vrijednosti pH otopine. 1 $\gamma(\text{NaCl}) = 100 \text{ g/dm}^3$, $p\text{H} = 7$, 2 $\gamma(\text{NaCl}) = 10 \text{ g/dm}^3$, $p\text{H} = 7$, 3, 4 i 5 $\gamma(\text{NaCl}) = 1 \text{ g/dm}^3$, $p\text{H} = 2$, 4 i 7, 6 $c(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/dm}^3$, E_{H} potencijal s obzirom na standardnu vodikovu elektrodu

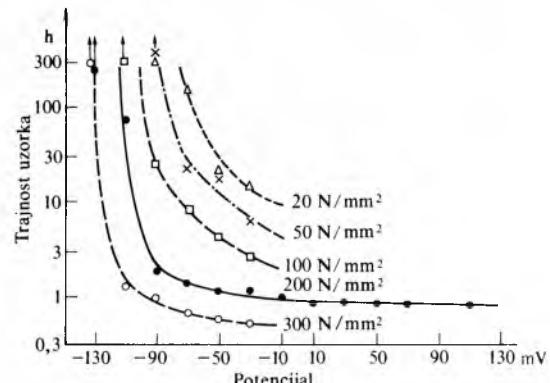
Slično se pomoću potenciostatskih ispitivanja može odrediti ovisnost gustoće struje o broju promjena opterećenja (sl. 6), čime je određena trajnost dijelova postrojenja načinjenih od ispitivanih materijala. Iz podataka koji se dobivaju potenciostatskim ispitivanjem ponašanja metala prema koroziji zbog napuklina od naprezanja mogu se dobiti krivulje ovisnosti trajnosti materijala o naprezanju (sl. 7).



Sl. 5. Interkristalna korozija zbog napuklina od naprezanja. Ovisnost probognog potencijala P na granici zrna (donja granica potencijala za nastanak korozije zbog napuklina od naprezanja) o vlačnom opterećenju uzorka od nelegiranog čelika ($\sigma_M = 428 \text{ N/mm}^2$ pri $950 \text{ }^\circ\text{C}/20 \text{ min}$ na zraku) u kipućoj otopini kalcij-nitrita. 1 neopterećeni uzorak, 2 uzorak opterećen s $0,2 \sigma_M$, E_{H} potencijal s obzirom na standardnu vodikovu elektrodu



Sl. 6. Ovisnost gustoće struje o broju promjena opterećenja uzorka poboljšanog kromnog čelika pri ispitivanju utjecaja korozije zbog napuklina od titranja u sumpornoj kiselinu koncentracije $c(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/dm}^3$ pri potencijalu 750 mV



Sl. 7. Ovisnost trajnosti uzorka krom-niklenog čelika o potencijalu i vlačnom naprezanju određena ispitivanjem njezina ponašanja prema koroziji zbog napuklina u kipućoj otopini magnezij-klorida masene koncentracije 420 g/dm^3

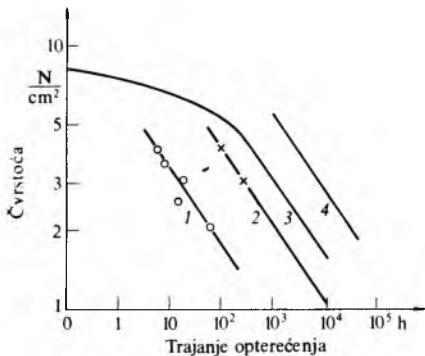
Pod galvanostatskim ispitivanjima ponašanja metala prema koroziji razumijevaju se ispitivanja kad se jakost struje održava stalnom. Ona su jednostavnija zbog toga što ne zahtijevaju elektroničko reguliranje jer se konstantna struja održava pomoću podesivih otpornika. Ipak, primjena je tih ispitivanja ograničena, jer se pojavljuju trenutne promjene potencijala, pa je mjerjenje nestabilno.

Ispitivanje ponašanja organskih konstrukcijskih materijala prema koroziji mnogo je zamršenije, jer je njihova korozija mnogo složenija nego korozija metala. Osim gubitka mase, materijal može nabubriti i omešati, može se povećati krhkost, smanjiti čvrstoću i tvrdoću, te pojaviti napukline od naprezanja. Zbog toga normirana ispitivanja ponašanja organskih konstrukcijskih materijala za procesnu aparaturu prema koroziji u prvom redu obuhvaćaju određivanje utjecaja agresivnih kapljivina na čvrstoću i na pojavu napuklina zbog naprezanja.

Granice upotrebljivosti materijala najčešće se određuju mehaničkim ispitivanjem uzoraka koji su prethodno bili izloženi utjecajima što sličnjim onima u pogonskoj aparaturi.

PROCESNA APARATURA

Međutim, neki organski konstrukcijski materijali koji su otporni prema agresivnim kapljevinama kad nisu mehanički napregnuti, oštećuju se kad se istodobno mehanički optereće. Ta je pojava donekle slična koroziji zbog napuklina od naprezaanja metala, ali je zapravo pretežno fizikalni proces. Ponašanje organskih konstrukcijskih materijala ispituje se određivanjem ovisnosti vlačne čvrstoće o trajanju djelovanja agresivnih kapljlevina na uzorke, pa usporedivanjem dobivenih rezultata s istovrsnom čvrstoćom uzorka na zraku (sl. 8).



Sl. 8. Ovisnost čvrstoće cijevi od tvrdog polietilena o trajanju opterećenja na temperaturi od 80 °C u različitim medijima. 1 u nitratnoj kiselini (masena koncentracija $\gamma = 650 \text{ g/dm}^3$), 2 u kromatnoj kiselini ($\gamma = 200 \text{ g/dm}^3$), 3 u vodi, 4 na zraku

Ispitivanje zaštitnih obloga u prvom redu obuhvaća provjeru njihove neporoznosti kao preduvjeta za zaštitno djelovanje. Za provjeru neporoznosti nemetalnih zaštitnih obloga, npr. emajla (v. *Emajliranje*, TE 5, str. 308), gumenih i poliplastenih obloga, filmova dobivenih licenjem, upotrebljavaju se normirana mjerena pomoću istosmjerne struje visokog napona.

Ostala ispitivanja zaštitnih obloga, uključivši i metalne, obuhvaćaju određivanje njihove postojanosti u pogonskim uvjetima.

Metalni konstrukcijski materijali

Obično se metalni konstrukcijski materijali svrstavaju u željezne i neželjezne konstrukcijske materijale. U posebnu skupinu izdvajaju se kombinirani materijali koji se sastoje od dvaju ili više spojeva od različitih materijala.

U prvoj su skupini, dakako, najvažniji čelici (v. *Celik*, TE 3, str. 43). Manje je važno lijevano željezo. Čelici se svrstavaju u nelegirane i niskolegirane čelike, visokotlačne čelike, čelike za visoke temperature (čelike za parne kotlove), vatrootporne čelike, čelike za niske temperature i nerdajuće čelike.

Iz skupine neželjeznih konstrukcijskih materijala vrlo su važni nikal, bakar, olovo, aluminij i njihove legure. U posljednje vrijeme u gradnji procesne aparature raste i značenje titana, tantala i cirkonija, a upotrebljavaju se i male količine plemenitih metala.

Kombinirani metalni konstrukcijski materijali za gradnju procesne aparature obično su od kemijski manje otporne, ali jeftine i čvrste osnove obložene nekim drugim, otpornijim materijalom. Najviše se upotrebljavaju zbog toga što su dijelovi procesne aparature u masivnoj izvedbi od kemijski vrlo otpornih metala (osobito od visokolegiranih nerdajućih čelika, nikla i njegovih legura) vrlo skupi ili nedovoljne čvrstoće, pa se zamjenjuju nelegiranim i niskolegiranim čelikom obloženim kemijski otpornim metalima.

Celik. Nelegirani i niskolegirani čelici služe za gradnju posuda i cijevnih instalacija procesne aparature koje nisu osobito izložene koroziji. U tu svrhu upotrebljavaju se limovi i cijevi od čelika s udjelom ugljika do 0,25%.

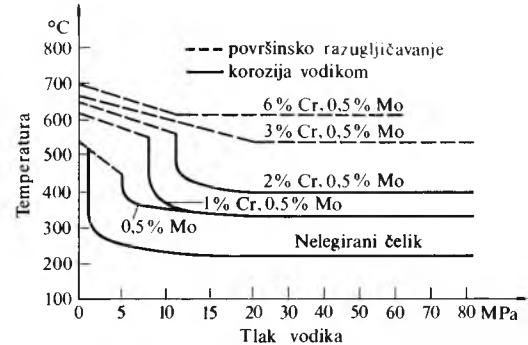
Zavarivi, finozrnati konstrukcijski čelici s granicom rastezanja $\geq 360 \text{ N/mm}^2$ skoro su posve istisnuli kotlovske čelike. Očekuje se da će brzo rasti i primjena poboljšanih konstruk-

cijskih čelika s granicom rastezanja $\geq 700 \text{ N/mm}^2$ i konstrukcijskih čelika velike čvrstoće siromašnih perlitom.

Posebnu skupinu nelegiranih i niskolegiranih čelika čine tzv. čelici otporni prema koroziji zbog napuklina od naprezanja. To su nitrirani čelici kojima je udjel dušika stabiliziran dodacima kao što su aluminij, niobij, vanadij, pa su otporni prema djelovanju alkalijsa. Upotrebljavaju se za gradnju procesne aparature izložene djelovanju nekih agresivnih kapljlevina kao što su vodene alkalične otopine i otopine nitrata. Ako se, naime, upotrijebe nelegirani i niskolegirani čelici, pojavit će se interkristalna korozija zbog napuklina od naprezanja.

Visokotlačni čelici upotrebljavaju se za dijelove samo mehanički opterećene i za dijelove izložene djelovanju vodika na temperaturi višoj od 200 °C.

Za dijelove samo mehanički opterećene upotrebljavaju se uglavnom nelegirani i niskolegirani čelici. Osim toga, ako je potrebna veća otpornost prema koroziji, upotrebljavaju se kromni i krom-nikleni čelici koji se daju poboljšati ili otvrdnuti. Kad je potrebna otpornost na djelovanje vrućega komprimiranog vodika, dijelovi aparatura grade se od visokotlačnih čelika legiranih s kromom i molibdenom (sl. 9).



Sl. 9. Temperaturna granica upotrebljivosti nekih visokotlačnih čelika u atmosferi vrućeg vodika

Čelici otporni prema djelovanju topline (v. *Celik*, TE 3, str. 107), koji služe za gradnju visokotlačnih parnih kotlova, upotrebljavaju se i za gradnju tlačnih posuda i cijevi procesne aparature. Nelegirani čelici upotrebljavaju se za temperature do 400 °C, niskolegirani čelici za temperature 400–550 °C, martenzitni čelici za temperature 550–600 °C i austenitni čelici za temperature 600–800 °C. Najvažniji su dodaci niskolegiranih čelika otpornih prema temperaturi: mangan (do 1,3%), krom (do 2,5%), molibden (do 1,2%) i vanadij (do 0,5%). Martenzitni čelici sadrže do 12% kroma i male količine vanadija, molibdena, nikla i volframa. Austenitni čelici sadrže ~16% kroma, 12–17,5% nikla i male količine molibdena, volframa, niobia, tantalisa i drugih metala.

Vatrootporni čelici za gradnju procesne aparature svrstavaju se u feritne, feritno-austenitne i austenitne čelike. Krom je glavni dodatak koji ih čini postojanim prema ogaranju. Djelovanje kroma u feritnim vatrootpornim čelicima pojačano je aluminijem, u feritno-austenitnim i nekim austenitnim čelicima silicijem i niklom. Djelovanje kroma u nekim austenitnim vatrootpornim čelicima pojačano je niklom, aluminijem i titanom. Obično su temperature na kojima su vatrootporeni čelici upotrebljivi normirane za uvjete koji vladaju u zraku. Temperature na kojima su ti čelici još uvijek upotrebljivi u drugoj okolini mogu biti mnogo niže.

Čelici za niske temperature moraju biti dovoljno žilavi još i na najnižim temperaturama koje se pojavljuju u aparaturi.

Smatra se da je čelik dovoljno žilav ako mu je udarna čvrstoća veća od 60 J/cm^2 . Ta granica za čelični ljev iznosi 40 J/cm^2 . Donja je granična temperatura upotrebljivosti tih čelika ona na kojoj njihova udarna čvrstoća padne na spomenutu vrijednost.

Za gradnju dijelova aparature u kojima su temperature do -50°C , odnosno -80°C , upotrebljavaju se čelici legirani s aluminijem, u normalnom, odnosno poboljšanom stanju.

Do -60°C upotrebljavaju se i nelegirani i niskolegirani finozrnatni čelici. Za gradnju dijelova koji se hlađe do -100°C , odnosno do -190°C , upotrebljavaju se čelici legirani s 1,5…9% nikla, a za dijelove koji se hlađe do blizine apsolutne nule austenitni krom-nikleni čelici.

Kad su potrebiti nerđajući čelici za gradnju procesne aparature, uglavnom se upotrebljavaju kromni čelici koji su uz to još i donekle kiselinostalni. Osim toga upotrebljavaju se kiselinostalni austenitni i poluaustenitni krom-nikleni čelici.

Kromni čelici za gradnju procesne aparature uglavnom su legure željeza sa $\sim 17\%$ kroma. Često sadrže i molibden (do 1,2%), koji im poboljšava otpornost prema nekim oblicima korozije. Neki od njih, koji služe za gradnju dijelova predviđenih za rad na visokim temperaturama, sadrže i titan ili niobij. Oni tvore stabilne spojeve s ugljikom, pa sprečavaju izlučivanje krom-karbida i time pad koncentracije ugljika u graničnim zonomama kristala, što je glavni uzročnik sklonosti kromnog čelika interkristalnoj koroziji pri brzom hlađenju.

Austenitni krom-nikleni čelici izvanredno su važni za gradnju suvremene procesne aparature. Obuhvaćaju mnoštvo materijala od razmjerne niskolegiranih čelika (s najmanje 17% kroma i 8% nikla) do legura u kojima je ukupni udjel kroma i nikla veći od 50%. Mnogi od tih čelika također sadrže titan ili niobij, koji im poboljšavaju zavarivost. Jednako su dobro zavarivi austenitni krom-nikleni čelici s udjelom ugljika manjim od 0,03% (prema engleskom *extra low carbon* nazvani ELC-čelicima).

Skoro svi austenitni krom-nikleni čelici sadrže molibden (neki i do 4%), koji im poboljšava otpornost prema koroziji neoksidirajućim kiselinama. Jednako djeluje i dušik, kojim su legirani neki od tih čelika. Za poboljšanje postojanosti prema sulfatnoj kiselini, odnosno nitratnoj, austenitni krom-nikleni čelici legiraju se s bakrom, odnosno sa silicijem. Vrlo čvrsti, tvrdi, dobro zavarivi i postojani austenitni krom-nikleni čelici legirani su s aluminijem.

Poluaustenitni krom-nikleni čelici, koji se uglavnom razlikuju od austenitnih manjim udjelom nikla (obično $\sim 5\%$), čvršći su i otporniji prema koroziji zbog napuklina od naprezanja u otopinama halogenida koje nisu previše kisele. Zbog toga se mnogo upotrebljavaju za izmjenjivače topline koji rade s bočatim (brakičnim) i slanim vodama.

Lijevano željezo (v. *Gvožđe*, TE 6, str. 309) upotrebljava se u gradnji procesne aparature uglavnom zbog razmjerne visoke otpornosti prema koroziji i niske cijene. Već su nelegirane i niskolegirane vrste lijevanog željeza prilično otporne prema djelovanju sulfatne i fosfatne kiseline te prema koroziji u tlu i morskoj vodi. Već prema sastavu i strukturi grafita visokolegirane vrste lijevanog željeza otporne su prema djelovanju lužina ili sulfatne kiseline. Ferosilicij sa 14…18% silicija skoro je potpuno postojan u vrućoj nitratnoj i sulfatnoj kiselini.

Glavni su nedostaci lijevanog željeza loša mehanička svojstva, osobito slaba preradljivost plastičnom deformacijom i mala udarna čvrstoća.

Nikal i njegove legure. Svojstva nikla (v. *Nikal*, TE 9, str. 338), važna za gradnju procesne aparature, jesu njegova otpornost prema otopinama alkalija i kiselih halogenida, morskoj i bočatoj vodi, razrijedenim i neoksidirajućim anorganskim i masnim kiselinama, suhom kloru i klorovodiku, postojanost mehaničkih svojstava na višim temperaturama, te dobra preradljivost, osobito zavarivost i lemljivost i sa drugim metalima. Pri tom treba uzeti u obzir osjetljivost nikla i njegovih legura prema sumporu i njegovim spojevima, osobito na temperaturama višim od 400°C .

Od legura nikla za gradnju procesne aparature važne su legure nikal-bakar, nikal-krom, nikal-molibden i nikal-krom-molibden. Među legurama nikal-bakar dvije su koje se dadu obradivati: NiCu30Fe i NiCu30Al. Obje su otporne prema djelovanju bočate i morske vode, prema otopinama neoksidirajućih soli, hladnim i umjereno toplim neoksidirajućim kiselinama i suhom bromu. Prva je dosta otporna i prema fluorovodiku i fluoridnoj kiselini. Međutim, otrvrdnuti dijelovi legure NiCu30Al ne smiju se izložiti utjecaju fluoridne

kiseline jer prijeti opasnost od korozije zbog napuklina od naprezanja. Obje su zavarive i lemljive međusobno, a i s drugim metalima.

Od nikal-kromnih legura za gradnju procesne aparature najvažnije su legure tipa NiCr15Fe, sa 14…17% kroma i 6…10% željeza. Postojane su prema otopinama alkalija, te do 1100°C u oksidirajućim i reducirajućim sredinama u kojima nema sumpora. Drugu skupinu nikal-kromnih legura čine one koje sadrže još i aluminij i titan, ili nikal, silicij i aluminij. One su tipični konstrukcijski materijali otporni na visokim temperaturama, npr. za cijevi petrokemijskih aparata za pirolizu.

Nikal-molibdenske legure sadrže 26…30% molibdena i 4…7% željeza. Vrlo su otporne prema djelovanju kloridne, sulfatne i fosfatne kiseline, te otopina alkalijsa kad nema oksidirajućih sredstava i supstancija koje tvore komplekse. Nedostatak im je slaba preradljivost deformacijom.

Postoji nekoliko tipova nikal-krom-molibdenskih legura. Neke od njih sadrže još i 1,5…3% bakra i stabilizirane su titanom. Zajedničko im je svojstvo otpornost prema nizu kiselina, osobito u oksidirajućim sredinama. Posebno su otporne prema koroziji zbog napuklina od naprezanja. Također im je nedostatak slaba preradljivost deformacijom.

Bakar i njegove legure. Osim odlične preradljivosti, važna svojstva bakra (v. *Bakar*, TE 1, str. 658) kao konstrukcijskog materijala za gradnju procesne aparature, osobito aparata za izmjenu topline, jesu visoka vodljivost topline uz otpornost prema vodi, pari, otopinama alkalija, razrijedenoj kloridnoj i sulfatnoj, te nizu organskih kiselina. U primjeni za te svrhe glavni su mu nedostaci osjetljivost prema oksidirajućim sredstvima, sumporu, sumporovodiku, amonijaku, aminima i živim spojevima.

Od bakrenih legura za gradnju procesne aparature dosta su važne bakar-cink (mjad), bronce i bakar-niklene legure. Prve (v. *Bakar*, TE 1, str. 658) imaju bakru slična svojstva, pa su često konstrukcijski materijali aparata za izmjenu topline. Upotrebu im najviše ograničuje sklonost posebnoj vrsti korozije, tzv. *otcinčavanju*, osobito u dodiru s kiselim otopinama i otopinama klorida. Za smanjivanje osjetljivosti prema takvoj koroziji mjad se legira s malim količinama arsena ili fosfora.

Najvažnija svojstva bronci (v. *Bakar*, TE 1, str. 659) zbog kojih se one upotrebljavaju u gradnji procesne aparature jesu: otpornost prema djelovanju morske vode i prilična otpornost prema nekim kiselinama, npr. sulfatnoj. Za neke svrhe važna je i otpornost aluminijskih bronci prema trošenju trenjem.

Od legura bakra i nikla (v. *Bakar*, TE 1, str. 659) za gradnju procesne aparature najvažnije su ternarne legure kao materijali za izmjenjivače topline, osobito tzv. Cunife legure (sa 9…32% nikla), i to zbog otpornosti prema mehaničkom trošenju i koroziji agresivnim vodama za hlađenje.

Olov i njegove legure (v. *Olov*, TE 9, str. 593) važni su u gradnji procesne aparature u prvom redu zbog otpornosti prema sulfatnoj kiselini. Za dijelove koji su u kontaktu s tom kiselinom bolje je upotrijebiti olov legirano s malim količinama bakra, a ako su oni izloženi još i promjenama temperature, olov je legirano sa 5…8,5% antimona.

Legure olova, osobito s antimonom, vrlo su otporne prema djelovanju mnogih jakih kemikalija i razmjerne su jeftini materijali, pa se odavna upotrebljavaju u gradnji procesne aparature. Posebno se mnogo troše za dobivanje kombiniranih materijala u kojima služe kao površinski zaštitni slojevi.

Za to se najviše upotrebljava tzv. bakreno olov, osobito za homogeno poolovljavanje. Legure olova sa 5…8,5% antimona prikladnije su za izradbu dijelova aparature izloženih promjenljivim opterećenjima i temperaturama. Danas se za to upotrebljava i legura olova sa $\sim 0,1\%$ paladija, 0,1% kositra i manje od 0,08% bakra. U posljednje vrijeme nastoji se primijeniti tzv. *disperzijski ojačano olov* kao konstrukcijski materijal, jer su mu mehanička svojstva bolja nego svojstva konvencionalnih materijala na osnovi olova.

Aluminij i njegove legure. Upotreba aluminija (v. *Aluminijum*, TE 1, str. 240) u gradnji procesne aparature u prvom

PROCESNA APARATURA

se redu zasniva na njegovoj otpornosti prema jakim oksidirajućim sredinama, pod uvjetom da miruju ili da im barem brzina strujanja nije velika. Tako je npr. prikladan za gradnju rezervoara i transportne ambalaže za nitratnu kiselinu. Značenje legura aluminijskih materijala u gradnji procesne aparature nije veliko.

Titan (v. *Titan*) sam i titan legiran s malim količinama paladija ($\sim 0,15\%$) u posljednje su vrijeme sve važniji za gradnju procesne aparature, u prvom redu zbog otpornosti prema oksidirajućem okolišu, npr. vlažnom kloru, otopinama hipoklorita, klorita i klorata. Zbog toga se titan osobito mnogo upotrebljava u gradnji opreme za elektrolizu alkalnih klorida i za kloriranje. Osim toga, upotrebljava se kao konstrukcijski materijal opreme za sintezu karbamida i acetatne kiseline, opreme za hlađenje morskom i bočatom vodom, za manipulaciju otopinama kromatne, formijatne i trikloracetatne kiseline, vlažnim sumporovodikom i talinom sumpora. Paladijem legirani titan donekle je upotrebljiv i kao konstrukcijski materijal opreme za manipulaciju reducirajućim kiselinama.

Tantal se danas upotrebljava u gradnji procesne aparature, prije svega zbog toga što se prema agresivnim tvarima ponaša slično kao staklo, ali zbog visoke cijene jedino za folije za platiranje. Najveći je nedostatak tantala što može da apsorbira veliku količinu vodika, osobito atomnog, a s apsorpcijom vodika raste krhkost tantala. Već vrlo male količine vodika koje nastaju korozijom osnovnog materijala mogu bitno oštetiťi tantalne obloge. Zbog toga je potrebno da one budu potpuno nepropusno spojene.

Cirkonij i njegove legure (v. *Cirkonij*, TE 2, str. 666) upotrebljavaju se za konstrukcijske materijale u gradnji procesne aparature u posljednje vrijeme, i to u prvom redu zbog otpornosti prema oksidansima i djelovanju mnogih jakih kemikalija u oštrim uvjetima.

Za te svrhe služi cirkonij obične, trgovачke kakvoće sa $\sim 2\%$ hafnija. Skupli cirkonij, bez hafnija, upotrebljava se u gradnji nuklearnih reaktora zbog malog udarnog presjeka. Cirkonij sa $1,2\cdots 1,7\%$ kositra upotrebljava se za konstrukciju gorivnih članaka i dijelova nekih reaktora.

Plemeniti metali vrlo su otporni, ali previše skupi za veću upotrebu u gradnji procesne aparature. Od njih se najviše upotrebljava srebro, i to za proizvodnju srebrom platiranih čeličnih limova, vrlo otpornih prema djelovanju alkalija i dosta otpornih prema djelovanju neoksidirajućih kiselina. Od metala samo je zlato otpornije od srebra prema alkalijama.

Srebro se legira sa $\sim 0,1\%$ nikla, pa se dobiva tzv. *finozrnato srebro*, koje, za razliku od čistog srebra, ima sitnije kristale.

Ponekad se sapnice za izvlačenje niti od nekih umjetnih smola izraduju od legura zlata i platine. Ipak, upotreba je tih metala kao konstrukcijskih materijala uglavnom ograničena na gradnju mjernih i regulacijskih aparata.

Kombinirani metalni materijali mogu se svrstati u platirane, površinski zaštićene i sinterirane materijale. Platirani materijali obično se dobivaju platiranjem u užem smislu. Tu ne spadaju elektroplatirani materijali koji se zajedno sa svim ostalim kombiniranim konstrukcijskim materijalima pribraju površinski zaštićenim materijalima.

Razlikovanje površinski zaštićenih od ostalih kombiniranih metalnih materijala potrebno je i zbog toga što prvi zapravo i nisu konstrukcijski materijali u užem smislu, jer se od njih skoro nikad ne izrađuju dijelovi opreme, već se samo prekrivaju površine već oblikovanih dijelova.

Platirani materijali dobivaju se spajanjem dvaju ili više slojeva metala valjanjem, zavarivanjem ili eksplozijskim postupcima tako da se više ne razdvajaju ni tokom gradnje, ni u pogonu.

Od platiranih materijala najviše se upotrebljavaju materijali dobiveni valjanjem. Njihova je osnova obično nelegirani ili niskolegirani čelik dobre zavarivosti, a u posljednje vrijeme finozrnati građevni čelik s visokom granicom rastezanja koja omogućuje konstrukcije s tankom stijenkom. Uvaljani sloj je od kemijski otpornog nerđajućeg kromnog čelika ili krom-ni-

klenog čelika, ali i od nikla, bakra, srebra, aluminija i njihovih legura. U posljednje vrijeme proizvode se i valjani platirani materijali s osnovom od austenitnih čelika legiranih dušikom i slojem od nerđajućeg čelika s većim udjelom molibdena.

Osim čeličnih, u upotrebi su i aluminijski valjani platirani materijali. Kao osnova služi tehnički aluminij ili legure aluminija, a uvaljani sloj je od vrlo čistog aluminija.

Platirani materijali dobiveni zavarivanjem općenito su manje otporni prema koroziji. Taj njihov nedostatak uzrokovani je i sklonosću koroziji zbog napuklina od naprezanja, koje nastaju zbog stezanja osnovnog materijala. Ipak, oni imaju i nekih prednosti, osobito u konstrukcijama s malim površinama i šupljim tijelima.

Platirani materijali dobiveni eksplozijskim postupcima (djelovanjem udarnog tlačnog vala od eksplozije) uglavnom su limovi, ali u posljednje vrijeme razvijaju se i postupci dobivanja tih materijala na zakrivljenim površinama. Značenje tih materijala u gradnji procesne aparature stalno raste. Mnogi od njih, naime, ne mogu se dobiti drugim postupcima platiranja, odnosno ne može se postići potrebna kakvoća. To vrijedi za materijale s osnovom od čelika i slojem od molibdена, tantal, titana ili cirkonija, za materijale s osnovom od aluminija i slojem od kroma ili titana, te za materijale s osnovom od bakra i slojem od tantala.

Očekuje se da će razvoj platiranja tim postupcima osobito povećati mogućnosti proizvodnje konstrukcijskih materijala na osnovi legura od nikla.

Površinski zaštićeni metalni materijali u prvom redu elektroplatirani materijali (v. *Galvanotehnika*, TE 6, str. 10). Toj skupini pripadaju i materijali dobiveni izlučivanjem metala na površinu osnovnog materijala iz otopina, ponekad i iz talina soli, zatim materijali dobiveni nanašanjem zaštitnog sloja zaranjanjem u taline metala, difuzijskim postupkom ili postupkom raspršivanja.

Proces koji se zasniva na izlučivanju slojeva drugih metala iz otopina, odnosno talina soli, jest izmjena iona tih metala iz kapljivite faze s ionima metala osnovnog materijala. Dakako, to je moguće samo ako je metal kojim treba zaštititi površinu osnovnog materijala elektropozitivniji (plemenitiji). Zaštitni slojevi koji se mogu dobiti tim postupcima vrlo su tanki ($\sim 1 \mu\text{m}$).

Površinski zaštićeni metalni proizvodi dobiveni zaranjanjem u taline metala obuhvaćaju samo pocinčane (v. *Cink*, TE 2, str. 660), poolovljene, pokositrene i aluminijem obložene proizvode. Zaštitni slojevi tih materijala većinom su deblji od $30 \mu\text{m}$. Samo su zaštitni slojevi kositra mnogo tanji (deblji od $3 \mu\text{m}$).

Difuzijski postupci zapravo su postupci toplinske površinske obradbe. Svi se oni zasnivaju na difuziji zaštitnog metala iz praha, u koji je uložen dio što se zaštićuje, na višim temperaturama. Među njima najpoznatiji su šerardiziranje (v. *Cink*, TE 2, str. 662), alitiranje, inkromiranje i boriranje.

Površinski zaštićeni metalni proizvodi dobiveni raspršivanjem metalnog zaštitnog sloja mnogo su raznovrsniji. Oni obuhvaćaju i proizvode zaštićene slojevima od specijalnih legura, odnosno slojevima vrlo otpornima prema djelovanju topline koji sadrže keramičke tvari. Za raspršivanje upotrebljavaju se aparati kao što su oni za cinčanje raspršivanjem (v. *Cink*, TE 2, str. 662). Debljina zaštitnih slojeva iznosi $50\cdots 150 \mu\text{m}$.

Od sinteriranih materijala (v. *Sinteriranje*) na osnovi metala za procesnu aparaturu važna su u prvom redu visokoporozna tijela od krom-niklenog čelika. Ona služe u tehniči filtriranja i fluidiziranih slojeva, te za zaštitu od korozije.

Anorganski nemetalni konstrukcijski materijali

Glavni su anorganski nemetalni konstrukcijski materijali za procesnu aparaturu staklo (v. *Staklo*), vatrostalno i kiselinstalno kamenje (v. *Keramika*, TE 7, str. 63), grafit (v. *Grafit*, TE 6, str. 250) i azbest (v. *Azbest*, TE 1, str. 633). Tome se pribraju i emajlirani proizvodi s osnovom od

metala (v. *Emajliranje*, TE 5, str. 308), analogni kombiniranim materijalima.

Staklo. U gradnji procesne aparature uglavnom se upotrebljava borosilikatno staklo. Ograničeno se upotrebljava i kremeno staklo, koje je mnogo otpornije prema toplinskim udarima, ali je vrlo skupo.

Prednosti borosilikatnog stakla jesu trajna termička opteretljivost, otpornost prema praktički svim sredinama do 200°C , izuzevši fluoridnu kiselinu i jače alkalije, glatka površina, katalitička i fiziološka inaktivnost. Glavni su nedostaci stakla velika lomljivost i slaba obradljivost. Prvi je od tih nedostataka donekle kompenziran sposobnošću stakla da se dade kombinirati s drugim materijalima (npr. umjetnim smolama, metalima), a drugi time što su na raspolažanju mnogi konstrukcijski dijelovi od stakla (npr. cijevi, prirubnice, armatura, posude, dijelovi kolona, pa i složeni proizvodi kao što su neki izmjenjivači topline).

Vatrostalno i kiselinstalno kamenje obuhvaća niz keramičkih proizvoda koji se do temperature 1600°C ne deformiraju, niti omekšavaju do 1800°C . Služe za unutrašnje obloge reaktora, pa moraju biti što trajniji u pogonskim uvjetima. Već prema tim uvjetima, osim otpornosti prema djelovanju topline i kemijskim utjecajima, mogu biti važna i različita druga njihova svojstva (npr. omekšavanje pod tlakom, vodljivost topline, otpornost prema promjenama temperature, mehaničkom trošenju, nesklonost stvaranju troske).

Ta su svojstva vatrostalnog i kiselinstalnog kamenja u uskoj vezi s njihovim sastavom. Na osnovi toga razlikuju se tzv. kiseli proizvodi bogati kremenom kiselinom, materijali koji sadrže glinu, bazično i neutralno vatrostalno kamenje, kamenje na osnovi ugljika i silicij-karbida.

Grafit se danas već može široko upotrebljavati kao konstrukcijski materijal u gradnji procesne aparature, jer su na raspolažanju mnogi elementi (npr. cijevi, puni i šuplji cilindri, blokovi, ploče, profili) izrađeni od impregniranog, tvrdo pečenog grafita ili elektrografita. Takvi proizvodi moraju biti impregnirani jer je neimpregnirani grafit uvek porozan.

Svojstva tih proizvoda zavise od sredstava kojima su impregnirani. To su obično kondenzatne umjetne smole (fenoplasti ili furanske smole). Takvi grafitni proizvodi opteretljivi su termički do $\sim 165^{\circ}\text{C}$. Kad se od tih proizvoda traže veća postojanost i termička opteretljivost, impregniraju se drugim sredstvima, npr. politetrafluoretilenom.

Elektrografit impregniran umjetnim smolama najviše se upotrebljava u gradnji procesne aparature od svih ugljičnih materijala, jer je vrlo otporan prema kiselinama, alklijama, mnogim otapalima i drugim organskim spojevima, a osim toga lako se obraduje (osim deformacijom) i ima visoku toplinsku vodljivost. Nedostatak mu je dosta velika krhkost.

Impregnacijom višekratnim prožimanjem grafita materijalom koji se može koksisrati (npr. katranom) i njegovom termičkom razgradnjom dobivaju se proizvodi vrlo otporni prema koroziji i djelovanju topline, ali manje čvrstoće i veće krhkosti od proizvoda impregniranih umjetnim smolama.

Azbest se upotrebljava u prvom redu kao toplinska izolacija i jer je izvanredno postojan prema kemikalijama. Ta ga svojstva čine nezamjenljivim u izradbi izolacija i brtvi u uređajima koji rade na visokim temperaturama i s agresivnim kemikalijama.

Emajlirani proizvodi koji služe u gradnji procesne aparature najčešće su od nelegiranih čelika, mnogo rjeđe od lijevanog željeza, a ponekad i od drugih metala. Glavne prednosti proizvoda od emajliranog čelika u usporedbi s emajliranim proizvodima od lijevanog željeza jesu: čvrstoća materijala osnove znatno se ne smanjuje i volumen se osnove ne mijenja pečenjem emajla, emajlirani se dijelovi mogu dobiti u svim veličinama, veza je emajla s osnovom mnogo jača i mogu se dobro popravljati oštećenja zaštitnog sloja.

Emajlirana procesna aparatura ima neka svojstva koja nemaju drugi konstrukcijski materijali. Tako je, npr., emajlirana aparatura otporna prema djelovanju i organskih i anorganskih, kiselih, neutralnih i alkalnih, čvrstih, kapljivitih,

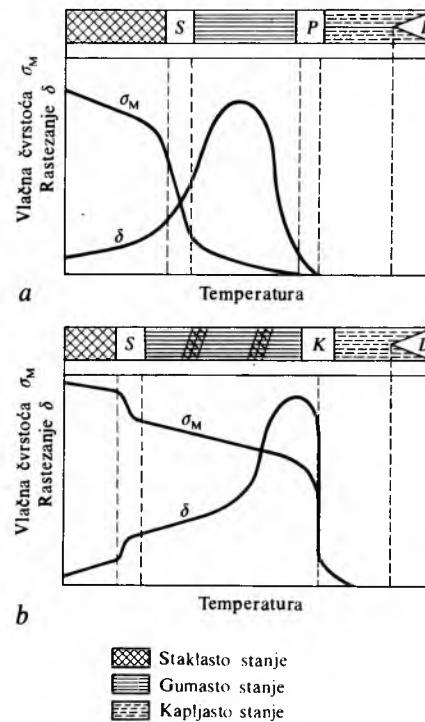
parovitih i plinovitih tvari sve do 250°C , a aparatura zaštićena specijalnim emajlima i do 750°C . Ipak je otpornost emajlirane aparature prema alklijama nešto manja nego prema kiselima. Osim toga, što je važno u dobivanju osjetljivih tvari, emajlirana aparatura ne onečišćuje proizvode i ne utječe katalitički na kemijske reakcije. Takoder je i sklonost zagaranju na stijenkama emajlirane aparature u preradbi ljepljivih, adhezivnih tvari mnogo manja nego na stijenkama aparature od drugih materijala.

Organiski konstrukcijski materijali

Najvažniju skupinu organskih konstrukcijskih materijala za gradnju procesne aparature čine umjetne organske makromolekulske tvari (v. *Elektrotehnički materijali*, TE 5, str. 86; v. *Polimerni materijali*, TE 10, str. 581). Obično se upotrebljavaju proizvodi ojačani staklenim vlaknima, pjenasti proizvodi koji se obično nazivaju pjenastim poliplastima (v. *Pjene i aerosoli*, TE 10, str. 289) i kombinirani proizvodi. Od prirodnih organskih materijala najvažnije je drvo (v. *Drvo*, TE 3, str. 426). Posebnu skupinu organskih konstrukcijskih materijala čine organski materijali za zaštitne površinske slojeve.

Plastomeri koji se najviše upotrebljavaju u gradnji procesne aparature jesu poli(vinil-klorid), poliolefini i politetrafluoretilen. Od njih se izrađuju cijevi, armatura, brtve, a i čitavi aparati.

Plastomeri mogu biti amorfni i kristalasti. Njihova se svojstva dosta razlikuju (sl. 10). Kristalasti plastomeri mogu se opteretiti i na temperaturama višim od temperature omekšavanja, i to skoro do temperature kristalizacije, jer je u tom temperaturnom području samo amorfni dio elastičan.



Sl. 10. Ovisnost vlačne čvrstoće (σ_M) i rastezanja (δ) o temperaturi plastomera. a) amorfni, b) kristalasti plastomer; S područje staklastog prijelaza, P područje prijelaza u kapljasto stanje, K područje taljenja kristalita, D područje razgradnje

Poli(vinil-klorid) (PVC) amorfni je plastomer. Već se razmjerno dugo upotrebljava za procesne aparature, jer je izvanredno otporan prema djelovanju kemikalija, te čvršći i tvrdi od ostalih plastomera (osim od polietilena i polibutilena na temperaturama višim od 20°C). Može se preradivati deformacijom već iznad temperature omekšavanja ($\sim 80^{\circ}\text{C}$), ali najbolje na $110\cdots 130^{\circ}\text{C}$. Za oblikovanje injekcijskim

prešanjem, ekstrudiranjem i zavarivanjem poli(vinil-klorid) mora se zagrijati na 170...200 °C. Dijelovi od tvrdog poli(vinil-klorida) opteretljivi su do temperature 60 °C. Ta se granica snizuje kad na njih djeluju kemičke reakcije, već prema vrsti toga djelovanja.

Naknadnim kloriranjem poli(vinil-klorida) dobiva se materijal koji je upotrebljiv do temperature 95 °C. Proizvodi od poli(vinil-klorida) otporni na udarce dobivaju se dodatkom modifikatora žilavosti, kao što su kopolimeri etilena i vinilacetata, te naknadno klorirani poliolefini. Međutim, opteretljivost je tih proizvoda mnogo manja, a i kemijska otpornost slabija.

Zbog otpornosti prema oksidaciji tvrdi se poli(vinil-klorid) upotrebljava u gradnji generatora natrij-hipoklorita i dijelova aparatura koji su u kontaktu s koncentriranom nitratnom kiselinom. Od naknadno kloriranog poli(vinil-klorida) izrađuju se cijevi za transport vrućeg, suhog klora. Vlakna od poli(vinil-klorida) prikladna su za tkanje filtera za filtriranje u agresivnim sredinama, te za izradbu zaštitnih obloga. Međutim, poli(vinil-klorid) nije otporan prema otapalima.

Poliolfini kao konstrukcijski materijali u užem smislu obuhvaćaju polietilen, polipropilen i polibutilen. Poliizobutilen je za to pre malo elastičan. Upotrebljava se samo za obloge i izolacije otporne prema kiselinama.

Polietilen (PE) je kristalast plastomer. Niskotlačnim postupkom dobiva se polietilen visoke gustoće, a visokotlačnim postupkom polietilen niske gustoće. Za procesnu aparaturu mnogo se više upotrebljava polietilen visoke gustoće zbog veće čvrstoće i krutosti.

Polietilen visoke gustoće otporan je na udarce i na vrlo niskim temperaturama (do -100 °C), može se preradivati deformacijom na temperaturi nižoj od 130 °C, a zavarivati na ~200 °C. Otporan je prema djelovanju neutralnih medija. Ugljikovodici mu smanjuju čvrstoću jer u njima bubri.

Polipropilen (PP) ima slična svojstva kao i polietilen visoke gustoće, ali manju čvrstoću na udarce i kidanje, osobito na temperaturi nižoj od 0 °C. Upotrebljiv je do temperature 90 °C. Nešto je osjetljiviji prema oksidaciji i jače bubri u organskim otapalima nego polietilen visoke gustoće.

Polibutilen (PB) ima svojstva koja su između svojstava polietilena niske gustoće i polipropilena.

Politetrafluoretlen (PTFE) upotrebljiv je na svim temperaturama od -200...+250 °C u kontaktu sa skoro svim kemikalijama, osim s talinama alkalijskih i elementarnih fluorova. Osim toga je izrazito antiadhezivan i antifrikcijski materijal. Međutim, politetrafluoretlen nije otporan kao polietilen prema mehaničkom trošenju, a niti se može preradivati ekstrudiranjem. Punila koja se dodaju da se poboljšaju ta svojstva smanjuju kemijsku otpornost politetrafluoretilena.

Duromeri su prekrhki da bi se upotrebljavali za konstrukcijske materijale u gradnji procesne aparature. Zbog toga se u proizvodnji (npr. nabijanjem i pečenjem, vrućim prešanjem) smjesi komponenata dodaju punila. Međutim, zbog netaljivosti i netopljivosti duromera čvrstoća i druga svojstva nisu izrazito ovisna o temperaturi kao kod plastomera i elastomera.

Od duromernih materijala najvažniji su fenoplasti (PF). Upotrebljivi su do temperature 150 °C. Vrlo su otporni prema otapalima i neoksidirajućim kiselinama, manje prema aminima, fenolima, alklijama i oksidirajućim kiselinama. Za dobivanje kemijski vrlo otpornih dijelova aparature od fenoplasta upotrebljavaju se punila kao što su azbestna i staklena vlakna.

Drugi duromeri koji se upotrebljavaju za izradbu konstrukcijskih dijelova jesu furanske epoksidne smole te nezasićeni poliesteri. Nasuprot fenoplastima, furanske smole vrlo su postojane prema alklijama, ali nešto manje prema kiselinama.

Elastomeri se malo upotrebljavaju u gradnji procesne aparature. Od njih se najviše upotrebljava tvrda guma, kao materijal otporan prema agresivnim kapljevinama (npr. za izradbu ploča i okvira nekih filterskih preša, statora nekih crpki). Od ostalih elastomera izrađuju se membrane, naborani

mješovi i rezervoari te prigušivači titranja. Elastomeri se najviše upotrebljavaju kao materijali za dobivanje zaštitnih površinskih slojeva i brtvi.

Umjetni organski materijali ojačani staklenim vlaknima uglavnom su na osnovi epoksidnih smola i nezasićenih poliesteri.

Veza epoksidnih smola sa staklenim vlaknima vrlo je čvrsta. Neki od njih upotrebljavaju se do temperature 130 °C, ostali do 100 °C. Otporni su prema kiselinama i alklijama srednjih koncentracija, te prema mnogim otapalima.

Da bi se spriječilo skupljanje poliesteri, upotrebljavaju se sredstva za pojačanje veze, kao što je vinilsilan, a da bi se spriječilo labavljenje te veze djelovanjem kemikalija, dodirna se površina zaštićuje finim slojevima od vrlo otpornih umjetnih smola ojačanih umjetnim vlaknima.

Otpornost konstrukcijskih materijala od poliesteri ojačanih staklenim vlaknima prema toplini i kemikalijama zavisi i od svojstava poliesteri. Obično su upotrebljivi do temperature 100 °C.

Pjenasti poliplasti upotrebljavaju se u gradnji procesne aparature najviše za izolaciju. Uglavnom su to pjene sa zatvorenim porama na osnovi poliuretana, postojane do 150 °C. Za više temperature (do 370 °C) upotrebljavaju se pjene na osnovi polimida.

Drvo je još uvijek dovoljno jeftino da može konkurirati umjetnim konstrukcijskim materijalima u gradnji procesne aparature (npr. za kace, ploče i okvire nekih filterskih preša, tornjeve za pranje plinova i hlađenje vode). Pri tom je važno da drvo sadrži mnogo celuloze i lignina, a malo topljivih sastojaka i tvari sklonih hidrolizi. Da bi se drvo zaštitilo od djelovanja mikroorganizama, ono mora biti impregnirano sredstvom za konzerviranje ili parafinom. Svojstva drva mogu se još više poboljšati impregnacijom smolama.

Kombinirani organski materijali proizvode se tek u posljednje vrijeme. To su uglavnom cijevi. Ostali kombinirani materijali postavljaju se na već izradene konstrukcije. Svi takvi materijali imaju osnovu od poliplasta ojačanih staklenim vlaknima i oblogu obično od plastomera. Na višim temperaturama osnova ima veću čvrstoću od oblage, a obloga veću kemijsku otpornost od osnove. Osim od plastomera, obloga je ponekad od duromera ili elastomera.

Zaštitni površinski slojevi najviše služe za zaštitu dijelova od čelika. Osim njih, površinski se zaštićuju i dijelovi od betona, nezasićenih poliesteri ojačanih staklenim vlaknima, ponekad i dijelovi od drva. Za procesnu su aparatu najvažniji elastomeri, osobito umjetni, prije svega zbog svoje veće savitljivosti te manje osjetljivosti prema promjenama temperature i mehaničkom naprezanju.

U nekim zemljama postoje propisi o zaštiti dijelova konstrukcija. U tu svrhu upotrebljavaju se kapljevine za površinsku zaštitu slojevima debljine do 1 mm i tvari za oblaganje slojevima debljim od 1 mm.

KEMIJSKI REAKTORI

Pod kemijskim reaktorima u najužem smislu razumijevaju se *termički kemijski reaktori*, pa oni ne obuhvaćaju aparate za vođenje nekatalitičkih reakcija sa čvrstim tvarima i elektrokemijske reaktore, koji se obično promatraju kao posebne skupine uređaja procesne tehnike.

U ovom su članku opisani općeniti procesi u kemijskim reaktorima jer su reaktori za specifične jedinične procese opisani u posebnim člancima (v. *Alkilacija*, TE 1, str. 210; v. *Dehidratacija*, TE 3, str. 198; v. *Halogenacija*, TE 6, str. 342; v. *Hydrogenacija*, TE 6, str. 386; v. *Izmjena iona*, TE 6, str. 576; v. *Kataliza*, TE 6, str. 708; v. *Nitracija*, TE 9, str. 350; v. *Sulfuriranje*).

Među uređajima za vođenje nekatalitičkih reakcija sa čvrstim tvarima spadaju različite industrijske peći, osobito metalurške peći i konvertori. Oni su opisani u člancima o pojedinim metalima i u drugim člancima (v. *Elektrotermija*, TE 5, str. 182; v. *Grafit*, TE 6, str. 250; v. *Metalurgija*, TE 8, str. 433).

Elektrokemijski reaktori posebna su skupina kemijskih reaktora koji su opisani u člancima o pojedinim metalima i u nizu drugih članaka (v. *Elektrokemija*, TE 4, str. 363; v. *Elektrokemijska obrada*, TE 4, str. 393; v. *Elektroliza alkalinskih klorida*, TE 4, str. 405; v. *Fluor*, TE 5, str. 493; v. *Metalurgija*, TE 8, str. 433).

Manju skupinu čine fotokemijski reaktori (v. *Fotokemija*, TE 5, str. 579; v. *Fotokemijska tehnologija*, TE 5, str. 605).

Klasifikacija reaktora. Postoji više kriterija za klasifikaciju kemijskih reaktora. Tako se kemijski reaktori mogu klasificirati prema agregatnom stanju reaktanata, prema načinu pogona (kontinuirani ili intermitentni pogon), prema termičkim prilikama u reaktoru, prema konstrukciji reaktora i prema stanju slojeva sudionika u reakciji.

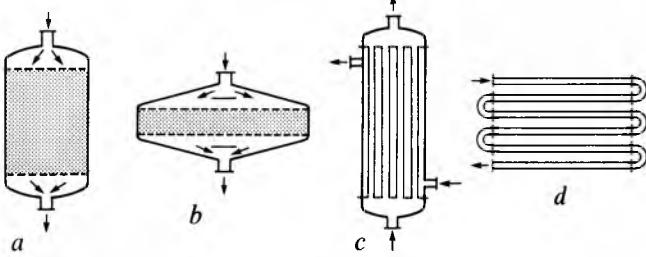
Prema agregatnom stanju reaktanata razlikuju se reaktori za jedinične procese u homogenim fluidima, za jedinične procese u heterogenim sustavima fluida i za jedinične procese s reakcijama na čvrstim katalizatorima.

Prema načinu pogona kemijski reaktori mogu biti s kontinuiranim i s intermitentnim pogonom. *Reaktori s kontinuiranim pogonom* obično su ekonomičniji, ali se ne mogu uvijek ostvariti u praksi, jer postoji mnogo jediničnih procesa koji zahtijevaju intermitentno vodenje pogona (npr. polimerizacijski i polikondenzacijski procesi). Osim toga, *reaktori s intermitentnim pogonom* obično su prikladniji za mali proizvodni kapacitet. Za neke procese povoljan je polukontinuirani pogon kad se reaktanti uvode u reaktor kontinuirano ili nekom određenom frekvencijom, a proizvodi se odvode na kraju reakcije.

Svaka kemijска reakcija povezana je s pozitivnim ili negativnim termičkim efektom. Ako je toplina koja je posljedica kemijске reakcije malena, ona može biti preuzeta od reakcijskih proizvoda uz malo povišenje temperature, ili potrebnu toplinu mogu osigurati reakcijski proizvodi uz malo sniženje temperature. Zbog toga nema izmjene topline s okolišem, pa se takav reaktor smatra *adijabatskim reaktorom*. Ako, međutim, promjena temperature u reaktoru nije prihvatljiva zbog održavanja reakcije ili zbog opasnosti da budu oštećeni katalizator, reaktanti ili proizvodi reakcije, potreban je *reaktor s kontroliranom temperaturom*. Za takve reaktore potrebni su uređaji za izmjenu topline s okolišem kojima se odvodi toplina iz reaktora ili kojima se toplina dovodi u reaktor. Idealno bi bilo ostvariti *izotermni reaktor* u kojem bi se održavala konstantna temperatura. To je, međutim, vrlo teško ostvariti, pogotovo kad se radi o industrijskom kemiskom reaktoru.

S obzirom na konstrukciju reaktora razlikuju se kotlovske i cijevni reaktori. *Kotlovske reaktore* služe za jedinične procese u kojima sudjeluje barem jedan reaktant u kapljivoj fazi. To su otvorene, a najčešće zatvorene cilindrične posude koje se međusobno razlikuju oblikom podnice (ravna ili ispučena podnica) i pomoćnim uređajima za miješanje i izmjenu topline s okolišem.

Cijevni reaktori sastoje se od jedne ili više cijevi (sl. 11) u kojima se, kad je to potrebno, nalazi katalizator. Upotrebljavaju se najviše za reakcije u plinovitoj fazi. Prednost je cijevnih reaktora u tome što imaju manji volumen od kotlovske reaktore za jednaki proizvodni kapacitet. Osim toga, oni su pogodni za reakcije pod tlakom zbog manjeg promjera.



Sl. 11. Izvedbe cijevnih reaktora. a) cilindrični cijevni reaktor (pogodan samo kad je ispunjen katalizatorom), b) cijevni reaktor s malim gubitkom tlaka, c) reaktor s usporednim cijevima, d) reaktor s cijevima spojenim u seriju

Kad u reakciji sudjeluje reaktant u čvrstoj fazi, on se može nalaziti u nepomičnom, pokretljivom ili fluidiziranom sloju.

Reaktori s nepomičnim slojem su najjednostavniji, ali su takvi reaktori nepovoljni ako se čvrsta tvar troši suviše brzo, pa je potrebna česta izmjena, i ako se pojavljuju visoke temperature u nepomičnom sloju zbog slabog odvođenja topline kroz taj sloj.

Reaktor s pokretljivim slojem nema spomenutih nedostataka, jer se čvrsti sudionik u procesu polagano, ali stalno dovodi u reaktor iz kojeg se također polagano i stalno odvodi.

U *reaktorima s fluidiziranim slojem* čvrsti sudionik u procesu održava se u fluidiziranom stanju pomoću fluida koji struji kroz sloj. Brzina strujanja fluida mora da bude tolika da održava čestice čvrste tvari udaljene jedne od drugih, da bi se omogućilo njihovo slobodno gibanje. Zbog stalnog miješanja čestica održava se jednolika temperatura u sloju i omogućuje se trajno odvođenje dijela čvrstih čestica da bi se zamijenile drugim, svježima.

Osnove projektiranja i vođenja pogona reaktora

Kemijski reaktor mora biti tako projektiran da se osiguraju svi potrebni uvjeti za odvijanje predviđenih kemijskih reakcija, što znači da mora biti osigurano potrebno trajanje zadržavanja reaktanata u reaktoru, da bude postignuta potrebna intenzivnost miješanja, te da u reaktoru bude dostignuta i održavana potrebna temperatura. Projektiranje reaktora razumijeva u prvom redu određivanje volumena reaktora, uzimajući pri tom u obzir uvjete koji su određeni temperaturom, tlakom, gibanjem fluida, koncentracijama reaktanata itd. Prethodno određeni volumen reaktora za određene pogonske uvjete može se mijenjati u fazi projektiranja, jer se mnogi postavljeni uvjeti mogu mijenjati unutar užih ili širih granica. Zbog toga je moguće ekonomski optimizirati kemijski reaktor uz osiguranje osnovnih uvjeta rada.

Kao osnova za projektiranje reaktora služe matematički modeli koji obuhvaćaju materijalnu bilancu, toplinsku bilancu (v. *Termodynamika*), fizikalne kinetičke relacije (relacije transporta) i kemijске kinetičke relacije (v. *Kemiska kinetika*, TE 7, str. 45). Osim toga, potrebno je pri projektiranju reaktora uzeti u obzir uvjete vođenja pogona i održavanja uređaja, mehaničku i kemiju otpornost konstrukcijskih materijala, te stabilnost procesa u reaktoru.

Materijalna i toplinska bilanca. Materijalna bilanca osniva se na principu održanja mase, koji dovoljno točno vrijedi za kemijске procese. Taj princip, naime, ne vrijedi za nuklearne procese. Za element volumena reaktora, a u skladu s principom održanja mase, u svakom trenutku vrijedi da masa koja ulazi mora biti jednak zbroju mase koja izlazi iz promatranoj volumena, mase koja se akumulira u tom elementu i mase koja se kemijском reakcijom transformira u istom elementu volumena. Prema tome za reaktant A vrijedi izraz

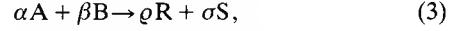
$$m_{Au} = m_{Ai} + m_{Aa} + m_{Ap}, \quad (1)$$

gdje su m mase reaktanta, a indeksi u , i , a i p odnose se na ulazne, izlazne, akumulirane i transformirane mase reaktanta. Ako se promatraju svi reaktanti i svi proizvodi, izraz (1) može se napisati u obliku

$$m_{tu} = m_{ti} + m_{ta}, \quad (2)$$

gdje se indeks t odnosi na sve sudionike u procesu. Član m_{ta} ima pozitivni predznak ako se masa u reaktoru povećava u promatranom vremenskom intervalu.

Ako se pretpostavi da nema akumulacije tvari u reaktoru, za proces sa dva reaktanta, A i B, i dva proizvoda, R i S, vrijedi relacija



gdje su α , β , ϱ i σ stehiometrijski koeficijenti. Ako se sa n_{A0} , n_{B0} , n_{R0} i n_{S0} označe početne množine sudionika u zatvorenom sustavu, odnosno množine sudionika koji ulaze u otvoreni sustav u stacionarnom režimu, sa n_A , n_B , n_R i n_S množine

sudionika u trenutku ϑ , a sa Φ_A , Φ_B , Φ_R i Φ_S transformirane množine sudionika, vrijede izrazi

$$\begin{aligned} n_A &= n_{A0} - \Phi_A; & n_B &= n_{B0} - \Phi_B; \\ n_R &= n_{R0} + \Phi_R; & n_S &= n_{S0} + \Phi_S. \end{aligned} \quad (4)$$

Budući da su omjeri transformiranih množina i stehiometrijskih koeficijenata međusobno jednaki

$$\frac{\Phi_A}{\alpha} = \frac{\Phi_B}{\beta} = \frac{\Phi_R}{\varrho} = \frac{\Phi_S}{\sigma} = \Lambda, \quad (5)$$

dobiva se

$$\begin{aligned} n_A &= n_{A0} - \alpha\Lambda; & n_B &= n_{B0} - \beta\Lambda; \\ n_R &= n_{R0} + \varrho\Lambda; & n_S &= n_{S0} + \sigma\Lambda, \end{aligned} \quad (6)$$

pa se za sve sudionike u reakciji može napisati izraz

$$n_t = n_{t0} + \tau\Lambda, \quad (7)$$

gdje je $n_t = n_A + n_B + n_R + n_S$, $n_{t0} = n_{A0} + n_{B0} + n_{R0} + n_{S0}$, dok je

$$\tau = \alpha + \beta - \varrho - \sigma. \quad (8)$$

Omjer

$$\xi_A = \frac{\Phi_A}{n_{A0}} \quad (9)$$

daje mjeru o razvoju reakcije i naziva se dosegom reakcije (v. *Oksidacija i redukcija*, TE 9, str. 588). Ako, naime, nema reakcije, tada je $\xi_A = 0$, a ako je postignuta potpuna transformacija reaktanta A, tada je $\xi_A = 1$. Pomoću (5) i (9) mogu se izrazi (4) napisati u obliku:

$$\begin{aligned} n_A &= n_{A0}(1 - \xi_A); & n_B &= n_{B0} - n_{A0} \frac{\beta}{\alpha} \xi_A; \\ n_R &= n_{R0} + n_{A0} \frac{\varrho}{\alpha} \xi_A; & n_S &= n_{S0} + n_{A0} \frac{\sigma}{\alpha} \xi_A, \end{aligned} \quad (10)$$

odnosno za sve sudionike u reakciji u obliku

$$n_t = n_{t0} + n_{A0} \frac{\tau}{\alpha} \xi_A. \quad (11)$$

Obično se ξ_A odnosi na limitirajući reaktant koji s obzirom na svoju količinu ograničuje provođenje reakcije, što znači, npr., da u sustavu ima relativno manje reaktanta A nego reaktanta B.

Ako u sustavu nastaje više reakcija među više reaktanata, mora se i to uzeti u obzir u materijalnoj bilanci. Ako postoji c sudionika A_j ($j = 1, 2, \dots, c$) i ako je među njima moguće r nezavisnih reakcija ($k = 1, 2, \dots, r$), mogu se definirati stehiometrijski koeficijenti α_{jk} , gdje se prvi indeks odnosi na sudionik u reakciji, a drugi na reakciju. Stehiometrijski koeficijenti su negativni ako se odnose na reaktante, a pozitivni kad se odnose na proizvode. Neki od tih koeficijenata mogu imati vrijednost nula. Analogno se označuje sa Φ_{jk} transformirana množina sudionika j u reakciji k pa je

$$\Lambda_k = \frac{\Phi_{jk}}{\alpha_{jk}}. \quad (12)$$

Za više sudionika i više reakcija izrazi analogni relacijama (10) i (11) imaju oblik

$$n_j = n_{j0} - \sum_{k=1}^r \alpha_{jk} \Lambda_k, \quad (13)$$

$$n_t = n_{t0} - \sum_{j=1}^c \sum_{k=1}^r \alpha_{jk} \Lambda_k. \quad (14)$$

Za doseg reakcije vrijedi izraz

$$\xi_{jk} = \frac{\Phi_{jk}}{n_{j0}}, \quad (15)$$

koji nema značenja kad je $n_{j0} = 0$.

Bilanca topline za element volumena reaktora u infinitezimalnom vremenu glasi

$$q_u + q_p = q_{i1} + q_a + q_{i2}, \quad (16)$$

gdje je q_u toplina koja se unosi u reaktor s reaktantima, q_p toplina koja je posljedica kemijskih reakcija koja može biti pozitivna ili negativna, q_{i1} toplina koju odnose proizvodi reakcije, q_a toplina koja se akumulira u promatranom elementu volumenu, a q_{i2} toplina koja se predaje okolišu. Dakako, u adijabatskom je reaktoru $q_{i2} = 0$.

Kinetičke kemijske i transportne relacije. U izrazima (1) i (16) pojavljuju se veličine n_p i q_p koje ovise o brzini kemijskih reakcija. Ta brzina promjene sudionika j određena je izrazom

$$r_j = \frac{d}{d\vartheta} \left(\frac{n_j}{V} \right) = \frac{dC_j}{d\vartheta}, \quad (17)$$

gdje je ϑ vrijeme, n_j množina sudionika j u volumenu V , a C_j množinska koncentracija sudionika j (mol/m³). Ako se, međutim, ne mijenja volumen V tokom reakcije, izraz (17) prelazi u oblik

$$r_j = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_j}{d\vartheta}. \quad (18)$$

Brzina reakcije u biti je pozitivna veličina. Ako se, međutim, promatra reaktant, moraju izrazi (17) i (18) imati negativan predznak, jer se količina reaktanta smanjuje tokom reakcije. Nasuprot tomu, kad se promatra proizvod reakcije, predznak mora biti pozitivan. Za reakciju (3), dakle, vrijedi

$$r_A = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dn_A}{d\vartheta}; \quad r_R = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_R}{d\vartheta}. \quad (19)$$

Budući da za relaciju (3) vrijedi jednakost omjera

$$\frac{r_A}{\alpha} = \frac{r_B}{\beta} = \frac{r_R}{\varrho} = \frac{r_S}{\sigma}, \quad (20)$$

slijedi da je dovoljno odrediti izraz za brzinu reakcije jednog od sudionika u reakciji, i to limitirajućeg reaktanta.

U općenitom slučaju brzina reakcije može se prikazati funkcijom koja vrijedi za reakciju (3)

$$r_A = r_A(n_A, n_B, n_R, n_S, V, T, P), \quad (21)$$

gdje je T temperatura, a P tlak. Ako se uzmu u obzir relacije (10), funkcija (21) može se napisati u obliku

$$r_A = r_A(\xi_A, n_{A0}, n_{B0}, n_{R0}, n_{S0}, V, T, P). \quad (22)$$

Ako se reakcija odvija uz konstantan tlak, te ako se uzme u obzir da su početne množinske koncentracije poznate i određene, funkcija (22) postaje jednostavnija, pa je

$$r_A = r_A(\xi_A, T), \quad (23)$$

a ako se reakcija odvija uz konstantnu temperaturu, tada je

$$r_A = r_A(\xi_A). \quad (24)$$

Kad se istodobno s kemijskom reakcijom pojavljuje gibanje sudionika u reakciji, koje je određeno množinom koja u jedinici vremena prolazi jedinicom površine, tok sudionika u stacionarnim uvjetima povezan je s brzinom reakcije pomoću izraza

$$r_j = a N_j \quad (j = 1, 2, \dots, c), \quad (25)$$

gdje je a omjer površine transporta i volumena reaktora, a N_j tok sudionika j koji je određen izrazom

$$N_j = k_c(C_j - C_{j0}), \quad (26)$$

gdje je k_c koeficijent transporta sudionika kroz graničnu površinu, C_j množinska koncentracija sudionika u reaktoru, a C_{j0} množinska koncentracija istog sudionika na graničnoj površini.

Ako se npr. na čvrstoj površini S odvija reakcija



u kojoj su A i B plinoviti reaktanti pod tlakom P , brzina je reakcije

$$\begin{aligned} r_A(C_A, C_B, C_R, \xi_A, T) &= k_{cA}(C_A - C_{A0}) = \\ &= k_{cB}(C_B - C_{B0}) = k_{cR}(C_R - C_{R0}). \end{aligned} \quad (28)$$

Prema tome brzina je reakcije funkcija koncentracije C_j ($j = A, B, R$) na čvrstoj površini, a ne ovisi o koncentraciji plinovite faze, dok razlike koncentracija C_j i C_{js} ovise o koeficijentima transporta k_{cj} .

Miješanje u reaktoru. Pojave u reaktoru ovise znatno o intenzitetu mijehanja sudionika u reakcijama. Stupanj mijehanja može varirati od vrijednosti nula (nulto mijehanje) do neizmjerne (savršeno mijehanje).

U reaktoru s nultim mijehanjem fluid prolazi put od ulaza do izlaza iz reaktora a da se ni jedan od elemenata fluida ne mijeha sa susjednjima. Takve prilike približno odgovaraju prilikama u cijevnim reaktorima. U reaktoru sa savršenim mijehanjem element se fluida, čim u njega uđe, pomiješa s ostalim elementima u smjesu kojoj je koncentracija jednaka konačnoj koncentraciji u reaktoru, što približno odgovara prilikama u kotlovsom reaktoru. Dakako, ni jedno od spomenutih mijehanja ne može se ostvariti u realnom reaktoru, jer mijehanje ovisi o dinamičkim svojstvima fluida (v. *Mehanika fluida*, TE 8, str. 67).

S obzirom na intenzivnost mijehanja potrebno je definirati neke karakteristike reaktora.

Vrijeme punjenja određeno je izrazom

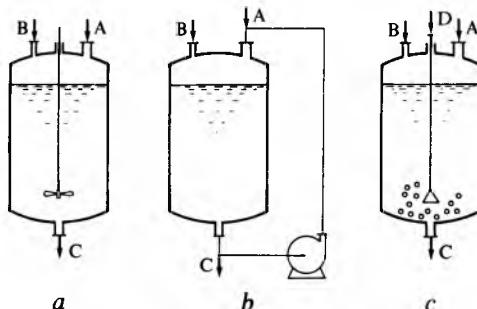
$$\theta_0 = \frac{V_{R0}}{L_{v0}}, \quad (29)$$

gdje je V_{R0} volumen reaktora, a L_{v0} dotok u reaktor izražen volumenom u jedinici vremena.

Vrijeme zadržavanja je vrijeme potrebno da čestica fluida prode kroz reaktor, dok je *srednje vrijeme zadržavanja* jednak vremenu punjenja, iako općenito postoji neka distribucija vremena zadržavanja, o kojoj će još biti riječi.

Ako se radi o reaktoru s nultim mijehanjem, vrijeme punjenja jednak je vremenu zadržavanja. Tada se govori o toku u obliku stapa, jer kad nema mijehanja čestice se fluida gibaju kao da pripadaju čvrstom tijelu.

Stupanj mijehanja, osim toga, određuje postupak za izradbu materijalne i toplinske bilance. U reaktoru sa savršenim mijehanjem temperatura i koncentracije sudionika u svakoj točki reaktora imaju iste vrijednosti. One se mijenjaju s vremenom u reaktoru s promjenljivim režimom ili s intermittentnim pogonom, ali ostaju konstantne u stacionarnom režimu. Zbog toga se bilance za takve reaktore određuju za cijeli reaktor, uzimajući u obzir promjene ovisne o vremenu. U reaktoru s nultim mijehanjem vrijednosti fizikalnih veličina ne ovise samo o vremenu, nego i o položaju u reaktoru. Zbog toga treba bilance odrediti za pojedine elemente, što traži postavljanje diferencijalnih jednadžbi.

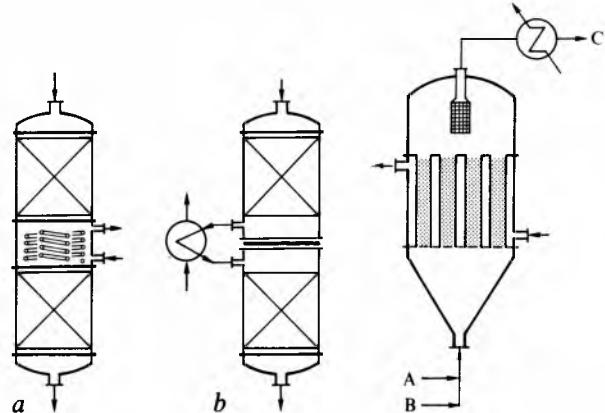


Sl. 12. Uredaj za mijehanje u kotlovskim reaktorima. a) propellersko mješalo, b) cirkulacijska pumpa, c) ubrizgavanje plina; A i B reaktanti, C proizvod, D plin

Za mijehanje kapljevitih sudionika obično se upotrebljavaju mehanički uređaji za mijehanje (sl. 12a i b), a ako u reakciji sudjeluje i plinoviti reaktant, mijehanje se može ostvariti ubrizgavanjem plina u kapljevinu (sl. 12c). Miješanje može biti potrebno i u reaktorima s homogenim sustavom, da bi se postigao bliski kontakt među reaktantima i da bi se postigla što intenzivnija izmjena topline.

Izmjena topline. U svim reaktorima, osim u adijabatskim, potrebni su uređaji za izmjenu topline s okolinom.

To je najjednostavnije ostvariti kad se primjenjuju cijevni reaktori, kao na sl. 11c, koji su prema konstrukciji jednaki izmjenjivačima topline. U takvim reaktorima medij kojim se hlađi ili grijije obično struji izvan cijevi, dok se kemijska reakcija odvija u cijevima. U reaktorima s tzv. naizmjeničnim nepomičnim slojevima toplina se izmjenjuje preko cijevnih spirala (sl. 13a) ili snopa cijevi smještenih između slojeva ili preko vanjskih izmjenjivača topline (sl. 13b).

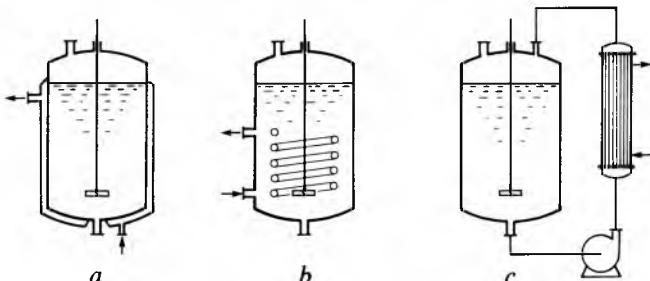


Sl. 13. Reaktori s naizmjeničnim nepomičnim slojevima. a) reaktor s unutrašnjim, b) reaktor s vanjskim izmjenjivačem topline

Sl. 14. Reaktor s fluidiziranim slojem i unutrašnjim izmjenjivačem topline. A i B reaktanti, C proizvod

U reaktorima s fluidiziranim slojem (sl. 14) izmjena topline, koja je poboljšana gibanjem čvrstih čestica, može se ostvariti pomoću snopa cijevi smještenih u fluidizirani sloj.

U kotlovskim reaktorima, s kontinuiranim ili intermittentnim pogonom, izmjena topline može se ostvariti pomoću plašta postavljenog oko reaktora (sl. 15a) ili cijevne spirale smještene u reaktoru (sl. 15b). Između plašta i reaktorske posude struji fluid za grijanje ili hlađenje. Upotreba je plašta ograničena, jer površina izmjenjivača topline ovisi o dimenzijama reaktora, pa se može upotrijebiti samo kad je potrebna relativno mala izmjena topline. Upotrebo cijevne spirale dobivaju se veće površine za izmjenu topline, ali i one su ograničene dimenzijama reaktora. Osim toga, cijevne spirale nisu pogodne za reaktore u kojima se u procesu izlučuju tvari koje se talože na cijevima. Da bi se dobiti veće površine za izmjenu topline, postavlja se vanjski izmjenjivač topline s cirkulacijskom pumpom. Tako se postiže mijehanje u reaktoru i osigurava potrebna brzina strujanja kroz izmjenjivač topline.



Sl. 15. Uredaj za izmjenu topline u kotlovskim reaktorima. a) reaktor s vanjskim plaštem, b) reaktor s cijevnom spiralom, c) reaktor s vanjskim izmjenjivačem topline

Optimiranje kemijskih reaktora. Kad se projektira reaktor, teško je razmatrati sve parametre koji utječu na njegovo djelovanje. Pogotovo je nemoguće procijeniti sekundarne reakcije i utjecaj neželjenih katalitičkih djelovanja (npr. konstrukcijskih materijala). Osim toga, ne pozna se uvjek dovoljno točno kinetiku kemijskih reakcija. Zbog svega toga potrebna su ispitivanja u pogonu da bi se postigli optimalni rezultati, što znači da je uz optimiranje u fazi projektiranja potrebno optimiranje u pokusnom i u redovnom pogonu.

PROCESNA APARATURA

Optimiranje tokom projektiranja obuhvaća utvrđivanje suprotnih djelovanja pojedinih činilaca na ukupne proizvodne troškove. Pošto je utvrđen proizvodni kapacitet reaktora, utvrđuje se doseg reakcije ξ (9). Vrijednost je dosega reakcije uvisek manja od ravnotežne vrijednosti, koja bi bila dostignuta nakon beskonačno dugog vremena, i za koju bi bio potreban reaktor beskonačno velikog volumena. Doseg reakcije bit će to manji što je manji reaktor, ali će tada količina neiskorištenih reaktanata koje treba reciklirati biti relativno veća, što će povećati troškove za uređaj za recikliranje. Prema tome postoji optimalna vrijednost dosega reakcije uz koju se postiže minimalni proizvodni troškovi.

Za egzotermne reakcije ravnotežni doseg reakcije to je veći što je niža temperatura sustava, ali se sa smanjenjem temperature usporuje brzina reakcije, pa je zbog toga potreban veći volumen reaktora. Da bi se zadovoljila ta dva suprotna zahtjeva, odabire se ona temperatura sustava kao optimalna uz koju se dobiva minimalni volumen reaktora.

Za cijevne reaktore moguće je odrediti optimalni termički profil kojim je određena distribucija temperaturna uzduž cijevi reaktora. Uz optimalni termički profil postiže se minimalni volumen reaktora, odnosno minimalna potrebna količina katalizatora (za heterogene katalitičke reakcije). Za egzotermne reakcije uz optimalni termički profil dobivaju se visoke temperature na ulaznom, a niske temperature na izlaznom dijelu.

Optimiranje reaktora u pogonu osniva se na analizi rezultata postignutih uz poznate pogonske uvjete i na temelju manjih promjena tih uvjeta. Pri tom treba nastojati da se dobije maksimum informacija s minimumom pokusa, te utvrditi put za poboljšanje pogonskog režima reaktora. Dakako, to se može ostvariti primjenom statističkih metoda za programiranje pokusa.

Principi proračuna kemijskih reaktora

Generalizirani simboli. Da bi se u općenitom obliku prikazali principi proračuna reaktora, pogodno je uvesti generalizirane simbole (tabl. 3) kojima se označuje gibanje tvari i topline. Pomoću tih simbola mogu se napisati općeniti izrazi za reaktore sa savršenim, nesavršenim i nultim miješanjem, te iz njih izvesti materijalne i toplinske bilance.

Tablica 3
GENERALIZIRANI PARAMETRI ZA PRORAČUN KEMIJSKIH REAKTORA

Parametar	Simbol	Definicija parametra s obzirom na tvar	Definicija parametra s obzirom na toplinu
Tok	Φ	Množina sudionika n_1, n_2, \dots po jedinici vremena i površine $\text{mol h}^{-1} \text{m}^{-2}$	q/A toplina po jedinici vremena i površine $\text{J h}^{-1} \text{m}^{-2}$
Koncentracija	Γ	C_1, C_2, \dots množina sudionika $1, 2, \dots$ u jedinici volumena mol m^{-3}	$\rho c_p T$ toplina u jedinici volumena (ρ gustoća, kg m^{-3} , c_p specifični toplinski kapacitet, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$, T temperatura, K), J m^{-3}
Difuznost	δ	D_{12} molekulска difuznost $\text{m}^2 \text{h}^{-1}$	$a = k / \rho c_p$ toplinska difuznost (k toplinska vodljivost, $\text{J h}^{-1} \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$) $\text{m}^2 \text{h}^{-1}$
Brzina promjene po jedinici volumena	G	$dC/d\vartheta$ brzina reakcije $\text{mol h}^{-1} \text{m}^{-3}$	—

Generalizirane relacije za reaktor sa savršenim miješanjem. Da bi se odredile bilance reaktora sa savršenim miješanjem, dovoljno je, kako je već spomenuto, promatrati volumen reaktora V_R i vrijeme ϑ kao nezavisne varijable. Ako se sa L_{v0} i L_v označe volumetrijski dotok u reaktor, odnosno volumetrijski odvod iz reaktora u jedinici vremena, sa Γ_0 relativna koncentracija na ulazu u reaktor, a sa Γ relativna koncentracija u reaktoru i na izlazu iz reaktora, jer su te dvije vrijednosti jednake kad je ostvareno savršeno miješanje, dobiva se izraz

$$\frac{d(\Gamma V_R)}{d\vartheta} = L_{v0}\Gamma_0 - L_v\Gamma + V_R G, \quad (30)$$

gdje je G brzina promjene stanja po jedinici volumena. Volumen reaktora u općenitom obliku određen je izrazom

$$V_R = V_{R0} + \Delta V_R + \int_0^\vartheta [L_{v0}(\vartheta) - L_v(\vartheta)] d\vartheta, \quad (31)$$

gdje je V_{R0} početni volumen, ΔV_R promjena volumena koja ovisi o promjeni temperature i toku reakcije, a vrijednost je integrala razlika između dotoka u reaktor i istjecanja iz njega.

Veličina V_R ima konstantnu vrijednost za plinovite procesne sustave kad plin ispunja cijeli reaktor. Za reakciju u kapljivoj fazi, kad je $V_R = V_{R0}$, mora biti

$$L_v(\vartheta) = L_{v0}(\vartheta) + \frac{d\Delta V_R}{d\vartheta}. \quad (32)$$

Neovisno o volumenu reaktora, međutim, može nastati promjena efektivnog volumena V , koji zauzima kapljevinu, zbog kemijske reakcije (ovisnost o dosegu reakcije ξ) i zbog promjene temperature T . Ta se promjena može prikazati izrazom

$$V = V_0[1 + \varepsilon(\xi)][1 + \varphi(T)], \quad (33)$$

pa je promjena ΔV_R koja dolazi u relaciji (31)

$$\Delta V_R = V_{R0}[\varepsilon(\xi) + \varphi(T) + \varepsilon(\xi)\varphi(T)]. \quad (34)$$

Volumen V koji se dobiva iz izraza (33) služi za određivanje koncentracije sudionika.

Ako se uzme u obzir izraz (32), relacija (30) može se napisati u obliku

$$\frac{d\Gamma}{d\vartheta} + \frac{\Gamma}{V_R} \cdot \frac{d\Delta V_R}{d\vartheta} + \frac{L_{v0}}{V_R}(\Gamma_0 - \Gamma) - G = 0. \quad (35)$$

Iz te relacije mogu se odrediti izrazi za posebne slučajeve:

a) reaktor s intermitentnim pogonom uz konstantni volumen ($V_R = V_{R0}$)

$$\frac{d\Gamma}{d\vartheta} - \frac{L_{v0}\Gamma_0 - L_v\Gamma}{V_{R0}} - G = 0; \quad (36)$$

b) reaktor s intermitentnim pogonom uz konstantni volumen ($V_R = V_{R0}$) i konstantnu gustoću ($\Delta V_R = 0$)

$$\frac{d\Gamma}{d\vartheta} - \frac{L_{v0}(\Gamma_0 - \Gamma)}{V_{R0}} - G = 0; \quad (37)$$

c) reaktor s kontinuiranim pogonom uz konstantni volumen

$$\frac{L_{v0}\Gamma_0 - L_v\Gamma}{V_{R0}} - G = 0; \quad (38)$$

d) reaktor s kontinuiranim pogonom uz konstantni volumen i konstantnu gustoću

$$\frac{L_{v0}(\Gamma_0 - \Gamma)}{V_{R0}} - G = 0. \quad (39)$$

To su najčešći slučajevi koji se pojavljuju u praksi; drugi se mogu izvesti neposredno iz izraza (35).

Materijalna bilanca reaktora sa savršenim miješanjem može se odrediti iz ranije navedenih relacija ako se postavi da je $\Gamma = C_A$ (koncentracija limitirajućeg reaktanta), a $G = -r_A(C_A, T)$ (brzina reakcije limitirajućeg reaktanta), gdje negativni predznak pokazuje da se reaktant A troši.

Uz takve oznake za reaktor s intermitentnim pogonom i sa savršenim miješanjem, za koji vrijedi $L_{v0} = L_v$, dobiva se iz relacije (35)

$$\frac{dC_A}{d\vartheta} + \frac{C_A}{V_R} \cdot \frac{d\Delta V_R}{d\vartheta} + r_A(C_A, T) = 0. \quad (40)$$

Koncentracija C_A može se izraziti omjerom n_A/V , gdje je n_A množina reaktanta, a V efektivni volumen (33), pa je

$$C_A = C_{A0} \frac{1 - \xi}{[1 - \epsilon(\xi)][1 + \varphi(T)]}. \quad (41)$$

Ako se ΔV_R izrazi relacijom (33), dobiva se

$$\frac{C_{A0}}{[1 + \epsilon(\xi)][1 + \varphi(T)]} \cdot \frac{d\xi}{d\vartheta} = r_A(\xi, T), \quad (42)$$

pa je nakon integriranja

$$\vartheta = C_{A0} \int_0^{\xi} \frac{d\xi}{r_A(\xi, T)[1 + \epsilon(\xi)][1 + \varphi(T)]}. \quad (43)$$

Ako se reakcija vodi uz konstantnu temperaturu, izraz (43) ima oblik

$$\vartheta = C_{A0} \int_0^{\xi} \frac{d\xi}{r_A(\xi)[1 + \epsilon(\xi)]}, \quad (44)$$

a ako je još i gustoća konstantna,

$$\vartheta = C_{A0} \int_0^{\xi} \frac{d\xi}{r_A(\xi)}. \quad (45)$$

Pomoću relacija (43) do (45) može se odrediti trajanje reakcije za zadani volumen reaktora V_R i poželjni doseg reakcije, zatim doseg reakcije za zadani volumen reaktora V_R i zadano trajanje reakcije i, konačno, volumen reaktora ako su zadani doseg i trajanje reakcije.

Za kotlovski reaktor konstantnog volumena s kontinuiranim pogonom i sa savršenim miješanjem relacija (38) ima oblik

$$\frac{L_v C_A - C_{v0} C_{A0}}{V_{R0}} = -r_A(C_A, T). \quad (46)$$

Budući da je

$$L_v C_A = L_{v0} C_{A0}(1 - \xi), \quad (47)$$

te uzimajući u obzir izraz (29) za vrijeme punjenja ϑ_0 , dobiva se

$$\frac{\xi}{\vartheta_0} = \frac{r_A(\xi, T)}{C_{A0}}. \quad (48)$$

Kad se postavi da je prostorna brzina reaktanta A

$$v_{sA} = \frac{L_{v0} C_{A0}}{V_{R0}}, \quad (49)$$

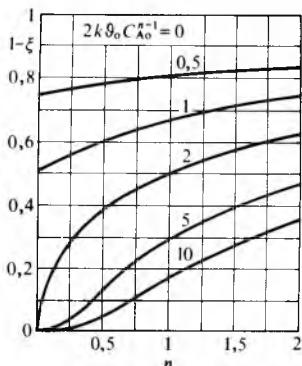
izraz (48) može se napisati u obliku

$$v_{sA} \xi = r_A(\xi, T). \quad (50)$$

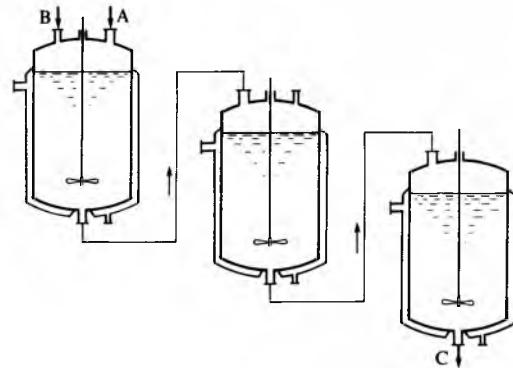
Oblik funkcije $r_A(\xi, T)$ ovisi o reakciji u reaktoru. Tako, npr., u izotermnim uvjetima kad je reakcija takva tipa da vrijedi da je

$$r_A(\xi) = k C_{A0}^n (1 - \xi)^n, \quad (51)$$

gdje je k konstanta brzine reakcije, može se iz izraza (48) dobiti jednadžba kojoj se vrijednosti mogu prikazati u koordinatnom sustavu $n, 1 - \xi$, s parametrom $2k\vartheta_0 C_{A0}^{n-1}$ (sl. 16).



Sl. 16. Tok pretvorbe u reaktoru s kontinuiranim pogonom i sa savršenim miješanjem u kojemu se odvija reakcija prema relaciji (51)



Sl. 17. Kotlovi reaktori spojeni u seriju. A i B reaktanti, C proizvod

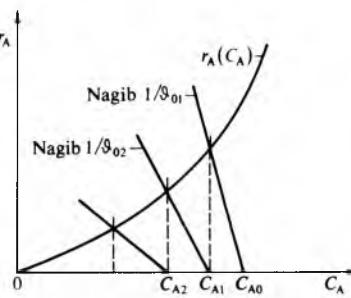
Kotlovi reaktori mogu biti spojeni u seriju (sl. 17). Za izotermni proces, kad je $L_v = L_{v0} = \text{const.}$, može se postaviti niz izraza

$$\begin{aligned} C_{A0} - C_{A1} &= \vartheta_{01} r_A(C_{A1}), \\ C_{A1} - C_{A2} &= \vartheta_{02} r_A(C_{A2}), \\ &\dots \\ C_{A(n-1)} - C_{An} &= \vartheta_{0n} r_A(C_{An}). \end{aligned} \quad (52)$$

Kad je kemijska reakcija prvog reda, tj. kad je $r_A = k C_A$, rješenje je sustava jednadžbi

$$C_{An} = \frac{C_{A0}}{(1 + k \vartheta_{01})(1 + k \vartheta_{02}) \dots (1 + k \vartheta_{0n})}. \quad (53)$$

Sustav jednadžbi (52), kad se radi o reakciji koja nije prvog reda, može se rješiti numerički ili grafički. Grafičko rješenje prikazano je na sl. 18. U koordinatnom sustavu C_A , r_A nacrtava se ovisnost r_A o C_A . Ako se kroz točku C_{A0} na apscisi povuče pravac s koeficijentom smjera $1/\vartheta_{01}$, sjecištem je toga pravca s krivuljom određena vrijednost C_{A1} , tj. početna koncentracija sudionika A na ulazu u drugi reaktor. Vrijednost C_{A2} određena je sjecištem krivulje s pravcem kroz točku C_{A1} na apscisi i koji ima koeficijent smjera $1/\vartheta_{02}$. Analogno se dobivaju koncentracije C_{A3}, \dots, C_{An} .



Sl. 18. Određivanje potrebnog broja reaktora spojenih u seriju

Toplinska bilanca reaktora sa savršenim miješanjem. U kemijskom procesu prema relaciji (3) toplina u smjesi sudionika iznosi

$$\begin{aligned} V c_p' \varrho &= n_{A0} c_{pA} (1 - \xi) + \left(n_{B0} - n_{A0} \frac{\beta}{\alpha} \xi \right) c_{pB} + \\ &+ \left(n_{R0} + n_{A0} \frac{\varrho}{\alpha} \xi \right) c_{pR} + \left(n_{S0} + n_{A0} \frac{\sigma}{\alpha} \xi \right) c_{pS} = \\ &= n_{A0} (\gamma_0 + \gamma \xi). \end{aligned} \quad (54)$$

gdje je c_p specifični toplinski kapacitet smjese, ϱ gustoća smjese, c_{pA}, \dots, c_{pS} su specifični toplinski kapaciteti sudionika, dok su γ_0 i γ određeni relacijama:

$$\gamma_0 = \frac{1}{n_{A0}} (n_{A0} c_{pA} + n_{B0} c_{pB} + n_{R0} c_{pR} + n_{S0} c_{pS}), \quad (55)$$

$$\gamma = \frac{1}{\alpha} (\varrho c_{pR} + \sigma c_{ps} - \alpha c_{pA} - \beta c_{pB}). \quad (56)$$

Obično γ ima mnogo manju vrijednost nego γ_0 . Na temelju izraza (33) dobiva se

$$\dot{c}_p \varrho = \frac{V c_p' \varrho}{V} = - \frac{C_{A0}(\gamma_0 + \gamma \xi)}{[1 - \varepsilon(\xi)][1 - \varphi(T)]}. \quad (57)$$

Brzina razvijanja topline koja ostaje u reaktoru iznosi

$$G = r_A(C_A, T) \cdot (-\Delta H_T) - Q_i, \quad (58a)$$

gdje je ΔH_T toplina reakcije na temperaturi T , a Q_i toplina koju sustav po jedinici volumena na bilo koji način izmjenjuje s okolišem. Za adijabatski je reaktor $Q_i = 0$, a za reaktor s grijanjem ili hladnjem

$$Q_i = U a (T - T_h), \quad (58b)$$

gdje je U koeficijent prijelaza topline, a omjer površine izmjenjivača topline i volumena reaktora, a T_h temperatura medija za grijanje, odnosno hladnjem.

Za kotlovske reaktore s intermitentnim pogonom toplina u jedinici volumena $\Gamma = c_p \varrho T$, gdje je umnožak $c_p \varrho$ određen izrazom (57). Generalizirani izraz (35), a uzimajući u obzir relaciju (42), može se napisati u obliku

$$\frac{dT}{d\xi} = \frac{1}{\gamma_0 + \gamma \xi} \left(-\Delta H_T - \frac{Q_i}{r_A(\xi, T)} - T \gamma \right), \quad (59)$$

gdje je pretpostavljeno da γ i γ_0 ne ovise o temperaturi. Nakon integracije izraza (59) dobiva se izraz za temperaturu T kao funkcija dosega reakcije ξ . Ako se taj izraz uvrsti u (42), dobiva se nakon integracije ovisnost dosega reakcije o vremenu.

Za kotlovske reaktore s kontinuiranim pogonom generalizirana relacija (38) može se napisati u obliku

$$\frac{L_v(c_p \varrho T) - L_{v0}(c_p' \varrho T)_0}{V_{R0}} = r_A(C_A, T) (-\Delta H_T) - Q_i, \quad (60)$$

gdje je Q_i određen izrazom (58b). Budući da je volumen konstanta, promjene gustoće preuzima otjecanje iz reaktora, pa je

$$L_v = L_{v0}[1 + \varepsilon(\xi)][1 + \varphi(T)]. \quad (61)$$

Zbog toga se izraz (60) može napisati u obliku

$$v_{SA}[\gamma_0(T - T_0) + \gamma \xi T] = r_A(\xi, T) (-\Delta H_T) - Q_i, \quad (62)$$

a ako se gustoća može smatrati konstantnom, te ako se uzme još u obzir izraz (48) i da je $v_{SA} = F_A/V_{R0}$, dobiva se

$$F_A(\gamma_0 + \gamma \xi)(T - T_0) = F_A \xi (-\Delta H_T) - Q_i V_{R0}. \quad (63)$$

Iz izraza (62) i (63) može se odrediti temperatura T kao funkcija dosega reakcije ξ , a postepenim uvrštavanjem te funkcije u relaciju (48) dobiva se ovisnost dosega reakcije o vremenu punjenja ϑ_0 (29).

Generalizirane relacije za reaktor s nesavršenim miješanjem. U takvu reaktoru bilance se u svakom trenutku odnose na element volumena, pa generalizirana relacija za promjenu akumulirane količine glasi

$$\frac{\partial \Gamma}{\partial \vartheta} = - \operatorname{div}(v \Gamma) - \operatorname{div}(\delta \operatorname{grad} \Gamma) + G, \quad (64)$$

gdje je v brzina, a δ difuznost (v. *Difuzija*, TE 3, str. 299). Prvi član na desnoj strani predstavlja promjenu količina koje ulaze u sustav djelovanjem gibanja, drugi član promjene količina koje ulaze u sustav djelovanjem molekulske i turbulentne difuznosti, a treći član količinu koja se proizvodi u procesu.

Ako je lijeva strana relacije (64) jednaka nuli, znači da se radi o stacionarnom gibanju, a ako je prvi član na desnoj strani jednak nuli, onda znači da nema gibanja, što vrijedi za reaktore s intermitentnim pogonom.

U relaciji (64) varijable su vrijeme i tri prostorne varijable. Broj se varijabli, međutim, smanjuje kad se promatra, npr., cijevni reaktor i kad se uvedu pojednostavnjena.

Za cijevni reaktor može se pretpostaviti da se fluid giba aksijalno s brzinom w , pa je potrebno promatrati promjene samo u smjeru koordinate z , te da u svim presjecima okomitim na smjer gibanja sve veličine imaju konstantne vrijednosti. Tada za homogeni reaktor u stacionarnom pogonu, kad se računa s konstantnom difuznošću $\delta = \text{const.}$, relacija (64) ima oblik

$$-\frac{d(\Gamma w)}{dz} + \delta \frac{d^2 \Gamma}{dz^2} + G = 0, \quad (65)$$

dok se za reaktor s nultim miješanjem ($\delta = 0$) dobiva

$$-\frac{d(\Gamma w)}{dz} + G = 0. \quad (66)$$

U heterogenim reaktorima s nepomičnim slojem samo je prvi član na desnoj strani funkcija koordinate z , jer tada nema uzdužne disperzije. Mora se, međutim, računati s ukupnim gibanjem u aksijalnom smjeru i s difuznim gibanjem u radikalnom smjeru, pa relacija (65) ima oblik

$$-\frac{d(\Gamma w)}{dz} + \frac{\delta}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \Gamma}{\partial r} \right) + G = 0. \quad (67)$$

Da bi se uzelo u obzir da u reaktoru postoje čvrste čestice, mora se pretpostaviti da kroz reaktor struji ekvivalentni fluid koji ima karakteristike cijelog sustava.

Reaktor s nultim miješanjem. Ako se postavi ovisnost koncentracije C_A reaktanta A koji u jedinici vremena prolazi kroz jedinicu presjeka o dosegu ξ u obliku

$$C_A w = C_{A0} w_0 (1 - \xi), \quad (68)$$

iz relacije (66), ako se uzme u obzir tabl. 3, dobiva se izraz za materijalnu bilancu

$$C_{A0} w_0 \frac{d\xi}{dz} = r_A(\xi, T). \quad (69)$$

Ako se brojnik i nazivnik lijeve strane pomnože s površinom S poprečnog presjeka reaktora, te ako se uzme u obzir da je $S dz = dV_R$, dobiva se

$$C_{A0} w_0 S \frac{d\xi}{dV_R} = r_A(\xi, T), \quad (70)$$

što nakon integriranja daje potrebiti volumen reaktora

$$V_{R0} = C_{A0} w_0 S \int_0^\xi \frac{d\xi}{r_A(\xi, T)}. \quad (71)$$

Na temelju relacije (66) dobiva se toplinska bilanca ako se umjesto Γ uvrsti vrijednost iz tabl. 3, a umjesto G izraz (58a), pa je

$$\frac{d(c'_p \varrho T w)}{dz} = r_A(\xi, T) (-\Delta H_T) - Q_i. \quad (72)$$

Ako se uzmu u obzir relacije (42) i (57), te izraz $F_A = C_{A0} w_0 S$, dobiva se relacija (59) koja vrijedi za reaktore u intermitentnom pogonu sa savršenim miješanjem. Integracijom relacije (59) dobiva se ovisnost $T(\xi)$, koja uvrštena u izraz (71) omogućuje integraciju, što daje osnovu za projektiranje reaktora.

Realni reaktor s nesavršenim miješanjem. Ako se uzdužni koeficijent disperzije označi sa D_L i ako se pretpostavi da se brzina gibanja ne mijenja ($w = w_0$), relacija (65) može se napisati u obliku koji predstavlja materijalnu bilancu reaktora

$$-w_0 \frac{dC_A}{dz} + D_L \frac{d^2 C_A}{dz^2} - r_A(C_A, T) = 0. \quad (73)$$

O obliku funkcije $r_A(C_A, T)$ ovisi i rješenje jednadžbe (73).

Tako se, npr., za reakciju prvog reda za koju vrijedi da je $r_A = k C_A$ dobiva

$$\frac{d^2 C_A}{dz^2} - \frac{w_0}{D_L} \frac{dC_A}{dz} - \frac{k C_A}{D_L} = 0. \quad (74)$$

Jednadžba (74) integrira se među granicama $z = 0$ i $z = Z$, te $w_0 C_{A0} = w_0 C_A - D_L \frac{dC_A}{dz}$ i $\frac{dC_A}{dz} = 0$, gdje je Z visina reaktora. Granična vrijednost promjene koncentracije mora biti jednaka nuli $\left(\frac{dC_A}{dz} = 0\right)$ zbog toga što gradijent od C_A na ulazu ne može biti negativan jer bi tada koncentracija na izlazu iz reaktora trebala biti veća nego u unutrašnjosti reaktora, što je nemoguće u izotermnom reaktoru. Osim toga, gradijent od C_A ne može posljije postati pozitivan jer bi tada morao postojati dio reaktora u kojem gradijent mijenja predznak, što bi značilo da postoji dio reaktora u kojem bi bila minimalna koncentracija. Rješenje jednadžbe (74) za $z = Z$ glasi

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{4a}{(1+a)^2 \exp\left(-\frac{N_{Bo}}{2}(1-a)\right) - (1-a)^2 \exp\left(-\frac{N_{Da}}{2}(1+a)\right)}, \quad (75)$$

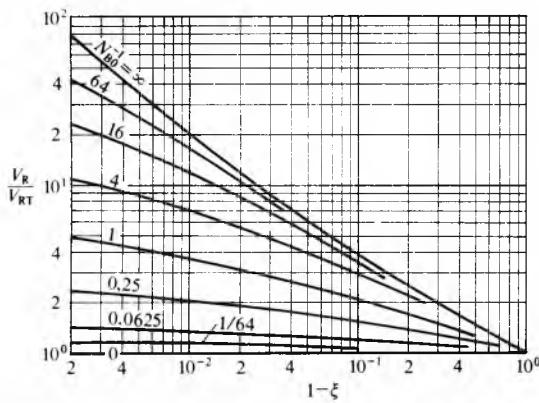
gdje su:

$$N_{Bo} = \frac{w_0 Z}{D_L} \quad (\text{bezdimenzijska Bodensteinova značajka}), \quad (76)$$

$$N_{Da} = \frac{r_A \vartheta_0}{C_A} \quad (\text{bezdimenzijska Damkählerova značajka}), \quad (77)$$

$$a = \left(1 + \frac{4N_{Da}}{N_{Bo}}\right)^{1/2} \quad (78)$$

Na sl. 19 vidi se ovisnost omjera volumena realnog reaktora V_R i volumena reaktora s nultim miješanjem \bar{V}_{RT} o $1 - \xi$ za reakciju prvog reda. Ovisnosti su izračunate za inverznu vrijednost Bodensteinove značajke ($N_{Bo}^{-1} = D_L/(w_0 Z)$) kao parametrom. Na sl. 20 ta je ovisnost ista, ali za reakciju drugog reda.



Sl. 19. Ovisnost omjera volumena realnog reaktora V_R i volumena reaktora s nultim miješanjem \bar{V}_{RT} o $1 - \xi$ za različite vrijednosti N_{Bo}^{-1} za reakcije prvog reda

Izraz (75) vrijedi za bilo kakav reaktor. Tako, npr., za reaktor sa savršenim miješanjem ($D_L = \infty$), kad je $kZ/w_0 = kV_{R0}/L_{v0} = k\vartheta_0$, vrijedi relacija

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k\vartheta_0}, \quad (79)$$

a za reaktor s nultim miješanjem ($D_L = 0$) relacija

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \exp(-k\vartheta_0). \quad (80)$$

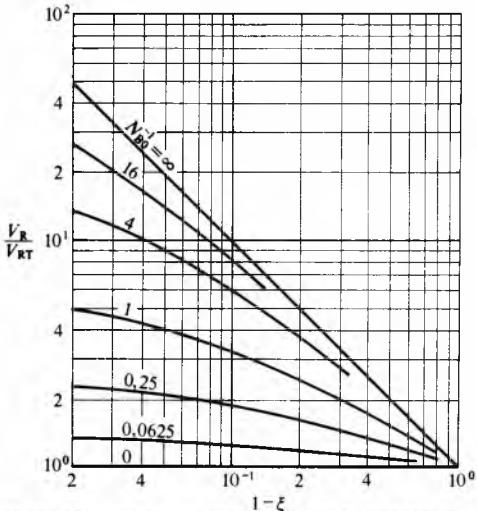
Da se odredi koeficijent uzdužne difuzije D_L koji je potreban za određivanje stupnjeva miješanja, mogu se iskoristiti dijagrami na sl. 21. Na tim dijogramima prikazana je ovisnost omjera $D_L/(w_0 d_u)$ o omjeru $w_0 d_u/D$, gdje je d_u unutrašnji promjer reaktora, a D koeficijent molekulske

difuznosti. Dijagram na sl. 21a vrijedi kad je $w_0 d_u/D < 30 Z/d_u$, a onaj na sl. 21b kad je $w_0 d_u/D > 30 Z/d_u$.

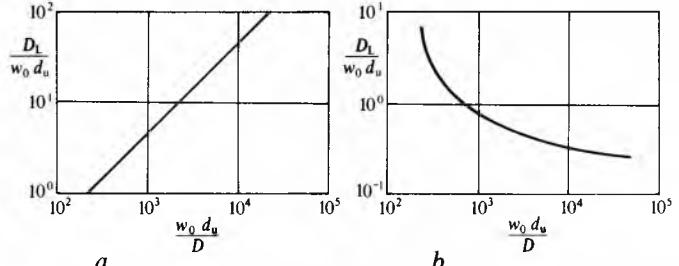
Za toplinsku bilancu reaktora u skladu s generaliziranim relacijom (64) dobiva se izraz

$$\frac{k_e}{c_p \rho} \cdot \frac{d^2 T}{dz^2} - w_0 \frac{dT}{dz} + \frac{r_A(\xi, T)(-\Delta H_T) - Q_i}{c_p \rho} = 0, \quad (81)$$

gdje je k_e ekvivalentna toplinska vodljivost.



Sl. 20. Ovisnost omjera volumena realnog reaktora V_R i volumena reaktora s nultim miješanjem \bar{V}_{RT} o $1 - \xi$ za različite vrijednosti N_{Bo}^{-1} za reakcije drugog reda



Sl. 21. Koleracija vrijednosti $D_L/(w_0 d_u)$ za određivanje koeficijenta uzdužne disperzije D_L . a za $w_0 d_u/D < 30 Z/d_u$, b za $w_0 d_u/D > 30 Z/d_u$

Raspodjela vremena zadržavanja. Vrijeme zadržavanja, kako je već spomenuto, vrijeme je potrebno da čestica fluida prođe kroz reaktor. To vrijeme zadržavanja nije jednako za sve čestice zbog nesavršenog miješanja. Da bi se, međutim, odredio stupanj takva miješanja, analiza se provodi pomoću dviju funkcija distribucije.

Prva funkcija distribucije $I(\vartheta)$ služi za određivanje dijela voluminih elemenata koji se nalaze u reaktoru kraće od vremena ϑ , odnosno točnije umnožak $I(\vartheta)d\vartheta$ udio je voluminih elemenata kojima je vrijeme zadržavanja između ϑ i $\vartheta + d\vartheta$. Prema tome udio svih elemenata sustava koji se nalaze u reaktoru kraće od ϑ iznosi

$$\int_0^\vartheta I(\vartheta)d\vartheta, \quad (82)$$

dok je udio elemenata koji se nalaze u reaktoru duže vremena od ϑ

$$1 - \int_0^\vartheta I(\vartheta)d\vartheta = \int_\vartheta^\infty I(\vartheta)d\vartheta, \quad (83)$$

jer funkcija $I(\vartheta)$ mora zadovoljavati uvjet

$$\int_0^\infty I(\vartheta)d\vartheta = 1. \quad (84)$$

PROCESNA APARATURA

Druga funkcija $E(\vartheta)$ odnosi se na izlazno strujanje iz reaktora. Umnožak $E(\vartheta)d\vartheta$ znači udio volumnih elemenata u izlaznoj struci kojima je vrijeme zadržavanja u reaktoru iznosilo između ϑ i $\vartheta + d\vartheta$. I za funkciju $E(\vartheta)$ vrijedi relacija analognog izrazu (84). Ta je funkcija povezana s vremenom punjenja ϑ_0 (29) izrazom

$$\vartheta_0 = \frac{V_{R0}}{L_{v0}} = \int_0^{\vartheta} \vartheta E(\vartheta) d\vartheta. \quad (85)$$

Ako u reaktor tokom vremena ϑ strui dotok L_{v0} , može se postaviti izraz

$$L_{v0} \vartheta = V_{R0} \int_0^{\vartheta} I(\vartheta) d\vartheta + \int_0^{\vartheta} L_{v0} \left[\int_0^{\vartheta} E(\vartheta) d\vartheta \right] d\vartheta, \quad (86)$$

koji deriviran po ϑ daje

$$\vartheta_0 I(\vartheta) = 1 - \int_0^{\vartheta} E(\vartheta) d\vartheta. \quad (87)$$

Ponovnim se deriviranjem dobiva

$$E(\vartheta) = -\vartheta_0 \frac{dI(\vartheta)}{d\vartheta}. \quad (88)$$

Funkcije $E(\vartheta)$ i $I(\vartheta)$ određuju se pokusima, i to pomoću obilježivača koji se ubrizgava u ulaznu struju i koji se lako može zapaziti ili utvrditi u izlaznoj strui. To su, npr., neka bojila ili radioaktivne tvari. Upotrebljavaju se impulsna i stupnjevita metoda.

Impulsna metoda. Obilježivač se ubrizgava impulsno tokom vrlo kratkog vremena $\Delta\vartheta_0$ (sl. 22a). Koncentracija ubrizganog obilježivača iznosi C_0 kad bi se on potpuno otopio u volumenu V_{R0} . Utvrđivanjem koncentracije C obilježivača u izlaznoj strui dobiva se funkcija vremena (sl. 22b), koja je više ili manje razvučena prema stupnju miješanja. Iz materijalne se bilance obilježivača dobiva

$$V_{R0} C_0 = L_{v0} \int_0^{\vartheta} C(\vartheta) d\vartheta. \quad (89)$$

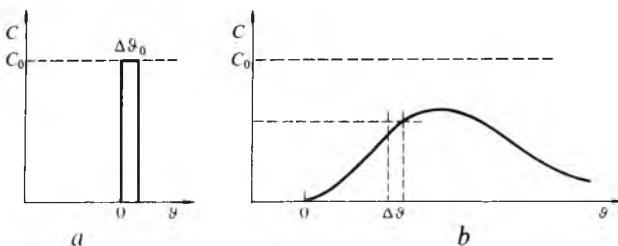
Ako se uvedu oznake

$$\tau = \frac{\vartheta}{\vartheta_0}; \quad \bar{C}(\vartheta) = \frac{C(\vartheta)}{C_0}, \quad (90)$$

relacija (89) može se napisati u obliku

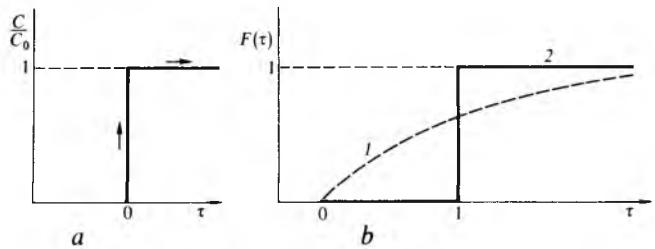
$$\int_0^{\infty} \bar{C}(\tau) d\tau = 1. \quad (91)$$

Ako se pretpostavi da ubrizgavanje traje beskonačno kratko ($\Delta\vartheta_0 \rightarrow 0$), svi elementi obilježivača ulaze u reaktor istodobno, pa krivulja $\bar{C}(\tau)$ predstavlja također krivulju $E(\tau)$.



Sl. 22. Promjena koncentracije obilježivača pri primjeni impulsne metode za određivanje funkcije raspodjele. a) u ulaznoj strui, b) u izlaznoj strui materijala

Stupnjevita metoda. U reaktor se ubrizgava konstantna struja obilježivača koncentracije C_0 , a ubrizgavanje počinje u trenutku $\vartheta=0$ (sl. 23a). Ako nema miješanja s fluidom u reaktoru, strujanje obilježivača kroz reaktor bit će slično gibanju stapa (puna crta na sl. 23b), pa će se obilježivač



Sl. 23. Promjena koncentracije obilježivača pri primjeni stupnjevite metode za određivanje funkcije raspodjele: a) u ulaznoj strui, b) u izlaznoj strui materijala; 1 savršeno miješanje, 2 tok u obliku stapa

pojaviti na izlazu nakon relativnog vremena $\tau=1$. Ako je, međutim, miješanje nesavršeno, krivulja koja prikazuje relativnu koncentraciju C/C_0 počinje od nule i teži asimptotski vrijednosti $C/C_0 = 1$. Da bi se omogućila usporedba s drugim već spomenutim funkcijama, uvedena je funkcija $F(\tau)$ koja prikazuje ovisnost relativne koncentracije C/C_0 o relativnom vremenu τ (90). Količina obilježivača koja ostaje u reaktoru jednaka je razlici između ulazne i izlazne količine, pa je

$$V_{R0} I(\vartheta) = L_{v0} [1 - F(\tau)], \quad (92)$$

a kad se uzme u obzir vrijeme punjenja (29), dobiva se

$$\vartheta_0 I(\vartheta) = 1 - F(\tau). \quad (93)$$

Veza među funkcijama $I(\vartheta)$ i $E(\vartheta)$ određena je izrazom (87), pa se (93) može napisati u obliku

$$F(\tau) = \int_0^{\vartheta} E(\vartheta) d\vartheta = \int_0^{\vartheta} \bar{C}(\tau) d\tau. \quad (94)$$

Također vrijedi da je

$$E(\tau) = \frac{dF(\tau)}{d\tau}. \quad (95)$$

Raspodjela vremena zadržavanja u kotlovskim reaktorima može se promatrati kao makromiješanje, koje može biti savršeno i nesavršeno, i kao mikromiješanje. Makromiješanje se odnosi na razlike između ulaza i izlaza, a mikromiješanje se odnosi na pojave u reaktoru.

Savršeno makromiješanje. U kotlovskom reaktoru kojemu je volumen konstantan i u kojemu je gustoća sudionika konstantna može se izlazna koncentracija, primjenom generalizirane relacije (37), odrediti pomoću izraza

$$\frac{dC}{d\vartheta} = \frac{L_{v0}(C_0 - C)}{V_{R0}} = \frac{C_0 - C}{\vartheta_0}, \quad (96)$$

iz kojeg se integracijom metodom separacije varijabli i uz početne uvjete $\vartheta=0$ i $C=0$ dobiva

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \exp(-\tau) = F(\tau), \quad (97)$$

odnosno, ako se uzme u obzir (95),

$$E(\tau) = \exp(-\tau), \quad (98)$$

a budući da je $\tau = \vartheta/\vartheta_0$, to je

$$E(\vartheta) = \frac{\exp(-\vartheta/\vartheta_0)}{\vartheta_0}. \quad (99)$$

Kad se, međutim, uzmu u obzir izrazi (93) i (97), dobiva se

$$E(\vartheta) = I(\vartheta), \quad (100)$$

što vrijedi samo za savršeno miješanje.

Savršeno makromiješanje prepostavlja potpuno međusobno miješanje svih volumnih elemenata, a da se ne uzima u obzir ono što se dogada u svakom od elemenata. Prema tome, može se pretpostaviti da se svaki element ponaša kao sićušni reakcijski recipijent. Za reakciju prvog reda promjena koncentracije reaktanta A iznosi

$$\frac{dC_A}{d\vartheta} = -k C_A, \quad (101)$$

gdje je C'_A koncentracija u pojedinom elementu. Iz (101) slijedi

$$C'_A = C_{A0} \exp(-k\vartheta), \quad (102)$$

gdje je C_{A0} početna koncentracija jednaka za sve elemente. Zbog raspodjele vremena zadržavanja nisu svi elementi u istom stanju konverzije, pa se srednja vrijednost koncentracije na izlazu određuje iz izraza

$$C_A = \int_0^\infty C'_A E(\vartheta) d\vartheta = \frac{C_{A0}}{\vartheta_0} \int_0^\infty \exp(-k\vartheta) \exp(-\vartheta/\vartheta_0) d\vartheta, \quad (103)$$

iz kojeg slijedi

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k\vartheta_0}. \quad (104)$$

Ta relacija jednaka je relaciji (79) koja vrijedi za savršeno miješanje, ali ona, kad se promatra makromiješanje, vrijedi samo za reakcije prvog reda.

Nesavršeno makromiješanje nastaje kad je samo dio V_a reaktora pod utjecajem promjena, pa se preostali dio $V_b = V_{R0} - V_a$ može smatrati *mrtvim prostorom*. Odатle slijedi da se ukupni dotok L_{v0} sastoji od dijela L_{va} koji reagira u reaktoru i dijela $L_{vb} = L_{v0} - L_{va}$ koji kratko spaja reaktor i izlazi iz njega bez pretvorbe. Relacija (96) primijenjena na aktivni dio reaktora i aktivni dio dotoka glasi

$$V_a \frac{dC_a}{d\vartheta} = L_{va} (C_{A0} - C_a), \quad (105)$$

pa se rješenjem diferencijalne jednadžbe (105) dobiva

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - \exp(-L_{va}\vartheta/V_a). \quad (106)$$

Budući da mora biti zadovoljena relacija materijalne bilance

$$L_{v0} C_A = L_{va} C_a + L_{vb} C_b, \quad (107)$$

pomoću izraza (97) dobiva se

$$F(\tau) = \frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{L_{va}}{L_{v0}} [1 - \exp(-L_{va}\vartheta/V_a)] + \frac{L_{vb}}{L_{v0}}. \quad (108)$$

Ako se postavi da je

$$n = \frac{L_{va}}{L_{v0}}; \quad m = \frac{V_a}{V_{R0}}, \quad (109)$$

relacija (108) može se napisati u obliku

$$F(\tau) = 1 - \exp(-n\tau/m), \quad (110)$$

a kad se uzme u obzir izraz (95), dobiva se

$$E(\vartheta) = \frac{n^2}{\vartheta_0 m} \exp\left(-\frac{n\vartheta}{m\vartheta_0}\right) + (1-n)\delta(\vartheta). \quad (111)$$

U izrazu (111) dodan je član $(1-n)\delta(\vartheta)$ da bi se uzeo u obzir eventualni impuls koncentracije zbog djelovanja protoka L_{vb} , u kojemu je $\delta(\vartheta)$ Diracova funkcija koja ima vrijednost $\delta = 1$ za $\vartheta = 0$, a $\delta = 0$ za $\vartheta \neq 0$. Kad je miješanje savršeno, postaje $n = m = 1$, pa izraz (111) postaje jednak izrazu (99).

Za reakciju prvog reda, a pomoću izraza (103) dobiva se

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{n}{1 + m k \vartheta_0/n} + (1-n). \quad (112)$$

Mikromiješanje. Kad se promatra reakcija prvog reda, dobivaju se jednaki rezultati iako se razmatraju različite hipoteze. Prema prvoj, svaki se volumni element ponaša kao infinitezimalni reaktor neovisan o drugima, dok se prema drugoj hipotezi postiže potpuno miješanje, pa ni jedan od elemenata ne zadržava svoju karakteristiku nego se pomiješa s drugim unutar reaktora. Prema tome postoje dvije krajnosti: *potpuna segregacija i maksimalno miješanje*.

Utjecaj tih dviju hipoteza može se utvrditi ako se promatra reakcija drugog reda za koju vrijedi da je $r_A = k C_A^2$.

Za potpunu segregaciju vrijedi

$$\frac{C'_A}{C_{A0}} = \frac{1}{1 + k C_{A0} \vartheta}. \quad (113)$$

Ako se postavi da je

$$R = k C_{A0} \vartheta; \quad x = \frac{\vartheta}{\vartheta_0} + \frac{1}{R}, \quad (114)$$

dobiva se

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{\exp(1/R)}{R} \int_{1/R}^x \exp(-x) dx, \quad (115)$$

što je razvijeno u red

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - R + 2R^2 - 6R^3 + \dots \quad (116)$$

Za maksimalno miješanje vrijedi relacija, u skladu s izrazom (107),

$$L_{v0} C_{A0} = V_{R0} k C_A^2 + L_{v0} C_A, \quad (117)$$

kojoj je rješenje

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{1}{2R} (\sqrt{1+4R} - 1), \quad (118)$$

što razvijeno u red daje

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = 1 - R + 2R^2 - 5R^3 + \dots \quad (119)$$

Relacije (116) i (119) daju praktički jednake rezultate samo kad je $R \ll 1$. Zbog toga je stupanj mikromiješanja važan za procese s brzim reakcijama kao što su reakcije izgaranja i ionske reakcije u otopinama.

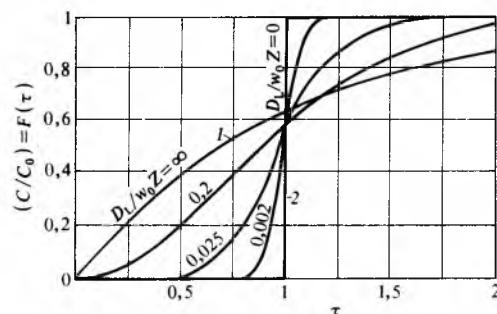
Raspodjela vremena zadržavanja u cijevnim reaktorima može se razmatrati uz tri pretpostavke: a) strujanje kroz reaktor odstupa od strujanja u obliku stapa, b) strujanje odgovara strujanju kroz kotlovske reaktore spojene u seriju i c) strujanje odgovara laminarnom strujanju.

Odstupanje od strujanja u obliku stapa. Promatra se cijevni reaktor u kojemu nastaje stupnjevita promjena, kao na sl. 23a, kojom se u trenutku $\vartheta = 0$ povećava koncentracija obilježivača od nula do C_0 . Ako se promatruju samo uzdužne promjene u smjeru koordinate z , a uz pretpostavku da nema kemijskih reakcija, dobiva se u skladu s relacijom (65)

$$D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} - w_0 \frac{\partial C}{\partial z} = \frac{\partial C}{\partial \vartheta}, \quad (120)$$

gdje je D_L disperzijski aksijalni koeficijent kojim je karakterizirano odstupanje od strujanja u obliku stapa u cijevnom reaktoru. Granični uvjeti mogu se pojednostaviti ako se za $\vartheta > 0$ postavi da je $C = 0$ za $z = 0$, te da je $C = C_0$ za $z = \infty$. Integracijom jednadžbe (120) u navedenim granicama dobiva se

$$F(\tau) = \frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{1-\tau}{2\sqrt{D_L}} \sqrt{\frac{w_0 Z}{D_L}} \right) \right], \quad (121)$$



Sl. 24. Tok funkcije $F(\tau)$ za različite vrijednosti parametra $D_L/w_0 Z$ u cijevnom reaktoru. 1 savršeno miješanje, 2 nulto miješanje

PROCESNA APARATURA

gdje je erf funkcija pogreške, τ omjer prema (90), w_0 brzina aksijalnog strujanja, a Z visina reaktora. Na sl. 24 prikazana je ovisnost funkcije $F(\tau)$ o omjeru τ s omjerom $w_0 Z / D_L$ kao parametrom. Vidi se da se za $D_L = 0$ ($w_0 Z / D_L = \infty$) ostvaruje nulto miješanje, a da se za $D_L = \infty$ ($w_0 Z / D_L = 0$) postiže savršeno miješanje.

Strujanje kroz serijski spojene reaktore. Ako postoji n u seriju spojenih stupnjeva, volumen s -tog stupnja iznosi

$$V_{Rs} = \frac{V_{R0}}{n}. \quad (122)$$

U skladu s izrazom (96) za s -ti stupanj vrijedi

$$\frac{dC_s}{d\vartheta} = \frac{C_{s-1} - C_s}{\vartheta_s}, \quad (123)$$

gdje je $\vartheta_s = V_{Rs}/L_{v0} = \vartheta_0/n$. Ako se još uvede omjer $\tau_s = \vartheta/\vartheta_s$, izraz (123) može se napisati u obliku

$$\frac{dC_s}{d\tau_s} + C_s = C_{s-1}, \quad (124)$$

pa je nakon integracije

$$C_s = \exp(-\tau_s) \int_0^{\tau_s} C_{s-1} \exp(\tau_s) d\tau_s. \quad (125)$$

Za $s = 1$ dobiva se

$$C_1 = C_0 [1 - \exp(-\tau_1)], \quad (126)$$

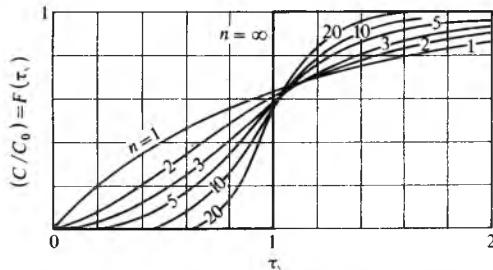
a za $s = 2$, ako se uzme u obzir rezultat za $s = 1$,

$$C_2 = C_0 [1 - \exp(-\tau_1) - \tau_1 \exp(-\tau_1)]. \quad (127)$$

Analogno za $s = n$ vrijedi

$$F(\tau_s) = \frac{C_n}{C_0} = 1 - \exp(-\tau_s) \left(1 + \sum_{k=1}^{n-1} \frac{\tau_s^k}{k!} \right). \quad (128)$$

Tok funkcije $F(\tau_s)$ vidi se na sl. 25. Za $n = \infty$ relativna distribucija odgovara nultom miješanju, a za $n = 1$ savršenom miješanju.



Sl. 25. Tok funkcije $F(\tau_s)$ za cijevni reaktor spojen sa serijom kotlovnih reaktora za različiti broj (n) kotlovnih reaktora

Laminarno strujanje u cijevnom reaktoru. Kad je ostvareno laminarno strujanje, fluid se giba paralelnim trajektorijama bez miješanja. Međutim, zbog raspodjele brzina različiti slojevi fluida nemaju jednaka trajanja zadržavanja, pa je moguće odrediti vrijednost funkcije $F(\tau)$.

Raspodjela brzina pri laminarnom strujanju može se prikazati izrazom

$$w(r) = \frac{2 L_{v0}}{\pi R^2} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right], \quad (129)$$

gdje je R unutrašnji promjer cijevi, a r promjer za koji se promatra brzina strujanja, pa je trajanje zadržavanja elemenata

$$\vartheta = \frac{Z}{w(r)} = \frac{\pi R^2}{2 L_{v0}} \cdot \frac{Z}{1 - (r/R)^2} = \frac{1}{2} \frac{\vartheta_0}{1 - (r/R)^2}. \quad (130)$$

Tada se može odrediti dio protoka df koji proteje kroz valjkasti element što se nalazi među polumjerima r i $r + dr$.

Taj je dio protoka

$$df = \frac{2\pi r w(r)}{L_{v0}} dr, \quad (131)$$

a nakon uvrštenja za $w(r)$ izraza (129) dobiva se

$$df = \frac{4}{R^2} \left[1 - \left(\frac{r}{R} \right)^2 \right] r dr, \quad (132)$$

Ako se derivira izraz (130) po r , dobiva se

$$r dr = \frac{R^2 \vartheta_0}{4 \vartheta^2} d\vartheta, \quad (133)$$

gdje je $\vartheta_0 = \pi R^2 Z / L_{v0}$, pa je uvrštenjem u (132)

$$df = \frac{\vartheta_0^2}{2 \vartheta^3} d\vartheta. \quad (134)$$

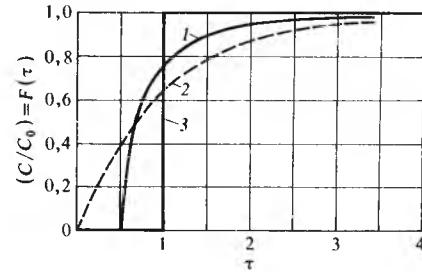
Minimalno vrijeme zadržavanja ima element koji se giba uzduž simetrale cijevi ($r = 0$), gdje je brzina najveća, pa ono iznosi

$$\vartheta_{\min} = \frac{1}{2} \vartheta_0, \quad (135)$$

što slijedi iz izraza (130). Integracijom izraza (134) među granicama $\vartheta_0/2$ i ϑ , te s obzirom na (90), dobiva se

$$F(\vartheta) = \int_{\vartheta_0/2}^{\vartheta} \frac{\vartheta_0^2}{2 \vartheta^3} d\vartheta = 1 - \frac{\vartheta_0^2}{4 \vartheta^2} \text{ te } F(\tau) = 1 - \frac{1}{4 \tau^2}. \quad (136)$$

Tok funkcije $F(\tau)$ vidi se na sl. 26 na kojoj su za usporedbu nacrtane istovrsne funkcije za nulto i savršeno miješanje.



Sl. 26. Tok funkcije $F(\tau)$ za cijevni reaktor s laminarnim strujanjem (1), sa savršenim miješanjem (2) i s nultim miješanjem (3)

Stabilnost reaktora

Postoji više mogućnosti da se ostvari reaktor poželjnih proizvodnih karakteristika, pa je zbog toga potrebno utvrditi da li reaktor može stabilno raditi, što znači da treba utvrditi da li će se sustav bez vanjskih utjecaja povratiti u prethodno stanje ako se pojavi neki poremećaj koji može biti i vrlo malen. Stabilnost je stacionarnog režima veoma važna za izotermne reakcije, jer nekontrolirano povišenje temperature može uzrokovati oštećenje uređaja i sudionika u reakcijama, pojavu sekundarnih reakcija kojima se mogu, npr., proizvoditi neželjeni proizvodi. Može se reći da je sustav nestabilan kad se djelovanjem smetnji pojavljuju mnogo veće posljedice nego što su uzroci koji su ih uzrokovali.

Nestabilnost je svojstvena kotlovnim reaktorima. U cijevnim reaktorima nema, naime, pravih nestabilnih stanja, ali se u njima zbog smetnji pojavljuje prijelaz u novo stacionarno stanje. Taj se utjecaj naziva parametarskom osjetljivošću.

Uvjeti stabilnosti u reaktoru sa savršenim miješanjem. Prilike u kotlovnom reaktoru s kontinuiranim pogonom i sa savršenim miješanjem u stacionarnom pogonu mogu se prikazati relacijama (46), (58) i (60), koje se mogu napisati u jednostavnijem obliku

$$\frac{C_{As} - C_{A0}}{\vartheta_0} + r_{As} = 0, \quad (137)$$

$$\frac{T_s - T_0}{\vartheta_0} - \frac{(-\Delta H_T)r_A}{c'_p Q} + \frac{Ua(T_s - T_R)}{c'_p Q} = 0, \quad (138)$$

gdje indeks s znači stacionarno stanje. Ako u nekom trenutku nastupi poremećaj koji je karakteriziran promjenom koncentracije C_A za ΔC_A i promjenom temperature T za ΔT , u prijelaznom razdoblju vrijede relacije

$$\frac{dC_A}{d\vartheta} = -\frac{C_A - C_{A0}}{\vartheta_0} - r_A, \quad (139)$$

$$\frac{dT}{d\vartheta} = -\frac{T - T_0}{\vartheta_0} + \frac{(-\Delta H_T)r_A}{c'_p Q} - \frac{Ua(T - T_R)}{c'_p Q}. \quad (140)$$

Sustav je stabilan ako se u vremenskom razdoblju nakon poremećaja nastoji povratiti u stanje prije poremećaja.

Ako se desne strane jednadžbi (139) i (140) označe sa A i B , odstupanje od stacionarnog stanja može se prikazati izrazima:

$$\frac{d\Delta C_A}{d\vartheta} = \frac{\partial A}{\partial C_A} \Delta C_A + \frac{\partial A}{\partial T} \Delta T, \quad (141)$$

$$\frac{d\Delta T}{d\vartheta} = \frac{\partial B}{\partial C_A} \Delta C_A + \frac{\partial B}{\partial T} \Delta T, \quad (142)$$

u kojima su vrijednosti parcijalnih derivacija:

$$\frac{\partial A}{\partial C_A} = -\frac{1}{\vartheta_0} - \left(\frac{\partial r_A}{\partial C_A}\right)_T; \quad \frac{\partial A}{\partial T} = -\left(\frac{\partial r_A}{\partial T}\right)_{C_A}; \quad (143)$$

$$\frac{\partial B}{\partial C_A} = \left(\frac{\partial r_A}{\partial C_A}\right)_T \frac{(-\Delta H_T)}{c'_p Q};$$

$$\frac{\partial B}{\partial T} = -\frac{1}{\vartheta_0} + \left(\frac{\partial r_A}{\partial T}\right)_{C_A} \frac{(-\Delta H_T)}{c'_p Q} - \frac{Ua}{c'_p Q}. \quad (144)$$

Kad je ispunjen uvjet

$$\frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{d\Delta T}{d\vartheta} = \frac{\partial B}{\partial C_A} \cdot \frac{\Delta C_A}{\Delta T} + \frac{\partial B}{\partial T} < 0, \quad (145)$$

koji se dobiva dijeljenjem izraza (142) sa ΔT , poremećeni se sustav nastoji spontano povratiti u prethodno stacionarno stanje. Uvjet (145) znači da promjena temperature kao funkcija vremena mora biti negativna.

Toplina koja se odvodi iz reaktora pomoću izmjenjivača topline ili hlađenjem proizvoda reakcije prikazana je relacijom

$$Q_D = L_{v0} c'_p Q(T - T_0) + Ua(T - T_R) V_{R0}, \quad (146)$$

iz koje se deriviranjem po temperaturi T dobiva

$$\frac{dQ_D}{dT} = V_{R0} c'_p Q \left(\frac{1}{\vartheta_0} + \frac{Ua}{c'_p Q} \right). \quad (147)$$

Toplina razvijena u reaktoru zbog kemijske reakcije iznosi

$$Q_G = V_{R0} r_A (-\Delta H_T). \quad (148)$$

Deriviranjem relacije (148) po temperaturi dobiva se

$$\frac{dQ_G}{dT} = V_{R0} c'_p Q \left[\frac{(-\Delta H_T)}{c'_p Q} \left(\frac{\partial r_A}{\partial C_A} \right)_T \frac{dC_A}{dT} + \frac{(-\Delta H_T)}{c'_p Q} \left(\frac{\partial r_A}{\partial T} \right)_{C_A} \right]. \quad (149)$$

Kad se uzmu u obzir izrazi (147) i (149), uvjet stabilnosti (145) može se napisati u obliku

$$\frac{1}{\Delta T} \cdot \frac{d\Delta T}{d\vartheta} = \frac{1}{V_{R0} c'_p Q} \left(\frac{dQ_G}{dT} - \frac{dQ_D}{dT} \right) < 0, \quad (150)$$

pri čemu je računato da je $dC_A/dT = \Delta C_A/\Delta T$. Prema izrazu (150) uvjet je stabilnosti

$$\frac{dQ_G}{dT} < \frac{dQ_D}{dT}, \quad (151)$$

što znači da će temperatura reaktora postajati sve viša s obzirom na temperaturu u stacionarnom pogonu ako nije ispunjen uvjet (151).

Uvjet stabilnosti može se odrediti kao funkcija različitih parametara u relacijama (143) i (144). Ako se primjeni metoda perturbacija na relacije (139) i (140), dobiva se

$$\frac{\partial A}{\partial C_A} + \frac{\partial B}{\partial T} > 0, \quad (152)$$

$$\frac{\partial A}{\partial C_A} \cdot \frac{\partial B}{\partial T} - \frac{\partial A}{\partial T} \cdot \frac{\partial B}{\partial C_A} < 0, \quad (153)$$

Uvrštavanjem vrijednosti iz relacija (143) i (144) te uvođenjem parametara

$$\alpha = \vartheta_0 \left(\frac{\partial r_A}{\partial C_A} \right)_T; \quad \beta = \frac{\vartheta_0 (-\Delta H_T)}{c'_p Q} \left(\frac{\partial r_A}{\partial T} \right)_{C_A}; \quad \delta = \frac{Ua \vartheta_0}{c'_p Q} \quad (154)$$

dobivaju se uvjeti stabilnosti

$$2 + \alpha - \beta + \delta > 0, \quad (155a)$$

$$(1 + \alpha)(1 + \delta) - \beta = n > 0, \quad (155b)$$

što znači da će sustav biti stabilan kad su ispunjeni uvjeti (155a) i (155b).

Određivanje uvjeta stabilnosti provodi se za odabrani tip reaktora i za odabrani uređaj za izmjenu topline. Za reaktor s kontinuiranim pogonom i savršenim miješanjem, koji ima uređaj za izmjenu topline s okolišem i u kojemu se odvija egzotermna reakcija $A \rightleftharpoons B$, odvedena toplina po jedinici volumena reaktora iznosi

$$Q_D = v_{sA} \gamma_0 (T - T_0) + Ua(T - T_h), \quad (156)$$

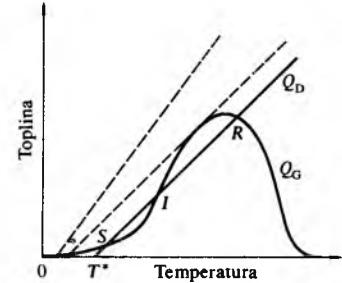
dok je toplina proizvedena tokom reakcije također po jedinici volumena reaktora

$$Q_G = v_{sA} \xi (-\Delta H_T), \quad (157)$$

gdje je v_{sA} prostorna brzina određena izrazom (49), γ_0 vrijednost definirana izrazom (55), T_h temperatura rashladnog sredstva, a doseg reakcije

$$\xi = \left(\frac{1}{k \vartheta_0} + \frac{1}{K} + 1 \right)^{-1}, \quad (158)$$

gdje je K konstanta ravnoteže.



Sl. 27. Grafički prikaz toplinske balance reaktora s egzotermnom reakcijom. R i S točke stabilnog, a I točka nestabilnog pogona

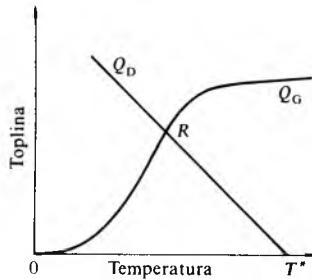
U općenitom slučaju, kad K nema vrlo veliku vrijednost, odnosno kad se ne smije zanemariti djelovanje reakcije u suprotnom smjeru, vrijednost Q_G najprije raste s povišenjem temperature, pa se, nakon što je postigla maksimalnu vrijednost, postepeno smanjuje (sl. 27). Ako su u izrazu (156) γ_0 i U neovisni o temperaturi, postoji linearna ovisnost između Q_D i T . Samo kad pravac $Q_D(T)$ siječe krivulju $Q_G(T)$ postoji mogućnost stabilnog rada reaktora, ali i tada samo kad je ispunjen uvjet (151). Tako npr. na sl. 27 pravac $Q_D(T)$, prikazan punom linijom, siječe krivulju $Q_G(T)$ u trima točkama S , I i R , ali je samo u točkama S i R moguć stabilan rad reaktora, jer je u njima ispunjen uvjet (151). Pogon u točki I nije moguć, jer već i mala promjena temperature uzrokuje pomak režima rada prema točki R (kad se povisi temperatura u reaktoru), ili prema točki S (kad se snizi temperatura u reaktoru). Ako, međutim, pravac $Q_D(T)$ tangira ili ne siječe krivulju $Q_G(T)$, nema mogućnosti za stabilan rad reaktora, odnosno takav reaktor uopće ne može funkcionirati.

O pogonskim uvjetima ovisi nagib pravca $Q_D(T)$, koji iznosi $v_{sA} \gamma_0 + Ua$, i sjecište s apscisom koje se određuje, uz uvjet $Q_D = 0$, iz izraza

$$T^* = \frac{v_{sA} \gamma_0 T_0 + Ua T_h}{v_{sA} \gamma_0 + Ua}. \quad (159)$$

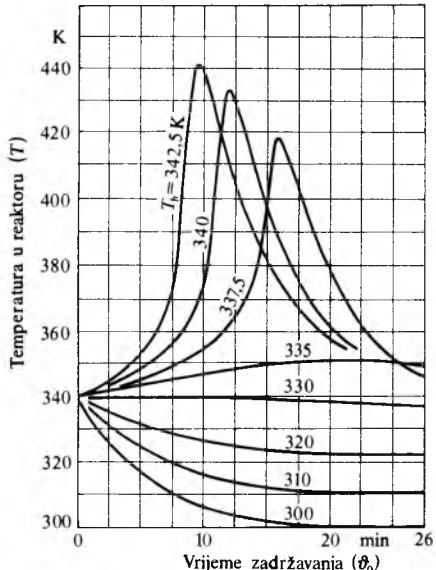
Promjenom pogonskih uvjeta može se, dakle, ostvariti stabilan pogon reaktora.

Za endotermne reakcije, kad konstanta ravnoteže raste s temperaturom, krivulja $Q_G(T)$ asimptotski teži maksimalnoj vrijednosti (sl. 28), što odgovara egzotermnoj reakciji uz konstantu ravnoteže $K \rightarrow \infty$. Za endotermnu reakciju, međutim, pravac $Q_D(T)$ ima negativan koeficijent smjera, pa postoji samo jedno sjecište s krivuljom $Q_G(T)$ (sl. 28).



Sl. 28. Grafički prikaz toplinske bilance reaktora s endoternom reakcijom. R točka stabilnog pogona

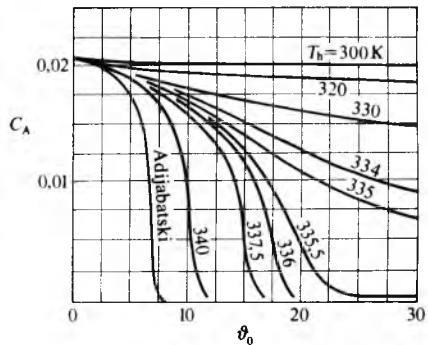
Parametarska osjetljivost cijevnih reaktora. U cijevnom reaktoru, kako je već spomenuto, ne postoje problemi stabilnosti onog tipa koji se pojavljuju u reaktorima sa savršenim miješanjem, ali postoje pojave koje s obzirom na pogon cijevnih reaktora nisu prihvatljive.



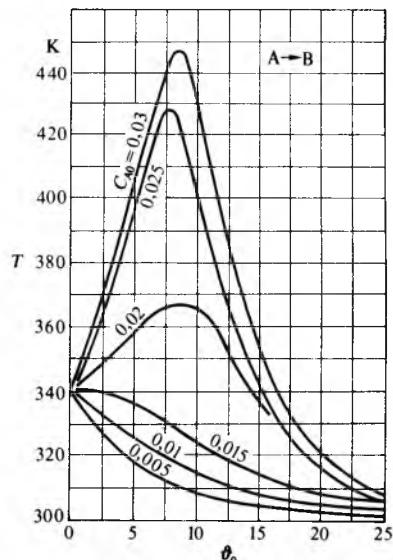
Sl. 29. Primjer utjecaja temperature rashladnog sredstva T_h na ovisnost temperature cijevnog reaktora o vremenu zadržavanja

Takve se pojave mogu, npr., vidjeti na sl. 29 na kojoj je prikazana temperatura T u nekom cijevnom reaktoru prema vremenu zadržavanja θ_0 za različite temperature rashladnog sredstva T_h . Može se zapaziti da se tada, kad se temperatura rashladnog sredstva nešto više razlikuje od ulazne temperature T_0 , ne pojavljuju velike promjene temperature u reaktoru. Kad se, međutim, poveća temperatura rashladnog sredstva, pojavit će se izraziti skok temperature koji iznosi i do 100 K (razlika $T - T_h$, kad je $T_h \approx T_0$). Osim toga, ako je, npr., temperatura rashladnog sredstva $T_h = 335$ K, reaktor će raditi u opasnim uvjetima, jer bi već povišenje temperature rashladnog sredstva za 2,5 K uzrokovalo povišenje temperature u dijelu reaktora za ~70 K. U takvim prilikama kaže se da reaktor ima visoku parametarsku osjetljivost. Na sl. 30

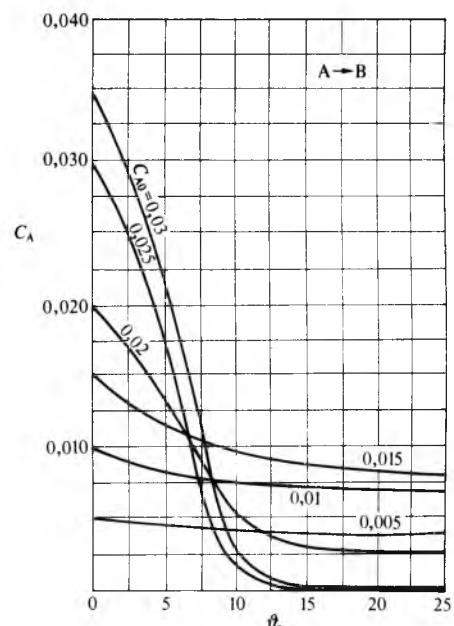
vidi se ovisnost koncentracije C_A o vremenu zadržavanja θ_0 za različite temperature rashladnog sredstva T_h .



Sl. 30. Primjer utjecaja temperature rashladnog sredstva T_h na ovisnost koncentracije u cijevnom reaktoru o vremenu zadržavanja



Sl. 31. Primjer utjecaja početne koncentracije C_{A0} na ovisnost temperature T cijevnog reaktora o vremenu zadržavanja



Sl. 32. Primjer utjecaja početne koncentracije C_{A0} na ovisnost koncentracije C_A u cijevnom reaktoru o vremenu zadržavanja

Temperatura rashladnog sredstva, međutim, nije jedini kritični parametar reaktora, jer sve veličine koje se pojavljuju u izrazima potrebnim za projektiranje reaktora mogu utjecati na osjetljivost reaktora. Tako je, npr., na sl. 31 prikazana ovisnost temperature T u reaktoru o vremenu zadržavanja θ_0 za različite vrijednosti početne koncentracije C_{A0} , a na sl. 32 ovisnost koncentracije C_A reaktanta A o vremenu zadržavanja θ_0 za različite vrijednosti početne koncentracije.

Cijevni reaktor s vanjskim izmjenjivačem topline. Za takav reaktor postoji temperatura T_1 (sl. 33a) s kojom procesni sustav ulazi u reaktor, uz koju je osigurano autotermičko funkcioniranje reaktora. Uz pretpostavku da je termički kapacitet reaktanata jednak termičkom kapacitetu proizvoda reakcije, za izmjenjivač topline vrijedi izraz

$$F_A \gamma_0 (T_1 - T_0) = US(T_2 - T_1), \quad (160)$$

gdje je $F_A = v_{SA} V_{R0}$, a S površina okomitog presjeka reaktora, dok za reaktor vrijede izrazi

$$F_A (-\Delta H_T) d\xi = F_A \gamma_0 dT, \quad (161)$$

$$F_A d\xi = r_A(\xi, T) S dz, \quad (162)$$

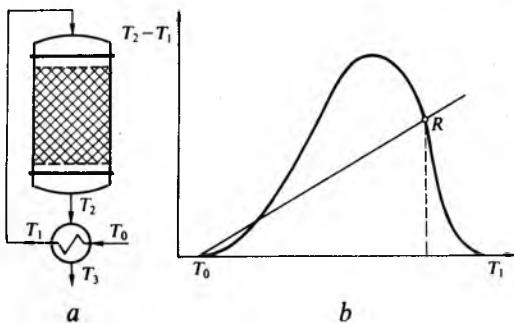
pa se dijeljenjem tih izraza dobiva

$$\frac{dT}{d\xi} = \frac{(-\Delta H_T)}{\gamma_0} \cdot \frac{S}{F_A} r_A(\xi, T). \quad (163)$$

Integracijom izraza (163) dobiva se

$$\xi = \frac{\gamma_0}{(-\Delta H_T)} (T - T_1). \quad (164)$$

Iz izraza (163) može se odrediti, za zadalu visinu uređaja, ovisnost $T_2 = T_2(T_1)$, jer rješenje ovisi o unaprijed utvrđenoj vrijednosti T_1 .



Sl. 33. Primjer toka temperature u cijevnom reaktoru s vanjskim izmjenjivačem topline. a) shema reaktora, b) dijagram za određivanje točke R stabilnog pogona

Budući da su toplina proizvedena reakcijom i odvedena toplina proporcionalne razlici temperature $T_2 - T_1$, može se nacrtati dijagram koji pokazuje ovisnost razlike $T_2 - T_1$ o temperaturi T_1 (sl. 33b). Krivulja koja se odnosi na toplinu proizvedenu reakcijom dobiva se integracijom izraza (163), a pravac koji se odnosi na odvedenu toplinu određen je izrazom (160). Sjecište krivulje i pravca, analogno razmatranju reaktora sa savremenim miješanjem, određuje stabilnu, odnosno nestabilnu točku rada reaktora. Osim toga, prema toku funkcije $T_2(T_1)$ može se procijeniti osjetljivost reaktora.

Cijevni reaktor s unutrašnjim izmjenjivačem topline. Shema takva reaktora vidi se na sl. 34a. Plinoviti tok najprije prolazi između cijevi, gdje se zagrijava, a zatim struji kroz cijevi u kojima se nalazi katalizator i u kojima se odvija kemijska reakcija. Termičke bilance mogu se napisati u obliku:

$$-F_A \gamma_0 dT_1 = U(T_2 - T_1) O_C dz, \quad (165)$$

$$F_A \gamma_0 dT_2 = F_A (-\Delta H_T) d\xi - U(T_2 - T_1) O_C dz, \quad (166)$$

gdje je O_C opseg cijevi. Za materijalnu bilancu vrijedi izraz (162).

Iz relacija (165) i (166) dobiva se

$$\gamma_0 d(T_2 - T_1) = (-\Delta H_T) d\xi, \quad (167)$$

pa odatle integracijom

$$\xi = \frac{\gamma_0}{(-\Delta H_T)} (T_2 - T_1). \quad (168)$$

Ako se postavi da je

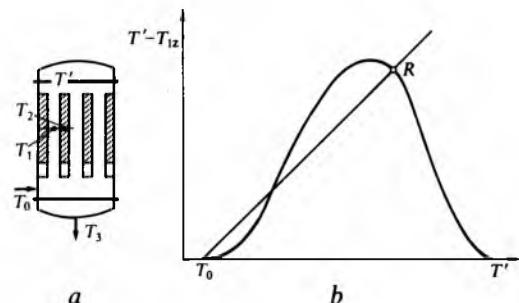
$$m = \frac{F_A \gamma_0}{U O_C}, \quad (169)$$

te ako se uzme u obzir izraz (162), relacije (165) i (166) mogu se napisati u obliku

$$-\frac{dT_1}{dz} = \frac{T_2 - T_1}{m}, \quad (170)$$

$$\frac{dT_2}{dz} = \frac{S(-\Delta H_T)}{F_A \gamma_0} r_A(T_1, T_2) - \frac{T_2 - T_1}{m}, \quad (171)$$

gdje je uzeto u obzir da doseg reakcije ξ ovisi o T_1 i T_2 u skladu s relacijom (168).



Sl. 34. Primjer toka temperature u cijevnom reaktoru s unutrašnjim izmjenjivačem topline. a) shema reaktora, b) dijagram za određivanje točke R stabilnog pogona

Integracijom relacija (170) i (171) među granicama $z = 0$, uz $T_1 = T_2 = T'$, i $z = Z$, uz $T_1 = T_0$ i $T_2 = T_3$, mogu se odrediti promjene T_1 i T_2 . Budući da temperatura T' nije poznata, ona se određuje pokušavanjem tako da se pretpostavi neka vrijednost, s tim da se proračun provede sve do $z = Z$, za koju se mora postići da je $T_{1z} = T_0$. Ako se nacrti ovisnost $T' - T_{1z}$ o T' (sl. 34b), dobiva se krivulja koja je osnova za određivanje točke stabilnog pogona. Te se točke dobivaju kao sjecište krivulje i pravca s nagibom od 45° koji prolazi kroz točku $T' = T_0$.

LIT.: S. B. Kantorowitsch, Die Festigkeit der Apparate und Maschinen in der chemischen Industrie. VEB Verlag Technik, Berlin 1955. – K. Denbigh, Chemical Reactor Theory. University Press, Cambridge 1965. – O. Levenspiel, Chemical Reaction Engineering. Wiley, New York 1967. – H. Tüze, Elemente des Apparatebaues. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1967. – E. Klapp, Festigkeit im Apparate- und Anlagenbau. Werner, Düsseldorf 1970. – S. B. Kantorowitsch, Chemiemaschinen. VEB Verlag Technik, Berlin 1970. – R. Tapprogge, Konstruieren mit Kunststoffen. VDI-Taschenbuch. VDI Verlag, Düsseldorf 1971. – M. Lenti (edit.), Encyclopedie dell'ingegneria, Vol. VI, Ingegneria Chimica. ISEDI, Milano 1972. – C. M. Dolezalek, Planung von Fabrik anlagen. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1973. – R. A. Vauck, H. A. Müller, Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik. Steinkopf, Dresden 1974. – P. Grassmann, E. Widmer, Einführung in die thermische Verfahrenstechnik. De Gruyter, Berlin 1974. – S. R. Frey, Plant layout, Planung, Optimierung und Einrichtung von Produktions-, Lager- und Verwaltungsstätten. Hanser, München-Wien 1975. – L. M. Rose, Engineering Investment Decisions. Elsevier, Amsterdam 1976. – E. Mach, Planung und Errichtung chemischer Fabriken. Technik, Arau, Frankfurt/M. 1977. – G. Bernicker, Planung und Bau verfahrenstechnischer Anlagen. VDI Verlag, Düsseldorf 1977. – E. Hornbogen, Werkstoffe. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1979. – E. Klapp, Apparate- und Anlagentechnik. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1980.

Redakcija

PROCESNA TEHNIKA (procesno inženjerstvo), grana tehnike koja obuhvaća općenite osnove za proučavanje i provedbu industrijskih procesa preradbe sirovina mijenjanjem vrste, sastava i fizikalnog stanja, te djelatnosti za projektiranje i gradnju procesnih postrojenja.