

Mühazirə 1. GİRİŞ

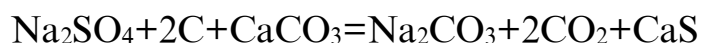
İnsan od əldə etdikdən sonra kimyanın və bir çox ilkin peşələrin əsası qoyuldu. Su, od və təbii materialların insanlar tərəfindən asanlıqla tapılması onlara bir sıra sadə prosesləri həyata keçirməyə imkan verdi. Zaman keçdikcə peşələrin sirləri və onların nəsil-dən-nəslə ötürülməsi meydana çıxdı ki, bu gün ona texnologiya deyirik. Texnologiya elmi aşağıdakı ardıcılıqla inkişaf etmişdir: sənət-istehsal-sənaye. Bu inkişafın əsas komponentləri isə xammal, enerji, qarşılıqlı təsir və ayrılma (təmizlənmə) olmuşdur. Göstərilən inkişafın maraqlı tərəfi o zaman insanların proseslərin aparılma qaydalarını və qarşılıqlı təsirin (başqa sözlə kimyəvi reaksiyanın) mexanizmlərini bilməsidir.

Qədim insanlar kükürd, soda (təbii), sirkə, yandırıcı qarışıqlar, bitki boyaları, bitki yağları və s. haqqında bilirdilər və onlardan istifadə edirdilər. Məsələn, qədim Çində kağızın, boyaların, şəkərin alınması texnologiyası məlum idi. Kolumba qədərki hindular təbii şirələr istehsal edirdi. İlkin yaranan peşələrdə bu gün məlum olan hidravlik, mexaniki, istilik, diffuziya, kimyəvi və biokimyəvi proseslərdən istifadə olunurdu. Avropada insanlar XIV əsrdə monax Bertold Şvarts tərəfindən kəşf olunan qara barıt haqqında məlumatlı idilər.

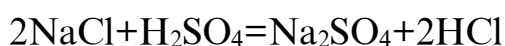
Misir, Çin, Ərəb, Avropa əlkimyaçıları bəşəriyyətin şüuruna nəinki «kimya» termini həkk etdirdilər, hətta sulfat, azot turşuları, naşatır spirti və s. kimi yeni məhsulların istehsalını həyata keçirdi, əlvan metalların, eləcə də dərman maddələrinin kimyasının inkişafına təkan verdilər. Elə bir zaman yetişdi ki, qədim peşələrin və proseslərin toplanaraq sistemləşdirilməsinə ehtiyac yarandı. Başqa sözlə kimyanın bir elm kimi inkişaf əsri başlandı. Ərəb əlkimyaçısı Abu-ar-Razi X əsrdə özünün «Sirlərin kitabı» adlı əsərini yazdı. Bu kitabda müxtəlif kimyəvi proseslər, aparatlar təsvir olunmuş, maddələrin təsnifatı (mineral, bitki və heyvan) aparılmış, həllolma, kristallaşma, süzülmə, distillə, amalqama əmələgətirmə haqqında məlumatlar verilmişdir. Artıq texnologiyanın istehsalatda, yaxud manufaktura səviyyəsində tətbiqi zamanı yetişmişdi.

Rusiyada XVI əsrin ortalarında barıtın, boyaların, gübrələrin, sodanın, sulfat turşusunun, kanifolun, mumun hazırlanması texnologiyaları istehsalatda tətbiq olunurdu.

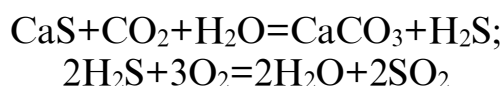
Fransız kimyaçısı N.Leblan tərəfindən 1789-cu ildə sodanın alınması texnologiyası işlənib hazırlandı.



Bu hadisə isə natrium sulfatın əldə edilməsi üçün sulfat turşusunun alınması prosesinin inkişafını sürətləndirdi.



Natrium sulfatın alınması prosesindən əldə olunan hidrogen xloridin utilizasiya probleminin yaranması, xlorid turşusunun istehsalını meydana gətirdi. Sonralar sodanın istehsalından bərk və qaz halında əldə olunan qalıqların sənaye miqyasında utilizasiyası həyata keçirildi.



Prosesdən alınan kükürd-4-oksidin sulfat turşusu istehsalında tətbiqi reallaşdırıldı ($\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--CaS--H}_2\text{S--SO}_2\text{--H}_2\text{SO}_4$) və s.

Haber-Boş metodu ilə ammoniyakın sintezi kimya texnologiyasının inkişafında yeni mərhələ açdı. Belə ki, texnoloji proseslərin getmə ehtimalını, sürətini müəyyən etmək üçün tədqiqatçılar stexiometrik tənliklərdən termodinamiki və kinetik hesablamalara keçdilər.

Rusiyada XIX əsrin əvvəllərində texnoloji təhsil sistemi formalaşmağa başladı. Moskvanın və Kazanın universitetlərində 1804-cü ildən texnologiya kafedraları təşkil olundu. Peterburq pedaqoji institutunda isə 1803-cü ildə «kimya texnologiyası» kursu tədrisinin əsası qoyuldu. Kimya texnologiyası yeni kursunun yaradılmasında ötən əsrin 70-ci illərində İ.P.Muxlenov, V.S.Safronov, A.Q.Amelin, V.İ.Ksenzenkonun əhəmiyyətli rolu olmuşdur.

Kimya texnologiyasının inkişafında və kimya sənayesinin yaradılmasında tanınmış rus alimlərindən Q.S.Petrov, N.D.Zelinski, P.A.Kablukov, N.F.Yuşkeviç, P.A.Tişenko, V.N.Şults, P.M.Lukyanov, M.M.Dubinin, azərbaycan alimlərindən isə Y.Məmmədəliyev, Ə.Quliyev, V.Səfərov, M.Nağiyev, T.Şaxtaxtinski, B.Zeynalov, M.Dalin və başqalarının fəaliyyəti böyük əhəmiyyətə malikdir.

KİMYA TEXNOLOGİYASI

Texnologiya sözü yunan mənşəli olub «*technos*» – sənət, «*logos*» – elm, başqa sözlə texnologiya sənət, bacarıq haqqında elm deməkdir. Kimya texnologiyası elmi özündə kimyəvi çevrilmələr, fiziki-kimyəvi xassələr, hadisələr, riyazi təfəkkür, ekologiya, iqtisadiyyat və s. bilikləri cəmləşdirir. Göründüyü kimi kimyaçı texnoloq hərtərəfli biliyə malik olmalıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, kimya texnologiyası yalnız elm sahəsi olmayıb, həm də müxtəlif məhsulların alınması üçün üsulların məcmusudur.

Texnologiya *mexaniki* və *kimyəvi* olmaqla iki yerə bölünür. *Mexaniki texnologiya* elə prosesləri öyrənir ki, bu proseslər zamanı maddənin quruluşu və tərkibi dəyişmir. Məsələn, ağacdan mebelin, metallardan müxtəlif detalların, mexanizmlərin, pambıqdan kətanın, yundan ipliğin hazırlanması və s. Göstərilən emal proseslərinin heç birində ağacın, metalın, təbii liflərin tərkibi və quruluşu dəyişmir, yalnız materialların xarici forması dəyişir.

Ancaq elə proseslər vardır ki, nəticədə maddənin tərkibi, xassəsi, quruluşu dəyişir. Məsələn, havanın iştirakı olmadan qızdırılma yolu ilə ağacdan qatranın, metil spirtinin, sirkə turşusunun və başqa maddələrin, eləcə də təbii qaz, neft çıxarmanın yolüstü qazlarından plastik kütlələrin, kauçukun, sintetik liflərin alınması. Bu məhsullar nə tərkibinə, nə quruluşuna, nə də xassələrinə görə istifadə olunmuş ilkin maddələrə oxşamırlar. Belə proseslər kimyəvi, bu prosesləri öyrənən elm isə *kimya texnologiyası* adlanır.

Ancaq mexaniki və kimya texnologiyası arasında kəskin sərhəd qoymaq

olmaz. Bəzi hallarda materialın formasının və xarici görünüşünün dəyişməsi kimyəvi reaksiyalarla, kimyəvi reaksiyalar isə mexaniki hadisələrlə müşayiət olunur.

Kimya texnologiyası özü də iki qrupa bölünür:

A. Qeyri-üzvi maddələrin texnologiyası

1) *Əsas qeyri-üzvi sintez* – turşuların, qələvilərin, duzların və mineral məhsulların istehsalı;

2) *Zərif qeyri-üzvi sintez* – qeyri-üzvi preparatların, reaktivlərin, nadir elementlərin, elektronika materiallarının, dərman maddələrinin və s. istehsalı;

3) *Nüvə texnologiyası*;

4) *Metallurgiya* – qara və əlvan metallurgiya;

5) *Silikat sənayesi* – yapışdırıcı materialların, keramika məmulatlarının, şüşə istehsalı.

B. Üzvi maddələrin texnologiyası

1) *Neft və qaz emalı* – qaz, maye və bərk təbii karbohidrogenlərin ilkin emalı;

2) *Neft-kimyəvi sintez* – qaz, maye, bərk karbohidrogenlərin emalı əsasında üzvi məhsulların, yarım məhsulların istehsalı;

3) *Əsas üzvi sintez* – karbohidrogen xammalı əsasında üzvi məhsulların istehsalı;

4) *Biotexnologiya* – bioloji proseslər əsasında yem mayalarının, amin turşuların, fermentlərin, antibiotiklərin və s. istehsalı;

5) *Zərif-üzvi sintez* – üzvi preparatların, reaktivlərin, dərman maddələrinin, bitkiləri mühafizə vasitələrinin və s. istehsalı;

6) *Yüksək molekullu birləşmələrin texnologiyası* – yüksək molekullu birləşmələrin (sintetik kauçuk, plastik kütlələr, kimyəvi liflər, örtükəmələgətirici maddələr) istehsalı;

7) *Bitki və heyvan mənşəli xammalın emalı texnologiyası*.

Texnologiyanın təsnifatı şərti xarakter daşdığı kimi, kimya texnologiyasının göstərilən təsnifatı da şərti xarakter daşıyır.

KİMYA SƏNAYESİNİN ƏHƏMİYYƏTİ

Kimya sənayesində minlərlə müxtəlif növlü məhsullar istehsal edilir. Məsələn, metallurgiya koksu, sürtgü yağları, boyalar, dərman maddələri, spirtlər, partlayıcı maddələr, plastik kütlələr, sintetik liflər və s. Parçalar, ayaqqabılar, trikotaj məmulatları, süni xəzlər, süni dərilər, qalantereya, məişət, ev təsərrüfatı üçün vasitələr də kimya sənayesinin məhsullarıdır.

Kənd təsərrüfatının inkişafı üçün də kimya sənayesinin məhsullarından geniş istifadə olunur. İldən-ilə mineral gübrələrə, heyvandarlıqda istifadə edilən zülal-vitamin komplekslərinə, bitkiləri müxtəlif xəstəliklərdən, ziyanvericilərdən mühafizə vasitələrinə olan tələbat artır. Kimya sənayesi kənd təsərrüfatını istixana pərdələri, örtükləri, məhsulları saxlamaq üçün lazım olan qablar, suvarma boruları və başqa sintetik məhsullarla da təchiz edir.

Plastik kütlələrin, kimyəvi liflərin də geniş sənaye tətbiqləri vardır. Plastik kütlələr yaxşı izolyasiya, turşulara, qələvilərə qarşı davamlılıq, kiçik xüsusi kütlə və möhkəmlik kimi xassələrə malikdirlər. Onları kəsmək, deşmək, bişirmək,

presləmək, ip kimi dartmaq, örtük halına salmaq, yüngül və məsaməli (paroplast, penoplast) etmək mümkündür. Belə qiymətli xassələr onlardan xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində istifadə etməyə imkan verir.

Kimyəvi liflərdən büzülməyən, suyadavamlı, islanmayan, yanmayan, şəffaf, eləcə də başqa xassələr daşıyan parçalar istehsal olunur və təbii liflərdən alınan parçalarla müqayisədə də ucuz başa gəlir. Bəzən də kimyəvi liflərlə təbii liflərin qarışığından da istifadə olunur. Texniki məqsədlər üçün (torların, süzgəc parçalarının, transportyor lentləri və s. hazırlanması) kimyəvi liflər əvəzolunmaz əhəmiyyətə malikdirlər.

Kimya sənayesi və kimya texnologiyası insan sağlamlığının qorunması üçün müxtəlif dərmanlar və vitaminlər istehsalını həyata keçirir. Kimyəvi materiallar cərrahiyyə işlərində geniş tətbiq olunur.

Texniki proqres haqqında danışıldıqda, ilk olaraq əmək məhsuldarlığının artırılması, istehsal olunan məhsulların keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması və qiymətlərinin ucuzlaşdırılması başa düşülür. Bu məsələlərin həllində əsas diqqət avadanlıqların mükəmməlləşdirilməsinə, istehsalın intensivliyinin artırılmasına, zəhmət tələb edən işlərin mexanikləşdirilməsinə, proseslərin məsafədən idarə olunması və avtomatikləşməsinə, fasiləli proseslərin fasiləsiz proseslərlə əvəz olunmasına yönəldilməlidir.

Kimya texnologiyasının əsas inkişaf istiqamətləri

Kimya texnologiyasının inkişafının əsasını kimyəvi texnikanın əhəmiyyətli dərəcədə müasirləşdirilməsi təşkil edir. Kimya texnologiyasının əsas inkişaf istiqamətləri aşağıdakılardır:

- 1) Aparatların məhsuldarlığının və intensivliyinin artırılması;
- 2) Zəhmət tələb edən proseslərin mexanikləşdirilməsi;
- 3) Proseslərin avtomatlaşdırılması və uzaqdan idarə edilməsi;
- 4) Fasiləli proseslərin fasiləsiz proseslərlə əvəz olunması;
- 5) Xammalın kompleks istifadəsi;
- 6) Qida xammalının sintetiklə əvəz olunması.

Aparatların məhsuldarlığının və intensivliyinin artırılması kimya texnologiyasının ən mühüm istiqamətidir. Maşınların, aparatların, sexlərin və zavodların işinin əsas xarakteristikası məhsuldarlıq hesab olunur.

Vahid zamanda (τ) alınmış məhsulun və ya emal edilmiş xammalın miqdarına *məhsuldarlıq* (P) deyilir (kq/saat, yaxud t/saat).

$$\Pi = \frac{G}{\tau}.$$

Bəzi istehsal müəssisələrində alınmış məhsulun miqdarı həcmə də ölçülür ($m^3/saat$).

$$\Pi = \frac{V_n}{\tau}.$$

Aparatların məhsuldarlığının artırılmasına onların ölçüsünü böyütmək,

yaxud da intensivliyinin yüksəldilməsi ilə nail olmaq olar.

Aparatın vahid həcminə (V, m^3), yaxud en kəsiyinin sahəsinə (S, m^2) düşən məhsuldarlığa *intensivlik* deyilir.

$$I = \frac{\Pi}{V} = \frac{G}{\tau V}, \quad I = \frac{V_n}{\tau V},$$
$$I = \frac{\Pi}{S} = \frac{G}{\tau S}, \quad I = \frac{V_n}{\tau S}.$$

İntensivliyi iki yolla artırmaq olar:

- 1) Maşın və aparatların konstruksiyalarının yaxşılaşdırılması;
- 2) Texnoloji proseslərin və aparatların mükəmməlləşdirilməsi

Aparatların intensivliyinin artırılması temperaturun, təzyiğin, qatılığın artırılması, katalizatorun tətbiqi və reaksiyaya daxil olan maddələrin qarışdırılması ilə həyata keçirilir. Göstərilənlərdən başqa, intensivliyi mexanikləşdirilmə, avtomatlaşdırılma, fasiləli proseslərin fasiləsiz rejimə keçirilməsi yolları ilə də artırmaq olar.

İnsan fiziki əməyinin maşınla əvəz olunmasına *mexanikləşdirilmə* deyilir. Aparatların işinin intensivləşdirilməsi hesabına mexanikləşdirmə əmək məhsuldarlığını artırır. Beləliklə zəhmət tələb edən proseslərin maşınla əvəz olunması nəinki kimya sənayesinin, həm də bütün xalq təsərrüfatının vacib məsələsidir.

İnsanın bilavasitə iştirakı olmadan onun nəzarəti altında istehsal proseslərini həyata keçirən cihazların tətbiqi-*avtomatlaşdırılma* adlanır. Avtomatlaşdırılma mexanikləşdirilmənin yüksək dərəcəsi olub, əmək məhsuldarlığını və istehsal olunan məhsulun keyfiyyətini kəskin artırır. Texnoloji proseslərin idarə olunmasında avtomatlaşdırma sistemlərinin tətbiqi müasir dövrün vacib məsələlərindən biridir.

Məsafədən idarə olunma – əslində natamam avtomatlaşdırılmadır. İnsan hər hansı bir texnoloji prosesi uzaqdan pultun köməyi ilə idarə edir. Məsafədən idarə olunma, avtomatlaşdırılmanın fəaliyyətinə nəzarəti tamamlamaq məqsədilə tətbiq olunur.

Kimya texnologiyasının ən xarakterik inkişaf istiqamətlərindən biri də fasiləli proseslərin fasiləsiz proseslərlə əvəz olunmasıdır.

Fasiləli proseslər zamanı xammal aparata doldurulur, prosesin sonunda isə reaksiya məhsulu aparatdan boşaldılır. Bu proses təkrar olaraq davam etdirilir və aparatlar vaxtdan asılı olaraq qeyri-səmərəli işləyir. Belə proseslərdə doldurulma və boşaldılma zamanı aparat işləmir. Fasiləli proseslərə əhəngdaşının yandırılmasını, avtoklavda karbohidrogenlərin nitrolaşdırılmasını və s. misal göstərmək olar. Bu proseslərə xidmət etmək, onları mexanikləşdirmək və avtomatlaşdırmaq çətindir, işləmə müddətində böyük enerji itkiləri müşahidə olunur. Bütün bu səbəblərdən fasiləli proseslərin fasiləsiz proseslərlə əvəzlənməsi məsələsi həmişə aktual olaraq qalır.

Fasiləsiz proseslər zamanı ilkin materialların aparata doldurulması, reaksiyanın aparılması və məhsulun boşaldılması uzun zaman müddətində fasiləsiz olaraq yerinə yetirilir. Avadanlıqlar boş dayanmır, məhsuldarlıq isə

yüksəlir. Bu tip proseslər iqtisadi baxımdan səmərəli olmaqla yanaşı, onları asanlıqla mexanikləşdirmək və avtomatlaşdırmaq da mümkündür. Fasiləsiz proseslər zamanı məhsulun keyfiyyəti yüksəlir, enerjiden və istehsal tullantılarından istifadə etmək məsələsi asanlaşmış olur. Fasiləsiz proseslərə misal olaraq neftin distilləsini, ammoniyakın, metanolun sintezini və s. göstərmək olar.

Qarışıq (kombinə olunmuş) proseslərdə reaksiyaya daxil olan ilkin maddələr aparata fasiləsiz olaraq verilir, məhsul isə fasiləli olaraq sistemdən çıxarılır. Elə proseslər də vardır ki, ilkin maddələr fasiləli olaraq sistemə verilir, reaksiya məhsulları isə fasiləsiz olaraq sistemdən çıxarılır.

Xammalın kompleks istifadəsi zamanı onun bütün faydalı hissələrindən qiymətli məhsulların alınmasında istifadə olunur. Bu zaman ən vacib amillərdən biri xammalın tamamilə məhsula və yarımfabrikatlara çevrilməsinin həyata keçirilməsidir. İstehsal tullantılarına istifadə olunmayan ehtiyatlar mənbəyi kimi baxmaq lazımdır və onların emalı xalq təsərrüfatının ən mühüm məsələlərindən biri olaraq qalır.

Xammalın kompleks emalına misal olaraq apatit-nefelin süxurunun emalını misal göstərmək olar. Əvvəllər bu süxurdan flotasiya üsulu ilə apatiti – $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ ayıraraq superfosfat istehsalında istifadə edirdilər. Nefelin – $(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) \times \times \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ hissə isə tətbiq sahəsi tapmadığından tullantı kimi atılırdı. Son illər isə nefelindən metallik alüminium alınmasında istifadə olunan qlinozem (Al_2O_3), eləcə də soda, potaş, sement istehsalında lazım olan $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ alınmasında istifadə olunur.

Xammalın kompleks emalına başqa bir misal kömürün koklaşmasını göstərmək olar. Proses zamanı koks, koks qazı və daş kömür qatranı əmələ gəlir. Əvvəllər metallurgiya zavodlarında yalnız koksdan istifadə olunurdu. Yerdə qalan koks qazı yanacaq kimi yandırılır, daş kömür qatranı isə tətbiq sahəsi tapmadığından qalıq kimi atılırdı. Tərkibində 300-dən çox müxtəlif üzvi birləşmələr saxlayan daş kömür qatranı hazırda kimya sənayesi üçün qiymətli xammal hesab olunur. Belə ki, ondan yarımfabrikatlar, boyalar, əczaçılıq məhsulları, sürtgü yağları və s. istehsal olunur. Koks qazından ammoniyak, hidrogen sulfid, aromatik karbohidrogenlər çıxarıldıqdan sonra 60%-ə qədər hidrogendən, 30%-ə qədər metandan ibarət qalan hissə soyudularaq bir-birindən ayrılır.

Xammalın kompleks emalını həyata keçirmək üçün sənayedə ayrı-ayrı istehsal sahələrinin kooperasiyasından istifadə olunur. Məsələn, koks-kimya zavodları metallurgiya və gübrə kombinatları ilə kooperativləşdirilir.

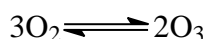
Qida məhsullarının qeyri-qida məhsulları ilə əvəz olunması. İstehsalatın ən vacib məsələlərindən biri də qida məhsullarının qeyri-qida məhsulları ilə əvəz olunmasıdır. Hazırda sənayedə etil spirti, kazein yapışdırıcısı, sabun, əlif yağı, yağ boyalarına olan tələbat günü-gündən artır. Məsələn, qida məhsullarının sərfindən alınan böyük miqdarda etil spirti sintetik kauçuk, süni lif, plastik kütlə, partlayıcı maddə, efirlərin alınmasında istifadə olunur. Ona görə də etil spirtinin kimyəvi üsullarla alınması vacib məsələlərdən biri hesab olunur.

Qida xammalını texniki məqsədlərlə istifadə etməklə biz yeyinti məhsulları fonduna zərər vurur, eləcə də texniki məhsulların qiymətini də artırmış oluruq.

Göstərilənlər nəzərə alınaraq istehsalatda taxılın, şəkərin, bitki yağlarının və başqa qida xammalının texniki məqsədlər üçün istifadəsini dayandırmaq lazımdır. Məsələn, sintetik yolla əldə olunan etil spirti həm kapital qoyuluşuna, həm də maya dəyərinə görə qida məhsullarında alınan spirtlə müqayisədə ucuzdur (etil spirtinin sintezi üçün lazım olan etilen təbii qazlar, neft, daş kömür və şistlərin emalından istehsal olunur). Bundan başqa bitki və heyvan mənşəli piylərin sintetik yağ turşuları ilə əvəzlənməsi də böyük iqtisadi əhəmiyyətə malikdir. Qida xammalının əvəzlənməsində oduncağın da rolu böyükdür. Oduncağın, onun qalıqlarının kompleks kimyəvi emalı nəticəsində kağız, süni lif (asetat ipəyi), plastik kütlə, yem şəkəri, yem mayaları, etil spirti, sirkə və başqa turşular, qliserin alınmasında istifadə olunan sellüloza istehsal edilir. İynəyarpaqlı ağacların kötüyünün (iynəyarpaqlı ağacların qatranlı oduncağı) emalından kanifol və skipidar kimi əhəmiyyətli maddələr əldə olunur.

Kimya texnologiyası və təbiətin mühafizəsi

Kimya sənayesi atmosferin, suyun, torpağın zərərli maddələrlə çirklənməsinin əsas mənbəyi hesab olunur. Biosfer yerin qılfı olub özündə litosferi, hidrosferi və stratosferə qədər olan atmosferi birləşdirir. Elmi-texniki tərəqqi, xüsusən də təyyarələrin, raketlərin, kosmik gəmilərin hərəkəti, yer qabığının qazılmasının hesabına təbii ehtiyatların mənimlənməsi nəticəsində biosfer daim dəyişir. Dəyişikliklərdən biri də günəşdən gələn qısa dalğaya malik ultrabənövşəyi şüaların təsiri ilə yer kürəsində bütün canlı aləmi bu dağıdıcı şüalarından qoruyan ozon təbəqəsinin dağılmasıdır.



Sənaye müəssisələrinin tullantı qazlarının tərkibində olan halogenlər, azot, kükürd oksidləri stratosferə qədər qalxaraq orada olan ozon mühafizə qatını dağıdır. Bu qazlar atmosferə əsasən neftin, daş kömürün emalından, əlvan metallurgiya kombinatlarından, nitrat, sulfat turşularının istehsalından və s. daxil olur. Ona görə də belə qazların atmosferə atılmasının qarşısının alınması hazırkı dövrün ən aktual ekoloji məsələlərindən hesab edilir.

Ən böyük ekoloji problemlərdən biri də nəqliyyat vasitələrindən, istilik enerji stansiyalarından, neft emalı zavodlarından atmosferə külli miqdar karbon-4-oksid, kanserogen xassəyə malik aromatik karbohidrogenlərin atılmasıdır. Hazırda bəşəriyyəti düşündürən ekoloji problemlərdən biri də CO₂ hesabına istixana effektinin yaranmasıdır.

Neft-kimya sənayesindən, kağız kombinatlarından, metallurgiya zavodlarından, kənd təsərrüfatı müəssisələrindən dünya okeanına külli miqdarda tərkibində üzvi maddələr, ağır metallar, digər kimyəvi zəhərlər saxlayan tullantı suları daxil olur.

Yerin quru sahəsi də neft tullantılarının, şamların, şlakların, müxtəlif mənşəli yanıqların, kənd təsərrüfatı zərərli maddələrinin və gübrələrin hesabına kifayət qədər çirklənmişdir.

Göstərilən ekoloji problemlərin aradan qaldırılması üçün ən vacib faktor tullantısız kimya texnologiyaya proseslərinin yaradılması, başqa sözlə xammalın kompleks istifadəsidir.

Ətraf mühitin vacib mühafizə üsullarından biri əvvəl mühərrik, sonra isə istilik enerji yanacaqlarının hidrogenlə, metanolla, günəş, su və külək enerjisi ilə əvəzlənməsi, alternativ enerji mənbələrinin işlənilməsi hazırlanmasıdır.

Hazırda tam tullantısız texnologiyaya proseslərinin yaradılması mümkün olmadığından biosferin mühafizə üsullarından biri də kimya sənayesi müəssisələrində qaz və su təmizləmə qurğularının qurulması, bərk qalıqların isə yenidən emalının həyata keçirilməsidir.

Son dövrlər kimya sənayesinin qarşısında duran məsələlərdən ən önəmlisi ekoloji təmiz yeni kimyəvi proseslərin yaradılmasıdır. Bu isə müasir elmdə yeni bir istiqamət – **yaşıl kimyanın** inkişafına təkan vermişdir.

Yaşıl kimya (*Green Chemistry*) elmi istiqamət kimi XX əsrin 90-cı illərində yaranmışdır və

zərərli maddələrdən qaçılması üçün xammalın, eləcə də texnoloji prosesin düşünülmüş şəkildə seçilməsini təklif edir. Başqa sözlə *yaşıl kimya* məhsulun alınmasının bütün mərhələlərində ətraf mühitin qorunmasını tələb edən bir elmi istiqamətdir. Bu yeni istiqamətin prinsiplərindən düzgün istifadə etdikdə zərərli əlavə məhsullar və tullantılar alınmadığından, onların yenidən zərərsizləşdirilməsi (utilizasiyası) mərhələsi aradan qaldırılmış olur. Bu isə iqtisadi, eləcə də ekoloji cəhətdən böyük əhəmiyyətə malikdir. Hazırda yeni elmi istiqamət kimi *yaşıl kimyanın* tərəfdarları artmışdır. Məsələn, ABŞ-da Amerika kimyaçılar cəmiyyətinin *Yaşıl Kimya İnstitutu*, Moskva Dövlət Universitetində «*Yaşıl kimya*» və s. kimi elmi mərkəzlər fəaliyyət göstərir.

Qeyd etmək lazımdır ki, 1998-ci ildə *yaşıl kimyanın* on iki istiqaməti müəyyənləşdirilmişdir:

1) Tullantıların təmizlənməsi və yenidən işlənməsinin qarşısını almaq üçün itkilərə yol verilməməsi;

2) Götürülən xammalın bütövlükdə son məhsula çevrilməsi üçün sinez metodunun düzgün seçilməsi;

3) İstifadə edilən xammalın və alınan məhsulun insanlar və ətraf mühit üçün təhlükəsiz olması üçün sintez metodunun düzgün seçilməsi;

4) Yeni kimya məhsulları yaradılan zaman təhlükəsizliklə yanaşı, əvvəl əldə olunan iş effektivliyinin qorunub saxlanılması;

5) İstehsal zamanı yardımçı kimi istifadə edilən həlledici və ayırıcı maddələrin tətbiqindən qaçılması, bu mümkün olmadıqda isə onlardan istifadənin təhlükəsizliyinin təmini;

6) Ətraf mühitə və məhsulun qiymətinə təsir edən enerji xərclərinin minimal olması, imkan daxilində sintezin ətraf mühitin temperaturunda və atmosfer təzyiqində aparılması;

7) Texniki və iqtisadi cəhətdən əlverişli sayılan bərpa olunan materiallardan istifadəyə üstünlük verilməsi;

8) İmkan daxilində aralıq məhsulların alınmasından qaçılma;

9) Hər zaman selektiv katalitik proseslərə üstünlüyün verilməsi;

10) İstifadədən sonra ətraf mühitdə qalmayan və tez bir zamanda təhlükəsiz maddələrə parçalanan kimyəvi məhsulların alınması;

11) Təhlükəli məhsulların alınmasına nəzarət üçün analitik metodların inkişaf etdirilməsi;

12) İtki, partlayış və yanğın təhlükəsinin minimal olması üçün kimyəvi proseslərdə maddələrin düzgün seçilməsi;

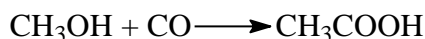
Yaşıl kimyanın inkişaf yollarını aşağıdakı kimi qruplaşdırmaq olar:

1) Katalizator iştirakı ilə yeni sintez metodlarının işlənilməsi;

2) Neftdən istifadədən imtina və bərpa olunan xammal mənbələlərindən istifadə edilməsi;

3) Ənənəvi üzvi həlledicilərin əvəzlənməsi.

Yeni sintez metodları hazırlanan zaman yüksək effektivə malik katalizator sistemləri seçilməlidir. Məsələn, rodium katalizatoru iştirakında metanol və dəm qazının qarşılıqlı təsirindən sirkə turşusu 100% çıxımla alınır:

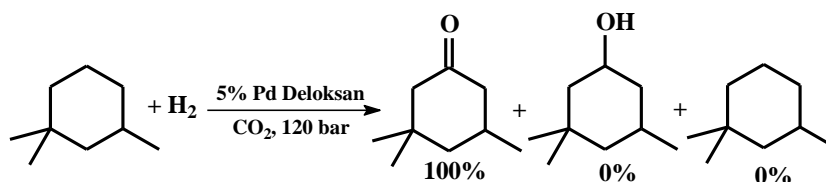


Molekulların aktivləşməsini həyata keçirən və enerji xərclərini aşağı salan başqa üsul isə lokal enerji mənbələrinin (fotokimya, mikrodalğa şüalanması və s.) tətbiqidir.

Neftdən imtina etmək üçün təklif edilən bərpa olunan xammal növü biokütlədən istifadədir. Hazırda dünyada qarğıdalıdan, şəkər qamışından, çuğundurdan spirt, qlükozadan süd turşusu alan zavodlar fəaliyyət göstərir. Ucuz yolla alınan süd turşusu və onun anhidridindən (laktid) birdəfəlik stəkanların alınması üçün bioparçalanan polilaktidin sintezi həyata keçirilir.

İfratkritik karbon qazından istifadə olunaraq kofe dənələrindən kofein, bitkilərdən efir yağları, tütündən nikotin və s. ekstraksiyası yolu ilə ayrılmışdır. Eləcə də ondan bəzi reaksiyalarda həlledici kimi də istifadə edilir. Məsələn, yaxın gələcəkdə maye karbon qazı həlledicisi iştirakında flüorpolimerlərin sintezi planlaşdırılır ki, bu da alınan polimerlərə daha yaxşı

fiziki-mexaniki xassələrin verilməsini asanlaşdıracaqdır. Bundan başqa Nottingen universitetində hidrogenləmə prosesi ifratkritik karbon qazında həyata keçirilmişdir (dünyada ilk dəfə olaraq bu universitetdə tələbələrə *yaşıl kimyadan* mühazirələr söylənilmişdir). Üzvi həlledicilərdə hidrogen qazı yaxşı həll olmadığından, reaksiyanın karbon qazı mühitində daha intensiv getməsi müəyyənləşdirilmişdir.



Yaşıl kimyada başqa istiqamət isə ion mayelərindən istifadədir. İon mayeləri aşağı temperaturalarda maye duzlar olub yeni sinif həlledicilərdir, doymuş buxar təzyiqinə malik olmadığından buxarlanmır və yanıcı deyildirlər. Bu həlledicilər biopolimerlər də daxil olmaqla özündə bir çox maddələri həll edir, bərpa edilən materiallardan sintez olunur və ətraf mühit üçün təhlükəsizdirlər.

Həlledici kimi askorbin turşusundan (vitamin C) istifadə edilməklə bir sıra radikal polimerləşmə prosesləri həyata keçirilmişdir.

Neftdən alınan alkid boyalarının keyfiyyətinin yaxşı olmasına baxmayaraq, onların sintezində təhlükəli həlledicilərdən istifadə edilir. Ona görə də bu boyaların sintezində həlledici kimi şəkər və bitki yağları əsasında alınan bioloji məhsullardan istifadə edilir.

R.Nayori 2005-ci ildə *yaşıl kimyada* üç istiqaməti müəyyən etmişdir: həlledici kimi ifratkritik karbon qazı, oksidləşdirici kimi hidrogen peroksidin sulu məhlulu, asimmetrik sintez üçün hidrogendən istifadə edilməsi.

Biotexnologiya da *yaşıl kimyada* perspektiv bir sahədir. Bir çox sənaye əhəmiyyətli maddələri bioloji agentlərdən (virus, mikroorqanizm) istifadə etməklə yüksək çıxımla almaq mümkündür. Hazırda bu istiqamətdə çoxsaylı tədqiqatlar həyata keçirilir.

Texnoloji proseslərin əsas qanunauyğunluqları

Texnoloji proses bir sıra fiziki və kimyəvi hadisələrin məcmusudur. Ona görə də kimya texnologiyası bir çox fiziki və kimyəvi qanunauyğunluqlara tabedir. Bu qanunauyğunluqların yaxşı dərk edilməsi daha effektiv texnoloji proses seçiminə və yüksək məhsuldarlıq əldə etməyə imkan verir. Göstərilən səbəbdən kimya-texnoloji proseslərin əsas qanunauyğunluqlarını öyrənmək vacib faktorlardan biri hesab olunur.

Kimya-texnoloji proseslər aşağıdakı elementar mərhələlərin cəmindən ibarətdir:

- a) Reaksiya zonasına bir-birilə qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərin daxil edilməsi;
- b) Kimyəvi reaksiya;
- c) Əmələ gələn məhsulların reaksiya zonasından xaric edilməsi.

a. Qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərin reaksiya zonasına daxil edilməsi molekulyar diffuziya və konveksiya ilə həyata keçirilir. Reaksiyaya daxil olan komponentlərin güclü qarışdırılması zamanı konvektiv ötürülmə *turbulent diffuziya* adlanır. Komponentlərin daxil edilməsi qazların adsorbsiyası, desorbsiyası, bərk maddələrin əriməsi və qovulması, mayelərin buxarlandırılması üsulları ilə də həyata keçirilə bilər.

b. Kimyəvi reaksiya – texnoloji prosesin ikinci mərhələsidir. Kimyəvi reaksiyalar ardıcıl, paralel olub nəticədə əsas və əlavə məhsullar əmələ gəlir. İstehsal prosesləri analiz olunan zaman bütün reaksiyalar deyil, yalnız məqsədyönlü məhsula əsaslı təsir göstərən reaksiyalar nəzərə alınır.

c. Əmələ gələn məhsulların reaksiya zonasından xaric edilməsi daxil edilmədə olduğu kimi diffuziya, konveksiya və maddənin bir fazadan digərinə keçirilməsilə həyata keçirilir.

Kimya-texnoloji proseslərdə əsas mərhələ kimyəvi reaksiya hesab olunur. Məqsədyönlü məhsulun çıxımına və keyfiyyətinə reaksiyanın sürəti təsir göstərir. Prosesin ümumi sürəti aralıq elementar mərhələlərin sürətləri, başqa sözlə zəif mərhələnin sürəti ilə müəyyən edilir.

Əgər reaksiyanın ümumi sürəti zəif mərhələnin sürəti ilə müəyyən edilirsə, bu o deməkdir ki, proses *kinetik oblastda* gedir. Əgər reaksiyanın ümumi sürəti komponentlərin reaksiya zonasına daxil edilməsi və əmələ gələn məhsulun zonadan çıxarılması ilə müəyyən edilirsə, bu o deməkdir ki, reaksiya *diffuziya oblastında* gedir. Belə proseslərin sürətləndirilməsi üçün qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərin diffuziyası qarışdırılma, temperatur və qatılığın yüksəldilməsi ilə artırılır.

Prosesin ümumi sürətinə bir çox faktorlar təsir edir. Məhsulun çıxımına, keyfiyyətinə və reaksiyanın sürətinə təsir edən parametrlərin məcmusuna *texnoloji rejim* deyilir. Rejimin əsas parametrləri temperatur, təzyiq, katalizator və qatılıq hesab olunur.

Müvafiq reaktorların yaradılma prinsipi texnoloji rejimin parametrləri ilə müəyyən edilir. Texnoloji rejimin *optimal qiymətini* aparatların maksimal məhsuldarlığı və prosesə xidmət göstərən heyətin yüksək əmək məhsuldarlığı təşkil edir. Ona görə də texnoloji proseslərin sürətinə əhəmiyyətli təsir göstərən parametrləri seçmək lazımdır.

Aparatların konstruksiyasına və proseslərin sürətinə re- agentlərin qarışdırılma dərəcəsi də güclü təsir göstərir. Reagentlərin qarışdırılma üsulu və intensivliyi onların aqreqat halından da asılıdır. Ona görə də kimya texnologiyasının qanunauyğunluqları öyrənilən zaman qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərin aqreqat halına görə proseslər homogen (bircinsli) və heterogen (q-bircinsli) olmaqla iki yerə bölünür.

Homogen sistemlərdə qarşılıqlı təsirdə olan komponentlər eyni fazada olur. Belə sistemlərdə kimyəvi reaksiyalar daha tez baş verir və prosesi idarə etmək asan olur. Praktikada texnoloqlar tərəfindən homogen sistemlərin tətbiqinə daha çox səy göstərilir.

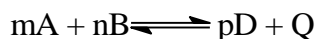
Heterogen sistemlərdə qarşılıqlı təsirdə olan komponentlər iki və daha çox fazada olur. Sənaye praktikasında qaz-maye, qaz-bərk, maye-bərk tipli heterogen sistemlərə tez-tez rast gəlinir. Bundan başqa istehsal prosesləri çoxfazlı heterogen sistemlərdə də gedə bilər. Məsələn, qaz-maye-bərk, qaz-bərk-bərk, maye-bərk-bərk və s.

Kimya texnologiyasında öyrənilən əsas obyektlərdən biri də kimyəvi tarazlıq və texnoloji proseslərin sürətidir.

Texnoloji proseslərdə tarazlıq

Texnoloji proseslər dönən və dönməyən olmaqla iki yerə bölünür. Dönməyən proseslər yalnız bir istiqamətdə gedir. Bütün dönən proseslər isə daim tarazlıq halına yönəlir. Tarazlıq halında isə düzünə və tərsinə reaksiyaların sürətləri bir-birinə bərabər olur, prosesin getmə şəraiti dəyişənə qədər qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərin miqdarı dəyişmir. Təzyiq, temperatur kimi texnoloji parametrlər dəyişdikdə reagentlərin tarazlıq qatılığı da dəyişir.

Texnoloji parametrlərin tarazlığa təsiri Le-Şatlye prinsipi ilə müəyyən edilir. Bu prinsipə görə tarazlığa texnoloji parametrlərdən hər hansı biri təsir etdikdə, tarazlıq həmin təsirin azaldılması istiqamətinə yönəlir. Nümunə olaraq Le-Şatlye prinsipinin ekzotermik reaksiya sistemində tətbiqini nəzərdən keçirək.



Burada m, n, p – stexiometrik əmsallar; Q – reaksiyanın istilik effektidir. Belə qəbul edək ki, reaksiya həcmi azalması istiqamətində gedir.

Göstərilən reaksiya üçün tarazlığı sağa yönəltmək üçün temperaturu, reaksiya məhsulunun (D) qatılığını azaltmaq, təzyiqi və reaksiyaya daxil olan komponentlərin (A; B) miqdarını artırmaq lazımdır. Beləliklə, Le-Şatlye prinsipi texnoloqa texnoloji prosesin aparılma şəraitini seçməyə imkan yaradır. Kimyəvi kinetikanın əsas qanununa görə prosesin sürəti reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılıqları hasilinə bərabərdir. Düzünə reaksiyanın sürəti

$$v_1 = K_1[A]^m[B]^n,$$

burada, [A], [B] – molyar qatılıqlar (yaxud parsial təzyiqlər), K_1 – reaksiyanın sürət sabitidir

(qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin təbiətindən və temperaturdan asılıdır).

Tərsinə reaksiyanın sürəti isə aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$v_2 = K_2 [D]^p.$$

Bir müddət sonra kimyəvi tarazlıq yaranır, başqa sözlə düzünə və tərsinə reaksiyaların sürətləri bir-birinə bərabərləşir. Bu zaman

$$v_1 = v_2,$$

yaxud

$$K_1 [A]^m [B]^n = K_2 [D]^p.$$

Buradan

$$K = \frac{K_1}{K_2} = \frac{[D]^p}{[A]^m [B]^n},$$

burada K – tarazlıq sabitidir.

Adətən tarazlıq sabiti təcrübi, yaxud temperatur, qatılıq asılılığından analitik olaraq hesablanır, xüsusi cədvəl, nomogram və məlumat kitablarında göstərilir.

Qazlar üçün K parsial təzyiqlə ifadə olunur. $A + B \leftrightarrow D$ tipli qaz reaksiyası üçün (məsələn, $CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$).

$$K_p = \frac{P_D}{P_A P_B}$$

Əgər $A + B \leftrightarrow D$ tipli qaz reaksiyası üçün qarışıqın ümumi təzyiqi P olarsa, qarışıqda hər bir komponentin payı P_A/P , P_B/P və P_D/P olar. Tarazlıq halında son məhsulun payı (tarazlıq çevrilmə dərəcəsi) $X_p = P_D/P$, stexiometrik tərkibli qarışıq üçün ilkin maddənin payı $P_A/P = P_B/P = (1 - X_p)/2$ kimi hesablanır. Parsial təzyiqlərin qiymətini yuxarıda göstərilən $K_p = P_D/P_A P_B$ düsturunda yerinə qoysaq

$$K_p = \frac{4X_p}{(1 - X_p)^2 P}$$

alırıq.

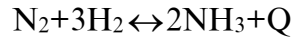
$A + B \leftrightarrow 2D$ (məsələn, $H_2 + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl$) tipli qaz reaksiyası üçün də K_p -ni analoji olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar.

$$K_p = \frac{4X_p^2}{(1 - X_p)^2}$$

$CO + Cl_2 \leftrightarrow COCl_2$ və $H_2 + Cl_2 \leftrightarrow 2HCl$ reaksiyalarına nəzər yetirsək, birinci halda reaksiya həcmi azalması ilə getdiyindən, Le-Şatlye prinsipinə görə təzyiqin artması ilə tarazlıq çevrilmə dərəcəsi artır. İkinci halda isə reaksiya qarışıqının həcmi dəyişmədiyindən məhsulun çıxımı təzyiqdən asılı deyildir.

Misal olaraq bəzi ekzotermik və endotermik reaksiyaları nəzərdən keçirək.

1. Dönər ekzotermik reaksiya qaz fazada və həcmi azalması ilə gedir. Məsələn, azot və hidrogendən ammoniyakın sintezi:



Bu reaksiyanın istiqamətinə temperatur və təzyiq aşağıdakı kimi təsir göstərir. Le-Şatelye prinsipinə görə temperaturun artması tarazlığı sağdan sola, təzyiqin artması isə soldan sağa dəyişəcəkdir.

2. Dönər endotermik reaksiya qaz fazada və həcm artması ilə gedir. Məsələn, metan ilə suyun qarşılıqlı təsirindən sintez qazın alınması:



Bu reaksiyada temperaturun artması tarazlığı soldan sağa, təzyiqin artması isə sağdan sola dəyişir.

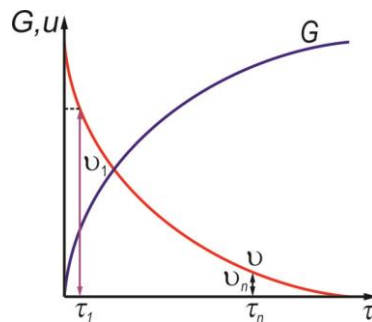
Bu misallar göstərir ki, temperaturu, təzyiqli dəyişməklə reaksiyanın istiqamətini, reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığının nisbətini dəyişməklə ilkin maddələrdən birinin çevrilmə dərəcəsinə çoxaltmaq olar. Kimya texnologiyasında dönər reaksiyalar xüsusi əhəmiyyətə malikdirlər. Tarazlığın tabe olduğu qanunları bilməklə reaksiyanı lazımi və iqtisadi cəhətdən əlverişli olan istiqamətə yönəltmək olar.

Texnoloji proseslərin sürəti

Texnoloji prosesləri yalnız məhsulun ehtimal olunan çıxımı ilə deyil, həm də sürəti ilə də xarakterizə edirlər.

Vahid zamanda əldə olunan məhsulun miqdarı kimyəvi prosesin sürəti ilə ifadə olunur. Kimyəvi prosesin getməsi üçün elə şərait yaradılmalıdır ki, onun sürəti iqtisadi cəhətdən əlverişli olsun. Texnoloji prosesin sürəti nə qədər çox olarsa, vahid zamanda istehsal olunan məhsulun çıxımı da bir o qədər çox olar. Məhz texnoloji proseslərin sürəti aparatların məhsuldarlığını müəyyən edir. İstehsalat şəraitində reaksiyanın aşağı sürətlə aparılması məqsədyönlü deyildir. Bu səbəbdən dönər reaksiyalar tarazlıq halına qədər davam etdirilmir və belə proseslərdə praktiki çıxım həmişə tarazlıq halında olan çıxımdan azdır.

Dönər proseslərdə tarazlıq halında $v_1 = v_2$ olduğundan $v \rightarrow 0$ olur. Dönməyən proseslərdə ($\bar{v} = 0$) ilkin reagentlərdən birinin qatılığı tam sərf olunduqda reaksiyanın sürəti sifra yaxınlaşır ($v \rightarrow 0$). Kütlələrin təsiri qanununa görə izolə olunmuş sistemdə sadə reaksiya üçün alınan məhsulun miqdarı (G) zamandan asılı olaraq yüksələn, reaksiyanın sürəti (v) isə azalan loqarifmik əyri ilə xarakterizə olunur (şəkil 1).

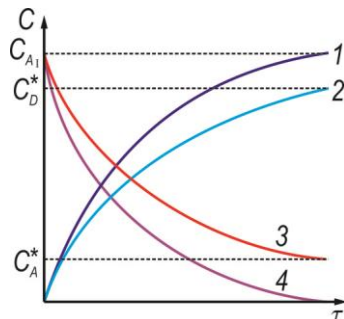


Şəkil 1. Kütlələrin təsiri qanununa əsasən dönməyən prosesin kinetik əyriləri, $p, t = \text{const}$

Şəkil 1-də göstərilən əyrilər izolə olunmuş sistemdə və dövri aparatlarda baş verən kimyəvi reaksiyalar üçün prosesin təxmini olaraq kinetikasını ifadə edir. Şəkildən görüldüyü kimi reaksiyanın sürəti prosesin əvvəlində ən böyük (v_1), müəyyən vaxtdan (τ_n) sonra isə ən kiçik qiymətə (v_n) malikdir.

Əsas ilkin maddənin və reaksiya məhsulunun qatılığının zamandan asılı olaraq

dəyişməsinə xarakterizə edən əyrilər sadə və mürəkkəb reaksiyalar üçün müxtəlifdir. $A \rightarrow D$ sxemi ilə həcmə dəyişməsi ilə gedən sadə proseslər üçün əsas maddənin qatılığı (C_A) zamandan asılı olaraq dönməyən proseslər üçün ilkin qatılıqdan sıfıra (C_{A1}), dönən proseslər üçün isə tarazlığa (C_A^*) qədər dəyişir (şəkil 2). Uyğun olaraq məhsulun qatılığı (C_D) dönən proseslər üçün sıfırdan C_D^* -yə (tarazlıq çevrilmə dərəcəsinə müvafiq – X_p), dönməyən proseslər üçün isə $X=1$ -ə qədər yüksəlir.



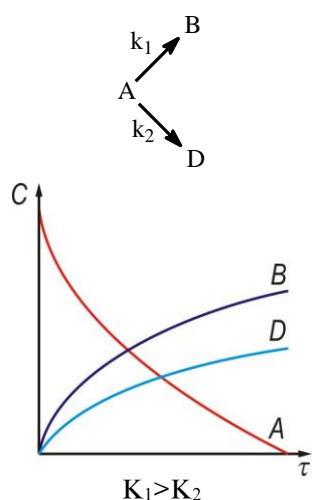
Şəkil 2. $A \rightarrow D$ tipli sadə proseslər üçün reagentlərin qatılığının zamandan asılı olaraq dəyişməsinə xarakterizə edən tipik əyrilər. Dönməyən (1) və dönən (2) proseslər üçün məhsulun qatılığının artması; Dönməyən (4) və dönən (3) proseslər üçün ilkin maddənin qatılığının azalması

Kimyəvi reaksiyaların əksəriyyəti mürəkkəb olub bir neçə elementar mərhələdən ibarətdir. Aşağıdakı sxem üzrə gedən mürəkkəb paralel reaksiyalar üçün reagentlərin qatılığının zamandan asılı olaraq dəyişməsi şəkil 3-də verilmişdir (əgər $K_1 > K_2$ olarsa).

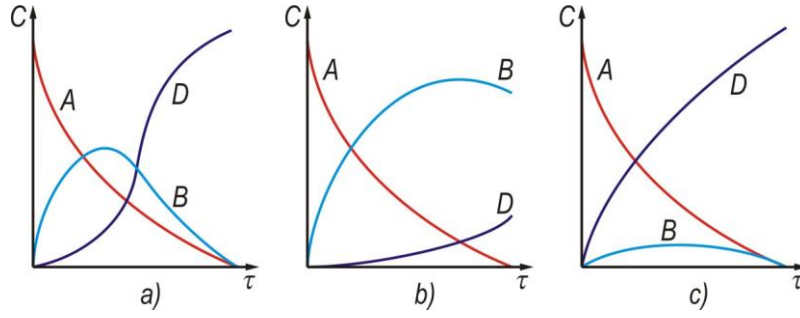
Şəkildən görüldüyü kimi zaman keçdikcə A maddəsi tamamilə sərf olunur, nəticədə B və D maddələri əmələ gəlir. Yəni reaksiya nəticəsində iki maddənin qarışığı alınır.

$A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} D$ tipli sadə və dönməyən ardıcıl reaksiyalar üçün qatılığın zamandan asılı olaraq dəyişməsi şəkil 4-də verilmişdir.

Şəkildən görüldüyü kimi $K_1 \approx K_2$ -yə bərabər olduqda A maddəsi tədricən sərf olunur. Əvvəlcə artmaqda olan B maddəsinin qatılığı D maddəsinə çevrilmə hesabına tədricən azalır və B maddəsinin qatılığı maksimumdan enməyə başlayır (şəkil 4a). Əgər $K_1 > K_2$ olarsa reaksiya məhsulu B və D maddələrinin qarışığından ibarət olur (şəkil 4b). İkinci reaksiyanın sürəti birincidən çox olduqda ($K_1 < K_2$) demək olar ki, B maddəsi tamamilə D maddəsinə çevrilir (şəkil 4 c).



Şəkil 3. Dönməyən paralel reaksiyalarda qatılıqların zamandan asılı olaraq dəyişməsi



Şəkil 4. $A \xrightarrow{K_1} B \xrightarrow{K_2} D$ tipli sadə və dönməyən ardıcıl reaksiyalar üçün qatılığın zamandan asılı olaraq dəyişməsi:
a) $K_1 \approx K_2$, b) $K_1 > K_2$, c) $K_1 < K_2$

Dövri işləyən və reagentlərin qarışdırılma dərəcəsindən asılı olmayan reaktorlar üçün reaksiyanın sürətini $v = dG/d\tau$, $v = dC_m/d\tau$, $v = dC_{ilk}/d\tau$, $v = dx/d\tau$ kimi ifadə etmək olar (burada G – məhsulun miqdarı, C_m – məhsulun qatılığı, C_{ilk} – ilkin maddənin qatılığı, x – çevrilmə dərəcəsidir). Reaksiyanın sürətinə temperatur, təzyiq, qatılıq, katalizator, maddələrin aqreqat halı, aparatın konstruksiyası təsir göstərir.

Reaksiyalar homogen və heterogen olduğu üçün proseslərin sürətini aşağıdakı formullarla ifadə etmək olar:

a) Homogen reaksiyalar üçün,

$$v = \frac{dC_{ilk}}{d\tau} = k\Delta C,$$

burada, k – prosesin sürət sabiti, ΔC – prosesin hərəkətverici qüvvəsi.

b) Heterogen reaksiyalar üçün,

$$v = \frac{dC_{ilk}}{d\tau} = kF\Delta C,$$

burada, k – kütləötürmə əmsalı, F – qarşılıqlı təsirdə olan fazaların səthidir.

Reaksiyanın sürətini artırmaq üçün əvvəlcə onu müəyyən edən parametrlərin (ΔC , k və F) artırılma üsulları tapılır, sonra isə bunların içərisindən ən səmərəli, daha az istehsal xərcləri tələb olunan seçilir.

Prosesin hərəkətverici qüvvəsinin (ΔC) artırılmasına ilkin xammalda qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərin qatılığının artırılması, təzyiqin yüksəldilməsi, prosesin temperaturunun nizamlanması, reaksiya sistemindən məhsulun xaric edilməsi üsulları ilə nail olmaq olar.

a) *Qatılıq.* Kimyəvi reaksiyaların hərəkətverici qüvvəsi, absorbsiya, adsorbsiya, kondensasiya qarşılıqlı təsirlərində olan maddələrin həqiqi (C) və tarazlıq (C^*) qatılıqlarının fərqi ilə ($C - C^* = \Delta C$) ifadə olunur. Ona görə də prosesin hərəkətverici qüvvəsinin artırılması ya C -nin artırılması, ya C^* -un azaldılması, ya da hər iki kəmiyyətin eyni zamanda dəyişdirilməsi ilə həyata keçirilə bilər.

b) *Təzyiq.* Təzyiqin artırılması tarazlıqda olan sistemlərə öz təsirini göstərir və onun effektivliyi maddələrin aqreqat halından asılıdır. Qaz fazasında gedən proseslərin sürətinə təzyiqin artırılması daha çox, maye və bərk fazada gedən proseslərə isə az dərəcədə təsir göstərir. Qaz fazada, yaxud maye və bərk səthlə qazın qarşılıqlı təsirdə olduğu sistemin təzyiqi artırıldıqda eyni dərəcədə reagentlərin qatılığı da artır. Qaz fazada gedən homogen prosesin sürətini analoji olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar.

$$v = \frac{dp_p}{d\tau} = k\Delta p$$

burada, p_p – qaz qarışıqında məhsulların parsial təzyiqi, Δp – prosesin hərəkətverici qüvvəsi.

c) *Temperatur*. Prosesin hərəkətverici qüvvəsini artırmaq üçün temperaturun nizamlanması daha çox sorbsiya, desorbsiya proseslərində tətbiq olunur. Maye fazada temperaturun aşağı salınması onun üzərində olan qaz buxarlarının parsial təzyiqini aşağı salır, nəticədə isə prosesin hərəkətverici qüvvəsi və prosesin ümumi sürəti artır. Temperaturun və təzyiqin eyni zamanda nizamlanması da prosesin hərəkətverici qüvvəsini artırmağa imkan verir.

d) *Reaksiya sistemindən məhsulun xaric edilməsi*. Reaksiya zonasından məhsulların xaric edilməsi v_2 -nin azalması hesabına dönər sistemlərin ($v = v_1 - v_2$) ümumi sürətini, C^* -un azalması, yaxud da tam aradan çıxması hesabına heterogen prosesin hərəkətverici qüvvəsini ($\Delta C = C - C^*$) artırır. Əgər reaksiya qaz fazada gedərsə məhsulun çıxarılması C^* -u sifıra qədər azaldır. Belə sistemdən reaksiya məhsullarının çıxarılması kondensasiya, seçici absorbsiya, yaxud adsorbsiya üsulları ilə həyata keçirilə bilər. Maye qarışıqdan reaksiya məhsulu, onun xassəsindən asılı olaraq çökdürülmə, desorbsiya (buxarlanma), yaxud bərk uducu üzərində adsorbsiya üsulları ilə çıxarılır.

Prosesin sürət sabitinin artırılmasına temperaturun, reaksiyaya daxil olan komponentlərin qarışdırılmasının artırılması (sistemin turbulizasiyası) və katalizatorun tətbiqi ilə nail olmaq olar.

a) *Temperatur*. Temperaturun artırılması reaksiyanın sürət sabitini çox, diffuziya əmsalını isə az dərəcədə artırır. Nəticədə prosesin ümumi sürəti yüksəlmiş olur. Reaksiyanın sürət sabitinə temperaturun təsiri Arrhenius tənliyi ilə müəyyən olunur.

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

Adətən hesablamalarda tətbiq üçün bu tənliyin loqarifmik formasından istifadə olunur.

$$2.3 \lg \frac{k_2}{k_1} = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right),$$

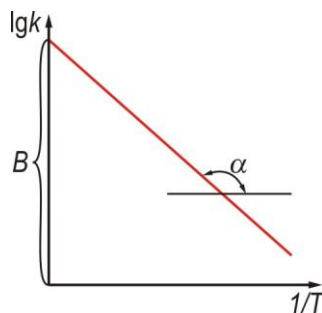
burada, k_0 , k_1 , k_2 – müvafiq mütləq temperaturlarda reaksiyanın sürət sabitləri; e – natural loqarifmin əsası; E – aktivləşmə enerjisi, C/mol; R – universal qaz sabitidir, 8.31 C/(mol·K).

Reaksiyanın sürətinə temperaturun təsiri Vant-Hoff qaydası ilə müəyyən olunur.

$$v_2 = v_1 \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

Bu qaydaya görə temperaturun hər 10°C artırılması reaksiyanın sürətini 2-4 dəfə artırır.

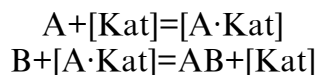
Aktivləşmə enerjisini təyin etmək üçün $\lg k$ -nın $1/T$ -dən asılılığı qurulur [$\lg k = f(1/T)$] və $\tan \alpha = -E/2.3R$ düsturundan onun qiyməti hesablanır (şəkil 5).



Şəkil 5. Reaksiyanın sürət sabitinin loqarifminin temperaturdan asılılığı

b) Reaksiyaya daxil olan komponentlərin qarışdırılması. Qarışdırılma zamanı molekulyar diffuziyanın konvektiv diffuziya ilə əvəzlənməsi hesabına prosesin kütləötürmə əmsalı və sürət sabiti artır.

c) Katalizatorun tətbiqi. Prosesdə katalizator tətbiq olunan zaman sistemin hərəkətverici qüvvəsi dəyişilmədən reaksiyanın sürət sabiti kəskin artır. Katalizatorsuz reaksiya zəif gedir ($A+B \rightarrow AB$) və böyük aktivləşmə enerjisi tələb edir. Katalitik proseslərin sxemini aşağıdakı tənliklərlə göstərmək olar.



Göstərilən proseslərdə hər mərhələnin aktivləşmə enerjisi çox-çox kiçik olur.

Katalizatorun istifadəsinin çatışmayan cəhəti tələb olunan texnoloji rejimlərdə onların qeyri-stabilliyi səbəbindən bir çox istehsalat proseslərində tətbiqinin məhdudlaşmasıdır.

Mühazirə 2. Kimya texnologiyasının əsas prosesləri

Texnoloji proseslər aparatların iş rejiminə görə üç qrupa bölünür: *fasiləsiz proseslər, fasiləli proseslər, kombinə edilmiş proseslər*.

Fasiləsiz proseslərdə xammalın aparata daxil olması və məhsulun aparatdan xaric edilməsi fasiləsiz aparılır. Belə aparatlarda proseslər arası kəsilmədən aylar, hətta illərlə davam edir. Bu rejimdə işləyən aparatların bütün nöqtələrində temperatur, qatılıq və təzyiq sabit qalır. Neftin borulu qurğularda distilləsini, ammoniyakın, metanolun sintezini fasiləsiz proseslərə misal göstərmək olar.

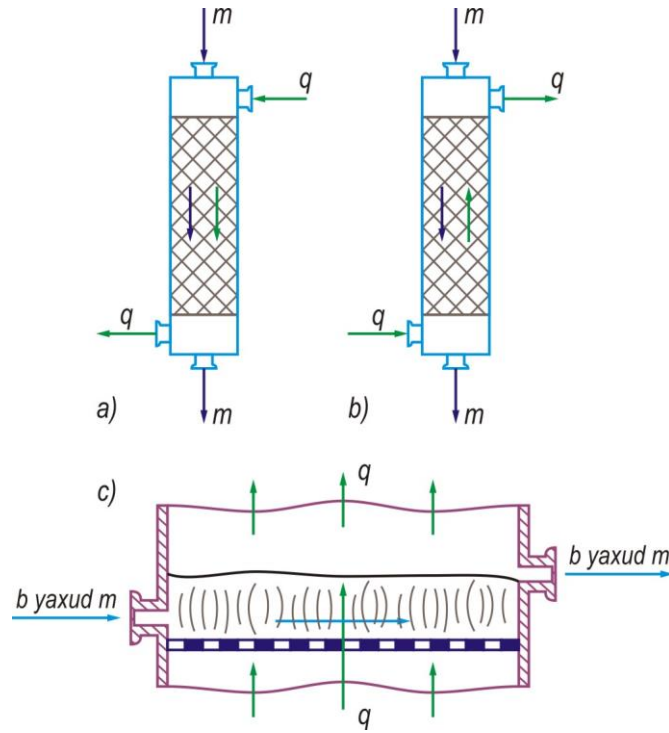
Fasiləli proseslərdə xammal və digər maddələr aparata doldurulur, proses başa çatdıqdan sonra məhsul boşaldılır. Xammalın doldurulma və məhsulun boşaldılma müddətində aparat dayandırılır. Bu o deməkdir ki, məhsuldarlıq aşağı düşür. Prosesin digər çatışmayan cəhətləri də vardır. Fasiləli proseslərə konsistent yağların alınmasını, daş kömürün koklaşmasını, əhəngdaşının yandırılmasını misal göstərmək olar.

Kombinə edilmiş proseslərdə aparatların bəzisi fasiləsiz, bəzisi isə fasilə ilə işləyir. Dönnə sobalarında çuqun istehsalını buna misal göstərmək olar. Bu zaman soba arasıkəsilmədən yandırıldığı halda, xammalın sobaya verilməsi və məhsulun oradan çıxarılması fasiləli olaraq aparılır.

Reaksiyaya daxil olan maddələrin qarışdırılma üsulundan asılı olaraq texnoloji proseslər *düz axınlı, əks axınlı və çarpaz axınlı* olur (şəkil 6).

Düz axınlı proseslərdə reaksiyaya daxil olan maddələr bir istiqamətdə (a), *əks*

*axını*da bir-birinin əksinə (b), *çarpaz axını*da biri digərinə müəyyən bucaq (c) altında hərəkət edir.



Şəkil 6. İkifazalı sistemdə axınların istiqaməti (qaz və maye):

a) *düz axın*, b) *əks axın*, c) *çarpaz axın*

Düz axınlı proseslər o zaman tətbiq olunur ki, qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin spesifikliyindən əks axın sistemini tətbiq etmək mümkün olmasın. Məsələn, ammonyak gübrələrinin və flotasiya kolçedanının isti hava ilə qurudulmasında bu proseslərdən istifadə olunur. Başqa sözlə yanğın təhlükəsi olan materialların qurudulması düz axın cihazlarında həyata keçirilir.

Əks axınlı proseslər müasir texnoloji sistemlərdə geniş istifadə olunur. Soyuducular, qızdırıcılar, istilikdəyişdiricilər və s. bu prinsipdə işləyir. Düz axınlı ilə müqayisədə əks axınlı proseslərdə hazır məhsulun çıxımı daha çox olur. Məsələn, nitroz üsulu ilə sulfat turşusunun, xlorid turşusunun istehsalı və s.

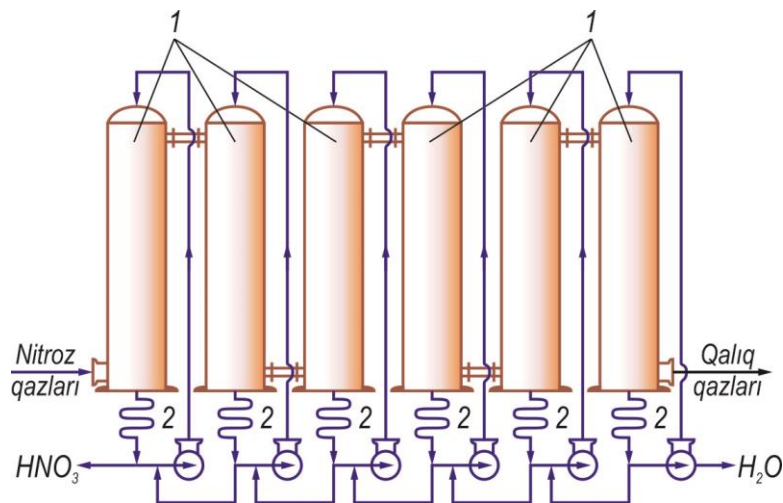
Çarpaz axınlı proseslərə borulu buxar qazanlarında gedən prosesləri misal göstərmək olar. Neft-kimya sənayesinin bəzi rektifikasiya kolonları da bu prinsip əsasında işləyir.

Kimyəvi məhsulların emalı özündə bir sıra fiziki və kimyəvi prosesləri

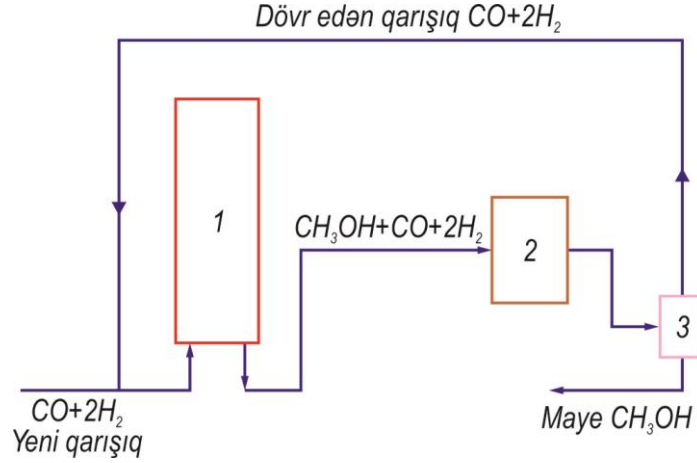
birdəşdirir: xammalın emala hazırlanması (xırdalanma, qurudulma və s.), qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin daşınması (onların aparatlardan aparata yerdəyişməsi), aralıq məhsulların təmizlənməsi, əsas kimyəvi reaksiyaların aparılması, əldə olunan məhsulun qablaşdırılması, saxlanması və s. Bütün bu mərhələlərin ətraflı şərh və qrafiki təsviri *istehsalın texnoloji sxemi* adlanır. İstehsal texnoloji sxemləri əsasən iki yerə ayrılır; açıq və qapalı (dövr edən).

Açıq tipli sxemlərdə ilkin maddələr son məhsulun alınmasına qədər ardıcıl olaraq bir aparatdan digərinə keçir. Əgər bir aparatda ilkin maddələrin çevrilmə dərəcəsi azdırsa, onda bu tip aparatlardan çoxlu miqdarda qoyulması tələb olunur və yekunda iri bir sistem əmələ gəlir. Açıq tipli proseslərə duru nitrat turşusunun istehsalında nitroz qazlarının turşu ilə absorpsiyasını misal göstərmək olar (şəkil 7).

Hər bir qüllədə ayrı-ayrılıqda azot oksidlərinin absorpsiyası çox da böyük deyildir. Ancaq altı qüllədə azot oksidlərinin absorpsiya dərəcəsi 92%-dir. Nitroz qazlarının qalan hissəsinin absorpsiyası isə qələvi iştirakında aparılır. Belə oxşar sxemlər sulfat, xlorid turşusu, bir sıra mineral duzlar və üzvi maddələrin istehsalında da tətbiq olunur. Açıq tipli sxemlər əsasən böyük məhsul çıxımına malik dövr və dönməyən prosesləri həyata keçirən istehsal müəssisələrində inşa olunur. Əgər bir aparatda məhsulun çıxımı 4-5% (spirtlərin sintezi), yaxud 20% (ammonyakın sintezi) təşkil edirsə, onda qapalı tipli (dövr edən) proseslərin inşası daha məqsəduyğun hesab olunur.



Şəkil 7. Açıq tipli sxemlərdə nitrat turşusunun istehsalında nitroz qazlarının absorpsiyası; 1-absorbsiya qüllələri; 2-turşu soyuducuları



Şəkil 8. Qapalı tipli sxemdə metanol istehsalı:
1-kontakt aparatı, 2-soyuducu, 3-seperator

Qapalı (dövr edən) sxemlər reaksiya məhsulunun alınması istiqamətinə az yönəlmiş dövr proseslərdə tətbiq olunur. Hansı ki, qapalı sistemlərdə reaksiya daxil olmayan komponentlər qarşıya qoyulan çevrilmə dərəcəsinə əldə etmək üçün dəfələrlə aparata qaytarılır. Qapalı tipli sxemlərə misal olaraq ammoniyakın, spirtlərin sintezini, mühərrik yanacaqlarının alınmasını və s. göstərmək olar (şəkil 8).

Texnoloji proseslərin əsas göstəriciləri

Texnoloji proseslərdə həlledici rolu prosesin iqtisadi tərəfi oynayır. Əgər texnoloji proses fasiləsiz qurulmuşdursa, illik məhsulun çıxımı yüksəkdirsə, bütün əməliyyatlar mexanikləşdirilmiş və avtomatikləşdirilmişdirsə, belə prosesin iqtisadi göstəriciləri çox yüksəkdir. Ona görə də texnoloqlar həmişə bu tip mükəmməl proseslərin yaradılmasına səy göstərir. Belə istehsal sisteminin yaradılmasında texnoloji prosesin parametrləri əsas rol oynayır. Texnoloji

proseslərin əsas parametrlərini nəzərdən keçirək.

Material balansı. Bu parametr kütlələrin saxlanması qanununa əsaslanır. Belə ki, reaksiyaya daxil olan maddələrin kütləsi, reaksiya nəticəsində əmələ gələn maddələrin kütləsinə bərabər olmalıdır. Material balans texnoloji prosesin güzgüsü hesab olunur. Fərz edək ki, texnoloji proses aşağıdakı sxem üzrə gedir.



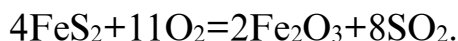
burada A, B, D – ilkin xammal, E, L – əsas və əlavə məhsullar, a, b, d, e, l – stexiometrik əmsallar, q_q – reaksiyanın istilik effektidir.

Material balans hazır məhsulun vahid kütləsinə hesablanır. Bu o deməkdir ki, G_E kq məhsulun alınması üçün G_A, G_B, G_D kq xammal sərf olunmalıdır. Bu zaman G_L kq da əlavə məhsul əmələ gəlir. Göstərilənləri nəzərə alsaq, material balansın tənliyi aşağıdakı kimi olar:

$$G_A+G_B+G_D=G_E+G_L+G_n$$

burada, G_n – hazır məhsulun və xammalın qeyri-istehsal xərcləridir.

Misal üçün sutkada 30 t (30 t/sut.) məhsuldarlığı olan mexaniki rəfli sobanın material balansının tərtibini nəzərdən keçirək. Cədvəl 1-də kükürd kolçedanının yandırılma reaksiyası üçün tələb olunan mədaxil və məxaric verilmişdir:



Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi mədaxil məxaricə, başqa sözlə texnoloji prosesə daxil olan maddələrin kütləsi, proses zamanı alınan maddələrin kütləsinə bərabərdir.

**Mexaniki rəfli sobada kükürd kolçedamının
yandırılmasının material balansı**

İlkin maddələr	Mədaxil		Alınmış maddələr	Məxaric	
	Kq	%		Kq	%
Quru kolçedan	28800	16.4	Yanıq	21460	12.2
Kolçedanda nəm	600	0.3	Yanıq qazlarında su buxarı	1470	0.8
Quru hava	145320	82.8	Yanıq qazlarında SO ₂	25040	14.3
Havadada nəm	870	0.5	Yanıq qazlarında O ₂	16600	9.5
			Yanıq qazlarında N ₂	111020	63.2
Cəm	175590	100	Cəm	175590	100

Energetik balans – yaxud texnoloji prosesin istilik balansı. İstilik balansı enerjinin saxlanması qanununa əsaslanır. Belə ki, prosesə daxil olan istiliyin miqdarı, prosesə sərf olunan istiliyin miqdarına bərabər olmalıdır. İstilik balansı xaricdən verilən, reaksiya məhsulları ilə aparılan və aparatın divarlarından ötürülən istilik nəzərə alınmaqla material balansın nəticələrinə, aparatda baş verən kimyəvi reaksiyalar, eləcə də fiziki çevrilmələrin istilik effektivinə əsasən tərtib olunur.

İstilik balansı aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$Q_B + Q_M + Q_Q + Q_R + Q_n + Q_F = Q_B^1 + Q_M^1 + Q_Q^1 + Q_R^1 + Q_n^1 + Q_F^1,$$

burada, Q_B , Q_M , Q_Q – aparata bərk, maye, qaz materiallarla daxil olan, Q_B^1 , Q_M^1 , Q_Q^1 – aparatdan bərk, maye, qaz materiallarla çıxan istiliyin miqdarı; Q_F və Q_F^1 – fiziki proseslərdən ayrılan və udulan istiliyin miqları; Q_R və Q_R^1 – ekzo- və endotermik reaksiyaların istiliyi; Q_n – aparata kənardan verilən istilik; Q_n^1 – ətraf mühitdə itirilmiş və soyuducularla aparılan istilik.

Q_B , Q_M , Q_Q və Q_B^1 , Q_M^1 , Q_Q^1 -i texnoloqlar *materialların istilik saxlaması*

adlandırır. Daxil olan və prosesdən çıxan maddələrin istilik saxlaması ayrılıqda hesablanır.

$$Q = GcT,$$

burada G – materialın miqdarı, c – materialın orta istilik tutumu, T – temperaturdur.

NaCl məhlulunun elektrolizi prosesinin istilik balansı cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2-dən görüldüyü kimi daxil olan istilik dəqiqliklə sərf olunan istiliyə bərabərdir.

Xammaldan istifadə əmsalı. Kimyəvi proseslərin daha dərin çevrilmələrlə baş verməsi, başqa sözlə onun daha böyük həcmdə getməsi xammaldan istifadə əmsalını müəyyən edir. Xammaldan istifadə əmsalı *məhsulun çıxımı, çevrilmə dərəcəsi və mürəkkəb proseslər üçün həm də seçiciliklə* xarakterizə olunur.

Cədvəl 2

NaCl məhlulunun elektrolizi prosesinin istilik balansı

Daxil olan istilik	Mədaxil		Sərf olunan istilik	Məxaric	
	kkal/s	%		kkal/s	%
Duz məhlulu ilə daxil olan istilik	720	40.7	Katolitlə aparılan istilik	876	49.5
Ekzotermik reaksiyaların istiliyi	1035	58.5	Xlorla aparılan istilik	8	0.5
Əlavə reaksiyaların istiliyi	14	0.8	Hidrogenlə aparılan istilik	7	0.4
			Su buxarı ilə aparılan istilik	13	0.7
			İstilik itkisi	865	48.9
Cəm	1769	100	Cəm	1769	100

Məhsulun çıxımı. Faktiki alınan məhsulun miqdarının (G_F), ilkin maddədən

alına biləcək məhsulun maksimal miqdarına (G_M) olan nisbətində *məhsulun çıxımı* deyilir.

$$\chi = \frac{G_F}{G_M},$$

burada, G_F – faktiki alınan məhsulun, G_M – alına biləcək məhsulun maksimal miqdarıdır.

Məhsulun maksimal miqdarı əsas götürülən ilkin maddəyə görə hesablanır. Əsas məhsul kimi reaksiya qarışığının ən qiymətli komponenti qəbul edilir. Məsələn, $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ reaksiyası üçün əsas məhsul kimi SO_2 götürülür. Ona görə ki, reaksiyanın ikinci komponenti olan O_2 az qiymətli olub havanın tərkibinə daxil olur. Etilenin hidratlaşması reaksiyası üçün ($CH_2=CH_2 + H_2O \rightarrow C_2H_5OH$) əsas komponent kimi etilen götürülür. Su qiymətli hesab olunmur və etil spirtinin çıxımı etilenə görə hesablanır.

Çevrilmə dərəcəsi. Maddənin reaksiyaya daxil olan miqdarının onun ümumi götürülmüş miqdarına olan nisbətində prosesin *çevrilmə dərəcəsi* deyilir.

$$X = \frac{G_I - G_S}{G_I},$$

burada G_I – prosesin əvvəlində maddənin miqdarı, G_S – prosesin sonunda maddənin reaksiyaya daxil olmayan miqdarıdır.

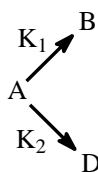
Tarazlıq halında alınan məhsulun miqdarının onun maksimal miqdarına olan nisbətində *tarazlıq çevrilmə dərəcəsi* deyilir (X_P).

$$X_P = \frac{G_P}{G_M}.$$

Dönməyən proseslər üçün $X_P = 1$, dönər proseslər üçün isə $X_P < 1$ olur.

Seçicilik. Reaksiya zamanı alınan əsas məhsulun miqdarının bütün məhsulların miqdarına olan nisbətində *seçicilik* deyilir. Göstərilən sxem üzrə gedən

paralel reaksiyalar üçün seçicilik aşağıdakı formul ilə hesablanır:



$$\sigma = \frac{G_B}{G_B + G_D},$$

burada G_B – əsas məhsul, G_D – əlavə məhsuldur.

Seçiciliyin artırılmasına prosesin parametrlərinin (temperatur, təzyiq, kontakt müddəti, reaktorun tipi, selektiv katalizatorlar) seçilməsi ilə nail olmaq olar. Selektivliyin 1% artırılması çoxtonnajlı istehsal müəssisələrinin iqtisadiyyatı üçün yüz min manatlar hesab olunur.

Maya dəyəri. Müəssisənin məhsulun hazırlanmasına sərf etdiyi xərclərin pulla ifadəsinə *maya dəyəri* deyilir.

Maya dəyərinin əsas tərkib hissələri aşağıdakılardan ibarətdir:

- 1) Xammal, yarımfabrikatlar, proseslərin kimyəvi reaksiyalarında iştirak edən əsas materiallar;
- 2) Texnoloji məqsədlər üçün istilik və enerji;
- 3) İşçilərin əmək haqqı;
- 4) Amortizasiya – binaların, vasitələrin, avadanlıqların aşınma xərcləri;
- 5) Əməyin mühafizəsi və təhlükəsizlik, inzibati-təsərrüfat işçilərinin əmək haqqı, eləcə də sexlərin digər xərcləri;
- 6) Ümumzavod xərcləri.

Adətən maya dəyərindən emal olunan xammaldan alınan əlavə məhsulların dəyəri xaric olunur. Maya dəyəri üzrə xərclərin nisbəti kimya müəssisələri üçün demək olar ki, müxtəlifdir. Ancaq əksər hallarda xammal üçün 60-70%, yanacaq və enerji üçün 10%, əmək haqqı 4%, amortizasiya üçün 3-4% təşkil edir.

Göstərilən orta qiymətlərdən məlum olur ki, məhsulun maya dəyəri xammalın, istiliyin, enerjinin və s. dəyərindən asılıdır. Ona görə də xammalın kompleks

emalı və enerjinin qənaətlə işlənməsi maya dəyərinin aşağı olmasının əsas şərtlərindən biridir.

Mühazirə 3. Kimya sənayesinin əsas aparatları

Texnoloji proseslərdə müxtəlif aparat və maşınlardan istifadə olunur. Bu aparatlar müxtəlif fiziki və kimyəvi əməliyyatları yerinə yetirir.

Kimyəvi reaktorlar. İstənilən texnoloji sxemin əsas elementlərindən biri kimyəvi reaktorlardır. Kimyəvi reaksiyalar və kütləötürmə (diffuziya) hallarını özündə birləşdirən kimyəvi-texnoloji prosesləri aparmaq üçün lazım olan aparatlara *kimyəvi reaktor* deyilir. Qaz-maye, maye-bərk sistemlərində baş verən proseslər üçün tipik kimyəvi reaktorlara *sənaye sobalarını, kontakt aparatlarını, sintez kolonlarını, qarışdırıcı reaktorları* misal göstərmək olar.

Kimya sənayesində bərk katalizator iştirakında qaz fazada aparılan proseslər daha çox yayılmışdır. Bu tip proseslərin aparılmasında tətbiq olunan kontakt aparatlarını katalizator təbəqəsinin vəziyyətindən asılı olaraq aşağıdakı növlərə ayırırlar: *hərəkətsiz və ya süzgəc katalizatorlar ilə işləyən kontakt aparatları, qaynar katalizator layı ilə işləyən kontakt aparatları, hərəkət edən katalizator layı ilə işləyən kontakt aparatları.*

Heterogen qaz-maye sistemində gedən prosesləri aparmaq üçün lazım olan reaktorların ən mühüm növləri aşağıdakılardır: *barbotaj reaktorları, mayeni səpələyən reaktorlar, köpüklü reaktorlar, borulu reaktorlar.* Bu reaktorlar digər aparatlardan çox da fərqlənmir. Göstərilən tipli reaktorlar kimyəvi sorbsiya prosesləri üçün yararlı olub soda, mineral turşular və bir sıra üzvi maddələrin istehsalında tətbiq olunur.

Reaktora qədər quraşdırılan bütün aparatlar xammalı emala hazırlamaq, reaktordan sonra quraşdırılanlar isə əmələ gələn məhsulu ayırmaq üçün nəzərdə tutulur.

Sənaye reaktorlarına qoyulan tələblər:

1) *Maksimal məhsuldarlıq və intensivlik.* Reaktorların məhsuldarlığının və intensivliyinin artırılması texnikanın inkişafının əsas istiqamətlərindən hesab olunur. Məhsuldarlığın artırılmasına reaktorun ölçüsünün böyüdülməsi və işin

intensivliyinin artırılması ilə nail olmaq olar. İntensivliyi isə iki yolla yüksəltmək mümkündür; aparat və maşınların konstruksiyalarının yaxşılaşdırılması, aparatlarda texnoloji proseslərin mükəmməlləşdirilməsi.

2) *Prosesin yüksək selektivliyi və məhsulun yüksək çıxımı.* Bu parametrlərin yüksəlməsinə ilkin və son məhsulların qatılığının, temperaturun, eləcə də təzyiqin optimallaşdırılması ilə nail olmaq olar.

3) *Materialların reaktordan daşınması və yerdəyişməsi üçün minimal enerji xərcləri.* Bundan başqa ekzotermik reaksiyaların istiliyinin tam istifadə olunması.

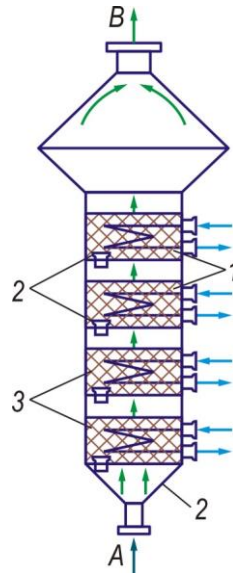
4) *Rahat idarə olunma və təhlükəsizlik.* Bu şərtlər reaktordan daha səmərəli istifadə etməyə, az kənarçıxmaların olmasına və rahat avtomatlaşmaya imkan verir.

5) *Reaktorun hazırlanmasının və təmirinin ucuz başa gəlməsi.* Buna ucuz materiallardan (qara metallar, silikat məmulatları, ucuz plastmas materiallar) istifadə etməklə nail olmaq olar.

Bütün bu sadalananlar nə qədər bir-birilə bağlı olsalar da, həm də biri digərini inkar edir. Adətən bu ziddiyyətlərin olması səbəbindən reaktorda prosesləri tələb olunan səviyyədə qurmaq mümkün olmur və çox vaxt iqtisadi cəhətdən daha səmərəli qərarların işlənilib hazırlanması lazım gəlir.

Qaynar katalizator layı ilə işləyən kontakt aparatının prinsipial sxemi şəkil 9-da verilmişdir.

Belə tipli aparatlar adətən bir neçə qazpaylayıcı qəfəslərlə (4) təchiz olunur. Reaksiyaya lazım olan qaz aparatın aşağısından (A) daxil olaraq katalizator layı (3) ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Reaksiya məhsulları aparatın yuxarı genişlənmiş hissəsindən xaric olunur (B). Bu hissə həm də katalizator tozlarının tutulmasını da təmin edir. Sistemdə istilik mübadiləsi aparatda quraşdırılmış istilikdəyişdiricilərin (1) köməyi ilə həyata keçirilir.



Şəkil 9. Qaynar katalizator layı ilə işləyən kontakt aparatı: 1-*su soyuducusu*, 2-*qazpaylayıcı konus*, 3-*katalizator layı*, 4-*qazpaylayıcı qəfəs*

Reaktorun layihələşdirilməsi zamanı texnoloq reaktorun modelini, onun fasiləli və fasiləsiz işləməsini qabaqcadan müəyyən etməlidir. Temperatur rejiminə görə reaktorların üç növü mövcuddur.

Adiabatik reaktorlar divarlar vasitəsilə ətraf mühitlə istilik mübadiləsi olmadan işləyir.

Reaktorda ayrılan bütün istilik reaksiya zonasında toplanır. Adiabatik reaktorlara katalizator layına malik kontakt aparatını, futerovkalı izolyasiyaya malik düz axınlı absorberləri və s. misal göstərmək olar.

İzotermik reaktorlarda aparatın bütöv həcmi boyu proseslər sabit temperaturda baş verir. Bu bir neçə yolla həyata keçirilir; a) reagentlərin intensiv qarışdırılması, b) reaksiya qarışığına daxil olan temperaturun nizamlanması. İzotermik reaktorlara mexaniki, pnevmatik və axın qarışdırma qurğusuna malik bütün maye reaktorlarını misal göstərmək olar.

Politermik reaktor bütün həcm boyu temperatur nizamlanmasını xaricdən istiliyin qismən aparılaraq tənzimlənməsi ilə xarakterizə olunurlar. Belə tip aparatlar proqramla idarə olunan reaktorlar kimi də tanınır. Politermik reaktorlara bir çox şaxta sobalarını, domna sobalarını, əhəng yandıran sobaları və s. misal göstərmək olar.

Sənaye sobaları. Reaktorların bu növündə yanacaqın yanmasından, kimyəvi çevrilmələrdən alınan enerji, eləcə də elektrik enerjisi istilik şəklində müxtəlif maddələrin emalında istifadə olunur ki, bu zaman fiziki və kimyəvi çevrilmələr baş verir. Sənaye sobalarına qoyulan tələblər aşağıdakılardır:

- 1) Qızdırılan materiala istiliyin intensiv ötürülməsinin təchiz olunması.
- 2) Daha böyük istilikdən istifadə əmsalının əldə olunması.
- 3) Maksimal çıxımlı və yüksək keyfiyyətli məhsulun alınması.
- 4) Konstruksiyaların etibarlı və sadə olması, əməliyyatların mexanikləşdirilməsi, avtomatlaşdırılması.

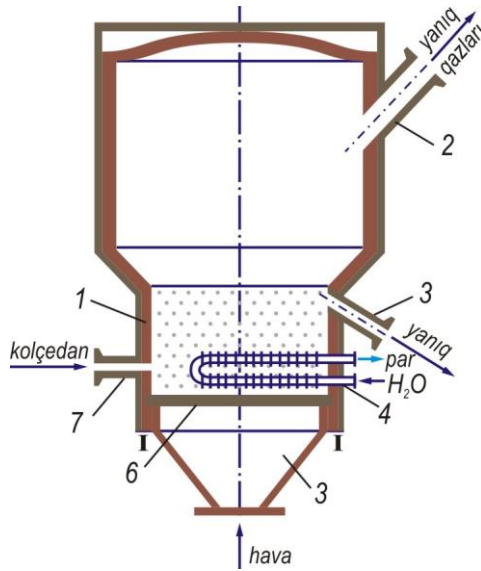
Əsas sənaye sobalarına *domna, rəfli-mexaniki, tozvarı yandırma, qaynar lay, fırlanan barabanlı, borulu və s.* sobaları misal göstərmək olar.

Sənaye sobaları texnoloji məqsədinə görə aşağıdakı növlərə bölünür: *quruducu, qızdırıcı, yandırıcı və əridici sobalar.* Quruducu sobalarda bərk materialın nəmliyi qurudulur, qızdırıcı sobalarda material aqreqat halı dəyişmədən lazım olan temperatura qədər qızdırılır, yandırıcı sobalarda mineral maddələr yandırılır, əridici sobalarda isə emal olunacaq material əridilir.

İstilik mənbəyinin növünə görə aşağıdakı sobalar mövcuddur: *yanacaq sobaları, elektrik sobaları, kimyəvi reaksiyalar hesabına işləyən sobalar.* Yanacaq sobalarında bərk, maye, qaz və tozvarı yanacaqlardan, elektrik sobalarında isə elektrik enerjisindən istifadə edilir. Baş verən reaksiyalar hesabına işləyən sobalara kükürlü filizləri, kolçedanı yandıran sobaları və domna sobalarını misal göstərmək olar. Şəkil 10-da qaynar lay sobasının üfüqi kəsiyinin sxemi verilmişdir.

Bərk kolçedan və ya digər bərk maddələrin tozvarı hissəcikləri sobanın toru üzərinə ötürülür və oraya fasiləsiz olaraq hava verilir.

Hava elə sürətlə verilir ki, hissəciklərin havada asılı halda qalması təmin olunsun. Daim pulsasiya hərəkətində olan hissəciklər tora doğru hərəkət edir və orada sürətlə yanmağa başlayır.



Şəkil 10. Qaynar lay sobasının sxemi; 1-yanma kamerası, 2-yanıq qazları çıxan boru, 3-bərk qalıq çıxan boru, 4-su soyuducusu, 5-bunker, 6-tor, 7-xammal verilən şnek

Bu cür sobaların iş intensivliyi rəfli mexaniki sobaların iş intensivliyindən 10, tozvarı yandırma sobalardan 1.5-2 dəfə çoxdur. Yanma reaksiyasının istiliyindən su buxarı almaq üçün istifadə olunur. Bu sobaların çatışmayan cəhəti isə soba qazının çirklənməsi, kolçedanın xırdalanmasına əlavə enerjinin sərf olunmasıdır.

Rektifikasiya kolonları. Distillə maddələrin ayrılması və təmizlənməsi üçün ən vacib metodlardan biridir. Prosesin mahiyyəti maddələrin qaynama temperaturuna qədər qızdırılması ilə qaynadılması və əmələ gələn buxarların soyuducu vasitəsilə kondensləşdirilməsilə ayrılmasına əsaslanır. Adi distillədə yalnız bir fazanın, yəni buxarın hərəkəti baş verir və buna *düz axınlı distillə* deyilir. Əgər kondensləşən buxarın bir hissəsi, yaxud *fleqma* əks axın prinsipi ilə distillə kolbasına qayıdırsa, bu *rektifikasiya* adlanır.

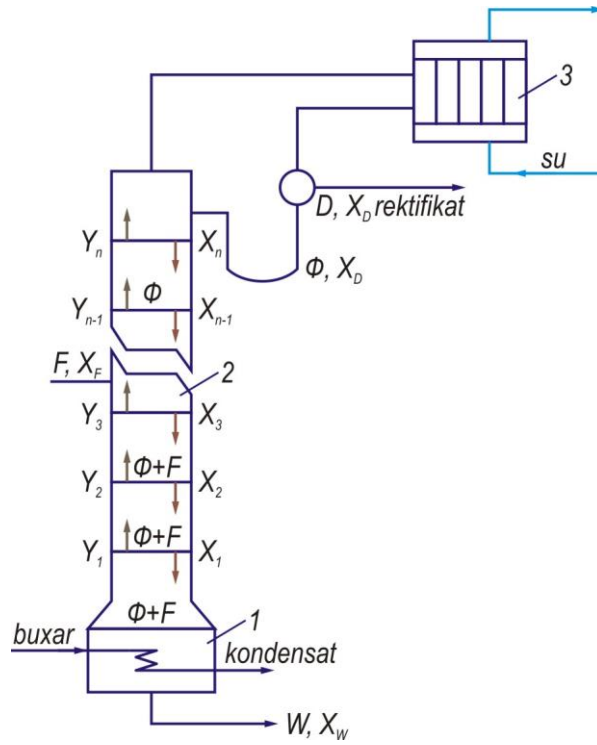
İş prinsipinə görə rektifikasiyanın fasiləli və fasiləsiz növləri vardır. Fasiləli rektifikasiyada kubda olan qarışıq qismən, yaxud da tam olaraq qovulur. Fasiləsiz rektifikasiyada isə qarışıq qovulmaq üçün fasiləsiz olaraq aparata verilir və prosesdən ayrılan məhsullar qarışığı fasiləsiz olaraq aparatdan xaric olunur. Rektifikasiya üçün maye və buxar fazaları arasında kütlə, istilik mübadiləsi mühüm şərtidir. Bu mübadilə nə qədər çox olarsa, kolonun effektivliyi də bir o qədər çox olar. Alınan məhsulların sayından asılı olaraq sadə və mürəkkəb

kolonlardan istifadə edilir. Sadə kolonlarda yalnız benzin və yarımneft, mürəkkəb kolonlarda isə üç və daha çox fraksiyalar alınır. Mürəkkəb kolonlar üst-üstə qoyulmuş bir neçə sadə kolonun fraksiya ayırıcı hissələrindən ibarətdir. Belə kolonlarda sadə kolonların sayı xammaldan alınan məhsulların sayından bir ədəd az olur. Məsələn, dörd fraksiya ayırmaq üçün üç sadə kolondan ibarət mürəkkəb kolon götürülür. İstər sadə, istərsə də mürəkkəb kolonların içərisində kontakt törədici quraşdırılır ki, bunlara da *boşqab* (nimçə) deyilir. Boşqabların quruluş və növündən asılı olaraq sənayedə kolonların doldurma, rotorlu kolonlardan, eləcə də vakuum şəraitində, atmosfer, yüksək təzyiqlərdə işləyən tiplərindən istifadə edilir. Buxar, eləcə də mayenin müntəzəm paylanması üçün kolonun içərisinə üç yaxud çoxküncü, piramida, prizma şəkilli cisimlər, eləcə də halqalar və s. doldurulur. Belə kolonlara *doldurulma tipli kolonlar* deyilir. Rektifikasiya prosesinin intensivliyi doldurmaların ölçülərindən asılıdır. Doldurma tipli kolonların əsas mənfi cəhəti doldurmanın həcmi hesabına səmərəsiz sahənin əmələ gəlməsidir. Bu sahədən maye və buxar keçə bilmədiyindən kütlə mübadiləsi baş verən fazaların səmərəsi də azalır.

Rektifikasiya kolonunun normal işləməsi üçün yuxarı qalxan buxarla aşağı axan maye arasında sıx kontakt və lazımi temperatur rejimi yaratmaq lazımdır. Bunun üçün birinci şərt boşqabların konstruksiyasının, ikinci şərt isə kolonun yuxarisından xaric olan və kolona suvarılma kimi qaytarılan məhsulun (fleşma) yaradılmasıdır. Kolonların içərisində quraşdırılan boşqablar müxtəlif konstruksiyalarda olur. Məsələn, torşəkilli, şəbəkəli, qapaqlı, kaskadlı, klapanlı boşqablar. Rektifikasiya kolonu layihələşdirildikdə kolona düşən yükün azalıb-çoxalması, alınan məhsulların daha dəqiq ayrılması, istismar xərclərinin mümkün qədər az olması və s. nəzərdə tutulmalıdır. Bu şərtlərə əməl etmək üçün kolonda quraşdırılacaq boşqabların da düzgün seçilməsi əsas məsələlərdən biridir. Neft emalı sənayesində klapanlı boşqablar daha geniş yayılmışdır. Bundan başqa şəbəkəli, torşəkilli boşqabların tətbiqinə də yer verilir. Tipik rektifikasiya kolonunun sxemi 11-ci şəkildə verilmişdir.

Şəkildən görüldüyü kimi kolon distillə olunacaq qarışıq saxlayan kuba birləşdirilmişdir. Ayrılacaq qarışıq qızdırılaraq buxar halına keçirilir. Qızmış

maddə buxarları soyuducudan (kondensatordan) keçərək kondensləşir və fraksiyalar şəklində toplanır.



Şəkil 11. Fasiləsiz rektifikasiya qurğusunun sxemi:

1-kub buxarlandırıcı, 2-kolon, 3-defleqmatör

Soyudularaq kondensləşdirilmiş kondensat tam olaraq kolona qaytarıla da bilər ki, buna kolonun *suvarılması*, yaxud da *fleqmalaşdırılması* deyilir.

Boşqablardan boşqablara yuxarıdan aşağı distillə kubuna axan mayeyə *fleqma* deyilir. Fleqma ədədi aşağıdakı kimi hesablanır:

$$F = \frac{R}{D},$$

burada R – fleqmanın ümumi kütləsi, D – distillatın miqdarıdır.

Distillə zamanı aşağıdan yuxarı qalxan buxar yuxarıdan aşağı gələn fleqma ilə görüşərək yüngül, kuba qayıdan fleqma isə ağır komponentlərlə zənginləşir.

Rektifikasiya kolonu əsas üç hissədən ibarətdir:

- 1) Buxarlandırıcı-xammalın yüklənmə hissəsi;
- 2) Möhkəmləndirici, yaxud qatılaşdırıcı-buxarlandırıcıdan yuxarı hissə;

3) Lyuter, yaxud tamamlayıcı hissə;

Rektifikasiya prosesinə aşağıdakı faktorlar təsir göstərir:

1) Temperatur;

2) Buxar sürətinin minimal olması;

3) Ayrılan qarışıqların bir-birində yaxşı həll olması; məsələn, benzol-toluol qarışığı kimi.

Rektifikasiya kolonunun material balansı. Kolonlar layihələşdirildikdə ilk növbədə onların material balansı hesablanmalıdır. Bunun üçün $L=D+R$;

$$L\alpha = Dx_D + Rx_D; \quad \frac{D}{L} = \alpha - \frac{x_R}{x_D} - x_R,$$

burada, L və α – xammalın miqdarı və onun tərkibində olan aşağı temperaturda qaynayan komponentlərin qatılığı; D və x_D – kolonun yuxarisından xaric olunan rektifikatın miqdarı və onun tərkibində olan aşağı temperaturda qaynayan komponentlərin qatılığı; R və x_R – kolonun aşağısından xaric olunan qalıqın miqdarı və onun tərkibində olan aşağı temperaturda qaynayan komponentlərin qatılığı.

Rektifikasiya kolonunun istilik balansı. İstilik balansı tərtib olunmazdan əvvəl kolona daxil olan və ondan çıxan istiliyin miqdarı müəyyən edilir. Bundan sonra suvarılma ilə çıxarılacaq istiliyin miqdarını təyin etmək olar. Kolonlar əsaslı olaraq izole edildiyindən xarici mühitə verilən istilik az olur, ona görə də istilik balansı qurulanda bu itki nəzərə alınmır.

$$Leq_{t_0}^b + L(1-e) \cdot q_{t_0}^m + Q_R = Dq_{t_D}^b + Rq_{t_R}^m + Q_D$$

burada, L – kolona daxil olan xammalın miqdarı, kq; e – t_0 temperaturda xammalın buxarlanma dərəcəsi; $q_{t_0}^b$ – t_0 temperaturda kolona daxil olan 1 kq buxar və mayenin entalpiyası, kC/kq; $1-e$ – maye fazanın payı; Q_R – su buxarı və ya buxarlandırıcı vasitəsilə kolona verilən istiliyin miqdarı, kC; $Dq_{t_D}^b$ – t_D

temperaturda kolonun yuxarisından xaric olan rektifikatın apardığı istiliyin miqdarı, kC; $R_{q_{t_R}^m}$ – t_R temperaturda maye qalığı ilə xaric olunan istiliyin miqdarı, kC; Q_D – suvarılma ilə aparılan istiliyin miqdarı, kC. Q_D verildikdə biz asanlıqla Q_R -i, yaxud əksini tapa bilərik.

Rektifikasiya kolonunun aşağıda göstərilən suvarılma üsulları vardır; soyuq (yaxud sürətli), isti və dövrü.

Boşqabların sayının hesablanması. Kolonda quraşdırılan boşqabların sayı analitik və ya qrafik üsullarla təyin edilir. Analitik üsul daha dəqiqdir. Lakin hesablamalar daha çox əmək və zaman tələb edir. Müasir dövrdə bu hesablar elektron hesablama maşınları (kompüterlər) ilə həyata keçirilir. Qrafik üsullar dəqiq nəticə almağa imkan verməsə də çox asandır. Qrafik üsullar içərisində Mak-Kabe və Tili üsulları geniş yayılmışdır. Nəzəri boşqabların sayı ayrılan komponentlərin qaynama temperaturları arasındakı fərqdən, rektifikasiya dərəcəsiindən, suvarılmadan, fleqma ədədindən və s. asılıdır. Ayrılan komponentlərin qaynama temperaturları arasında fərq azdırsa, onda nəzəri boşqabların sayı çox olmalıdır. Qarışıqdan ayrılan komponentlərin qaynama temperaturu ilə nəzəri boşqabların sayı arasında aşağıdakı əlaqə vardır:

$$n_{nəz.} = \frac{T_2 + T_1}{K(T_2 - T_1)}$$

burada, T_1 və T_2 – müvafiq olaraq aşağı və yüksək temperaturlarda qaynayan komponentlərin mütləq temperaturları; K – isə əmsaldır.

Boşqabların sayı maksimum olduqda $K=2.5$, optimal olduqda 3, minimal olduqda isə 4 götürülür.

Məhsulların dəqiq ayrılması üçün nəzəri boşqabların sayı çox götürülür. Buna baxmayaraq məhsulları daha dəqiq ayırmaq olmur.

Kolonun diametri. Kolonun diametri və en kəsik sahəsində olan buxarların həcmi aşağıdakı düsturlarla hesablanır.

$$D=1.128 \sqrt{\frac{V_{\text{bux}}}{W_{\text{bux}}}}, \text{ m}$$

$$V_{\text{bux}} = \frac{22.4(t_K + 273) \sum \frac{G_i}{M_i}}{273 \cdot 3600 P_K \cdot 1.033}, \text{ m}^3/\text{san.}$$

burada, t_K – kolondakı temperatur; P_K – təzyiq; G_i – məhsulun miqdarı; M_i – molekul kütləsi.

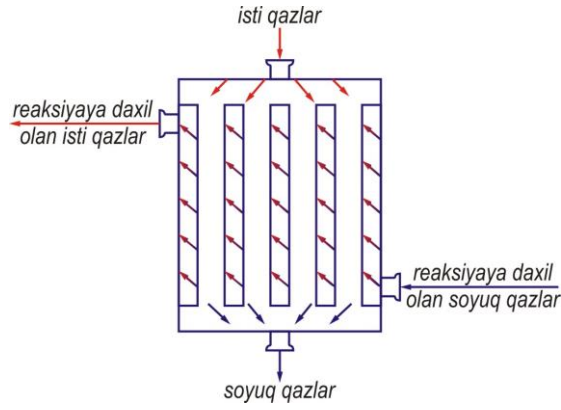
Buxarların xətti sürəti isə Sauders və Braun düsturu ilə hesablanır.

$$W_{\text{bux}} = \frac{0.305}{3600} k \sqrt{\frac{\rho_m - \rho_b}{\rho_{\text{bux}}}}, \text{ m/san.}$$

burada, k – əmsal; ρ_m və ρ_b – müvafiq olaraq maye və buxarların mütləq sıxlığıdır, kg/m^3 .

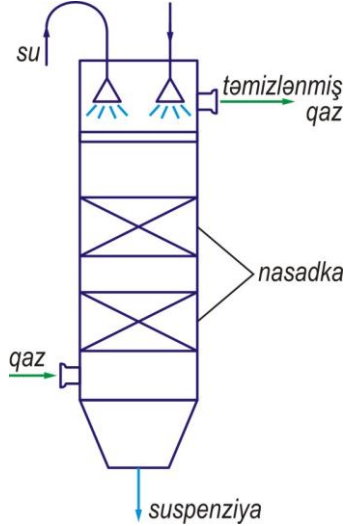
Atmosfer təzyiqində işləyən kolonda boşqablar arasındakı məsafə 0.61 sm olduqda, buxarların xətti sürəti 0.46-0.84 m/san, vakuum kolonunda 2.5-3.5 m/san, təzyiq altında işləyən kolonlarda isə 0.2-0.7 m/san olur.

İstilikdəyişdirici. Kimya zavodlarında enerjiyə qənaət üçün aparatlardan çıxan isti qazların, sıxılmış qazların, mayelərin, bərk maddələrin enerjisindən digər proseslərin aparılmasında istifadə olunur. Belə isti qazlardan reaksiya zonasına daxil olan materialların qabaqcadan qızdırılmasında, yaxud da istehsal üçün lazım olan su buxarının alınmasında istifadə edilir. Bu məqsədlə texnoloji proseslər *istilikdəyişdiricilərlə* təchiz olunur. Şəkil 12-də istilikdəyişdiricinin sxemi verilmişdir.



Şəkil 12. İstilikdəyişdiricinin sxemi

Skrubberlər. Bu aparatlarda çirklənmiş qazların təmizlənməsi həyata keçirilir (şəkil 13). Aparatın aşağı hissəsi suayırıcı rolunu oynayır. Scrubberlərin quraşdırılması ucuz başa gəlsə də, proses üçün təmiz su tələb olunur.



Şəkil 13. Nasadkalı skrubber

Seperatorlar yaxud klassifikatorlar. Maye və buxar fazalarının bir-birindən ayrılması separatorların köməyiylə həyata keçirilir. Bundan başqa pnevmo-, və hidrosiklassifikatorlardan istifadə olunur. Pnevmo-klassifikatorlarda, başqa sözlə hava separatorlarında dənəvər maddələrin ayrılması həyata keçirilir. Hidrosiklassifikatorda qravitasiya və mərkəzdənqaçan qüvvələr hesabına dənəvər hissəciklərin ölçüsünə görə ayrılması baş verir.

Soyuducular – isti mayeləri soyutmaq üçün istifadə olunur. Onların əsasən iki növü tətbiq edilir.

Kondensatorlar – isti buxarların mayeyə kondensləşdirilməsi üçün istifadə olunur.

Mühazirə 4. Kimya sənayesi üçün xammal

Kimya məhsullarının istehsalı üçün ilkin maddə kimi xammaldan, yarımfabrikatlardan, əsas materiallardan, başqa müəssisələrin tullantılarından istifadə olunur.

Sənaye emalına məruz qalmayan təbii məhsullara *xammal*, həmin müəssisədə ilkin olaraq emala məruz qalmış maddələrə *yarımfabrikatlar*, başqa müəssisənin emalından sonra gətirilən ilkin maddələrə *əsas materiallar*, başqa müəssisələrin əlavə məhsullarına isə *tullantılar* deyilir. İnkişaf səviyyəsindən asılı olaraq xammala olan tələb də dəyişir. Yeni xammal növləri əmələ gəlir, müxtəlif müəssisələrin tullantılarından istifadə olunur, başqa sözlə kimya sənayesinin xammal bazası durmadan inkişaf edir.

Azərbaycan Respublikası xammal ehtiyatlarına görə çox zəngindir. Ölkəmizin çox böyük neft, qaz, qızıl, kalium duzları, xörək duzu, natrium sulfat, alunit, asbest, oduncaq, eləcə də dəmir, manqan, alüminium, sink, gümüş və s. metal filizləri ehtiyatları vardır. Bütün bunlar Azərbaycanda kimya sənayesinin çoxşaxəli inkişafına şərait yaradır.

Kimya texnologiyası üçün xammal aşağıdakı qruplara bölünür:

1) Yer qabığından çıxarılan mineral xammal;

a) Yanacaq mədənləri – neft, təbii qaz, torf, daş kömür, şist.

b) Filiz xammalı – təmiz halda alınması mümkün olan metallar saxlayan dağ süxurları.

c) Qeyri-filiz xammalı – təbiətin qeyri-üzvi məhsulları. Bura xörək duzunu, başqa xloridləri, sulfatları, karbonatları, fosfatları, alümosilikatları və s misal göstərmək olar.

2) Bitki və heyvan xammalı: ağac, pambıq, dəri, yun.

3) Su və hava.

Xammal bazasının inkişafı aşağıdakı əsas məsələləri əhatə edir; daha ucuz xammal növünün tapılması və istifadəsi; xammalın kompleks istifadəsi; qida xammalının sintetiklə əvəz olunması.

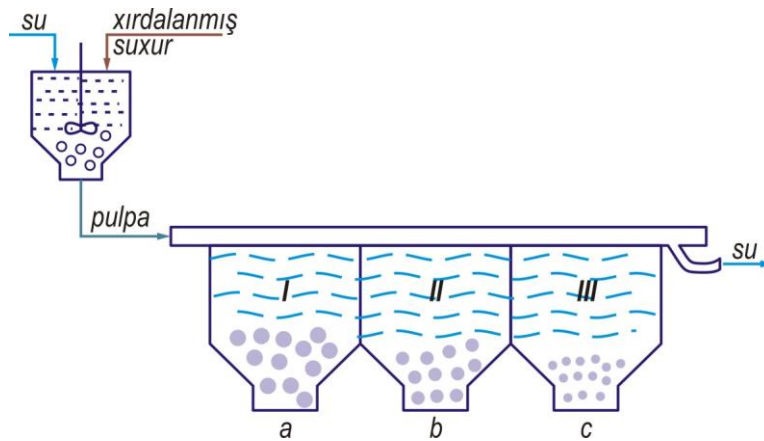
Aqreqat halına görə xammalın bərk, maye, qaz; kimyəvi tərkibinə görə isə üzvi və qeyri-üzvi növləri vardır.

Xammalın zənginləşdirilməsi üsulları. Prosesi intensivləşdirmək, aparatların məhsuldarlığını artırmaq, enerjiyə qənaət və digər səbəblərdən xammalın faydalı hissəsinin zənginləşdirilməsinə daha çox cəhd göstərilir. Bəzən xammal uzaq məsafədən emal zonasına daşınır. Məsələn, apatit (fosfor gübrələri üçün xammal) Kol yarımadasından min kilometrərlə uzaqda yerləşən superfosfat zavodlarına daşınır. Xammalın belə daşınması iqtisadi cəhətdən səmərəli deyildir. Buna görə də apatitin çıxarıldığı yerdə zənginləşdirilməsi daha məqsədəuyğundur. Zaman keçdikcə xammal ehtiyatları tükənir. Bu səbəbdən xammalın zənginləşdirilməsi üçün müxtəlif üsullar işlənib hazırlanır. Zənginləşdirilmə metodları məlum olduqdan sonra kasıb süxurların işlənməsi də həyata keçirilir.

Bərk mineralları zənginləşdirmək üçün aşağıdakı metodlar tətbiq olunur: *ələklənmə (qəlbilləmə)*, *qravitasiya yolu ilə ayrılma*, *elektromaqnit və elektrostatik ayrılma*, *termiki və kimyəvi ayrılma*, *flotasiya*.

Ələkləmək üçün qəlbillərdən istifadə olunur. Ələyin dəliklərinin ölçüsündən asılı olaraq xammaldan bu və ya digər mineralla zəngin olan fraksiyaları ayırmaq mümkün olur. Ələkləmədən o zaman istifadə olunur ki, xammalı iri və xırda hissələrə ayırmaq lazım gəlsin. Qəlbillər adətən titrəyən mexanizmlərə bərkidilir ki, kiçik hissəciklərin ələyin dəliyindən keçməsi rahat olsun.

Qravitasiya ayrılması. Bu üsul ağırlıq qüvvəsinə görə hissəciklərin ayrılmasına əsaslanır. Çox zaman qravitasiya ayrılmasında sudan (yaş zənginləşmə) və havadan, inert qazdan (quru zənginləşmə) istifadə olunur. Şəkil 14-də yaş qravitasiya zənginləşməsinin prinsipial sxemi verilmişdir.



Şəkil 14. Yaş qravitasiya zənginləşməsinin prinsipial sxemi

Xırdalanmış xammal (dağ süxuru) qarışdırıcı ilə təchiz olunmuş çənə doldurularaq su ilə qarışdırılır.

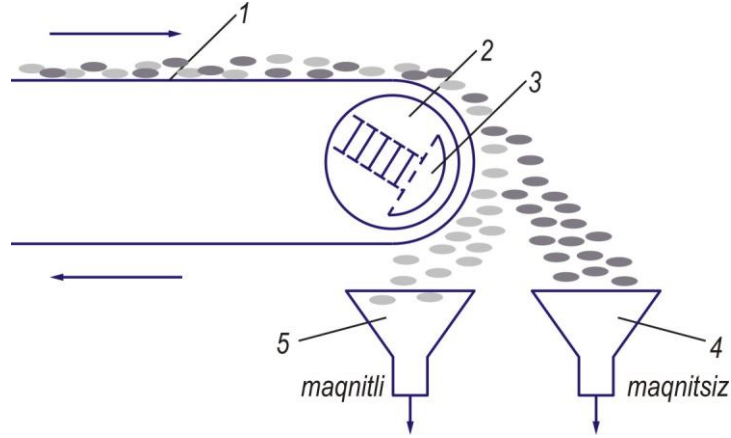
Sonra pulpa halında (suda asılı vəziyyətdə qalmış xırdalanmış material) çökdürülmə kameralarına verilir (I, II, III). Ən ağır fraksiya (iridənəvər) I, orta fraksiya II, yüngül fraksiya (kiçikdənəvər) isə III kameraya toplanır. Ayrılan fraksiyaların sayından asılı olaraq kameraların sayı müxtəlif də ola bilər. Kameralara toplanan fraksiyalar a, b, c dəliklərindən xaric olunur.

Quru qravitasiya zənginləşməsində adətən mərkəzdənqaçma separatorlarından istifadə olunur.

Elektromaqnit ayrılması. Bu metodla maqnit xassəsi daşıyan materialların zənginləşdirilməsində, bəzən də süxurlara təsadüfi düşmüş polad predmetlərdən xırdalayıcı qurğuların sınımasının qarşısını almaq üçün onların təmizlənməsi zamanı istifadə edilir. Şəkil

15-də elektromaqnit separatorunun prinsipial sxemi verilmişdir.

Xırdalanmış material separatorun baraban (2), elektromaqnit (3) ilə təchiz olunmuş daşıyıcı lenti (1) üzərinə yerləşdirilir. Lentin hərəkəti zamanı maqnit xassəsi daşıyan hissəciklər 5 bunkerinə, maqnit xassəsi daşımayanlar isə 4 bunkerinə tökülür.



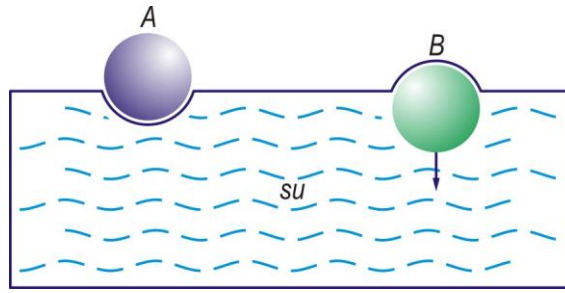
Şəkil 15. Elektromaqnit separatorunun prinsipial sxemi

Elektrostatik ayrılma. Bu üsuldən müxtəlif elektrik keçiriciliyinə malik materialların ayrılmasında istifadə olunur. Ayrılma zamanı elektrostatik separatorun barabanı elektrik cərəyanı ilə mənfi yüklənir. Lent üzərində hərəkət zamanı elektrik xassəsi daşıyan hissəciklər mənfi yüklənir və səthin üzərindən əks tərəfə itələnərək müəyyən məsafədə yerləşən, elektrik xassəsi daşımayanlar isə daha yaxın bunkerə tökülürlər.

Termiki zənginləşmə qarışıqda olan materialların ərimə temperaturlarının müxtəlifliyinə əsaslanmışdır. Məsələn, ərimə temperaturu 119°C olan kükürd, 1000°C əriyən boş kükürd filizi süxurundan bu üsulla maye şəklində ayrılır.

Zənginləşmənin kimyəvi üsulları müxtəlifdir. Bunlara həllolma, kimyəvi reagentlərlə parçalanma, yandırılma və s. aiddir. Ayrıca emal sahələrinə həsr olunmuş başlıqlarda bu metodlar göstərilmişdir.

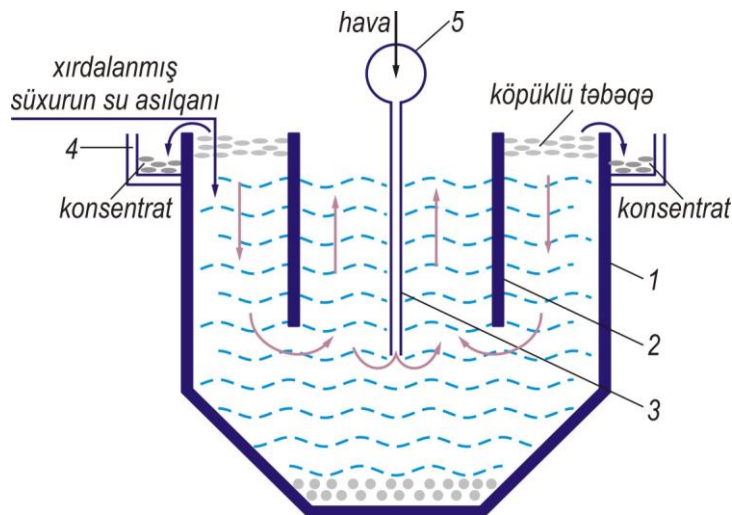
Flotasiya. Bu üsul mineralların islatma qabiliyyətinə əsaslanmışdır. Əgər biz hidrofob (A) və hidrofil (B) hissəcikləri suyun üzərinə yerləşdirsək A hissəciyi islanmadığına görə mayenin səthi gərilmə qüvvəsini üstələyə bilməyərək suyun üzərində qalacaq, B hissəciyi isə islandığından suyun dibinə enəcəkdir (şəkil 16). Beləliklə də hidrofob hissə asanlıqla mayenin üzərindən ayrılabilir.



Şəkil 16. İslanan və islanmayan hissəciklərin ayrılma prinsipi

Flotasiya prosesini müvəffəqiyyətlə aparmaq üçün ayrılmaya məruz qalan mineralların islanma qabiliyyətlərini bir-birindən fərqləndirən şərait yaratmaq lazımdır. Şəkil 17-də pulpanı hava ilə qarışdırən flotasiya maşınının sxemi verilmişdir.

Təknəyəbənzər kamera-rezervuarın içərisində borucuq (3) yerləşən iki ədəd arakəsmə (2) vardır. Kollektorun köməyiylə bu borucuqdan kameraya (1) təzyiqlə hava vurulur. Vurulan hava su suspenziyasını qarışdıraraq hidrofob hissəsini hidrofil hissədən ayırır. Hidrofob hissənin suyun üzərində yaxşı qalmasını təmin etmək məqsədilə oraya müəyyən miqdar köpükəmələgətiricilər əlavə edilir. Köpükəmələgətirici kimi əsasən küknar yağından, daş kömür qatranının bəzi fraksiyalarından və s. istifadə olunur. Hidrofob mineral saxlayan köpük suyun üzərindən novçaya tökülür, qurudulur (köpüyün dağıdılması), süzgəcdən keçirilir, konsentrat adlanan bu hissə emala göndərilir. Hidrofil hissə kameranın dibinə çökür və oradan xaric olunur.



Şəkil 17. Pulpanı hava ilə qarışdırən flotasiya maşınının sxemi

Çox az sayda minerallar suda pis islanılır. Bunlara saf kükürd, qrafit, ozokerit, molibdenit və başqaları aiddir. Əksər minerallar isə suda asanlıqla islanırlar. Bu isə flotasiya zamanı çətinliklər yaradır. Bu çətinliyi aradan qaldırmaq üçün su suspenziyasına islanmanı aşağı salan

xüsusi reagentlər əlavə olunur. Belə reagentlər *yığıcılar*, yaxud *kollektorlar* adlanır.

Yığıcılara olein, naften turşuları, ksantoqenatlar və başqa üzvi maddələri misal göstərmək olar. Bu tip maddələr (yığıcılar) hissəciyin üzərində hidrofob təbəqə yaradaraq onun islanma qabiliyyətini aşağı salır.

Bəzi hallarda üzən mineralların sürətini aşağı salmaq tələb olunur. Bu məqsədlə suspenziyaya *sıxıcılar*, yaxud *depressorlar* əlavə edilir. Depressor kimi qələvilərdən, qələvi metal duzlarından və s. istifadə olunur. Bu maddələrin köməyi ilə mineralların səthinin hidrofiliyi yüksəlir və onların üzmə qabiliyyəti aşağı düşür.

Göstərilənlərdən başqa yığıcıların, depressorların xassələrini azaldan, yaxud çoxaldan reagentlərdən də istifadə olunur (aktivatorlar, requlyatorlar və s.). Beləliklə, bu və ya digər reagenti əlavə etməklə flotasiya prosesini müvəffəqiyyətlə başa çatdırmaq olar. Flotasiya reagentlərinin sərfi adətən 1 tona 100 qram təşkil edir və bu üsul dünyada çox geniş yayılmışdır.

Müxtəlif maddələrin sulu məhlulları isə aşağıdakı kimi zənginləşdirilir; həlledicinin buxarlandırılması, məhlula faydalı komponentin əlavə olunması (doydurulma), çöküntü əmələ gətirməklə məhluldan ayırmaq, buxar halına keçirmək və s.

Qaz qarışıqları isə əsasən aşağıdakı kimi zənginləşdirilir: qazların əvvəlcə maye hala keçirilməsi, sonra isə buxarlandırmaqla (temperatur fərqi görə) onların bir-birindən ayrılması; müəyyən qazların müxtəlif mayelərlə, bərk maddələrlə əvvəl adsorbsiyası, sonra isə desorbsiyası və s. Maye maddələrin və qazların ayrılması metodları sənayedə geniş yayılmışdır.

Kimya sənayesi üçün enerji mənbələri

Kimya sənayesində həyata keçirilən proseslər enerjinin ayrılması, yaxud udulması ilə gedir. Enerji yalnız kimyəvi reaksiyaların aparılması üçün deyil, həm də materialların daşınmasına, xırdalanmasına, ələklənməsinə, qarışdırılmasına, süzülməsinə və s. sərf olunur. Enerji tutumu göstəricisi kimi əldə olunan vahid məhsula sərf olunan enerji başa düşülür. Sənaye praktikasında enerji sərfi kilovatsaat, kilocoul, yaxud hansısa məhsulun vahid kütləsinə (həcminə) sərf olunan yanacağın miqdarı ilə xarakterizə olunur. Məsələn, $kVt \cdot s/t$, kC/kq , t/t , kq/m^3 və s.

Xüsusi qeyd etmək lazımdır ki, kimya sənayesi ən böyük enerji istifadəçisidir və müxtəlif enerji növləri tətbiq olunur.

Elektrik enerjisindən elektrokimyəvi proseslərdə (su məhlullarının və ərintilərin elektrolizi, elektromaqnit və elektrostatik proseslər), bir çox fiziki proseslərdə (xırdalanma, qarışdırılma, ventilyatorların, kompressorların, nasosların işində və s.) istifadə olunur.

Kimya sənayesində istilik enerjisi qurudulmada, buxarlandırılmada, əridilmədə və bir çox fiziki proseslərdə tətbiq edilir.

İşıq enerjisindən fotokimyəvi reaksiyaları aparmaq üçün istifadə olunur. Məsələn, elementlərdən hidrogen xloridin sintezi, üzvi birləşmələrin haloidləşdirilməsi və s.

Atom elektrik stansiyalarının enerjisi də kimya sənayesində geniş tətbiq imkanı tapmışdır. Hazırda atom enerjisinin alınması çətinlik yaratmır. Qeyd etmək lazımdır ki, atom elektrik stansiyalarının gücü artdıqca onun enerjisinin qiyməti tədricən istilik elektrik stansiyalarının enerjisinin qiymətinə yaxın olacaqdır.

Enerji mənbələrinin iki növü vardır – *bərpa olunmayan* və *bərpa olunan*. Birinci qrupa daş kömür, şist, neft, qaz yataqları, nüvə enerjisi (uran, torium), ikinci qrupa isə çay, günəş, külək, yer təkinin enerjisi və bitki yanacaqları aiddir.

Aşağıda müxtəlif yanacaqların energetik qiymətləri verilmişdir.

daş kömür	8 kVt·s/kq
koks	7.32 –"
boz kömür	2.5 –"
torf.....	4.0 –"
koks qazı	4.8 kVt·s/m ³
təbii qaz	10.6 –"

Dünyanın enerji balansında mineral yanacağın kütlə payına 80%-dən çox düşür. Birinci yerdə daş kömür, sonra neft, təbii qaz, torf və s. durur. Bərpa olunan enerji növlərindən bitki (oduncaq) və hidroenerji daha böyük rol oynayır. Oduncaq əsasında etil spirti, vitamin C, A, limon turşusu, skipidar, kanifol və başqa ətirli maddələr istehsal olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, bərk yanacaq ehtiyatları, xüsusən də daş kömür neft ehtiyatlarını əhəmiyyətli dərəcədə üstələyir. Ona görə də daş kömür kimya sənayesi üçün çox vacib və strateji yanacaq mənbəyidir.

Kimya məhsullarının qiymətinin aşağı olma faktorlarından biri də enerjiden səmərəli istifadədir. Enerjiden qənaətlə istifadənin kriteriyası enerjiden istifadə əmsalındır (η_E) və aşağıdakı formula hesablanır:

$$\eta_E = \frac{W_n}{W_{pr}} \cdot 100\%,$$

burada W_n – vahid məhsul istehsalına sərf olunan enerjinin nəzəri miqdarı, W_{pr} – sərf olunan enerjinin praktiki (təcrübi) miqdarı.

Texnoloji proseslərdə istilikdən istifadə dərəcəsi istiliyin faydalı iş əmsalı (η_i) (f.i.ə.) ilə xarakterizə olunur.

$$\eta_i = \frac{Q_T}{Q_{pr}} \cdot 100\%,$$

burada Q_T – kimyəvi prosesi həyata keçirmək üçün tələb olunan istiliyin miqdarı, Q_{pr} – istifadə olunan enerjinin ümumi miqdarı.

Bu kəmiyyət potensialı, yaxud iş qabiliyyətini deyil, yalnız enerjinin miqdarını göstərir. Ona görə də daha dəqiq qiyməti *eksergetik f.i.ə.* verir:

$$\text{eksergetik f.i.ə} = \frac{\text{nəzəri lazım olan enerji}}{\text{faktiki sərf olunan enerji}},$$

burada, eksergiya (yaxud iş qabiliyyəti) ətraf mühit şəraitində, faktik vəziyyətdə entalpiya və entropiya fərqinin funksiyasıdır (0 indeksi ilə).

$$\varepsilon = i - i_0 - T_0 \cdot (S - S_0).$$

Enerjiyə qənaət və eksergetik f.i.ə.-nin artırılması məsələləri texnologiyanın müxtəlif istiqamətlərdə inkişaf etdirilməsində çox mühümdür.

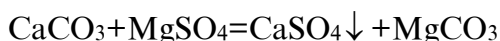
Kimya sənayesində su

Su kimya sənayesində əsas xammal olaraq işləndiyi kimi, həm də universal həlledici, istilikdaşıyıcı və katalizator kimi tətbiq olunur. Sənayedə elə bir sahə yoxdur ki, sudan istifadə olunmasın. Sular iki qrupa bölünür: 1) *təbii sular*, 2) *sənaye suları*.

Təbii sular özü üç qrupa bölünür:

1. Atmosfer suları,
2. Səth suları,
3. Yeraltı sular.

Məişətdə və texnikada istifadə olunan sularda mexaniki qarışıqların, həll olan duzların və mikroorqanizmlərin miqdarı müəyyən olunmuş limitdən çox olmamalıdır. Karbonatlar və oksigen qazı qazanları, boruları korroziyaya uğratdığı üçün buxar qazanlarında istifadə olunan su natrium karbonatdan, eləcə də oksigendən azad olunmalıdır. Bu məqsədlə işlənən suyun hər litrində quru qalıqın miqdarı 0.2-0.3 qramdan çox olmamalıdır. Buxar qazanlarının dibinə yatan ərp qazanının istilikkeçiriciliyini azaldır və boruların normadan çox qızdırılmasını tələb edir. Ərp aşağıdakı reaksiyalar üzrə əmələ gəlir.

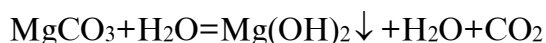


Gips, kalsium və maqneziumun karbonatları, silikatları mexaniki qarışıqlarla birlikdə ərp əmələ gətirir.

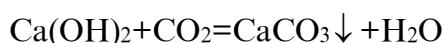
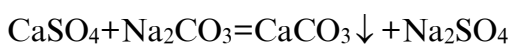
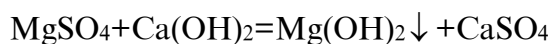
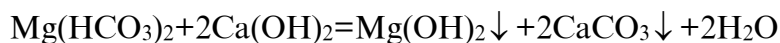
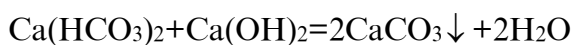
Suyun əsas keyfiyyət göstəricisi onun codluğu, ümumi duzluluğu, şəffaflığı, oksidləşmə qabiliyyətindən ibarətdir. Codluq dedikdə suyun tərkibində olan kalsium və maqnezium ionlarının ona verdiyi xüsusi xassələr toplusu başa düşülür. Codluq suyun 1 litrində olan Ca^{2+} və Mg^{2+} ionlarının mq-ekv miqdarı ilə göstərilir.

Suyun codluğu üç cür olur; *müvəqqəti, daimi və ümumi codluq*.

Müvəqqəti codluq fiziki üsullarla aradan qaldırıla bilən codluqdur. Belə suda kalsium, maqnezium karbonatları olur və suyu qaynatdıqda onlar asanlıqla sudan ayrılır. Bu proses aşağıdakı reaksiyalara əsaslanır:



Daimi codluğa malik olan suda kalsium və maqneziumun xloridləri, sulfatları, nitratları və silikatları olur. Daimi codluq aşağıdakı kimi aradan qaldırılır (əhəng-soda üsulu):

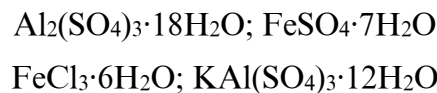


Hazırda suyun codluğu mq-ekv/l-lə ölçülür. Codluğu 1 mq-ekv/l olan suda 20.04 mq/l Ca^{2+} və ya 12.16 mq/l Mg^{2+} ionları vardır.

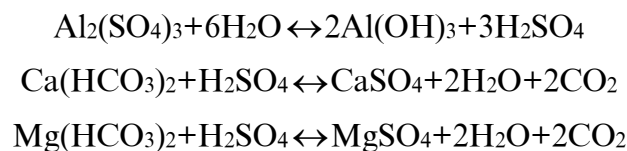
Suyun təmizlənməsi. Suyun sənayedə təmizlənməsində əsas məqsəd onu ərp əmələ gətirən, çöküntü verən, korroziyaya səbəb olan və texnoloji proseslərə mane olan qarışıqlardan azad etməkdir. Əsas təmizləmə üsullarından biri *çökdürmə və kooqulyasiyadır*. Adi çökdürmə üsulu

ilə suyun mexaniki qarışıqlardan təmizlənmə prosesi çox yavaş getdiyindən bu metoddan hazırda istifadə edilmir.

Koaqulyasiya üsulu ilə suyun kolloid və asılı halda olan qarışıqlardan təmizlənməsi geniş yayılmışdır. Qarışıqları çökdürmək üçün onların hissəciklərinin yükləri koaqulyasiyaediciyə və ya elektrolitlərin əks-ışarəli yükləri ilə neytrallaşdırılır. Koaqulyasiyaedici kimi alüminium və dəmir birləşmələri istifadə olunur.



Göstərilən maddələrlə sudakı qarışıqların koaqulyasiya edilməsi həmin duzların (koaqulyantların) suda hidrolizinə əsaslanır. Məsələn, koaqulyant kimi alüminium sulfat əlavə edilərsə hidroliz nəticəsində sulfat turşusu alınır ki, bu da suyun karbonatlı codluğunu aşağıdakı reaksiyalar əsasında aradan qaldırır.



Koaqulyasiya prosesinin tam getməsi müxtəlif faktorlardan asılıdır. Müəyyən edilmişdir ki, koaqulyasiya prosesi 35-40°C-də daha effektivdir. Koqulyant kimi alüminium sulfat götürüldükdə onun sərfi sudakı qarışıqın miqdarından asılı olaraq 30-150 q təşkil edir. Koaqulyasiya metodu ilə su əsasən kobud dispers və kolloid hissəciklərdən azad olur. Üzvi maddələr və silikatlar suda kolloid hissəciklər əmələ gətirdikləri üçün koaqulyantlar vasitəsilə birincilərin 60-80%-i, ikincilərin isə 25-50%-i sudan ayrılır.

Suyun yumşaldılması və duzsuzlaşdırılması. Suda həll olan və ona codluq verən duzların müxtəlif üsullarla aradan qaldırılmasına onun *yumşaldılması* deyilir.

Suda həll olan duzların tam, ya da qismən təmizlənməsinə onun *duzsuzlaşdırılması* deyilir.

Suyun yumşaldılması üç üsulla həyata keçirilir: fiziki, kimyəvi və fiziki-kimyəvi.

Fiziki üsul termiki (qaynatma), distillə və dondurma üsullarından ibarətdir. Bu üsulla yalnız müvəqqəti codluq aradan qalxmış olur.

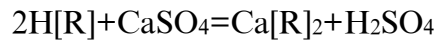
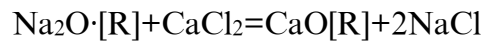
Kimyəvi üsul. Burada iki üsul tətbiq olunur; çökdürmə, kationdəyişmə. Kimyəvi üsulla suyun yumşaldılması Ca və Mg duzlarını suda az həll olan çöküntüyə keçirmə prinsipinə əsaslanır (əhəng-soda üsulu).

Fiziki-kimyəvi üsul. Bu üsulla suyu yumşaltmaqla yanaşı, onu tamamilə duzsuzlaşdırmaq da mümkündür. Fiziki-kimyəvi üsul iki qrupa bölünür; elektrokimyəvi, ionit üsulu.

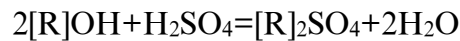
Elektrokimyəvi üsul elektrodializ və elektroosmos prosesinə əsaslanır.

İonit üsulu daha çox yayılmışdır. Bu üsula *iondəyişmə üsulu* da deyilir. İondəyişmə metodu ilə suyun təmizlənməsi prosesini aşağıdakı reaksiyalarla göstərmək olar.

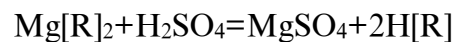
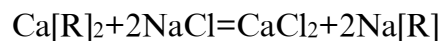
Kationdəyişmə:



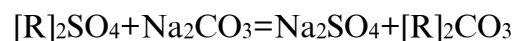
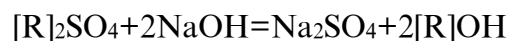
Aniondəyişmə:



R-ionit molekulunun mübadilədə iştirak etməyən hissəsidir. Zaman keçdikcə ionitlərin aktivliyi azalır. Onları bərpa etmək üçün müxtəlif reagentlərdən istifadə olunur. İşlənmiş Na-kationitini bərpa etmək üçün onu xörək duzu məhlulu ilə, işlənmiş H-kationitini isə mineral turşu məhlulu ilə yuyurlar:



İşlənmiş anioniti bərpa etmək üçün o qələvi və ya soda məhlulu ilə yuyulur:



İonit üsulu aparatların sadəliyinə, yığcamlığına, suyun tam duzsuzlaşmasına, qurğuya nəzarət etməyin asanlığına, prosesin ucuz başa gəlməsinə görə əhəng-soda üsulundan üstündür.

Mühazirə 5. Sulfat turşusu istehsalı

Sulfat turşusunun xassələri. Susuz sulfat turşusu (monohidrat) yağa oxşar ağır mayedir. İstənilən nisbətdə suda yaxşı həll olur və istilik ayrılır. Onun 0°C-də sıxlığı 1.85 q/sm³-dir, 296°C-də qaynayır, -10°C-də donur. İstehsal, daşınma, tətbiq üçün qatılıqdan asılı olaraq onun ərimə və qaynama temperaturu xüsusi əhəmiyyət daşıyır. Qış vaxtı sulfat turşusunu təmiz SO₃-ə yaxın, 2SO₃·2H₂O; SO₃·H₂O və SO₃·2H₂O qatılıqlarında istehsal etmək və daşımaq olmaz. Belə ki,

kristalların əmələ gəlməsi nəticəsində borular, nasoslar və s. tutula bilər. Yuxarı qatılıqlı (98.3%-li) sulfat turşusu *azeotrop qarışıq* adlanır və vahid qaynama temperaturuna (336.6°C) malikdir. Sulfat turşusunun buxarları temperatur artdıqca dissosiasiya olunur ($H_2SO_4 \leftrightarrow H_2O + SO_3$). Temperatur 400°C-dən yuxarı olduqda buxarda SO_3 -ün miqdarı üstünlük təşkil edir. Bu temperaturdan yuxarı isə sulfat anhidridinin özü dissosiasiyaya məruz qalır ($2SO_3 \leftrightarrow 2SO_2 + O_2$), 700°C-dən sonra buxarda SO_2 -nin qatılığı üstünlük təşkil edir, 1000°C-dən yüksəkdə isə SO_3 tam dissosiasiyaya uğrayır.

Sulfat turşusu çox aktivdir. Əksər təmiz metallar və onların oksidləri ilə reaksiyaya daxil olur. Qatılığı 75%-dən çox olan sulfat turşusunun daşınması üçün turşuya davamlı polad sisternlərdən istifadə olunur. Qatılığı bundan az olduqda sisternlərin içərisinə qurğuşundan, turşu daha zəif olduqda isə rezindən üz çəkilir. Dəriyə düşdükdə yanıq əmələ gətirir. Ona görə də sulfat turşusu ilə işləyən zaman xüsusi geyimlərdən, əlcəklərdən, qoruyucu eynəklərdən istifadə etmək lazımdır.

Sulfat turşusu istehsalı üçün xammal. Sənayedə sulfat turşusunun istehsalı üçün yeganə xammal kükürd qazıdır. Kükürd qazının alınması üçün xammal saf kükürd, pirit (FeS_2), mis kolçedanı ($FeCuS$), mis parıltısı (Cu_2S), sink-, qurğuşun-, kobalt-, nikel sulfidlər (ZnS , PbS , CoS , NiS), gips ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$), kalsium-, natrium-, maqnezium sulfatlar ($CaSO_4$, Na_2SO_4 , $MgSO_4$), alunitlər ($Na_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot xH_2O$ yaxud $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$) və s. hesab olunur.

Kükürd qazı kəskin iyli rəngsiz qazdır və yuxarıda göstərilən birləşmələrin müxtəlif tipli sobalarda yandırılmasından alınır.

Mexaniki rəfli sobalar istənilən səpilə bilən kükürd xammalının yandırılması üçün universal hesab edilir. Bu tipli sobalarda flotasiya və adi kolçedan, əlvan metalların kükürdlü filizləri və s. yandırılır. Kolçedanın yandırılması zamanı alınan qazın tərkibində 9% SO_2 , 9% O_2 , 82% isə N_2 olur. Yanığın tərkibində təxminən 2%-ə qədər kükürd qalmış olur. Sobanın iş intensivliyi onun $1m^3$ həcminə sutkada 185 kq yanmış kolçedan təşkil edir. Rəfli sobalarda yanma

zamanı flotasiya kolçedanının hissələri bişərək bir-birinə yapışır. Ona görə də sobada temperaturun 850-900°C-dən yuxarı olması arzu olunmazdır. Mexaniki rəfli sobaların digər çatışmayan cəhətləri onun iş intensivliyinin az, istismar xərclərinin çox olması və yanıqda kükürdün çox miqdarda qalmasıdır. Bu səbəblərdən istehsalatda başqa sobaların tətbiqi daha səmərəlidir.

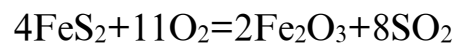
Toz halında yandırma sobaları quru flotasiya kolçedanının yandırılmasında istifadə olunur. Rəfli sobalardan fərqli olaraq kolçedan tozları bu sobada hər tərəfdən hava ilə əhatə olunur. Ona görə də yanma intensiv gedir və hissəciklərin yapışması baş vermir. Sobada temperatur adətən 1100°C-yə çatır. Yanma nəticəsində tərkibində 13% SO₂ olan qaz qarışığı alınır, yanıqda isə 1-1.5%-ə qədər S qalır. Sobanın iş intensivliyi 700-1000 kq/m³·sutka təşkil edir. Yanma nəticəsində alınmış qazların temperaturu 1000°C olduğundan ondan qazan-utilizatorlarda buxarın alınması üçün istifadə edilir.

Bu sobaların çatışmayan cəhəti ondan ibarətdir ki, kolçedanda nəm az olmalı və kükürdün miqdarı çox olmalıdır. Kolçedanın tərkibi dəyişdikdə əmələ gələn qazların tərkibi də kəskin dəyişir. Nəmin çox olması nəticəsində forsunkanın gözü tutulur və sobanın iş qabiliyyəti pozulur. Mexaniki sobalarla müqayisədə (10 q/sm³) qazların tozla çirklənməsi 100q/sm³ təşkil edir.

Qaynar lay sobalarında flotasiya və sadə kolçedan, eləcə də digər kükürlü süxurlar yandırılır. Mexaniki rəfli sobalardan fərqli olaraq burada müxtəlif ölçüyə malik hissəcikləri yandırmaq olmur. Belə ki, müəyyən sürətlə verilən hava axınında hissəciklərin havada qalma müddəti bir-birinə proporsional olmalıdır. Adi kolçedanın hissəciklərinin ölçüsü, flotasiya kolçedanı ilə müqayisədə böyükdür. Bu sobaların iş intensivliyi çoxdur və 1000-1800 kq/m³·sutka təşkil edir. Yanmadan alınan qazların tərkibində SO₂-nin miqdarı 15%-ə, yanıqda kükürdün miqdarı isə 0.5%-ə qədər olur. Bu səbəblərdən hazırda piritin yandırılması qaynar laylı sobalarda (bax şəkil 10) həyata keçirilir. Qeyd olunduğu kimi qaynar layda yandıran sobaların məhsuldarlığı mexaniki rəfli sobalardan 10 dəfə, toz halında yandıran sobalardan isə 2 dəfə böyükdür. Qaynar layda yandıran sobalarda 1 ton piritin yanmasından 1 ton su buxarı almaq olur. Sobada temperatur daim 800°C saxlanılır. Sobanın üstün cəhətləri

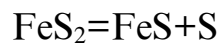
məhsuldarlığın, intensivliyinin, soba qazında SO₂-nin miqdarının çox olması, çatışmayan cəhəti alınan qazın tozla çirkli olması, piritin xırdalanmasına əlavə iş, qurğunun tələb olunması və çox enerji sərfidir. Piritin yandırılması zamanı 70% Fe₂O₃ alınır ki, bu da çuqun istehsalında istifadə edilir.

Pirit yandırıldıqda aşağıdakı reaksiyalar üzrə kükürd qazı alınır.

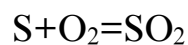


Proses zamanı bir sıra ardıcıl və paralel reaksiyalar da baş verir.

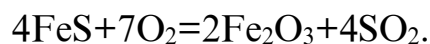
a) pirit dissosiasiya edir:



b) alınan kükürd yanır:

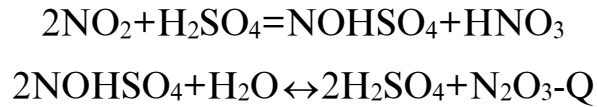


c) dəmir-2-sulfid oksidləşir:

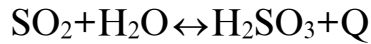


Sulfat turşusunun alınması. Hələ XIII əsrdə sulfat turşusu az miqdarda dəmir kuporosunun (FeSO₄) parçalanmasından alınır. Hazırda isə sulfat turşusu iki üsulla alınır; 200 ildən artıq elmə məlum olan nitroz üsulu və XIX əsrin sonlarında işlənilən hazırlanan kontakt üsulu.

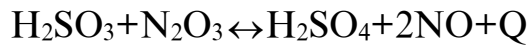
Nitroz üsulu ilə sulfat turşusunun alınması. Katalizator və oksidləşdirici kimi azot oksidlərindən istifadə olunur. Kükürd-4-oksidin oksidləşməsi maye fazada və nasadkalı qüllələrdə həyata keçirilir. Qüllədə bir sıra absorbsiya, desorbsiya prosesləri gedir. Birinci iki-üç qüllədə nitroz qazları sulfat turşusu ilə suvarılır və nəticədə nitrozil sulfat (NOHSO₄) əmələ gəlir. Yüksək temperaturda isə onun hidrolizi baş verir. Baş verən əsas reaksiyalar aşağıdakı tənliklərlə ifadə olunur.



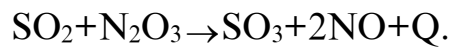
Kükürd xammalının yanmasından alınan SO_2 su ilə reaksiyaya daxil olub sulfid turşusu əmələ gətirir.



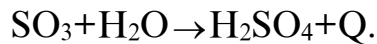
Alınan turşu maye fazada azot oksidləri ilə qarşılıqlı təsirdə olur.



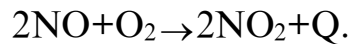
Kükürd-4-oksidi bir qismi qaz fazada da oksidləşir.



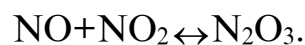
Sulfat anhidridi də su ilə qarşılıqlı təsirdə olub sulfat turşusu əmələ gətirir.



Azot-2-oksidi (NO) qaz fazada azot-4-oksidi (NO_2) qədər oksidləşir.



Azot oksidlərinin qarşılıqlı təsirindən isə N_2O_3 alınır.



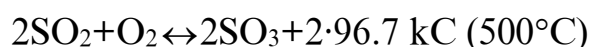
Nitroz üsulu ilə 75-77%-li və çirklənmiş duru sulfat turşusu əmələ gəlir ki, bu da mineral gübrələrin istehsalında istifadə olunur.

Kontakt üsulu ilə sulfat turşusunun istehsalı. Qeyd olunduğu kimi XIX əsrin axırlarından başlayaraq sulfat turşusu kontakt üsulu ilə sintez olunur. Bu üsul nitroz ilə müqayisədə bir çox üstünlüklərə malikdir və ona görə də daha geniş yayılmışdır. Dünyada istehsal olunan sulfat turşusunun 70%-i bu üsulla alınır. Kontakt üsulu ilə sulfat turşusunun istehsalı üç mərhələdən ibarətdir:

- 1) Kükürd qazının qarışıqlardan təmizlənməsi,
- 2) Kükürd qazının sulfat anhidridinə oksidləşməsi,
- 3) Alınmış anhidridin sulfat turşusu ilə absorpsiyası.

Ən əsas mərhələ SO₂-nin SO₃-ə kontakt oksidləşməsidir ki, bütün üsulun adı da buradan götürülmüşdür. Kontakt oksidləşməsi çox geniş öyrənilmiş prosesdir.

Kükürd-4-oksidin kontakt oksidləşməsi heterogen oksidləşdirici ekzotermik kataliz üçün tipik misal olaraq göstərilə bilər. Keçmiş SSRİ-də SO₂-nin SO₃-ə oksidləşməsi və katalizatorların hazırlanması Q.K.Boreskov tərəfindən geniş tədqiq edilmişdir. Dönər reaksiyanın tənliyi aşağıdakı kimidir.



Le-Şatelye prinsipinə görə temperaturun azalması, təzyiqin artması reaksiyanı sağa yönəldəcəkdir. Bu şəraitdə uyğun olaran tarazlıq çevrilmə dərəcəsi də artacaqdır.

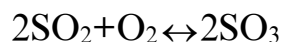
$$X_p = \frac{G^*}{G_{\max}} = \frac{p_{\text{SO}_3}^*}{p_{\text{SO}_2}^* + p_{\text{SO}_3}^*},$$

burada, G* – tarazlıq halına uyğun SO₃-ün miqdarı, G_{max} – tam çevrilmə zamanı alınacaq SO₃-ün maksimal miqdarı, p_{SO₂}* və p_{SO₃}* SO₂ və SO₃ üçün tarazlıq parsial təzyiqləri.

Kontakt üsulu ilə sulfat turşusunun alınması aşağıdakı kimi həyata keçirilir.

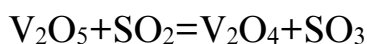
Əvvəlcə soba qazı 300-400°C-də elektrik süzgəclərində təmizlənir. Sonra yuyucu qüllədə 30%-li sulfat turşusu ilə 40°C-də yuyulur. Soyudulmuş soba qazı As və Se birləşmələrindən qismən təmizlənmiş olur. Sonra daha iki süzgəc

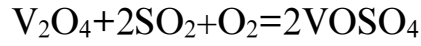
qurğusundan keçirilən soba qazı qarışıqlardan tam təmizlənir. Soba qazı 97-98%-li sulfat turşusu ilə suvarılan qüllədə nəmdən azad olunur. Beləliklə, alınmış təmiz və quru soba qazı içərisindəki SO₂-nin SO₃-ə oksidləşməsi üçün kontakt aparatına verilir.



Bu prosesdə katalizator kimi platin, yaxud V₂O₅, eləcə də Fe₂O₃ istifadə oluna bilər. Piritin yanmasından Fe₂O₃ tullantı kimi alındığından ucuz başa gəlir. Lakin çox yüksək temperaturlarda (630-635°C) katalitik aktivliyə malikdir ki, bu da izafi enerji deməkdir. Platin katalizatoru aşağı temperaturlarda (425°C) katalitik aktivlik göstərir, SO₂-nin 98%-i SO₃-ə oksidləşir. Qeyd etmək lazımdır ki, platin istifadə olunduqda soba qazının daha çox təmizlənməsi tələb olunur. Bundan başqa platindən istifadə baha başa gəlir.

Hazırda ən çox istifadə olunan katalizator V₂O₅-dir. Onun aktivləşmə temperaturu 400-600°-dir və SO₂-nin 90%-i SO₃-ə çevrilir. Qələvi metal oksidləri (adətən K₂O) əlavə etməklə bu katalizatorun aktivliyini artırmaq və kontakt dərəcəsini 98%-ə çatdırmaq olar. Daşıyıcı kimi məsaməli alümosilikatlar götürülür, üzərinə orta hesabla 7% V₂O₅ hopdurulur. İndi sulfat turşusu istehsalında V₂O₅·K₂O·SiO₂ tərkibli katalizatorlardan geniş istifadə olunur. Temperaturu 600°C-dən yuxarı qaldırdıqda katalizatorun aktivliyi aşağı düşür. Buna səbəb göstərilən temperaturlarda katalizatorun aktiv komponentlərinin qızaraq bir-birinə yapışmasıdır. Temperaturun 400°C-dən aşağı qiymətlərində V⁵⁺-un V⁴⁺-a çevrilmə səbəbindən də katalizatorun aktivliyi aşağı düşür. Qatılaşdırılmış qaz qarışığını (SO₂ və O₂) oksidləşdirdikdə temperatur 500°C, adi qaz qarışığını (7% SO₂, 11% O₂) oksidləşdirdikdə isə 440°C götürülür. V₂O₅ katalizatoru iştirakında SO₂-nin SO₃-ə oksidləşməsinin prinsipial sxemi aşağıdakı kimidir.





Aralıq birləşmə olan VOSO_4 temperaturun təsiri ilə parçalanır.

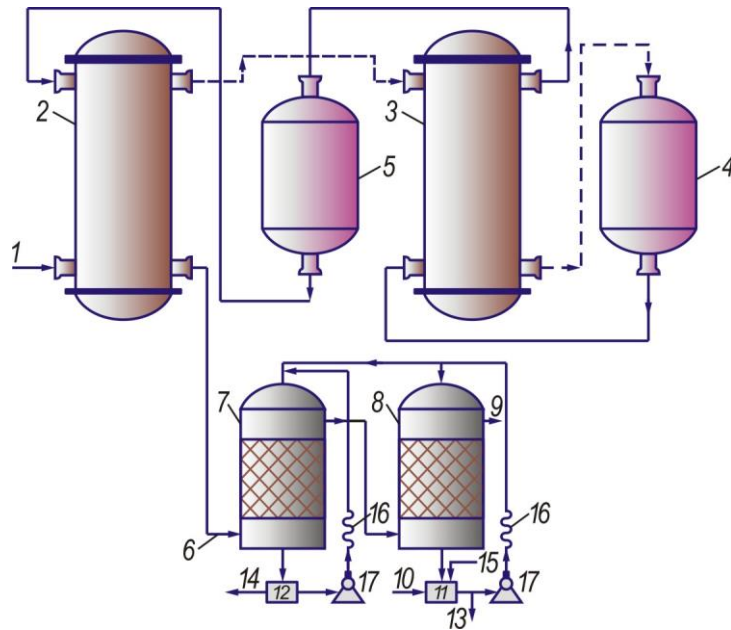


Alınmış sulfat anhidridinin udulması absorbsiya qüllələrində aparılır. Kontakt üsulu ilə sulfat turşusu istehsal edən qurğunun sxemi aşağıda verilmişdir (şəkil 18).

Bu qurğu iki hissədən ibarətdir:

- 1) Kükürd-4-oksidi kükürd-6-oksidə çevirən qurğu;
- 2) Kükürd-6-oksidi absorbsiya edən absorbsiya qurğusu.

Qeyd olunduğu kimi soba qazı prosesə verilməzdən əvvəl tozlardan, arsen, selen və nəmdən təmizlənir. Sonra $50-60^\circ\text{C}$ -yə qədər qızdırılan soba qazı birinci istilikdəyişdiriciyə (2) daxil olur. Prosesdən alınan SO_3 -ün istiliyi hesabına istilikdəyişdiricidəki borular arasından keçəndə $270-300^\circ\text{C}$ -yə qədər qızır, sonra temperaturun daha da artırılması üçün ikinci istilikdəyişdiriciyə (3) daxil olur.



Şəkil 18. Kontakt üsulu ilə sulfat turşusu istehsal edən qurğunun sxemi; 1-soba qazı, 2,3-birinci və ikinci istilikdəyişdirici aparatlar, 4,5-birinci və ikinci kontakt aparatları, 6-kükürd-6-oksid, 7-oleum absorberi, 8-monohidrat absorberi, 9-

tullantı qazlar, 10-işlənmiş turşu, 11-monohidrat yığıcısı, 12-oleum yığıcısı, 13-monohidrat sulfat turşusu, 14-oleum, 15-su, 16-soyuducular, 17-mərkəzdənqaçma nasoslari

Bu qurğuda soba qazı SO_2+SO_3 qaz qarışığının istiliyi hesabına 450°C -yə qədər qızır. Bu temperaturda birinci kontakt aparatına (4) daxil olan soba qazı vanadium katalizatoru ilə görüşür. Prosesdə soba qazının tərkibində olan kükürd qazının 70-75%-i kükürd-6-oksida çevrilir. Birinci kontakt aparatında ekzotermik reaksiya hesabına temperatur $580-600^\circ\text{C}$ -yə qədər yüksəlir. Qaz qarışığı öz istiliyini soba qazına vermək üçün ikinci istilikdəyişdiriciyə (3) qaytarılır. Orada qaz $430-440^\circ\text{C}$ -yə qədər soyuyur. Oksidləşməyən kükürd qazını oksidləşdirmək məqsədilə qaz qarışığı ikinci kontakt aparatına (5) daxil olur. Rəfdə olan katalizatorla görüşür və beləliklə soba qazında olan kükürd qazının 99%-dən çoxu kükürd-6-oksida çevrilir. İkinci kontakt aparatında (5) $450-470^\circ\text{C}$ -yə qızan reaksiya məhsulu birinci istilikdəyişdiricini (2) keçməklə kontakt qurğusuna daxil olan soba qazını qızdırır, özü isə 200°C -yə qədər soyuyur. Bu temperaturda o, absorbsiya qurğusuna daxil olur. Temperaturun yüksək olması absorbsiya prosesinə mənfi təsir etdiyi üçün reaksiya məhsulunu mütləq $30-40^\circ\text{C}$ -yə qədər soyutmaq lazımdır. Kükürd-6-oxid absorbsiya qüllələrinə yalnız bundan sonra verilir. Absorbsiya üçün qatı sulfat turşusu ilə sulfat anhidridinin azeotrop qarışığından istifadə edilir. Çox hallarda sulfat anhidridi əvəzinə 1.7%-ə qədər su götürülür.

İçərisində 7-8% sulfat anhidridi olan qaz (6) əvvəlcə oleum absorberinə (7) verilir və burada yuxarıdan səpələnən sulfat turşusu ilə absorbsiya olunur. Əks axın prinsipindən istifadə edildiyi üçün absorberə verilən sulfat anhidridinin əsas hissəsi turşuya çevrilir. Absorbsiya olunmayan kükürd-6-oxid monohidrat absorberində (8) turşuya çevrilir. Absorbsiya olunmayan və sulfat anhidridindən azad olan qazlar tullantı kimi atmosfərə ötürülür (9). Absorberi suvarmaq üçün qatılığı 94-95% olan işlənmiş sulfat turşusundan (10) istifadə edilir. Bu məqsədlə absorberdən (8) ayrılan turşu, işlənmiş turşu (10) və su (15) monohidrat

yığıcısında (11) toplanır. Məhsulun bir qismi hazır monohidrat sulfat turşusu kimi (13) istehsalata göndərilir, digər hissəsi isə mərkəzdənqaçma nasosu (17) vasitəsilə soyuducunu (16) keçir və absorberləri (7,8) suvarmaq üçün istifadə olunur. Oleum absorberində alınan qatı turşunun da bir qismi (14) hazır məhsul kimi işlənir, digər qismi isə oleum yığıcısından (12) nasos (17) vasitəsilə götürülərək yuxarıdan oleum absorberini (7) suvarır. Absorbsiya prosesini tam aparmaq üçün absorberlərə verilən turşular soyuducularda (16) 40-45°C-yə qədər soyuyur. Oleum absorberində onun qatılığı getdikcə artdığından ona müəyyən qədər monohidrat əlavə olunur. Sistemə daxil olan kükürd-6-oksidin 80%-i oleum absorberinə, qalanı isə monohidrat absorberində udulur. Absorbsiya prosesi monohidrat absorberində daha sürətli gedir. İstehsalat şəraitində kükürd-6-oksidin ümumi absorbsiyası təxminən 99%-ə yaxın olur. Poladdan hazırlanmış silindr formalı bu absorberlər içəri tərəfdən turşuyadavamlı kərpiclə hörülür və toxunma səthinin artırılması üçün saxsı halqalarla doldurulur.

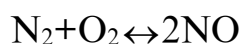
Mühazirə 6. Ammonyak istehsalı

Atmosfer azotunun təsbit edilmə metodları. Azot insan orqanizmində və canlı təbiətdə mühüm əhəmiyyətə malik elementlərdən biridir. Bu element bir çox biokimyəvi proseslərdə iştirak edir və zülalların tərkibinə daxil olur. Lakin zülalların sintezində sərbəst azot deyil, onun kimyəvi birləşməsi olan ammonyak iştirak edir. Eləcə də ammonyakdan nitrat turşusu və azot gübrələri istehsal edilir. Azot birləşmələri bir sıra boyaların, plastik kütlələrin (məsələn, aminoplastlar), kimyəvi liflərin, dərman vasitələrinin və digər xalq təsərrüfat əhəmiyyətli maddələrin alınmasında istifadə edilir. Bir çox partlayıcı və yanıcı maddələrin istehsalında da azot birləşmələri tətbiq olunur.

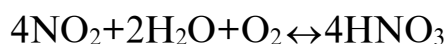
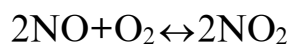
Yer kürəsində azota kimyəvi birləşmələrin tərkibində çox az rast gəlinir. Çilidə, sonralar isə Cənubi Afrikada azot birləşmələrindən natrium nitratı rast gəlinmişdir. Azotun kimyəvi birləşməsi olan ammonium sulfat koks qazının emalı zamanı əmələ gəlir. Azotdan kimyəvi birləşmələrin istehsalına XX əsrin əvvəllərində başlanmışdır və üç üsul məlumdur; qövs, sianamid və ammonyak.

Qövs üsulunun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, yüksək temperaturda (3000-

3500°C, elektrik cərəyanı iştirakında) azot oksigenlə qarşılıqlı təsirdə olub azot-2-oksidi əmələ gətirir.

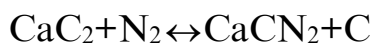


Alınmış azot oksidi asanlıqla azot-4-oksidiə oksidləşir və su ilə qarşılıqlı təsirdə olub nitrat turşusuna çevrilir.

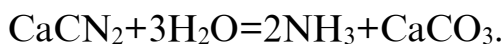


Bu metod azot oksidinin çıxımının az olması, elektrik qövsünün alınmasına çox enerji tələb edildiyindən geniş tətbiq tapmamışdır. Son zamanlar yüksək temperaturun alınması plazma proseslərinin köməyi ilə həyata keçirilir.

Sianamid üsulunun mahiyyəti narın xırdalanmış kalsium karbidin 1000°C-də sərbəst azotla qarşılıqlı təsirinə əsaslanır.

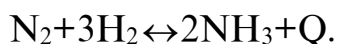


Sianamiddən gübrə kimi istifadə edilməklə yanaşı, bir çox üzvi maddələrin alınmasında istifadə edilir, onun hidrolizindən isə ammonyak alınır.



Hazırda bu metodun sənaye əhəmiyyəti demək olar ki, yoxdur.

Bu metodların içərisində iqtisadi cəhətdən ən əhəmiyyətli *ammonyak üsuludur*. Ammonyak istehsal edən ilk zavod 1913-cü ildə Almaniya da inşa edilmişdir. Ammonyakın sintezi aşağıdakı reaksiya üzrə baş verir.

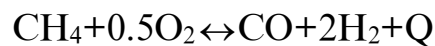
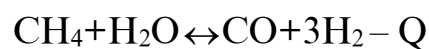


Ammonyak istehsalında lazım olan azot atmosferdən, hidrogen isə metan və onun homoloqlarından alınır.

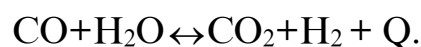
Atmosfer havasından azotun alınması. Məlum olduğu kimi atmosfer havasının tərkibi aşağıdakı qazlardan ibarətdir; 78.03% – N₂, 20.95% – O₂, 0.94% – Ar. Az miqdarda CO₂, H₂, Ne, He, Kr, Xe qazlarına da rast gəlinir. Bu qaz qarışıqlarının bir-birindən ayrılmasının ən geniş yayılmış metodu maye havanın rektifikasiyasıdır. Prosesin ən çətin mərhələsi havanın mayeləşdirilməsidir. Buna yüksək təzyiq altında havanın sıxılması ilə nail olunur.

Ammonyakın sintezi üçün hidrogen istehsalı. Sənayedə əsasən dörd üsulla hidrogen istehsal edilir; metanın və onun homoloqlarının konversiyası, karbon oksidinin konversiyası, koks qazının ayrılması və natrium xlor məhlulunun elektrolizi.

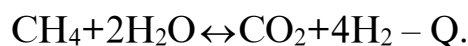
Metanın konversiyasından hidrogenin alınması. Metanın su buxarı və oksigenlə qarşılıqlı təsiri aşağıdakı reaksiyalar üzrə baş verir.



Metanın homoloqlarının reaksiyaları da analogi olaraq baş verir. Prosesin davamı olaraq dəm qazının su buxarı ilə konversiyası həyata keçirilir.



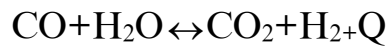
Konversiyanın ümumi tənliyini aşağıdakı kimi ifadə etmək olar.



Metanın konversiyası atmosfer təzyiqində, yüksək temperaturda, yaxud da yüksək təzyiqdə katalizator iştirakında, aşağı temperaturda aparılır.

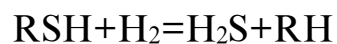
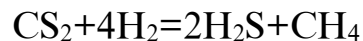
Karbon oksidin konversiyasından hidrogenin alınması. Metanın konversiyasından alınmış dəm qazı 500°C-də, promotor kimi alüminium-, kalium-, kalsium oksid qatılmış dəmir-xrom katalizatoru iştirakında su buxarı ilə

qarşılıqlı təsirə məruz qalır. Son zamanlar sink-xrom-mis katalizatorlarından da istifadə edilir ki, bu da prosesi 200-300°C-də aparmağa imkan verir.

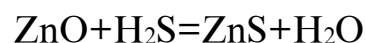
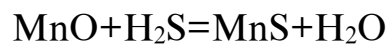
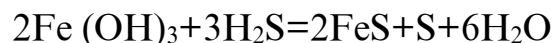


Qaz qarışığının təmizlənməsi. Həm konversiya prosesində, həm də ammoniyakın sintezi prosesində istifadə edilən katalizatorlar qarışıqda olan kükürlü birləşmələrə (məsələn, RSH, CS₂, H₂S), oksigen və oksigenli birləşmələrə (məsələn, CO₂, CO) qarşı həssasdır. Bu səbəblərdən ammoniyakın istehsalı üçün nəzərdə tutulan qaz qarışığı göstərilən birləşmələrdən təmizlənməlidir. Kükürlü və oksigenli birləşmələrdən təmizlənmə iki üsulla həyata keçirilir; quru və yaş.

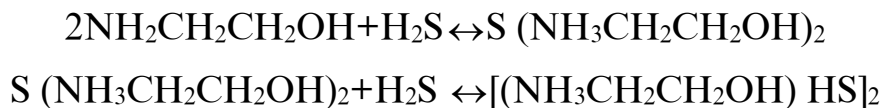
Quru üsulla kükürlü birləşmələrin təmizlənməsi bərk adsorbentlər (ZnO, Fe (OH)₃, Mn (OH)₂, MnO) üzərində, 300-500°C-də aparılır. Prosesdən əvvəl kükürlü birləşmələr kobalt-molibden katalizatoru iştirakında, 350-450°C-də hidrogenləşdirilməklə hidrogen sulfidə çevrilir.



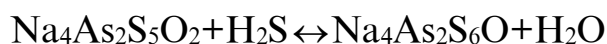
Daha sonra bərk sorbentlər üzərində adsorbsiya prosesi həyata keçirilir.



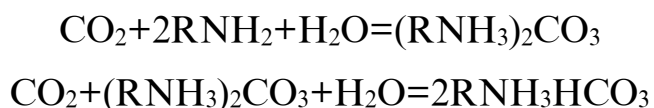
Yaş üsulla kükürlü birləşmələrin təmizlənməsində mono- və dietanolamin qarışığının su məhlullarından, arsen-soda məhlulundan (maye üzərində absorbsiya) istifadə olunur.



Bu reaksiyalar 20-40°C-də soldan sağa, 100°C-də isə əks istiqamətdə gedir. Arsen-soda metodunda da hidrogen sulfid məhlul tərəfindən udulur.



Mono- və dietanolamin məhlullarından karbon qazının udulmasında da istifadə olunur. Proses 40-45°C-də həyata keçirilir. Alınmış karbonat və bikarbonatlar 120°C-yə qızdırıldıqda karbon qazı ayrılmaqla parçalanır.



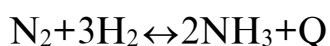
burada R=HOCH₂CH₂–.

Karbon qazının digər təmizlənmə üsulu 110-120°C-də potaş məhlulu ilə udulmasıdır.



Sənayedə qaz qarışığının dəm qazından (CO) təmizlənməsi aşağıdakı metodlarla həyata keçirilir; mis-ammonyak məhlulu ilə udulma, qaz qarışığının maye azotla yuyulması və katalitik hidrogenləşmə.

Ammonyakın alınması. Məlum olduğu kimi ammonyakın sintezi dönən prosesdir, həcm azalması və istilik ayrılması ilə gedir.



Reaksiyanı sağa yönəltmək üçün temperaturu azaltmaq, təzyiqi isə artırmaq

lazımdır. Təzyiqdən və temperaturdan asılı olaraq ammonyakın çıxımı dəyişir. Məsələn, 200°C-də, $3 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$ təzyiqdə çıxım 89.94% olduğu halda, həmin temperaturda, $1 \cdot 10^8 \text{ N/m}^2$ təzyiqdə çıxım 98.29% olur. Temperatur 700°C, təzyiq $3 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$ olduqda isə çıxım 7.28%-ə qədər azalır. Göründüyü kimi ammonyakın çıxımını artırmaq üçün yüksək təzyiq, aşağı temperatur lazımdır. Ammonyakın sintezi üçün müxtəlif katalizatorlardan istifadə oluna bilər. Məsələn, dəmir, platin, osmium, manqan, volfram, uran, rodium, renium və s. Daha yüksək aktivliyi dəmir, osmium, renium və uran göstərmişdir. Hazırda sənayedə Al_2O_3 , K_2O , CaO promotorları saxlayan dəmir katalizatorundan istifadə olunur. Prosesin aparılması üçün optimal temperatur 400-500°C götürülür. Kükürlü və oksigenli birləşmələr katalizatoru zəhərlədiyindən onların qaz qarışığından təmizlənməsi tələb olunur.

Sintez prosesi bir neçə mərhələdən ibarətdir:

- 1) Azot və hidrogenin katalizator dənələri səthinə və daxilinə diffuziyası.
- 2) Qazların katalizator üzərində aktiv (kimyəvi) adsorbsiyası.
- 3) Katalizator üzərində qaz qarışığının reaksiyası.
- 4) Ammonyakın desorbsiyası və qaz fazasına diffuziyası.

Əsas mərhələ ikinci hesab olunur və ammonyakın çıxımı bir çox faktorlardan (temperatur, təzyiq, qazın katalizatorla görüşmə müddəti, qaz qarışığının tərkibi, katalizatorun aktivliyi, aparatın konstruksiyası) asılıdır. Aktivləşmiş dəmir katalizatoru götürdükdə reaksiyanın sürəti M.İ. Tyomkin formulu ilə hesablanır.

$$v = \frac{dp_{\text{NH}_3}}{d\sigma} = k_1 p_{\text{N}_2} \frac{p_{\text{H}_2}^{1.5}}{p_{\text{NH}_3}} - k_2 \frac{p_{\text{NH}_3}}{p_{\text{H}_2}^{1.5}},$$

burada k_1 – ammonyakın sintezinin sürət sabiti, k_2 – ammonyakın parçalanmasının sürət sabiti, p -parsial təzyiqlərdir. Sürət sabitlərinin nisbəti (k_1/k_2) tarazlıq sabiti K -nı müəyyən edir.

$$K_{\text{tar.}} = \frac{k_1}{k_2}.$$

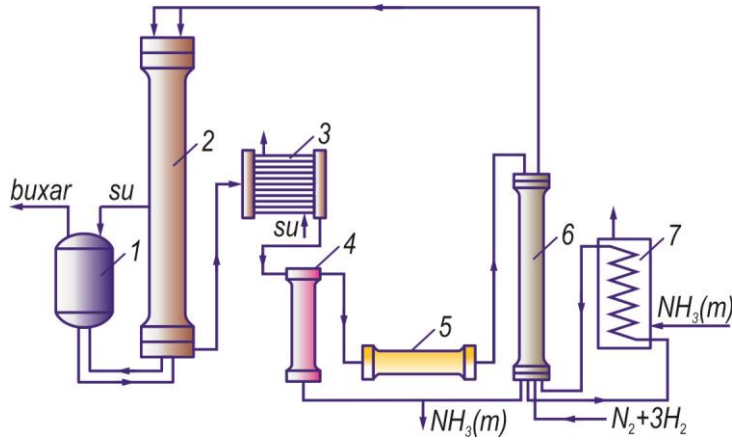
Tətbiq olunan təzyiqdən asılı olaraq ammonyakın sintezi üç şəraitdə həyata keçirilir;

$1 \cdot 10^7 - 1,5 \cdot 10^7 \text{ N/m}^2$ – aşağı təzyiq,

$25 \cdot 10^6 - 60 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ – orta təzyiq,

$60 \cdot 10^6 - 100 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ – yüksək təzyiq.

Orta təzyiqdə işləyən proseslər daha geniş tətbiq olunur. Şəkil 19-da $30 \cdot 10^6 - 32 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ orta təzyiqdə işləyən qurğunun sxemi göstərilmişdir.



Şəkil 19. Orta təzyiqdə ammonyak sintez edən qurğunun sxemi; 1-buxar qazanı, 2-sintez kolonu, 3-su soyuducusu, 4-separator, 5-kompressor, 6-kondensləşmə kolonu, 7-buxarlandırıcı

Sintez üçün hazır olan azot-hidrogen qarışığı sintez kolonuna (2) yuxarıdan daxil olur. Burada katalizatorla görüşərək qismən (14-20%) ammonyakın əmələ gəlməsi baş verir. Əmələ gəlmiş ammonyak və reaksiyaya daxil olmayan azot-hidrogen qarışığı 400°C -də kolondan xaric olunaraq utilizator qazanına (1) ötürülür və öz istiliyini suya verərək 200°C -yə qədər soyuyur. Daha da çox soyumaq üçün qaz qarışığı yenidən sintez kolonuna (2) qaytarılır və istilikdəyişdiricini keçir. Temperaturu $90-100^\circ\text{C}$ -yə qədər soyumuş qaz qarışığı su soyuducusuna (3), oradan isə separatora (4) daxil olur.

Su soyuducusunda $30 \cdot 10^6 \text{N/m}^2$ təzyiqdə ammonyakın bir hissəsi kondensləşir. Sonra qaz kompressorun (5) köməylə kondensləşmə kolonuna (6) göndərilir. Ammonyakın bir hissəsi bu kolonda, qalan hissəsi isə buxarlandırıcıda (7) soyuyaraq kondensləşir. Təmiz azot-hidrogen qarışığı reaksiyaya daxil olmayan azot-hidrogen qarışığı ilə kolonda (6) birləşərək oradan xaric olunur və yuxarıdan sintez kolonuna daxil olur. Kondensləşmə kolonundan (6) ayrılan maye ammonyak, separatorndan ayrılan maye ammonyakla birləşərək hazır məhsul kimi qurğudan xaric olunur.

Ammonyak normal təzyiqdə -34°C -də mayeləşir. Ona görə də ammonyak anbarlarda həcmi $50\text{-}100 \text{ m}^3$ olan balonlarda, $1.6 \cdot 10^6 \text{ N/m}^2$ təzyiq altında saxlanılır.

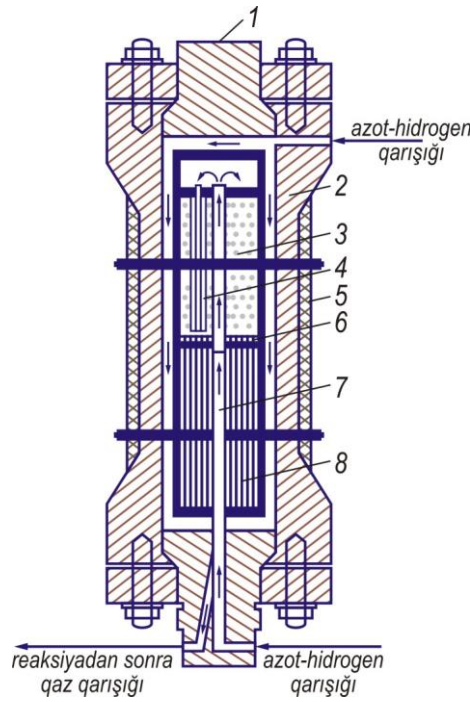
Daha çox istifadə olunan və orta təzyiqdə işləyən sintez kolonunun sxemi şəkil 20-də verilmişdir.

Sintez kolonu hündürlüyü $12\text{-}20 \text{ m}$, divarının qalınlığı $176\text{-}200 \text{ mm}$, kolonun daxili diametri $1.0\text{-}2.8 \text{ m}$ olan polad silindrdən ibarətdir. Azot-hidrogen qarışığı kolona yuxarıdan daxil olaraq aşağı istiqamətdə katalizator qutusu ilə kolonun divarı arasında hərəkət edir və kolonun gövdəsini qızmadan qoruyur. Sonra mərkəzi boru ilə qalxaraq katalizator qutusunun yuxarisına daxil olur.

Kolonda temperaturu nizamlamaq üçün aşağıdan mərkəzi boru vasitəsilə soyuq azot-hidrogen qarışığının verilməsi də nəzərdə tutulmuşdur.

Sintez kolonunun məhsuldarlığı (m^3/saat) aşağıdakı formulla hesablanır.

$$G = \frac{V_0(C_2 - C_1) \cdot 0.771}{100 + C_1},$$



Şəkil 20. Orta təzyiqdə işləyən sintez kolonunun sxemi; 1-qapaq, 2-kolonun korpusu, 3-katalizator qutusu, 4-istilikdəyişdirici borular, 5-istilik izolyasiyası, 6-qəfəs, 7-mərkəzi boru, 8-istilikdəyişdirici

burada, G – kolonun məhsuldarlığı, kq/saat; V – qazın həcmi sürəti, $m^3/m^3 \cdot \text{saat}$; v – katalizatorun həcmi, m^3 ; C_1 – kolonun girişində olan qaz qarışığında ammonyakın miqdarı, %; C_2 – kolonun çıxışında olan qaz qarışığında ammonyakın miqdarı, %; 0.771 – ammonyakın sıxlığı, kq/m^3 .

Hazırda istifadə olunan sintez kolonlarının məhsuldarlığı 150-1500 t/sutkadır.

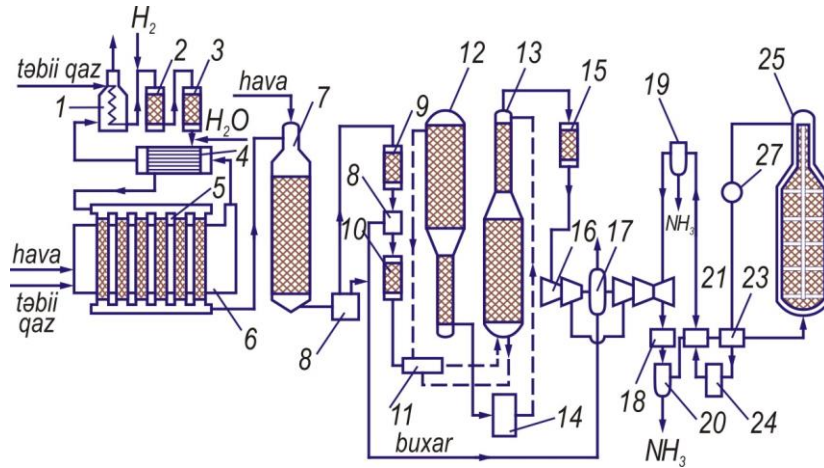
Misal üçün hündürlüyü 14 m, daxili diametri 850 mm, həcmi sürət 25000 saat⁻¹, təzyiq $3 \cdot 10^7 N/m^2$, $C_2=17\%$, $C_1=4\%$ olan sintez kolonunun məhsuldarlığını hesablayaq:

$$G = \frac{25000 \cdot 2.8 \cdot (17 - 4) \cdot 0.771}{104} = 6.7 \text{ t/saat} = 160 \text{ t/sutka}$$

Katalizatorun həcmi (v) aşağıdakı formulun köməyilə hesablanır:

$$v=0.785 \cdot d^2 \cdot h \cdot 0.35=2.8 \text{ m}^3.$$

Kolonun uzun ömürlülüüyü qazın təmizlik dərəcəsiindən asılıdır. Ümumiyyətlə indiki kolonların xidmət müddəti iki ildən çox olmur.



Şəkil 21. Ammonyakın sintezinin müasir texnoloji sxemi; 1-*təbii qazın qızdırıcısı*, 2-*üzvi kükürdün hidrogenləşdirilməsi üçün reaktor*, 3-*hidrogen sulfid adsorberi*, 4-*istilikdəyişdirici*, 5-*metanın konversiyası üçün borulu soba*, 6-*qızdırıcı*, 7-*metanın şaxtalı konvertoru*, 8-*buxar qazanı*, 9-*I mərhələ CO konvertoru*, 10-*II mərhələ CO konvertoru*, 11-*istilikdəyişdirici*, 12-*CO₂ regeneratörü*, 13-*CO₂ absorberi*, 14-*su soyuducusu*, 15-*metanator*, 16-*kompresor*, 17-*buxar turbini*, 18-*ammonyak soyuducusu*, 19-*birinci separator*, 20-*ikinci separator*, 21-*soyuq istilikdəyişdirici*, 22-*su qızdırıcısı*, 23-*isti istilikdəyişdirici*, 24-*hava soyuducusu*, 25-*sintez kolonu*, -- *texnoloji qaz*, --- *etanolamin məhlulu*, — *buxar*, - · - *tüstü qazları*

Yeni sənaye proseslərinin qurulması zamanı enerji, digər kapital xərclərini azaltmaq, əmək məhsuldarlığını artırmaq məqsədilə elm və texnikanın son nailiyyətlərindən istifadə olunaraq yığcam texnoloji sxemlər işlənib hazırlanır. Belə proseslərdən biri ammonyakın sintezinin müasir texnoloji sxemidir (şəkil 21).

Mühazirə 7. Silikatlar texnologiyası

Silikatlar texnologiyası dedikdə müxtəlif minerallar, onlardan məmulatların alınması başa düşülür və bu birləşmələr əsasında alınan materiallar bir sıra

qiymətli texniki xassələrə malik olur. Bu materialların xassələri onların quruluşu ilə əlaqədardır. Belə ki, onların əsas struktur elementi tetraedrik SiO_4^{4-} qrupudur. Qeyd edilən quruluş üçün Si^{4+} və O^{2-} arasında rabitənin möhkəm olması xarakterikdir. Silikatlar üçün ümumi olan xassələrə kimyəvi, odadavamlılıq və xammalın rahat tapılması səbəbindən qiymətlərin ucuz olması aiddir.

Silikat sənayesi üçün xammal təbiətdə dağ süxurları şəklində geniş yayılmışdır. Bunlara gili, mergeli*, əhəngdaşını, təbaşiri, dolomiti, qumu, tuf daşını, trepeli, kvarsı, çöl şpatını, nefelini və s. misal göstərmək olar. Təbii xammaldan başqa silikatlar sənayesində soda, bura, natrium sulfat, müxtəlif metallar-, onların oksidləri kimi süni və sintetik yolla alınmış məhsullardan da istifadə edilir.

Silikatlar sənayesi özündə bir neçə müstəqil sahəni birləşdirmişdir. Bunlara misal olaraq odadavamlı materialların, saxsının, yapışdırıcı maddələrin, şüşənin və sitalların istehsalını göstərmək olar.

Əsasən gildən ibarət keramiki kütlədən hazırlanan, formaya salınan, qurudulan və bişənə qədər qızdırıldıqdan sonra alınan məmulata *saxsı* deyilir. Tətbiq yerindən asılı olaraq *saxsı* məmulatlarını aşağıdakı qruplara bölmək olar:

1. *Tikinti saxsısı* – binaların tikilməsi və müxtəlif inşaat məqsədli məmulatlardır. Bu qrupa tikinti kərpicini, odadavamlı kərpicləri, dam örtüklərini, drenaj borularını, kanalizasiya borularını, saxsı pilitələri və s. misal göstərmək olar.

2. *Üzçəkmə materialları* – binaların daxilini və xaricini işləmək üçün nəzərdə tutulmuş məmulatlardır. Bu qrupa üzçəkmə kərpiclərini və pilitələrini, soba kaşısını aid etmək olar.

3. *Odadavamlı materiallar* – yüksək temperaturlarda da (1000°C -dən çox) öz xassələrini saxlayan və yüksək temperaturda işləyən sənaye sobalarının, aparatlarının müxtəlif hissələrinin tikilməsi üçün nəzərdə tutulan məmulatlardır.

4. *İncə saxsılar* – əsasən farfor-fayans məmulatlarıdır. Bunlara məişətdə işlədilən qablar, əl-üz vannaları, dekorativ məmulatlar, elektrotexnika saxsılar, laboratoriyada işlədilən saxsı qablar və s. misal ola bilər.

* Mergel tərkibində 50-80% CaCO_3 , MgCO_3 və 20-50% gil-qum materialı saxlayan çöküntü dağ süxurudur.

5. *Xüsusi saxsılar* – cihazqayırmada, radio- və aviasiya sənayesində işlədilən xüsusi xassələrə malik məmulatlardır.

Saxsı sənayesi üçün istifadə edilən xammal üç qrupa bölünür: a) plastik materiallar – gil; b) qeyri-plastik materiallar – kvarts, qum, xırdalanmış şamot və s.; c) mineralizatorlar, başqa sözlə onların əlavə olunması zamanı maye fazanın əmələ gəlməsinə səbəb olan maddələr – çöl şpatı $[(K, Na)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2]$, magnezit ($MgCO_3$), dolomit ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$) və s.

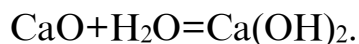
Yapışdırıcılar elə maddələrə deyilir ki, onlar toz halında su ilə qarışaraq xəmirəbənzər plastik kütlə əmələ gətirir və qaldıqda bərkilərək daşvarı bərk hala keçir. Tətbiq sahələrinə görə yapışdırıcılar üç qrupa bölünür: a) havada bərkiyən yapışdırıcı maddələr; b) havada və suda bərkiyən yapışdırıcı maddələr; c) turşuyadavamlı yapışdırıcı maddələr.

Havada bərkiyənlərə əhəng, gips və maqnezial yapışdırıcı maddələri misal göstərmək olar. Bu materiallar tikinti və suvaqçı məhlullarının, arxitektur-dekorativ hissələrinin hazırlanmasında tətbiq edilir.

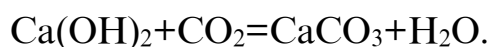
Əhəng çox işlədilən yapışdırıcı maddədir. Onu almaq üçün əhəngdaşını yüksək temperaturda parçalayırlar.



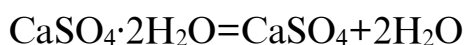
Sönməmiş əhəngin su ilə qarşılıqlı təsirindən sönmüş əhəng əmələ gəlir.



Havada olan karbon qazının hesabına əhəngin bərkimə (tutma) prosesi aşağıdakı kimi ifadə olunur.



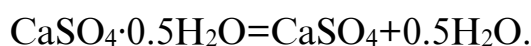
Gips yapışdırıcı almaq üçün onu susuzlaşdırmaq lazımdır.



Təbii gipsin susuzlaşması prosesini tədricən də aparmaq olar.



Nəticədə alınan yarımşulu gips anhidridə çevrilir.



Bu proses 150-200°C-də aparılır.

Yarımşulu gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) inşaat gipsi adlanır. Belə gips inşaat işlərində və tibdə geniş istifadə edilir.

Temperatur 600-1000°C olduqda tam susuzlaşma gedərək anhidrid alınır. Bu zaman kalsium sulfatın özü də qismən parçalanır.



Maqnezial yapışdırıcılar maqnezitin yandırılmasından alınır və tərkibi MgO və $\text{MgO} + \text{CaCO}_3 + \text{CaO}$ kimi göstərilir. Yandırılma prosesi şaxtalı, yaxud da fırlanan sobalarda 800-850°C-də həyata keçirilir. Maqnezial yapışdırıcılar onlara əlavə edilən doldurucuları çox yaxşı qəbul edir. Bunun da əsasında *ksilolit*, *fibrolit*, *itiləyici daşlar* və s. alınır.

Ksilolit – ağac ovuntusu maqnezial sementlə qarışdırıldıqdan sonra preslənmiş bərk materialdır. Ondən döşəmələr, pilləkənlər, pəncərə altlıqları və istilik izolyatorları istehsal olunur.

Fibrolit – istilik və səs keçirməyən inşaat materialıdır. Onu almaq üçün ağac sıyrıntıları maqnezial yapışdırıcı ilə qarışdırıldıqdan sonra preslənir və qurudulur.

Havada bərkiyən yapışdırıcılarla müqayisədə *hidravlik yapışdırıcılar* daha böyük əhəmiyyətə malikdirlər. Belə ki, onlardan yeraltı və yerüstü məqsədlər

üçün beton, dəmirbeton məmulatlarının hazırlanmasında geniş istifadə olunur. Hidravlik yapışdırıcılara misal olaraq hidravlik əhəngi, portlandsementi, şlak, qlinozem sementlərini və s. göstərmək olar. Ümumi istehsal olunan sementin 50%-ni portlandsement təşkil edir.

Hidravlik əhəng – mergel tərkibli əhəngdaşının natamam bişirilməsindən alınan yapışdırıcı maddədir.

Hidravlik yapışdırıcılardan ən çox istifadə olunanı *portlandsementdir*. Müəyyən tərkibli xammaldan bişirilməklə alınan klinkerin üyüdülməsi nəticəsində əmələ gələn tozvari yapışdırıcı maddə portlandsement adlanır. Portlandsement alınan xammalın tərkibində 75% əhəngdaşı, 25% gil olur. Portlandsement klinkeri, xammalın fırlanan sobada yandırılmasından alınan kürəciklər üyüdüldükdən sonra portlandsement tozuna çevrilən yarımfabrikatdır.

Portlandsementin tərkibi silikat modulu, qlinozem modulu və doymuşluq əmsalı ilə müəyyən olunur.

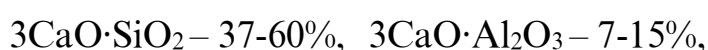
Silikat modulu (n) silisium-4-oksidin alüminium oksid və dəmir-3-oksida olan faizlə nisbətini göstərir:

$$n = \frac{\% \text{SiO}_2}{\% \text{Al}_2\text{O}_3 + \% \text{Fe}_2\text{O}_3}.$$

Qlinozem modulu (p) alüminium oksid faizinin dəmir-3-oksida faizinə nisbəti ilə ölçülür:

$$p = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3}{\% \text{Fe}_2\text{O}_3}.$$

Portlandsementin tərkibi müxtəlif minerallar qarışığına – üç kalsiumlu silikat ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), iki kalsiumlu silikat ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), üç kalsiumlu alüminat ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), dördkalsiumlu alümoferit ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ və MgO uyğun gəlir. Göstərilən mineralların nisbi tərkibləri aşağıdakı intervallarda dəyişə bilər:



$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 - 15-37\%$, $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3 - 10-18\%$.

Portlandsementin əsas xarakteristikası onun *doymuşluq əmsalıdır*. Doymuşluq əmsalı dedikdə, kremnezemin əhənglə doymuşluq əmsalı başa düşülür və aşağıdakı formulla hesablanır:

$$D\Theta = \frac{(\text{CaO}_{\text{üm}} + \text{CaO}_{2\text{sərb.}}) - (1.65\text{Al}_2\text{O}_3 + 0.35\text{Fe}_2\text{O}_3 + 0.75\text{O}_2)}{2.8(\text{SiO}_{2\text{üm}} - \text{SiO}_{2\text{sərb.}})}$$

Doymuşluq əmsalı – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ və CaSO_4 əmələ gəldikdən sonra klinkerdə qalan əhəngin, kremnezemin $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ şəklinə düşənə qədər reaksiyaya girməsi üçün lazım olan əhəngin miqdarına nisbətini göstərən kəmiyyətdir. Portlandsement üçün $D\Theta$ 0.8-0.95 intervalında dəyişir. $D\Theta$ az olduqda $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ -nin klinkerdə miqdarı çox, sementin aktivliyi isə aşağı olur.

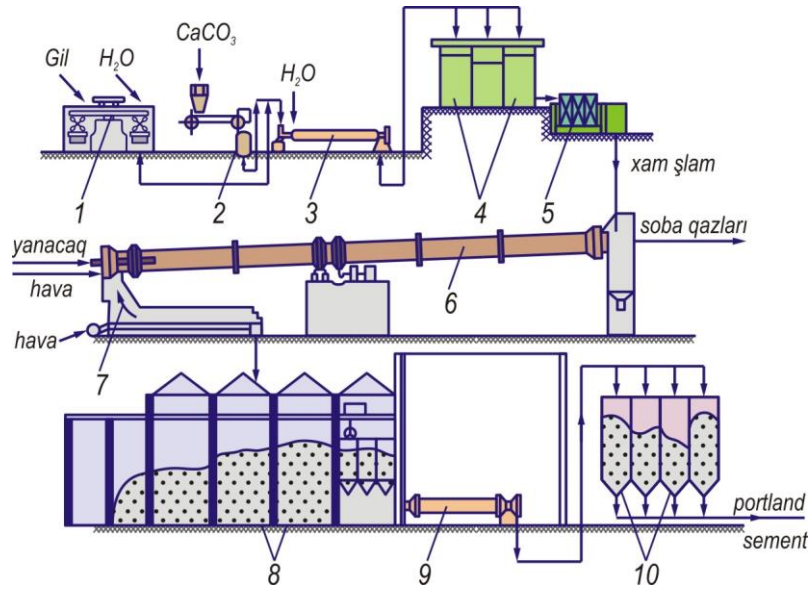
Portlandsementin istehsalı iki müstəqil prosesin məcmusundan ibarətdir:

a) Polufabrikatın-klinkerin istehsalı, bu mərhələ xammalın hazırlanmasından və onun yandırılmasından ibarət olur;

b) Klinkerə əlavələr edildikdən sonra onun üyüdülməsi, alınan sementin qablaşdırılması və anbarlara yığılması.

Xammal qarışığının hazırlanması iki üsulla həyata keçirilir; yaş və quru. Yaş üsulda xammalın tərkib hissələri bir-biri ilə suda qarışdırılır. Quru üsulda isə xammal quru halda üyüdülmür və qarışdırılır. Hazırda yaş üsul daha geniş yayılmışdır. Yaş üsulla portlandsemet istehsal edən qurğunun sxemi şəkil 30-da verilmişdir.

Əhəngdaşı xammal xırdalayıcılarında (2) xırdalanır və borulu xammal dəyirmanına (3) ötürülür. Burada gilqarışdırıcısından (1) verilən gil məhlulu ilə birləşərək tam xırdalanır və bircinsli horra alınır. Dəyirmandan (3) çıxan xammal şaquli (4) və üfüqi (5) şlam hovuzuna daxil olur. Yaxşıca qarışdırılmaqla ona lazım olan əlavələr edilir. Hovuzlar dəmirbetondan hazırlanmışdır və pnevmatik qarışdırıcılarla təchiz olunmuşdur.



Şəkil 30. Yaş üsulla portlandsement istehsal edən qurğunun sxemi; *gil qarışdırıcısı, 2-çəkicli xırdalayıcı, 3-xammal dəyirmanı, 4-şaquli şlam hovuzu, 5-üfiqi şlam hovuzu, 6-fırlanan barabanlı soba, 7-soyuducu, 8-anbar, 9-sement dəyirmanı, 10-sement kamerası*

Xammal qarışığı fırlanan barabanlı sobalarda (6) bişirilir. Soba kömür, qaz yanacaq və ya mazutla qızdırılır.

Xammal (şlam) üfüqi hovuzdan (5) sobaya daxil olaraq yanacaq qazlarının əksinə hərəkət edir. Xammalın sobada hərəkəti onun fırlanması hesabına baş verir. Bu zaman ardıcıl olaraq suyun buxarlanması, materialların dehidratasiyası, əhəngdaşının parçalanması və CaO ilə gil komponentləri (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) arasında kimyəvi reaksiyalar gedir. Bişirmə zonasının temperaturu 1450°C olur. Burada əsas proses, klinkerin əmələ gəlməsi ilə başlanır. Alınan klinker soyuq hava ilə soyuducularda (7) soyudulur. Klinker anbarlara (8) $50\text{-}60^\circ\text{C}$ -də daxil olur və orada müəyyən vaxt saxlanır. Burada məqsəd sərbəst əhəngin hidratlaşmasına imkan verməkdir.

Anbarda 10-15 gün saxlanan klinkerə hidravlik və inert əlavələrlə yanaşı sementin bərkimə prosesini tənzim edən gips əlavə edildikdən sonra sement dəyirmanında (9) üyüdüülərək toz halına salınır. Sement tozu dəmirbetondan hazırlanmış saxlama kamerasında (10) saxlanılır. Sement zavoddan istifadə yerlərinə çoxqatlı kağız kisələrdə, yaxud sement daşıyan maşınlarda göndərilir.

Turşuyadavamlı yapışdırıcı maddələrə turşuyadavamlı sementi, betonu və yaxmanı misal göstərmək olar. Turşuyadavamlı sement həll olan şüşə əsasında alınır. Bu məqsədlə suda həll olan qələvi metal silikatları ($K_2O \cdot Na_2O \cdot nSiO_2$) xırdalanmış turşuyadavamlı doldurucularla (andezit, diabaz, kvars) və natrium silisium flüoridlə (Na_2SiF_6) qarışdırılır.

Turşuyadavamlı sement kimyəvi aparatların daxili divarlarını örtmək, inşaat məhlulu və betonları hazırlamaq üçün işlədilir.

Metal və qeyri-metal oksidlərinin ərintisinin soyudulmasından alınan amorf izotrop materiala *şüşə* deyilir. *Şüşələrin* ən qiymətli xassəsi onların optik xarakteristikalarıdır (məsələn, şəffaflıq, optiki göstəricilərin bircinsliyi, vaxtdan asılı olaraq optiki xassələrin dəyişməməsi, kimyəvi tərkibi dəyişməklə tələb olunan optiki göstəricinin əldə olunması). Şüşələrin digər qiymətli xassələri turşulara, duz məhlullarına qarşı davamlığa və aşağı istilik keçiriciliyinə malik olmasıdır. Onların çatışmayan cəhəti isə kövrəkliyi və termiki davamlı olmamasıdır. Yalnız kvars şüşə birkomponentli olub, kremnezəmdən (SiO_2) hazırlanır. Şüşələr tətbiq sahələri və kimyəvi tərkibinə görə aşağıdakı qruplara bölünür (cədvəl 4).

Şüşə istehsalında istifadə olunan materialların tərkibində şüşə əmələgətirici oksidlər (turşu oksidləri, qələvi və qələvi-torpaq metal oksidləri və başqa oksidlər) olmalıdır. Belə materiallara misal olaraq kvars qumunu, bor turşusunu, buranı, sodanı, natrium sulfatı, potaşı, əhəngdaşını, maqneziti, barium sulfatı (barit), viteriti ($BaCO_3$), kaolini ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), suriki (Pb_3O_4), qurğuşun oksidi (PbO), sink karbonatı, nefelini [$(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$], çöl şpatını və s. göstərmək olar.

Cədvəl 4

Bəzi sənaye və məişət şüşələrinin təxmini tərkibi

Şüşənin növləri	Şüşənin tərkibinə daxil olan komponentlər, %							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	PbO	B ₂ O ₃
Pəncərə şüşəsi	70-73	1.5-2	8-10	3-4	14-15	–	–	–
Butulka şüşəsi	69-72	3-4	9-10	2-4	15-16	–	–	–
Qab-qacaq şüşəsi	73-75	–	6-10	0-3	15-16	0-3	–	0-1
Billur şüşə	55-77	–	–	–	–	10-13	30-35	–
Kimyəvi şüşə	68-70	3-5	6-8	1-2	8-10	5-6	–	2-3
Optiki şüşə	47-65	–	–	–	–	6	45	–
Səpələyici şüşə	69-73	4-6	4-5	–	11-16	2-6	–	–
Elektrovakuum şüşəsi	69-70	–	5-6	3-4	12-13	4	–	–
Şüşə lifi	48-50	10-18	5-16	0-8	0.5-2	–	–	6-13

Şüşənin kristal quruluşu bərk maddələrin kristal quruluşundan fərqlənir. Digər tərəfdən şüşə bərk maddələrdən fərqli olaraq sabit ərimə temperaturuna malik deyil. Ümumi halda şüşənin tərkibini $xR_2O \cdot yRO \cdot zRO_2$ kimi ifadə etmək olar.

R_2O – qələvi metal oksidləri (Na₂O, K₂O, Li₂O və s.)

RO – qələvi-torpaq metal oksidləri (CaO, BaO) və ağır metal oksidləri (PbO, FeO, MnO, CrO).

RO_2 – SiO₂, Al₂O₃, B₂O₃, P₂O₅ və s.

Ən çox işlənən şüşə üçkomponentli olub, Na₂O·CaO·6SiO₂ formulu ilə ifadə olunur.

Turşu oksidləri şüşəyə yüksək termiki, kimyəvi və mexaniki davamlılıq verir. Qələvi metal oksidləri isə şüşənin özlülüyünü, ərimə temperaturunu aşağı salır və bərkliyini azaldır. Bu oksidlər həm də şüşənin termiki və kimyəvi xassələrini pisləşdirir.

Şüşə istehsal etmək üçün işlədilən süni və təbii xammallar beş qrupa bölünür:

1) Şüşə əmələgətirən maddələr; kvars qumu (SiO₂), soda Na₂CO₃, potaş (K₂CO₃), natrium sulfat (Na₂SO₄), əhəngdaşı və ya təbaşir (CaCO₃), maqnezit (MgCO₃), barit (BaSO₄), kaolin (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O), borat turşusu (H₃BO₄), bura (Na₂B₄O₇), surik (Pb₃O₄) və s.

2) Boyalar; şüşədə kolloid məhlul əmələ gətirən metal oksidləri, məsələn Cu₂O şüşəni qırmızı rəngə, CuSO₄ göy rəngə, Cr₂O₃ və FeO yaşıl rəngə boyayır.

3) Rəngboğucular; bu maddələr şüşənin şəffaflığını itirir və onu süd kimi bulanlıq edir. Belə maddələrə misal olaraq arsenin, qalayın və qurğuşunun oksid və sulfidlərini göstərmək olar.

4) Rəngsizləşdiricilər; belə maddələri əlavə etdikdə şüşədə sarı və digər az intensiv rənglər aradan qalxır. Məsələn, MnO_2 əlavə etdikdə FeO -dən əmələ gələn zəif yaşıl rəng itir.

5) Qazsızlaşdırıcılar; bu maddələr şüşə kütləsinin bütöv olmasını təmin edir. Belə ki, şüşəni qaz qabarcıqlarından azad edir. Bu tip maddələrə $NaNO_3$, NH_4Cl və s. misal göstərmək olar.

Şüşənin əridilməsi mürəkkəb fiziki-kimyəvi prosesdir. Bu proses aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir:

1) $500^\circ C$ -dən aşağı temperaturda hiqroskopik və kristallaşma suyunun ayrılması, üzvi maddələrin yanması;

2) $900-1000^\circ C$ -də silikatların əmələ gəlməsi. Bu temperaturda şixta qaynar kütləyə çevrilir və kalsium, natrium, maqnezium metallarının silikatları və sərbəst kremnezem əmələ gəlir;

3) $1000-1200^\circ C$ -də şüşə əmələ gəlməyə başlayır. Şüşə kütləsi əriyir, əsasi silikat ərintisində kvarsın və silikatların bir-birində həll olması baş verir. Bu prosesin axırında şəffaf şüşə əmələ gəlir. Lakin hələlik bircinsli olmur;

4) Temperatur $1450-1500^\circ C$ -yə çatdıqda şüşə kütləsi bircins olur və onun deqazasiyası gedir. Şüşə qaz qabarcıqlarından azad olur. Bu temperaturda şüşə kütləsi bir neçə saat saxlanılır;

5) Şüşə kütləsinin soyudulması. Şüşə kütləsi soyuduqda özlülüyü artır ki, bu da onun formalaşdırılmasına kömək edir. Bu zaman şüşə kütləsinin temperaturu $200-300^\circ C$ aşağı düşür.

Son illər elm və silikat sənayesi daha keyfiyyətli, eləcə də xüsusi məqsədlər üçün lazım olan şüşə materiallarının yaradılması üzərində işlər aparır. Şüşələrin qarşısına qoyulan ən önəmli tələb onların kimyəvi, odadavamlı olması və geniş tətbiq üçün asan əldə edilməsidir. Belə materiallara *kvars saxsılar* və *sitallar* aiddir. *Kvars saxsılar* kvars qumundan, yaxud dağ billurundan alınır. Kvars

saxsılar yüksək termiki və kimyəvi davamlığa malik olurlar.

Sitallar – şüşənin kristallaşdırılmasından hazırlanan materiallar olub, şüşə ilə saxsı arasında aralıq yer tutur. Sitallar şüşədən möhkəmdir, kimyəvi və termiki davamlı olurlar. Bundan başqa onlar yaxşı dielektrik xassəsi göstərilər.

Mühazirə 8. Elektrokimyəvi proseslər

Sabit elektrik cərəyanının təsiri ilə baş verən proseslərə elektrokimyəvi proseslər deyilir. Sənayedə su məhlullarının və ərintilərin elektrolizi daha geniş yayılmışdır. Elektrokimyəvi proseslər kimyəvi proseslərlə müqayisədə bir sıra üstünlüklərə malikdir: 1) texnoloji proses sadələşir, 2) xammal və enerjiden tam istifadə olunur, 3) eyni zamanda bir neçə qiymətli məhsul əmələ gəlir, 4) məhsullar yüksək təmiz olur. Bütün bu üstün keyfiyyətlər nəzərə alınaraq elektrokimyəvi proseslər xlorun, qələvilərin, hidrogenin, oksigenin, hidrogen peroksidin, persulfatların, alüminiumun, manqanın, natriumun, misin və s. alınmasında, eləcə də qoruyucu örtüklərin çəkilməsində geniş tətbiq olunur. Elektrokimyəvi proseslərin ən böyük çatışmayan cəhəti yüksək enerji sərfinin olmasıdır. Enerjiden səmərəli istifadənin göstəricisi cərəyana görə çıxım və enerjiden istifadə əmsalıdır. Cərəyana görə çıxım aşağıdakı kimi hesablanır:

$$\chi = \frac{G_{\text{təc.}}}{G_{\text{nəz.}}} \cdot 100.$$

Enerjiden istifadə əmsalı isə aşağıdakı göstərilən formulun köməyi ilə tapılır.

$$\eta_E = \frac{W_n}{W_{\text{pr}}} \cdot 100\%$$

Elektroliz zamanı katodda reduksiya, anodda isə oksidləşmə prosesləri gedir. Elektrodlarda ayrılan maddənin miqdarı isə Faradey qanunlarına görə müəyyən edilir.

$$m = \frac{I\tau A}{nF},$$

burada, m – elektrod üzərində maddənin miqdarı, q; I – cərəyan şiddəti, A; τ – elektroliz müddəti, san. ilə; A – ayrılan elementin atom kütləsi; n – elementin valentliyi; F – Faradey sabiti (96500 kulon və ya 26.8 A·saat; 1 A·saat=3680 Kl).

Nəzəri çıxım isə aşağıdakı kimi hesablanır:

$$m_{nəz.} = \frac{I\tau E}{1000},$$

burada $m_{nəz.}$ – alınan maddənin nəzəri hesablanmış miqdarı, kq-la; I – cərəyan şiddəti, A; τ – elektroliz müddəti, saatla; E – elektrokimyəvi ekvivalentdir.

Elektroliz üçün duzların sulu məhlulları, yaxud onların ərintilərindən istifadə edilir. Sulu məhlulların elektrolizi içərisində NaCl-un elektrolizi daha geniş yayılmışdır. Buna səbəb NaCl ehtiyatlarının çox olmasıdır.

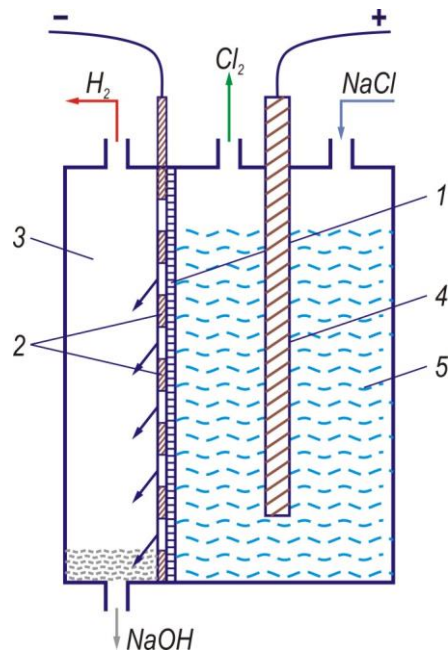
Natrium xlor məhlulunun elektrolizi zamanı xlor, hidrogen və natrium hidroksid (kaustik soda) əmələ gəlir. Xlor üzvi sintezdə bir çox xlor törəmələrinin alınmasında istifadə olunur. İstehsal olunan xlorun 60%-dən çoxu üzvi sintezdə istifadə edilir. Bundan başqa xlorun digər tətbiq sahələri xlorid turşusunun, xlorlu əhəngin, xloratların və s. istehsalıdır. Xlordan həm də kənd təsərrüfatında, tibdə, suyun xlorlaşmasında da istifadə edilir.

Hidrogendən isə ammoniyakın, metanolun və digər spirtlərin alınmasında, piylərin, maye, bərk yanacaqların hidrogenləşməsində, neft məhsullarının təmizlənməsində və s. istifadə olunur.

Natrium hidroksid, yaxud kaustik sodadan sellüloza-kağız, kimyəvi lif, neft emalı, üzvi sintez, sabun, boya və s. sənaye sahələrində geniş istifadə olunur.

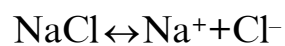
Alınma üsullarından asılı olmayaraq natrium xlorid məhlulu özündə kalsium və maqnezium duzları saxlayır. Göstərilən səbəblərdən məhlul elektrolizdən əvvəl qarışıqlardan təmizlənir (əmələ gələn kalsium və maqnezium hidroksidləri suda pis həll olduğundan elektroliz prosesinə mənfi təsir göstərir).

Sənayedə natrium xloridin elektrolizi üçün diafraqmalı elektroliz vannasından istifadə edilir (şəkil 27).

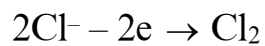


Şəkil 27. Diafraqmalı elektroliz vannasının sxemi; 1-diafraqma, 2-polad katod, 3-katod sahəsi, 4-qrafit anod, 5-anod sahəsi

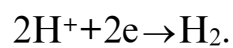
Natrium xloridin sulu məhlulundan sabit elektrik cərəyanı buraxdıqda aşağıda göstərilən proseslər baş verir.



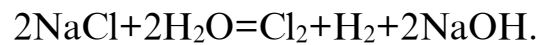
anodda:



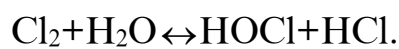
katoda:



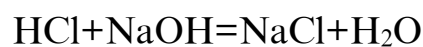
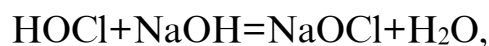
Məhlulda isə Na^+ və OH^- ionları birləşərək NaOH molekulunu əmələ gətirir. Elektrolizin ümumi tənliyini aşağıdakı kimi göstərmək olar.



Yuxarıda göstərilən proseslərdən başqa NaCl -un elektrolizi zamanı əlavə reaksiyalar da baş verir. Belə ki, əmələ gələn xlor suda qismən həll olaraq hipoxlorit və xlorid turşusu əmələ gətirir.



Natrium hidroksid anod zonasına diffuziya edərsə, turşuların aşağıdakı kimi neytrallaşması nəticəsində natrium xlorid və natrium hipoxlorit əmələ gəlir.



Baş verən əlavə proseslərin qarşısını almaq üçün elektroliz vannasında diafraqmadan, prosesin temperaturunun və NaCl -un qatılığının artırılmasından istifadə olunur. Qatılıq və temperatur artdıqda xlorun həllolma qabiliyyəti aşağı düşdüyündən əlavə reaksiyaların qarşısı alınmış olur. Bundan başqa temperaturun artımı elektrik enerjisinin sərfini də aşağı salır. Natrium xloridin elektrolizi adətən $70-80^\circ\text{C}$ -də aparılır.

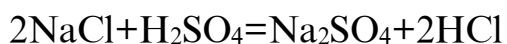
Şəkil 27-dən görüldüyü kimi anod və katod zonaları bir-birindən diafraqmanın köməyi ilə ayrılmışdır. Diafraqma qələvi və turşuya davamlı yarımkeçirici materialdan hazırlanır. Natrium xlorid məhlulu kənarında qızdırıldıqdan sonra vannanın anod zonasına verilir. Elektroliz prosesində məhlulun səviyyəsini daimi sabit saxlamaq üçün vannaya arasıkəsilmədən natrium xlorid məhlulu əlavə olunur. Sistemə verilən sabit cərəyanın təsiri ilə anod zonasından xlor, katod zonasından hidrogen qazı və natrium hidroksid məhlulu ayrılır. Natrium hidroksid məhlulu vannanın aşağısından xüsusi sifon vasitəsilə

xaric olunur.

Adətən elektroliz üçün 310-315 q/l natrium xlor saxlayan məhlullardan istifadə olunur. Vannada natrium xloridin istifadə dərəcəsi 45-50%, xaric olunan məhsullar içərisində NaOH-in miqdarı 110-120q/l, NaCl-un miqdarı isə 170-180 q/l olur.

Xlorid turşusunun istehsalı. Sinkin, bariumun və s. elementlərin xlorlu duzlarının alınmasında, əlvan metallurgiyada, xlorprenin (CH₂=CClCH=CH₂), vinilxloridin (CH₂=CHCl) sintezində, anilin boyalarının istehsalında, nişastanın hidrolizində, eləcə də bir çox sənaye proseslərində xlorid turşusundan geniş istifadə olunur. Adətən istehsal olunan xlorid turşusunun minimal qatılığı 27.5 və 31% olur. İstehsalatda xlorid turşusunun aşağıdakı alınma üsulları məlumdur.

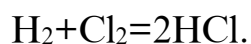
Sulfat üsulu. Bu qədim üsul olub sulfat turşusunun xörək duzu ilə qarşılıqlı təsirinə əsaslanır.



Reaksiya endotermik olub mufel sobasında 500-550°C-də aparılır. Bu zaman bərk natrium sulfat və 30-40% HCl saxlayan qaz alınır. Üsul bir çox çatışmayan cəhətlərinə görə geniş tətbiq edilmir.

Bir sıra *üzvi sintez* müəssisələrində də HCl əlavə məhsul kimi alınır.

Sintetik üsul. Bu üsul xörək duzunun elektrolizindən alınan xlor və hidrogen qazlarının birbaşa qarşılıqlı təsirinə əsaslanır.

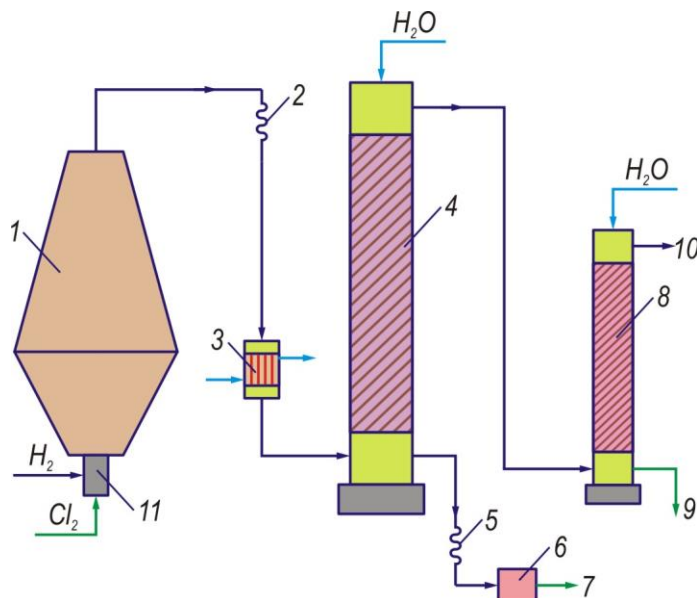


Ən geniş yayılmış sintetik üsul adiabatik üsuldur. Bu halda proses hidrogen xlorid qazı udularkən ayrılan istiliyin hesabına gedir. Uducuların sayı çox götürüldükdə HCl-dan istifadə əmsalı 80-85%, alınan turşunun qatılığı 39% olur. Adiabatik prosesin prinsipial sxemi şəkil 28-də verilmişdir.

Sobaya (1) lampanın (11) daxili borusundan xlor, xarici borusundan isə hidrogen qazı verilir. Qaz qarışığı sobada mavi alovla yanır (2800°C). Alınan

hidrogen xlorid qazının temperaturu sobada 1100-1200°C-yə çatır. Hidrogen xlorid qazının parçalanma temperaturu isə 1500°C-dir. Soyumaq üçün qaz əvvəlcə borulu hava soyuducusundan (2) keçir və temperaturunu 500-700°C-yə qədər azaldır.

Yenidən soyumaq üçün HCl qazı və reaksiyaya daxil olmayan hidrogen-xlor qarışığı birlikdə su soyuducusuna (3) göndərilir. Burada qaz qarışığının temperaturu 150°C-yə qədər aşağı düşür. Həmin temperaturda qaz qarışığı adiabatik qülləyə (4) daxil olur. Yuxarıdan su ilə suvarılan qüllənin içərisi gil, şüşə və qrafit parçaları ilə doldurulur. Bu qaz qarışığının su ilə toxunma səthini artırır. Suda həll olan HCl qazı xlorid turşusuna çevrilir. Qazın suda həll olması nəticəsində adiabatik



Şəkil 28. Hidrogen xlorid qazının adiabatik sistemdə udulma sxemi; 1- ikikonuslu soba, 2-borulu hava soyuducusu, 3-su soyuducusu, 4-adiabatik absorbsiya qüllələri, 5-qrafit soyuducu, 6-31-33%-li turşu yığıcısı, 7-hazır məhsul, 8-sanitariya qülləsi, 9-kanalizasiyaya gedən 1-1.5%-li xlorid turşusu, 10-atmosferə buraxılan qazlar, 11-lampa

qüllədə temperatur 300°C-yə qədər yüksəlir. Bu temperaturda su qaynayaq buxarlanır və beləliklə də həm turşunun temperaturu buxarlanmaya sərf olunan enerji hesabına aşağı düşür, həm də buxarlanma nəticəsində turşunun qatılığı

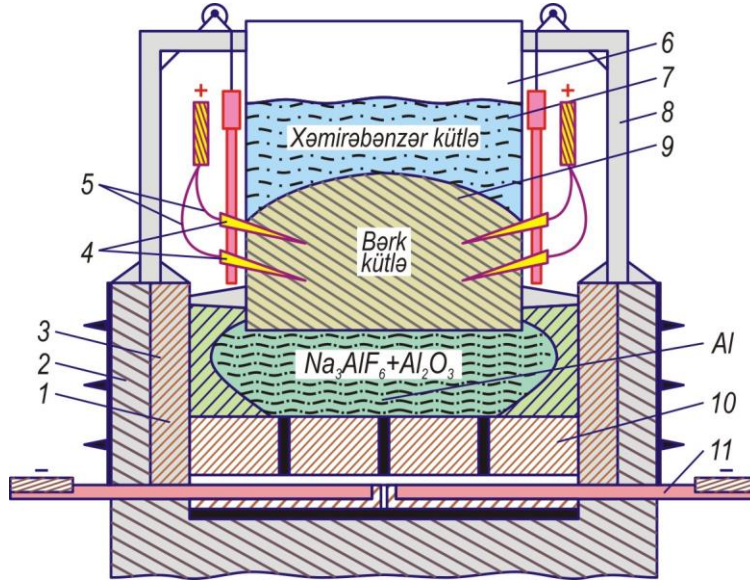
artır. Alınan 31-33%-li xlorid turşusu qrafit soyuducudan (5) keçərək 50-60°C-yə qədər soyuyur. Turşu bu temperaturda turşu yığıcısında (6) toplanır və oradan da hazır məhsul kimi (7) istehsala göndərilir. Tam absorbsiya olunmayan hidrogen xlorid, hidrogen, xlor qazları, su buxarı zərərsizləşdirmək üçün absorbsiya qülləsinin yuxarisından xaric edilir və sanitariya qülləsinə (8) daxil olur. Bu qüllədə absorbsiya olunmayan HCl qazı su ilə udularaq 1-1.5%-li xlorid turşusu kimi kanalizasiyaya (9), həll olmayan digər qaz qarışığı artıq zərərsiz olduğundan atmosfərə (10) göndərilir. Belə qurğuların gücünü uducuların sayını çox götürməklə 10 t/gün-ə çatdırmaq olur.

Ərintilərin elektrolizi, alüminium istehsalı. Ərintilərin elektrolizi yüksək temperaturda həyata keçirilir. Praktikada tətbiq edilən temperatur 310-1400°C təşkil edir.

Alüminium yüngül metal olub, yaxşı elektrik və istilikkeçiricilik qabiliyyətinə malikdir. Onun özünün və ərintilərinin tətbiqi geniş yayılmışdır. Alüminiumun istehsalı üçün xammal qlinozemdir (Al_2O_3). Qlinozem özü isə boksitdən, nefelindən, alunitdən və s. kimi müxtəlif materiallardan alınır. Əsas xammal olaraq tərkibində $Al(OH)_3$, $AlOOH$, dəmir-, silisium oksidləri və s. qarışıqlar saxlayan boksitdən istifadə olunur. Elektroliz prosesinə mənfi təsir göstərdiyindən qlinozemin təmizliyi yüksək olmalıdır. Özünə anodla işləyən alüminium istehsal edən elektrolizatorun sxemi şəkil 29-da verilmişdir.

Sənayedə alüminium kriolitdə (Na_3AlF_6) həll edilmiş qlinozemdən alınır. Qlinozem kriolitdə çox yaxşı həll olur və alınmış ərinti yaxşı elektrik keçirir. Təmiz qlinozemin ərimə temperaturu 2050°C olduğu halda, kriolitdə 15% qlinozem həll etdikdə ərimə temperaturu 938°C-yə qədər aşağı düşür. Təcrübədə adətən $\approx 10\%$ qlinozem həll edilmiş kriolit götürülür və proses 950-1000°C-də aparılır. Vannanın kömür bloklarla (10) təchiz olunmuş dibi katod rolunu oynayır. Katoda elektrik enerjisi katod cərəyandaşıyıcısı (11) vasitəsilə verilir. Alüminium kant (6) anod kimi işləyir və oraya anod kütləsi (9) doldurulur. Anod (7) çərçivədən (8) asılır. Anod kütləsi kimi antrasen, koks və daş kömür qatranının qarışığından istifadə olunur. Vannanın gövdəsi (3) odadavamlı kərpic (2), kömür pilitələrlə (1)

örtüldüyündən yüksək temperaturun təsirindən mühafizə olunur. Anodun (7) aşağı hissəsində yüksək temperatur olduğu üçün burada



Şəkil 29. Özüyən anodla işləyən elektrolizatorun sxemi: 1-kömür pilətlər, 2-odadavamlı kərpic, 3-gövdə, 4-polad millər, 5-cərəyandaşmayan naqillər, 6-alüminium kant, 7-anod, 8-çərçivə, 9-anod kütləsi, 10-kömür bloklar, 11-katod cərəyankeçirici

anod kütləsi (9) bərk halda, yuxarı hissədə isə plastik halda olur. Anoda (7) cərəyan xüsusi cərəyandaşıcı naqillər (5) vasitəsilə verilir. Vanna sabit cərəyan mənbəyinə birləşdirildikdə xüsusi mexanizmin köməyiylə çərçivədən (8) asılan anod (7) aşağı enir, anod kütləsi (9) əriyir və kömür bloklarına (10) çevrilir. Alüminium kant vaxtaşırı elektrod kütləsi ilə doldurulur. Anod yananda ona çalınmış polad millər (4) çıxarılarq onun yuxarı hissəsinə çalınır. Alüminium vannanın dibinə, yəni katod zonasına toplanır. Anod isə vaxtaşırı yenisi ilə əvəz olunur. Alüminium vannadan hər 3-4 gündə bir dəfə boşaldılır. Alınan alüminiumun təmizliyi 99.8% olur. Təmizliyi 99.99% olan alüminium almaq üçün texniki alüminium (0.2% dəmir və silisium qarışığı) yenidən təmizlənmə prosesini keçir. Sənayedə 1 t alüminium almaq üçün 16100-16200 kVt enerji tələb olunur.

Mühazirə 9. YANACAQLAR. NEFTİN İLKİN EMALI. AVT QURĞUSU

Məlum olduğu kimi yerdən çıxarılan neftin tərkibində həmişə qaz, mexaniki

qarıışıqlar, mädən suları olur. Mädən suları özlərində həll olmuş şəkildə əsasən natrium, kalsium və maqnezium xloridlər, bəzən isə sulfatlar, karbonatlar saxlayır. Adətən quyunun ilkin istismarı zamanı çıxarılan neft susuz və az sulu olur. Lakin neftin çıxarılma müddəti artdıqda onun tərkibində suyun miqdarı artaraq 90-98%-ə çatır. Qaz karbohidrogenləri (C_1-C_4), H_2S və CO_2 kimi qaz komponentləri, eləcə də yuxarıda göstərilən qarıışıqları saxlayan «çirkli» xam neft mädənlərdə ilkin emala hazırlanmadan neft emalı zavodlarına nəql edilə bilməz. Bu iqtisadi, eləcə də ekoloji cəhətdən əlverişli deyil. Neftin tərkibində mädən sularının olması onun nəql olunması və emal xərclərinin artmasına səbəb olur. Neftin tərkibində suyun miqdarının artması ilə neft emulsiyasının yaranması hesabına onun özlülüyü artır. Eləcə də suyun buxarlanması və kondensləşməsinə sərf olunan enerji sərfi də artır. Yüksək dispersliyə malik qum, gillər, əhəngdaşı və başqa növ mexaniki qarıışıqlar su qlobulları üzərində adsorbsiya olunaraq neft emulsiyasının stabilləşməsinə kömək edir. Davamlı emulsiyanın əmələ gəlməsi mädən neftlərinin susuzlaşması və duzsuzlaşmasına sərf olunan istismar xərclərinin artmasına, eləcə də ətraf mühitin çirklənməsinə səbəb olur. Lay sularının çökdürücülərdə və tutumlarda neftdən ayrılması zamanı neftin bir hissəsi emulsiya şəklində su ilə birlikdə atılır ki, bu da axar suların çirklənməsinə səbəb olur. Tutucularda tutulmuş (saxlanılmış) emulsiyalar torpaq anbarlarında və süni neft göllərində toplanaraq (yığılaraq) «neft anbarları» yaranır. Bu növ neftlərin səmərəli istifadəsi və ya yararlı məhsullara çevrilməsi hələ də yoxdur. Mexaniki qarıışıqların miqdarının çox olması nəql olunmada istifadə olunan boruların yeyilməsini sürətləndirir. Neft cihazlarında istilik ötürmə sabitinin və qurğuların məhsuldarlığının azalmasına səbəb olan çöküntünün əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır.

Emal zavodlarında neftin duzsuzlaşdırılması

Neft emalı zavodlarına emal üçün daxil olmuş neftlərin tərkibində olan metalxloridlərin miqdarına qarşı ciddi tələblər qoyulur. Bu neft sənayesində nəhəng və kombinə olmuş texnoloji qurğuların yaradılması və eləcə də katalitik

emal proseslərindən geniş miqyasda istifadə olunması istiqamətlərində işlərin davam etdirilməsi ilə əlaqədardır. Neftin tərkibində xloridlərin miqdarını 5 mq/l-ə qədər azaltdıqda, demək olar ki, kalsium, maqnezium, dəmir, natrium kimi metallardan, arsen birləşmələrdən tam azad olunur, vanadiumun miqdarı isə 2 dəfədən çox azalır. Bu isə reaktiv, turbin, neft koksları və digər neft məhsulları üçün çox vacibdir. Hələ 1960-cı illərdə ABŞ-da neftin dərin duzsuzlaşdırılması ilə xloridlərin miqdarının 1 mq/l-dən az olmasına nail olunmuşdur. Bu halda neftin düz distilləsi qurğuları iki il və daha çox müddətdə fasiləsiz işləyir. Keçmiş sovetlər birliyi ölkələrində müasir neft emalı qurğularında xloridlərin miqdarının 3-5 mq/l-ə (suyun isə 0,1%) çatana qədər duzsuzlaşdırılmasının aparılması neftin sonrakı emal prosesi üçün kifayət edirdi.

Karbohidrogen olmayan qarışıqlar (xüsusilə xloridlər) saxlamayan təmiz neft və duzsuz su bir-birində həll olmur, göstərilən qarışıqlar olmadıqda asanlıqla bir-birindən ayrılır. Lakin neftdə müxtəlif təbiətli qarışıqlar olduqda neft-su sistemində çətin ayrılan neft emulsiyası yaranır.

İki bir-birində qarşılıqlı az həll olan və ya həll olmayan mayelərdən ibarət dispers sistem emulsiya hesab olunur. Həmin sistemdə mayelərdən biri digərində kiçik damcılar (qlobullar) şəklində dispersləşir. Qlobullar, paylanan maye-dispersion mühit, dispersləşmiş maye-dispers faza adlanır.

Neft sənayesində bir-birindən fərqlənən iki emulsiya növü mövcuddur. Neft damcıları su mühitində dispers faza yaradırsa hidrofil, su damcıları neft mühitində dispers faza yaradırsa hidrofob emulsiya adlanır. Emulsiyanın əmələ gəlməsi ilk növbədə səthigərilmə qüvvəsindən asılıdır, dispers sistemin fazalar sərhəddində gedən səth hadisələrilə bağlıdır. Səthigərilmə qüvvəsi səthi-aktiv maddələrdən (SAM) istifadə etdikdə azalır. SAM sistemə əlavə olunduqda dispers sistemin fazalarından birində selektiv həll olaraq fazalar arasındakı sərhəddə SAM-ın adsorbsiya olunmuş təbəqəsi yaranır. Səthigərilmənin azalması dispers fazaların dispersləşməsini artırır, adsorbsion təbəqənin əmələ gəlməsi isə çökdürülmədə onların koalesensiyasına mane olur.

Emulsiyanın yaranması və stabilləşməsinə imkan verən birləşmələrə emulqator; davamlı emulsiyalarda adsorbsiya olunmuş səth pərdəsini dağıdan

birləşmələr isə deemulqatorlar adlanır.

Neftin tərkibinə daxil olan qətran-asfaltənlər, asfaltogen turşuları və onların anhidridləri, neft turşularının duzları, həmçinin də üzvi turşuların müxtəlif qarışıqları kimi polyar birləşmələr emulsiyanın əmələ gəlməsində adətən emulqator rolunu oynayır. Müəyyən edilmişdir ki, davamlı emulsiyanın yaranmasında müxtəlif bərk karbohidrogenlər – neftin parafin və serezinləri də iştirak edir. Əmələ gələn emulsiyanın növü (tipi) emulqatorun xassəsindən əsaslı dərəcədə asılıdır. Məsələn, emulqator hidrofob xassəlidirsə neftin suda emulsiya növü yaranır. Mədənlərdə daha çox hidrofob emulsiya növü mövcud olur. Bu halda neftdə həll olmuş qətran-asfaltən maddələr, üzvi turşuların duzları, həmçinin gillərin çox xırdalanmış hissəcikləri, metal oksidləri və s. emulqator rolunu oynayır. Göstərilən maddələr neft-su sərhəd səthində adsorbsiya olunur və su hissəcikləri ətrafında davamlı təbəqə əmələ gətirir (neftin səthi tərəfdən). Suda yaxşı, neftdə pis həll olan hidrophil emulqator olduqda isə hidrophil emulsiya növü əmələ gəlir. Bu halda neft turşularının qələvi metallarla əmələ gətirdiyi duzlar emulqator rolunu oynayır. Göstərilən maddələr su fazası tərəfdən neft hissəcikləri ətrafında adsorbsiya olunaraq hidrophil neft emulsiyasının yaranmasına imkan yaradır. Hər iki növ emulqatorun iştirakı ola bilsin ki, emulsiyanın bir növünün digər növünə keçməsinə səbəb olsun. Bəzi hallarda baş verən bu hadisədən emulsiyanın dağıdılmasında istifadə oluna bilər.

Neft emulsiyalarının dağıdılmasında onun tərkibində mövcud olan təbii emulqatorlardan daha yüksək səthi-aktivliyə malik olan SAM-lardan istifadə olunur. Sintetik SAM-lar su qlobulları (hissəcikləri) üzərində adsorbsiya olunaraq emulsiyanı stabilləşdirən təbəqəni adsorbsiya nəticəsində sıxışdırıb oradan çıxarır, və qeyri-stabil emulsiya yaradır, adsorbsiya olunmuş təbəqəni kimyəvi həll edir. Nəticədə su qlobulları səthində az davamlı hidrophil adsorbsiya olunmuş təbəqə əmələ gəlir ki, bu da su-neft emulsiyasının destabilləşməsinə səbəb olur. Stabil emulsiyadan əmələ gəlmiş davamsız emulsiyada su qlobulları asanlıqla birləşərək neft mühitindən iri qlobullar şəklində çökür. Neftin susuzlaşma və duzsuzlaşma prosesində destabilləşmə limitləşdirici mərhələ hesab olunur. Sonuncu özü də iki mərhələni birləşdirir: 1) diffuziya prosesi, yəni

deemulqatorun emulsiya sərhəddinə miqrasiyası (hərəkəti); 2) kinetik və ya neft emulqatorunun yaratdığı təbəqənin dağıdılması.

Neftin susuzlaşma, duzsuzlaşma qurğularında suda, suda-neftdə və neftdə həll olan deemulqatorlardan geniş istifadə olunur. Sonunculara daha çox üstünlük verilir. Çünkü onlar neftlə zəif qarışdırılmaqla belə asan qarışır, su ilə az yuyulur və buna görə də suyu çirkləndirmir; onun sərfi neftin tərkibində olan suyun miqdarından praktiki olaraq asılı olmur; metalların korroziya inhibitoru xassəsinə malik olur; neftin tərkibində qaldıqda davamlı emulsiya yaratmır; aşağı donma temperaturuna malik olmaqla mütəhərrik mayedirlər və həll edicidən istifadə etmədən işlədilər bilərlər; nəql olunmanı asanlaşdırır. Neftdə həll olan deemulqatorlar üçün həlledici kimi aşağı molekulyar kütləli spirtlərdən (metil, izopropil spirtləri və s.), aromatik karbohidrogenlər və onların müxtəlif nisbətlərdə qarışığından istifadə olunur.

Suda həll olan deemulqatorların 1-2%-li məhlullarından istifadə olunur. Su ilə qismən yuyulduğundan onların sərfi artır.

Neft sənayesində işlədilən deemulqatorlara qarşı qoyulan əsas tələblər bunlardır:

a) Onlar maksimum deemulqator xassəsinə malik olmalı, asan bioloji parçalanmalı (əgər suda həll olandırsa), zəhərsiz, asan tapılan, ucuz olmalıdır;

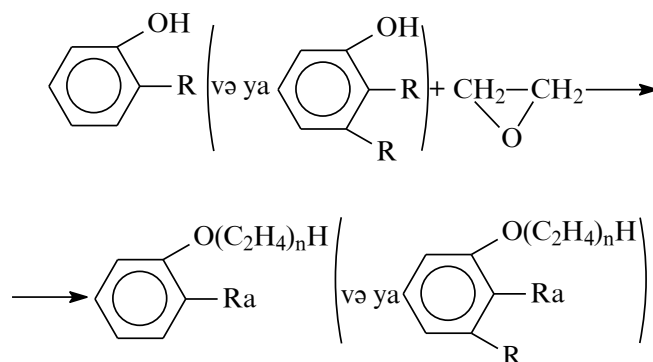
b) Bakterial aktivliyə malik olmamalı (suların bioloji təmizlənmə aktivliyi bundan asılıdır), metalları korroziyaya uğratmamalıdır.

Göstərilən tələbləri qeyri-ionogen deemulqatorlar tam ödədiyindən bunlardan istifadə edilməsinə daha çox üstünlük verilir. Qeyri-ionogen deemulqatorlar əvvəllər neft sənayesində bu məqsəd üçün işlədilən ionaktiv (anionaktiv) deemulqatoru sıxışdıraraq tam aradan çıxarmışdır. Əvvəllər neftin duzsuzlaşdırılmasında işlədilən anionaktiv maddələr əsasında alınmış deemulqatorların bir çox çatışmazlıqları vardır: onların sərfi çoxdur, bioloji parçalanmaya məruz qalmır, onların işləməsi ilə su tutumları çirklənir və s. Qeyri-ionogen SAM-lar sulu məhlullarda ionlara parçalanmır. Onlar, mütəhərrik hidrogen atomu saxlayan üzvi birləşmələrə alkilen oksidlərin (etilən və ya propilen) birləşməsi nəticəsində alınır.

Sənaye deemulqatorları adətən fərdi birləşmələr deyil, molekul kütləsi müxtəlif olan funksional qruplara (karboksil, hidroksil, amin, amid və s.) malik polimerlərdən istifadə olunur. MDB ölkələrində və xarici ölkələrdə sənaye qeyri-ionogen deemulqatorlar kimi oksialkenilləşmiş üzvi birləşmələrdən istifadə olunur. Bunlara yağ turşularının oksietilləşmə, oksietilləşmiş alkilfenol məhsulları, polioksialkilen blok sopolimerləri və s. aiddir.

Oksietilləşmiş yağ turşuları. Oksietilləşmiş yağ turşusunu (OYT) almaq üçün karbon atomlarının sayı 20-dən çox olan ($C_n > 20$) sintetik yağ turşularının kub qalığında istifadə olunur. OYT-nin deemulqator kimi aktivliyi, donma temperaturu, özlülüyü, sıxlığı və s. kimi xassələri oksietil qruplarının sayından (OYT molekulunda oksietil qrupları 14-25 intervalında) asılıdır. OYT-lər içərisində C_{25} -dən yüksək olan turşular əsasında alınmış və 65-67 % oksietil saxlayan oliqomerlər daha effektiv deemulqatorlar hesab olunur (effektivliyinə görə disolvan 4411-dən geri qalmır).

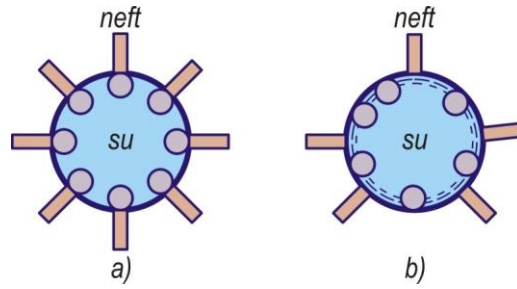
Oksietilləşmiş mono və dialkilfenollar (OP-10). Oksietilləşmiş fenol deemulqatorları aşağıdakı reaksiya üzrə alınır:



$R = C_{10}$ və ya C_{12}

OYT deemulqatorları ilə müqayisədə OP-10 az universaldır. Məhdud sayda neftlərin emulsiyasının dağıdılmasında istifadə olunur.

Rusiya Federasiyasında istehsal olunan polioksialkilen blok birgə polimerləri daha səmərəli və universal deemulqatorlar hesab olunurlar. Onlarda olan bu keyfiyyətlər yəqin ki, SAM-ın hidrofob hissə hesab olunan oksipropilen zəncirinin OYT növü adı deemulqatorlardan fərqli olaraq neft fazasına dərin daxil olmaması və qismən fazalar arası səth boyu paylanması ilə əlaqədardır (şəkil 33).



Şəkil 33. SAM molekullarının neft-su faza bölməsi sərhədində yerləşməsi: *a- adi SAM; b-bloksopolimerlər SAM-ı; 1-SAM-ın hidrofilye hissəsi; 2-SAM-ın hidrofob hissəsi*

Neftin susuzlaşdırılması və duzsuzlaşdırılması proseslərində bloksopolimerlərin az miqdarda (10-30 q/t) işlədilməsi bilavasitə bununla izah olunur. Rusiya Federasiyasında sənaye üçün aşağıdakı növ bloksopolimerlərin istifadə olunması təklif olunur: propilenqlikollar əsasında – 186 və 305; etilen diamin (diproksamin 157) əsasında – 157 və 385; sintetik yağ turşuları əsasında – 116 və 226; ikiatomlu fenollar əsasında – 145 və 295.

Oksialkilen bloksopolimerlərinin deemuqator kimi aktivliyi və fiziki-kimyəvi xassələri molekulun hidrofob, hidrofilye hissələrinin nisbətindən, onların ölçülərindən, həmçinin də tərkibi və quruluşlarından asılıdır.

Xarici ölkələrdə və Rusiyada çoxlu sayda effektivliyi yüksək olan deemuqatorlar sintez olunmuşdur. Almaniyada alkilfenollar əsasında sintez olunmuş, molekul kütləsi 2500-3000 olan SAM-lar deemuqator kimi yüksək aktivliyə malikdirlər. Onların suda və ya metil spirtində 65%-li məhlulundan (solvantlar) istifadə olunur. Amerika və İngiltərənin «Petrolit», «Trotolit» firmalarının deemuqatorları üçün xarakterik cəhət onların suda pis həllolmalarıdır, effektivliyinə görə disolvana yaxındır, 160-240°C-də qaynayan aromatik karbohidrogenlərdə məhlullarından istifadə olunur. Hollandiya, Fransa, İtaliya, Yaponiya və b. ölkələrdə yüksək effektivliyə malik deemuqatorlar istehsal olunur.

Neftin sənayedə susuzlaşdırılması və duzsuzlaşdırılması prosesləri ELOU qurğularında aparılır. Burada emulsiyanın dağıdılmasında yalnız kimyəvi metodlardan deyil, eləcə də elektrik, istilik və mexaniki işləmələrdən də istifadə

olunur. Göstərilən işləmələrdə məqsəd emulsiyanın struktur-mexaniki davamlılığını azaltmaq, solvat təbəqəni dağıtmaqla su damlalarının birləşmələri üçün şərait yaratmaq və yaranmış iri su qlobullarının çökməsini sürətləndirməkdir. Emulsiyanın elektrikle işlənməsində neft elektrik sahəsindən buraxılır. Prosesdə dəyişən sənaye tezlikli və yüksək gərginlikli (15-44 kV) elektrik cərəyanından istifadəyə üstünlük verilir. Elektrik sahəsinin induksiyası nəticəsində dispersləşmiş su damlaları polyarlaşır, deformasiya olunur (dartılır) müdafiə pərdəsi dağılır. Elektrodların polyarlığı tez-tez (saniyədə 50 dəfə) dəyişməklə formasını dəyişmiş su hissəciklərinin bir-birilə görüşmə, iriləşmə ehtimalı artır və nəticədə qlobulların çökmə sürəti artır.

Duzsuzlaşma dərinliyi artdıqca qalan su damlaları arasında məsafə artır və çökmə zəifləyir. Dəyişən elektrik cərəyanı sahəsində işlənmiş neftin tərkibində qalan suyun miqdarı izlərindən 0,1%-ə qədər olur. Elektrik sahəsinin gərginliyini müəyyən həddə qədər artırmaqla qalan su damlalarının birləşməsini sürətləndirmək olar. Elektrik gərginliyinin sahəsinin sonrakı artımı xoşa gəlməyən nəticələrə gətirib çıxara bilər. Ona görə də emulsiyanın tipinə uyğun elektrodun optimal ölçüsü və onların aralarındakı məsafə seçilməlidir. Neftdə qalan duzun miqdarı, qalıq suyun miqdarı və onun duzluluğundan asılıdır. Ona görə də dərin duzsuzlaşmaya nail olmaq üçün neft təmiz suyun optimal miqdarı ilə yuyulur. Suyun həddindən artıq işlədilməsi də əlverişli hesab olunmur. Bununla əlaqədar olaraq bir çox NEZ-də təmiz suya qənaət etmək məqsədilə ELOU-da yuma iki mərhələdə əks axınla yerinə yetirilir.

Emulsiyanın istiliyin verilməsi ilə işlənməsi. Götürülmüş neftin optimal temperatura (60-150°C) qədər qızdırılması onun özlülük-temperatur xarakteristikalarından, sıxlığından, emulsiyanın tipindən, elektrodhidratorda olan təzyiqdən və ya çökdürücüdə termokimyəvi susuzlaşdırılmasından asılılığı nəzərdə tutulur. Temperaturun müəyyən həddə qədər artırılması emulsiyanın dağıdılması prosesinin bütün mərhələlərini intensivləşdirir: neftdə olan təbii emulqatorların həll olmasının artması nəticəsində su qlobulları üzərində örtük əmələ gətirən parafin və asfalten kristallarının əriməsi hesabına yaranmış emulsiyanın stabilliyi azalır, eləcə də özlülüyn və neftin xüsusi kütləsinin azalması ilə su damlalarının çökmə sürəti

artır, bu da öz növbəsində işlədilən deemulqatorun sərfinin azalmasına səbəb olur.

Adətən dehidratorda temperatur elə seçilir ki, həmin halda neftin özlülüyü 2-4 cSt olsun. Çox neftlər 70-90°C-də lazımı qədər duzsuzlaşır. Nefti qızdıraraq temperaturu artırıqda, sistemi maye vəziyyətində saxlamaq, neft itkisinin və yanğına qarşı təhlükəsizliyin qarşısını almaq üçün təzyiq də artırılmalıdır. Ancaq təzyiqin artırılması, aparatın divarlarının qalınlığının da artırılmasını tələb edir. Müasir elektrodehidrotor modelləri 1,8 MPa təzyiqə hesablanır.

ELOU-nun texniki-iqtisadi göstəricilərinə emulsiyalı neftin deemulqator məhlulu ilə qarışdırılma intensivliyinə müddətinin də təsiri vardır. Belə ki, səthi aktivliyi aşağı olan, xüsusilə neftdə pis həll olan deemulqator üçün qarışdırma intensivliyinin və müddətinin çox olması tələb olunur. Ancaq qarışdırma intensivliyi və müddəti çox olduqda yüksək dispers sistem yaranır ki, bu da çökmənin pisləşməsinə səbəb olur. Adətən neftin deemulqatorla qarışdırılması mərkəzdənqaçma nasosunda aparılır. Lakin xüsusi qarışdırıcılardan istifadə olunması məsləhətdir. ELOU-da məhsuldarlığı aşağı olan tənzimləyici nasosun olması məqsədə uyğundur.

ELOU-nun əsas aparatı elektrodehidrotordur. Sonuncuda neft emulsiyasının elektroemalından başqa, deemulqatorlaşmış neftin ayrılması da (çökmə) aparılır, yəni elektrodehidrotor eyni zamanda çökdürücü rolunda oynayır. Müxtəlif konstruksiyalarda (vertikal, şar və horizontal) elektrodehidrotorlar içərisində horizontal elektrodehidrotor növü daha səmərəli hesab olunur.

Neftin emalı metodları

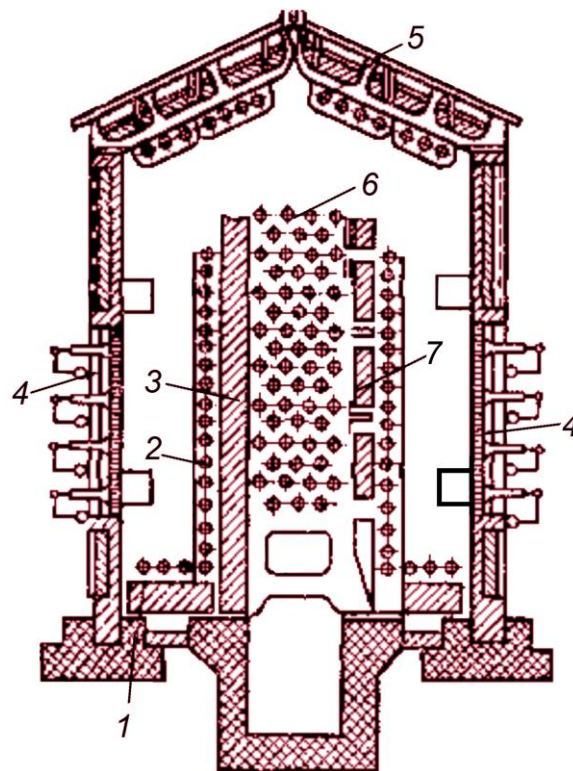
Neftin, eləcə də maye neft məhsullarının emalı üçün müxtəlif fiziki və kimyəvi metodlar tətbiq olunur. Neft və neft məhsullarının fiziki emalı onların qaynama temperaturu, həll olma, kristallaşma, eləcə də digər fiziki xassələrinə görə ayrılımlarına əsaslanır.

Kimyəvi emal zamanı isə neft və neft məhsullarının tərkibinə daxil olan birləşmələr temperatur, təzyiq, katalizatorun təsiri ilə dərin çevrilmələrə məruz qalırlar.

Neftin fiziki emal növlərindən biri distillədir. Distillə zamanı neftin tərkibinə

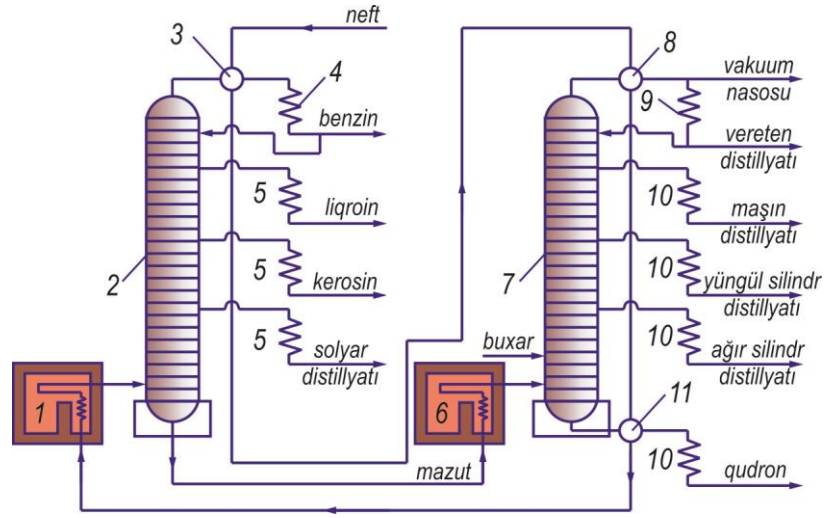
daxil olan komponentlər qaynama temperaturlarının fərqlənməsinə görə bir-birindən ayrılırlar. Sənayedə distillə bir və iki mərhələli borulu qurğularda həyata keçirilir. Birmərhələli distillə qurğularında neft atmosfer təzyiqində qovularaq benzin və digər yüngül fraksiyalara bölünür. İki mərhələli qurğularda isə əvvəlcə neft atmosfer təzyiqində qovularaq mazutun əmələ gəlməsinə qədər yüngül fraksiyalara ayrılır. İkinci mərhələdə isə mazut vakuumda, yüksək temperatur altında distillə edilir. İki mərhələli distillə qurğuları atmosfer-vakuum (AV) qurğuları adlanır. Birmərhələli distillə qurğularında əsas texnoloji aparat borulu soba hesab olunur (şəkil 39).

Əvvəlcə xammal konvektiv kamerada yerləşən borulara (6), sonra isə radiant (1, 2, 5) borulara daxil olur. Boruların içərisində neft yüksək sürətlə hərəkət edir. Soba odluğa gələn qaz yanacağı əsasında işləyir. Daxil olan qaz yanacağı hesabına saxsı pilitələr közərir və istiliyi radiant boruların üzərinə ötürür. Yanmadan alınan tüstü qazları konvektiv kameradan keçərək istiliyi konveksiya yolu ilə emal olunan xammala verir.



Şəkil 39. Aloysuz yanan borulu soba; 1, 2, 5-radiant borular,

3, 7-aşırma divarlar, 4-odluq, 6-konvektiv kamera boruları
İkimərhələli distillə qurğusunun sxemi isə şəkil 40-da verilmişdir.



Şəkil 40. İkimərhələli distillə qurğusunun prinsipial sxemi; 1, 6-borulu soba, 2, 7-
rektifikasiya kolonları, 3, 8, 11-istilikdəyişdiricilər, 4, 9-kondensatorlar, 5, 10-
soyuducular

Neft birinci borulu sobaya (1) daxil olana qədər istilikdəyişdiricilərdə (3, 8, 11) rektifikasiya kolonlarından (2, 7) gələn qudron, vereten distillatı və benzinin isti buxarlarının köməylə 170-175°C-yə qədər qızdırılır.

Borulu sobada (1) tüstü qazları ilə 350°C-yə qədər qızdırıldıqdan sonra birinci mərhələ rektifikasiya kolonuna (2) göndərilir və neft fraksiyalara ayrılır. Alınan benzinin bir hissəsi kolonu suvarmaq üçün geri qaytarılır (fleşma). Birinci mərhələ rektifikasiya kolonundan alınan ağır qalıq mazut vakuum altında işləyən ikinci borulu sobaya (6) daxil olur. Sobada 400-420°C-yə qədər qızdırılmış mazut ikinci mərhələ rektifikasiya kolonuna göndərilir və burada şəkildə göstərilən fraksiyalara ayrılır. Vereten distillatı buxarlarının da bir hissəsi kolonun suvarılması üçün geri qaytarılır. Cədvəl 8-də birinci və ikinci mərhələdə neftin distilləsindən alınan məhsulların çıxımı göstərilmişdir.

Cədvəl 8

Birinci və ikinci mərhələdə neftin distilləsindən alınan məhsulların çıxımı

Distillyat	Ayrılma temperaturu, °C	çıxım, %
<i>birinci mərhələ</i>		
benzin	170-ə qədər	14.5
liqroin	160-200	7.5
kerosin	200-300	18.0
solyar yağı	300-350	5.0
qalıq mazut	–	55.0
<i>ikinci mərhələ</i> (mazutun vakuumda 60-70 mm. c. süt. təzyiqdə distilləsi)		
vereten	230-250	10-12
maşın	260-305	5
yüngül silindr	315-370	7
qalıq qudron	–	27-30

Neftin birinci mərhələ distilləsindən alınan benzinin çıxımı 3-15%, oktan ədədi isə 50-78 arasında olur. Benzin neft emalının ən mühüm məhsullarından biridir. Onun çıxımının və oktan ədədinin az olması səbəbindən kimyəvi metodların tətbiqi qaçılmazdır.

Mühazirə 10. Termiki krekinq

Benzinin çıxımını və oktan ədədini yüksəltmək üçün neft emalında yeni metodlar axtarılmışa başlandı. Bu istiqamətdə ilk addımları 1891-ci ildə rus alimləri V.Q.Şuxov və S.Qavrilov atdı. Onlar tərəfindən neftin termiki emalının ilk patenti alınmışdır.

Termiki krekinq – yüksək temperaturda karbohidrogenlərin parçalanmasına əsaslanır. Termiki krekinq prosesini üç qrupa bölmək olar:

1. Yüksək təzyiq altında (20-dən 70 atmosferə qədər) maye neft xammalının *termiki krekinqi*. Krekinqin bu növü *avtomobil benzini* almaq üçün neftin yüngül fraksiyalarının (liqroindən mazuta qədər) emalında tətbiq edilir. Proses 470-540°C temperaturda aparılır.

2. Neft qalıqlarının aşağı təzyiqlərdə *termiki krekinqi* (kokslaşma, destruktiv

distillə). Neft qalıqlarının – yarımqudron və qudrun emalından *qazan yanacağı* alınır. Krekinqin bu növündə xammalın dərin parçalanması baş vermədiyindən prosesə yüngül krekinq, yaxud *visbrekinq* deyilir. Krekinq 20 atmosfer təzyiqdə aparılır. Neft qalıqlarının koklaşması, yaxud quru distilləsi 500°C və aşağı təzyiqlərdə yerinə yetirilir. Bu zaman əsas məqsəd neft kokusunun alınmasıdır. Destruktiv distillənin məqsədi isə solyar fraksiyanın alınmasıdır və proses atmosfer təzyiqinə yaxın təzyiqlərdə, 450-500°C-də həyata keçirilir.

3. Qaz və maye neft xammalının *pirolizi*. Piroliz termiki krekinqin daha sərt formasıdır. Proses atmosfer təzyiqinə yaxın təzyiqlərdə, 670-800°C və daha yüksək temperaturlarda yerinə yetirilir. Piroliz üçün xammal növü müxtəlifdir. Pirolizin əsas məqsədi aşağı molekullu kütləli olefinlərin, xüsusən də etilenin alınmasıdır. Əlavə məhsul kimi aromatik karbohidrogenlər də alınır.

Ümumiyyətlə krekinq mürəkkəb prosesdir. Bu zaman izomerləşmə, polimerləşmə, tsikilləşmə, kondensləşmə, parçalanma və s. reaksiyalar baş verir. Yüksək temperaturlarda böyük molekullu çəkili neft karbohidrogenlərindən daha kiçik molekullu çəkili birləşmələr əmələ gəlir.



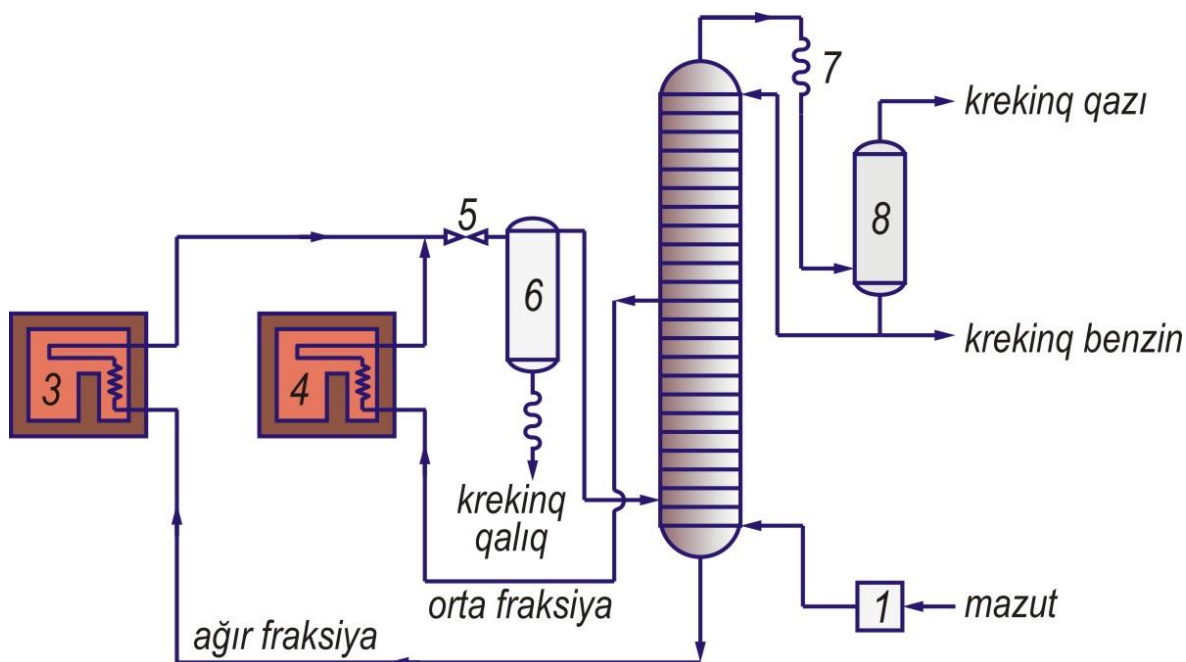
Termiki krekinq prosesinə temperatur, təzyiq və xammalın verilməsinin həcmi sürəti təsir göstərir. Temperaturun yüksəldilməsi qaz məhsullarının, olefinlərin, aromatik karbohidrogenlərin çıxımını və reaksiyanın sürətini artırır. Təzyiqin artırılması parçalanma reaksiyalarının getməsinə çətinləşdirir, ikinci istiqamətdə proseslərin reallaşmasına imkan yaradır və nəticədə benzinin keyfiyyəti yaxşılaşır. Krekinqin maye məhsullarının, xüsusən də benzinin çıxımı təzyiqin yüksəldilməsi zamanı artır. Xammalın verilməsinin həcmi sürətinin azalması zamanı qaz məhsulların, artması zamanı isə maye məhsulların çıxımı yüksəlir.

Mazutun termiki krekinqinin texnoloji sxemi şəkil 41-də verilmişdir. Nasos (1) vasitəsilə mazut rektifikasiya kolonunun aşağısından verilir. Bu zaman onun içərisindən barbotaj (quruldamaq) metodu ilə krekinq zamanı alınan isti buxar buraxılır. İsti buxar mazutun içərisindən keçən zaman kondensləşərək ağır

karbohidrogenlər yüngül fraksiyadan ayrılır. Ağır fraksiya rektifikasiya kolonunun (2) aşağısından keçərək birinci borulu sobaya (3), yüngül fraksiya isə kolonun ortasından çıxaraq ikinci borulu sobaya (4) daxil olur.

Birinci borulu sobada (3) temperatur 470-480°C, ikinci borulu sobada (4) 500-510°C, hər iki sobada təzyiq isə 60-70 atmosfer olur. Hər iki sobadan alınan krekinq məhsulları ventildən (5) keçərək buxarlandırıcıya (6) daxil olur. Burada krekinq qalığı buxarlardan ayrılaraq buxarlandırıcının aşağısından xaric edilir.

Krekinq məhsullarının buxarları buxarlandırıcıdan (6) çıxaraq rektifikasiya kolonuna (2) göndərilir. Benzin fraksiyasının buxarları və krekinq qazları kondensatordan (7) keçərək separatora daxil olur və burada onların ayrılması həyata keçirilir. Mazutun termiki krekinqi zamanı aşağıdakı məhsullar əmələ gəlir; krekinq benzin – 30-35%, krekinq qazları – 15-20%, krekinq qalıq – 50-55%. Proses zamanı alınan krekinq benzinin oktan ədədi isə 70 ətrafında olur. Krekinq qazının tərkibini etan, etilen, propan, propilen, butan və s. təşkil edir. Bu qazlar üzvi sintez üçün qiymətli xammal hesab edilir. Krekinq qalığı isə qazan yanacağı kimi istifadə olunur.



Şəkil 41. Termiki krekinqin texnoloji sxemi; 1-nasos, 2-rektifikasiya kolonu, 3,

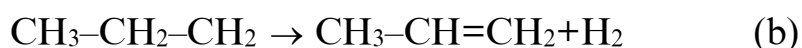
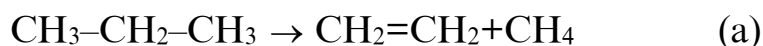
4-borulu sobalar, 5-reduksiya ventili, 6-buxarlandırıcı, 7-kondensator, 8-separator

Karbohidrogen xammalının pirolizi

Hazırda aşağı molekül kütləsinə malik olefinlərin sintezi üçün əsas üsul karbohidrogen xammalının pirolizidir. Piroliz yüksək temperaturlarda neft karbohidrogenlərinin dərin parçalanmasıdır. Qeyd olunduğu kimi piroliz üçün xammal müxtəlifdir. Xammal kimi qaz, maye, yüngül və ağır fraksiya tətbiq oluna bilər. Lakin hər zaman piroliz prosesinin əsas məqsədi etilenin alınması olaraq qalır. Etilen almaq üçün xammal kimi etan, propan, butan saxlayan yolüstü qazlar, qaz benzini, düz distillənin aşağı oktan ədədli benzini, eləcə də katalitik krekinqin rafinadı istifadə olunur. Son zamanlar isə xammal kimi orta və ağır neft fraksiyaları, hətta xam neftin özündən də istifadə edilir. Piroliz zamanı əsas etilənlə yanaşı propilen, butenlər, butadien-1,3-də alınır.

Piroliz zamanı birinci istiqamət parçalanma reaksiyaları ilə yanaşı, izomerləşmə, tsikilləşmə və s. ikinci istiqamət reaksiyalar da gedə bilər. Ona görə də piroliz prosesi zamanı məhsulların mürəkkəb qarışığı əmələ gəlir.

Parafin, naften və yüksək molekül kütləsinə malik olefin karbohidrogenləri temperatur artımına qarşı az davamlıdırlar. Termodinamiki cəhətdən metan, asetilen, etilen və propilen daha çox davamlıdır. Parafinlərin birinci istiqamət parçalanma reaksiyaları iki cür gedir: a) C-C rabitəsinin parçalanması ilə doymuş və doymamış karbohidrogenlərin alınması, b) dehidrogenləşmə ilə doymamış karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi;



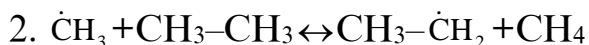
Energetik baxımdan C-C rabitəsinin qırılma enerjisi, C-H rabitəsinin qırılma enerjisindən az olduğuna görə birinci istiqamət termodinamiki cəhətdən daha ehtimallı hesab olunur. Piroliz də krekinq kimi radikal mexanizmi ilə gedir.

Prosesin mexanizmini Rays təklif etmiş, N.N.Semyonov, V.V.Voevodski və başqaları tərəfindən inkişaf etdirilmişdir. Radikal-zəncirvari proses üç mərhələdən ibarətdir: aktiv mərkəzin əmələ gəlməsi, zəncirin davam etməsi və zəncirin qırılması.

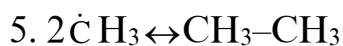
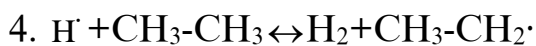
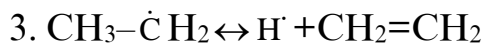
Etanın təmsalında piroliz prosesinin mexanizminə baxaq:



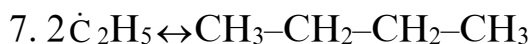
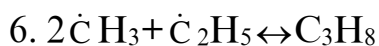
zəncirin ötürülməsi



zəncirin davam etməsi



zəncirin qırılması



Ədəbiyyat məlumatlarına görə etanın pirolizinin əsas məhsulları H_2 , CH_4 , C_2H_4 hesab olunur.

Piroliz prosesinə təsir edən faktorlar. Piroliz prosesinin məhsulları temperaturdan, kontakt müddətindən və ilkin xammaldan asılıdır.

Temperaturun yüksəlməsi ilə etilenin və propilenin çıxımı artır. Müxtəlif temperaturlarda olefinlərin çıxımı da bir-birindən fərqlənir. Məsələn, 850°C -də etilenin, 800°C -də propilenin, 700°C -də isə butilenin çıxımı maksimuma çatır.

Kontakt müddəti piroliz məhsullarının çıxımına öz təsirini göstərir. Prosesin daha yüksək temperaturda, kiçik kontakt müddətində aparılması məqsədəuyğun hesab edilir. Etilenin 50% çıxımına 790°C , 1 san kontakt müddətində nail olunur. Daha yüksək etilenin çıxımını 900°C və 0.08 san. kontakt müddətində əldə etmək

mümkündür. Göründüyü kimi kontakt müddəti azaldıqca etilenin çıxımı artır.

Etilenin çıxımına təzyiqin də təsir vardır. Adətən piroliz atmosfer təzyiqinə yaxın təzyiqlərdə aparılır. Komponentlərin parsial təzyiqi su buxarı ilə durulaşdırma hesabına aşağı salınır (su buxarı həmin qurğunun özündə məhsullardan alınan istiliyin hesabına əldə edilir). Bundan başqa su buxarı həm də koksun əmələ gəlməsinin qarşısını alır ($H_2O + C = H_2 + CO$).

Piroliz məhsullarının tərkibi ilkin xammaldan da asılıdır. Proses üçün ən əlverişli xammal normal quruluşlu parafinlər hesab edilir. Etilenin ən maksimal çıxımı xammal kimi etandan istifadə edildikdə əldə olunur. Propan və butandan etilen az, propilen, metan isə çox alınır. İzoparafinlər götürdükdə etilen az, metan çox, naften karbohidrogenləri götürdükdə isə etilen az, butadien çox əmələ gəlir. Xammal kimi aromatik karbohidrogenlərdən istifadə etdikdə ümumiyyətlə etilen əmələ gəlmir.

Temperaturun artması radikalın əvəzolma reaksiyasının selektivliyinin azalmasına səbəb olur ki, bu da birli radikalların əmələgəlməsini artırır, birli radikalların ikili radikallara izomerləşməsinin rolunu azaldır. Çünki izomerləşmə reaksiyasına nisbətən parçalanma reaksiyası yüksək aktivləşmə enerjisi ilə gedir. Birli radikalların ikili radikallara izomerləşməsinə istiliyin ayrılması və əksinə ikili radikalların birli radikallara izomerləşməsinin isə istiliyin udulması ilə getməsi də nəzərə alınmalıdır. Temperaturun artması ilə birli radikalların alınma imkanı da artır. Birli radikalların parçalanması isə etilenin alınması ilə nəticələnir. Ona görə də etilenin yüksək çıxımla alınması üçün piroliz prosesi daha yüksək temperaturda aparılır.

Temperatur alkenlərin ikinci çevrilmə reaksiyalarına da təsir edir. Aşağı aktivləşmə enerjisi ilə xarakterizə olunan alkenlərin kondensləşmə reaksiyasına nisbətən, yüksək aktivləşmə enerjisi ilə gedən alkenlərin parçalanma reaksiyası temperaturun artması ilə sürətlənir.

Nəhayət, temperatur piroliz zamanı gedən əsas qrup reaksiyaları (birinci, ikinci və pirokarbonun əmələ gəlməsi) arasındakı nisbəti müəyyən edir. Aktivləşmə enerji qiymətlərinə görə bu qrup reaksiyaları aşağıdakı sıra ilə düzmək olar:

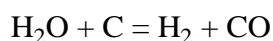
$$E_3 > E_1 > E_2$$

burada, E_1 – birinci qrup reaksiyaların aktivləşmə enerjisi; E_2 – ikinci qrup reaksiyaların aktivləşmə enerjisi; E_3 – üçüncü qrup reaksiyaların (elementlərə parçalanma) aktivləşmə enerjisidir.

Əgər termiki krekinqin məqsədi alkenlər almaqdırsa, onda prosesi yüksək temperaturda aparmaq lazımdır. Lakin prosesin 900°C temperaturdan yüksəkdə aparılması məqsədəuyğun hesab olunur.

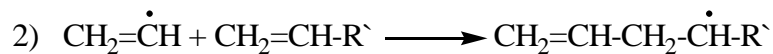
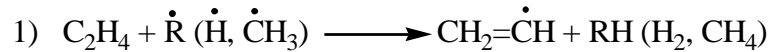
Təzyiq. Verilmiş temperaturda təzyiqin artması alkenlərə və hidrogenə parçalanan $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$, izo- $\text{C}_3\text{H}_7\cdot$ və üçlü- $\text{C}_4\text{H}_9\cdot$ radikalların payı azalır və uyğun olaraq bu radikallar üçün əvəzolunma reaksiyalarının rolu artır, bu da etan, propan və izobutanın çıxımının artmasına səbəb olur. Temperaturu artırmaqla təzyiqi kompensasiya etmək praktiki olaraq mümkün deyil. Çünki parçalanma və əvəzolunma aktivləşmə enerjiləri arasında fərq $\approx 140 \text{ kC}\cdot\text{mol}^{-1}$ olur. Təzyiqin $0,5 \text{ MPa}$ -a qədər artırılması, temperaturun 1229 K -ə qədər artırılmasını tələb edir ki, bu da əlverişli deyildir.

Piroliz prosesində etileni yüksək çıxımla almaq üçün yüksək temperatur və qısa reaksiya müddəti tələb olunur. Borulu (ilanvari) reaktorda qısa müddətli reaksiya hidravlik müqaviməti dəf edə bilən xammalın sürətli axınını tələb edir. Nəticədə ilanvari reaktorun girişində yüksək təzyiq yaranır. Sistemdə lazım olan təzyiqi təmin etmək üçün karbohidrogen xammalı inert həlledicilərlə durulaşdırılır. İnert həlledici kimi pirolizin kondensat məhsullarından asan ayrılan su buxarından istifadə olunur. Su buxarı aşağıdakı reaksiyanın köməyi ilə pirokarbonun ayrılmasının da müəyyən qədər qarşısını alır.

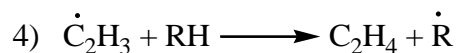


Reaksiya müddəti. Piroliz məqsədyönlü məhsulların (etilen, propilen) alınması prosesində gedən ardıcıl reaksiyaların cəmidir. Ona görə də məqsədyönlü reaksiya məhsulunun maksimum çıxımla alınmasını təmin edən reaksiya müddəti seçilməlidir.

Əgər məqsədyönlü məhsullar lazım olan müddətdə sistemdən kənar edilməzsə, onda onların özləri də yenidən zəncirvari-radikal reaksiyalara məruz qalaraq sərf oluna bilərlər. Məsələn, etilen:



Vinil radikalı aşağıdakı reaksiya üzrə etilenə çevrilməklə stabilləşə bilər:



burada, RH – istənilən karbohidrogen və ya molekulyar hidrogen ola bilər.

Stasionarlıq şəraitindən

$$k_1[\dot{\text{R}}] \cdot [\text{C}_2\text{H}_4] = k_2[\dot{\text{C}}_2\text{H}_3] \cdot [\text{C}_2\text{H}_3\text{R}'] + k_4[\dot{\text{C}}_2\text{H}_3] [\text{RH}]$$

vinil radikallarının qatılığını

$$[\dot{\text{C}}_2\text{H}_3] = \frac{k_1[\dot{\text{R}}][\text{C}_2\text{H}_4]}{k_2[\text{C}_2\text{H}_3\text{R}'] + k_4[\text{RH}]}$$

və etilenin sərf olunma sürətini tapa bilərik:

$$-\frac{d[C_2H_4]}{d\tau} = k_2 \left[\dot{C}_2H_3 \right] \cdot [C_2H_3R] = \frac{k_1 k_2 \left[\dot{R} \right] \cdot [C_2H_4] \cdot [C_2H_3R]}{k_2 [C_2H_3R] + k_4 [RH]}$$

Adətən piroliz məhsullarının tərkibində etilenin miqdarının digər olefinlərdən çox olmasının nəzərə alaraq təxmini olaraq $[C_2H_3R] \approx [C_2H_4]$ olmasını qəbul etmək olar. Onda $k_4[RH] \gg [C_2H_3R]$ olduğundan

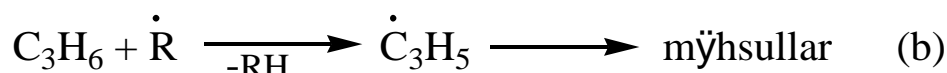
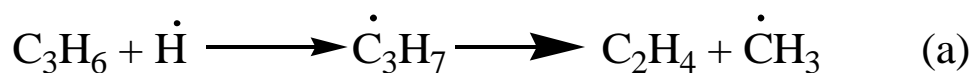
$$-\frac{d[C_2H_4]}{d\tau} = \frac{k_1 k_2}{k_4} \frac{\left[\dot{R} \right] \cdot [C_2H_4]^2}{[RH]}$$

Etilenin əmələgəlmə sürətini belə ifadə etmək olar:

$$\frac{d[C_2H_4]}{d\tau} = k_\alpha \left[\dot{R} \right] \cdot [M]$$

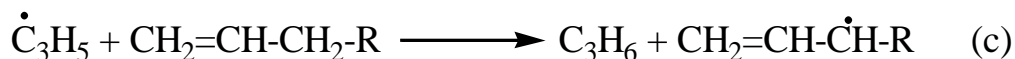
burada, M – etilenin əmələgəlməsi ilə parçalanan karbohidrogen molekullarıdır (istər ilkin xammalın, istərsə də aralıq məhsulların); α – stexiometrik əmsaldır.

Propilen piroliz prosesində ola bilsin ki, aşağıdakı reaksiyalar nəticəsində sərf olunsun:



Sistemdə tərkibində dörd və daha çox sayda karbon atomu saxlayan olefinlərin qatılığı kifayət qədər olduqda allil radikalı propilenə aşağıdakı

reaksiya sxemi üzrə bərpa oluna bilər:



və nəticədə propilenin parçalanması xeyli zəifləyər. Buten və molekulunda daha çox karbon atomu saxlayan olefinlər sərf olunduqca (c) reaksiyası getmir və beləliklə də, propilenin parçalanması sürətlənir. Allil radikalı başqa karbohidrogenlərlə (c) reaksiyası üzrə qarşılıqlı təsirdə ola bilmədiyindən, onun sərf olunma sürəti etilenə nisbətən daha yüksək olur. Bu səbəbdən də propilenin çıxımının maksimuma çatması üçün lazım olan reaksiya müddəti etilenlə müqayisədə aşağı olur.

Pirolizin maye məhsulları. Maye məhsulların çıxımı götürülən xammaldan çox asılıdır. Məsələn, xammal kimi qazlardan istifadə etdikdə 2-8%, benzin istifadə etdikdə 20-30%, qazoyl istifadə etdikdə isə 40-50% maye məhsullar alınır. İldə 300 min ton etilen istehsal edən qurğudan 250-300 min ton maye məhsullar əmələ gəlir. Hazırda piroliz prosesinə benzin, ksilollar, tsiklopentadien, tsiklopentan, izopren, stiro, naftalin, müxtəlif həlledicilər, xüsusi yağlar və s. alınan mənbə kimi baxılır.

Sənayedə piroliz prosesi borulu soba və «qaynar lay» qurğularında həyata keçirilir. Pirolizdən alınan qazların ayrılması üçün iki metod tətbiq edilir: 1) kondensasiya-rektifikasiya, 2) absorbsiya-rektifikasiya.

Kondensasiya-rektifikasiya metodu ilə qazların ayrılması; demetanlaşma, etan və etilen qaz qarışığının ayrılmasına əvvəl kondensasiya, sonra isə təzyiqlə altında

soyudulma tsikillərinin tətbiqi ilə nail olunur.

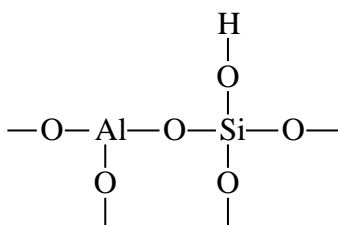
Absorbsiya-rektifikasiya metodu ilə qazların ayrılması; metandan ağır olan bütün komponentlər əvvəl aşağı temperaturlarda absorbsiya, sonra isə aşağı temperaturlarda rektifikasiya metodu ilə ayrılır. Ancaq bu metod iqtisadi cəhətdən az əlverişlidir.

Mühazirə 11. Katalitik krekinq

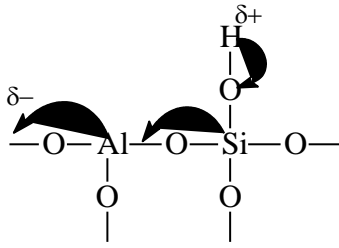
Benzinin keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması və assortimentinin (çeşidinin) genişləndirilməsi katalitik proseslərin işlənilib hazırlanmasını sürətləndirdi. Neft emalı sənayesində birbaşa distillədən sonra ikinci yeri katalitik krekinq prosesi tutur. Prosesin əsas məqsədi 200-500°C-də qaynayan xammaldan yüksək oktan ədədli benzinin alınmasıdır. Proses zamanı benzinlə yanaşı orta distilyat fraksiyası olan qazoyl və yüksək miqdarda izobutilen saxlayan qaz da alınır.

Katalitik krekinq 450-500°C-də, atmosfer təzyiqinə yaxın təzyiqlərdə (0.2-0.25 MPa), alümosilikat katalizatorları iştirakında aparılır.

Prosesin katalizatorları. Sənayedə katalitik krekinq zamanı əsasən üç tip katalizatorlardan istifadə olunur; aktivləşdirilmiş təbii alümosilikatlar, sintetik amorf alümosilikatlar, sintetik kristallik alümosilikatlar. Sənayedə sintetik katalizatorlar təbii katalizatorları demək olar ki, sıxışdırıb çıxarmışdır. Təbii katalizatorlardan istifadə etdikdə benzinin çıxımı 20-30%, sintetikdən istifadə etdikdə isə 34-36% təşkil edir. Aktiv mərkəzlərin hesabına alümosilikatlar yüksək turşuluğa malik olur. Alümosilikatlar təqribən aşağıdakı quruluşa malikdir.



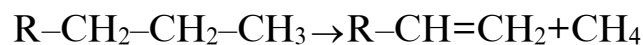
Katalizator səthində əmələ gələn turşuluğu elektron sıxlığının aşağıdakı kimi yer dəyişməsi ilə izah etmək olar:



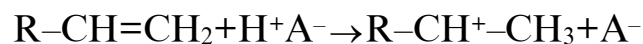
Katalizator səthində protonun olması müxtəlif reaksiyaların getməsinə imkan yaradır və nəticədə benzinin oktan ədədi yüksəlir.

Hazırda katalitik krekinq zamanı seolitsaxlayan katalizatorlardan istifadə olunur ki, bu da benzinin çıxımını 45-47%-ə qədər artırmağa imkan verir. Seolitsaxlayan katalizatorlar zəhərə və yüksək temperatura qarşı da davamlıdırlar.

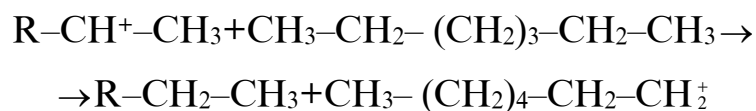
Prosesin kimyası. Katalitik krekinq ion mexanizmi ilə gedir. Katalizatorun səthində yüksək temperaturun təsiri ilə əvvəlcə alkanlar termiki krekinqə məruz qalır.



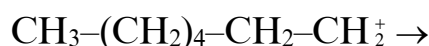
Əmələ gələn olefin özünə hidrogen birləşdirərək karbkationa çevrilir.



Karbkation digər alkandan hidrid-ion qopararaq özü stabilləşir, əvəzində isə yeni karbkation əmələ gəlir.

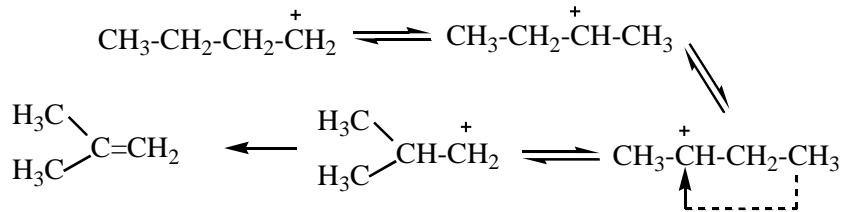


Karbkation β -qaydası üzrə parçalanmaya məruz qalır.

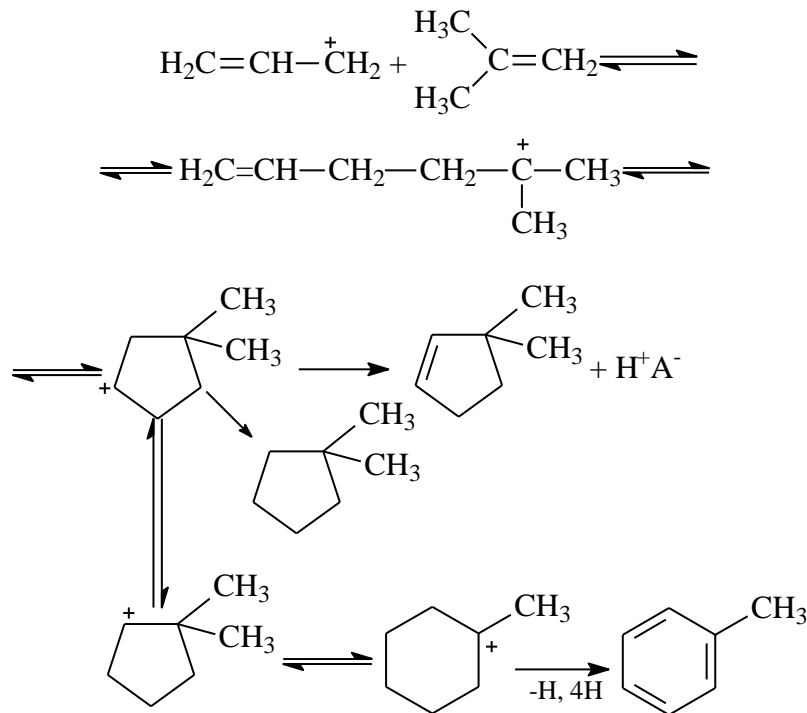




Birli ionların tez izomerləşməsi hesabına etilenin çıxımı propilenin çıxımından az olur. İzomerləşmədən alınan izoquruluşlu alkanların hesabına isə benzinin oktan ədədi yüksəlir.



Katalitik krekinqdə əmələ gələn alkenil ionları həm də tsikloparafinlərin və aromatik karbohidrogenlərin alınmasına gətirib çıxarır.



Naften karbohidrogenləri katalitik krekinq üçün xammalın ideal komponentləri hesab olunur. Belə ki, bu zaman həm krekinq prosesi sürətlə gedir, həm də benzinin çıxımı yüksək olur.

Katalitik krekinqə təsir edən faktorlar.

1. *Temperatur.* Temperaturun yüksəldilməsi benzində olefin karbohidrogenlərinin miqdarını artırır, parafin və aromatik karbohidrogenləri isə azaldır. Katalitik krekinq endotermik olduğundan temperaturun artırılması benzinin, koksun çıxımını azaldır, benzinin oktan ədədini və krekinq qazlarının miqdarını çoxaldır.

2. *Reaksiya müddəti.* Xammalın həcmi sürətinin artırılması qazların, koksun və benzinin çıxımını azaldır. Həcmi sürətin kəskin azalması benzinin parçalanmasına və çıxımının azalmasına səbəb olur. Prosesdə xammalın həcmi sürətinin artırılması olefin karbohidrogenlərin alınması hesabına benzinin oktan ədədini artırır.

3. *Təzyiq.* Təzyiqin yüksəldilməsi xammalın ağır fraksiyalarının katalizator üzərində adsorbsiyasını artırır və nəticədə koksun əmələ gəlməsi çoxalır. Sənaye praktikasında əsasən 0.2-0.25 MPa təzyiqdən istifadə olunur. Buxarların parsial təzyiqi isə su buxarının köməyi ilə aşağı salınır.

4. *Xammalın keyfiyyəti.* Bu faktor həm benzinin keyfiyyətinə, həm də onun çıxımına güclü təsir göstərir. Məsələn, ağır fraksiyaların krekinqi zamanı benzinin çıxımı azalır, koksun miqdarı isə çoxalır. Yüngül, eləcə də aromatik karbohidrogenlərin krekinqi zamanı benzinin və koksun çıxımı bir-birinə bərabər olur. Bu komponentlərdən alınan benzinin içərisində aromatik karbohidrogenlərin miqdarı çox olur.

Katalitik krekinq üçün ən əlverişli xammal naften əsaslı fraksiyalar hesab olunur.

5. *Katalizator.* Katalitik krekinqdə katalizatorlardan istifadə olunması termiki krekinqlə müqayisədə benzinin oktan ədədinin və çıxımının yüksəlməsinə səbəb olur. Digər mühüm cəhət prosesin sürətlə getməsi, alınan məhsulların qiymətli olması və prosesin bütün həcmində temperaturun stabil olmasıdır.

Çatışmayan cəhət isə tüstü qazlarının içərisində katalizator tozlarının getməsidir.

Katalitik krekinq prosesinin texnoloji sxemi şəkil 42-də verilmişdir.

Yüngül və ağır qazoyl istilikdəyişdiricilərdə (1) 200°C-yə qızdırılaraq borulu sobaya göndərilir. Burada xammal 480°C-yə qədər qızdırılır, su buxarı ilə

Burada 550-600°C-da koks yandırılmaqla katalizatorun regenerasiyası aparılır. Aktivləşmiş katalizator yenidən pnevmotransport vasitəsilə aşağı endirilərək xammala qarışdırılır və reaktora (3) verilir. Beləliklə tozvari katalizator fasiləsiz olaraq reaktorla regenerator arasında hərəkət edir. Tüstü qazları tsiklon apatatından (5) çıxaraq kotel-utilizatora daxil olur. Tüstü qazlarının istiliyi hesabına su buxarlanır və alınan su buxarı xammala qarışdırılaraq reaktora (3) verilir. Sonra tüstü qazları nəmləndiriciyə (9) daxil olur, burada su ilə suvarılır və elektrosüzgəcə (10) göndərilir. Elektrosüzgəcdə tüstü qazları son olaraq katalizator tozlarından təmizlənir və atmosfərə buraxılır. Katalizator tozları isə hava ilə qarışdırılaraq yenidən regeneratora (4), oradan isə xammala qarışdırılaraq reaktora (3) verilir. Katalitik krekinq zamanı 10-15% tərkibində C₁-C₅ doymuş və doymamış karbohidrogenləri saxlayan qaz qarışığı alınır. Bu qaz qarışığı 80-90% C₃-C₄-dən ibarət olur.

Katalitik krekinq benzininin tərkibi izoparafinlər və aromatik karbohidrogenlərlə zəngin olub, oktan ədədi 78-85 arasında dəyişir. Benzinin çıxımı 47% təşkil edir.

Yüngül qazoyl dizel yanacağı, ağır qazoyl isə dudu almaq üçün istifadə olunur. Ağır qazoyl həm də termiki krekinqdə xammal kimi də tətbiq edilir. Tüstü qazlarının tərkibi 8-9% CO, CO₂, H₂ və su buxarından ibarət olur.

Katalitik riforminq

Katalitik riforminq prosesinin nəzəri əsasları XX əsrin əvvəllərində qoyulmuşdur. Katalitik krekinqdən fərqli olaraq katalitik riforminqdə turş xassəyə malik alümosilikat katalizatorları əvəzinə heterogen bifunksional katalizatorlardan istifadə olunur. Katalitik riforminq 470-540°C-də, 4-5MPa təzyiqdə xammal buxarlarının və hidrogenin katalizator üzərindən buraxılması ilə aparılır. Prosesin məqsədi düz distillə benzininin, liqroinin oktan ədədini artırmaq və aromatik karbohidrogenlər almaqdır.

Prosesin kimyası. Riforminq zamanı əsasən izomerləşmə, dehidrotsikilləşmə və hidrokrekinq reaksiyaları baş verir. Alkanların izomerləşməsi karbokation

mexanizmi ilə gedir.

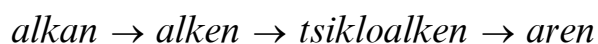
Dehidrotsikilləşmə riforminqin əsas reaksiyalarından biridir.



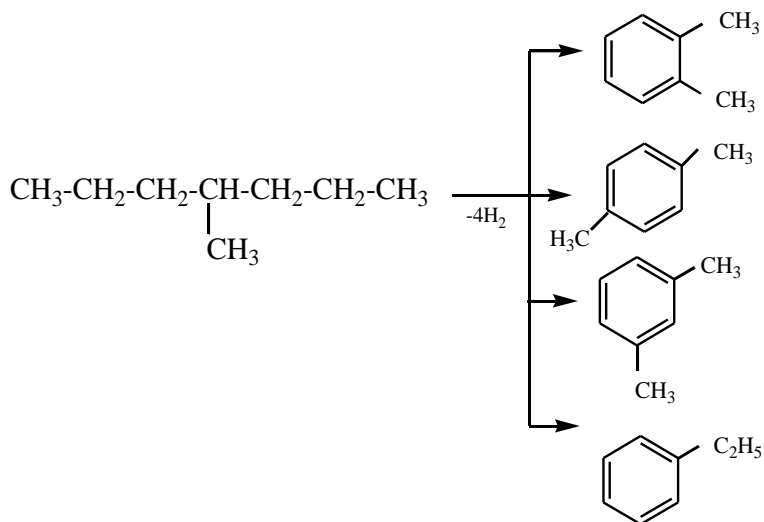
Aromatikləşmənin mexanizmi tam olaraq aydın deyildir. Aşağıdakı tipli oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının getməsi ehtimal olunur.



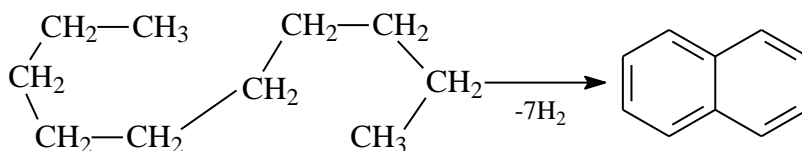
Bifunksional katalizatorla proses başqa mexanizmlə də gedə bilər.



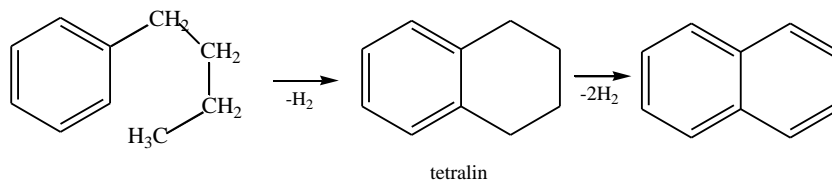
Alkanların dehidrotsikilləşməsi zamanı izomer arenlər əmələ gəlir.



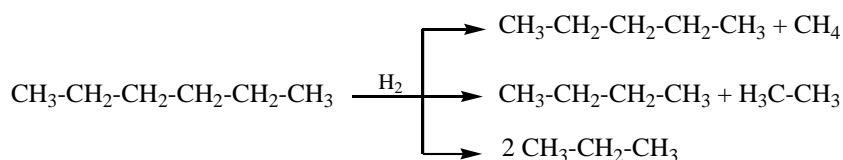
Tərkibində 10 və daha çox karbon atomu saxlayan alkanlar kondensləşmiş nüvəli arenlər əmələ gətirir. Məsələn, dekan naftalinə çevrilir.



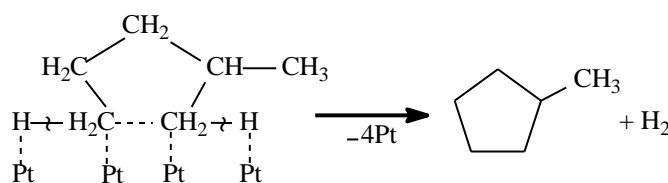
Alkilaromatik karbohidrogenlərin dehidrotsikilləşməsindən də kondensləşmiş nüvəli arenlər alınır.



Riforminq zamanı hidrokrekinq reaksiyaları da baş verir və aşağı molekül çəkili alkanlar əmələ gəlir.



Bu reaksiyalar bəzən *destruktiv hidrogenləşmə* də adlanır. Dehidrotsikilləşmənin mexanizmi araşdırılan zaman ehtimal olunur ki, əvvəlcə parafin, yaxud olefin molekulu katalizatorun aktiv mərkəzləri üzərində adsorbsiyası baş verir. Bu zaman sərbəst radikal tipli aralıq kompleks əmələ gəlir ki, onun çevrilməsindən tsikl alınır.

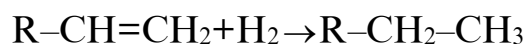


Yuxarıda göstərilən reaksiyalardan başqa katalitik riforminqdə iri molekül kütləsinə malik alkanların parçalanması da baş verir.



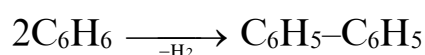
Hidrogenləşdirici katalizator (Pt) iştirakında olefinlərdən parafinlər əmələ

gəlir.



Göstərilən səbəblərdən katalitik krekinq qazlarından fərqli olaraq katalitik riforminq qazlarında olefinlərin miqdarı az olur.

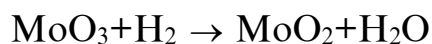
Digər arzuolunmaz reaksiya aromatik nüvələrin dehidrokondensləşməsidir ki, onun baş verməsi katalizator səthində koklaşmaya gətirib çıxarır.



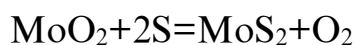
Prosesin katalizatorları. Katalitik riforminq üçün dehidrogenləşdirici və turş mərkəzlərin nisbəti çox vacibdir. Bu məqsədlə iki növ katalizatorndan istifadə olunur:

1. Al ₂ O ₃ · MoO ₃	2. Al ₂ O ₃ ·Pt
90% 10%	0.3- 0.6%

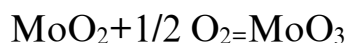
Göstərilən katalizatorlar çox aktivdir. Molibden saxlayan katalizatorlar kükürlü birləşmələrə qarşı davamlı olur. Riforminqdə hidrogen iştirakında katalizator (1) reduksiya olunur.



MoO₂ kükürlə qarşılıqlı təsirdə olub molibden sulfid əmələ gətirir.



MoO₂-nin özü katalizator rolunu oynayaraq regenerasiya olunur.



Platin saxlayan katalizatorlar isə kükürdə qarşı davamlı deyildir. Ona görə də xammal qabaqcadan kükürddən təmizlənir. Molibden saxlayan katalizator iştirakında aparılan proses *hidroforming*, platin iştirakında isə *platforminq* adlanır.

Prosesə təsir edən faktorlar.

Temperatur. Temperaturun yüksəlməsi zamanı aromatik karbohidrogenlərin və qaz məhsullarının miqdarı çoxalır. Bu isə oktan ədədinin artmasına səbəb olur. Sənayedə riforminq 530°C-dən yuxarı aparılmır.

Təzyiq. Riforminq reaksiyaları həcmə artması ilə gedir. Koksun, doymamış karbohidrogenlərin əmələ gəlməsinin qarşısının alınması və ayrı-ayrı komponentlərin parsial təzyiqinin aşağı salınması məqsədilə riforminq hidrogen iştirakında aparılır. Hidrogen dehidrokondensləşmənin, polimerləşmənin, parçalanmanın və s. proseslərin də qarşısını alır. Riforminq üçün optimal təzyiq 3.5-4MPa hesab olunur. Təzyiqin sonrakı artımı katalizatorun xidmət müddətinə təsir göstərmir. Belə təzyiqlə işləyən quğuda katalizator fasiləsiz olaraq 2 il işləyir.

Xammal. Xammal qarşıya qoyulan məqsəddən asılı olaraq seçilir. Əgər riforminqdə məqsəd benzol, toluol və ksilol almaqdırsa xammal kimi C₆ (60-81°C), C₇ (82-111°C), C₈ (115-145°C) karbohidrogenləri saxlayan fraksiyalardan istifadə olunur. Əgər məqsəd yüksək oktan ədədli benzin almaqdırsa, xammal kimi qaynama sonu 180-190°C olan fraksiya götürülür.

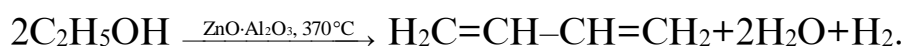
Xammalın verilməsinin həcmi sürəti. Bu faktor katalitik riforminq benzininin çıxımına təsir göstərir. Riforminq prosesi zamanı həcmi sürət 1-5 s⁻¹ götürülür. Həcmi sürətin azaldılması aromatik karbohidrogenlərin miqdarını artırır. Bu isə oktan ədədinin yüksəlməsinə səbəb olur.

Katalitik riforminq benzininin tərkibi 50-60% aromatik, 30% parafin, 10-15% tsikloparafin və 2%-dən az doymamış karbohidrogenlərdən ibarətdir və oktan ədədi 95 olur.

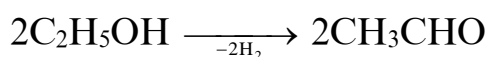
Mühazirə 12. Divinil istehsalı

Divinil, yaxud butadien 1,3 ümumi və xüsusi təyinatla kauçukların sintezi üçün əsas monomer hesab olunur. Son illər Yaponiyada və Amerikada piroliz qazlarından butadienin ayrılması xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bu üsul iqtisadi cəhətdən daha əlverişli hesab olunur. MDB ölkələrində isə bu üsulla yanaşı butadienin n-butandan və etanoldan alınması da əhəmiyyətini itirməmişdir. Ümumiyyətlə butadienin aşağıdakı alınma metodları vardır:

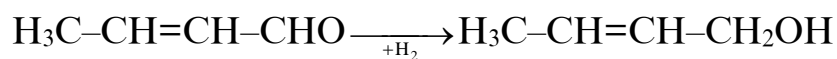
1. **S.V. Lebedev metodu.** Üsul 1928-ci ildə rus alimi Lebedev tərəfindən işlənmişdir. İlk dəfə 1932-ci ildə bu üsuldən istifadə olunaraq sintetik kauçukun nəhəng sənaye istehsalı həyata keçirilmişdir. Butadienin etil spirtindən alınması üçün Lebedev tərəfindən dehidrogenləşdirici-dehidratlaşdırıcı katalizator olan $ZnO \cdot Al_2O_3$ tətbiq edilmişdir. Etanoldan butadienin alınması aşağıdakı reaksiya ilə xarakterizə olunur (çıxım 41%):



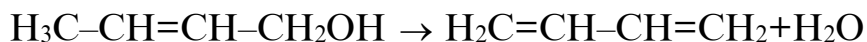
Reaksiya aşağıdakı mərhələlərdən keçir:



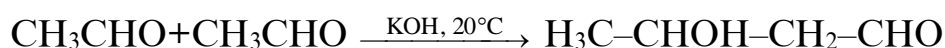
(kroton aldehidi)



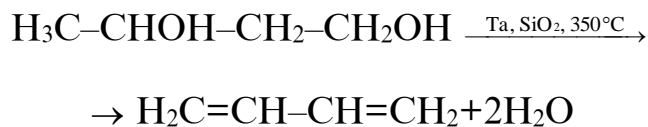
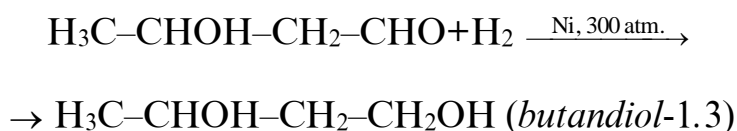
(*krotil spirti*)



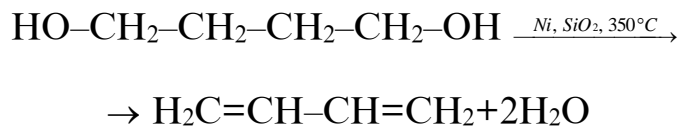
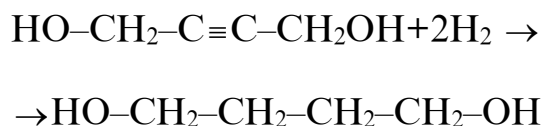
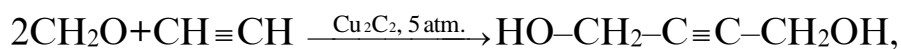
2. Ostromislinski metodu.



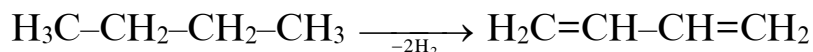
(*aldol*)



3. Reppe metodu.

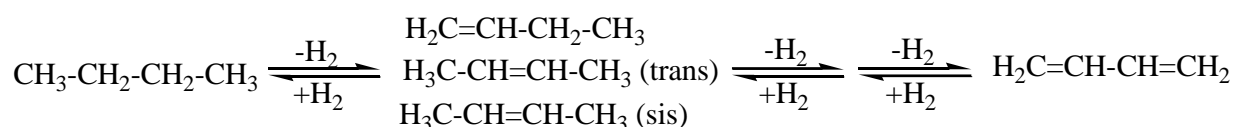


4. *n*-Butanın dehidrogenləşməsi.



Göstərilən metodlar içərisində MDB ölkələrində sonuncu daha geniş yayılmışdır. Xammal kimi istifadə olunan *n*-butan neft emalı qazlarından və yolüstü qazlardan ayrılır.

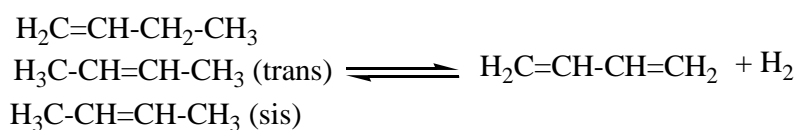
n-Butanın dehidrogenləşməsi dönər reaksiyadır.



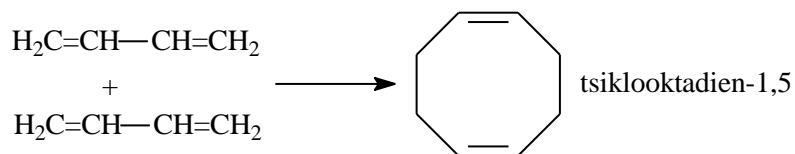
Birinci mərhələdə dehidrogenləşmədən butenin üç izomeri alınır. Termiki dehidrogenləşmə aşağı sürət və az seçiciliklə gedir. Ona görə də termiki üsul butenlərin və butadienin alınması üçün əlverişli deyildir. Bu səbəbdən sənayedə butanın dehidrogenləşməsi katalizator iştirakında, aşağı temperaturlarda aparılır. Butandan butenlərin alınmasında katalizator kimi Al_2O_3 üzərinə çəkilmiş Cr_2O_3 -dən (alüminokrom) istifadə olunur. Promotor kimi kalium-, serium-, maqnezium və s. oksidlərdən istifadə edilir. Katalizator kütləsində Cr_2O_3 -ün miqdarı 10-20%-dən 40%-ə qədər götürülür. Bu katalizatorun iştirakında butilenlərin alınmasının optimal temperaturu $560-585^\circ\text{C}$ hesab edilir. Katalizator su buxarına qarşı çox həssasdır və tez aktivliyini itirir.

n-Butenlərdən butadien-1.3-ün alınması (ikinci mərhələ). Butenlərin

dehidrogenləşməsi yüksək temperaturlarda, karbohidrogen xammalının aşağı parsial təzyiqində aparılır. Belə ki, atmosfer təzyiqində butadienin çıxımı azdır. Karbohidrogenlərin parsial təzyiqini aşağı salmaq üçün butenlər su buxarı ilə durulaşdırılır. Kontakt qazın həcmnin artması səbəbindən azot, metan və karbon dioksidlə durulaşma arzu edilməzdir. Butenlərin izomer qarışığının dehidrogenləşməsindən butadien-1.3 alınır.

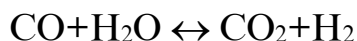


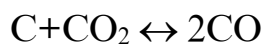
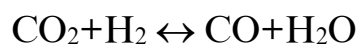
Prosesin əsas əlavə reaksiyaları butadienin polimerləşməsi, butenlərin və butadienin krekinqidir.



Baş verən kənar reaksiyalar hesabına katalizatorun səthində koks əmələ gəlir.

Koksun su buxarı ilə qarşılıqlı təsirindən aşağıdakı reaksiyalar gedir:



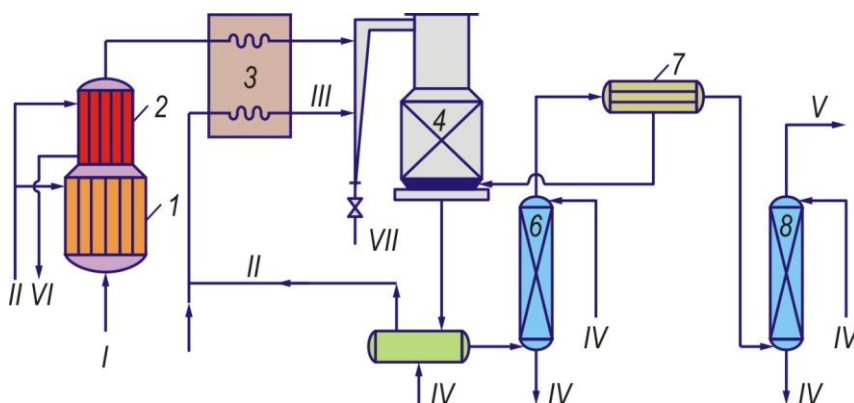


Göstərilən reaksiyalar katalizatorun regenerasiyası üçün su buxarının prosesdə gördüyü funksiyalardan biridir. Əmələ gələn butadien polimerləşməyə qarşı çox meyllidir. Ona görə də proses yüksək temperaturda aparılmamalı və reaksiya müddəti 0.1-0.2 saniyədən çox olmamalıdır. Hazırda butenlərdən butadienin alınması üçün su buxarı tətbiq olunmaqla adiabatik tipli reaktorlardan istifadə olunur. Su buxarının prosesdə ikinci funksiyası parsial təzyiğin aşağı salınması, üçüncü funksiyası isə istilik daşıyıcı rolunu oynamasıdır.

Prosesin katalizatorları. Su buxarına qarşı həssas olduğundan bu prosesdə alüminokrom katalizatorundan istifadə olunmur. İki tip dehidrogenləşdirici katalizatorlar tətbiq edilir; dəmirsaxlayan və xromkalsiumnikelfosfat (KNF). *Shell* firmasının istehsalı etdiyi dəmir saxlayan katalizatorun tərkibi aşağıdakı kimidir; Fe_2O_3 (70-90%), K_2CO_3 (15%-ə qədər), Cr_2O_3 (2%). Bu katalizator özü regenerasiya olunur və 500 saat fasiləsiz işləyir. Yerli K-16 katalizatorunun tərkibi isə aşağıdakı kimidir; Cr_2O_3 (\approx 50%), Fe_2O_3 (25%), ZnO (23%), SiO_2 (0.5-1%). *Hirdler* firmasının katalizatorunun tərkibində isə 55% Fe_2O_3 , 35% K_2CO_3 və 3% Cr_2O_3 vardır. Kalsiumnikelfosfat katalizatorunun (IM-2204) formulu $\text{Ca}_8\text{Ni}(\text{PO}_4)_6$ kimidir və Cr_2O_3 ilə stabilləşdirilmişdir. Dəmirsaxlayanlarla müqayisədə bu katalizator daha aktivdir. İkinci mərhələnin dəmir katalizatorları aşağı çıxımla (20%-ə qədər) xarakterizə olunurlar. IM-2204 katalizatorunda butadienin çıxımı 2 dəfə çoxdur və kifayət qədər yüksək selektivdir. Dəmir

katalizatorları regenerasiya olunmadan uzun müddət işləmə qabiliyyətinə malikdir.

Butenlərdən butadien-1.3-ün alınmasının texnoloji sxemi şəkil 53-də verilmişdir. Butenlərdən (78%), n-butandan (15%), az miqdar propilen, izobutilen və 1% divinildən ibarət xammal qarışığı buxarlandırıcıda (1) 80°C-də buxarlandırılaraq qızdırıcıya (2) verilir. Burada xammal 450°C-yə qədər qızdırılaraq buxarlanmayan hissədən ayrılaraq sobaya (3) göndərilir. Sobada 550°C-yə qədər qızdırıldıqdan sonra reaktorun (4) yuxarı hissəsindən daxil olur. Buraya 700-760°C-yə qədər ifrat qızdırılmış su buxarı verilir.



Şəkil 53. Butenlərin butadien 1.3-ə dehidrogenləşməsi texnoloji qurğusunun texnoloji sxemi; 1-buxarlandırıcı, 2-qızdırıcı, 3-soba, 4-reaktor, 5-kotel-utilizator, 6, 8-skrubberlər, 7-kondensator; I-xammal, II-doymuş su buxarı, III-çox qızdırılmış su buxarı, IV-su, V-kontakt qazları, VI-xammalın buxarlanmayan hissəsi, VII-butenlərin polimerləşmiş hissəsi

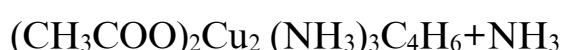
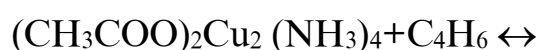
Su buxarı prosesdə istilik daşıyıcı rolunu oynayır və reaksiyanın getmə

temperaturunu təmin edir. Reaktorun girişində temperatur 650°C ətrafında saxlanılır. Butenlərin və suyun buxarları reaktorun yuxarı hissəsində bir-birilə qarışdırılır. Reaktorun aşağı hissəsində katalizator layı saxlayan tor yerləşdirilmişdir. Katalizator layının hündürlüyü 1.8 metr təşkil edir. Buten və su buxarı qarışığı reaktorun yuxarisından aşağı doğru hərəkət edir. Buxarların katalizator səthi ilə görüşmə müddəti xüsusi əhəmiyyət daşıyır. Buten buxarlarını su buxarları ilə tez qarışdırmaq və bu qarışığı katalizator səthindən tez keçirmək tələb edilir. Əks halda butenlərin termiki parçalanması baş verir. Ona görə də katalizator layı üzərində qarışdırıcı quraşdırılır. Reaktordan çıxan kontakt qazlarının polimerləşmə, parçalanma və s. reaksiyalarının qarşısının alınması üçün kondensatordan gələn suyun köməyiylə qaz qarışığı $540-550^{\circ}\text{C}$ -yə qədər soyudulur. Bu tez soyudulma prosesinə *tovlama* da deyilir. Sonra kontakt qaz kotel-utilizatora (5) verilərək $250-260^{\circ}\text{C}$ -yə qədər soyudulur. Göstərilən temperatura qədər soyudulmuş kontakt qaz skrubberdə (6) su ilə yuyulur. Su kontakt qazdan kondensatorda (7) kondensləşdirilərək ayrılır və yenidən reaktorun aşağısına püskürülmə ilə *tovlamaq* üçün göndərilir. Sonra kontakt qaz növbəti skrubberdə (8) son olaraq yuyulur və cihazın yuxarisından ayrılmaq üçün göndərilir.

Qeyd etmək lazımdır ki, katalizator dövrü olaraq regenerasiya olunmalıdır. Ona görə də proses üçün katalizator doldurulmuş ikinci ehtiyat reaktoru tələb olunur. Katalizatorun regenerasiyası 0.3 MPa təzyiqdə, 600°C -də su buxarı ilə aparılır. Hər tsikldən sonra reaktor avtomatik olaraq regenerasiyaya qoşulur. Dehidrogenləşmənin ikinci mərhələsi birinci ilə müqayisədə çox enerji

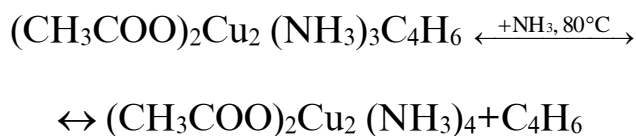
tutuludur.

Kontakt qazın ayrılması. n-Butan və n-butenlərin dehidrogenləşməsindən alınan kontak qazın tərkibi 25% divinil, 65% butan-buten fraksiyası, 10% isə C₁-C₃ parçalanma məhsullarından ibarət olur. Bu qaz qarışığından C₄ fraksiyasının ayrılması mühüm məsələdir. Qaynama temperaturunun 1-2°C fərqlənməsi səbəbindən əmələ gələn qaz qarışığını rektifikasiya üsulu ilə ayrılması demək olar ki, mümkün deyildir. Ona görə də ekstraktiv distillə metodunun tətbiqi daha səmərəli hesab olunur. Ekstragent kimi aseton, asetonitril, furfurool və dimetilformamiddən istifadə edilir. Qazların ekstraksiya prosesi boşqablı kolonda həyata keçirilir. Kolona xammalla yanaşı ekstragent də verilir və doymamış hissə absorbsiya olunur. Rektifikat isə doymuş hissə ilə zəngin olur. Absorbsiya olunmuş doymamış butadien-1.3-ü buten fraksiyasından ayırmaq üçün azeotrop və ekstraktiv distillə, eləcə də xemosorbsiya üsulları əhəmiyyət daşıyır. Xemosorbsiya metodunda bir valentli mis asetatın ammoniyak məhlulu tətbiq edilir. Bu məhlul yüksək udma qabiliyyətinə malikdir və temperatura qarşı davamlıdır. Ammoniyak məhlulunda həm butenlər, həm də divinil kompleks verir. Lakin məhlulun divinili udma qabiliyyəti butenlərdən 10 dəfə çoxdur. Kompleksmələgəlmə aşağıdakı reaksiya üzrə gedir:



Bu reaksiya soyuqda gedir və qızdırılan zaman kompleks dağılaraq divinil

ayrılır.



Daha sonra divinil ammoniyakdan təmizlənir və polimerləşməyə göndərilir. Əmtəə kimi satılan divinilin təmizliyi 98-99% olmalıdır. Hazırda xemosorbsiyadan köhnə zavodlarda istifadə olunur. Ekstraktiv distillə daha effektiv hesab edilir.

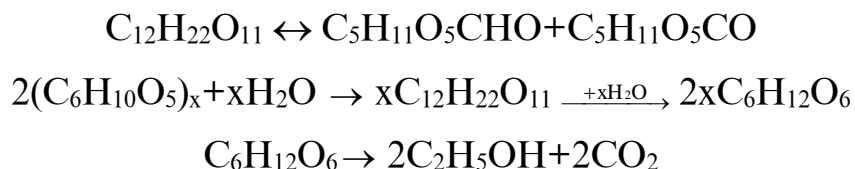
Qeyd etmək lazımdır ki, sənayedə butandan birbaşa divinilin alınması prosesi də (bir mərhələdə) həyata keçirilir. Bir mərhələdə dehidrogenləşmə yüksək temperaturda (610-630°C), aşağı təzyiqdə (0.015-0.02 MPa), alümin oksid katalizatorları iştirakında aparılır. Prosesdə su buxarı ilə durulaşmadan istifadə olunmur. Təzyiqin azaldılması vakuum kompressorların köməyi ilə həyata keçirilir. Bir mərhələdə alınan divinilin qiyməti iki mərhələdə alınandan ucuzdur. Buna səbəb prosesin sxeminin sadə olması, energetik xərclərin və xammaldan istifadə əmsalının az olmasıdır. Metodun çatışmayan cəhəti isə kontakt müddətinin az olması üçün mürəkkəb avtomatikanın tələb olunması və butadienin çıxımının az olmasıdır.

Mühazirə 13. Olefinlərin hidratlaşması ilə spirtlərin alınması

Olefinlərin hidratlaşması ilə etanol, izopropanol, ikili-butanol, üçlü-butanol alınır. Hidratlaşmanın iki növü vardır; sulfat turşusu ilə hidratlaşma, birbaşa hidratlaşma. Ən mühüm məhsul etanol hesab olunur. Sənayedə etanol qida

xammalından, oduncağın hidrolizindən və etiləndən alınır. Qida məhsullarından etanolun alınması aşağıdakı kimidir:

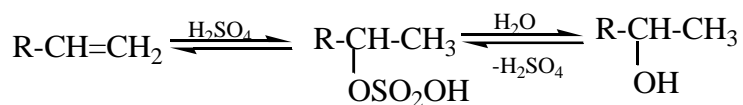
Əvvəlcə karbohidratlar fermentlərin təsiri ilə monosaxaridlərə çevrilir.



Proses zamanı ali spirtlər də əmələ gəlir. Oduncağın hidroliz prosesindən hidroliz etanolu alınır. Hidroliz prosesi 0.5 %-li sulfat turşusu, 150-170°C və 0.98-1.46 MPa təzyiq altında aparılır. Lakin qeyd olunduğu kimi qida məhsullarından istifadə edilməsi məqsədəuyğun deyildir. Ona görə də sintetik üsulların tətbiqi daha əhəmiyyətli hesab edilir.

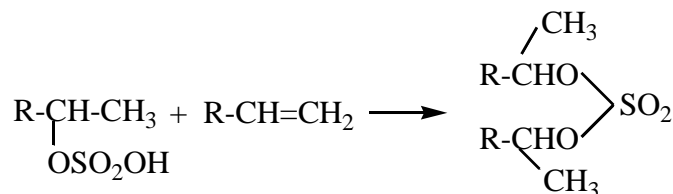
Olefinlərin sulfat turşusu ilə hidratlaşmasından spirtlərin alınması. Keçmiş Sovet İttifaqında M.A.Dalin, onun əməkdaşları tərəfindən 1930-cu ildə olefinlərin sulfat turşusu ilə hidratlaşması tədqiq olunmuş və 1936-cı ildə SSRİ-də ilk dəfə olaraq Bakıda neft qazlarından etanolun alınması qurğusu yaradılmışdır.

Sulfat turşusu ilə hidratlaşma iki mərhələdə gedir:

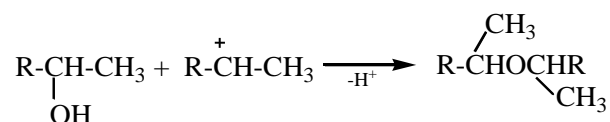


Birinci mərhələdə – sulfat turşusu olefinlərə Markovnikov qaydası üzrə birləşir. Proses zamanı əlavə reaksiyalar da baş verir.

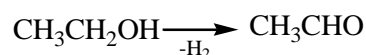
1) dialkilsulfatların əmələ gəlməsi;



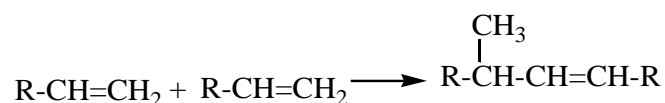
2) sadə efirlərin əmələ gəlməsi;



3) spirtlərin dehidrogenləşməsindən karbonilli birləşmələrin əmələ gəlməsi;

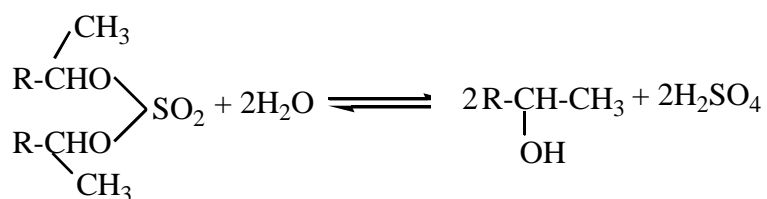
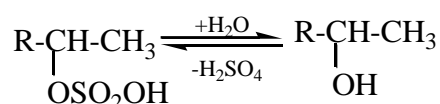


4) olefinlərin dimerləşməsi;



Nisbətən az reaksiya qabiliyyətinə etilen malikdir. Molekul kütləsi artdıqca olefinlərin reaksiya qabiliyyəti də artır. İzoquruluşlu olefinlər daha çox reaksiya qabiliyyətinə malikdirlər.

İkinci mərhələdə – isti su buxarı ilə işləyən zaman alkilsulfatların hidrolizindən müvafiq spirtlər əmələ gəlir.



Etilenin sulfat turşusu ilə hidratlaşması zamanı 85% etanol-rektifikat, 7% isə dietil efiri alınır.

Etilenin sulfat turşusu ilə hidratlaşma üsulunun üstün cəhətləri;

a) alınan spirt təmiz olur;

b) proses zamanı həm də 10%-ə qədər qiymətli dietil efiri əmələ gəlir.

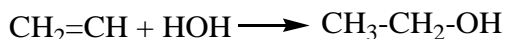
Prosesin çatışmayan cəhətləri:

a) çox miqdar sulfat turşusunun isifadə olunması (hər ton spirtə bir ton sulfat turşusu);

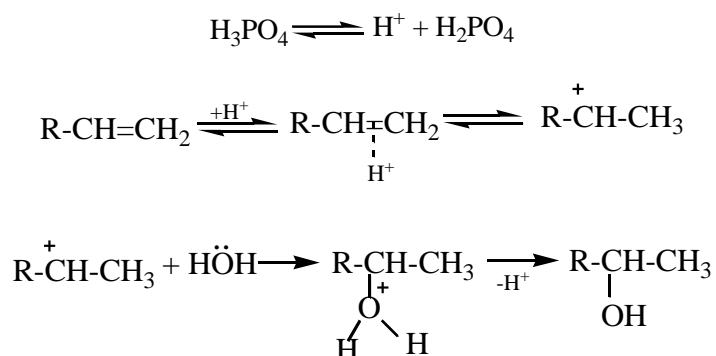
b) aparatların ciddi korroziyaya uğraması;

c) sulfat turşusunun qatılığı 60%-ə qədər endiyindən onun qatılığının yenidən artırılması.

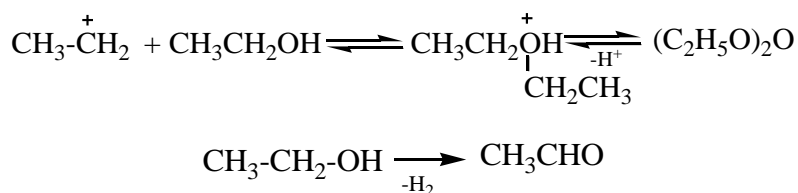
Olefinlərin birbaşa hidratlaşmasından spirtlərin alınması. Bu üsul suyun birbaşa olefinlərə birləşməsinə əsaslanır.

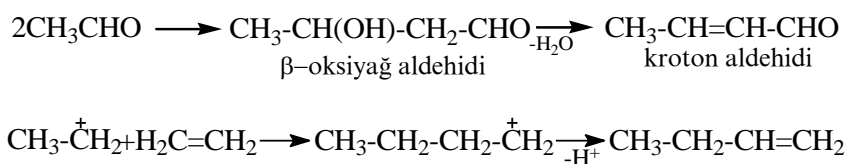


Olefinlərin birbaşa hidratlaşması daşıyıcı üzərinə hopdurulmuş fosfat turşusu, yaxud volfram oksid iştirakında aparılır. Qeyri-simmetrik olefinlərə suyun birləşməsi Markovnikov qaydası üzrə baş verir. Olefinlərin fosfat turşusu ilə hidratlaşmasının mexanizmi N.M. Çirkov tərəfindən verilmişdir.



Sənayedə katalizator kimi silikagel, alümosilikat, seolit və s. üzərinə hopdurulmuş fosfat turşusundan istifadə olunur. Daşıyıcının üzərinə 85%-li fosfat turşusu hopdurulur və 100°C-də qurudulur. Hazır katalizator 35-40% fosfat turşusu saxlayır. Proses zamanı aşağıdakı əlavə reaksiyalar da gedir.





Prosesə təsir edən faktorlar.

Temperatur. Praktikada fosfat turşusu iştirakında birbaşa hidratlaşma 260-300°C intervalında yerinə yetirilir. Aşağı temperaturlarda katalizator az aktivliyə malik olur.

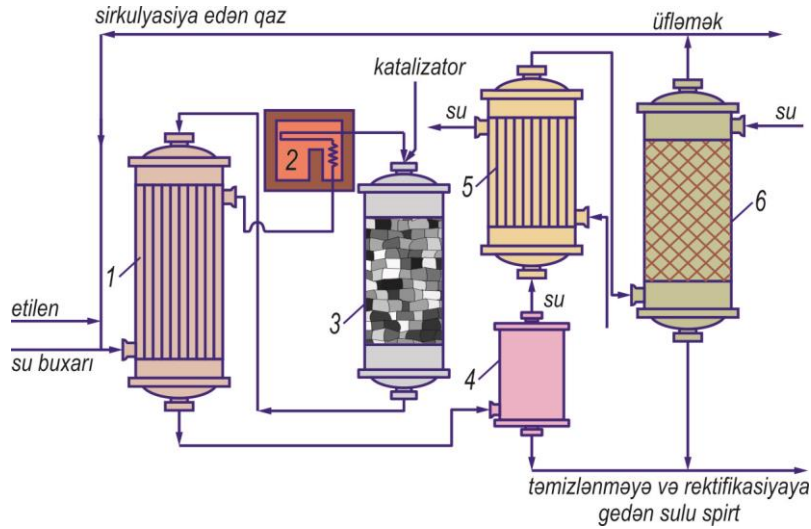
Komponentlərin mol nisbəti. Etilenin konversiya dərəcəsi komponentlərin (H₂O:C₂H₄) mol nisbətindən də asılıdır. Yüksək konversiya dərəcəsinin əldə edilməsi üçün sənayedə H₂O:C₂H₄=(0.6-0.7):1 nisbətindən istifadə edilir.

Təzyiq. Hidratlaşma prosesinin optimal təzyiqi 6.7-8 MPa götürülür.

Kontakt müddəti. Optimal kontakt müddəti olaraq 18-20 saniyədən istifadə edilir ki, bu da 1800-2000 saat⁻¹ həcmi sürətə uyğun gəlir.

Birbaşa hidratlaşmanın ən xarakterik cəhəti bir keçidə etilenin konversiya dərəcəsinin az olmasıdır (4.5%-dən yüksək deyil). Ona görə də qazın əhəmiyyətli dərəcədə resirkulyasına ehtiyac yaranır. Sirkulyasiya zamanı sistemdə inert qarışıqın (metan, etan) alınması ehtimalı artır. Bu səbəbdən ilkin etilendə onların miqdarı 2-5%-dən çox olmamalıdır. Etilenin sirkulyasiya prosesində kənar qarışıqın miqdarı artdığından, etilenin kondensasiyası azalır. Prosesə lazım olan etilenin qatılığına sirkulyasiya edən qazın üflənməsi yolu ilə nail olunur. Sistemdə istifadə edilən katalizatorun xidmət müddəti 400-500 saatdır. Katalizator koksun yandırılması və fosfat turşusu hopdurulmaqla regenerasiya olunur və onun xidmət müddəti 900-1000 saata qədər artırılır. Prosesdə xammal kimi 98-99.9% etiləndən istifadə olunur. Buxar fazada etilenin hidratlaşmasının texnoloji sxemi şəkil 54-də verilmişdir.

Etilenin birbaşa hidratlaşması fasiləsiz baş verən bir neçə mərhələdən ibarətdir: 1) ilkin buxar-qaz qarışıqının hazırlanması; 2) etilenin hidratlaşması; 3) reaksiya nəticəsində alınan buxar məhsullarının neytrallaşdırılması; 4) resirkulyasiya edən axınların rekuperasiya istiliyi; 5) sirkulyasiya edən qazın təmizlənməsi.



Şəkil 54. Buxar fazada etilenin katalitik hidratlaşmasından etanolun alınması üçün qurğunun prinsipial sxemi; 1-borulu istilikdəyişdirici, 2-soba, 3-reaktor, 4-yığıcı, 5-soyuducu, 6-yuma kolonu

Hidratlaşma kontakt aparatında aparılır. Korroziyadan müdafiə üçün aparatın səthi mislə örtülmüşdür. Kompresor ilə sıxılmış etilen su buxarı ilə qarışdırılır və hazırlanmış qarışıq əvvəl istilikdəyişdiriciyə (1), sonra isə sobaya (2) daxil olur. Buradan 280°C-yə qədər qızmış buxar-qaz qarışığı 8.5 metr hündürlüyündə katalizator doldurulmuş hidratora (3) göndərilir (kontakt müddəti 18-20 san.). Reaksiya nəticəsində alınmış məhsullar istiliyini istilikdəyişdiricidə verir, spirtin sulu məhlulu yığıcıda (4) kondensləşir. Tam soyuma prosesi soyuducuda (5) başa çatır.

Spirt buxarlarından qazın yuyulması yuma kolonunda (6) həyata keçirilir. Reaksiyaya daxil olmayan etilen sıxılaraq yenidən hidratora (3), əmələ gələn spirt isə rektifikasiyaya göndərilir. Proses zamanı 1 ton etil spirtinin alınmasına 0.685 ton etilen, 5.6 kq fosfat turşusu, 2 kq daşıyıcı və 16 kq NaOH tələb olunur. Buxar fazada birbaşa hidratlaşma üsulu sulfat turşusu ilə müqayisədə daha perspektiv hesab edilir. Birbaşa hidratlaşmanın çatışmayan cəhətləri aşağıdakılardır:

1) alınan spirt təmiz olmur. Onun kroton aldehidindən təmizlənməsi üçün əlavə olaraq hidrogenləşmə qurğusu tələb olunur.

2) sulfat turşusu üsulu ilə müqayisədə bu prosesdə alınan dietil efirinin miqdarı azdır.

3) fosfat turşusu korroziya qabiliyyətinə (aparatların korroziyası o qədər də yüksək deyil) malikdir.

Birbaşa hidratlaşmanın üstün cəhəti isə sulfat turşusu ilə müqayisədə katalizatorun az istifadə olunmasıdır.

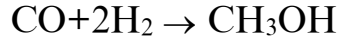
Göstərilən çatışmayan cəhətlərə baxmayaraq, dünyada istehsal edilən etil spirtinin 80%-i buxar fazada birbaşa hidratlaşmanın payına düşür.

Metanolun alınması

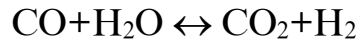
Metanol çoxtonnajlı sənaye məhsullarından biri olub, formaldehidin (40%-ə qədər), metilhalogenidlərin, dimetilterftalatın, iondəyişdirici qatranların, metilaminin, sirkə turşusunun, etilenin və ən başlıcası yüksək oktan ədədli komponent olan metilülçübutil efirinin (MÜBE) alınmasında istifadə olunur. Metanol həm də həlledici və ekstragent kimi də tətbiq edilir. Hazırda Respublikamızda metanol istehsal edən zavodun tikildiyini nəzərə alsaq, prosesin öyrənilməsi aktual hesab edilə bilər.

Əvvəllər metanol ağacın quru distilləsindən alınırdı. Bu zaman 2-3% metanol, 10% sirkə turşusu və az miqdar aseton əmələ gəlir. Keçmiş SSRİ-də 1934-cü ildə sənaye miqyasında metanolun CO və H₂-dən alınması həyata keçirilmişdir. İndi fəaliyyət göstərən zavodların istehsal gücü ildə 250 min tondur. Metanolun əmələ gəlməsi ($\text{CO} + 2\text{H}_2 \leftrightarrow \text{CH}_3\text{OH} - \Delta H$) həcmnin azalması və istiliyin ayrılması ilə gedir. Ona görə də proses aşağı temperaturda, yüksək təzyiqdə aparılır. Sənayedə metanol alınması üçün ZnO; ZnCr₂O₄, CuO·ZnO·Al₂O₃ tip katalizatorlardan istifadə olunur. MDB ölkələrində əsasən CHM-1 katalizatorundan istifadə olunur ki, onun tərkibi 52-54% CuO, 26-28% ZnO və 5.6% Al₂O₃-dən ibarətdir. Bu katalizatorlar 220-270°C-də, nisbətən aşağı təzyiqlərdə (4-5 MPa) aktivlik göstərir.

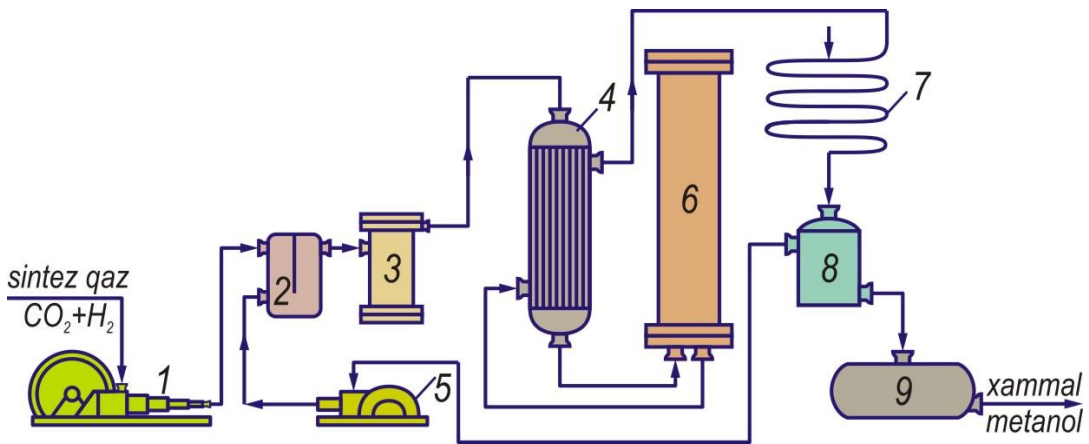
Əvvəllər (1975-ci ilə qədər) hesab edirdilər ki, sənayedə metanolun sintezi aşağıdakı reaksiya üzrə baş verir:



A.Y.Rozovski, Y.B.Koqan, S.M.Loktev və başqaları tərəfindən 1975-ci ildə metanolun sintezinin yeni mexanizmi verilmişdir.



Sənayedə metanolun sintezi üçün aşağıdakı optimal şərait tapılmışdır: temperatur – 230-280°C, həcmi sürət – 8000-1200 saat⁻¹, H₂:CO mol nisbəti – 5:1. Katalizatorun aktivliyinin saxlanılması üçün qaz qarışığında CO₂-nin miqdarı 4-5% olmalıdır. Göstərilən tip katalizatorların xidmət müddəti 3-4 ildir. Şəkil 55-də metanolun sintezinin texnoloji sxemi verilmişdir.



Şəkil 55. Metanolun sintezinin texnoloji sxemi; 1-kompressor, 2-qarışdırıcı, 3-süzgəc, 4-borulu istilikdəyişdirici, 5-sirkulyasiya kompressoru, 6-sintez kolonu, 7-soyuducu-kondensator, 8-separator, 9-xammal metanol yığıcısı

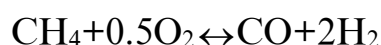
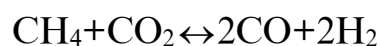
Kompressorda (1) 2.5 MPa sıxılmış sintez qaz qarışdırıcıya (2) göndərilir. Burada sintez qaz sirkulyasiya qazı ilə qarışdırılır və süzgəcə (3) daxil olur. Süzgəcdə sintez qaz yağdan, kükürddən və pentakarbonil dəmirdən təmizlənir. Pentakarbonil dəmir yüksək təzyiqlərdə poladın korroziyasından əmələ gəlir

($\text{Fe}+5\text{CO}\leftarrow\text{Fe}(\text{CO})_5$). Sonra sintez qaz isti reaksiya qazları ilə 220°C -yə qədər qızdırılan istilikdəyişdiriciyə (4), oradan isə sintez kolonuna (6) daxil olur. Adətən 5-6 rəfdən ibarət sintez kolonundan istifadə edilir. Aparatda maksimal temperatur $380-390^\circ\text{C}$ -ni aşmır. Reaktorda metanolun alınması baş verdikdən sonra, reaksiya qazları yenidən istilikdəyişdiriciyə (4) qaytarılır. Burada qazların istiliyi alınır və kondensatora (7) göndərilir. Kondensatorda metanolun kondensləşməsi aparılır və reaksiyaya girməyən qaz qarışığından ayrılmaq üçün separatora (8) daxil olur. Separatorun yuxarı hissəsindən CO , CO_2 , H_2 , CH_4 və s. sirkulyasiya kompressoru (5) vasitəsilə prosesə qaytarılır. Aşağı hissədən isə metanol təmizlənmək üçün yığıcıda toplanır. Metanolun sintez qazdan alınması zamanı çoxlu əlavə məhsullar əmələ gəlir. Məsələn, dimetil efiri, ali spirtlər və s. Bir keçidə metanolun çıxımı 5-20% təşkil edir. Lakin prosesi fasiləsiz olaraq davam etdirərək çıxımı 85-87%-ə qədər çatdırmaq mümkündür.

Metanolun alınması üçün sintez-qazın istehsalı. Əvvəllər su qazı, yaxud sintez qaz közərmiş kömürdən su buxarı buraxılmaqla alınırdı.

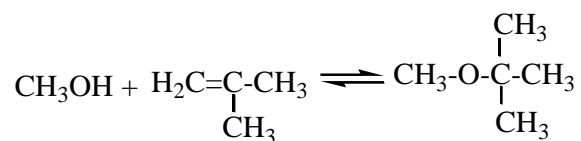


Kömürün bahalı olması səbəbindən bu üsul səmərəli deyildir. Hazırda sintez-qaz karbohidrogen xammalından alınır (təbii-, yolüstü-, neft emalı qazları, benzin və mazut). Sintez-qazın əsas alınma üsulu yüksək temperaturda metanın su buxarı ilə katalitik konversiyasıdır. Bu zaman aşağıdakı reaksiyalar baş verir:

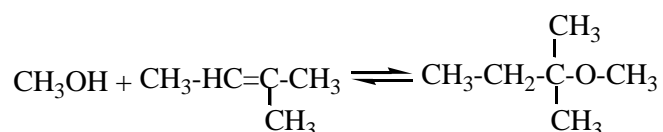


Metanol istehsalının yeni istiqamətləri. Hazırda metanolun ən böyük tətbiq sahələrindən biri benzinin əvəzləyicisi olaraq yanacaq kimi istifadəsidir. Metanol ya benzinə 5% qatılır, ya da tam olaraq benzini əvəz edir. Ancaq metanol az

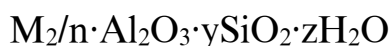
istilik əmələ gətirir və zəhərlidir. Ona görə də metanoldan yüksək oktan ədədli komponent olan MÜBE-nin alınması daha aktualdır.



İzobutilen ehtiyatının az olması nəzərə alınaraq metilüçlüamil efirinin (MÜAE) istehsalı da işlənilib hazırlanmışdır.

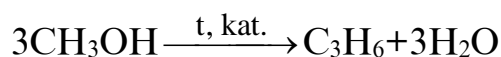
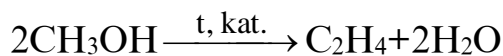


Bu reaksiyalar üçün ZSM tipli yüksəksilisiumlu katalizatorlardan istifadə olunur.



burada M – kation, n – onun valentliyi, y=12–100, z – su molekulunun sayı.

ZSM katalizatorunun xarakterik cəhəti onun 800°C-yə qədər davamlı olmasıdır. ZSM-5 katalizatoru iştirakında metanoldan etilenin və başqa olefinlərin alınması da həyata keçirilir.



Prosesdən 1 kq etilen almaq üçün 2.29 kq metanol tələb olunur. Etilenin alınması 350-400°C-də həyata keçirilir.

Mühazirə 14. Asetaldehidin alınması

Asetilen əsasında həyata keçirilən ən mühüm sənaye proseslərindən biri

asetaldehidin alınmasıdır. Asetilendən asetaldehid iki üsulla alınır:

1. Kuçerov üsulu ilə dəmir-civə katalizatoru iştirakında maye fazada asetilenin hidratlaşması.

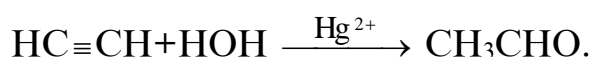
2. Bərk katalizator (metal oksidləri, fosfat turşusunun duzları) iştirakında buxar fazada asetilenin hidratlaşması.

Sadə vinil efirlərinin aşağıda göstərilən sxem üzrə hidrolizindən də asetaldehid alınır.



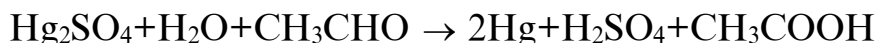
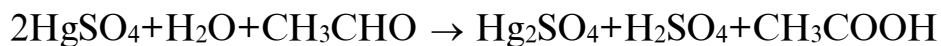
Göstərilən metodlardan başqa asetaldehidi etil spirtinin natamam katalitik oksidləşməsindən, etilenin isə katalitik oksidləşməsindən almaq olar. Sonuncu daha perspektiv üsul hesab olunur. Asetaldehid, yaxud sirkə aldehidi asan uçan kəskin iyli maddə olub, +21°C-də qaynayır. Suda, spirtə və başqa üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olur. Sirkə aldehidi çox reaksiya qabiliyyətli olub, onun əsasında sirkə turşusu, sirkə anhidridi və s. kimi qiymətli maddələr alınır.

Əvvəlcə 1881-ci ildə Kuçerov tərəfindən kəşf olunmuş civə duzları iştirakında asetaldehidin alınmasına baxaq:

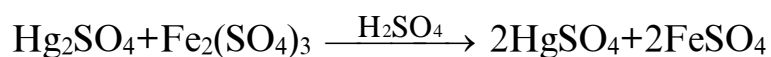
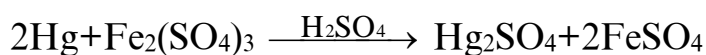


Sənayedə bu reaksiyanı həyata keçirmək üçün tərkibində 200 q/l H₂SO₄, 0.5-0.6 q/l HgO və 40 q/l dəmir oksidləri olan katalizator kompleksindən istifadə

edilir. Katalizator iştirakında iki valentli cıvənin əvvəl bir valentə, sonra metallik cıvəyə qədər reduksiyası baş verir.



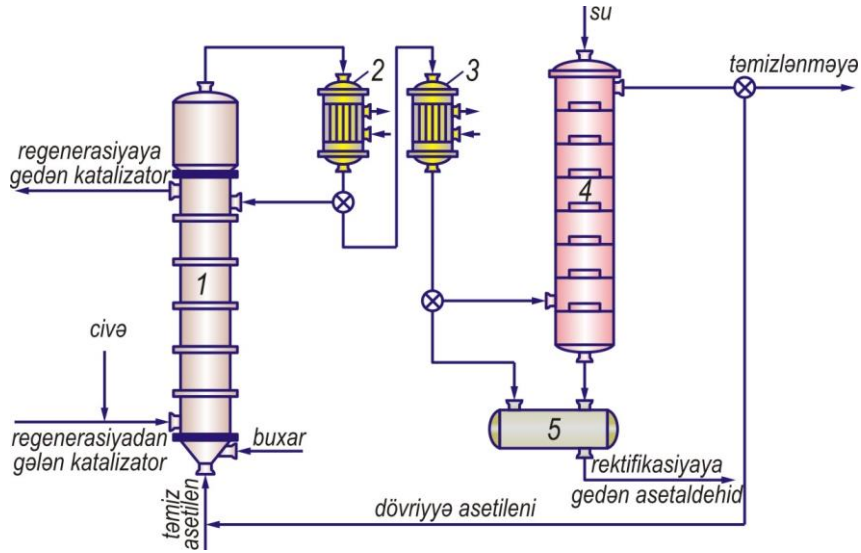
Tələb edilən katalizator tərkibinin saxlanması üçün sistemə metallik cıvə əlavə olunur ki, o da öz növbəsində sulfat turşusu iştirakında prosesə lazım olan Hg^{2+} formasına çevrilir.



Metallik cıvə sistemə dövri olaraq əlavə edilir. Hər ton asetaldehidin alınmasında 0.1 kq cıvə itirilir, əvəzində isə asetilenin 50-60%-i hidratlaşır.

Kuçerov üsulu ilə asetaldehidin alınması üçün optimal şərait olaraq $1.5 \cdot 10^5$ - $2.5 \cdot 10^5$ H/m² (1.5-2.5 atm.) təzyiq, 90-100°C temperatur götürülür.

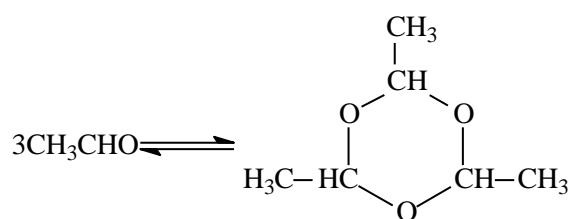
İndi isə Kuçerov üsulu ilə asetaldehidin alınması üçün tsiklik sxemi nəzərdən keçirək (şəkil 56).



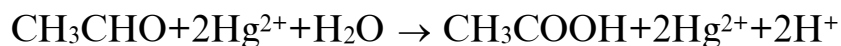
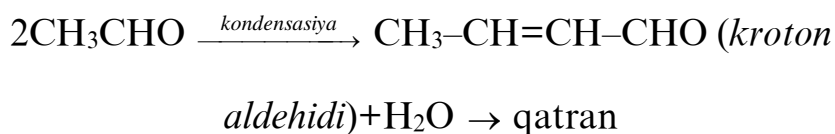
Şəkil 56. Maye fazada asetilenin hidratlaşmasından asetaldhid alınan qurğunun texnoloji sxemi; 1-barbotajlı hidrator, 2 və 3-borulu soyuducu, 4-barbotaj kolonu, 5-asetaldhid yığıcısı

Qabaqcadan qarışıqlardan təmizlənmiş asetilen dövr edən asetilenlə qarışdırılır və barbotaj üsulu ilə 1 litrdə 200 q H_2SO_4 , 0.5 q HgO , 40 q dəmir oksidləri olan (dəmir və civə sulfatları şəklində) saxlayan kontakt mayesindən keçməklə hidratora (1) verilir. Hidrator paslanmayan materiallardan hazırlanır. Hidratorun hündürlüyü 15 m, diametri isə 1.34 m olur. Onun yuxarısı sıçrantı və köpüyü tutmaq üçün genişləndirilmişdir. Hidrator bir neçə barbotaj tipli rəflərdən təşkil olunmuşdur ki, burada da çarpaz axın prinsipi ilə fazaların hərəkəti baş verir. Temperaturun $90-100^{\circ}C$ saxlanması üçün aşağıdan isti buxar verilir. Asetilenin 50-60%-i çevrilməyə məruz qalır. Əmələ gələn asetaldhid, reaksiyaya girməyən asetilen və su buxarı soyuduculardan (2 və 3) keçir. Birinci soyuducuda su (hidratora göndərilir), ikincidə isə asetaldhid və su kondensləşir (yığıcıya göndərilir). Yığıcıda toplanmış asetaldhid təmizlənmək və rektifikasiya üçün sistemdən çıxarılır. İkinci kolonda (4) isə asetaldhid qalıqları sudan

təmizlənilir, reaksiyaya daxil olmayan asetilen yenidən hidratora qaytarılır. Dövr edən qazın bir hissəsi ($\approx 10\%$) fasiləsiz olaraq kolondan (4) götürülür, CO_2 və N_2 -dən təmizlənmək üçün göndərilir. Asetaldehidin çıxımı nəzəri çıxımın 96% -ni təşkil edir. Proses zamanı 1 t asetaldehid almaq üçün 680 kq asetilen, 0.1 kq civə, ≈ 3 t su buxarı, müəyyən qədər sulfat-, azot turşuları, dəmir kuporosu tələb olunur. Əlavə məhsul olaraq aşağıdakı reaksiyalar üzrə sirkə turşusu, kroton aldehidi və paraldehid alınır.



(paraldehid)



Reaksiya qarışığında asetaldehidin miqdarını azaltmaqla əlavə reaksiyaların qarşısını almaq olar. Bu metodun ən böyük çatışmayan cəhəti isə zəhərli və qiymətli civə duzlarının prosesdə tətbiq edilməsidir. Prosesdə civə duzlarından qaçmaq üçün $\text{CdHPO}_4 \cdot \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ katalizatoru da təklif olunmuşdur. Bu katalizatorun aktivləşmə temperaturu $350-400^\circ\text{C}$ -dir.

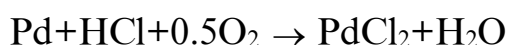
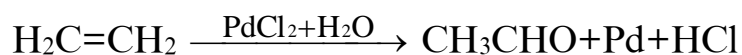
Hazırda asetaldehidin əhəmiyyətli hissəsi etilenin oksidləşməsi ilə əldə edilir.

Etiləndən asetaldehidin alınması. Bu üsul Kuçerov üsulu ilə müqayisədə daha səmərəlidir. Belə ki, prosesdə qiymətli asetilen əvəzinə etilen istifadə olunur. Katalizator kimi $\text{CdCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2$ götürüldükdə bir mərhələyə asetaldehidin çıxımı 95%

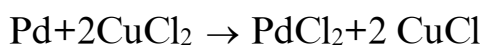
təşkil edir (başqa üsullarda bu mümkün deyildir).



Bu reaksiyada katalizator kimi PdCl_2 məhlulundan da istifadə olunur. Ancaq belə məhlul olefinlərdə yavaş reaksiyaya daxil olur. Proses iki reaktorda həyata keçirilir. Reaktorun birində olefinin, digərində isə metallik palladiumun oksidləşməsi baş verir.



Yuxarıda göstərilən reaksiya ilə müqayisədə bu reaksiyanın sürəti aşağıdır. Reaksiyanı sürətləndirmək üçün oksigen daşıyıcısı rolunu oynayan mis duzlarından istifadə edilir.



Hər iki reaksiya turş mühitdə həyata keçirilir və palladium H_2PdCl_4 formasında olur, reaksiyada bu kompleks iştirak edir. Palladium katalizatoru iştirakında oksidləşmədə əlavə məhsul olaraq sirkə turşusu, qarışqa turşusu, metilxlorid, etilxlorid, kroton aldehidi və s. alınır.

Prosesə təsir edən faktorlar.

Katalizatorun tərkibi. Metal oksidlərinin (mis və palladium) nisbəti 25:1-50:1 intervalında olmalıdır. Reaksiyanın sürəti həm də katalizatorada mis və halogen nisbətindən asılıdır. Bu nisbət 1:1.4-1:1.8 intervalında olduqda daha optimal hesab edilir. Katalizatorada xlorun miqdarı az olduqda, etilenin konversiyası azalır. Halogenin miqdarı çox olduqda isə reaksiyanın sürəti aşağı düşür.

Mühitin turşuluğu. Etilenin oksidləşməsi turş (pH 0.8-3), yaxud neytral (pH 6-7.5) mühitdə aparılır. Mühitin pH-nın artırılması katalizator məhlulundan CuCl çökməsinə səbəb olur ki, bu aldehidin çıxımını aşağı salır.

Temperatur. Otaq temperaturunda (20°C) etilenin konversiyası çox aşağıdır. Reaksiya 100-130°C-də, 0.3-1.11 MPa təzyiqdə daha intensiv gedir.

Olefin-oksigen nisbəti. Proses üçün daha optimal olefin:oksigen nisbəti 2:1 hesab olunur.

Son illər asetaldehidin heterogen katalizator iştirakında daha ucuz xammal olan təbii qaz və propandan alınması haqqında da məlumatlara rast gəlinir.

3.13. Sirkə turşusunun alınması

Sirkə turşusu 118°C-də qaynayan, 16.6°C-də əriyən rəngsiz, kəskin iyli maddədir. Su və digər üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olur. Konservləşdirmə işlərində, həlledici kimi istifadə edilir, onun əsasında sirkə turşusunun xlor anhidridi, mürəkkəb efirlər, monomerlər və s. qiymətli maddələr alınır.

Əvvəllər sirkə turşusu ağacın quru distilləsindən, etil spirtinin qıçqırmasından alınırdı. XIX əsrin əvvəllərindən başlayaraq sirkə turşusu asetaldehidin oksidləşməsindən və ketenin hidratlaşmasından alınır.



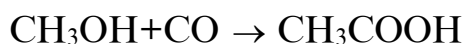
Sonrakı prosesdə üst sirkə turşusu növbəti molekul sirkə aldehidi ilə qarşılıqlı təsirdə olur və sirkə turşusu əmələ gətirir.



Ketenin hidratlaşması metodu:



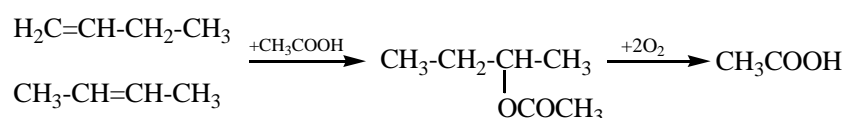
Sintetik üsullara n-butanın, yaxud yüngül benzinin oksidləşməsini də misal göstərmək olar. Sirkə turşusunun ən yeni və iqtisadi əlverişli alınma üsulu metanolun dəm qazı ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasıdır.



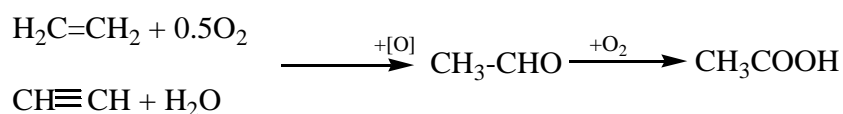
Bu reaksiya ilk dəfə V.Reppe tərəfindən nikelin karbonilləri və promotorlar iştirakında həyata keçirilmişdir. Promotor kimi yod və yod birləşmələrindən istifadə olunmuşdur. Sənayedə isə bu proses ilk dəfə kobalt birləşmələri

iştirakında, 250°C-də, 70-75 MPa təzyiqdə aparılmış və çıxım metanola görə ≈90% təşkil etmişdir. Sonrakı illər ABŞ alimləri rodium katalizatorlarından istifadə etməklə prosesi nisbətən aşağı temperaturlarda (175-185°C) və təzyiqlərdə (2.7-2.9 MPa) həyata keçirmişdir. Bu metod inkişaf etmiş ölkələrdə daha geniş yayılmışdır. Buna səbəb metanola görə sirkə turşusunun çıxımının 99% və iqtisadi cəhətdən əlverişli olmasıdır.

Son illərin geniş yayılmış proseslərindən biri də n-butenin sirkə turşusuna oksidləşməsidir. Göstərilən proses *Bayer* firması tərəfindən işlənilib hazırlanmış və yüksək seçiciliyə malikdir. Proses üçün xammal pirolizin C₄ fraksiyası götürülür və iki mərhələdən ibarətdir.

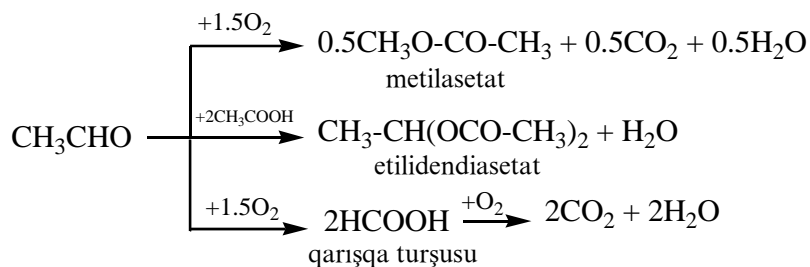


Hələlik asetaldehidin oksidləşməsi praktik olaraq daha çox tətbiq edilir.



Asetaldehidin sirkə turşusuna oksidləşməsində katalizator kimi manqan asetatdan istifadə olunur (asetaldehidə görə 0.05-0.1% götürülür).

Asetaldehidin oksidləşməsi zamanı aşağıda göstərilən əlavə maddələr də əmələ gəlir.



Sirkə aldehidinin oksidləşməsi hava, yaxud texniki oksigenlə zənginləşdirilmiş sirkə turşusu məhlulunda, 60-70°C-də və 0.4-0.5 MPa təzyiqdə həyata keçirilir. Sirkə turşusunun alınması üçün əsas reaktor oksidləşdirici barbotaj kolonudur və şəkil 57-də verilmişdir.

Sirkə turşusunun istehsalı üç mərhələdən ibarətdir:

- 1) Asetaldehidin oksidləşməsi;
- 2) Gedən qazlardan asetaldehidin absorbsiyası;
- 3) Sirkə turşusundan asetaldehidin ayrılması.

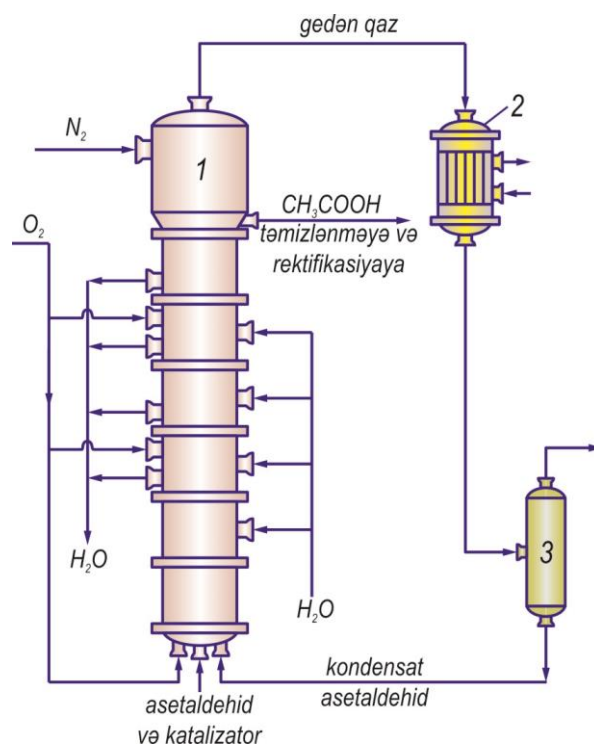
Asetaldehid katalizatorla birlikdə fasiləsiz olaraq kolonun (1) aşağısından verilir.

Əsas oksidləşmə prosesi bu kolonda həyata keçir. Yuxarı hissə istisna olmaqla oksidləşmə bütün kolon boyu baş verir.

Yuxarı hissəyə partlayışın qarşısının alınması üçün azot verilir (partlayış üst sirkə turşusunun toplanmasından baş verə bilər). Prosesə lazım olan oksigen kolonun (1) müxtəlif yerlərindən verilir. Temperaturun 70°C saxlanması üçün kolonun içərisində su axan ilanvari boru yerləşdirilmişdir.

Əmələ gələn sirkə turşusu və əlavə məhsullar (sirkə anhidridi, qarışqa

turşusu, su və s.) təmizlənməyə və rektifikasiyaya göndərilir. Asetaldehid, sirkə turşusu və başqa maddə buxarları kolonun yuxarı hissəsindən soyuducuya (2), sonra isə separatora (3) göndərilir. Buradan reaksiyaya daxil olmayan asetaldehid yenidən kolona (1) daxil olur. Separatordan çıxan qazlar yuyulduqdan sonra atmosfərə buraxılır.



Şəkil 57. Asetaldehidin oksidləşməsindən sirkə turşusunun alınmasının texnoloji sxemi; 1-oksidləşdirici kolon, kondensator, 3-separator

Distillədən aşağıdakı tərkibə malik texniki sirkə turşusu alınır; 97-99% – sirkə turşusu, 0.1-0.5% – qarışqa turşusu, 0.5-1% – su, 0.5%-ə qədər etilasetat, 1% – metilasetat. Sirkə turşusunun çıxımı 90% təşkil edir. Qida məqsədilə sirkə turşusu almaq üçün onun yenidən təmizlənməsi həyata keçirilir.

Mühazirə 15. Sintetik kauçukların, kimyəvi liflərin və plastik kütlələrin istehsalı

İlk dəfə təbii kauçuk 1735-ci ildə fransız alimi Şarl Kondamin tərəfindən kəşf olunmuşdur. Lakin onun istifadəsinə 1739-cu ildə Qudir tərəfindən kükürlə vulkanlaşdırılaraq rezinin alınmasından sonra başlanılmışdır.

Hələ XIX əsrdən təbii kauçukun elementar zənosunun izoprendən ibarət olması məlumdur. Sonrakı tədqiqatlardan məlum oldu ki, dien karbohidrogenlərdən kauçukabənzər materiallar almaq mümkündür. Belə ki, 1900-cu ildə Kondakov 2.3-dimetilbutadien-1.3-dən, 1909-1914-cü illərdə isə Lebedev butadien-1.3-dən kauçukabənzər materialların alınmasını isbat etdilər.

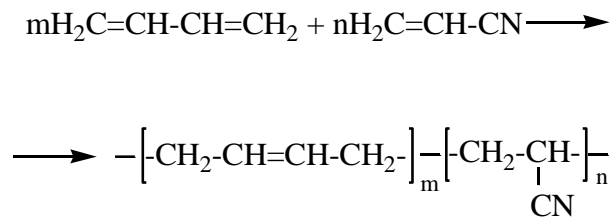
Keçmiş SSRİ-də sənaye miqyasında kauçukların sintezinə S.V.Lebedevin işlərinə əsasən 1932-ci ildə başlanılmışdır.

Hazırda müxtəlif növ kauçuklar istehsal olunur ki, tətbiq sahələrinə görə onları iki qrupa bölmək olar; *ümumi və xüsusi* təyinatlı kauçuklar.

Ümumi təyinatlı kauçuklar şinlərin, texniki rezin məmulatların, rezin ayaqqabıların və digər kütləvi tələbat mallarının istehsalında istifadə edilir. Kauçuk istehsalının 75-80%-i ümumi təyinatlı kauçukların payına düşür. Ümumi təyinatlı kauçuklara aşağıdakıları misal göstərmək olar; metallik natrium iştirakında blok polimerləşmə üsulu ilə alınan sintetik butadien kauçuku (SKB), emulsiyada polimerləşmə üsulu ilə alınan butadien stiro (SKS) və butadien α -metil stiro (SKMS) kauçukları, stereospesifik katalizatorlar iştirakında alınan izopren (SKİ) və etilenpropilen (SKEP) kauçuku və s.

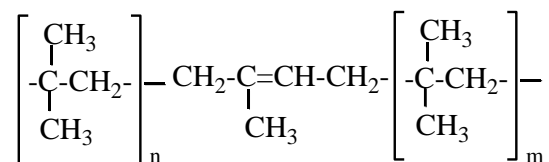
Xüsusi təyinatlı kauçuklar xüsusi məqsədlər üçün istifadə olunur. Belə ki, bu tip kauçuklar yağa, həlledicilərə, istiliyə, soyuğa davamlı və kimyəvi stabilliyə malik olurlar. Bu qrupa aşağıdakı kauçukları misal göstərmək olar:

1) Butadien-1.3 və akrilonitrilin su emulsiyasında polimerləşməsindən alınan *butadien-nitril kauçuku* (SKN). Bu kauçuk yağa, benzina, turşulara və qələvilərə qarşı davamlılıq göstərir.

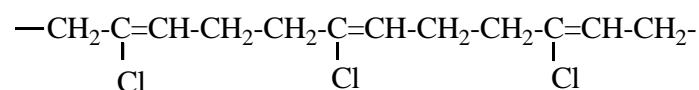


2) Aşağı temperaturlarda izobutilenin polimerləşməsindən alınan *poliizobutilen (PIB)*. Bu kauçuk yaxşı dielektrik xassəsinə malikdir və oksidləşdiricilərə, turşulara, qələvilərə qarşı davamlılıq göstərir.

3) İzoprenin və izobutilenin polimerləşməsindən alınan *butilkauçuku (BK)*. Bu kauçuk yağlara, spirlərə, ketonlara, üzvi həlledicilərə, ozona, yüksək temperatura qarşı davamlılıq göstərir.



4) 2-Xlorbutadienin polimerləşməsindən alınan *xlorpren kauçuku (yaxud nairit)* yağlara və turşulara qarşı davamlılıq göstərir.



5) Alifatik sıranın dihalogen törəmələrinin natrium polisulfidlə qarşılıqlı təsirindən alınmış *sulfid kauçukları*, yaxud *tiokollar* yüksək kimyəvi davamlılığa malikdirlər.

6) Diizosionatların sadə və mürəkkəb efirlərlə qarşılıqlı təsirindən alınmış *uretan kauçukları* yüksək mexaniki xassələrə malikdirlər.

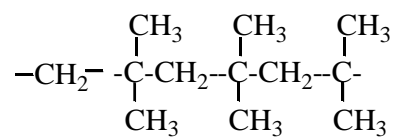
7) Perflüorolefinlərin sopolimerləşməsindən alınan *flüorkauçuklar* yüksək kimyəvi davamlılıqla xarakterizə olunur.

8) Silisium saxlayan monomerlərin polimerləşməsindən alınan *siloksan kauçukları* yüksək dielektrik xassələrinə malikdirlər.

Kauçukların göstərilən təsnifatı müəyyən dərəcədə şərti xarakter daşıyır. Belə

ki, hər hansı bir kauçuk müxtəlif təyinatlarda tətbiq oluna bilər (məsələn, butilkauçuk, xlorpren və butadien-nitril kauçuku). Kauçukların alınması üçün *blokada, həlledicidə, emulsiyada, suspenziyada və qaz fazada* polimerləşmə metodları vardır. Sintetik kauçukların alınmasının ən geniş yayılmış metodu, su emulsiyasında polimerləşmədir.

Poliizobutilen istehsalı (PİB). Lyuis katalizatoru iştirakında izobutilenin polimerləşməsindən alınır. Bu zaman requlyar quruluşlu polimer alınır.



Polimerləşmə temperaturundan, katalizatorun təbiətindən və miqdarından asılı olaraq müxtəlif molekül kütləsinə malik polimer almaq olar. Molekül kütləsi 70000-225000 olan polimer kauçukabənzərdir. Polimerin molekül kütləsi 50000 olduqda plastiklik verilmiş natural kauçuka oxşayır. Çox kiçik molekül kütləsinə malik polimer isə özüllü mayedir. Molekül kütləsi 50000 olan poliizobutilen plastifikator kimi istifadə olunur. PİB kauçukunun alınması üçün BF_3 , AlCl_3 , AlBr_3 və TiCl_4 katalizatorları tətbiq edilir. Katalizator kimi BF_3 -dən istifadə etdikdə polimerləşmə bir neçə saniyəyə, AlBr_3 istifadə etdikdə bir neçə dəqiqəyə, TiCl_4 istifadə etdikdə isə bir neçə saata başa çatır. Polimerləşmə temperaturu aşağı düşdükcə polimerin molekül kütləsi yüksəlir.

Reaksiyanın çox intensiv və istiliyin ayrılması ilə getməsinin qarşısını almaq üçün aşağı temperaturlarda qaynayan həlledicilərdən istifadə olunur. Belə həlledicilərə misal olaraq etileni ($T_{\text{qay.}} = -103.9^\circ\text{C}$) göstərmək olar. Proses başa çatdıqdan sonra sistemə stabilizator kimi alkilfenolların sulfid və disulfidləri əlavə edilir. İzobutilenin polimerləşməsinin texnoloji sxemi şəkil 58-də verilmişdir.

Əvvəlcə izobutilen-rektifikat -40°C -yə, sonra isə maye etilənlə soyudulan dozatorndan (3) keçməklə -85°C -yə qədər soyudulur. Polimerləşmə şöbəsinə

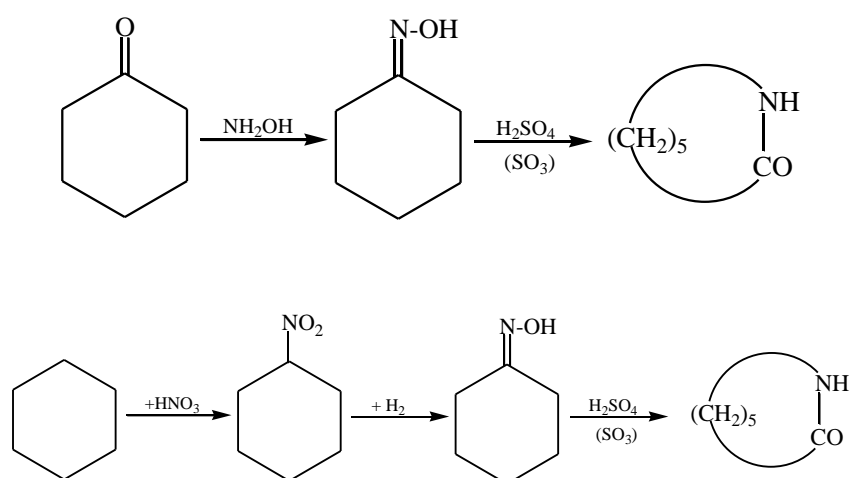
sönməmiş əhəng doldurulmuş kolondan (10) keçərək rektifikasiyaya, buradan da soyudulma tsiklinə göndərilir.

Poliizobutiləndən oksidləşdiricilərə, turşulara, qələvilərə qarşı davamlı məmulatların hazırlanmasında istifadə edilir. Bundan başqa PİB hidroizolyasiya və antikorroziya materialları kimi də tətbiq olunur. Tibdə bu polimerdən yapışan plastır, xüsusi sarğı vasitələri və s. alınır. Poliizobutilenin çatışmayan cəhəti isə yağlara və həlledicilərə qarşı davamsız olmasıdır.

Kimyəvi liflər. Uzanan, elastik və digər xassələrə malik polimerlər *liflər* adlanır. Liflərin kimyəvi və təbii növləri məlumdur. Təbii liflərə yunu, pambığı, ipəyi misal göstərmək olar. Bu liflər heyvan və bitki mənşəli olur. Kimyəvi liflər də öz növbəsində iki qrupa bölünür; süni və sintetik. Təbii yüksək molekullu birləşmələrin kimyəvi emalından alınan məhsullar süni liflər adlanır. Sintetik liflər isə sintetik yüksək molekullu birləşmələrdən alınır. Makromolekulun quruluşundan asılı olaraq liflər iki tip olur; karbozəncirli və heterozəncirli.

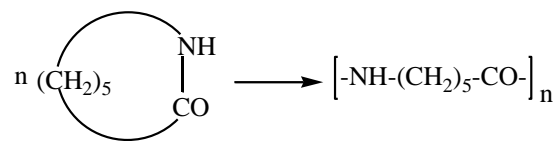
Heterozəncirli sintetik liflərin əsas növü hesab olunur. Sənayedə əsasən poliamid və poliefir tipli heterozəncirli sintetik liflər istehsal olunur. Karbozəncirliyə misal olaraq poliakrilnitril liflərini misal göstərmək olar.

Heterozəncirli *sintetik poliamid liflərindən* kapron, naylon və s. istehsalı daha geniş yayılmışdır. Kapron lifinin alınması üçün xammal kimi kaprolaktamdan istifadə edilir. Kaprolaktam aşağıdakı reaksiyalar üzrə alınır:



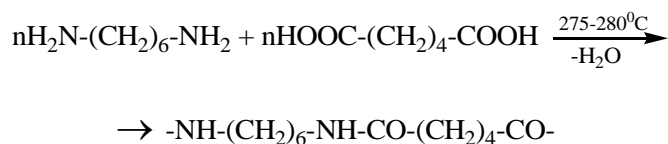
Kaprolaktam 70°C -də əriyən rəngsiz kristal maddədir və onun

polimerləşməsindən polikaproamid lifi əmələ gəlir.



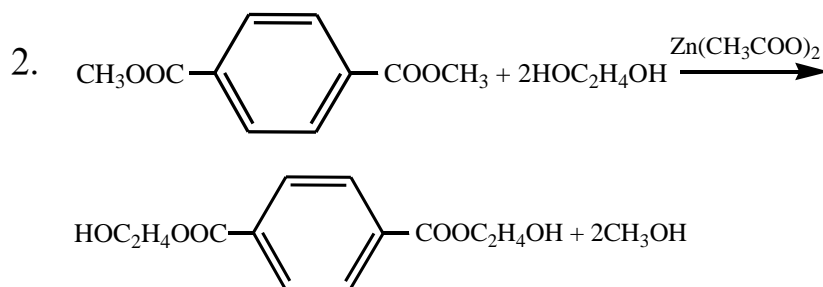
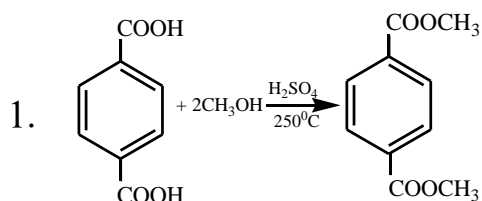
Texniki poliamidlərin molekulyar kütləsi 8000-25000, ərimə temperaturu 185-264°C arasında dəyişir. Kaprolaktamdan paraşütlərin, balıq torlarının, keçirmə kəmərlərin, məişət ləvazimatlarının hazırlanmasında istifadə edilir.

Naylon-6,6-nın alınması üçün xammal olaraq adipin turşusu və heksametilendiamin (HMDA) götürülür.

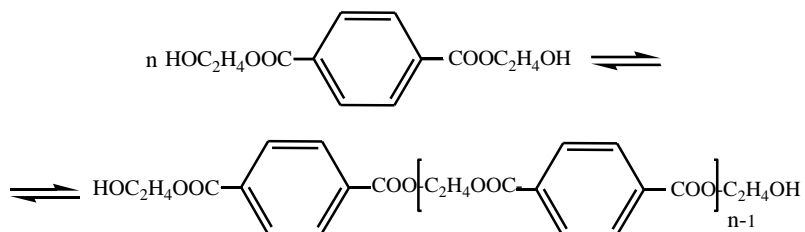


Naylon-6.6-nın molekulyar kütləsi 20000-30000 arasında dəyişir və ondan liflərin, dişli çarxların, yastıqların, şiflərin və s. alınmasında istifadə edilir.

Lavsan lifinin alınması üçün xammal kimi tereftal turşusu, etilenqlikol və metanol götürülür.

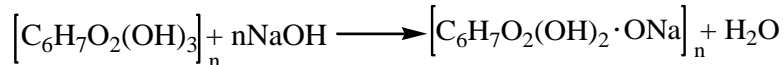


Proses azot axınında aparılmaqla metil spirti və etilenqlikolun artığı qovulduqdan sonra reaksiya kütləsi 250-280°C-də polikondensləşməyə məruz qalır.

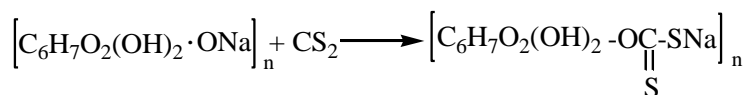


Alınan lavsanın molekul kütləsi 20000-30000 arasında dəyişir.

Süni liflərin istehsalı. Bunlara *viskoz və asetat* liflərini misal göstərmək olar. Viskoz lifi üçün xammal olaraq oduncaq sellülozası götürülür. Əvvəlcə sellüloza 18-20%-li natrium hidroksid məhlulu ilə işlənir. Bu zaman kütlə şişərək qələvili sellüloza əmələ gəlir.

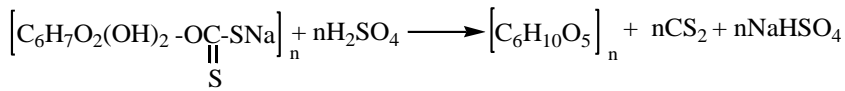


Əmələ gəlmiş qələvili sellüloza sıxılaraq qələvinin artıq miqdarından azad edilir və 20-22°C-də 12-24 saat saxlanılır. Sonra onun üzərinə karbon sulfid əlavə edilir və çəhrayı-sarı rəngli sellüloza ksantogenat alınır.



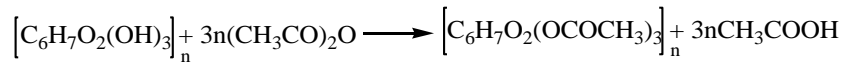
Bu reaksiya 25-30°C-də 2-3 saat müddətində davam edir. Qələvili sellülozadan fərqli olaraq sellüloza ksantogenat 4-7%-li qələvi məhlulunda yaxşı həll olur. Sellüloza ksantogenatın özüllü qələvi məhlulu viskoz adlanır.

Alınmış viskozun sulfat turşusu məhlulu saxlayan vannada 45-50°C-də emalından viskoz lifi alınır.



(*süni viskoz lif*)

Asetat lifi sellüloza ilə sirkə anhidridinin katalizator iştirakında (sulfat, yaxud xlorid turşusu) işlənməsindən alınır.

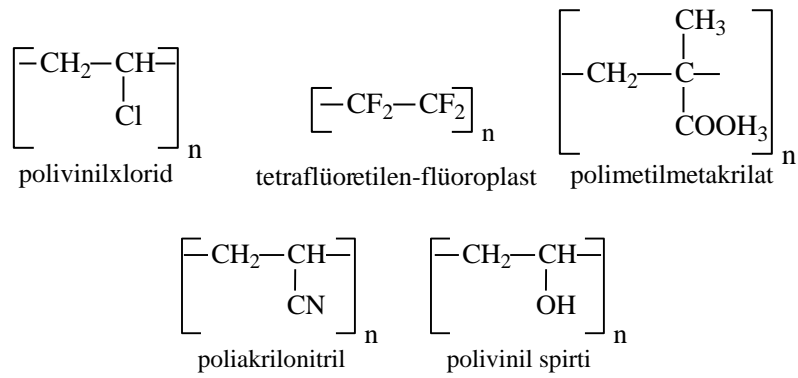


Asetat lifi yaxşı elektroizolyator hesab olunur.

Plastik kütlələrin istehsalı. Tərkibi əsasən yüksək molekullu birləşmələrdən ibarət olan, temperaturun, təzyiqin yüksəlməsi ilə plastik xassə göstərən materiallara plastik kütlə deyilir. Plastik kütlələrin tərkibinə yüksək molekullu birləşmələrdən başqa plastifikatorlar, stabilizatorlar, bərkidicilər, boyalar və başqa əlavələr daxildir. Bu komponentlərin hər biri plastik kütləyə müəyyən bir xassə verir. Temperatura münasibətinə görə plastik kütlələr *termoplastik* və *termoreaktiv* olur. *Termoplastlar* temperatur altında yumşalır, soyudulduqda bərkiyir. Bu proses dönər olaraq baş verir. *Termoreaktiv* polimerlər isə qızdırıldıqda formasını dəyişir və öz əvvəlki halına qayıtmır. Bu proses dönər olmayaraq baş verir. Heç bir həlledicidə həll olmur, ərimir və yüksək temperaturlarda parçalanır.

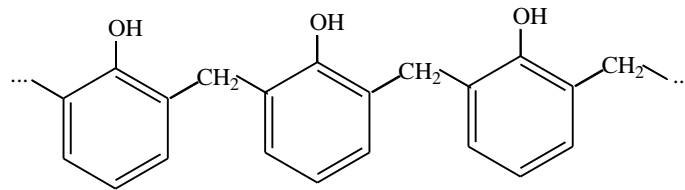
Alınma üsuluna görə də plastik kütlələr iki yerə bölünür: a) polimerləşmə nəticəsində alınmış polimerlər əsasında plastik kütlələr; b) polikondensləşmədən alınmış polimerlər əsasında plastik kütlələr.

Daha geniş yayılmış plastmaslara poliolefinləri (məsələn, polietilen, polipropilen və onların çoxsaylı sopolimerləri), polistirolu, polivinilxloridi, fenoplastları, flüoroplastları, polimetilmetakrilatı, akrilonitrili, aminoplastları və s. misal göstərmək olar.



Fenolformaldehyd qatranları fenolun formaldehidlə polikondensasiyasından alınır. Fenolun və formaldehidin nisbətindən, katalizatorun təbiətindən asılı olaraq bu qatranlar iki yerə bölünür; a) termoplastlar (*novolaklar*), b) termoreaktivlər (*rezollar*).

Novolak almaq üçün fenol:formaldehyd=7:6 nisbətindən, katalizator kimi turşulardan (H_2SO_4 , HCl və s.) istifadə olunur.



Rezol almaq üçün fenol:formaldehyd=6:7 nisbətindən, katalizator kimi qələvilərdən (NaOH , KOH , NH_3 və s.) istifadə olunur.

