

Министерство образования Республики Беларусь

Учреждение образования
«Полоцкий государственный университет»



Р. А. Андреева, И. А. Ельшина, Т. А. Рудинская

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
для студентов специальностей 1-36 07 01 «Машины и аппараты
химических производств и предприятий строительных материалов»,
1-48 01 03 «Химическая технология природных энергоносителей
и углеродных материалов»

Новополоцк
ПГУ
2011

ВВЕДЕНИЕ

В ходе выполнения лабораторного практикума студенты должны изучить современные методы анализа сырья и получаемых продуктов, закрепить и углубить знания, полученные в лекционном курсе, приобрести практические навыки проведения исследований и обработки их результатов.

Лабораторные работы выполняются на лабораторных установках и специальных стендах, где студенты проводят исследования с целью изучения того или иного технологического процесса либо особенностей химического реактора. Значительное место в работах занимает обучение технике лабораторного анализа и использование методов, применяемых при контроле состава сырья, полупродуктов и целевых продуктов химического производства.

По результатам исследования студенты выполняют необходимые расчеты. Затем оформляется отчет, содержащий формулировку задания и цели работы, схему технологической установки, таблицы экспериментальных данных, расчеты, графики установленных зависимостей, выводы по работе.

Выполненные работы (теоретические и практические аспекты) защищаются в сроки, указанные преподавателем, и обсуждаются на семинарских занятиях и коллоквиумах.

По итогам обсуждения, выступлений студентов на семинарских занятиях, защиты лабораторных работ каждый учащийся получает оценку знаний и практических умений.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

УМЯГЧЕНИЕ, ОБЕССОЛИВАНИЕ И ОБЕСКРЕМНИВАНИЕ ВОДЫ МЕТОДОМ ИОННОГО ОБМЕНА

Цель работы – изучение отдельных физико-химических свойств воды и методов ее деминерализации (обессоливания и умягчения).

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Вода – самое распространенное природное минеральное соединение на Земле. В естественных условиях вода не встречается в химически чистом состоянии, поскольку, соприкасаясь с воздухом, почвой, осадочными породами, насыщается различными примесями, растворенными и нерастворенными веществами.

Растворенные органические и неорганические соединения находятся в воде в виде ионов, нерастворенные (также неорганические и органические) – в виде грубодисперсных примесей (ГДП), а также в составе коллоидных примесей. Кроме того, в природной воде присутствуют растворенные газы (кислород, азот, углекислый газ и др.) и различные микроорганизмы животного и растительного происхождения (бактерии, вирусы, водоросли и пр.). Таким образом, природная вода представляет собой сложную динамическую систему, содержащую газы, минеральные и органические вещества в растворенном, коллоидном или взвешенном состоянии.

Основные ионы можно расположить по частоте их присутствия в воде в порядке убывания:

	<i>катионы</i>		<i>анионы</i>
Ca^{2+}	– кальций	HCO_3^-	– гидрокарбонат
Mg^{2+}	– магний	Cl^-	– хлорид
Na^+	– натрий	SO_4^{2-}	– сульфат
K^+	– калий	NO_3^-	– нитрат
NH_4^+	– аммоний	F^-	– фторид
Fe^{2+}	– железо	PO_4^{3-}	– фосфат

В поверхностных водах часто присутствует также кремниевая кислота H_2SiO_3 .

1.1. Физико-химические свойства воды. Понятие жесткости воды

Все природные воды по преобладающему иону делятся на три группы: гидрокарбонатные ($HCO_3^- + CO_3^{2-}$), сульфатные (SO_4^{2-}) и хлоридные (Cl^-).

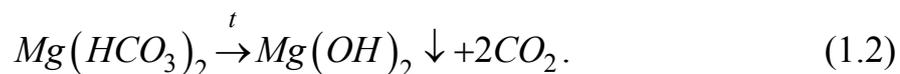
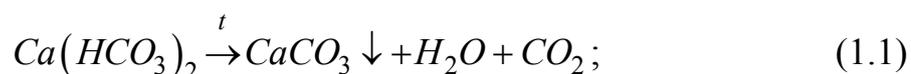
Вода характеризуется определенной величиной активной реакции среды (рН). Большинство природных вод имеет величину рН в пределах 6,5÷8,5 ед. рН. При рН < 7 вода кислая, а при рН > 7 – щелочная.

В зависимости от солесодержания природные воды подразделяются на пресные (до 1,0 г/кг), солоноватые (1 – 10 г/кг) и соленые (более 10 г/кг).

Для оценки суммарного солесодержания и органических примесей, содержащихся в воде в истинно растворенном и коллоидном состоянии, используется такой показатель, как *сухой остаток*. Его числовое значение определяется взвешиванием остатка после выпаривания определенного объема профильтрованной воды и выражается в мг/л. Часть сухого остатка, которая удаляется при последующем его прокаливании, дает ориентировочное представление о содержании в воде органических веществ.

Жесткость воды – один из важнейших показателей качества воды. Жесткость воды обусловлена наличием в ней солей кальция (Ca^{2+}) и магния (Mg^{2+}). Различают три вида жесткости: временную, постоянную и общую.

Временная (карбонатная или устранимая) жесткость **Жк** связана в основном с присутствием растворенных гидрокарбонатов кальция и магния $Ca(HCO_3)_2$ и $Mg(HCO_3)_2$, которые при кипячении переходят в нерастворимые соли (карбонаты кальция и магния) и выпадают в виде плотного осадка (накипи):



Постоянная (некарбонатная) жесткость **Жн** определяется содержанием в воде хлоридов, сульфатов, нитратов кальция и магния, остающихся и после кипячения в растворенном состоянии.

Сумма временной и постоянной жесткости называется *общей жесткостью*.

Единицей измерения жесткости в РФ и странах СНГ является величина, характеризующая концентрацию различных ионов в единицах, которые учитывают их молярную массу и электрический заряд, – *грамм-эквивалент на литр раствора (г-экв/л)*, или частное от деления единицы количества вещества (моля) на величину суммарного электрического заряда, создан-

ного ионом (или валентность). При водоподготовке чаще используют более мелкую единицу, чем г-экв/л, – *миллиграмм-эквивалент в литре (мг-экв/л)*, составляющий одну тысячную долю грамм-эквивалента (жесткость в 1 мг-экв/л отвечает содержанию 20,04 мг/л Ca^{2+} или 12,16 мг/л Mg^{2+}).

В других странах принято обозначать жесткость воды в условных градусах (немецкий, английский и пр. градусы).

Вода с жесткостью до 4 мг-экв/л характеризуется как мягкая, от 4 до 8 – средней жесткости, от 8 до 12 – жесткая. Стандарт на питьевую воду допускает общую жесткость 7 мг-экв/л, в исключительных случаях допускается 10 мг-экв/л.

Для использования воды в производстве, а также в быту из нее удаляют все примеси, которые могут оказать вредное воздействие на оборудование, качество целевого продукта или здоровье человека. Этот процесс получил название «*водоподготовка*». Требования, предъявляемые к качеству воды в быту и в производстве, различны, поэтому используются разные приемы очистки и их сочетания: механическая, физическая, химическая.

Данная работа предусматривает знакомство с приемами водоподготовки, направленными на умягчение, обессоливание и обескремнивание водопроводной воды.

1.2. Умягчение и обессоливание воды

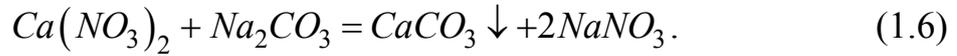
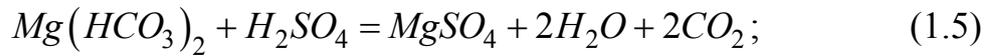
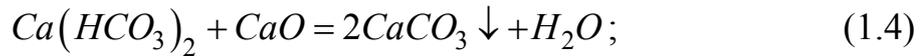
Артезианская вода, которая в основном используется в Республике Беларусь, характеризуется достаточно высокой карбонатной жесткостью, поэтому нуждается в умягчении. Умягчение может проводиться несколькими методами: термическим, химическим и катионным. Перед умягчением воды из нее удаляются взвешенные и коллоидные примеси.

1.2.1. Термический метод

При нагревании воды гидрокарбонаты кальция и магния переходят из раствора в труднорастворимые соли – $CaCO_3$ и $Mg(OH)_2$, которые выпадают в осадок (уравнения 1.1 и 1.2), при этом устраняется временная жесткость воды.

1.2.2. Химический метод

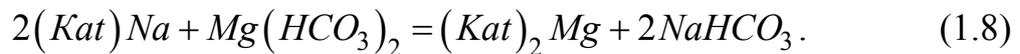
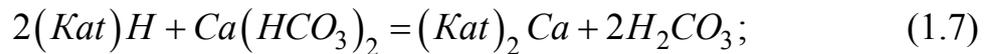
Вода обрабатывается известью, содой (содово-известковый метод), а также серной или соляной кислотой. Растворенные гидрокарбонаты переходят в нерастворимые соединения, которые отделяются, либо переходят в хорошо растворимые соли, не выпадающие в осадок при нагревании воды.



Если при химическом умягчении выпадет осадок, то его отделяют различными методами (отстаиванием, фильтрованием и пр.) – осветление воды.

1.2.3. Ионирование (обессоливание)

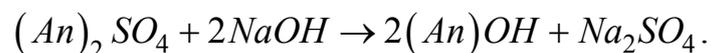
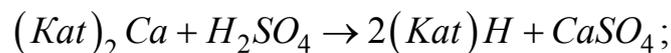
Умягчение воды катионированием производится путем фильтрования предварительно осветленной воды (освобожденной от взвешенных нерастворимых примесей) через *катионообменную смолу* (катионит), частицы которой содержат на своей поверхности катионы Na^+ или водорода H^+ , способные к обмену на катионы Ca^+ и Mg^+ солей жесткости, растворенных в воде.



Ионообменная смола (*катиониты* и *аниониты*) – нерастворимый зернистый материал, способный в водных растворах обменивать содержащиеся в нем подвижные катионы и анионы на катионы и анионы водного раствора.

У катионита и анионита есть предельная возможность к обмену своих подвижных ионов (Na^+ , H^+ – катиониты и OH^- – аниониты) на ионы из обрабатываемой воды, после чего необходима их регенерация (восстановление).

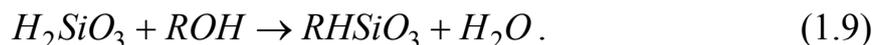
Восстановление свойств катионита в Na^+ -форму осуществляют путем его обработки 5 – 6-процентным раствором $NaCl$ (поваренной соли), либо в H^+ -форму обработкой 5 – 10-процентным раствором H_2SO_4 или HCl . Свойства ионообменной смолы анионита восстанавливаются при обработке его 2 – 4-процентным $NaOH$:



Восстановленные и отмытые водой ионитовые фильтры могут быть снова использованы для умягчения воды или для обессоливания.

При обессоливании осуществляется удаление как катионов (аналогично удалению ионов кальция и магния), так и анионов SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- (в обмен на анион OH^-).

Удаление аниона кремниевой кислоты из воды осуществляется при контакте с сильно основным анионитом.



2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Описание лабораторной установки

Установка (рис. 1.1) включает в себя емкость 1 для воды, поступающей на обессоливание; колонки с ионообменными смолами 2 (катионит) и 3 (анионит); емкость 4 – сборник обессоленной воды; две емкости 6 и 7 для растворов соляной кислоты и щелочи, используемых по мере необходимости для регенерации ионообменных смол установки. Разряжение в системе создается с помощью водоструйного насоса 5.

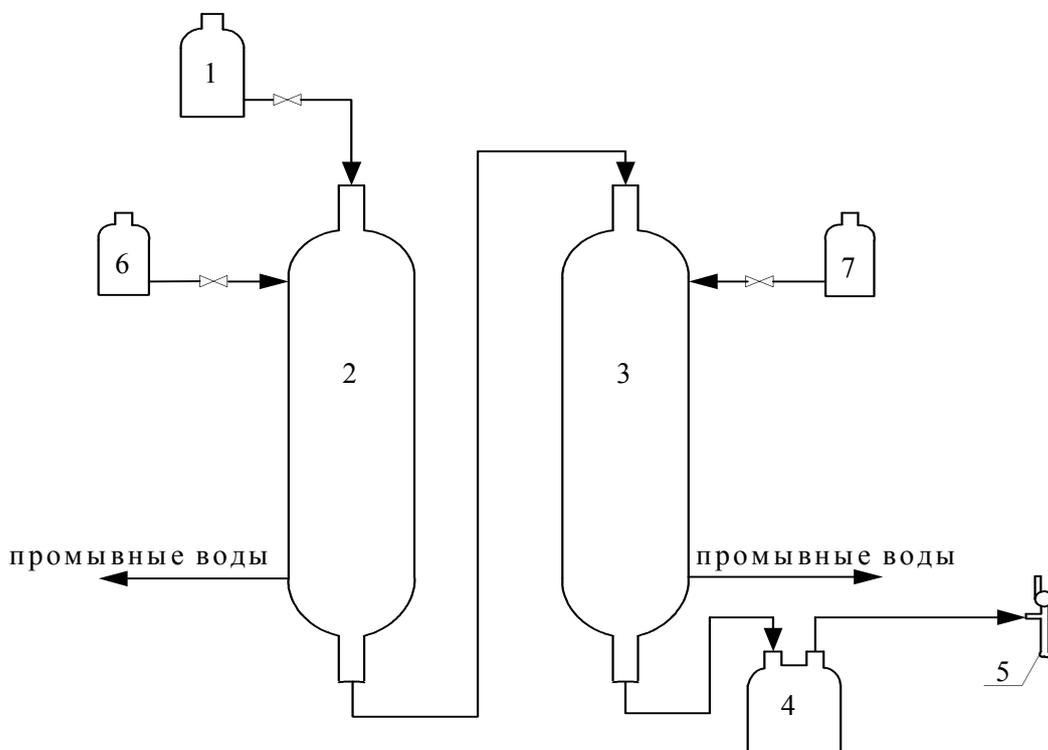


Рис. 1.1. Лабораторная установка умягчения и обессоливания воды на ионообменных смолах

2.2. Методика проведения работы

Экспериментальная работа состоит из двух частей: 1 – определение жесткости питьевой воды до и после различных методов ее умягчения, 2 – определение эффективности умягчения и обессоливания воды на ионообменных смолах в зависимости от ее расхода.

2.2.1. Определение жесткости воды

Для определения жесткости каждый вид исследуемой воды отбирают предварительно в отдельные колбы по 0,5 л.

Для анализа к 100 мл пробы воды добавляют 5 мл аммиачного буферного раствора и 9 – 10 капель индикатора (хрома темно-синего или хромогена черного). После этого смесь титруют по 1 капле 0,1 н раствором трилона Б при интенсивном перемешивании до изменения окраски (рН воды с буферным раствором должен быть выше 9 ед.).

2.2.2. Определение эффективности умягчения воды на ионообменных смолах

Включают водоструйный насос 5 и открывают кран на выходе из емкости 1. Вода самотеком из емкости 1 поступает в колонку 2 с катионитом, откуда за счет разряжения в системе, создаваемого водоструйным насосом, поступает в колонку 3 с анионитом и затем в емкость 4 для обессоленной воды.

Расход воды на установке Q регулируют работой водоструйного насоса и рассчитывают как отношение собранной в емкости 4 воды к времени сбора. Период сбора воды в емкости контролируют с помощью секундомера.

Устанавливают три расхода воды: максимальный, средний, минимальный. При каждом расходе воды определяют величину жесткости обессоленной воды (в трех повторах), отбираемой из емкости 4, аналогично п. 2.2.1.

2.3. Обработка результатов эксперимента

Жесткость воды определяют по формуле:

$$Ж = \frac{N \cdot V \cdot 1000}{100} \text{ (мг-экв/л)}, \quad (1.10)$$

где N – нормальность раствора трилона Б;

V – объем раствора трилона Б, пошедшего на титрование, мл.

Эффективность умягчения на ионообменных смолах определяют как:

$$\mathcal{E} = \frac{\Delta\mathcal{J}}{\mathcal{J}_0} \times 100 (\%), \quad (1.11)$$

где $\Delta\mathcal{J}$ – изменение жесткости воды до и после фильтрования;
 \mathcal{J}_0 – исходная жесткость воды.

Результаты оформляют в соответствии с табл. 1.1 и 1.2.

Таблица 1.1

**Жесткость питьевой артезианской воды после ее умягчения
различными способами**

№ п/п	Проба воды и методы умягчения	Жесткость в отдельных пробах, мг-экв/л	Средняя величина жесткости, мг-экв/л
1	Вода питьевая, исходная		$\mathcal{J}_{cp}^1 =$
2	Вода питьевая, кипяченая и охлажденная		$\mathcal{J}_{cp}^2 =$
3	Вода дистиллированная и охлажденная		$\mathcal{J}_{cp}^3 =$
4	Вода питьевая, обработанная питьевой содой, осветленная		$\mathcal{J}_{cp}^4 =$
5	Вода питьевая, кипяченая охлажденная, обработанная содой и осветленная		$\mathcal{J}_{cp}^5 =$

Таблица 1.2

Эффективность умягчения воды на ионитах в зависимости от ее расхода

№ п/п	Расход воды Q , мл/с	Жесткость в отдельных пробах \mathcal{J}_i , мг-экв/л	Средняя жесткость \mathcal{J}_{cp} , мг-экв/л	Эффективность умягчения \mathcal{E} , %
1	$Q_1 =$	$\mathcal{J}_1 =$; $\mathcal{J}_2 =$; $\mathcal{J}_3 =$		
2	$Q_2 =$	$\mathcal{J}_1 =$; $\mathcal{J}_2 =$; $\mathcal{J}_3 =$		
3	$Q_3 =$	$\mathcal{J}_1 =$; $\mathcal{J}_2 =$; $\mathcal{J}_3 =$		

3. ЗАДАНИЕ

1. Определить жесткость:

- питьевой воды сырой;
- питьевой воды кипяченой и охлажденной;
- питьевой воды сырой, обработанной содой (0,5 г Na_2CO_3 на 20 л)

и осветленной (фильтрование через бумажный фильтр);

– питьевой воды кипяченой и охлажденной, обработанной содой и осветленной;

– дистиллированной воды.

Определить жесткость воды в указанных пробах (в трех повторностях).

Сделать выводы об эффективности различных методов умягчения и дать оценку жесткости воды по наличию солей постоянной и временной жесткости.

2. Определить эффективность умягчения воды методом ионного обмена.

3. Определить эффективность умягчения (обессоливания) воды при различном времени ее контактирования с ионитами.

4. Построить график зависимости $\mathcal{E} = f(Q)$ и рассчитать оптимальное время контактирования воды на фильтрующей установке, τ_{opt} :

$$\tau_{opt} = \frac{V_{ионита}}{Q},$$

где $V_{ионита}$ – объем ионита (катионита, анионита) в фильтровальной установке, дм^3 ;

Q – расход воды, поступающей на ионирование, $\text{дм}^3/\text{мин}$.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Обессоливание и умягчение воды – общее и различное в методах обработки.

2. Требуется ли какая-либо дополнительная обработка воды перед ее катионированием и анионированием?

3. Самые дешевые и самые дорогие методы умягчения воды, их эффективность.

4. Единицы измерения жесткости воды и их значения.

5. Что такое регенерация ионитов и как она осуществляется?

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

1. Проверить исправность работы титровального прибора (индикатор света, работа перемешивающего устройства и пр.) или мерной бюретки.

2. Проверить целостность стеклянной посуды.

3. Проверить работу водоструйного насоса.

4. Растворы отбирать соответствующей пипеткой.

5. Использовать в работе только чистую посуду.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

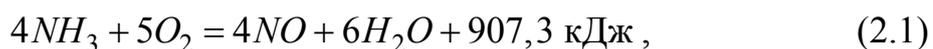
КОНТАКТНОЕ ОКИСЛЕНИЕ АММИАКА

Цель работы – экспериментальное изучение влияния технологического режима (температура, объемная скорость, состав сырья) на показатели процесса (выход целевого продукта, селективность, степень превращения сырья), расчет и составление материального баланса процесса.

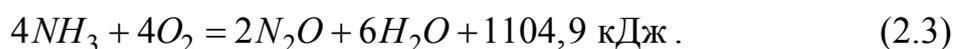
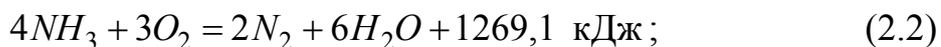
1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Реакция каталитического окисления аммиака кислородом воздуха до оксида азота является первой стадией процесса производства азотной кислоты.

Окисление аммиака – сложный процесс. Кроме основной реакции окисления аммиака до оксида азота:



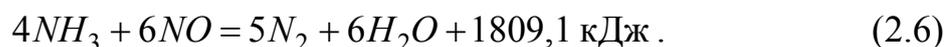
параллельно происходит окисление аммиака до элементарного азота и закиси азота:



При определенных условиях возможна термическая диссоциация аммиака:



а также последовательные реакции, приводящие к образованию элементарного азота:



О равновесном состоянии реакций можно судить по величине констант равновесия. Известно, что для обратимых реакций константы равновесия имеют значения в пределах $10^{-2} \div 10^2$, а при существенном отличии реакции являются практически необратимыми.

Константы равновесия реакции имеют порядок меньше, чем 10^{-2} (табл. 2.1), и, следовательно, все они необратимы. При этом наиболее полным может быть превращение в элементарный азот.

**Изменение порядка констант равновесия реакции с температурой
(по уравнению Нернста)**

Константа равновесия реакции K_p	Температура, °С		
	500	900	1000
$K_1 = \frac{P_{NH_3}^4 \cdot P_{O_2}^5}{P_{NO}^4 \cdot P_{H_2O}^6}$	10^{-75}	10^{-53}	10^{-51}
$K_2 = \frac{P_{NH_3}^4 \cdot P_{O_2}^3}{P_{N_2}^2 \cdot P_{H_2O}^6}$	10^{-95}	10^{-67}	10^{-62}
$K_3 = \frac{P_{NH_3}^4 \cdot P_{O_2}^4}{P_{N_2O}^2 \cdot P_{H_2O}^6}$	–	10^{-61}	–
$K_4 = \frac{P_{NH_3}^2}{P_{N_2} \cdot P_{H_2}^3}$	10^{-5}	–	–
$K_5 = \frac{P_{NO}^2}{P_{N_2} \cdot P_{O_2}}$	10^{-6}	–	–
$K_6 = \frac{P_{NH_3}^4 \cdot P_{NO}^6}{P_{N_2}^5 \cdot P_{H_2O}^6}$	10^{-123}	–	–

Продукт реакции – нитрозные газы – сложная смесь, состоящая в основном из оксида азота, паров воды и воздуха. Для увеличения содержания в их составе целевого продукта – оксида азота – в производстве используют специальные технологические приемы, увеличивающие скорость данной (основной) реакции (2.1). Для этого используют катализаторы избирательного действия, в присутствии которых энергия активации реакции значительно снижается и увеличивается константа скорости только этой реакции.

В производстве применяют катализаторы на основе платино-родиевых сплавов (5 – 10 % родия) в виде сеток или с использованием соединений окислов железа и хрома.

1.1. Стадии гетерогенного катализа

1 стадия – диффузия реагирующих веществ из газового объема к поверхности катализатора.

2 стадия – активная адсорбция кислорода на активных центрах катализатора с образованием перекисного комплекса (катализатор – кислород),

который затем образует новый переходный комплекс (катализатор – кислород – аммиак) (рис 2.1).

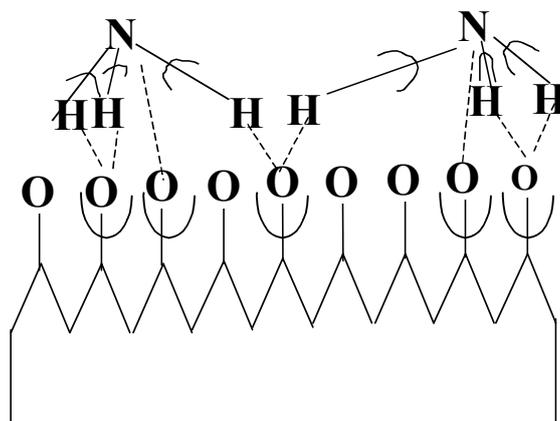
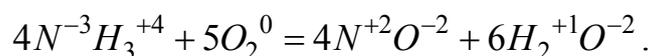


Рис. 2.1. Схема окисления аммиака кислородом на поверхности платинового катализатора:

— старые связи; ---- вновь образовавшиеся связи;
 ∪ место разрыва связей

3 стадия – распад переходного комплекса за счет перераспределения электронных связей с образованием оксида азота и воды:



4 стадия – десорбция продуктов реакции с поверхности катализатора.

5 стадия – диффузия продуктов реакции в газовый объем.

Степень занятости активных центров катализатора кислородом в значительной степени зависит от температуры и концентрации кислорода в сырьевой (поступающей) смеси.

Адсорбция кислорода может происходить за счет физических процессов, а также за счет хемосорбционных. И физическая, и химическая адсорбция – процессы экзотермические, т.е. при увеличении температуры равновесное содержание сорбированного на катализаторе кислорода уменьшается. Однако с повышением температуры скорость хемосорбции возрастает, и при определенной температуре количество адсорбированного газа приближается к равновесному. При дальнейшем повышении температуры происходит разрыв связей между адсорбированным газом и активными центрами катализатора, что приводит к резкому снижению количества адсорбированного вещества. Это снижение обусловлено тем, что наряду с возрастанием константы скорости сорбции с повышением температуры начинает увеличиваться смещение равновесия в сторону десорбции. Таким образом, практическая кривая адсорбции имеет минимум и максимум (рис. 2.2).

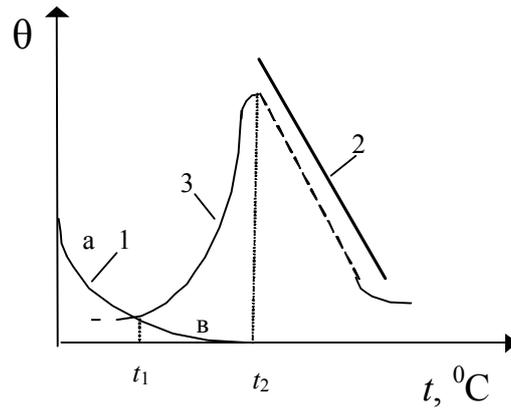


Рис. 2.2. Зависимость адсорбированного газа от температуры:
 1 – равновесная физической адсорбции;
 2 и 3 – равновесная и практическая кривые хемосорбции

1.2. Параметры процесса

Выбор оптимального технологического режима для сложного необратимого каталитического процесса сводится к созданию такого технологического режима, который обеспечивал бы высокую скорость основной реакции, правильным выбором катализатора и условий, обеспечивающих его высокую селективность и активность (температура, объемная скорость газового сырьевого потока на катализатор и соотношение компонентов в сырьевой смеси).

Температура. С увеличением температуры степень конверсии аммиака существенно увеличивается, увеличивается и выход NO . Оптимальная температура процесса лежит в интервале около $700 - 800$ °C. При оптимальном времени контактирования и оптимальной температуре конверсия аммиака достигает 98 %.

Состав исходной сырьевой смеси. Для полного окисления 1 моля NH_3 в NO по стехиометрии необходимо 1,25 моля O_2 (уравнение 2.1). При этом содержание NH_3 в аммиачно-воздушной смеси составляет

$$\frac{\frac{21}{1,25}}{100 + \frac{21}{1,25}} \times 100 = 14,4 \text{ \% об.}$$

Однако при этой концентрации аммиака селективность процесса по оксиду азота невелика; для ее повышения требуется избыток кислорода сверх теоретического. Следует учесть, что эта концентрация находится вы-

ше нижнего предела взрываемости аммиачно-воздушной смеси (13,8 % об. NH_3 при температуре реакции) и работа в таких условиях небезопасна.

На практике предпочитают работать при отношении $O_2 / NH_3 = 1,65 \div 1,8$, при этом концентрация аммиака в исходной газовой смеси составляет 10 – 11 % об.

Время контактирования (объемная скорость). Реакция окисления аммиака происходит во внешнедиффузионной области, и поэтому изменение объемной скорости W (увеличение до определенных значений) оказывает положительное влияние на интенсивность процесса.

С уменьшением времени контактирования τ выход NO увеличивается:

$$\tau = \frac{1}{W},$$

где $W = \frac{Q}{v_p} = \frac{m^3}{ч \cdot m^3} = ч^{-1};$

Q – объемный расход смеси, $m^3/ч$;

v_p – объем реактора, m^3 .

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Описание лабораторной установки

Схема установки и отдельные ее части приведены на рис. 2.3 – 2.5.

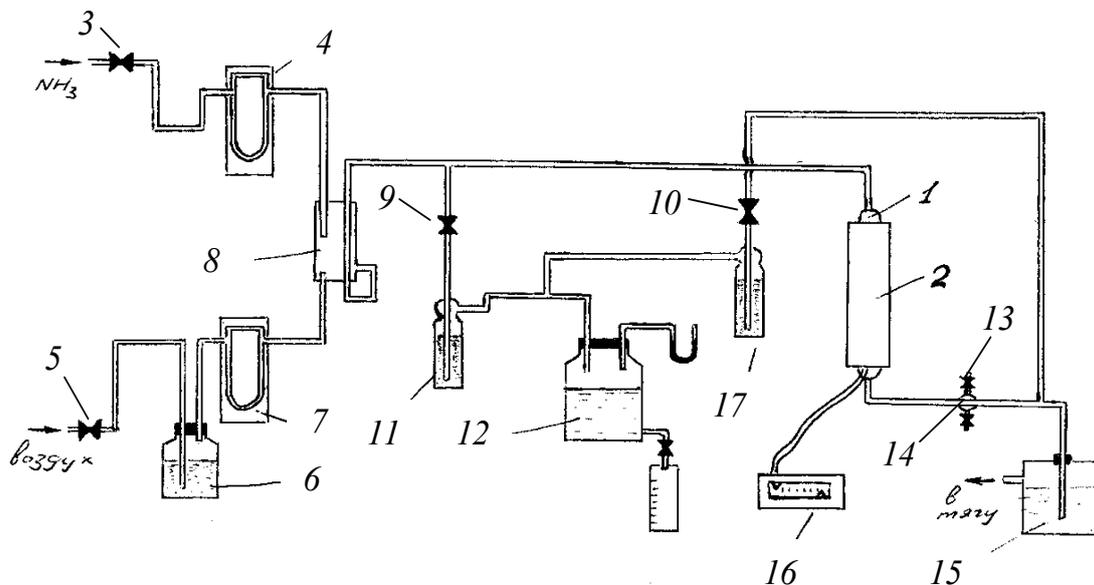


Рис. 2.3. Схема установки для окисления аммиака:

1 – кварцевая трубка с катализатором; 2 – вертикальная трубчатая печь с электрообогревом; 3 – вентиль; 4, 7 – реометр; 5 – вентиль; 6 – буферная емкость; 8 – смеситель; 9, 10 – стеклянные краны; 11, 17 – склянка Дрекслея; 12 – аспиратор; 13 – каплеотбойник; 14 – кран для отбора газа; 15 – поглотительная склянка; 16 – терморегулятор

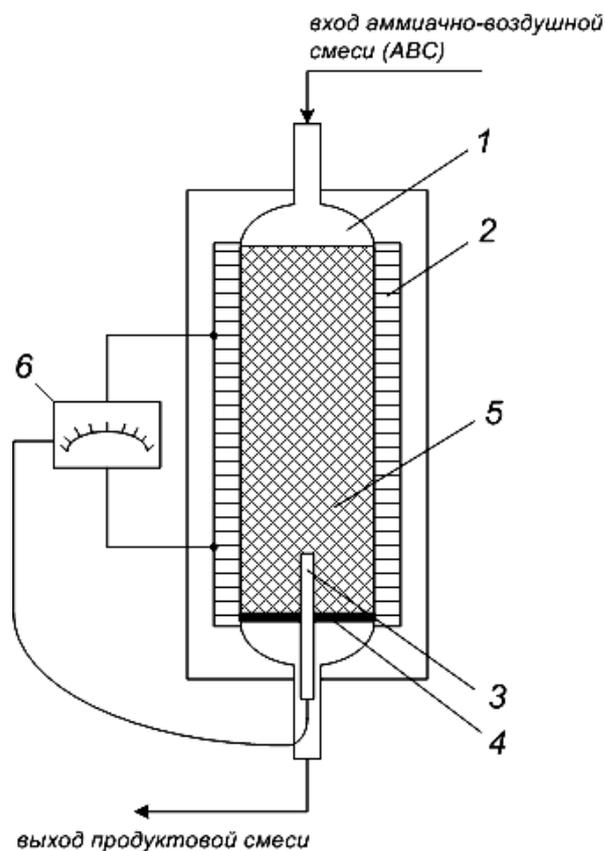


Рис. 2.4. Реактор (кварцевая трубка с катализатором): 1 – реактор; 2 – печь; 3 – термопара; 4 – решетка; 5 – катализатор; 6 – ЛАТР

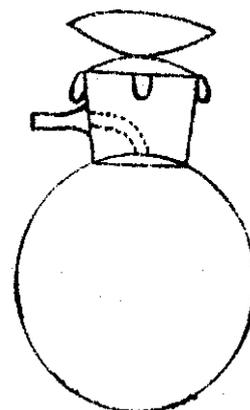


Рис. 2.5. Круглодонная колба для отбора газа методом «эвакуированной пробы»

Контактный аппарат (реактор) 1 представляет собой кварцевую трубку с катализатором (рис. 2.4), установленную в вертикальной трубчатой печи 2 с электрообогревом. Температура в контактном аппарате измеряется и регулируется автоматически терморегулятором с термопарой.

В кварцевой трубке помещается окисно-железный или кобальтовый гранулированный катализатор. Трубка имеет длину около 300 мм, диаметр 25 мм. В нижней части трубки имеется решетка 4, на которой насыпан слой катализатора высотой 80 – 100 мм. Таким образом, катализатор находится в средней обогреваемой зоне печи. В нижнюю часть катализаторной трубки вставлен чехол с термопарой 3, горячий конец которой находится в центре трубки.

Газовая сырьевая смесь ABC (воздух + аммиак) подается в реактор сверху из смесителя 8 (рис. 2.3). В смеситель 8 поступают аммиак из баллона (либо из колбы с раствором NH_4OH) через расходомер (реометр) 4 и воздух из линии сжатого воздуха (либо от лабораторного компрессора) через буферную емкость 6 и реометр 7. Подача воздуха регулируется вентилем 5. После контактирования газовая смесь проходит через каплеотбой-

ник 13, для поглощения окислов азота перед выбросом газовой смеси в атмосферу она поступает в поглотительную склянку 15, заполненную раствором едкой щелочи.

При проведении работы необходимо анализировать газ на входе в контактный аппарат и на выходе из него.

Для определения концентрации NH_3 до контактирования газ подается в склянку Дрекслея 11 через стеклянный кран 9, после контактирования – в склянку 17 через стеклянный кран 10. Отбор газа для анализа на содержание оксидов азота в газе после контактирования производится в специальную колбу (рис. 2.5) после удаления из нее воздуха через кран 14.

2.2. Методика проведения работы

Перед началом проведения опытов через контактный аппарат с небольшой скоростью следует пропускать воздух, затем с помощью терморегулятора 16 установить заданную температуру внутри контактного аппарата. С помощью вентиля на линии аммиака и сжатого воздуха установить по показаниям реометров расходы аммиака и воздуха, необходимые для того, чтобы подавать газовую смесь с заданной концентрацией аммиака (8 – 9 %) с определенной объемной скоростью (600 – 2000 ч⁻¹).

Аммиачно-воздушная смесь с определенной объемной скоростью подается в контактный аппарат, нагретый до необходимой температуры. Во время опыта поддерживается постоянная скорость газа и температура в контактной зоне. В течение опыта для каждого режима работы отбираются пробы газа до контактирования для анализа на содержание NH_3 и после контактирования – на содержание аммиака и оксида азота.

По данным анализа рассчитывается степень превращения (конверсия) аммиака (X_{NH_3}), выход (ϕ_{NO}) и селективность по целевому продукту (ϕ_{NO}).

2.2.1. Определение содержания NH_3 в исходной газовой смеси

Исходная газовая смесь пропускается при помощи аспиратора 12 и крана 9 через поглотительную склянку 11. Для анализа заливают в склянку Дрекслея 10 мл 0,1 н раствора HCl , затем доливают дистиллированную воду до половины объема склянки и добавляют 3 – 4 капли индикатора – метилоранжа.

Перед началом работы открывают кран сливного отростка аспиратора 12. Из аспиратора вода будет вытекать до тех пор, пока давление в аспираторе не будет равно атмосферному.

Когда сток воды из аспиратора прекратится, под сливной отросток аспиратора подставляют мерный цилиндр и плавно открывают кран 9, добиваясь того, чтобы газ барботировал через раствор соляной кислоты в поглотительной склянке со скоростью 1 – 2 пузырька в секунду. В момент изменения окраски индикатора от розового до цвета чайной розы закрывают кран 9, кран на сливном отростке аспиратора и измеряют количество воды, вытекшей из аспиратора.

2.2.2. Определение содержания NH_3 в газовой смеси после контактирования

Принципиально анализ газовой смеси после контактирования на содержание в нем аммиака не отличается от предыдущего анализа. Однако, так как концентрация в газе NH_3 после контактирования будет значительно ниже, чем в исходной газовой смеси, для анализа берут 10 мл 0,01 н раствора HCl . Перед началом анализа (перед тем как в поглотительную склянку будет залит раствор соляной кислоты) необходимо открыть кран 10, продуть систему стеклянных трубок, после этого анализ проводится так же, как описано выше. Газовую смесь в поглотительную склянку 17 подают через кран 10.

2.2.3. Определение содержания оксидов азота в газовой смеси после контактирования

Анализ газа на содержание оксидов азота после контактирования проводится методом эвакуированных колб. Круглодонная колба для анализа показана на рис. 2.5. В колбу заливают 5 мл 3-процентного раствора перекиси водорода и, поместив колбу в матерчатый мешочек или обернув полотенцем, присоединяют с помощью резинового шланга к вакуум-наосу. Колбу вакуумируют до остаточного давления 300 – 350 мм рт. ст. Перед отбором пробы газа следует проверить, герметичен ли шлиф колбы; для этого переворачивают колбу вниз горлом и наблюдают, не происходит ли всасывания воздуха. Если шлиф не герметичен, то следует вынуть пробку со шлифом, насухо протереть горло колбы фильтровальной бумагой, смазать его вакуум-смазкой и притереть пробку со шлифом к горловине, повторить процедуру вакуумирования.

Далее колбу взвешивают на аналитических весах и отбирают в нее анализируемую газовую смесь, присоединяя колбу к газовой трубке. Отбор газа в колбу производится осторожным поворотом пробки со шлифом до совмещения отверстия в шлифе с отверстием газоотводного отростка горловины колбы. При повороте пробки следят за уровнем жидкости манометра.

метра на реометре воздуха. Отбор газа производят до прекращения колебаний (скачков) жидкости манометра, т.е. до выравнивания давления в колбе и в установке. После взятия пробы газа колбу взвешивают снова и определяют массу навески газа по разности масс. Затем колбу встряхивают в течение 15 – 20 мин. При этом кислород воздуха, имеющийся в колбе, и перекись водорода окисляют оксиды азота в азотную кислоту, которую затем оттитровывают щелочью. С этой целью содержимое эвакуированной колбы переливают в коническую колбу, куда добавляют воду от промывки колбы несколькими порциями дистиллированной воды. Затем к анализируемому раствору добавляют 15 мл титрованного 0,1 н раствора едкого натра и кипятят его для разрушения избытка перекиси водорода. Избыток щелочи оттитровывают после охлаждения раствора 0,1 н раствором соляной кислоты с метилоранжем в качестве индикатора.

2.3. Обработка результатов эксперимента

2.3.1. Исходные данные

(заполняются в рабочей тетради)

1. Объем катализатора в реакторе	см ³
2. Объемная скорость газовой смеси, W	час ⁻¹
3. Объемный расход газов:	л/час (дм ³ /ч)
- воздух (показания реометра $\Delta h_{\text{в}}$)	мм вод. ст.
- аммиак (показания реометра $\Delta h_{\text{ам}}$)	мм вод. ст.
4. Заданная концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси (АВС)	% об.
5. Заданная температура в зоне катализатора	°С
6. Температура воздуха (помещения)	°С
7. Атмосферное давление (барометрическое)	мм рт. ст.
8. Влажность воздуха (давление насыщенных паров)	мм рт. ст.

Пункт 1 рассчитывается; 2, 4, 5 – задаются преподавателем; 3 – рассчитывается с учетом заданной концентрации аммиака и калибровочных графиков по воздуху и аммиаку для реометров; 6, 7, 8 – устанавливаются по текущим показаниям термометра и барометра, справочным данным (прил. 1).

2.3.2. Расчетные данные

1. Расчет основных технологических показателей процесса (конверсия, селективность и выход продукта).

Экспериментальные данные размещают в табл. 2.2.

Экспериментальные данные

№ опыта	Анализируемая величина		Анализ газа на входе в реактор		Анализ газа на выходе из реактора				
	T, °C	W, час ⁻¹	Объем вытекающей из аспиратора воды до контактирования, мл	Концентрация аммиака, % об.	Объем вытекающей из аспиратора воды после контактирования, мл	Масса нитрозных газов			Количество HCl на титрование, мл
						Начальная масса колбы m_n , г	Масса колбы с пробой, m_k , г	Масса нитрозных газов G, г	
1									
2									
3									

2. Расчет концентрации аммиака до и после контактирования.

Количество вытекшей из аспиратора воды соответствует объему газа в отобранной на анализ пробе аммиачно-воздушной смеси. При нормальных условиях объем воздуха V_g составляет:

$$V_g = V_1 \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{P - \varphi}{760},$$

где V_1 – количество вытекшей воды из аспиратора при данных условиях, мл;

t – температура в аспираторе, °C;

φ – упругость водяных паров при этой температуре, мм рт. ст.;

P – атмосферное давление, мм рт. ст.

Объем аммиака V_{NH_3} в отобранной на анализ пробе соответствует количеству соляной кислоты, пошедшей на его нейтрализацию. 10 мл 0,1 н раствора HCl содержит 0,001 г-экв кислоты, что соответствует $V_{NH_3} = 22,4$ мл при нормальных условиях.

Концентрацию аммиака в газе в объемных процентах можно рассчитывать по уравнению:

$$C_{NH_3}^{об} = \frac{V_{NH_3}}{V_{NH_3} + V_g} \cdot 100 \text{ \%}.$$

Для расчетов выхода и селективности по целевому продукту необходимо иметь сведения о концентрации NH_3 в массовых процентах. Пересчет проводят по уравнению:

$$C_{NH_3}^{mac} = \frac{C_{NH_3}^{об} \cdot 17}{C_{NH_3}^{об} \cdot 17 + (100 - C_{NH_3}^{об}) \cdot 29} \cdot 100 \%,$$

где 17 и 29 – молекулярная масса аммиака и воздуха соответственно;
 $C_{NH_3}^{mac}$ – концентрация NH_3 в газе, % масс.

При расчете концентрации NH_3 на выходе необходимо помнить, что 10 мл 0,01 н раствора HCl соответствует лишь 0,0001 г-экв NH_3 ($V_{NH_3} = 2,24$ мл при нормальных условиях).

3. Расчет концентрации оксида азота.

Расчет концентрации оксида азота в массовых процентах производится по формуле:

$$C_{NO} = \frac{(n - m) \cdot 0,004 + g}{G} \cdot 100 \%,$$

где n – количество 0,1 н раствора $NaOH$, добавляемого к анализируемому раствору, в отобранной пробе газа, мл;
 m – количество 0,1 н раствора HCl , израсходованного на титрование избытка $NaOH$, мл;
 0,004 – масса 0,0001 г-экв (соответствует 1 мл 0,1 н раствора $NaOH$, пошедшего на нейтрализацию HNO_3);
 G – масса пробы газа, г;
 g – количество NO в конечном газе, перешедшее в HNO_3 и нейтрализованное аммиаком, оставшимся после контактирования, г:

$$g = \frac{30}{17 \cdot 100} \cdot C_{NH_3к}^{mac} \cdot G = 0,018 \cdot C_{NH_3к}^{mac} \cdot G,$$

где 30 и 17 – молекулярная масса оксида азота и аммиака соответственно;
 $C_{NH_3к}^{mac}$ – концентрация NH_3 в газе после контактирования, % масс.

4. Расчет степени превращения аммиака, селективности и выхода целевого продукта.

Степень превращения аммиака (χ_{NH_3}) может быть определена по уравнению:

$$\chi_{NH_3} = \frac{C_{NH_3н} - C_{NH_3к}}{C_{NH_3н}},$$

где $C_{NH_3н}, C_{NH_3к}$ – концентрация аммиака в газе до и после контактирования соответственно (эти концентрации могут быть выражены в % масс. и % об.).

Так как метод эвакуированных колб позволяет определить только массовую, а не объемную (мольную) концентрацию NO в газе после контактирования, то селективность по целевому продукту φ_{NO} определяется по уравнению:

$$\varphi_{NO} = \frac{C_{NO}^{mac} / 30}{(C_{NH_3н}^{mac} - C_{NH_3к}^{mac}) / 17}.$$

Выход целевого продукта ϕ_{NO} можно рассчитать по уравнению:

$$\phi_{NO} = \chi_{NH_3} \cdot \varphi_{NO}.$$

Пример расчета материального баланса процесса окисления аммиака дан в прил. 1.

3. ЗАДАНИЕ

1. Исследовать влияние технологических параметров на эффективность процесса.
2. Определить оптимальный режим проведения технологического процесса.
3. Рассчитать основные технологические показатели процесса.
4. Рассчитать материальный баланс процесса (для каждого опыта).
5. Сделать выводы по работе.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Сформулируйте цель проведения работы.
2. Физико-химические основы процесса (термодинамические и кинетические).
3. В чем заключается многостадийность гетерогенного каталитического процесса?
4. Как влияют на основные технологические показатели температура и расход сырья?
5. Область протекания гетерогенного каталитического процесса. Лимитирующая стадия.

6. Дать определение скорости гетерогенной каталитической реакции.
7. Изложить влияние температуры и давления на константу равновесия реакций, протекающих с изменением объема.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

1. Запрещается оставлять работающую установку без надзора.
2. Перед началом работы проверить установку на герметичность.
3. Прежде чем разогревать катализатор, следует убедиться, что показания на расходомерах воздуха и аммиака (реометры и калибровочный график) отвечают показаниям, заданным преподавателем, т.е. состав газа находится за пределами взрывчатости.
4. Регулировать расход аммиака мягко.
5. При внезапной остановке воздуходувки (компрессора) следует немедленно прекратить подачу аммиака.
6. По окончании исследований в первую очередь прекратить подачу аммиака, а воздух закрыть (либо отключить воздуходувку) после продувки системы воздухом от аммиака и нитрозных газов.
7. При работе с химическими реактивами (кислотами, щелочами, перекисью водорода) проявлять осторожность.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3

ОБЖИГ ЖЕЛЕЗНОЙ РУДЫ (на примере железного колчедана)

Цель работы – экспериментальное изучение основных закономерностей гетерогенного процесса в системе «газ – твердое» на примере обжига сульфидной железной руды.

Исследование включает следующие этапы:

1. Изучение влияния технологических параметров на эффективность процесса.
2. Расчет основных технологических показателей процесса.
3. Расчет материального баланса процесса.
4. Определение путей интенсификации и выбор оптимальных параметров ведения процесса.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Обжиг серного колчедана, серы и других серных руд является первой стадией производства серной кислоты.

Колчедан реагирует с кислородом воздуха по суммарному уравнению:



Суммарная реакция протекает с выделением тепла и является практически необратимой. Реакция протекает в несколько последовательно-параллельных стадий. Ход процесса можно упрощенно представить рядом реакций:

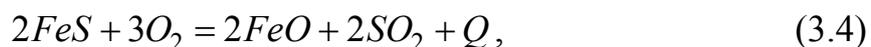
– при достижении 600 °С колчедан термически разлагается:



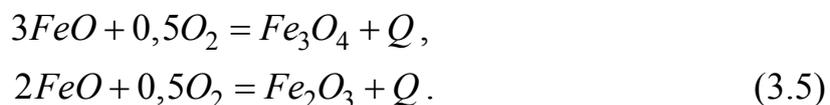
– газообразная сера сгорает:



– сульфид железа реагирует с кислородом с образованием оксида железа:



который окисляется далее до окислов железа:



Из приведенных реакций видно, что по мере хода процесса изменяется состав обжигаемого материала. Сначала резко уменьшается содержание дисульфида железа, соответственно увеличивается содержание сульфида железа. По мере сгорания сульфида железа возрастает содержание окислов железа. Из печи выходит огарок, состоящий в основном из Fe_3O_4 и Fe_2O_3 , а также пустой породы, исходно входящей в руду. Небольшая часть диоксида серы окисляется в серный ангидрид. Содержание серного ангидрида в обжиговом газе зависит от температуры обжига, от продолжительности контакта обжигового газа с огарком.

Таким образом, выходящий газ содержит в среднем 9 % SO_2 , 9 % O_2 , 0,5 % SO_3 и 81,5 % N_2 при полном выгорании серы. Огарок имеет следующий состав: Fe_3O_4 , Fe_2O_3 и пустая порода.

Обжиг серного колчедана является типичным гетерогенным процессом. Суммарную скорость можно описать уравнением:

$$U = \frac{dG}{d\tau} = K \cdot F \cdot \Delta C,$$

где G – количество полученной двуокиси серы;

τ – время обжига;

K – коэффициент массопередачи;

F – поверхность контакта реагирующих фаз;

ΔC – движущая сила контакта процесса обжига, зависящая от концентрации кислорода в воздухе и серы в колчедане.

Из уравнения следует, что ускорение процесса горения колчедана может быть достигнуто следующим образом:

1) увеличением константы скорости процесса. При обжиге колчедана это достигается повышением температуры. Влияние температуры на константу скорости реакции для большинства процессов, идущих в кинетической области, определяется уравнением Аррениуса:

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}},$$

где K_0 – константа скорости при $T = 273$ К;

E – энергия активации;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Однако при температуре обжига серного колчедана общая скорость процесса обычно лимитируется не скоростью химической реакции, а ско-

ростью диффузии кислорода. В первый момент горения, когда поверхность серного колчедана богата серой, газовая пленка составляет главное сопротивление для диффузии кислорода к этой поверхности. В дальнейшем поверхностные атомы серы выгорают, и поверхность серного колчедана покрывается твердой пленкой, состоящей главным образом из окислов железа. В результате этого доступ кислорода к несгоревшей части колчедана затрудняется. Наконец, когда толщина пленки окислов железа достигает размеров, предельных для данных условий, процесс окисления практически прекращается. Поэтому увеличение скорости процесса с ростом температуры имеет затухающий характер. Кроме того, чрезмерное увеличение температуры (выше 850 °С) приводит к спеканию зерен колчедана;

2) увеличением поверхности соприкосновения реагирующих фаз. Это достигается измельчением колчедана и интенсивным перемешиванием. Измельчение колчедана ведет к значительному ускорению обжига. Однако чрезмерное измельчение может привести к сильному спеканию. Крупные частицы меньше подвержены спеканию. При перемешивании поверхность колчедана обновляется, освобождается от слоя огарка, облегчается соприкосновение частиц непрореагировавшего колчедана с кислородом воздуха;

3) увеличением движущей силы процесса. Это может быть достигнуто увеличением концентрации взаимодействующих компонентов (серы в колчедане и кислорода в газовой фазе) и отводом продуктов реакции из реакционной зоны.

Некаталитические гетерогенные химические процессы широко распространены в химической промышленности и металлургии. К процессам такого типа относятся процессы восстановления металлов из оксидов, хлорирование руд черных и цветных металлов, сжигание твердых топлив с образованием шлаков.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Описание лабораторной установки

При изучении влияния условий обжига на скорость горения колчедана пользуются установкой, изображенной на рис. 3.1.

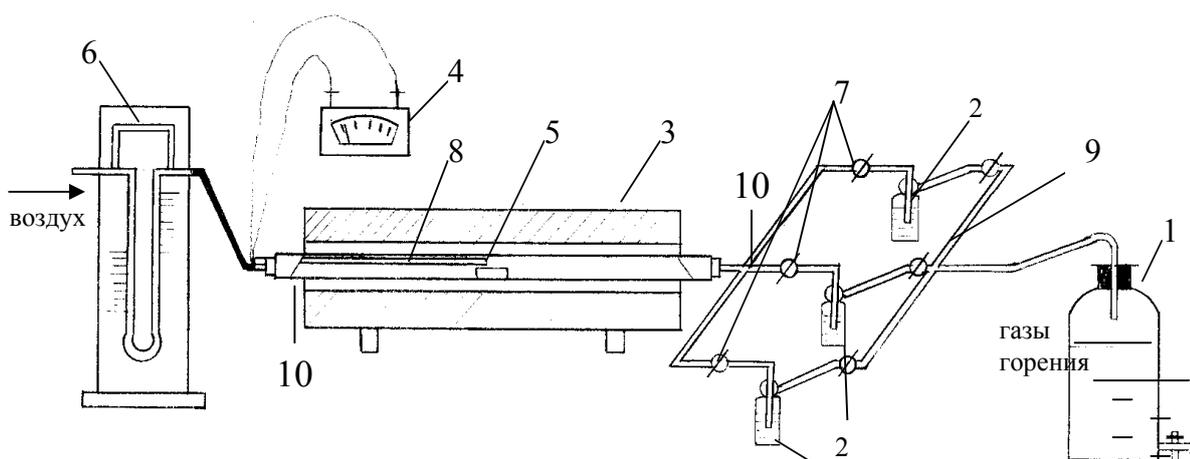


Рис. 3.1. Схема установки для обжига серного колчедана:
 1 – аспиратор; 2 – поглотительные склянки; 3 – трубчатая печь;
 4 – потенциометр; 5 – лодочка; 6 – реометр; 7 – краны на гребенке;
 8 – термопара; 9 – гребенка; 10 – резиновая пробка

2.2. Методика проведения работы

Перед началом опыта поглотительные склянки 2 заполняются 0,1 н раствором йода (первая склянка – 50 см³, вторая – 50 см³, третья – 25 см³), затем установка проверяется на герметичность.

Навеска колчедана, равная ~0,5 г (взвешивание проводить с точностью до третьего знака после запятой), помещается в лодочку 5. По достижении заданной температуры (показания потенциометра 4) лодочка с навеской вставляется в трубчатую печь 3. Необходимо следить за тем, чтобы рабочий конец термопары 8 и лодочка находились рядом и в центре печи.

После этого вход и выход печи герметично закрывают резиновой пробкой 10, снабженной стеклянной трубкой (гребенкой 9), по которой продукты обжига поступают на поглощение в склянки 2. Скорость подачи воздуха контролируется реометром 6, а регулируется с помощью аспиратора 1 (истечением струи вытесняемой воды). Реометр снабжен калибровочным графиком, с помощью которого устанавливается заданный расход воздуха.

Из печи выходит газовая смесь, состоящая из сернистого газа, неизрасходованного кислорода и азота. Смесь поступает последовательно через гребенку 9 с кранами 7 в три поглотительные склянки 2, заполненные заданным количеством раствора йода и далее собирается в аспираторе 1.

Первоначально сернистый газ пропускается через первую поглотительную склянку с раствором йода (остальные склянки отключены кранами 7 на гребенке). С помощью секундомера отметив время, в течение которого обесцвечивается раствор йода в первом поглотительном сосуде, пе-

реключают отходящие газы в следующий сосуд, точно так же поступают и дальше. Поглотительные склянки по мере обесцвечивания раствора перезаряжаются новой порцией титрованного раствора йода. Если в последнем сосуде обесцвечивание не произойдет в течение 10 минут, то это свидетельствует об окончании процесса выгорания серы. Необесцветившийся раствор йода переливается в стеклянную колбу и оттитровывается раствором гипосульфита в присутствии индикатора крахмала:



При проведении работы необходимо контролировать заданную температуру в печи, скорость подачи воздуха, время обесцвечивания раствора йода в склянках, а также полное время сжигания.

Масса навески колчедана и остатка после сжигания (охлажденного до комнатной температуры) определяется весовым методом.

Температура воздуха и атмосферное давление определяются по комнатному термометру и барометру-анеороиду.

2.3. Обработка результатов эксперимента

Таблица 3.1

Экспериментальные данные (пример заполнения)

Температура, t , °C	Расход воздуха, Q , л/ч	Показание реометра, h , мм	Объем йода в склянке, мл	Время обесцвечивания йода, τ , мин/с	Количество 0,1 н $Na_2S_2O_3$ на титрование, мл
400	10	20	50	2,00	обесцв.
			50	4,38	обесцв.
			25	10,00	18
550	10	20	50	4,80	обесцв.
			50	10,00	26
			25	—	—

2.3.1. Исходные данные для расчета

- | | |
|--|------------|
| 1. Масса навески | г |
| 2. Содержание в навеске серы | % масс. |
| 3. Абсолютное содержание серы в навеске | г |
| 4. Температура горения | °C |
| 5. Расход воздуха | л/ч (мл/с) |
| 6. Температура воздуха в помещении | °C |
| 7. Атмосферное давление (барометрическое) | мм рт. ст. |
| 8. Влажность воздуха (давление насыщенных паров) | мм рт. ст. |

Параметры 1, 2, 4, 5 задаются преподавателем; 3 – рассчитывается; 6, 7 – устанавливаются по текущим значениям термометра и барометра.

2.3.2. Расчетные данные

1. Рассчитывается масса навески колчедана и абсолютное содержание в ней серы, железа и пустой породы (табл. 3.2.).

Таблица 3.2

Масса навески колчедана и его компонентов

№ п/п	Масса лодочки, $m_i^л$, г	Масса лодочки с навеской $M_i^н$, г	Масса навески $m_i^н = M_i^н - m_i^л$, г	Масса серы в навеске $S_i^н$, г	Масса железа в навеске $Fe_i^н$, г	Масса пустой породы в навеске $П_i$, г
1						
2						
3						

2. Рассчитывается объем воздуха, пошедшего на сгорание серы в колчедане:

$$V = Q \cdot \tau, \quad (3.7)$$

где Q – расход воздуха, л/ч (мл/с);

τ – время горения серы в колчедане, ч (с).

После этого с учетом плотности воздуха при конкретных условиях (t , P) рассчитывается масса воздуха в целом и по отдельным компонентам (азот, кислород, влага):

$$m = V \cdot \rho, \quad (3.8)$$

где $\rho = \rho_0 \cdot \frac{T_0 \cdot P}{T \cdot P_0}$ – плотность газа при рабочих условиях, г/л;

ρ_0 – плотность газов при 0 °С (273 К);

T_0 – температура 0 °С (273 К);

T – температура воздуха в помещении, °С (К);

P_0 – давление 760 мм рт. ст. (101,3 кПа);

P – барометрическое давление, мм рт. ст. (кПа).

3. Зная содержание серы в колчедане и массу навески, можно подсчитать теоретически возможное количество сернистого газа, образующегося при полном выгорании серы (теоретический выход SO_2).

Если колчедан содержит, например, 40 % серы, то

$$C_{теор} = \frac{m_i^H \cdot 0,4 \cdot 64}{32}, \quad (3.9)$$

где $C_{теор}$ – теоретическая масса SO_2 , г;

$m_i^H \cdot 0,4$ – количество серы в навеске, г;

m_i^H – масса навески колчедана, г;

32 и 64 – соответственно молекулярные массы серы и сернистого газа.

4. Практическое количество выгоревшей серы или же количество полученного сернистого газа подсчитывается по экспериментальным данным. Если в поглотительную склянку налить 50 мл 0,1 н раствора йода и он обесцветится, то количество образующегося SO_2 , прошедшего до момента обесцвечивания, будет:

$$J_{SO_2} = \frac{64}{2} \cdot 0,001 \cdot 0,1 \cdot 50 = 0,16 \text{ г}, \quad (3.10)$$

где $\frac{64}{2}$ – эквивалент SO_2 .

Соответственно в третьей склянке, где налито 25 мл 0,1 н раствора, обесцвечивание произойдет при прохождении 0,08 г SO_2 . Расчет количества серы, поглощенной в третьей склянке, производят по формуле:

$$g_s = 0,0016(V_{I_2} - \frac{1}{2}V_{Na_2S_2O_3}), \quad (3.11)$$

где g_s – масса выгоревшей серы, г;

0,0016 – титр йода по сере;

V_{I_2} – объем децинормального раствора йода, мл;

$V_{Na_2S_2O_3}$ – объем децинормального раствора гипосульфита, затраченного на обратное титрование, мл.

Если расчеты проводить на сернистый газ, получим:

$$J_{S O_2} = \frac{64}{32} g_s = 2g_s. \quad (3.12)$$

Суммируя количества SO_2 в 1, 2 и 3 склянках, получим его практическое количество $C_{прак}$.

5. Рассчитаем выход (P) целевого продукта (SO_2):

$$P = \frac{C_{прак}}{C_{теор}} \cdot 100\%. \quad (3.13)$$

6. Компоненты огарка рассчитываются:

– содержание серы – по разнице масс исходной серы в навеске и серы в составе SO_2 ;

– содержание железа, не вступившего в реакцию окисления, – исходя из массы невыгоревшей серы;

– содержание оксидов железа – исходя из начального содержания железа в навеске и железа, не вступившего в реакцию окисления, с учетом того, что образование Fe_2O_3 и Fe_3O_4 в процессе окисления идет по 50 % масс.;

– пустая порода остается постоянной величиной.

7. Расчетные данные по составу огарка вносятся в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Масса огарка и его компонентов

№ п/п	Масса лодочки с огарком M_i^{oz} , г	Масса огарка m_i^{oz} , г	Масса серы в огарке S_i^{oz} , г	Масса железа в огарке Fe_i^{oz} , г	Масса оксида железа $Fe_2O_{3i}^{oz}$, г	Масса оксида железа $Fe_3O_{4i}^{oz}$, г	Масса пустой породы P_i , г
1							
2							
3							

8. Составляется итоговая таблица материального баланса.

9. Рассчитывается материальный баланс процесса выжигания серы для каждого опыта.

Таблица 3.4

Материальный баланс процесса выжигания серного колчедана

№ п/п	Приход			№ п/п	Расход		
	Сырье	г	% масс.		Продукты	г	% масс.
1	Железный колчедан в т.ч.: сера железо пустая порода			1	Газы сжигания в т.ч.: оксиды серы кислород азот влага		
2	Воздух в т.ч.: азот кислород влага			2	Огарок в т.ч.: сера железо в составе сульфида оксиды железа пустая порода		
	Итого:				Итого:		

3. ЗАДАНИЕ

Задание 1. Исследовать влияние температуры обжига на скорость процесса и полноту выгорания серы:

- 1) подготовить три навески одного сорта колчедана и с одной степенью помола;
- 2) собрать и проверить установку на герметичность;
- 3) провести опыты при заданном преподавателем расходе воздуха и следующих температурах: 600 °С, 700 °С, 750 °С, 800 °С;
- 4) для каждой температуры провести расчеты;
- 5) построить график: процент выгоревшей серы по SO_2 – время выжигания $P_{SO_2} = f(\tau)$;
- 6) рассчитать скорость процесса горения серы как $W_2 = \frac{\Delta SO_2}{\Delta \tau}$ (г/с) за τ_1 (время обесцвечивания первой поглотительной склянки), τ_2 (второй склянки), τ_3 (третьей склянки), используя построенный график $P_{SO_2} = f(\tau)$, при различных температурах;
- 7) сделать выводы по работе.

Задание 2. Исследовать влияние степени помола колчедана на скорость горения:

- 1) подготовить три навески колчедана одного сорта, но с различной степенью помола;
- 2) собрать и проверить установку на герметичность;
- 3) провести опыты при указанных преподавателем параметрах расхода воздуха и температуры;
- 4) провести расчет процента выгорания серы во времени;
- 5) по полученным данным построить график: процент выгоревшей серы по SO_2 – время выжигания $P_{SO_2} = f(\tau)$;
- 6) сделать выводы по работе.

Задание 3. Исследовать влияние расхода воздуха на скорость горения колчедана:

- 1) подготовить три навески колчедана одного сорта и одинаковой степени помола;
- 2) проверить установку на герметичность;
- 3) по указанию преподавателя установить температуру;

- 4) провести опыты при различных расходах воздуха (Q): 10 л/ч, 20 л/ч, 30 л/ч;
- 5) рассчитать процент выгорания серы по SO_2 во времени;
- 6) по полученным данным построить график: процент выгоревшей серы по SO_2 – время выжигания $P_{SO_2} = f(\tau)$;
- 7) рассчитать скорость горения при различных расходах воздуха, как $W_2 = \frac{\Delta SO_2}{\Delta \tau}$, используя график $P_{SO_2} = f(\tau)$;
- 8) сделать выводы по работе.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дать определение понятию «гетерогенный процесс». Стадии и области протекания гетерогенного процесса. Факторы, влияющие на гетерогенный процесс в общем случае.
2. Обжиг колчедана – первая стадия производства серной кислоты. Свойства серной кислоты и области ее использования. Известное сырье для ее производства.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

1. Не допускать попадания продуктов реакции в атмосферу. Для этого перед началом работы проверить установку на герметичность.
2. Осторожно помещать лодочку и удалять ее из горячей печи. Для удаления лодочки из печи использовать специальный металлический шомпол и асбестовую пластинку.
3. Следить за исправностью всех электрических контактов.
4. Заполнять аспиратор водой только при открытом верхнем кране, соединяющем аспиратор с атмосферой.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОКИСЛЯЕМОСТИ ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД

Цель работы – дать общую оценку качества воды (степени ее загрязнения) по перманганатной и бихроматной окисляемости.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Общую оценку загрязненности воды, как природной, так и сточной, можно достаточно быстро получить по ее окисляемости (ХПК – химическая потребность в кислороде). Под окисляемостью понимают количество кислорода, необходимое для окисления примесей, содержащихся в одном литре (дм^3) исследуемой воды ($\text{мг O}_2/\text{л}$). Окисляемость может быть общей, т.е. показывается количество всех веществ в воде, органических и минеральных, или «окисляемость с поправкой», если определяется содержание только органических веществ. На практике при анализе воды в качестве окислителя используют не кислород, а растворы таких сильных окислителей, как перманганат калия или бихромат калия. Для удобства использования полученных результатов их пересчитывают и представляют в виде количества кислорода, эквивалентного израсходованному окислителю. В зависимости от применяемого окислителя различают окисляемость перманганатную, бихроматную и др. Выбор метода определения зависит от количества загрязнений в воде и от их природы (органические или минеральные). Так, для анализа питьевой воды и слабозагрязненных поверхностных вод, окисляемость которых не выше $100 \text{ мг O}_2/\text{л}$, применяют перманганатный метод. Для определения общей окисляемости сильнозагрязненных и сточных вод (окисляемость 100 и более $\text{мг O}_2/\text{л}$) используют бихроматный метод.

Для определения массовых экспресс-анализов разработаны некоторые их краткие модификации. При использовании этих модификаций получаемые результаты надо периодически проверять унифицированными арбитражными методами.

Необходимо помнить, что при определении окисляемости воды, как перманганатной, так и бихроматной, аналитик получает условные сведения о качестве воды, указывающие лишь на химическую природу загрязнителей и их косвенное количество по израсходованному окислителю. Конкретного ответа о качественном составе загрязнителей, присутствующих в воде, окисляемость не дает. В то же время это не всегда и необходи-

мо. Так, для определения оценки качества воды для различных категорий водопользования окисляемость является важнейшим показателем, т.к. дает возможность очень быстро получить ответ об общем состоянии воды в исследуемом объекте.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Определение степени загрязнения воды перманганатным методом Кубеля (питьевая вода)

Метод основан на окислении органических веществ, присутствующих в воде, 0,01 н раствором перманганата калия в сернокислой среде при кипячении. Этим методом можно определить окисляемость в диапазоне от 0 до 100 мг O_2 /л без разбавления. Максимальная определяемая окисляемость – 10 мг O_2 /л.

Определению мешают неорганические соединения (хлориды, сульфиды, нитриты, железо (II)), которые могут окисляться в условиях анализа. Если они присутствуют в анализируемой воде, их количество необходимо определить отдельно и вычесть результат, пересчитанный на окисляемость, из окисляемости пробы воды (1 мг H_2SO_4 соответствует 0,47 мг O_2 ; 1 мг NO_2 – 0,35 мг O_2 ; 1 мг Fe^{+2} – 0,14 мг O_2).

Анализируемая вода должна отстояться в течение 2 часов для выделения нерастворимых примесей. Затем отбирают 100 мл пробы и помещают в коническую колбу объемом 250 мл. Для создания кислой среды приливают 5 мл разбавленной (1:3) серной кислоты, а в качестве окислителя – 10 мл 0,01 н раствора перманганата калия. В колбу опускают стеклянный шарик, накрывают воронкой и ставят на плитку. Смесь должна закипеть через 5 мин, продолжительность кипения – 10 мин. При кипении раствора внимательно следят за его окраской. Если розовое окрашивание перейдет в бурое или раствор обесцветится, это свидетельствует о недостатке окислителя. В таком случае анализ данной пробы прекращается и повторяется сначала, но уже с разбавленной пробой. Если в процессе кипения цвет раствора остается розовым, то по истечении 10 мин колбу снимают с плитки, убирают прикрывающую ее воронку и добавляют 10 мл 0,01 н раствора щавелевой кислоты. Горячую обесцвеченную смесь титруют 0,01 н раствором перманганата калия до появления слабо-розового окрашивания. Следует учитывать, что для получения точных результатов необходимо, чтобы при титровании концентрированных проб расходовалось не более

12 мл 0,01 н раствора $KMnO_4$, а в случае разбавленных – не менее 4 мл. В противном случае определение рекомендуется повторить, подобрав соответствующие разбавления исследуемой воды.

Параллельно проводят холостой опыт со 100 мл дистиллированной воды (разбавляющей), который учитывает поведение окислителя в условиях анализа. При этом расход 0,01 н раствора перманганата калия не должен превышать 0,2 мл.

2.2. Определение степени загрязнения методом бихроматной окисляемости (сточная вода, загрязненная вода природных источников)

В серноокислой среде с помощью бихромата калия в присутствии солей серебра (в качестве катализатора) окисляется большинство органических веществ и часть минеральных. Поэтому бихроматную окисляемость называют «общая окисляемость» или «полная окисляемость». Определению мешают хлориды, влияние которых можно исключить добавлением в пробу сульфата ртути (II).

Если необходимо определить содержание только органических веществ в пробе, то следует с помощью других известных методов определить в ней содержание минеральных веществ, а затем эту величину (ее кислородный эквивалент) вычесть из общей окисляемости.

Для анализа необходимо отобрать 20 мл пробы, поместить ее в колбу со шлифом для кипячения. При необходимости добавить в колбу 0,4 г катализатора, 10 мл 0,25 н раствора бихромата калия. Смесь аккуратно перемешивают и осторожно приливают к ней 30 мл концентрированной серной кислоты. Затем к колбе с пробой присоединяют обратный холодильник и кипятят смесь в течение 2 часов. При этом необходимо следить за цветом кипящего раствора. Если он изменился от золотисто-оранжевого к бурозеленоватому, то определение необходимо повторить с более разбавленной пробой, т.к. это свидетельствует о недостатке окислителя. Если цвет не изменился, то по истечении указанного времени охлаждают систему, отсоединяют холодильник и приливают в колбу 100 мл дистиллированной воды. Разогревшуюся смесь вновь охлаждают, прибавляют 3 – 5 капель индикатора и избыток бихромата калия оттитровывают 0,25 н раствором соли Мора до перехода окраски в устойчивый зеленый цвет.

Параллельно проводят опыт с 20 мл дистиллированной воды (контроль).

Поправку титра раствора соли Мора устанавливают по титрованному раствору бихромата калия или перманганата калия (в трех повторностях).

В колбу 100 мл вводят пипеткой 10 мл раствора соли Мора, добавляют 1 – 2 мл концентрированной серной кислоты, 3 – 4 капли фенилантраниловой кислоты и титруют титрованным раствором перманганата калия (0,1 н) до бледно-розовой окраски.

2.3. Обработка результатов эксперимента

Окисляемость по методу Кубеля вычисляется по формуле:

$$ХПК = \frac{(a - в) \cdot K \cdot 0,01 \cdot 8 \cdot 1000}{V} = \frac{(a - в) \cdot K \cdot 80}{V}, \text{ мг } O_2/\text{л},$$

где a – количество 0,01 н раствора перманганата калия на титрование пробы, мл;

$в$ – количество 0,01 н раствора перманганата калия на титрование холостой пробы, мл;

K – титр раствора перманганата калия ($K = 1$);

V – объем пробы, взятой для анализа, мл.

Результаты определения округляют с точностью до 0,1 мг при значении окисляемости от 0 до 10 мг O_2 в 1 л, а от 10 до 100 мг O_2 в 1 л – с точностью до 1 мг.

Бихроматная окисляемость рассчитывается по формуле:

$$ХПК = \frac{(a - в) \cdot K \cdot 2000}{V_1}, \text{ мг } O_2/\text{л},$$

где a – объем раствора соли Мора, израсходованный на титрование холостой пробы, мл;

$в$ – объем раствора соли Мора для титрования пробы, мл;

K – экспериментально установленный титр раствора соли Мора;

V_1 – объем пробы воды, взятой для анализа, мл.

Расчет титра соли Мора:

$$K = \frac{V_2 \cdot 0,1}{10},$$

где V_2 – средний объем титрованного раствора 0,1 н перманганата калия в 3-х пробах, мл;

0,1 – нормальность раствора $KMnO_4$;

10 – объем раствора соли Мора, мл.

Округление результатов производят в зависимости от величины би-хроматной окисляемости:

Диапазон ХПК, мг O ₂ /л	100 – 200	200 – 500	500 – 1000	1000 – 2000
Округление с точностью до, мг/л	5	10	20	50

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что показывает величина значения ХПК?
2. Известные методы определения ХПК и их особенности.
3. Факторы, влияющие на значение величины ХПК, и их учет либо устранение.
4. Что является сильным окислителем для загрязнений воды?
5. Погрешность методов определения окисляемости.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

1. Все работы с кислотами и окислителями выполняются под тягой.
2. Перед сжиганием (кипячением) проб воды с окислителями проверяется исправность работы водяных холодильников.
3. Каждый реактив забирается соответствующей пипеткой.
4. Перед смешиванием воды и кислот необходимо проверить целостность стеклянной посуды.
5. Вливать кислоту в воду, а не наоборот.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ И ПРИНЦИПЫ ДЕЙСТВИЯ РАСХОДОМЕРОВ

Цель работы – знакомство с устройством, принципом работы расходомеров; калибрование реометра.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Измерение расхода газов осуществляется в заводской и лабораторной практике.

Для получения сравнительных результатов различных испытаний нужно проводить расчеты по приведению состояния газов к одним и тем же условиям.

Основными параметрами, определяющими физическое состояние газообразных веществ, являются *масса единицы объема, температура и давление*.

Расходом измеряемого вещества будем называть количество вещества, протекающего через рассматриваемую систему в единицу времени.

В лабораторной и в отдельных случаях в производственной практике используются реометры различных конструкций. В производстве и быту применяются также ротаметры и газовые часы (счетчики).

1.1. Принцип действия расходомеров

1.1.1. Лабораторные реометры

Назначение: в газопроводящей системе используются для регулирования нужной скорости движения исследуемого потока, заданного смешения газов в определенной концентрации, для установления утечек газа.

Условие применения: газовый поток должен быть в одной определенной фазе (не допускается конденсации жидкости, капель влаги). Невозможно точно измерять расход газа в пульсирующем потоке.

Конструкция: прибор, в котором соединены следующие элементы: дросселирующее устройство – диафрагма (а), или кран (б), или капиллярная трубка (в) и дифференциальный манометр, заполненный манометрической жидкостью.

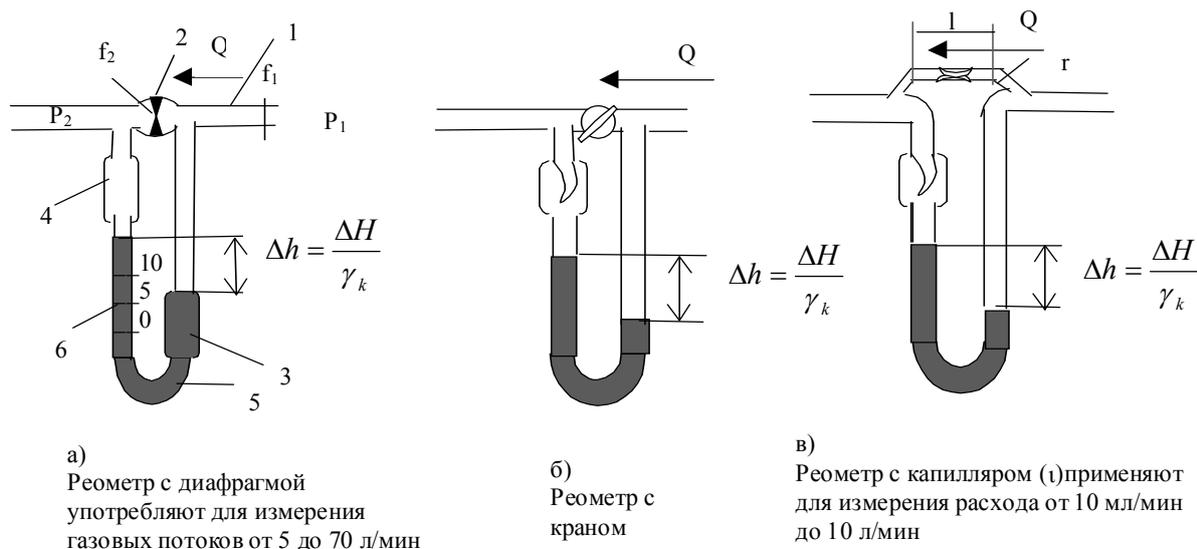


Рис. 5.1. Схема устройства реометра

Реометр состоит из измерительной части – стеклянной трубки (1), в которую впаяна диафрагма (либо капилляр или кран) (2), и дифференциального жидкостного манометра (5), имеющего два расширения (3 и 4). Шкала реометра (6) градуируется в величинах расхода воздуха или газа (л/мин или мл/с – см³/с) определенной плотности.

Принцип действия: реометр подключается к системе каналов, по которым движется газовый поток. Диафрагма (капилляр, кран), создавая искусственное сужение трубопровода, изменяет характер движения исследуемой струи газа. В суживающем месте создается увеличение скорости потока вследствие превращения его потенциальной энергии в кинетическую. За диафрагмой (капилляром, краном) скорость потока снова уменьшается до величины, зависящей от количества протекающего газа и размеров трубки реометра. В результате этого увеличения скорости потока газа в капилляре (диафрагме, кране) получается определенная разность статических давлений до и после диафрагмы. Измерив дифференциальным жидкостным дифманометром (5) разность давлений (ΔH), можно использовать ее для определения количества газа, протекающего через реометр за единицу времени.

Таким образом, реометром фактически измеряется перепад давления газового потока до и после любого сужающего устройства (диафрагма, капилляр, кран) и с использованием определенного соотношения между скоростью потока и полученной разностью давлений определяется расход газа, проходящего через прибор за единицу времени.

В соответствии со схемой реометра (рис. 5.1, а) введем следующие обозначения:

- Q – расход газа, протекающего через отверстие диафрагмы, м³/с;
- f_1 – внутренняя площадь трубки реометра, м²;

f_2 – площадь отверстия диафрагмы, м²;
 γ – вес единицы объема воздуха или газа, кг/м³;
 γ_k – вес единицы объема жидкости манометра, кг/м³;
 P_1 – давление газа (воздуха) перед диафрагмой, мм вод. ст.;
 P_2 – давление газа (воздуха) после диафрагмы, мм вод. ст.;
 V_1 – скорость газа в трубке реометра, м/с;
 V_2 – скорость газа в наиболее суженном сечении потока после диафрагмы, м/с;
 g – ускорение свободного падения, м/с².

Принимаем $\gamma = const$. Исходя из уравнения непрерывности потока для газов с постоянным удельным весом, получим выражение

$$V_1 \cdot f_1 = V_2 \cdot f_2.$$

Объемный расход газа, проходящий через диафрагму реометра (для $Re > 10000$), может быть выражен

$$Q = f_2 \cdot V_2 = \varphi \cdot f_2 \sqrt{2g} \sqrt{\frac{P_1 - P_2}{\gamma}},$$

где φ – общий коэффициент, учитывающий соотношение сечений трубки реометра, диафрагмы.

Для конкретного реометра величины φ и $f_2 \sqrt{2g}$ можно считать постоянными и в уравнении объединить их через коэффициент K . Тогда

$$Q = K \sqrt{\frac{\Delta H}{\gamma}},$$

где $K = \varphi \cdot f_2 \sqrt{2g} = const$;

$\Delta H = P_1 - P_2 = h$ – разность статистических давлений в мм вод. ст. при заполнении реометра жидкостью с удельным весом, равным единице.

При заполнении реометра жидкостью с другим удельным весом получим

$$\Delta H = P_1 - P_2 = h \cdot \gamma_k$$

или

$$Q = K \sqrt{\frac{h \cdot \gamma_k}{\gamma}}. \quad (5.1)$$

Таким образом, расход газа при измерении реометром определяется разностью столбов жидкости в трубках манометра h , отношением удель-

ных весов замыкающих жидкости реометра γ_k и измеряемого газа γ и коэффициентом K .

В условиях эксплуатации реометры периодически проверяются последовательным подключением к газовым часам или сравнением с точными аналогичными приборами.

В лабораторной практике проводят калибрование с использованием специальной установки. При этом имеется различие в градуировании диафрагменных и капиллярных реометров.

Диафрагменный реометр

Из (5.1) $h = \frac{\gamma \cdot Q^2}{K^2 \cdot \gamma_k}$ выражение $\frac{\gamma \cdot Q^2}{K^2 \cdot \gamma_k}$ для данного реометра является величиной постоянной, из чего следует:

$$\frac{\gamma \cdot Q^2}{K^2 \cdot \gamma_k} = c = const;$$

$$h = c \cdot Q^2, \quad (5.2)$$

откуда постоянная c будет иметь значение

$$c = \frac{\gamma \cdot Q^2}{36 \cdot 10^8 \cdot K^2 \cdot \gamma_k}, \text{ (л/мин)}.$$

Находят 2 – 3 точки на шкале реометра по экспериментальным данным, а промежуточные значения – по диаграммам либо расчетным путем.

По установленным точкам строят график зависимости высоты столба заполняющей жидкости от количества протекающего через реометр воздуха.

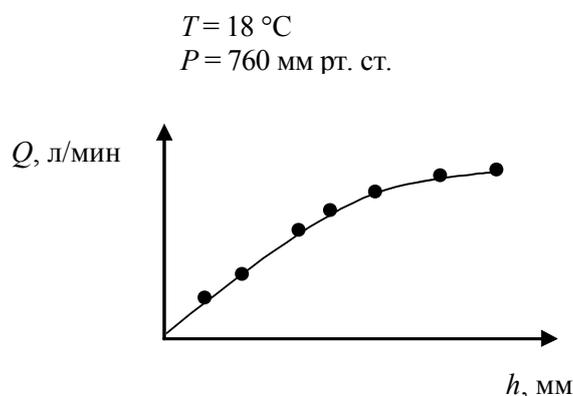


Рис. 5.2. Кривая истечения воздуха через реометр с диафрагмой

По экспериментальным данным определяют постоянную реометра – c .

Реометры с капиллярными трубками

При малых расходах $Re < 10000$ и (или) достаточно малом диаметре капилляра (и соответствующей вязкости измеряемого газа) движение газа подчиняется закону Пуазейля о ламинарных потоках. При использовании больших капилляров прямая пропорциональность между величинами h и Q нарушается. Это указывает на то, что в капилляре характер движения газа не является ламинарным. Для ламинарного потока ($5 - 100 \text{ дм}^3/\text{мин}$)

$$Q = K \frac{\gamma_k}{\mu} \cdot h,$$

где $K \frac{\gamma_k}{\mu} = c$ (μ – коэффициент динамической вязкости),

$$Q = c \cdot h. \quad (5.3)$$

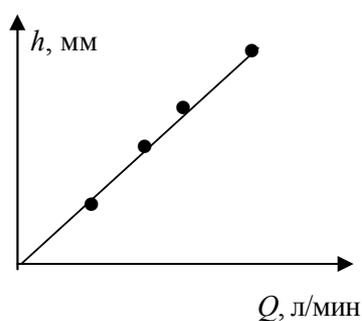


Рис. 5.3. Зависимость между Q и h для микрореометров

Если все точки укладываются на прямой, то газовый поток является ламинарным ($Re \leq 2300$).

Если зависимость $Q = f(h)$ не имеет линейного характера, то движение газа проходит в промежуточном режиме, где $2300 < Re < 10000$, и возникает необходимость определения постоянной реометра c и показателя степени n в выражении $h = c \cdot Q^n$.

В этом случае для установления зависимости h от Q снимается не менее трех точек. c и n находят логарифмированием:

$$\ln h = \ln c + n \cdot \ln Q.$$

Для определения n и c целесообразно использовать метод наименьших квадратов (МНК).

1.1.2. Рогаметры

Назначение: приборы для измерения расходов газов и жидкостей по методу постоянного перепада.

Условия применения: используются для мгновенного расхода газов или жидкостей.

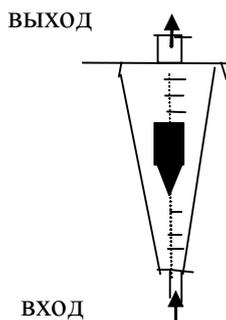


Рис. 5.4. Схема устройства ротаметра

Конструкция ротаметра (рис. 5.4) состоит из конусной трубки, расположенной вертикально и обращенной вниз своей узкой частью. Угол конуса не превышает $1 - 2^\circ$. Внутри конуса перемещается поплавок заданной формы. В верхней части поплавок часто делается косые прорези, благодаря чему он приводится во вращательное движение и удерживается в центре струи, не касаясь стенок конусной трубки.

Принцип работы. Действие ротаметра основано на прохождении газовой или жидкой среды через кольцевое сечение конуса, имеющего переменное значение. При прохождении через конус (трубку ротаметра) поступающего снизу потока жидкости или газа давление над поплавком становится меньше, чем под ним. Поплавок, поднявшись на определенную высоту, остается во взвешенном состоянии, и действующие на него силы уравниваются. Поскольку вес поплавка остается постоянным для любого положения в трубке, перепад давления на длине поплавка $p_1 - p_2$ также должен оставаться неизменным и не зависеть от величины расхода. Таким образом, изменение расхода не влияет на величину перепада давления, а лишь определяет положение поплавка по вертикали и приводит к изменению площади кольцевого зазора.

Зависимость между измеряемым расходом и высотой, отсчитываемой по шкале, имеет вид

$$Q = A \cdot h_1, \quad (5.4)$$

где A – коэффициент пропорциональности, определяемый расчетными формулами;

h_1 – высота поднятия поплавка в ротаметре, м.

Градуировка ротаметров: измеряемые расходы жидкостей (условные единицы) – от 0,1 до 30000 л/ч, газов – от 0,005 до 2000 м³/ч.

Рекомендуемые методы: сравнение градуированного ротаметра с образцовым последовательным или параллельным подключением их к потоку жидкости или газа; пропускание последовательно через ротаметр и газовые часы с равномерной скоростью определенного объема газа или жидкости. Шкала ротаметра может быть отградуирована в условных единицах или в определенных единицах расхода (м³/ч, кг/с, кг/мин и т.д.).

1.1.3. Газовые часы

Назначение и применение: для учета расхода газа широко используются барабанные счетчики газа с жидкостным затвором, называемые газовыми часами.

Принципиальное их отличие от вышерассмотренных приборов заключается в том, что они показывают не мгновенный расход, а суммарное количество газа, прошедшего через прибор за время измерения.

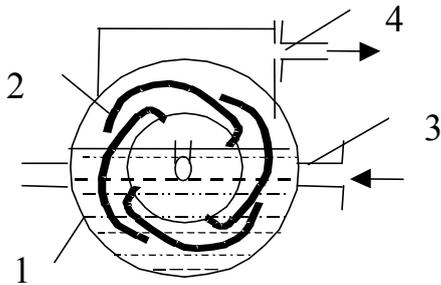


Рис. 5.5. Схема газовых часов

Конструкция газовых часов (рис. 5.5): в металлическом корпусе 1 помещен измерительный вращающийся барабан 2 с лопастями, передаточный зубчатый механизм, учитывающий на соответствующих шкалах число оборотов барабана, и шкалы прибора. Внутренняя полость барабана залита водой.

Через патрубок 3 по центру барабана газ поступает в камеры прибора, которые образуются изогнутыми лопастями. Входной патрубок 3 и выходной штуцер 4 при работе счетчика всегда находится под гидравлическим затвором, и газ, поступивший в счетчик, может попасть к штуцеру только повернув барабан счетчика.

Действие газовых часов основано на разности давлений у входного (3) и выходного (4) патрубков:

$$\Delta p = p_1 - p_2,$$

где p_1 – давление газа на входе;
 p_2 – давление газа на выходе.

Объемы камер А, В, С, Д равны между собой, и поэтому при постоянном уровне воды через счетчик за время одного оборота барабана должно пройти строго определенное количество газа.

Учет расхода газа производится по формуле:

$$V = U \cdot n,$$

где V – количество газа, прошедшего через счетчик, м³/ч или дм³/ч;
 n – число оборотов барабана газовых часов за период измерения;
 U – измерительный объем камер счетчика, м³ или дм³.

Рабочее давление измеряемых газовых потоков не более 600 мм вод. ст. Номинальный расход – 160 дм³/ч (ГСБ-160) и 400 (ГСБ-400). Верхний предел измерения 8 – 240 дм³/ч; нижний – 20 – 600.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Описание установки

На рис. 5.6 изображена схема установки для калибровки реометров по воздуху. Воздух, нагнетаемый воздуходувкой 1, проходит моностат 2 и при постоянном давлении поступает в систему через капилляр реометра 3, а затем с помощью трехходового крана 4 выбрасывается в атмосферу или направляется в аспиратор 6, снабженный водяным манометром 5. Объем воды, вытекающей из аспиратора, замеряется цилиндром 7. Количество подаваемого воздуха регулируется зажимом 8.

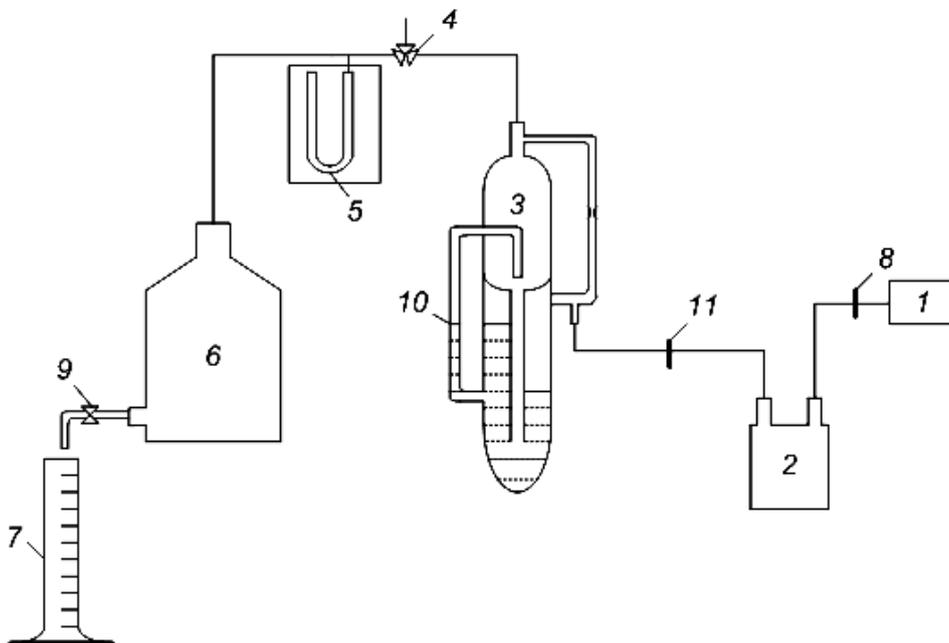


Рис. 5.6. Схема установки калибровки реометров:
1 – воздуходувка, 2 – моностат, 3 – реометр, 4 – кран трехходовой,
5 – манометр, 6 – аспиратор, 7 – мерный цилиндр, 8, 11 – зажим,
9 – кран аспиратора, 10 – трубка реометра

2.2. Методика проведения работы

1. Аспиратор заполняют водой, для чего трехходовой кран 4 ставят в положение, при котором аспиратор соединен с атмосферой.

2. Включают подачу воздуха: поворотом крана 4 соединяют реометр с атмосферой и при закрытом зажиме 11 включают воздуходувку, пропускают воздух через моностат 2, а затем, осторожно открывая зажим 11, устанавливают определенную высоту манометрической жидкости в трубке реометра 10.

3. Соединяют реометр 3 с аспиратором 6 поворотом крана 4 и одновременно открывают кран аспиратора 9, регулируя скорость вытекания воды так, чтобы уровень манометрической жидкости в обоих коленах манометра 5 был одинаковым (т.е. чтобы давление воздуха в аспираторе было равно атмосферному). Очевидно, что только в этом случае объем вытекающей воды можно приравнять к объему поступающего воздуха. Воду сливают.

4. Включают секундомер, одновременно подставив мерный цилиндр 7 под сливной кран аспиратора 9, и собирают воду в цилиндр в течение 0,5 – 1 мин.

5. По истечении необходимого времени выключают секундомер, закрывают кран 9 и одновременно удаляют цилиндр из-под струи воды. С помощью крана 4 соединяют реометр с атмосферой.

6. Произведя по два – три измерения для каждого значения Δh (10, рис. 5.6), находят среднюю величину расхода воздуха Q . Таким образом калибруют 6 – 7 точек на шкале реометра.

7. Для калибрования ротаметра используют ту же установку. Методика эксперимента аналогична описанной выше. Отсчет показаний производят по верхней плоскости поплавка при установившемся потоке.

2.3. Обработка результатов эксперимента

Результаты экспериментов вносят в табл. 5.1 или 5.2.

Таблица 5.1

Форма записи для калибрования реометра по воздуху

Дата; $t_{\text{возд.}} = \dots\dots\dots$ °С; $P_{\text{атм.}} = \dots\dots\dots$ мм рт. ст.
манометрическая жидкость –

Высота манометрической жидкости, Δh	Время вытекания	Количество вытекающей воды		Расход воздуха, Q	
		мл	л	мл/мин	л/ч
мм	мин				

Таблица 5.2

Форма записи для калибрования ротаметра по воздуху

Дата; $t_{\text{возд.}} = \dots\dots\dots$ °С; $P_{\text{атм.}} = \dots\dots\dots$ мм рт. ст.

Высота поднятия поплавка, H	Время вытекания	Количество вытекающей воды		Расход воздуха, Q	
		мл	л	мл/мин	л/ч
мм	мин				

1. Построение графика.

Откалибровав всю шкалу расходомера, по полученным данным строят график. По оси абсцисс откладывают Δh для реометра или h для ротаметра, а по оси ординат – расход воздуха Q . На графике отмечают, по какому газу был откалиброван расходомер, что было взято в качестве манометрической жидкости, а также температуру воздуха, барометрическое давление, дату калибрования.

2. Пересчет показаний реометра на другой газ.

Проведя калибрование реометра по воздуху, можно приближенно пересчитать расход на другой газ, пользуясь соотношением

$$Q_2 = Q_1 \frac{\mu_1 \cdot \gamma_1}{\mu_2 \cdot \gamma_2},$$

где Q_1 и Q_2 – расходы воздуха и газа в единицу времени;
 μ_1 и μ_2 – вязкости воздуха и газа (прил. 2, табл. П2.2);
 γ_1 и γ_2 – плотности воздуха и газа (прил. 2, табл. П2.3).

Изменение вязкости и плотности газов в зависимости от температуры находят по формуле:

$$\mu = \mu_0 \frac{273 + C}{T + C} \left(\frac{T}{273} \right)^{3/2};$$
$$\gamma = \gamma_0 \frac{273}{273 + t},$$

где μ_0 и γ_0 – вязкость и плотность при 0 °С;
 T – температура, К;
 C – поправка к температуре, К (прил. 2, табл. П2.2).

3. Поправка на манометрическую жидкость.

При замене одной манометрической жидкости на другую можно для тех же расходов пересчитать высоту столба манометрической жидкости, взятой при калибровании к высоте столба другой жидкости, пользуясь соотношением

$$h_2 = h_1 \cdot \frac{\gamma_1}{\gamma_2},$$

где h_1 и h_2 – высота столба жидкости в манометре, мм;
 γ_1 и γ_2 – удельные веса жидкостей, г/см³ (табл. П2.3).

4. Пересчет показаний ротаметра на другое вещество.

Если ротаметр откалиброван по воздуху, то в случае определения расхода другого газа вводится поправка:

$$Q_2 = Q_1 \sqrt{\frac{\gamma_2}{\gamma_1}},$$

где Q_1 и Q_2 – расход воздуха и газа в единицу времени;
 γ_1 и γ_2 – удельные веса воздуха и газа, г/см³.

5. Поправка показаний ротаметра на температуру и давление.

Для ротаметра поправка на изменение температуры и давления вводится следующим образом:

$$Q_2 = Q_1 \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \times \sqrt{\frac{P_1}{P_2}},$$

где Q_1 – расход вещества при условиях калибрования T_1 и P_1 ;
 Q_2 – расход вещества, приведенный к заданным условиям T_2 и P_2 .

3. ЗАДАНИЕ

1. Провести градуировку (калибровку) прибора по воздуху.
2. Построить градуировочные графики зависимости $Q = f(\Delta h)$ для реометра и $Q = f(h)$ для ротаметра.
3. Провести обработку экспериментальных данных по заданию преподавателя и построить соответствующие графики.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Устройство и принцип работы расходомеров (реометров, ротаметров, газовых часов).
2. Пределы измерения расходов потоков разными приборами.
3. Условия получения сравнительных результатов по измерению расходов газовых потоков.
4. В чем особенности и отличия рассмотренных методов калибрования расходомеров?

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

1. Не оставлять работающую установку без надзора.
2. Не допускать выброса запирающей жидкости из манометра, т.к. она представляет собой слабокислую среду.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ НА КИНЕТИКУ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ

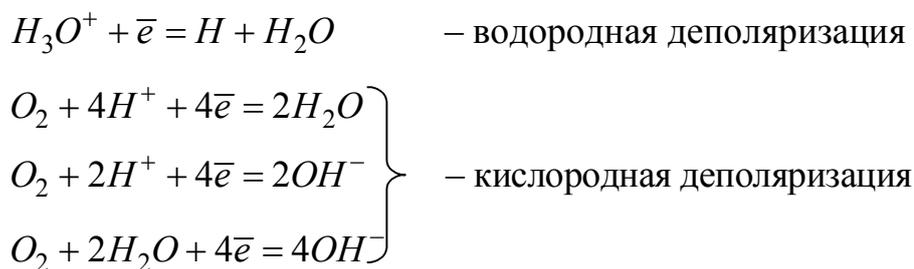
Цель работы – определение влияния структурной неоднородности металлов на кинетику процесса коррозии в растворе серной кислоты по потере массы и по объему выделившегося водорода.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическая коррозия – гетерогенный процесс разрушения металлов, протекающий на поверхности контакта металла с водными растворами электролитов, влажными газами, расплавленными солями и щелочами. Коррозия металла протекает по электрохимическому механизму главным образом с водородной деполяризацией, сопровождающейся выделением иона водорода, его молекулацией и десорбцией с поверхности металла. Данный процесс представляет собой катодную реакцию. Анодная реакция связана с адсорбцией активных анионов на поверхности металлов и образованием промежуточных комплексов. На заключительной стадии анодного процесса осуществляется переход ионов металла в раствор в гидратированном состоянии.

Коррозия металлов в нейтральных средах также протекает по электрохимическому механизму, и ее скорость определяется скоростью двух сопряженных электрохимических реакций – анодной и катодной. Анодная реакция заключается также в переходе ион-атомов металла из кристаллической решетки металла в раствор. В кристаллической решетке атомы металла, между которыми хаотично движутся электроны, находятся в ионизированном состоянии. Анодный процесс в конечном итоге заключается в разрыве связи между ионами металла и полусвободными электронами в кристаллической решетке и образовании свободных ионов металла. Чем прочнее связь между ионами металла и «электронным газом», тем более коррозионностойкие металлы. Освобождающиеся электроны расходуются на восстановление ионов водорода электролита или кислорода, растворенного в электролите. В первом случае говорят о водородной деполяризации, во втором – о кислородной деполяризации. С водородной деполяризацией в нейтральных средах корродируют только наиболее активные металлы. Большинство металлов корродирует со смешанной деполяризацией с пре-

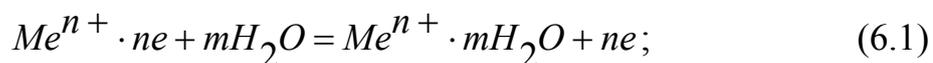
обладанием кислородной деполяризации. Химическая реакция, связанная с так называемой ассимиляцией выражается одним из следующих уравнений:



Первопричиной коррозии металлов является их термодинамическая неустойчивость, которая характеризуется величиной электродных потенциалов. Чем отрицательнее значение электродного потенциала металла, тем больше его термодинамическая неустойчивость. Значения электродных потенциалов у большинства технических металлов отрицательны, т.е. с точки зрения термодинамики они являются нестойкими.

Электрохимическое растворение металлов состоит из трех основных стадий:

1) анодный процесс – переход ионов металла в раствор электролита с оставлением соответствующего количества избыточных электронов на поверхности металла (анодный участок металла):



2) перетекание освободившихся электронов от анодных участков к катодным и соответствующее перемещение катионов и анионов в растворе;

3) катодный процесс (протекает на катодном участке) – ассимиляция избыточных электронов каким-либо окислителем (деполяризатором D), который при этом восстанавливается:



Принципиальная схема электрохимического растворения металлов приведена на рис. 6.1.

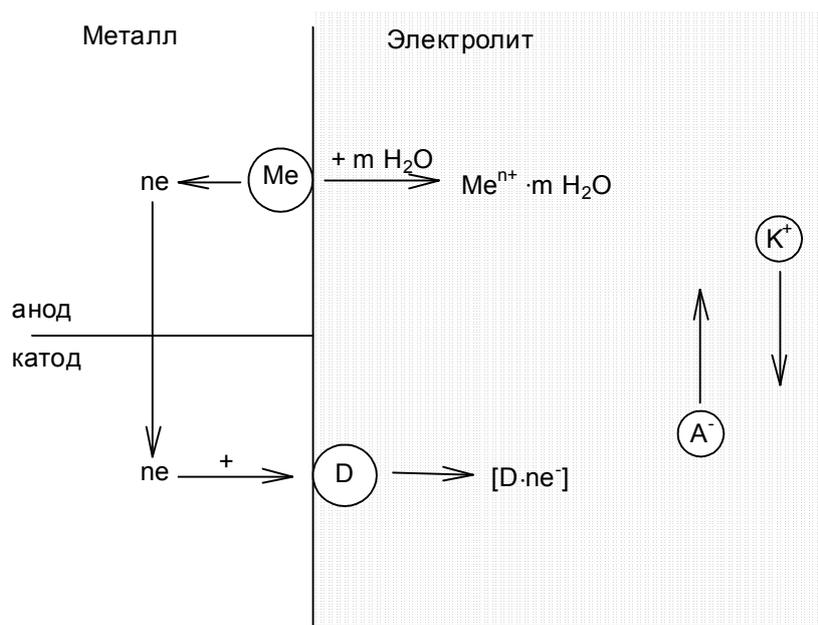


Рис. 6.1. Принципиальная схема электрохимического растворения металлов

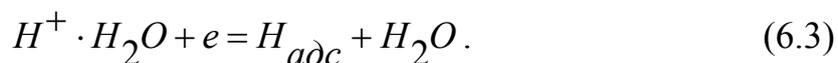
Чаще всего в роли деполяризатора выступают ионы водорода (когда металл контактирует с растворами кислот). В таком случае говорят, что коррозия металлов протекает с водородной деполяризацией.

Водородная деполяризация термодинамически возможна в том случае, когда в данных условиях равновесный потенциал металла будет отрицательнее равновесного потенциала водородного электрода.

Образующиеся в результате анодного процесса избыточные электроны участвуют в катодном процессе восстановления катионов водорода, протекающем в несколько стадий:

1) диффузия и миграция гидратированных ионов водорода $H^+ \cdot H_2O$ к катодным участкам поверхности корродирующего металла;

2) разряд водородных ионов



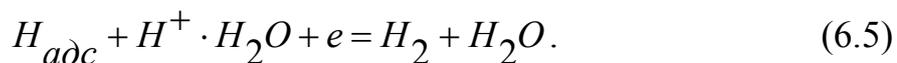
Образующийся в результате этой реакции атом водорода остается в адсорбированном виде на поверхности металла;

3) диффузия и растворение части водородных атомов в металле, т.к. в большинстве металлов водород хорошо растворим (наводороживание металла);

4) рекомбинация (молизация) адсорбированных атомов водорода в молекулярный водород с одновременной его десорбцией:

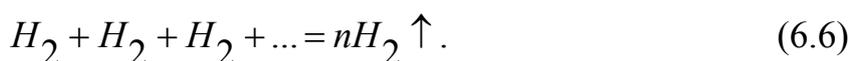


Процесс десорбции водорода может идти также электрохимическим путем за счет восстановления иона гидроксония в непосредственной близости от адсорбированного ранее атома водорода:



5) диффузия и конвективный перенос молекул водорода от катодных участков в глубь раствора, а затем его диффузия в воздух;

6) образование пузырьков водорода, отрыв их от корродирующей поверхности и выделение газообразного водорода в воздух:



2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика проведения работы

В 10-процентном растворе H_2SO_4 испытывают три образца: серый чугун ($\approx 3,5\% C$), углеродистая сталь ($\approx 0,3\% C$), железо ($\approx 0,04\% C$). Структурные составляющие, включающие углерод, по отношению к основному фону – железу – являются катодом.

В испытываемых образцах количество углерода различно, следовательно, различно и количество катодных участков, а также их суммарная поверхность.

Испытание проводят на установке, изображенной на рис. 6.2.

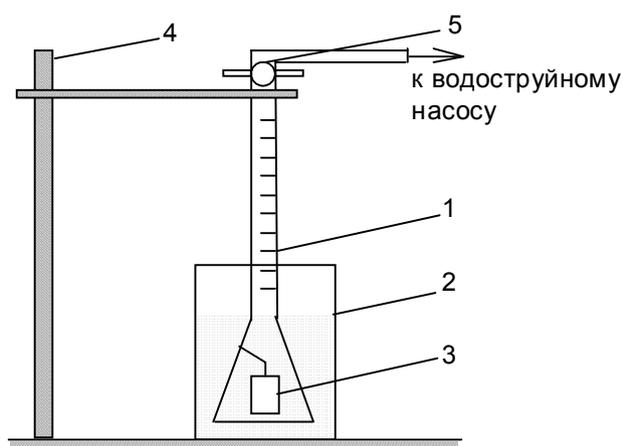


Рис. 6.2. Схема экспериментальной установки для определения скорости коррозии металлов в кислотах по объему выделившегося водорода:

1 – бюретка; 2 – стакан; 3 – образец;
4 – штатив; 5 – кран

Образцы зачищают наждачной бумагой до появления металлического блеска (при этом допускается оставление на поверхности раковин и царапин). Штангенциркулем определяют их линейные размеры и вычисляют площадь поверхности без учета боковых поверхностей и размера отверстия для подвески образца. Затем образцы обезжиривают, промывая в ор-

ганическом растворителе, и дают им высохнуть. Обезжиренные образцы взвешивают на аналитических весах с точностью до $\pm 0,0001$ г.

Образцы подвешивают на крючок в воронках. Воронки опускают в стаканы (2 – 5 мм до дна), которые заполняют 10-процентным раствором H_2SO_4 (500 мл). Затем быстро при открытом кране водоструйным насосом набирают раствор кислоты в бюретку точно до ее верхнего деления и тщательно закрывают кран. Отмечают и записывают время начала опыта. Точно так же заполняют раствором остальные бюретки.

Количество выделяющегося в процессе коррозии водорода отмечают (с точностью до $0,1 \text{ см}^3$) и записывают в табл. 6.1 через каждые 5 минут в течение 45 минут.

Таблица 6.1

Экспериментальные данные

Испытываемые образцы						
Поверхность образца, см^2						
Начальная масса образца, г						
Время от начала опыта, мин	Количество выделившегося водорода					
	см^3	$\text{см}^3/\text{см}^2$	см^3	$\text{см}^3/\text{см}^2$	см^3	$\text{см}^3/\text{см}^2$
5						
10						
15						
20						
25						
30						
35						
40						
45						
Конечная масса образца, г						
Объемный показатель коррозии K_o , $\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$						
Показатель изменения массы K_m^- , $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$						
Глубинный показатель коррозии K_{II} , мм/год						
Характеристика по 10-балльной шкале						

После окончания опыта с образцов тщательно удаляют продукты коррозии, промывая их водой; протирают ватой, смоченной в органическом растворителе, подсушивают на воздухе и взвешивают.

2.2. Обработка результатов эксперимента

Среднюю величину скорости коррозии по количеству выделившегося водорода (объемный показатель коррозии K_O , см³/(см²·ч)) рассчитывают по формуле:

$$K_O = \frac{V \cdot 273 \cdot (p - p_{H_2O})}{s \cdot \tau \cdot T \cdot 760}, \quad (6.7)$$

где V – количество водорода, выделившегося за время испытания, см³;
 p – атмосферное давление, мм рт. ст. (см. лабораторный барометр);
 p_{H_2O} – давление насыщенного водяного пара, мм рт. ст. при температуре t , °С (прил. 2, табл. П2.1);
 s – площадь поверхности образцов, см²;
 τ – время опыта, ч;
 T – абсолютная температура ($273 + t$), К;
 t – температура измерения, °С.

Показатель изменения массы металла K_m^- , г/(м²·ч) рассчитывают по формуле:

$$K_m^- = \frac{\Delta m}{s \cdot \tau}, \quad (6.8)$$

где Δm – изменение массы металла за время испытания τ после удаления продуктов коррозии, г.

Глубинный показатель коррозии K_{II} (проникновение коррозии) рассчитывают по формуле:

$$K_{II} = \frac{K_m^-}{\rho_{Me}} \cdot 8,76, \quad (6.9)$$

где ρ_{Me} – плотность металла, г/см³ (прил. 2, табл. П2.4).

Исследуемые образцы характеризуют по десятибалльной шкале коррозионной стойкости (прил. 2, табл. П2.5).

Для исследованных металлов строят графики кинетики коррозии, откладывая по оси абсцисс время (мин), а по оси ординат – количество выделившегося водорода ($\text{см}^3/\text{см}^2$).

3. ЗАДАНИЕ

1. Провести эксперимент для трех образцов металла (сталь, железо, чугун).
2. На основании полученных экспериментальных данных сделать выводы. В выводах дать объяснение различной скорости коррозии образцов и механизма коррозии сплавов.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что такое коррозия?
2. Механизм электрохимической коррозии.
3. С чем связана устойчивость металлов к действию кислых агентов?

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

1. Образцы металла после контакта с кислотой отбирать из установки пинцетом.
2. Не вдыхать пары растворителей, используемых для обезжиривания образцов металла.
3. Проявлять аккуратность и внимание при работе на установке.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7

ВОЛЮМОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СОСТАВА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Цель работы – ознакомление с волюмометрическим методом анализа газовых смесей, устройством и работой прибора ГХП-1 для определения состава газов (природных, промышленных, газов сжигания топлив различного происхождения, газов дыхания, биогаза, пирогаза и пр.).

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Принцип анализа

Волюмометрический метод позволяет определить объемное (волюм – «объем») содержание отдельных компонентов в газовой смеси и основан на избирательном поглощении соответствующими поглотительными растворами различных газов. Например, CO поглощается аммиачным раствором хлорида меди (II), CO_2 – раствором гидроксида калия, O_2 – щелочным раствором пирогаллола и т.д.

Волюмометрический анализ проводится с помощью серии приборов – газоанализаторов. Они могут быть выполнены как стационарные или переносные приборы (ГХП-1, ГХП-100, ВТИ и пр.).

Порядок поглощения компонентов газовой смеси зависит от качественного состава газа. Последовательность применения поглотителей должна быть такой, чтобы каждый компонент определялся селективно, не мешая определению других. Поэтому из газовых смесей прежде всего удаляют оксид углерода (IV) и другие кислые газы водным раствором гидроксида калия, затем непредельные углеводороды – бромной водой, кислород – щелочным раствором пирогаллола. В конце можно определить оксид углерода (II) аммиачным раствором хлорида меди (I). После поглощения газов остаток смеси можно сжечь и суммарно определить горючие газы (например, H_2 , предельные углеводороды и т.д.).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Описание установки

На рис. 7.1 представлен общий вид переносного газового хроматографа (ГХП). Прибор включает следующие компоненты: 1 – уравни-

тельная склянка со слабокислым подкрашенным раствором (запирающая жидкость); 2 – резиновая груша (может отсутствовать); 3 – трехходовой кран; 4 – распределительная гребенка; 5 – измерительная бюретка объемом 100 см³, помещенная в стеклянный цилиндр 6, наполненный водой для уменьшения влияния изменений температуры окружающей среды; 7, 8, 9 – поглотительные склянки (два стеклянных сосуда, вставленных один в другой) с реактивами и размещенными в них стеклянными трубочками для увеличения поверхности соприкосновения между газами и поглотительными растворами; 10 – резиновый шарик – буферная емкость для избытка газа, отобранного на анализ.

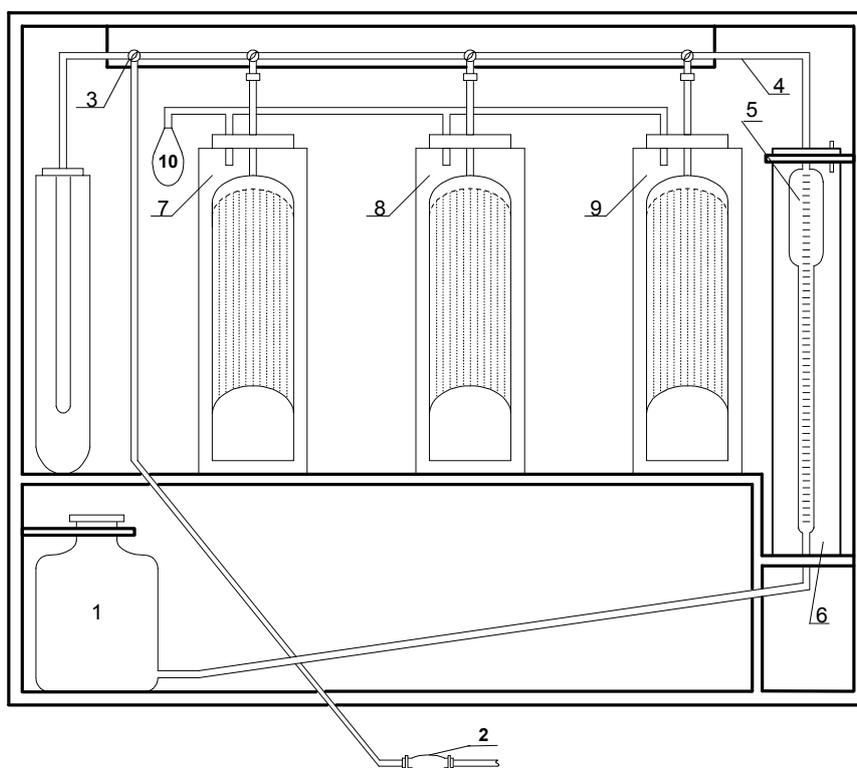


Рис. 7.1. Газовый хроматограф переносной

2.2. Методика проведения работы

2.2.1. Подготовка прибора к работе

- 1) установку уровней растворов в поглотительных сосудах (склянках с реактивами) осуществляют с помощью запирающей жидкости;
- 2) устанавливают уровень запирающей жидкости в измерительной бюретке на отметке 100 см³;
- 3) проверяют прибор на герметичность (удержание уровня запирающей жидкости в течение 2 – 3 минут в бюретке при ее изоляции от атмосферы);

4) перед отбором пробы систему промывают анализируемым газом с последующим его вытеснением в атмосферу. Промывку повторяют 3 раза. Объем отбираемой пробы газа составляет 100 см^3 . Отбор пробы газовой смеси на анализ осуществляют вытеснением запирающей жидкости из измерительной бюретки;

5) оценку поглотительной способности реактивов осуществляют до проведения отбора пробы анализируемой газовой смеси на анализ. В частности, оценку поглотительной способности пирогаллола определяют поглощением кислорода из атмосферного воздуха. Если содержание O_2 составляет 20 – 21 % об., то поглотитель не требует замены.

2.2.2. Определение состава газа

Проведение анализа состава газовой смеси (воздуха помещения или газа дыхания) начинают с отбора или приготовления анализируемой смеси, либо отбора пробы газа из реакционной установки (метантенк, реактор пиролиза).

Приготовление модельной газовой смеси с различной долей CO_2 осуществляют следующим образом: в калиброванный аспиратор с запирающей жидкостью вводят 0,5 – 1,0 л CO_2 из баллона, а затем в аспиратор дополнительно вводят заданный объем воздуха (1,0; 2,0; 3,0 л и т.д.). После разбавления CO_2 воздухом расчетно определяют концентрацию CO_2 в газовой смеси, которую затем эмпирически устанавливают на приборе ГХП (волюмометрия).

Пробы газовых смесей (по заданию преподавателя): выдыхаемый человеком воздух, биогаз от установки по анаэробному сбраживанию, пирогаз от реактора пиролиза – собирают в специальном аспираторе методом вытеснения запирающей жидкости. Из аспиратора газовую смесь забирают в прибор ГХП (100 см^3) методом вытеснения запирающей жидкости. После забора пробы газа анализ начинают с определения содержания CO_2 . Для этого открывают кран на поглотительной склянке со щелочью и анализируемый газ вытесняют в нее из мерной бюретки запирающей жидкостью с последующим отводом газа вновь в мерную бюретку. Эта процедура называется прокачиванием газа через поглотитель. Ее повторяют энергично 3 – 4 минуты (следить, чтобы поглотительный раствор не попал в распределительную гребенку). Прокачивание газа производят до тех пор, пока объем оставшегося газа в измерительной бюретке не будет постоянным (разница между двумя измерениями объема газа должна быть не более 0,2 мл).

Аналогично проводят последующее поглощение кислорода из газовой смеси раствором пирогаллола ($C_6H_3(OH)_3$ – 1, 2, 3-триоксибензол)

(темно-коричневая жидкость), находящегося во второй (по ходу газа) поглотительной емкости прибора. Поглощение кислорода происходит медленно, поэтому продолжительность прокачивания составляет в два раза большую величину в сравнении с CO_2 .

После процедуры поглощения отдельных компонентов анализируемый газ вновь возвращается в измерительную бюретку. По разнице исходного (100 см^3) и конечного объемов запирающей жидкости определяют объем поглощенного газа.

2.3. Обработка результатов эксперимента

2.3.1. Экспериментальные данные

Запись результатов определения производят по следующей форме.

Анализируемый газ – ...

Дата определения

$t_{\text{возд.}} = \dots \text{ } ^\circ\text{C}$

$P_{\text{атм.}} = \dots \text{ мм рт. ст.}$

Таблица 7.1

Анализ газовой смеси на приборе ГХП-1

Объем запирающей жидкости / поглощаемый газ	KOH / CO_2	$C_6H_3(OH)_3 / O_2$
Начальный отсчет	100	
Промежуточные отсчеты:		
1		
2		
3		
Поглощенные газы, мл		

В таблицу последовательно записывают все измеряемые объемы газа, полученные при анализе. Последний промежуточный отсчет для одного поглотителя является начальным отсчетом для следующего.

2.3.2. Порядок расчета состава газовой смеси

1. Содержание компонентов газовой смеси, об. доли:

$$\gamma_i = \frac{V_i}{\sum V_i},$$

где V_i – объемное содержание компонента в анализируемой газовой смеси, мл;

$\sum V_i$ – общий объем газовой смеси, взятой для анализа, мл.

Следовательно, если объем анализируемой пробы составляет 100 мл, то величина V_i показывает об. % содержания компонента в смеси.

2. Приведение объемов газов к нормальным условиям (0 °С и 760 мм рт. ст., или 273 К и 0,1 МПа).

Для технологических расчетов объемы анализируемых газов приводят к нормальным условиям. Для этого используют формулу, полученную из законов Бойля и Гей-Люссака:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1 \cdot P_2}{T_2 \cdot P_1} \quad \text{или} \quad V_2 = V_1 \cdot \frac{(273 + t_2) \cdot P_1}{(273 + t_1) \cdot P_2},$$

где V_1 – объем газа при температуре t_1 и давлении P_1 ;

V_2 – объем газа при заданных условиях t_2 и P_2 .

3. Пересчет концентраций.

Пересчет объемной или мольной доли в массовую долю производят по формуле:

$$\omega_i = \frac{\gamma_i \cdot M_i}{\sum (\gamma_i \cdot M_i)},$$

где M_i – молярная масса i -го компонента, г/моль.

4. Расчеты составов многокомпонентных смесей.

Например, завоздушена проба отобранного пирогаза из лабораторной установки:

– волюмометрическим методом определяют содержание CO_2 и O_2 в пробе пирогаза;

– определяют количество воздуха в отобранной пробе (по кислороду – 21 % об.);

– определяют содержание компонентов анализируемого газа в завоздушенной пробе:

$$\gamma'_A = \frac{\gamma_A}{1 - \gamma_{\text{возд}}},$$

где γ'_i – содержание компонента в безвоздушном газе, об. доли;

γ_A – содержание компонента в газе с воздухом, об. доли;

$\gamma_{\text{возд}}$ – содержание воздуха в анализируемом газе, об. доли;

– определяют среднюю молекулярную массу смеси:

$$M_{cp} = \sum \gamma'_i \cdot M_i.$$

3. ЗАДАНИЕ

1. Определить содержание кислорода в атмосферном воздухе.
2. Приготовить смесь газов дыхания человека в аспираторе. Провести анализ состава газов дыхания на приборе ГХП-1:
 - определить состав газов дыхания в объемных процентах (CO_2 , O_2 , N_2);
 - определить молекулярную массу и плотность (ρ_0) газовой смеси (0 °С и 760 мм рт. ст.) по формуле:

$$\rho_0 = \frac{M_{cp}}{22,4}, \text{ г/л};$$

- определить содержание компонентов в газовой смеси, % масс.

$$\omega_A = \frac{\gamma'_A \cdot M_A}{\sum \gamma_i \cdot M_{cp}}$$

3. Задание по указанию преподавателя: определение состава биогаза из лабораторного метантенка; определение состава любой искусственной газовой смеси.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Принцип работы ГХП-1.
2. Что такое волюмометрия?
3. Последовательность определения компонентов.
4. Для чего необходима газовая промывка прибора?
5. Точность определения состава газовой смеси.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

1. Перед выполнением анализа газовых смесей детально ознакомиться с конструкцией и работой прибора.
2. Первый анализ проводить только под руководством лаборанта.
3. Помнить, что поглотительные растворы – щелочь, щелочные и кислые растворы, поэтому избегать попадания этих растворов на кожу, одежду.
4. Выполняя задания, соблюдать меры предосторожности, последовательность операций. **Не отвлекаться!**
5. В случае залива грбенки поглотительным реактивом сообщить об этом лаборанту или преподавателю.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

Цель работы – ознакомление с хроматографическими методами анализа газовых смесей, устройством и работой хроматографа.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1.1. Сущность хроматографического анализа, история его возникновения и развития

Хроматографический метод – один из наиболее эффективных физико-химических методов разделения и анализа сложных смесей. Он применим к жидким, газообразным и парообразным системам.

Идея хроматографического метода в самом общем его виде принадлежит русскому ученому-ботанику М. С. Цвету. Идея заключается в использовании для разделения веществ давно известного явления – способности большинства веществ в различной степени адсорбироваться на выбранном адсорбенте (избирательная адсорбция).

Современная хроматографическая установка включает разделительную колонку, термостат, детектор, блоки управления и другие вспомогательные приспособления.

Применение хроматографии в органической, неорганической и аналитической химии началось значительно позднее, чем в биологии. Первые публикации, посвященные применению метода Цвета в неорганическом анализе, относятся к 1937 году и принадлежат Швабу и его сотрудникам. В этих работах приведена методика качественного анализа смесей некоторых катионов и анионов на стеклянной колонке с оксидом алюминия.

Значительные успехи в разделении и анализе неорганических веществ были достигнуты в 50-х годах XX в., когда в практике хроматографии были введены в качестве адсорбента ионообменные смолы. Стимулом этому послужила задача изучения токсичности радиоактивных продуктов урана и плутония при атомном взрыве и в атомных реакторах.

Кроме ионообменной хроматографии, для разделения и анализа катионов и анионов советские ученые Е. Н. Гапон и Т. В. Гапон в 1947 году предложили осадочную хроматографию. В этом варианте метода Цвета формирование хроматограмм обусловлено не различием адсорбируемости или коэффициентов распределения, а процессом образования осадков и различием в их растворимости. Это и вызывает разделение всех ионов, которые

вошли в состав осадков при реакции с реактивом-осадителем, нанесенным на сорбент хроматографической колонки или на фильтровальную бумагу.

Хроматографический анализ органических веществ развивался попутно с хроматографией неорганического вещества. Из жидкофазных вариантов хроматографии наиболее широкое применение в органической и биологической химии получила бумажная хроматография. Это тонкий микрометод, позволяющий разделять смеси нескольких десятков компонентов на полоске пористой бумаги, которая исполняет роль хроматографической колонки.

1.2. Принципиальная схема газового хроматографа

Любой прибор для газовой хроматографии состоит из основных узлов, выполняющих определенные функции в процессе исследования (рис. 8.1):

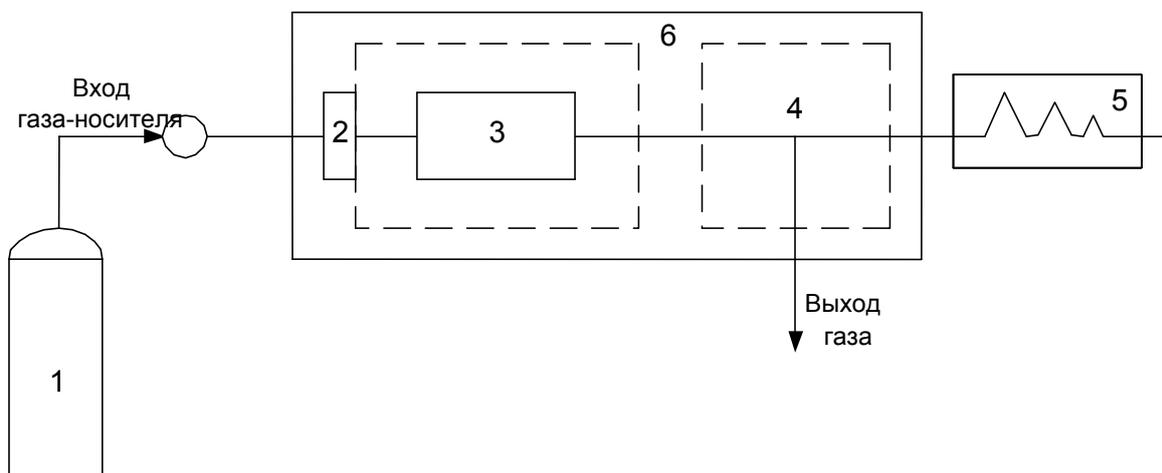


Рис. 8.1. Блок схема прибора для хроматографии газов:

1 – баллон – источник постоянного потока газа-носителя; 2 – дозатор – устройство для количественного ввода пробы анализируемого газа; 3 – хроматографическая колонка; 4 – детектор – устройство, фиксирующее компоненты разделяемой смеси по выходу из колонки; 5 – система регистрации и в отдельных случаях приспособление для улавливания компонентов смеси после их разделения; 6 – термостат

Газ-носитель (подвижная фаза) непрерывно подается из баллона (1) через редуктор (ротаметр) в хроматограф. Анализируемую пробу вводят дозатором (устройством для количественного ввода пробы анализируемого газа) (2) либо в поток газа-носителя, либо через резиновую мембрану в испаритель, а оттуда в хроматографическую колонку (3). Изменение состава выходящей из колонки смеси фиксируется детектором (4) и записывается на ленте регистратора (5). Хроматографическая колонка и детектор помещены в термостат (6). Дозатор – это устройство для введения точного количества анализируемой пробы. Используют специальные устройства или

шприцы. Объем вводимой пробы 0,1 мкл – 0,1 мл для жидких и 0,5 – 20 мл для газообразных проб.

Выбор газа-носителя зависит прежде всего от применяемого детектора. В качестве газа-носителя используют воздух, азот, CO_2 , гелий, водород. Указанные газы практически не растворяются в жидкой фазе. Обычно при хроматографическом разделении применяют скорость потока газа-носителя 10 – 100 мл/мин (диаметр колонки 4 – 10 мм).

Детектор хроматографа – прибор, позволяющий фиксировать какие-либо физико-химические свойства разделяемой смеси, осуществлять расчет состава анализируемой смеси и идентифицировать компоненты. Детектор является важнейшим узлом хроматографа, а развитие хроматографии – это в значительной степени история развития детектора.

Для хроматографии газов чаще используют ячейки для измерения теплопроводности, в английской литературе называемые катарометрами или детекторами по теплопроводности (ДТП) (рис. 8.2). Принцип работы по теплопроводности основан на изменении электрического сопротивления проводника в зависимости от температуры окружающей среды (принцип измерения теплопроводности по Шлейермахеру).

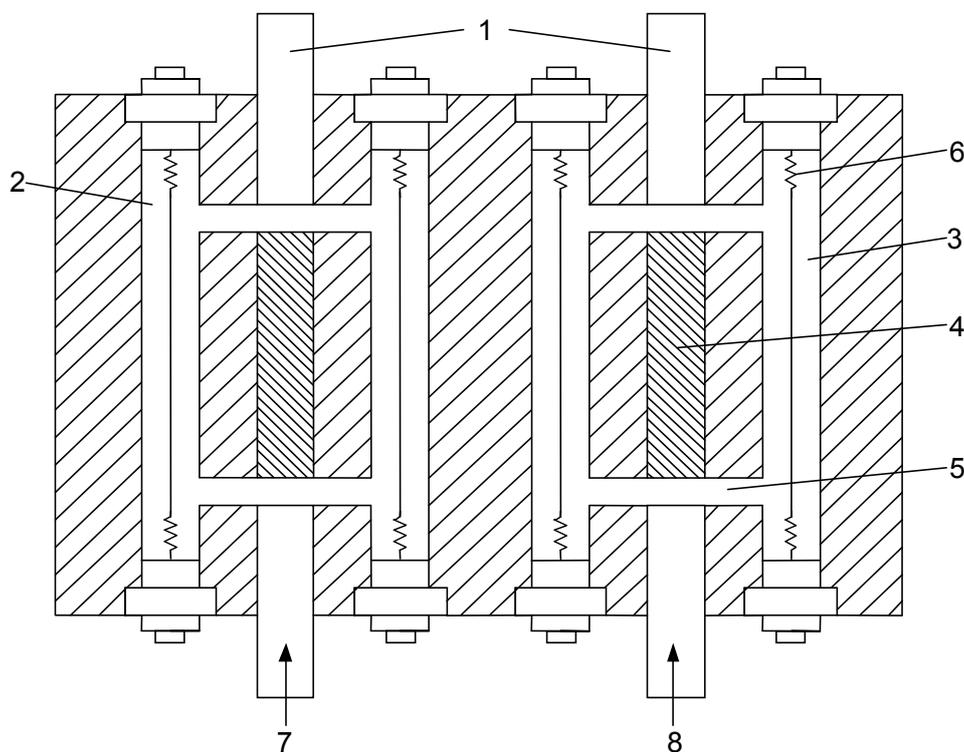


Рис. 8.2. Схема устройства детектора по теплопроводности (ДТП – катарометр) для хроматографии газов:

- 1 – главный газовый канал; 2 – камера сравнения; 3 – измерительная камера;
- 4 – заполненный главный газовый канал; 5 – капилляр; 6 – нить накала;
- 7 – ввод газа сравнения; 8 – ввод исследуемого газа

По оси цилиндрического отверстия в металлическом блоке или трубке (2, 3) из стекла или металла натянута проволока (6), нагреваемая постоянным электрическим током. Между внешней стенкой и нитью устанавливается температурный градиент, который при неизменной температуре внешней стенки зависит от способности газа проводить тепло. Если газ отводит много тепла, т.е. обладает большой теплопроводностью, температура нити накала будет ниже, чем в случае с газом, обладающим меньшей теплопроводностью. Эта разница температуры определяется по изменению сопротивления проволоки, которое измеряется мостом Уитсона (рис. 8.3). Так как водород и гелий по сравнению с органическими соединениями обладают значительно более высокой теплопроводностью, преимущественно эти газы и используют в качестве подвижных фаз при дифференциальном методе измерения теплопроводности.

Мост Уитсона представляет собой четыре тщательно подобранные нити накала (чаще 4 платиновые проволоки). Между точками O и O_1 , к которым приложено постоянное напряжение U , находятся две одинаковые нити: сравнительный участок K_1, K_2 ; измерительный участок X_1, X_2 .

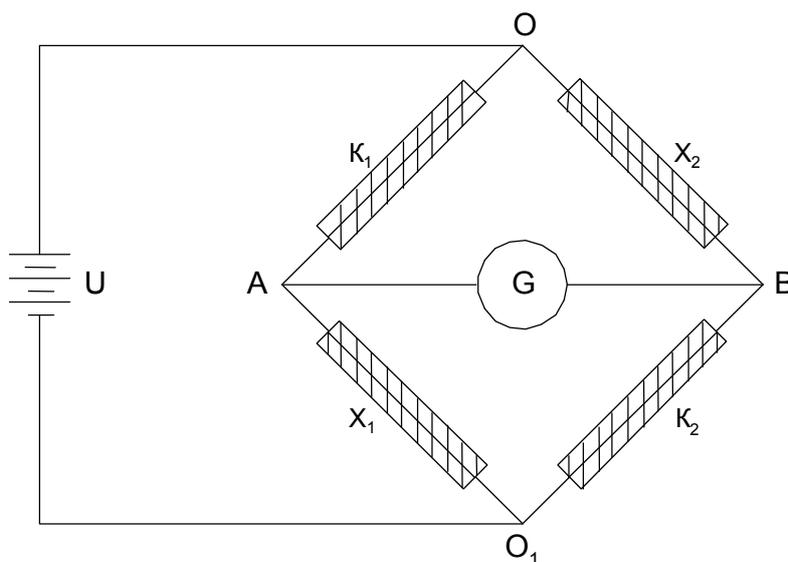


Рис. 8.3. Мост Уитсона – элемент катарометра:

K_1, K_2, X_1, X_2 – элементы измерительного моста; K_1, K_2 – участки сравнения;
 X_1, X_2 – участки с переменным сопротивлением при вводе пробы

Если сопротивления четырех плечей равны, то до тех пор, пока во всех участках (K_1, K_2, X_1, X_2) газ один и тот же, между точками A и B ток не течет. Симметрия ячейки обеспечивает особо высокую устойчивость нулевой точки и независимость показаний от скорости потока. Однако если на участках X_1 или X_2 вследствие замены газа (ввода пробы анализируемого

газа) изменится теплопроводность и, следовательно, сила тока (участки сравнения K_1 и K_2 должны оставаться постоянными), то в диагонали моста А-В появится ток. Этот ток регистрируется с помощью гальванометра (G).

К недостаткам катарометров (детекторов по теплопроводности) необходимо отнести то, что низкая чувствительность не позволяет проводить анализ веществ в малых концентрациях, инерционность делает невозможным анализ веществ, близких по своим сорбционным свойствам, или смесей с большим числом компонентов.

Принцип работы плазменно-ионизационного детектора заключается в следующем (рис. 8.4): газ-носитель смешивают с водородом и подают к соплу горелки. Горение газовой смеси с воздухом происходит между двумя электродами, на которые подается напряжение 90 – 300 В. Под действием этого напряжения движение ионов упорядочивается, возникает ионный ток, который через усилитель подается к регистратору. При поступлении пробы детектор регистрирует в потоке газа-носителя отдельные компоненты смеси и измеряет их количество.

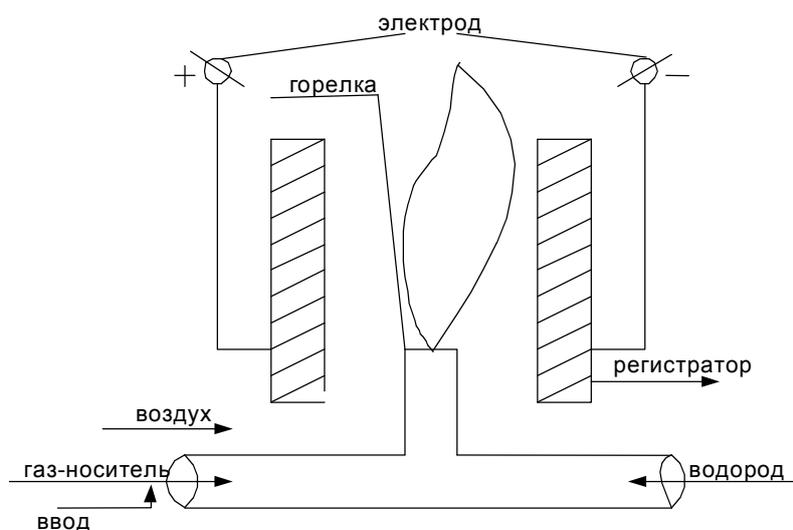


Рис. 8.4. Схема плазменно-ионизационного детектора

Дозаторы. В лабораторной практике в качестве дозирующего устройства используют медицинские шприцы. Целесообразно иметь специальное дозирующее устройство в хроматографе. При вводе пробы анализируемого вещества не должен прерываться поток газа-носителя и нарушаться режим работы колонки.

Регистрирующие устройства. Для измерения или записи импульса, передаваемого детектором, необходим какой-либо регистрирующий прибор (устройство). В большинстве случаев, если импульс, подаваемый де-

тектором, является электрическим сигналом, применяют чувствительные показывающие или записывающие милливольтметры и потенциометры. Чаще используют регистрирующий потенциометр типа ЭПП-03, позволяющий производить непрерывную запись хроматографической кривой.

Сорбенты (агенты разделения смеси) для хроматографических колонок многообразны по своей природе и подготовке к процессу. В качестве адсорбента используют окись алюминия, силикагель, крахмал, целлюлозу, активированный уголь, молекулярные сита.

Адсорбент для хроматографирования газов перед началом разделения необходимо путем нагревания или продувки газом-носителем освободить от адсорбированных на них веществ и активировать.

1.3. Расшифровка хроматограмм

Расшифровка и расчет хроматограмм (пиков отдельных компонентов) позволяют проводить качественный и количественный анализ сложных смесей и определять физико-химические свойства их компонентов.

Качественный анализ состоит в последовательном разделении анализируемой и эталонной смесей в одинаковых условиях. Например, один и тот же компонент в двух смесях появляется на выходе из колонки через одинаковый промежуток времени. Это называют равенством времени удержания пиков определенных компонентов обеих смесей.

Количественный анализ состоит в определении основных параметров хроматографических пиков: высоты пика h , ширины основания пика M , площади пика S , времени удержания (выхода пика на максимум значения) L (рис. 8.5).

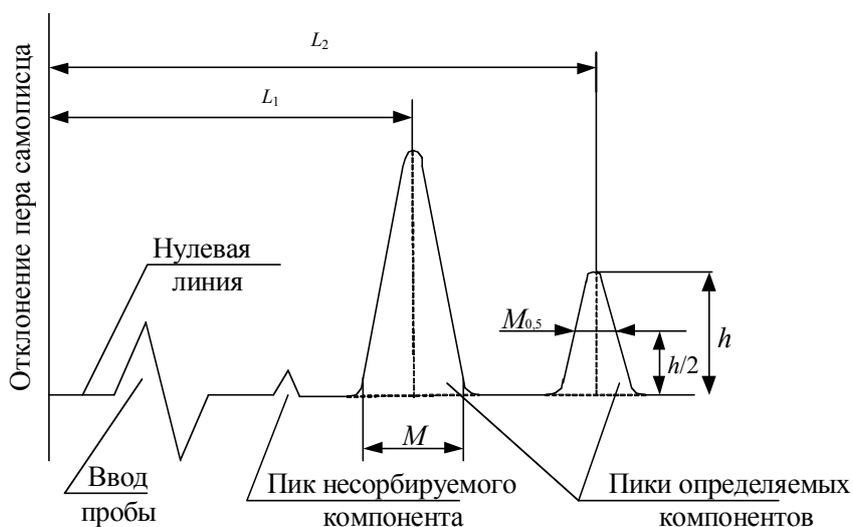


Рис. 8.5. Дифференциальная хроматограмма

1.4. Расчет содержания анализируемых компонентов

Расчет количества отдельных компонентов газовой смеси производят различными методами.

1. Метод абсолютной калибровки.

По результатам серии анализов образцов газовых проб с различным содержанием анализируемого компонента строят график зависимости параметров пика (площади S или высоты h) от содержания веществ в пробе (g_i , г).

Абсолютный коэффициент этого компонента:

$$K_{is} = g_i / S_i \text{ г/см}^2 \quad \text{или} \quad K_{ih} = g_i \cdot h_i \text{ г/см}$$

называют калибровочным коэффициентом.

Содержание компонента (в процентах) рассчитывают по формуле:

$$x_i = g_i \cdot 100 / \Theta_i = (K_{is} \cdot S_i / \Theta_i) \cdot 100$$

или

$$x_i = (K_{ih} \cdot h_i / \Theta_i) \cdot 100,$$

или в г/л:

$$x_i = g_i \cdot 1000 / V_i,$$

где Θ_i – масса хроматографической пробы, г;

V_i – объем хроматографической пробы, мл.

2. Метод внутреннего стандарта.

Анализируют смесь неизвестного количественного состава, в которую введено известное количество не содержащегося в ней вещества – внутреннего стандарта. Внутренний стандарт должен быть инертен по отношению к компонентам анализируемой смеси, стабильным при температуре опыта, физико-химические его свойства должны быть близки к свойствам большинства компонентов.

Содержание i -го компонента (в процентах) рассчитывают по формуле:

$$x_i = K_{is} \cdot S_i \cdot 100 \cdot r / (K_{cm} \cdot S_{cm}),$$

$$x_i = K_{ih} \cdot h_i \cdot 100 \cdot r / (K_{cm} \cdot h_{cm}),$$

где K_{cm}, S_{cm}, h_{cm} – калибровочные коэффициенты S и h пика стандарта;
 r – отношение массы внутреннего стандарта к массе анализируемого вещества.

3. Метод внутренней нормализации (нормировки).

Метод основан на том, что сумму площадей (высот) всех пиков на хроматограмме принимают за 100 %. Содержание этого компонента рассчитывают (в процентах) по формуле:

$$x_i = S_i \cdot 100 / \sum_{n=1}^{n=i} S_i \quad \text{или} \quad x_i = h_i \cdot 100 / \sum_{n=1}^{n=i} h_i$$

или с учетом калибровочных коэффициентов

$$x_i = K_{iS} \cdot S_i \cdot 100 / \sum_{n=1}^{n=i} K_{iS} \cdot S_i \quad \text{или} \quad x_i = K_{ih} \cdot h_i \cdot 100 / \sum_{n=1}^{n=i} K_{ih} \cdot h_i.$$

Метод внутренней нормировки применяют для определения компонентов анализируемой смеси только при условии регистрации на хроматограмме всех компонентов.

4. Калибровочные коэффициенты.

Для учета различия чувствительности детектора для каждого компонента находят калибровочные коэффициенты.

Калибровку проводят по хроматографированию бинарной смеси, составленной из i -го компонента и стандарта, калибровочный коэффициент которого принимают равным 1:

$$K_{ih} = h_{cm} \cdot C_i / h_i \cdot C_{cm} \quad \text{или} \quad K_{iS} = S_{cm} \cdot C_i / S_i \cdot C_{cm}.$$

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Устройство хроматографа

Лабораторный хроматограф типа ЛХМ-8Д предназначен для анализа газов и жидких многокомпонентных смесей органического и неорганического происхождения с температурой кипения до 350 °С.

В работе используется детектор по теплопроводности (катарометр). Чувствительные элементы изготовлены из вольфрамовой проволоки диаметром 20 микрон, свитой в двойную спираль; четыре элемента являются активными плечами измерительного моста. Изменение теплопроводности газа-носителя вызывает соответствующее изменение температуры, следовательно, и сопротивление нити. Чувствительность детектора повышается при увеличении тока, протекающего через мост. Предельно допустимым является ток 150 – 160 миллиампер (табл. 8.1). Двукратное увеличение тока приводит к увеличению чувствительности прибора в 5 – 8 раз. При ра-

боте с повышенными температурами в термостате колонок ток моста должен быть снижен, в противном случае существенно возрастут шумы «нулевой» линии.

В качестве газа-носителя используется азот или гелий, в отдельных случаях – воздух.

Таблица 8.1

Условия детектирования при различных газах-носителях

Температура детектора, °С	Ток детектора (миллиампер)		
	Газ-носитель		
	Гелий	Азот	Аргон
20	150 – 160	100 – 110	70 – 80
100	120 – 130	85 – 95	60 – 55
200	110 – 115	70 – 80	50 – 55
300	70 – 90	45 – 50	35 – 45

2.2. Методика проведения работы на лабораторном хроматографе

Последовательность операций:

1. Включить прибор в сеть. Включить тумблер «сеть» на блоке анализатора (загорается сигнальная лампочка), появляется характерный шум от работающего вентилятора.

2. Включить тумблер «сеть» на регистраторе КСП и тумблер «диаграмма».

3. Установить расход газа-носителя с использованием ротаметра или манометра редуктора баллона.

4. Установить на регистраторе КСП скорость протяжки диаграммной ленты «240».

5. Вывернуть ручку «ток детектора» до отказа против часовой стрелки, включить тумблер «ток детектора», а затем установить необходимый ток детектора (с учетом температуры термостата детектора – не более 100). Включать тумблер «ток детектора» без подачи газа-носителя в детектор нельзя во избежание выхода из строя детектора. Ручку переключателя «множитель» установить в положение 300. Ручками «установка нуля», «грубо», «точно» вывести перо регистратора на середину шкалы. При разогреве детектора по теплопроводности до тех пор, пока его температура не стабилизируется, возможен большой дрейф «нулевой» линии регистратора. По мере разогрева (1,5 ч) прибора переключатель «множитель» постепенно переводится в положение минимального значения, а ручками «установки нуля» перо регистратора постепенно выводится на нулевую

отметку. После выхода прибора на режим (наличие «нулевой» линии) можно приступить к проведению анализа.

6. Отбор пробы пирогаза (биогаза или другой газовой смеси) осуществляется или из газовой пипетки (аспиратора), или из магистрали газоотводящей трубки установки пиролиза (анаэробного сбраживания и пр.). Забор пробы газовой смеси делают при вытеснении им раствора поваренной соли из газовой пипетки или, например, подкисленной воды под гидрозатвором с помощью оттягивания газа через иглу шприца из шланга. Шток шприца должен плотно прилегать к поверхности цилиндрической части. Первую порцию отобранного газа выталкивают из шприца (под тягой), вторую – в определенном объеме (3 см^3) закалывают с помощью иглы шприцы через резиновую прокладку испарителя, затем пробу газа выдавливают штоком шприца и одновременно включают секундомер.

7. Контроль выхода отдельных пиков пирогаза (любой анализируемой газовой смеси) осуществляют по показаниям секундомера (мин, с). Продолжительность одного анализа – 30 – 40 мин.

2.2. Обработка результатов эксперимента

Сумму всех площадей пиков принимают за 100 % и рассчитывают содержание отдельных компонентов по отношению к 100 % по формуле:

$$C = \frac{P}{\sum P} \cdot 100 \%,$$

где P – площадь одного компонента;
 $\sum P$ – сумма площадей всех компонентов.

3. ЗАДАНИЕ

1. Осуществить ввод пробы газа (пирогаза, биогаза, бытового газа) в хроматограф. По прилагаемой контрольной хроматограмме идентифицировать состав газовой смеси.

2. По прилагаемой хроматограмме идентифицировать углеводородную часть (пирогаза, биогаза, бытового газа).

Измерить площади пиков углеводородных компонентов газа следующим образом: замеряют высоту пиков от базовой ("нулевой") линии до вершины, делят высоту пика пополам и на расстоянии, равном половине высоты (h), измеряют отрезок $M_{0,5}$. Площадь – произведение $M_{0,5} \cdot h$.

Полный состав газовой смеси можно определить, если перед хроматографическим разделением установить наличие в нем других (не углеводородных) компонентов: O_2 , CO_2 (прибор ГХП, ОРСА), а также SO_2 , H_2S , NO_x (фотоколориметр).

Полный анализ газа и расчет по хроматограмме его состава делают по заданию преподавателя.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Классификация хроматографических методов анализа.
2. Принципиальная схема хроматографа.
3. Принцип детектирования. Типы детекторов.
4. Чувствительность хроматографического метода анализа. Приемы увеличения чувствительности метода.
5. Преимущества и недостатки хроматографических методов анализа.
6. Принципы и методы расчета хроматограмм.
7. Применение хроматографических методов анализа в производстве (ОАО «Нафтан», завод «Полимир»).

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

1. При работе с прибором следует соблюдать следующие меры безопасности:
 - нельзя работать с незаземленным прибором;
 - нельзя выполнять ремонт блоков хроматографов без отключения от сети;
 - нельзя заменять колонки в термостате с работающим двигателем вентилятора;
 - нельзя откручивать вентиль баллона, содержащего газ-носитель, без установки на нем понижающего редуктора.
2. Строго соблюдать порядок выполнения анализов.
3. При работе с биогазом, пирогазом и другими небезопасными газовыми смесями отбор проб газа для анализа производить под тягой.

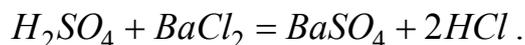
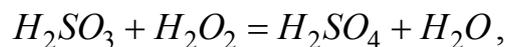
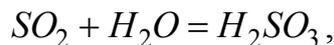
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ

Цель работы – ознакомление с фотоэлектроколориметрическим методом анализа сернистого ангидрида в составе различных газовых смесей (атмосферный воздух, дымовые газы и пр.)

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Метод основан на окислении сернистого газа в процессе его поглощения раствором хлората калия $KClO_3$ или перекисью водорода H_2O_2 до серной кислоты, которая образует с хлоридом бария (II) $BaCl_2$ нерастворимый сульфат бария $BaSO_4$. Интенсивность помутнения (белая окраска) пропорциональна концентрации сернистого газа и регистрируется на приборе фотоэлектроколориметре.



Чувствительность определения – 5 мкг в анализируемом объеме пробы.

Прибор обеспечивает определение концентрации окрашенных компонентов в растворе посредством оценки интенсивности светопоглощения.

Различно окрашенные растворы в различной степени поглощают падающий световой поток, что связано с различной длиной волны. Чем больше отличается длина волны падающего света от цвета раствора, тем лучше поглощаются эти лучи. Для подбора длины волны падающего света используют светофильтры (избирательное пропускание света).

При прохождении светового потока интенсивностью J_0 (начального светового потока) через стеклянный сосуд, заполненный окрашенным раствором, происходит его ослабление вследствие:

- отражения света ($J_{отр}$);
- рассеивания света взвешенными частицами в растворе (J_p);
- поглощения (абсорбции) частицами окрашенного вещества (J_a),

что можно представить в виде уравнения:

$$J_0 = J_{отр} + J_p + J_a + J, \quad (9.1)$$

где J – интенсивность выходящего из окрашенного раствора светового потока.

Поскольку $J_{\text{отр}}$, J_p принимаются постоянными (определение в одной стеклянной кювете и колориметрия только истинного раствора), то выражение (9.1) принимает вид:

$$J_0 = J_a + J.$$

Таким образом, интенсивность света поглощенного J_a и, следовательно, выходящего J зависит от концентрации окрашенного вещества в растворе.

В КФК измеряют интенсивность света выходящего J после прохождения через окрашенный раствор. Интенсивность света выходящего находится в экспоненциальной зависимости от толщины поглощающего слоя и концентрации вещества в растворе.

Уравнение экспоненты применительно к колориметрии имеет вид:

$$J = J_0 \cdot e^{-k \cdot a},$$

где J_0 – интенсивность падающего света;

k – коэффициент поглощения световой энергии, зависящий от природы вещества, температуры и длины волны падающего света;

a – толщина слоя светопропускания.

После преобразования ($\lg(J_0/J) = A$) получим выражение A (абсорбционность):

$$A = K \cdot a.$$

То есть абсорбционность прямо пропорциональна концентрации раствора и толщине слоя поглощающего свет вещества.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Устройство и принцип работы фотоэлектроколориметра (КФК-2)

КФК-2 является однолучевым прибором и предназначен для измерения коэффициентов пропускания (в диапазоне длин волн 315 – 980 нм) и абсорбционности растворов. Пределы измерения абсорбционности от 0 до 1,3, коэффициентов пропускания – от 100 до 5 %.

Оптическая схема КФК-2 приведена на рис. 9.1.

Колориметр включают в сеть за 15 минут до начала измерений (кюветное отделение открыто).

Кюветы установленного размера подготавливают к работе следующим образом: рабочие поверхности кювет протирают обезжиривающей смесью. После каждого определения на приборе кюветы промывают от рабочей смеси дистиллированной водой не менее трех раз и тщательно протирают фильтровальной бумагой.

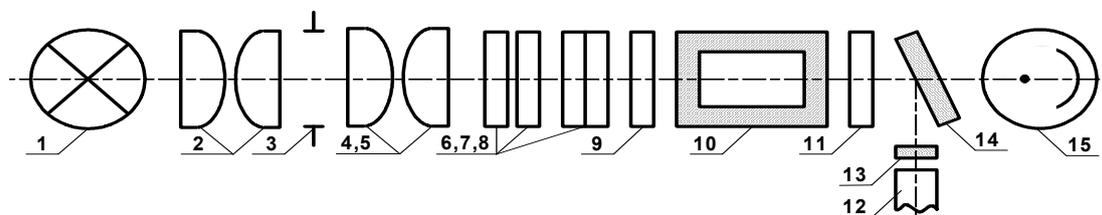


Рис. 9.1. Оптическая схема КФК-2:

- 1 – лампа накаливания; 2 – конденсоры; 3 – диафрагма; 4, 5 – объективы;
6, 7, 8 – светофильтры; 9, 11 – защитные стекла; 10 – кювета с раствором;
12 – фотодиод; 13 – светофильтр; 14 – делительная пластина; 15 – фотоэлемент

На приборе левой ручкой устанавливают заданную измерением длину волны (светофильтр), а верхней правой – минимальную чувствительность прибора. В кюветодержатель прибора вставляют кювету с «нулевой пробой», закрывают крышку кюветного отделения и ручками «чувствительность», «установка 100», «грубо» и «точно» устанавливают ноль по шкале абсорбционности (D – оптическая плотность). Поворотом ручки кюветодержателя (снизу) кювету с «нулевой пробой» заменяют на кювету с рабочим окрашенным раствором. Снимают отсчет по шкале микроамперметра в значениях абсорбционности. Измерения одной пробы проводят не менее трех раз, и окончательное значение измеренной абсорбционности определяют как среднее арифметическое из полученных значений.

2.2. Методика проведения работы

2.2.1. Построение калибровочного графика

Первоначально готовят серию стандартных растворов, содержащих SO_2 , в мерных колбах на 100 мл согласно табл. 9.1. Для этого в колбу вносят определенный объем рабочего стандартного раствора от 1 до 20 мл и доводят поглотительным раствором до метки «100 мл».

Из 100 мл колб отбирают в пробирки по 5 мл каждого стандартного раствора и проводят все операции согласно ходу анализа (см. п. 2.2.2). Одновременно проводят измерения оптической плотности «нулевой пробы». Для этого 5 мл поглотительного раствора анализируют аналогично пробам.

Оптическая плотность «нулевой пробы» должна быть не более 0,01. В противном случае следует проверить чистоту посуды, измерительных кювет и качество реактивов.

Таблица 9.1

**Растворы для приготовления шкалы стандартов
при определении оксида серы (IV)**

Раствор	Номер стандартного раствора							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Рабочий стандартный раствор (100 мкг/мл), мл	1	2	4	6	8	12	16	20
Поглотительный раствор, мл	До 100 мл в каждую колбу							
Соответствует содержанию SO_2 в 5 мл стандартного раствора, мкг	5	10	20	30	40	60	80	100

Последовательность колориметрирования образцов анализируемых проб должна соответствовать последовательности внесения реактивов до измерения оптической плотности.

Калибровочный график строят по средним значениям, вычисленным из результатов измерений 5 точек шкалы стандартов (табл. 9.1).

2.2.2. Анализ газовых смесей на содержание SO_2

Для определения содержания сернистого ангидрида исследуемый воздух (газообразную смесь) со скоростью 4 л/мин протягивают в течение 20 минут через поглотительный прибор Рыхтера, содержащий 6 мл поглотительного раствора.

После отбора проб газовой смеси уровень в поглотительном приборе доводят дистиллированной водой до 6 мл (по отметке уровня поглотительного раствора, поставленной до протягивания газовой смеси через прибор).

Для анализа из поглотительного прибора отбирают 5 мл раствора пробы в пробирку и добавляют к нему 1 мл составного реактива, содержащего $BaCl_2$. Смесь тщательно встряхивают. Через 15 мин, предварительно встряхнув образец пробы, определяют его оптическую плотность в кюветах толщиной 10 мм при длине волны 400 нм (светофильтр № 3, ФЭК-56) относительно поглотительного раствора H_2O_2 , которым заполняют контрольную кювету.

Количество SO_2 в пробах находится с помощью калибровочного графика по разности результатов измерений оптической плотности раствора анализируемой пробы и «нулевой пробы».

2.3. Обработка результатов эксперимента

Обработка результатов измерений ведется МНК с использованием ПЭВМ и представляется в графическом виде (рис. 9.2) с указанием ошибки в определении ($\bar{x} \pm \sigma$) в пределах 5 – 100 мкг SO_2 в 5 мл раствора.

По полученным данным строится график зависимости оптической плотности D от концентрации C (SO_2 в 5 мл раствора). На графике приводят данные по условиям анализа (номер светофильтра, толщина кюветы, чувствительность и дату выполнения калибровочного графика).

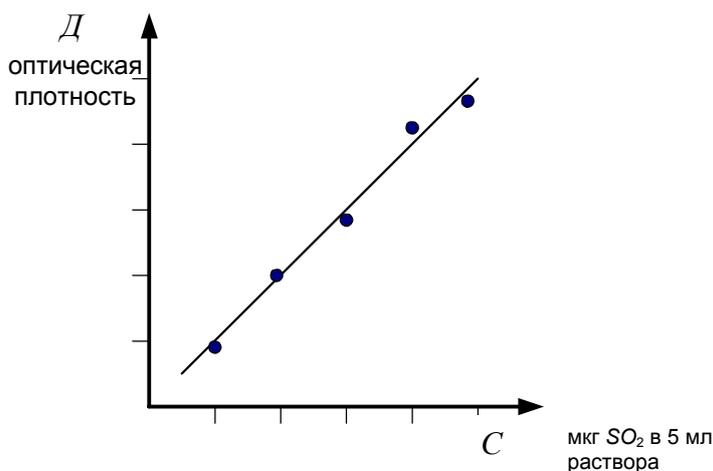


Рис. 9.2. Калибровочный график $D = f(C)$

Расчет концентрации SO_2 в анализируемой газовой смеси (C , мг/м³) осуществляют по формуле:

$$C = \frac{v \cdot M}{y \cdot K \cdot a},$$

где M – количество SO_2 в 5 мл пробы, взятой на анализ из поглотительного прибора Рыхтера, мкг;

$v = 6$ – общий объем пробы в поглотительном приборе, мл;

y – объем протянутого через поглотительный прибор образца анализируемой газовой смеси, л;

$K = \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{P_{раб}}{P_{н.у.}}$ – коэффициент пересчета для приведения объема

газовой смеси к нормальным условиям;

$a = 5$ – объем пробы, взятой на анализ, мл.

3. ЗАДАНИЕ

1. Построить калибровочный график.
2. Определить содержание SO_2 в составе газовой смеси (по заданию преподавателя).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Принцип определения сернистого ангидрида в газообразных выбросах.
2. Устройство и принцип работы фотоэлектроколориметра.
3. Теоретические основы колориметрии.
4. Принцип построения калибровочного графика. Точность определения анализируемого компонента.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

1. Перед работой ознакомиться с устройством и принципом работы фотоэлектроколориметра (КФК).
2. Поглощение SO_2 в склянке Рыхтера осуществлять при включенной тяге.
3. По окончании работы вымыть руки с мылом.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЛАЖНОСТИ И АБСОЛЮТНО СУХОЙ МАССЫ ОБЪЕКТА

Цель работы – ознакомление с методом определения содержания влаги и сухого вещества в анализируемых пробах.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Объектом анализа может быть любая масса твердого, полужидкого и жидкого вещества, содержащая какую-либо долю абсолютно сухой массы, а также влагу (в свободном или связанном виде). Поскольку атмосферные осадки, почва, твердые и жидкие производственные отходы являются, как правило, многокомпонентными системами, содержащими различное количество влаги, представляется необходимым осуществлять пересчет анализируемых компонентов в их составе на постоянную величину, которой является абсолютно сухая масса.

Сущность анализа заключается в том, что объект (образец) отбирается на анализ, сушится при 105 °С (до постоянной массы) и опять взвешивается. Разница между массой образца до высушивания и после, отнесенная к исходной массе, дает представление о содержании влаги в объекте.

В качестве объектов анализа используются образцы органосодержащих отходов (биомасса избыточного активного ила сооружений биологической очистки сточных вод, сырой осадок из первичных отстойников сооружений механической очистки промышленных сточных вод, смесь растительных отходов и прочие образцы (по заданию преподавателя)), маточные растворы (производственные отходы), различные суспензии, образцы почвы и пр.

При проведении исследований используется определенная посуда и оборудование: сушильный шкаф с терморегулятором, фарфоровые тигли, чашки Петри, ложечка для отбора проб навески массы, аналитические весы, эксикатор, тигельные щипцы.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Подготовка используемой посуды и определение ее массы

Фарфоровые тигли моют горячей водой с содой, обсушивают, после чего нумеруют. Каждый подготовленный тигель (бюкс, фарфоровая чашка и пр.) взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого зна-

ка после запятой. Полученную величину записывают в табл. 10.1 как исходную массу тигля после первого взвешивания. Затем тигли ставят в сушильный шкаф (105 ± 2 °С) на 3 – 4 часа, после чего охлаждают в эксикаторе (не более четырех тиглей в одном эксикаторе) в течение 30 мин. Высушивание проводят до тех пор, пока разница между весом предыдущим и последующим не составит две единицы в четвертом знаке после запятой.

После установления абсолютно сухой массы тиглей их хранят на открытых лабораторных полках, шкафах.

2.2. Определение содержания абсолютно сухой массы вещества

Навеска пробы отбирается таким образом, чтобы она, во-первых, могла быть быстро высушена, а во-вторых, чтобы ее масса была сопоставима с массой тигля, в котором осуществляют взвешивание (не менее 10 % от АСВ тигля). Навеску пробы анализируемого вещества взвешивают в тигле и записывают исходную массу тигля с навеской в табл. 2. Отобранная проба сушится в сушильном шкафу (105 ± 2 °С) в течение 3 – 4 ч с последующим взвешиванием тигля с пробой.

При взвешивании используют общепринятую методику работы на аналитических весах.

Если в один день не удалось довести массу тигля (с навеской и без нее) до постоянной массы, тигли переносят в эксикатор до последующего взвешивания после сушки. Сушку заканчивают тогда, когда разница в массе в предыдущем и последующем взвешивании составит \pm две единицы в четвертом знаке после запятой.

2.3. Обработка результатов эксперимента

Данные по изменяющемуся весу тиглей в процессе сушки и прокаливании оформляют в виде табл. 10.1, 10.2.

Таблица 10.1

Определение массы тигля

№ тигля	Исходная масса тигля, г	Масса после сушки, г				Абсолютно сухая масса тигля, г
		1 взвешивание	2 взвешивание	3 взвешивание	4 взвешивание	
1						
2						
3						
4						

Определение массы навески

№ тигля	Абсолютно сухая масса тигля, г	Исходная масса тигля + отобранная навеска, г	Масса сырой навески (a), г	Абсолютно сухая масса (тигель + навеска), г			Абсолютно сухая масса навески (ϵ), г
				1 взвешивание	2 взвешивание	3 взвешивание	
1							
2							
3							
4							
5							

Расчет абсолютно сухой массы навески осуществляют по разнице в массе тигля с навеской (3 – 4 взвешивания) и абсолютно сухой массы тигля (табл. 10.2). Расчеты проводятся с минимальной массой высушенного объекта.

Расчет влажности W навески (массы) анализируемого вещества осуществляется по формуле:

$$W = \frac{a - \epsilon}{a} \cdot 100 \text{ (\% масс.)},$$

где a – масса сырой навески, г;

ϵ – масса абсолютно сухой навески, г.

Навеску анализируемого вещества берут как минимум в двух повторностях. Результат определяют как среднее арифметическое значение повторностей.

Расчет содержания абсолютно сухого вещества (АСВ) осуществляется по формуле:

$$ACB = 100 - W \text{ (\% масс.)}.$$

Если необходимо определить содержание абсолютно сухой массы вещества в суспензии, то расчет ведут с учетом объема суспензии, взятой на высушивание. Например, объем взятой на анализ навески суспензии – 20 мл. Тогда найденная абсолютно сухая масса навески относится к 20 мл, а в 1000 мл (1,0 л) содержание сухого вещества будет в 50 раз больше ($g_{ACB/л}$).

3. ЗАДАНИЕ

Объект для определения влажности и АСВ задается преподавателем.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Условия проведения анализа.
2. Какой должна быть масса отбираемого образца для сушки?
3. В каком случае прекращают сушку и взвешивание анализируемого образца?
4. Как рассчитать содержание влаги и *АСВ* в анализируемых образцах с различной влажностью?
5. Что включает процесс подготовки посуды для анализа?

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

1. Работа на аналитических весах:
 - перед работой следует ознакомиться с устройством весов;
 - при необходимости установить нулевую точку;
 - взвешиваемый предмет следует брать пинцетом, щипцами или захватывать полоской чистой бумаги и помещать на середину чашки весов;
 - взвешиваемый объект должен иметь температуру окружающей среды, для чего его следует выдержать в эксикаторе в течение 20 – 30 минут;
 - изменять массу объекта необходимо вне весов;
 - взвешивание производить при закрытых шторках весов;
 - не допускать снятия взвешиваемого объекта с чашки при ее свободном колебании;
2. Работа с электрическим сушильным шкафом:
 - перед включением проверить наличие заземления;
 - выдерживать в сушильном шкафу любой объект следует в фарфоровой посуде;
 - вынимать высушенный объект следует специальными щипцами;
 - после выполнения работ шкаф отключить от электрической сети.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ОБЪЕКТЕ

Цель работы – ознакомление с методом определения содержания органических и неорганических соединений в анализируемых пробах.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Объекты окружающей среды (почва, сточные воды, атмосферные осадки, отходы и пр.), помимо влаги (свободной и связанной), содержат органические и неорганические (зольные) соединения. Для определения образцов по вышеуказанным показателям производят озоление (сжигание) предварительно высушенной пробы. По разнице масс сухой и прокаленной пробы определяют долю органического (беззольного) вещества в пробе.

В качестве объектов анализа используются образцы, рассмотренные в лабораторной работе № 10.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Методика проведения работы

Тигли моют, просушивают, нумеруют и доводят до постоянной массы (аналогично лабораторной работе № 10). Прокаливание тиглей осуществляют в муфельной печи в течение 2 – 3 часов при 700 °С с последующим охлаждением в эксикаторе и взвешиванием (2 – 3 раза). Взвешивание ведут с точностью до четвертого знака после запятой.

Навеску объекта, предварительно высушенную, прокаливают в тигле при 750 – 1000 °С до постоянной массы. Для каждого образца исследуемой пробы используется не менее 2-х тиглей. Результат определения получают как среднее арифметическое значение параллельных определений.

В процессе прокаливания навески при высоких температурах происходит разложение (окисление) органических компонентов анализируемого объекта. Оставшаяся часть навески представляет собой смесь неорганических соединений, в основном оксидов металлов. Завершение выжигания органики фиксируется по изменению цвета навески. Она светлеет по мере выжига и внешне напоминает речной песок. Наличие черных углистых примесей говорит о неполном сжигании органического вещества.

2.2. Обработка результатов эксперимента

Значения масс тигля вносят в табл. 11.1.

Таблица 11.1

Определение массы прокаленного тигля

№ тигля	Исходная масса тигля, г	Масса после прокаливания, г				Абсолютно сухая масса тигля, г
		1 взвешивание	2 взвешивание	3 взвешивание	4 взвешивание	
1						
2						
3						
4						
5						

Данные по исходной массе сухого тигля, массе тигля с сухой навеской и массе тигля с прокаленным остатком вносят в табл. 11.2.

Таблица 11.2

Определение абсолютно сухой массы золы

№ тигля	Абсолютно сухая масса тигля, г	Исходная масса тигля с сухой навеской, г	Исходная масса сухой навески, г (<i>a</i>)	Абсолютно сухая масса тигля с золой, г			Абсолютно сухая масса золы, г (<i>в</i>)
				1 взвешивание	2 взвешивание	3 взвешивание	

Абсолютно сухую массу золы определяют по разнице массы тигля с сухой навеской до и после прокаливания.

Расчет содержания органического вещества *Org* осуществляют по формуле:

$$Org = \frac{a - в}{a} \cdot 100 \text{ (\% масс. от ACB)},$$

где *a* – абсолютно сухая масса навески, г;

в – абсолютно сухая масса золы, г.

Тогда содержание неорганического вещества *H* составит:

$$H = 100 - Org \text{ (\% масс. от ACB)}.$$

3. ЗАДАНИЕ

Объект для анализа задается преподавателем.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Условия проведения анализа.
2. Какой показатель говорит о том, что образец пробы имеет постоянную массу?
3. Можно ли определить содержание органического вещества в образце пробы, если неизвестна его влажность? Приведите аргументы.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

1. Работа на аналитических весах:

- перед работой следует ознакомиться с устройством весов;
- при необходимости установить нулевую точку;
- взвешиваемый предмет следует брать пинцетом, щипцами или чистой бумагой и помещать на середину чашки весов;
- взвешиваемый объект должен иметь температуру окружающей среды, для чего следует выдержать его в эксикаторе в течение 20 – 30 минут;
- изменять массу объекта необходимо вне весов;
- взвешивание производить при закрытых шторках весов;
- не допускать снятия взвешиваемого объекта при свободном колебании чашки.

2. Работа с муфельной печью:

- перед включением проверить наличие заземления;
- выдерживать в муфельной печи любой объект следует в фарфоровой посуде;
- вынимать прокаленный объект следует специальными щипцами;
- после выполнения работ печь отключить от электрической сети.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12

СИНТЕЗ ПЛАСТИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ ДЛЯ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ЦЕХА СУЛЬФАТА АММОНИЯ ОАО «ПОЛИМИР»

Цель работы – изучение технологии синтеза и свойств пластификатора на основе отходов производства минерального удобрения сульфата аммония ОАО «Полимир», расчет материального баланса и основных технологических показателей данного процесса.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Настоящая работа посвящена рассмотрению одного из технических решений по полезному использованию (рекуперации) сточных вод производства синтетических волокон.

При получении мономеров акрилового ряда (акриловые эфиры, НАК, и др.) образуются сульфатсодержащие (кислые) сточные воды, включающие сульфат и бисульфат аммония, остатки серной кислоты и водорастворимую сульфированную органику. В настоящее время большая часть этих сточных вод сжигается (при значительных затратах топлива), образуя вредные окислы (оксиды серы, азота, углерода и пр.). Некоторая часть стоков частично перерабатывается в минеральное удобрение – сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$. Процесс производства сульфата аммония включает нейтрализацию кислых стоков аммиаком с последующей вакуум-кристаллизацией и выделением кристаллов соли сульфата аммония (центрифугированием), которая после сушки превращается в товарный продукт – минеральное удобрение сульфат аммония (рис. 12.1).

С целью снижения потерь сульфата аммония фугат после отделения кристаллов соли (отработанный маточный раствор) возвращают на стадию нейтрализации кислых отходов. Многократная рециркуляция маточного раствора приводит к накоплению (концентрированию) в нем органических веществ, которые в незначительном количестве присутствуют в исходных жидких отходах производства мономеров акрилового ряда. Высокие концентрации органики ухудшают качество целевого продукта – сульфата аммония, поэтому периодически часть или весь маточный раствор выводят из производства и направляют на сжигание.

1.1. Теоретические основы технологии рекуперации сульфатсодержащих сточных вод

В Полоцком государственном университете на кафедре химической техники разработана технология утилизации маточного раствора, отводимого в настоящее время на сжигание. На рис. 12.1 приведена схема производства минерального удобрения сульфата аммония на отходах производства мономеров акрилатного ряда.

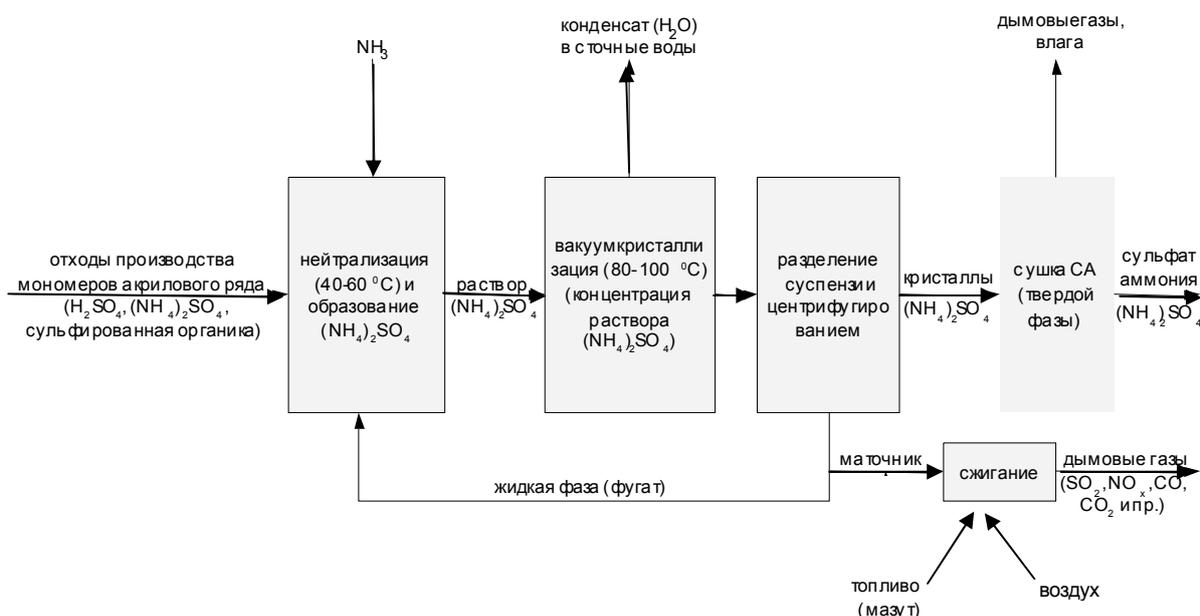


Рис. 12.1. Схема производства минерального удобрения сульфата аммония на отходах производства мономеров акрилатного ряда ОАО «Нафтан» завод «Полимир»

Было установлено, что указанный отход после определенной подготовки может служить сырьем для получения пластифицирующей добавки в бетонные изделия. Пластифицирующие добавки (пластификаторы) широко используются в строительной технике, поскольку позволяют производить бетон с улучшенными характеристиками (пластическими, прочностными) при экономии стройматериалов.

Технология производства пластификатора на отходах цеха сульфата аммония (СА) включает следующие стадии (рис. 12.2):

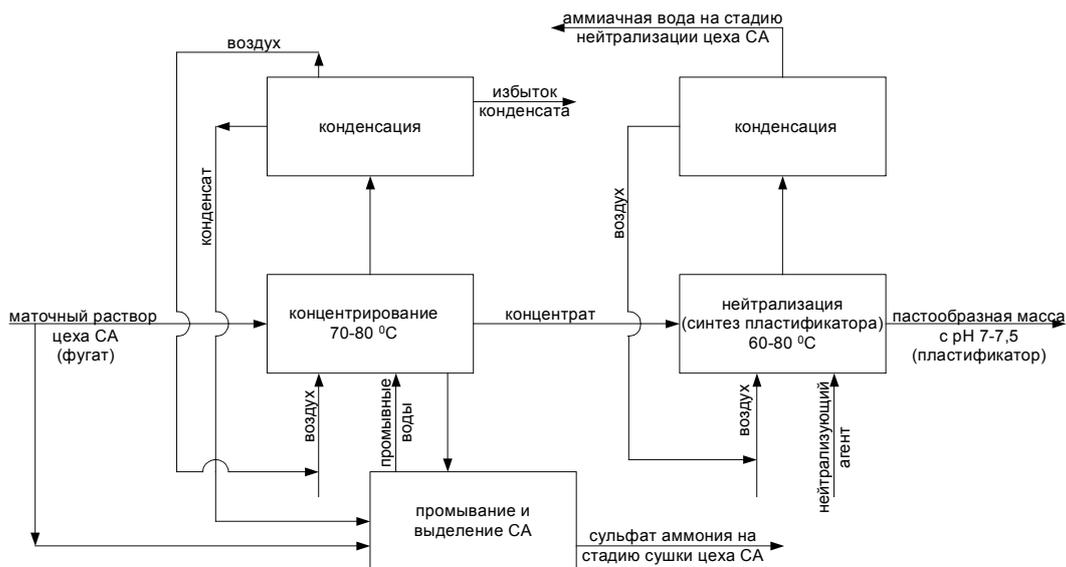


Рис. 12.2. Схема синтеза пластификатора на отходах (маточник) цеха производства минерального удобрения сульфата аммония

Сырьем для производства пластификатора служит маточный раствор (фугат), примерный состав которого приведен в табл. 12.1 и щелочной реагент – цемент или известь CaO . Состав портландцемента приведен в табл. 12.2.

Таблица 12.1

Состав фугата цеха СА завода «Полимир»

Количество отходов	Содержание (СА)		Содержание сульфированной органики	
	$(NH_4)_2SO_4$			
т/сут	% масс.	т/сут	% масс.	т/сут
19,56	10 – 20	1,96 – 3,91	5 – 15	0,98 – 2,93

Таблица 12.2

Состав портландцемента (ПЦ)

Компонент	Химическая формула	% масс.
Алит	$3CaO \cdot SO_2$	45 – 65
Белит	$2CaO \cdot SO_2$	10 – 25
Трехкальцевый алюмоферрит	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$	1 – 15
Гипс	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	до 5

Известно, что именно сульфированные органические соединения обладают свойствами поверхностно-активных веществ (ПАВ).

Синтез пластификатора можно назвать стадией щелочной нейтрализации отходов цеха по производству сульфата аммония. Процесс осуществляют при 60 – 80 °С с одновременной продувкой смеси воздухом с объемной скоростью 500 – 1000 м³/м³·час в течение 3 – 5 ч до полного удаления аммиака и установления постоянной величины рН смеси 7 – 7,5 ед. рН. Удаляемые воздухом пары воды конденсируются, при этом в воде растворяется и основное количество удаляемого аммиака. Образующийся водный раствор аммиака (20 – 25 %) может использоваться на технологические нужды. Воздух после конденсации влаги и удаления аммиака нагревают и возвращают в аппарат синтеза на обработку маточника.

Целевым продуктом данного процесса является пластификатор – однородная пастообразная масса с легким специфическим запахом следующего состава (% масс.): вода – не более 40, содержание активного вещества (водорастворимая органика) в пересчете на сухой продукт – не менее 7.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Описание лабораторной установки для производства пластификатора

Лабораторная установка синтеза пластификатора (рис. 12.3) состоит из основного аппарата (реактор) 1 и вспомогательного оборудования 2 – 11 (водяная баня, рН-метр, система подачи воздуха (по технологической схеме), электронагреватель). Реактор работает в периодическом режиме: загрузка сырья (маточник либо его концентрат и нейтрализующий агент – известь или цемент); далее перемешивание смеси (воздухом) при нагреве в течение определенного промежутка времени (около 1,0 – 1,5 ч); охлаждение и выгрузка пастообразного продукта – пластификатора.

Реактор 1 для лучшего перемешивания реагентов выполнен в виде усеченного конуса ($H = 190$ мм, $D_1 = 85$ мм, $D_2 = 33$ мм). Воздух в реактор подается из баллона 2 через барботер 3, выполненный в виде Г-образной трубки с внутренним диаметром 3 мм и тремя отверстиями $d = 0,8$ мм на конце. Расход воздуха контролируется расходомером 4 и устанавливается таким образом, чтобы не было уноса смеси из реактора ($Q = 1 – 3$ л/мин). Для контроля значений рН реакционной массы в крышку аппарата 5 помещаются измерительные электроды 6 рН-метра 7 (ЭВ-74). Для увеличения скорости десорбции аммиака из массы реакционная масса нагревается на водяной бане 8 до температуры 60 – 80 °С при помощи электроплитки 9. Контроль за температурой осуществляется по показаниям термометра 10,

закрепленного в крышке реактора. Воздух, насыщенный аммиаком, удаляется из реактора через штуцер 11.

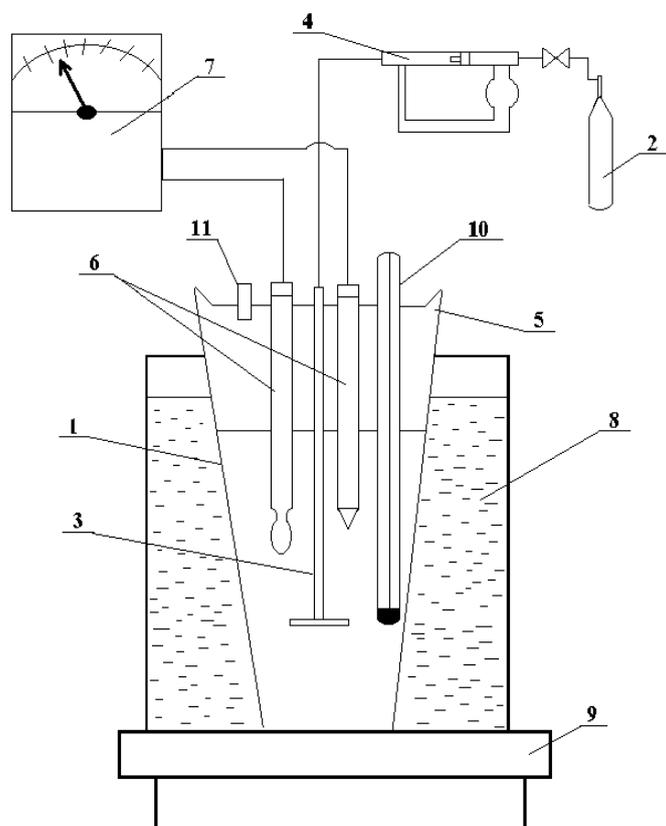


Рис. 12.3. Схема экспериментальной установки нейтрализации (синтеза пластификатора):

- 1 – реактор; 2 – баллон с сжатым воздухом; 3 – барботер; 4 – расходомер (реометр);
 5 – крышка реактора; 6 – измерительные электроды рН-метра; 7 – рН-метр;
 8 – водяная баня; 9 – электроплитка; 10 – термометр; 11 – штуцер

2.2. Методика проведения работы

2.2.1. Определение состава жидкого отхода

Жидкие отходы цеха СА (маточник) либо его концентрат помещают в стаканчик, где с помощью ареометра измеряют плотность суспензии (в трех повторностях на одном образце). Результат анализа – среднее арифметическое трех измерений. Затем определяют в этих же отходах показатель преломления n_D^{20} (рефрактометрия). Измерения проводят при температуре отходов 18 – 20 °С в пяти повторностях. Полученные данные используют для расчета концентрации содержания в отходах водорастворимой органики $C_{орг}$ и сульфата аммония $C_{СА}$.

2.2.2. Синтез пластификатора

Взвесить реактор с крышкой и барботером, поместить в реактор 200 г отходов (маточник или его концентрат) и поставить на водяную баню. После достижения в реакторе температуры синтеза (60 – 80 °С) подается воздух (через реометр и барботер) с расходом 2 – 3 л/мин. После этого взвесить необходимое количество щелочного агента (цемент, известь). Его масса определяется из соотношения для цемента:

$$M_{ц} = \frac{M_{отх}}{100} \cdot (1,452 \cdot C_{СА} + 0,878 \cdot C_{орг})$$

или для извести:

$$M_{и} = \frac{M_{отх}}{100} \cdot (0,88 \cdot C_{СА} + 0,54 \cdot C_{орг}),$$

где $M_{ц}$, $M_{и}$, $M_{отх}$ – масса цемента, извести и отходов соответственно, г;
 $C_{СА}$, $C_{орг}$ – содержание в маточнике сульфата аммония и органического вещества, % масс.

Коэффициенты, стоящие перед $C_{СА}$ и $C_{орг}$, используются для расчета расходных коэффициентов.

По окончании синтеза (отсутствие в парах аммиака) проводят анализ состава полученного пластификатора, а также определяют массу целевого продукта, которую рассчитывают как разницу в массе реактора с барботером с полученным пластификатором и без него.

Результаты вносят в таблицу материального баланса (табл. 12.3).

Таблица 12.3

Материальный баланс синтеза пластификатора на жидких отходах цеха СА завода «Полимир» ОАО «Нафтан»

Взято			Получено		
компонент	масса, г	% масс.	компонент	масса, г	% масс.
1. Концентрат маточника (СА):			1. Пластификатор:		
– $C_{СА}$			– твердая фаза		
– $C_{оп}$			– водорастворимые вещества		
– H_2O			– вода		
2. Щелочной агент			2. Газовая смесь:		
3. Воздух:			– аммиак (NH_3)		
– O_2			– N_2		
– N_2			– O_2		
– H_2O			– H_2O (конденсат)		
ВСЕГО:			ВСЕГО:		

2.2.3. Определение состава пластификатора

По составу пластифицирующая добавка, получаемая из отходов цеха по производству сульфата аммония, условно может быть разделена на водорастворимую и твердую часть (фазы).

Содержание водорастворимых веществ в пластификаторе определяют следующим образом. Навеску пластификатора (~10 г) смешивают в стакане с 250 мл дистиллированной воды. После перемешивания в течение 60 мин полученную суспензию переносят на фильтр, где осадок суспензии промывают три раза 100 мл дистиллированной воды. Полученный фильтрат помещают в фарфоровую чашку на электроплитку для удаления 70 – 80 % массы воды. Дальнейшее обезвоживание проводят в сушильном шкафу при температуре 80 – 90 °С до постоянной массы (второй знак после запятой).

Для нахождения доли твердой фазы сначала определяют влажность пластификатора по стандартной методике, для чего 5 г пластификатора взвешивают с погрешностью 0,01 г в чистом, доведенном до постоянной массы бюксе (тигле). Затем навеску сушат до постоянной массы при температуре 80 – 90 °С в сушильном шкафу.

2.2.4. Определение качества пластифицирующей добавки

Качество пластификатора определяют по его воздействию на цементную или бетонную смесь, которая при этом изменяет свои свойства, в том числе пластические (подвижность). Подвижность – это диаметр расплыва миниконуса при введении пластификатора в количестве 1 % масс. в цементную пасту.

Сущность методики заключается в следующем: в 100 г цемента вводят воду (~40 мл) с растворенным в ней пластификатором, количество которого рассчитывают по формуле:

$$m_{\partial} = \frac{m_{ц}}{C_{ер}},$$

где m_{∂} – масса добавки, г;

$m_{ц}$ – масса цемента, г;

$C_{ер}$ – концентрация водорастворимых органических веществ в добавке (активного вещества), дол. ед.

Продолжительность перемешивания цемента с водой и добавкой ~90 с. Образовавшееся цементное тесто переносят в миниконус, установленный на специальной расчерченной стеклянной доске, предварительно смоченной и протертой влажной тканью. После переноса цементного теста в миниконус его уплотняют путем штыкования стеклянной палочкой. Из-

лишки цементного теста тщательно убирают с конуса и стекла, после чего конус плавно поднимают вертикально вверх и определяют диаметр расплыва в четырех направлениях (на специальной расчерченной стеклянной доске). За результат принимают среднее значение. Измерение подвижности проводят два раза.

О качестве пластификатора судят по выраженному в процентах увеличению подвижности цементного теста в сравнении с бездобавочным образцом.

2.3. Обработка экспериментальных данных

Расчет содержания в отходах водорастворимой органики $C_{орг}$ и сульфата аммония $C_{СА}$ ведут по следующим формулам:

$$\begin{cases} C_{СА} = 370,8\rho - 734,4n + 610 \\ C_{орг} = 897,6n - 242,2\rho - 956,3 \end{cases}$$

где $C_{СА}$, $C_{орг}$ – рассчитываемая концентрация в отходах сульфата аммония и органики соответственно, % масс.;

ρ – плотность отходов, г/см³;

n – показатель преломления отходов.

Содержание водорастворимых веществ $C_{вр}$ в синтезированной пластифицирующей добавке рассчитывают по формуле:

$$C_{вр} = \frac{M_{вр}}{M_0} \cdot 100 \%,$$

где $M_{вр}$ – масса водорастворимых веществ после сушки в сушильном шкафу, г;

M_0 – масса навески добавки, г.

Абсолютно сухое вещество (АСВ) в составе пластификатора рассчитывают по формуле:

$$АСВ = \frac{M_2 - M_0^*}{M_1 - M_0^*} \cdot 100 \%,$$

а влагу (W) как

$$W = 100 - АСВ,$$

где M_0^* – масса пустого сухого бюкса (тигля), г;

M_1 – масса бюкса с исходной навеской добавки, г;

M_2 – масса бюкса с сухим остатком, г;

W – влажность, % масс.;

ACB – содержание абсолютно сухого вещества, % масс.

Содержание твердой фазы в пластифицирующей добавке рассчитывают по формуле:

$$C_{тв} = 100 - W - C_{вр} .$$

В последующем рассчитывается процент потерь для лабораторной установки.

3. ЗАДАНИЕ

1. Определить состав кислых отходов (маточника цеха сульфата аммония).
2. Провести синтез пластификатора.
3. Рассчитать материальный баланс процесса и основные технологические показатели (конверсия, выход целевого продукта, расходные коэффициенты).

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Место образования и состав маточного раствора.
2. Что такое пластификатор и где он используется?
3. Принцип выбора нейтрализующего агента для маточного раствора.
4. Уравнение химической реакции стадии нейтрализации. Где оно используется при расчетах материального баланса?

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

1. Синтез пластификатора проводится только в вытяжном шкафу.
2. Перед работой ознакомиться с устройством лабораторной установки и ее функционированием.
3. Работая под тягой, соблюдать меры предосторожности.
4. При попадании маточного раствора на кожу смыть его холодной водой.
5. Взвешивание реактора с пластификатором производить только после его остывания.
6. После завершения работ вымыть руки с мылом.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13

ПИРОЛИЗ ОРГАНОСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ С ПОЛУЧЕНИЕМ КАЛОРИЙНОГО ТОПЛИВНОГО ГАЗА

Цель работы – ознакомление с технологией термической переработки отходов в топливный газ, исследование общих и кинетических закономерностей процесса, расчет материального баланса, анализ основных технологических показателей процесса и состава пирогаза.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

В общем смысле пиролиз – превращение органических соединений с одновременной деструкцией их под действием высокой температуры. Пиролиз является более широким понятием, чем, например, термическая деструкция или полукоксование, т.к. последние термины определяют первичную обработку органического субстрата. В результате такой обработки образуются первичные продукты: твердый остаток (полукокс) и летучие продукты, которые состоят из дегтя первичного, первичного газа и водного конденсата. Вторичными являются продукты дальнейшего пирогенетического разложения первичных продуктов.

Ресурсосбережение при синтезе и переработке различных органосодержащих материалов подразумевает как создание принципиально новых технологий с меньшими расходными коэффициентами по сырью, так и утилизацию отходов производств.

Интерес к органосодержащим отходам обусловлен тем, что они представляют собой огромный и практически неисчерпаемый резерв энергии, топлива, химического сырья. Вид отхода, его состав, количество и возможности производства определяют методы и направления их переработки.

На 2000-е годы проблема переработки органосодержащих отходов решена лишь частично (в основном для сельскохозяйственных отходов и отходов животноводства). Но огромное количество указанных отходов квалифицированно не используются, а лишь частично сжигаются или захораниваются на полигонах (токсичные отходы). В частности, крупнотоннажные отходы очистных сооружений промышленных предприятий в основном складываются на иловых картах, отторгая значительные угодья и загрязняя окружающую среду.

В период энергетических кризисов усиливается интерес к методам переработки отходов, которые давали бы возможность получать материа-

лы, альтернативные природным объектам – нефти, газу и пр. К таким методам относится пиролиз органосодержащих отходов.

1.1. Характеристика органосодержащих отходов

Очевидным является многообразие органосодержащих отходов. Условно их классификация строится по месту образования: отходы деревопереработки (опилки, стружки), отходы гидролизного производства (лигнин), отходы пищевой и перерабатывающей промышленности, отходы нефтепереработки и нефтехимии и пр. Общим для них является наличие в составе абсолютно сухого вещества органических соединений различного состава, который определяется происхождением отходов.

1.2. Пиролиз

Независимо от вида отхода и режима пиролиза процесс осуществляется при нагревании объекта без доступа воздуха. В зависимости от состава отхода могут быть получены следующие конечные продукты процесса: газообразная фаза, плотный остаток (кокс) и жидкая фаза.

Газообразные продукты (пирогаз) состоят из CH_4 , CO_2 , CO , H_2 и углеводородов $C_2 - C_5$, влаги. Соотношения указанных компонентов изменяются в зависимости от состава пиролизуемого сырья, температурного режима и продолжительности процесса.

Плотный остаток состоит из «тяжелой органики» (непиролизуемой в данных условиях) и неорганического компонента, состоящего из соединений оксидов кремния, кальция, калия, железа и пр. Соотношение «тяжелой органики» и неорганики в плотном остатке варьируется в зависимости от объекта пиролиза и его режима.

Жидкие продукты пиролиза включают воду, смолистые соединения и отдельные органические соединения. Количество жидких продуктов зависит от влажности пиролизуемого объекта. Если объект практически сухой ($W = 10\%$), то при навеске пиролизуемого объекта около 1 г количество выделившейся влаги будет 0,1 г, т.е. весьма незначительно.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Описание и работа установки

Схема установки пиролиза представлена на рис. 13.1.

Муфельная печь 1 разогревается до определенной температуры, после чего в нее вводят реактор с навеской пробы. Выделяющийся пирогаз из реактора 2 по магистрали 19 при открытых зажимах 11, 13 и закрытом 12 поступает в газовую пипетку 3, заполненную насыщенным раствором поваренной соли, который вытесняется пирогазом в мерный цилиндр 4. По объему рассола судят об объеме выделившегося пирогаза и скорости газовой выделению. Пиролиз считают законченным, когда прекращается газовой выделение.

Отбор пробы газа для определения окислов азота осуществляют в газовую пипетку 10 (150 – 170 мл). Для пропускания определенного объема пирогаза через поглотительный раствор в приборе Рыхтера 9 (анализ на SO_4) пирогаз из пипетки 3 вытесняют солевым раствором, поступающим из бутылки 21. Анализ пирогаза на содержание углеводородов, оксидов углерода, водорода, азота осуществляют при заборе пирогаза из газовой пипетки 3.

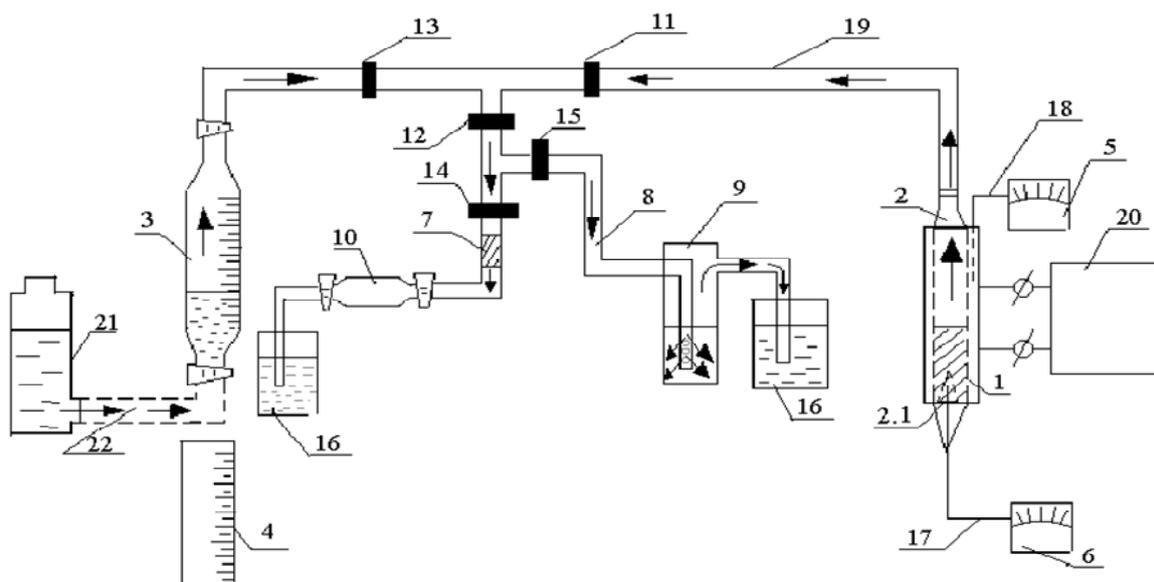


Рис. 13.1. Лабораторная установка пиролиза:

- 1 – муфельная печь; 2 – реактор пиролиза; 3 – стеклянная газовая пипетка; 4 – мерный цилиндр; 5, 6 – милливольтметры, соединенные с термопарами 17, 18; магистральные стеклянные 19 и резиновые 7, 8 трубки для прохождения пирогаза (7 – с окисью хрома); 9 – прибор Рыхтера для поглощения окислов серы; 10 – малая газовая пипетка (150 – 170 мл); 11 – 15 – зажимы винтовые; 16 – емкость с водой; 20 – ЛАТР для регулирования температуры в муфельной печи; 21 – емкость с раствором поваренной соли; 22 – соединительный шланг

Перед началом пиролиза вся система проверяется на герметичность, при необходимости вакуумируется и продувается азотом.

Для исследования динамики выделения отдельных составляющих пирогаза в вышерассмотренную систему параллельно пипетке 3 подключают еще две большие газовые пипетки с дополнительной маленькой пипеткой и прибором Рыхтера. Сбор пирогаза по отдельным пипеткам осуществляется через заданные интервалы времени.

На вышеприведенной лабораторной установке возможно изучение ряда закономерностей процесса пиролиза:

- влияние температуры и продолжительности процесса на выход пирогаза и его состав;
- влияние состава пиролизуемого объекта на выход продуктов пиролиза;
- изучение кинетики процесса и определение кинетических констант.

2.2. Методика проведения работы

Начало работы состоит в подготовке пробы объекта, измельчении (сухой массы) и отбора навески пробы методом квартования. Навеска составляет $1 \pm 0,5$ г. Перенос навески осуществляется в предварительно взвешенный реактор пиролиза (стеклянный, металлический, керамический).

Если объект представляет собой вязкую пастообразную массу, то ее растапливают на водяной бане и затем вливают в реактор через шланг, опущенный до дна реактора. Перед пиролизом необходимо убедиться, что на стенках реактора (особенно металлического) нет остатков навески, что вся масса сосредоточена в зоне реакции.

После введения навески в реактор его повторно взвешивают. Разница между весом реактора с навеской и без нее составляет массу взятой навески. Затем реактор устанавливают в муфельной печи и соединяют подводящим шлангом. Затем вся схема проверяется на герметичность (при открытых зажимах 11 – 15 и кранах пипетки 3 рассол из нее не истекает). Если обнаружена негерметичность, то необходимо обследовать по отдельным участкам всю схему установки. После этого вся система (по участкам) вакуумируется и затем заполняется азотом. С помощью ЛАТР 20 устанавливают в муфельной печи заданную температуру. Необходимо отметить, что в первые минуты скорость газовой выделенной самой высокая, поэтому замеры объема вытесненного из пипетки рассола необходимо делать как можно чаще (от 1 до 5 минут).

После окончания процесса, когда прекращается газовыделение, шланг 19 отсоединяют от отводной трубки реактора 2, а перед этим пережимают шланг винтовым зажимом или кохером. Реактор после охлаждения взвешивают. Из массы реактора с «коксом» вычитают массу пустого реактора и определяют массу «кокса» (смесь непиролизованной органики и неорганики пиролизуемого объекта).

Для определения остаточного содержания органического вещества в «коксе», часть его из реактора переносят в провешенный тигель. Тигель с «коксом» взвешивают, и по разнице масс пустого тигля и тигля с «коксом» устанавливают анализируемую исходную массу «кокса». Затем тигель помещают в муфельную печь (700 – 1000 °С), где его выдерживают до постоянной массы. Разность этой массы и массы пустого тигля дает массу золы в «коксе». Массу пирогаза определяют по разнице массы реактора с навеской до и после пиролиза. Зная массу исходной навески, а также массу образовавшихся при пиролизе пирогаза и «кокса», можно рассчитать выход продуктов пиролиза.

2.2.1. Подготовка образцов проб для пиролиза

Навеска отходов, предварительно измельченных и при необходимости обезвоженных, взвешивается на технических и далее аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой. Образец и масса отхода задаются преподавателем. Проба для анализа состава пиролизуемого отхода (абсолютно сухое вещество, влага, органические и неорганические соединения) отбирается в двух – трех повторностях (по заданию преподавателя).

В частности, при работе с образцами отходов очистных сооружений они предварительно обезвоживаются до остаточной влажности не более 10 – 11 % масс. Для этого образцы проб в виде суспензии концентрируют фильтрованием на фильтре «черная лента» с последующей термической сушкой отфильтрованной пасты в тонком слое (на электроплитке или в сушильном шкафу, 80 – 90 °С). Если образец представляет собой пастообразную массу (после промышленной или лабораторной центрифуг), то ее также подсушивают при 80 – 90 °С.

Другие промышленные отходы подготавливаются в зависимости от их агрегатного состояния.

2.2.2. Методики анализа исследований

1. Определение влажности и зольности пиролизуемого объекта.

Определение влажности, содержание абсолютно сухого вещества (АСВ), органической и неорганической его части – весовым методом (лабораторные работы №№ 10 и 11).

2. Определение выхода продуктов пиролиза.

Продуктами пиролиза являются пирогаз, влага (конденсат) и непиролизуемый плотный остаток (кокс). При содержании влаги в пиролизуемом объекте до 10 – 11 % расчетом количества конденсата можно пренебречь.

Выход продуктов пиролиза оценивается следующим образом:

- объем пирогаза – замером количества вытесненного из газовой пипетки рассола, мл;
- скорость газовыделения – объем выделенного пирогаза в единицу времени (в первые пять минут проведения опыта скорость газовыделения определяют поминутно, а затем после уменьшения скорости замеряют через пять минут);
- масса пирогаза – как разница в массе исходной пиролизуемой навески и ее остатка после завершения пиролиза, г;
- количество непиролизованной органики («тяжелой») определяют как разницу в массе плотных продуктов пиролиза до и после прокаливания в муфельной печи (лабораторная работа № 11), г;
- выход продуктов пиролиза рассчитывают с учетом взятой навески, % масс.;
- конверсию, селективность и расходные коэффициенты рассчитывают на основании материального баланса процесса.

3. Химический анализ пирогаза.

Сумму оксидов азота и серы определяют колориметрически (КФК), сероводород – титрометрически после взаимодействия его с раствором йода, оксиды углерода и кислород – волюмометрически (ГХП-3М), углеводороды $C_1 - C_5$ – хроматографически («Модель 3700») (газ-носитель – воздух, сорбент – 5-процентный раствор едкого натра на окиси алюминия).

При сборе пирогаза в одну пипетку анализируют средний состав газа за весь период пиролиза. Если исследуется изменение состава пирогаза во времени (контактный режим), то его собирают в течение определенных промежутков времени ($\tau_1, \tau_2 \dots \tau_n$) и затем по отдельности анализируют. Химический анализ и хроматографическое разделение пирогаза осуществляют по специальным методикам.

2.3. Обработка результатов эксперимента

1. Запись в рабочей тетради целей и задач работы.
2. Запись условий пиролиза.
3. Исследование состава пиролизуемого объекта.

Таблица 13.1

№	Наименование объекта	Обозначение	Масса, г
1	Масса пустого прокаленного тигля	m_0	
2	Масса тигля с исходной навеской	M	
3	Масса исходной навески до просушивания	$M - m_0$	
4	Масса тигля с исходной навеской после просушивания	$M_{\text{сух}}$	
5	Масса абсолютно сухой исходной навески	$M_{\text{сух}} - m_0$	
6	Масса тигля с прокаленной абсолютно сухой исходной навеской	$M_{\text{прокал}}$	
7	Масса золы в исходной навеске	$M_{\text{прокал}} - m_0$	

4. Расчет состава исходного образца.

Влажность, % масс.:

$$\frac{(M - m_0) - (M_{\text{сух}} - m_0)}{M - m_0} \cdot 100.$$

Органическое вещество, % масс.:

$$\frac{(M_{\text{сух}} - m_0) - (M_{\text{прокал}} - m_0)}{M - m_0} \cdot 100.$$

Неорганическое вещество, % масс.:

$$\frac{M_{\text{прокал}} - m_0}{M - m_0} \cdot 100.$$

5. Количественный анализ продуктов пиролиза.

Таблица 13.2

№	Наименование объекта	Обозначение	Масса, г
1	Масса пустого реактора	P_0	
2	Масса реактора с навеской	P	
3	Масса навески	$P - P_0$	
4	Масса реактора с «коксом» после пиролиза	P_n	
5	Масса «кокса»	$P_n - P_0$	
6	Масса пустого тигля	m_0	
7	Масса тигля с «коксом»	m_k	
8	Масса «кокса», взятого на анализ	$m_k - m_0$	
9	Масса тигля с прокаленным «коксом»	M	
10	Масса золы «кокса»	$M - m_0$	

6. Расчет выхода продуктов пиролиза.

Масса пирогаза, включая пары воды, г:

$$P_{z+вл} = P - P_n.$$

Масса влаги в навеске, г:

$$P_{вл} = \frac{(P - P_0) \cdot W}{100}.$$

Масса сухого пирогаза, г:

$$P_z = P_{z+вл} - P_{вл}.$$

Масса абсолютно сухого вещества в навеске, г:

$$P_{ACB} = (P - P_0) \cdot \left(1 - \frac{W}{100}\right).$$

Выход пирогаза на абсолютно сухую массу загрузки:

$$\Phi_z = \frac{P_z}{P_{ACB}}.$$

Содержание органического вещества в «коксе», % масс.:

$$Opz = \frac{m_k - M - m_0}{m_k - m_0} \cdot 100.$$

Масса органического вещества в коксе, г:

$$P_{орг} = (P - P_0) \cdot \frac{Opz}{100}.$$

Масса неорганического вещества в «коксе», г:

$$P_{неорг} = (P - P_0) \cdot \left(1 - \frac{Opz}{100}\right).$$

Выход пирогаза на органическое вещество загрузки:

$$\Phi_z' = \frac{P_z}{P_{орг}}.$$

7. Оформление таблицы материального баланса процесса пиролиза (табл. 13.3).

Таблица 13.3

Материальный баланс процесса пиролиза органосодержащих отходов

Приход	Содержание		Расход	Содержание	
	% масс.	г		% масс.	г
Отходы:			1. Пирогаз		
в т.ч.:			в т.ч.:		
– влага			– влага		
– АСВ			– газ		
в т.ч.			2. «Кокс»		
– органическое вещество			в т.ч.		
			– органическое вещество		
– неорганическое вещество			– неорганическое вещество		
ИТОГО:			ИТОГО:		

8. Анализ состава пирогаза (по указанию преподавателя).

При необходимости рассчитывается плотность газа как отношение массы пирогаза (по дебалансу) к его объему (с учетом объема газа в магистралях), затем заполняют табл. 13.4.

Таблица 13.4

Состав пирогаза

Компонент	CO	CO_2	H_2	CH_4	H_2S	$C_2 - C_5$	NO_x	SO_2	Сумма
Доля									1,0

При исследовании серии различных органосодержащих отходов при различных температурных режимах пиролиза экспериментальные данные сводятся в итоговую таблицу (табл. 13.5), позволяющую сделать выводы о благоприятных режимах пиролиза для каждого отхода (например, по целевому продукту – пирогазу).

Таблица 13.5

Выход продуктов пиролиза в зависимости от состава отходов и режима пиролиза

№ опыта	Наименование отхода	Режим пиролиза		Исходный состав отхода, % масс.			Выход продуктов пиролиза, % от АСВ		
		t, °C	τ, мин	Влага (W)	Орг. в-во	Неорг. в-во	Пирогаз от органики	Непиролиз. органика в составе «кокса»	Неорганика в составе «кокса»

3. ЗАДАНИЕ

1. Объект и режим пиролиза задаются преподавателем.
2. Определить состав пиролизуемого образца (АСВ, W, органическое и неорганическое вещество).
3. Провести пиролиз отобранного образца. По окончании пиролиза измерить все показатели и заполнить таблицы, приведенные выше.
4. Рассчитать материальный баланс и основные технологические показатели процесса (конверсия, селективность, расходные коэффициенты).
5. Рассчитать теплотворную способность полученного пирогаза по его составу.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какая составная часть отходов дает пирогаз?
2. От чего зависит количество непиролизованного органического вещества в составе «кокса»?
3. Где могут быть использованы продукты пиролиза?
4. Какие вы знаете органосодержащие отходы, которые могут быть использованы для получения пирогаза?
5. Какие физико-химические методы анализа используются для контроля технологического процесса пиролиза органосодержащих отходов?

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

1. Перед выполнением работ детально ознакомиться с устройством и работой лабораторной установки.
2. Выполняя работу, соблюдать меры предосторожности, не отвлекаться.
3. Работу выполнять только под работающей тягой в описанной ранее последовательности.
4. После завершения работ вымыть руки с мылом.

ПРИЛОЖЕНИЯ

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Пример расчета материального баланса процесса окисления аммиака

На лабораторном реакторе изучили процесс окисления аммиака при температуре 700 °С. В реактор подавали 30 л/ч газовой смеси $V_{см}$, содержащей 10 % об. NH_3 . Температура исходной смеси T_1 составляла 20 °С. При обработке опытных данных получили:

конверсия: $\chi_{NH_3} = 0,88$;

селективность: $\varphi_{NO} = 0,95$;

выход продукта: $\phi_{NO} = \chi_{NH_3} \cdot \varphi_{NO} = 0,84$.

Приход.

1. Количество аммиачно-воздушной смеси V_{ABC} , поступающей в реактор, при нормальных условиях:

$$V_{ABC} = V_{см} \cdot \frac{T_0}{T_1} = 30 \cdot \frac{273}{293} = 27,9 \text{ н л/ч.}$$

2. Расход аммиака

объемный:

$$V_{NH_3} = C_{NH_3} \cdot V_{ABC} = 0,1 \cdot 27,9 = 2,79 \text{ н л/ч;}$$

массовый:

$$G_{NH_3} = V_{NH_3} \cdot \frac{M_{NH_3}}{22,4} = 2,79 \cdot \frac{17}{22,4} = 2,12 \text{ г/ч,}$$

где C_{NH_3} – концентрация аммиака в аммиачно-воздушной смеси, дол. ед.;

M_{NH_3} – молекулярная масса аммиака.

3. Расход влажного воздуха $V_в$:

$$V_в = V_{ABC} - V_{NH_3} = 27,9 - 2,79 = 25,11 \text{ н л/ч.}$$

4. Расход воздуха.

а) Количество водяных паров.

При проведении опыта по психрометру относительная влажность воздуха φ_{H_2O} составляла 80 %. Давление насыщенных водяных паров при 20 °С составляет 17,535 мм рт. ст. (табл. П2.1), давление 748 мм рт. ст.

$$C_{H_2O} = \frac{\varphi_{H_2O} \cdot P_{H_2O}}{P} \cdot 100 = \frac{0,8 \cdot 17,535}{748} \cdot 100 = 1,9 \text{ \% об.};$$

$$V_{H_2O} = \frac{V_{\text{в}} \cdot C_{H_2O}}{100} = \frac{25,11 \cdot 1,9}{100} = 0,48 \text{ н л/ч};$$

$$G_{H_2O} = V_{H_2O} \cdot \frac{18}{22,4} = 0,48 \cdot \frac{18}{22,4} = 0,39 \text{ г/ч},$$

где C_{H_2O} – концентрация водяных паров в воздухе, % об.;

V_{H_2O} – объем водяных паров в воздухе, н л/ч;

G_{H_2O} – количество водяных паров в воздухе, г/ч;

φ_{H_2O} – относительная влажность воздуха, дол. ед;

P_{H_2O} – давление насыщенных водяных паров, мм рт. ст.;

P – атмосферное давление, мм рт. ст.

б) Количество кислорода:

$$V_{O_2} = (V_{\text{в}} - V_{H_2O}) \cdot \frac{C_{O_2}}{100} = (25,11 - 0,48) \cdot \frac{21}{100} = 5,17 \text{ н л/ч};$$

$$G_{O_2} = V_{O_2} \cdot \frac{M_{O_2}}{22,4} = 5,17 \cdot \frac{32}{22,4} = 7,39 \text{ г/ч},$$

где V_{O_2} – объем кислорода в воздухе, н л/ч;

C_{O_2} – концентрация кислорода в воздухе, % об.;

G_{O_2} – количество кислорода в воздухе, г/ч;

M_{O_2} – молекулярная масса кислорода.

в) Количество азота:

$$V_{N_2} = V_{\text{в}} - (V_{H_2O} + V_{O_2}) = 25,11 - (0,48 + 5,17) = 19,46 \text{ н л/ч};$$

$$G_{N_2} = V_{N_2} \cdot \frac{M_{N_2}}{22,4} = 19,46 \cdot \frac{28}{22,4} = 24,33 \text{ г/ч},$$

где V_{N_2} – объем азота в воздухе, н л/ч;

G_{N_2} – количество азота в воздухе, г/ч;

M_{N_2} – молекулярная масса азота.

Расход.

1. Количество непрореагировавшего NH_3 :

$$V'_{NH_3} = V_{NH_3} \cdot (1 - \chi_{NH_3}) = 2,79 \cdot (1 - 0,88) = 0,33 \text{ н л /ч};$$

$$G'_{NH_3} = G_{NH_3} \cdot (1 - \chi_{NH_3}) = 2,12 \cdot (1 - 0,88) = 0,25 \text{ г /ч},$$

где V'_{NH_3} – объем непрореагировавшего NH_3 , н л/ч;

G'_{NH_3} – количество непрореагировавшего NH_3 , г/ч.

2. Количество образовавшегося NO по химической реакции:

$$V_{NO} = V_{NH_3} \cdot \chi_{NH_3} \cdot \phi_{NO} = V_{NH_3} \cdot \phi_{NO} = 2,79 \cdot 0,84 = 2,34 \text{ н л /ч};$$

$$G_{NO} = V_{NO} \cdot \frac{M_{NO}}{22,4} = 2,34 \cdot \frac{30}{22,4} = 3,13 \text{ г/ч},$$

где V_{NO} – объем образовавшегося NO , н л/ч;

G_{NO} – количество образовавшегося NO , г/ч;

M_{NO} – молекулярная масса NO .

3. Количество образовавшегося азота V'_{N_2} . Принимаем, что азот образуется в основном по реакции 2.2, тогда

$$V'_{N_2} = V_{NH_3} \cdot \chi_{NH_3} \cdot (1 - \phi_{NO}) = 2,79 \cdot 0,88 \cdot (1 - 0,95) = 0,12 \text{ н л/ч}.$$

4. Всего азота в нитрозных газах:

$$V''_{N_2} = V_{N_2} + V'_{N_2} = 19,46 + 0,12 = 19,58 \text{ н л/ч};$$

$$G''_{N_2} = V''_{N_2} \cdot \frac{M_{N_2}}{22,4} = 19,58 \cdot \frac{28}{22,4} = 24,48 \text{ г/ч},$$

где V''_{N_2} – объем азота в нитрозных газах, н л/ч;

G''_{N_2} – количество азота в нитрозных газах, г/ч.

5. Количество образовавшихся водяных паров V'_{H_2O} по реакциям 2.1 и 2.2:

$$V'_{H_2O} = V_{NH_3} \cdot \chi_{NH_3} \cdot \frac{6}{4} = 2,79 \cdot 0,88 \cdot \frac{6}{4} = 3,68 \text{ н л/ч}.$$

6. Всего водяных паров в нитрозных газах:

$$V_{H_2O}^{II} = V_{H_2O} + V_{H_2O}' = 0,48 + 3,68 = 4,16 \text{ н л/ч};$$

$$G_{H_2O}^{II} = V_{H_2O}^{II} \cdot \frac{M_{H_2O}}{22,4} = 4,16 \cdot \frac{18}{22,4} = 3,34 \text{ г/ч},$$

где $V_{H_2O}^{II}$ – объем водяных паров в нитрозных газах, н л/ч;

$G_{H_2O}^{II}$ – количество водяных паров в нитрозных газах, г/ч.

7. Количество израсходованного кислорода по реакциям 2.1 и 2.2:

$$V_{O_2}' = V_{NH_3} \cdot \phi_{NO} \cdot \frac{5}{4} = 2,79 \cdot 0,84 \cdot \frac{5}{4} = 2,93 \text{ н л /ч};$$

$$V_{O_2}^{II} = V_{NH_3} \cdot \chi_{NH_3} \cdot (1 - \phi_{NO}) \cdot \frac{3}{4} = 2,79 \cdot 0,88 \cdot (1 - 0,95) \cdot \frac{3}{4} = 0,09 \text{ н л/ч},$$

где V_{O_2}' и $V_{O_2}^{II}$ – количество израсходованного кислорода по реакциям 2.1 и 2.2 соответственно.

8. Всего осталось кислорода в нитрозных газах:

$$V_{O_2}^{III} = V_{O_2} - (V_{O_2}' + V_{O_2}^{II}) = 5,17 - (2,93 + 0,09) = 2,15 \text{ н л/ч};$$

$$G_{O_2}^{III} = V_{O_2}^{III} \cdot \frac{M_{O_2}}{22,4} = 2,15 \cdot \frac{32}{22,4} = 3,07 \text{ г/ч},$$

где $V_{O_2}^{III}$ – объем оставшегося кислорода в нитрозных газах, н л/ч;

$G_{O_2}^{III}$ – количество оставшегося кислорода в нитрозных газах, г/ч.

Таблица П1.1

Сводная таблица материального баланса

Статья прихода	г/ч	л/ч	% об.	Статья расхода	г/ч	л/ч	% об.
1. Аммиак	2,12	2,79	10	1. NO	3,13	2,34	8,19
2. Влажный воздух:	32,11	25,11	90,00	2. NH ₃	0,25	0,33	1,16
в т.ч. O ₂	7,39	5,17	18,53	3. O ₂	3,07	2,15	7,52
N ₂	24,33	19,46	69,75	4. N ₂	24,48	19,58	68,52
H ₂ O	0,39	0,48	1,72	5. H ₂ O	3,34	4,16	14,60
Итого:	34,23	27,90	100,00	Итого:	34,28	28,53	100,00

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Табличные данные для расчетов

Таблица П2.1

Давление насыщенного водяного пара при температурах от 10 до 39 °С

$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2\text{O}}, \text{мм рт. ст.}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2\text{O}}, \text{мм рт. ст.}$	$t, ^\circ\text{C}$	$p_{\text{H}_2\text{O}}, \text{мм рт. ст.}$
10	9,2	20	17,5	30	31,8
11	9,8	21	18,7	31	33,7
12	10,5	22	19,8	32	35,7
13	11,2	23	21,1	33	37,7
14	12,0	24	22,4	34	39,9
15	12,8	25	23,8	35	42,2
16	13,6	26	25,2	36	44,6
17	14,5	27	26,7	37	47,1
18	15,5	28	28,3	38	49,7
19	16,5	29	30,0	39	52,4

Таблица П2.2

Вязкости и плотности некоторых газов при температуре 0 °С

Газы	$\mu_0 * 10^{-6}$ пуаз	C, K	$\gamma_0, \text{г/дм}^3$
H_2	84,2	73	0,0899
NH_3	91,8	626	0,77
C_2H_4	98,5	241	1,26
CH_4	103	162	0,72
H_2S	116	–	1,54
SO_2	117	396	2,93
Cl_2	129	351	3,22
CO_2	137	254	1,98
N_2	170	114	1,25
Воздух	173	124	1,293
O_2	203	131	1,429

Таблица П2.3

Удельные веса жидкостей при 20 °С

Название вещества	$\gamma, \text{г/см}^3$
Керосин	0,82
Парафиновое масло	0,88
Вода	1,00
Глицерин	1,26
Четыреххлористый углерод	1,59
Серная кислота (98 %)	1,84
Ртуть	13,56

Таблица П2.4

Плотность элементов

Формула	Плотность, г/см ³	Формула	Плотность, г/см ³	Формула	Плотность, г/см ³
<i>Al</i>	2,70	<i>Mg</i>	1,74	<i>Sn</i>	7,30
<i>Be</i>	1,85	<i>Mn</i>	7,30	<i>Ta</i>	16,60
<i>Cd</i>	8,64	<i>Mo</i>	10,23	<i>Ti</i>	4,54
<i>Co</i>	8,80	<i>Nb</i>	8,56	<i>V</i>	6,11
<i>Cr</i>	7,16	<i>Ni</i>	8,90	<i>W</i>	19,3
<i>Cu</i>	8,93	<i>Pb</i>	11,34	<i>Zn</i>	7,14
<i>Fe</i>	7,86	<i>Si</i>	2,00	<i>Zr</i>	6,50

Таблица П2.5

Десятибалльная шкала коррозионной стойкости металлов (по ГОСТ 13819-68)

Группа стойкости	Скорость коррозии металла, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
Весьма стойкие	Свыше 0,001 до 0,005	2
	Свыше 0,005 до 0,01	3
Стойкие	Свыше 0,01 до 0,05	4
	Свыше 0,05 до 0,1	5
Пониженно-стойкие	Свыше 0,1 до 0,5	6
	Свыше 0,5 до 1,0	7
Малостойкие	Свыше 1,0 до 5,0	8
	Свыше 5,0 до 10,0	9
Нестойкие	Свыше 10,0	10

ЛИТЕРАТУРА

1. Кутепов, А. М. Общая химическая технология: учебник для технических вузов / А. М. Кутепов, Г. Н. Бондарева, М. Г. Беренгартен. – М. : НКЦ Академкнига, 2005. – 528 с.
2. Бесков, В. С. Общая химическая технология: учебник для вузов / В. С. Бесков. – М. : НКЦ Академкнига, 2006. – 452 с.
3. Соколов, Р. С. Химическая технология. В 2 т. / Р. С. Соколов. – М. : Гуманитарное издание центр Владос, 2000.
4. Общая химическая технология: учебник / под ред. И. П. Мухленова. – М. : Высш. шк., 1984.
5. Расчеты химико-технологических процессов: учеб. пособие / под ред. И. Л. Мухленова. – Л. : Химия, 1982.
6. Смирнов, Н. Н. Химические реакторы в примерах и задачах / Н. Н. Смирнов, А. И. Волжанский. – Л. : Химия, 1986.
7. Основы химической технологии: учебник / под ред. И. П. Мухленова. – 4-е изд., перераб. и доп.. – М. : Высшая школа, 1991.
8. Игнатенков, В. И. Примеры и задачи по общей химической технологии / В. И. Игнатенков, В. С. Бесков. – М. : НКЦ Академкнига, 2005.
9. Новый справочник химика и технолога. В 2 т. – СПб. : НПО Профессионал, 2006.
10. Справочник нефтехимика. В 2 т. / под общ. ред. С. К. Огородникова. – Л. : Химия, 1978.
11. Перри, Дж. Справочник инженера-химика. В 2 т. / Дж. Перри. – М. : Химия, 1969.
12. Краткий справочник физико-химических величин / под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – 8-е изд., перераб. – Л. : Химия. Ленингр. отд-ние, 1983.
13. Ксензенко, В. И. Общая химическая технология и основы промышленной экологии / В. И. Ксензенко, И. М. Кувшинников, В. С. Скоробогатов. – 2-е изд. – М. : Колос, 2003.
14. Адельсон, С. В. Примеры и задачи по технологии нефтехимического синтеза: учеб. пособие для вузов / С. В. Адельсон, П. С. Белов. – М. : Химия, 1987.
15. Пиролиз углеводородного сырья / под ред. Т. Н. Мухиной, Н. Л. Баранова, С. Е. Бабаш. – М. : Химия, 1987.
16. Справочник азотчика. – М. : Химия, 1987. – Т. 1, 2.
17. Атрощенко, В. И. Технология азотной кислоты / В. И. Атрощенко, С. И. Каргин. – М. : Химия, 1970.
18. Справочник сернокислотчика / под ред. К. М. Малина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Химия, 1971.
19. Амелин, А. Г. Технология серной кислоты / А. Г. Амелин. – М. : Химия, 1983.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	1
Лабораторная работа № 1. Умягчение, обессоливание и обескремнивание воды методом ионного обмена	2
Лабораторная работа № 2. Контактное окисление аммиака	10
Лабораторная работа № 3. Обжиг железной руды (на примере железного колчедана)	23
Лабораторная работа № 4. Определение окисляемости природных и сточных вод	33
Лабораторная работа № 5. Теоретические основы и принципы действия расходомеров	38
Лабораторная работа № 6. Влияние структурной неоднородности на кинетику электрохимической коррозии металлов	49
Лабораторная работа № 7. Волюмометрический анализ состава газовых смесей	56
Лабораторная работа № 8. Хроматографический анализ газовых смесей	62
Лабораторная работа № 9. Фотометрическое определение сернистого ангидрида в газовых смесях	73
Лабораторная работа № 10. Определение влажности и абсолютно сухой массы объекта	79
Лабораторная работа № 11. Определение органических и неорганических соединений в объекте	83
Лабораторная работа № 12. Синтез пластифицирующей добавки для бетонных смесей на основе отходов цеха сульфата аммония ОАО «Полимир»	86
Лабораторная работа № 13. Пиролиз органосодержащих отходов с получением калорийного топливного газа	95
Приложения	105
Литература	111