

**Саратовский государственный университет
им. Н.Г.Чернышевского**

Кузьмина Р.И., Никифоров И.А., Аниськова Т.В.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Учебно-методическое пособие

Саратов 2011

ВВЕДЕНИЕ

Химическая технология – наука о наиболее экономичных и экологически обоснованных методах химической переработки сырых природных материалов в предметы потребления и средства производства. Процессы химической технологии включают химическую переработку сырья, основанную на сложных по своей природе химических и физико-химических явлениях.

Основной тенденцией развития химической технологии на современном этапе является решение глобальных проблем человечества: продовольственные ресурсы Земли, ресурсы минерального сырья для промышленности, энергетические ресурсы, предотвращение загрязнения биосферы.

С учетом этих направлений развития химической технологии в практикум по курсу “Общая химическая технология” включена работа по получению минеральных удобрений (двойного суперфосфата) и определению содержания основного вещества (P_2O_5) в полученном продукте.

Важной отраслью химической технологии является переработка полезных ископаемых и производство на их основе новых видов химических продуктов и сырья многоцелевого назначения. Такими продуктами являются молекулярный водород, аммиак, метанол, которые выполняют роль как химических компонентов, так и вторичных энергоносителей. В связи с этим студентам предлагается лабораторная работа по прямому синтезу аммиака из водорода и азота воздуха.

Процессы углубленной переработки горючих полезных ископаемых приобретают всё более важное значение в связи с истощением невозобновляемого сырья, к которому относятся нефть и газ.

В практический курс по химической технологии включены работы по определению теплотворной способности углеводородов (метана), основным процессам переработки углеводородного сырья (пиролиз тяжелой фракции нефти).

Важной составляющей химико-технологического производства являются его аппараты, измерительная техника и средства контроля за соблюдением параметров процесса. Для повышения уровня химико-технологической подготовки студентов необходимо приобретение навыков владения измерительной техникой. Работы по градуировке термометров, применяемых для измерения температуры реагентов высокотемпературных процессов, позволяют оценить точность изучаемого прибора. В раздел измерительных приборов включена практическая работа по градуировке реометра, используемого при контроле расхода газов.

Основной чертой современной технологии является научный системный подход, рассматривающий в единстве физико-химический, инженерно-технический и экологический аспекты организации производства.

Значительное место в реализации защитных мероприятий по охране окружающей среды принадлежит технологии очистки и утилизации всех выбросов и отходов. Поэтому в курс “Общая химическая технология” обязательно включены работы по изучению методов очистки промышленных газовых выбросов и сточных вод. Широко применяемым способом обезвреживания промышленных отходов является абсорбция токсичных веществ. Практическая работа по детоксикации газов от оксидов углерода позволяет изучить основные реакции, лежащие в основе абсорбционной очистки, и знать пути предотвращения парникового эффекта.

ОБЩИЕ ПРАВИЛА

Лаборатория технической химии относится к помещениям повышенной опасности, так как в ней выполняются работы с применением горючих и взрывоопасных веществ. Поэтому незнание правил по технике безопасности и несоблюдение их, а также невнимательность и неаккуратность в работе могут привести к тяжелым последствиям.

К выполнению работ допускаются студенты, сдавшие зачет по технике безопасности.

Перед выполнением работы студент обязан:

1. Ознакомиться с теоретическими основами данного процесса.
2. Изучить методику проведения опыта и меры предосторожности.
3. Собрать установку, проверить герметичность всех соединений. Если установка работает при атмосферном давлении, следует убедиться в свободном сообщении ее с атмосферой.
4. Сдать зачет преподаватели по данной работе и получить разрешение на выполнение задания.
5. Получить у лаборанта необходимые реактивы и приступить к выполнению работы; если для опыта необходим сжатый газ из баллона, то баллоны открывает лаборант.
6. По окончании работы выключить установку, привести в порядок рабочее место, снабдить все сосуды с продуктами реакций этикетками, на которых указать, что находится в сосуде и свою фамилию; хранить сосуды с синтезированными веществами в специально отведенном для этого месте.

В процессе выполнения работы студенту запрещается:

1. Оставлять работающие приборы или установку без присмотра.
2. Выливать в раковины остатки органических веществ и выпускать в атмосферу лаборатории остаточные газы из приборов или установки.
3. Устранять возникающие неисправности на работающих приборах или установке.

Сборка установки и проверка герметичности

Установку собирают после внимательного изучения ее схемы, имеющейся в описании. Для успешного проведения опытов, а также избежания попадания паров и газов в атмосферу, собранную установку проверяют на герметичность. Для этой цели используют водяной манометр, который через тройник присоединяют к установке по схеме рис. 1.1. Все остальные отверстия, соединяющие установку с атмосферой, должны быть закрыты. В установке с помощью груши создают давление или разрежение.

Установку считают герметичной, если показания в манометре не изменяются в течение 10 мин при постоянной температу-

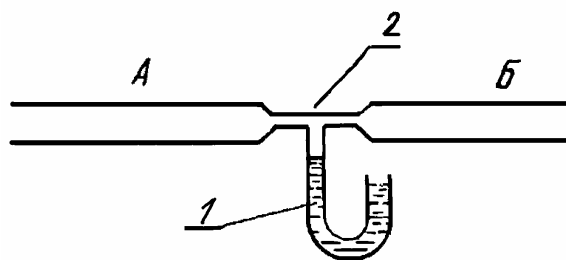


Рис. 1.1. Схема проверки установки или прибора на герметичность: 1 – манометр; 2 – тройник; А – линия к установке; Б – линия к прибору, создающему давление или разрежение.

ре. Если установка окажется негерметичной, то для обнаружения места утечки проверяют последовательно герметичность отдельных ее частей или соединений. После обнаружения и устранения негерметичности отдельных соединений установку в целом еще раз проверяют на герметичность.

Работа с газами

Газы поступают в лабораторию в стальных баллонах в сжатом или сжиженном состоянии. Все баллоны с сжатыми и сжиженными газами, кроме баллонов с инертными газами (например, азот, гелий) хранят вне помещения лаборатории в специальных шкафах.

Баллоны любой емкости и для любого газа (кроме ацетиленовых) имеют одинаковую конструкцию и отличаются лишь устройством выпускных вентилях (рис. 1.2). Вентиль для баллонов со сжатым газом служит только для открывания и закрывания баллонов. Скорость отбираемого газового потока регулируется с помощью газового редуктора или игольчатого вентиля.

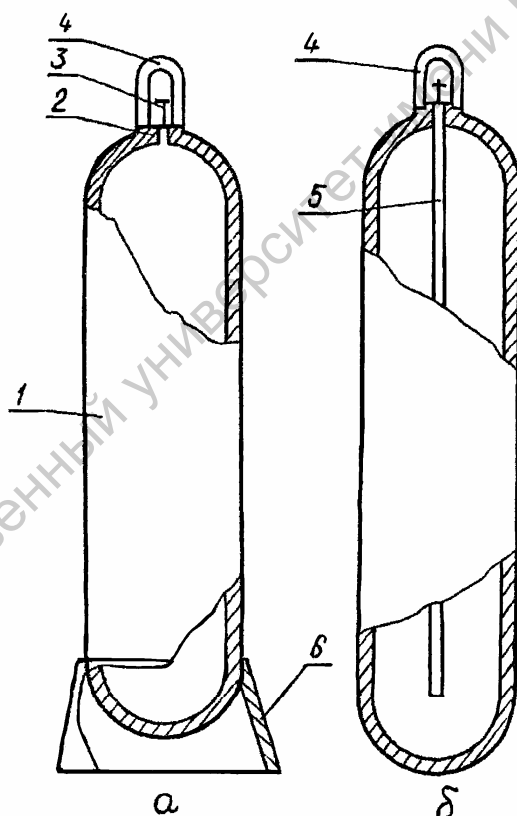


Рис. 1.2. Устройство баллонов для сжатых (а) и сжиженных (б) газов: 1 – корпус, 2 – горловина, 3 – вентиль, 4 – колпак, 5 – сифонная трубка, 6 – башмак.

Для отбора газа из баллона, снабженного как газовым редуктором, так и игольчатым вентилях, вначале плавно и медленно, но полностью открывает вентиль. Если баллон снабжен газовым редуктором, то манометр высокого давления на газовом редукторе должен показывать давление в баллоне. Открыв вентиль, осторожно приоткрывают газовый редуктор или игольчатый вентиль, устанавливая необходимую скорость газового потока. Манометр низко-

го давления на газовом редукторе используют в тех случаях, когда газ из баллона нужно подавать под определенным давлением.

При подаче газа в приборы и аппараты из стекла между газовым редуктором и прибором необходимо на газовой линии ставить предохранительный клапан или необходимый гидравлический затвор. Установка клапана или затвора обеспечивает свободный выход газа при повышении давления в системе сверх предусмотренного, тем самым, предохраняя приборы от возможных разрывов.

Для прекращения отбора газов из баллона сначала закрывают вентиль баллон, выпускают остаточный газ из газового редуктора и снова его закрывают.

Для сбора, хранения и измерения небольших количеств газа (до 20 л) в химической лаборатории пользуются обычно стеклянными газометрами с напорной воронкой или газовыми пипетками (до 1 л) с напорными склянками (рис. 1.3 и 1.4).

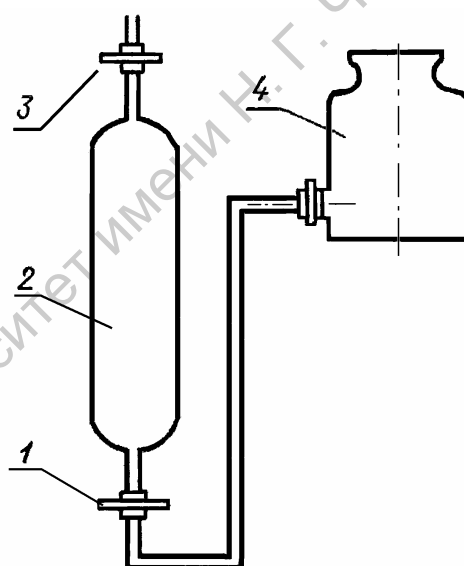
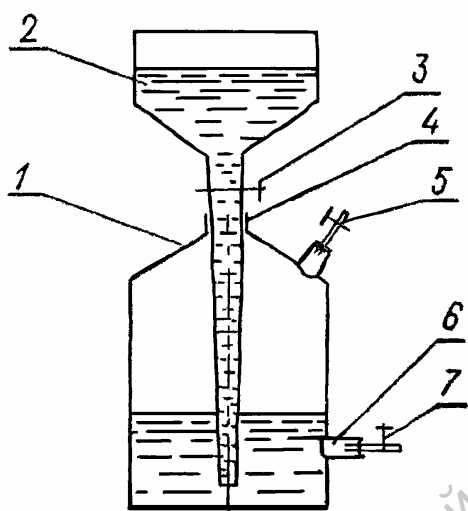


Рис. 1.3. Газометр: 1 – бутылка; 2 – напорная воронка; 3 – кран напорной воронки, 4, 6 – тубусы; 5, 7 – краны.

Рис. 1.4. Газовая пипетка: 1, 3 – краны; 2 – пипетка, 4 – напорная склянка.

В качестве затворной жидкости используют воду или насыщенный водный раствор хлорида натрия (для уменьшения растворимости газов). На внешней поверхности бутылки или пипетки наклеивают полоску миллиметровой бумаги с нанесенной на ней градуировкой объема газометра или пипетки.

Для измерения больших количеств газа применяют газовые часы, которые показывают суммарное количество газа, прошедшее через прибор за время измерения. Принципиальная схема газовых часов проста (рис. 1.5). Они состоят из измерительного вращающегося барабана (4) с лопастями и соединенного с ним механизма, отсчитывающего число сделанных барабаном оборотов, шкалы прибора.

Все эти элементы размещены в корпусе прибора (1), куда до определенного уровня наливается вода, создающая гидравлический затвор для отдельных камер измерительного устройства.

Лопасты барабана (5) имеют изогнутую форму и делят внутреннюю полость газовых часов на 4 отдельные камеры равного объема. Газ поступает в эти камеры через горизонтальный патрубков (2). Выход газа осуществляется через верхний патрубков (3). Входной и выходной штуцеры газовых часов непосредственно между собой не соединяются. Действие газовых часов основано на разности давлений у входного и выходного патрубков. Под давлением газа лопасти поворачиваются, При постоянном уровне воды через счетчик за время одного оборота барабана должно пройти строго определенное количество газа. На ось барабана насажена стрелка, движущаяся по циферблату и показывающая количество газа, прошедшего через счетчик за один оборот или за часть оборота. Кроме основного циферблата имеется несколько дополнительных мелких циферблатов, учитывающих десятки, сотни и тысячи оборотов барабана. Стрелки мелких циферблатов поворачиваются зубчатыми передачами.

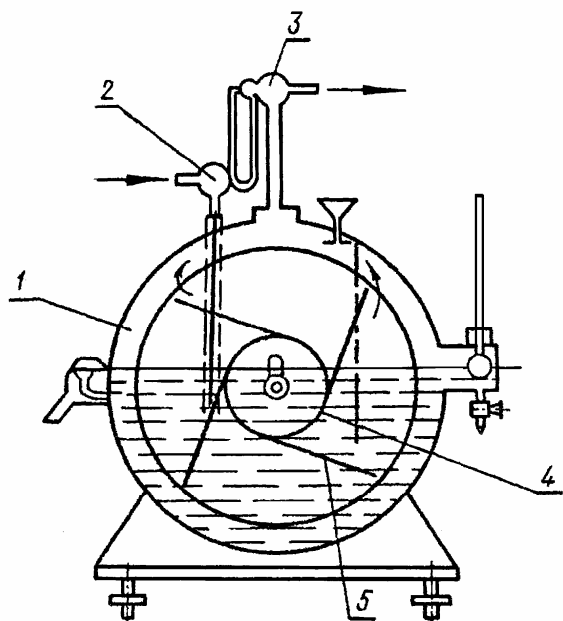


Рис. 1.5. Газовые часы.

Часы бывают разного размера, один оборот большой стрелки может быть равен 3,5 и 10 литрам. Количество газа, прошедшего через часы, определяют по разности показаний часов в начале и конце опыта. При отсчете показаний газовых часов записывают последовательно показания циферблатов, отмечающих количество тысяч, сотен и десятков литров; последним записывают показания стрелки на большом циферблате.

Газовые часы должны быть установлены в строго горизонтальном положении, что достигается с помощью регулировочных винтов на ножках прибора, и контролируется по шаровому уровню, находящемуся на корпусе часов. Пузырек уровня должен находиться в центре окружности. После этого проводится заливка корпуса часов водой комнатной температура. Вода наливается до соответствующего уровня в водомерном стекле или, при его отсутствии, до тех пор, пока она не начнет выливаться через воронку штуцера водомерного устройства. Перемещение прибора, наполненного водой, не разрешается.

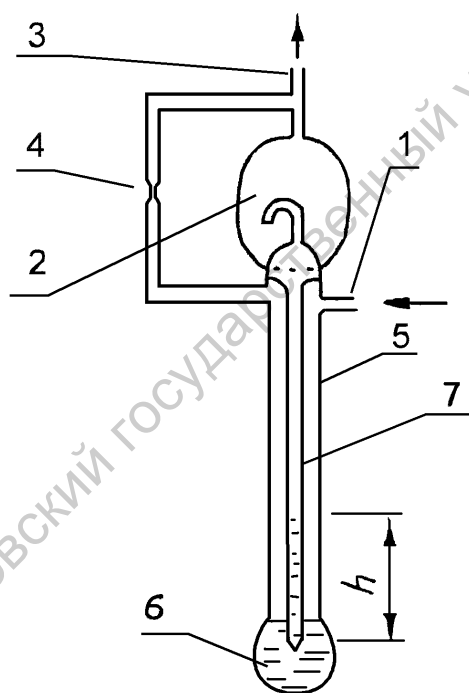


Рис. 1.6. Реометр: 1 – подводящая трубка, 2 – расширение, 3 – отводящая трубка, 4 – съемный капилляр, 5 – манометр, 6 – наружная трубка манометра, 7 – внутренняя трубка манометра.

Саратовский государственный университет

Для измерения скорости газового потока в лаборатории используют чаще всего реометра (рис. 1.6), состоящие из подводящей трубки (1), съемного капилляра (4), отводящей трубки (3) и манометра (5). Манометр состоит из наружной трубки (6) с манометрической жидкостью, соединенной с линией газа перед капилляром и внутренней трубки (7) с расширением (2), соединенных с линией газа после капилляра. Предохранительное соединение (2) служит для предотвращения выброса манометрической жидкости в линию отходящего газа при резком увеличении скорости газового потока.

Манометр измеряет разность давлений, которая возникает при прохождении газа через капилляр. Показания реометра зависят от диаметра и длины капилляра, плотности манометрической жидкости и вязкости газа, поэтому реометр перед использованием градуируют, определяя зависимость скорости газа (мл/мин) от высоты манометрической жидкости в реометре (мм).

Необходимо помнить, что показания реометра будут правильными только для того газа и только для тех температур и давлений, при которых производилась градуировка.

Измерение давления

Атмосферное давление измеряется барометром-анероидом. Для измерения давления выше атмосферного в лаборатории используются жидкостные водяные манометры (см. рис. 1.1).

Измерение температуры

Измерение температуры в лабораторной практике чаще всего производится с помощью термометров и термопар. Ртутные термометры применяют для измерения температуры от 0 до 350°C, пентановые – для температуры ниже 0°C. Наиболее удобным прибором для измерения температуры является термопара (рис. 1.7). В зону измеряемой температуры помещается спай (1), спаи (2, 3) выдерживают при определенной температуре (0 или 20°C). Возникающую в термопаре термоэлектродвижущую силу измеряют милливольтметром или потенциометром (4). Каждая термопара должна быть отградуирована.

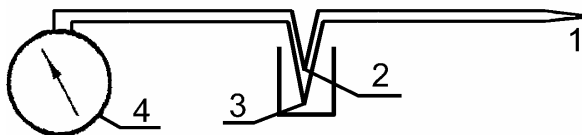


Рис. 1.7. Схема включения термопары.

Меры предосторожности при работе

Многие из веществ, которые используются при выполнении работ, по химической технологии являются агрессивными или легко воспламеняющимися или взрывоопасными.

Работы с агрессивными веществами проводят в резиновых перчатках и защитных очках. Следует помнить, что для получения разбавленных растворов серной кислоты концентрированную серную кислоту приливают небольшими порциями при перемешивании к воде, а не наоборот.

Работы с легковоспламеняющимися и горючими веществами проводят в вытяжном шкафу в отсутствие открытого огня и электронагревательных приборов с открытым нагревательным элементом.

Огнеопасные вещества нагревают под постоянным наблюдением на водяных, масляных, песчаных банях или электронагревателях с закрытым нагревательным элементом, не допуская перегрева.

Горючие газы и пары органических веществ образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Характеристика некоторых газов и жидкостей приведена в табл. 1.1. Пределы взрывоопасных концентраций значительно расширяются при переходе от воздуха к кислороду и при повышении температуры. Взрывоопасные смеси особенно легко образуются в замкнутом пространстве (реакционных аппаратах, сосудах для хранения горючих веществ и т.д.).

Таблица 1.1

Взрывоопасные свойства некоторых газов и жидкостей

Наименование	Пределы взрывоопасных концентраций с воздухом, %	
	нижний	верхний
Горючие газы*		
Водород	4,0	75,0
Метан	4,9	16,0
СО	12,5	74,2
Этилен	2,7	34,0
Пропилен	2,0	11,1
Бутен-1	1,7	9,0
Жидкие вещества		
Бензол	14,0	7,0
Этилбензол	0,9	3,9
Этанол	3,6	19,0

*Взрывоопасны при любой температуре окружающей среды

При работе с горючими веществами всегда есть опасность возникновения пожара, поэтому студенты, работающие в лаборатории, должны знать средства пожаротушения.

В химической лаборатории для тушения пожаров, в зависимости от характера загоревшихся веществ и размера загорания, применяют следующие средства пожаротушения: шерстяную или асбестовую кошму (одеяло), сухой песок, углекислотные или пенные огнетушители и воду. Для тушения источников горения, где имеются щелочные металлы, гидраты металлов, металлоорганические соединения, карбид кальция нельзя использовать воду и пенные огнетушители. Воду нельзя использовать и в случае горения органических жидкостей, не смешивающихся с ней. Пенными огнетушителями запрещается тушить электропровода и электроарматуру, находящиеся под напряжением, поскольку струя пены является хорошим проводником электрического тока.

Оказание помощи при несчастных случаях

Каждый студент, работающий в лаборатории, должен уметь оказывать первую помощь при несчастных случаях себе или пострадавшему товарищу, так быстрая и правильно оказанная помощь уменьшает тяжесть последствий.

Меры первой помощи при наиболее характерных для химической лаборатории несчастных случаях:

1. При порезах края раны осторожно смазывают йодной настойкой и накладывают стерильную повязку; при сильных кровотечениях выше раны накладывают жгут и пострадавшего немедленно отправляют к врачу.

2. При термических ожогах на обожженное место, прикладывают примочку, смоченную 5% раствором $KMnO_4$ или этиловым спиртом, а затем смазывают мазью от ожогов.

3. При ожогах кислотами и щелочами обожженное место быстро промывают обильной струей воды, а затем обрабатывают соответственно 3%-ным раствором карбоната натрия или 1% раствором уксусной кислоты.

4. При попадании кислот и щелочей в глаза их немедленно промывают водой из-под крана, а затем обрабатывают или 3% раствором гидрокарбоната натрия, или насыщенным раствором ортоборной кислоты.

5. При отравлении химическими веществами пострадавшего немедленно выводят на свежий воздух; при остановке дыхания немедленно приступают к искусственному дыханию и продолжают его до прихода врача.

6. При поражении электрическим током пострадавшего как можно быстрее освобождают от действия тока; при остановке дыхания приступают к искусственному дыханию и продолжают его до прихода врача.

Глава 2. КОНТРОЛЬНО–ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ

Всякий технологический процесс определяется известными параметрами или переменными, например, величинами давления, температуры, объема и другими показателями, характеризующими состояние процесса и изменяющимися во времени.

Фиксация мгновенного значения переменной процесса называется измерением, а механизм, воспринимающий это мгновенное значение переменной процесса называется контрольно-измерительным прибором.

2.1. Приборы для измерения температур

Приборы, служащие для измерения температур, основаны на изменении физических свойств тел в зависимости от изменения температуры. В зависимости от физических явлений, лежащих в основе действия приборов, их можно разделить на следующие группы:

1. Дилатометрические термометры.
2. Манометрические термометры.
3. Термометры сопротивления.
4. Термоэлектрические пирометры.
5. Пирометры излучения.

Здесь будут рассмотрены лишь основные приборы, широко применяемые при измерении температуры в промышленности.

1. Дилатометрические термометры (термометры расширения) основаны на измерении размеров тел, меняющихся с температурой. Наиболее распространены стеклянные жидкостные термометры, действие которых основано на разнице коэффициентов теплового расширения жидкости и стекла.

В зависимости от измеряемого температурного интервала применяются различные жидкости:

- от -30 до $+750^{\circ}\text{C}$ – ртуть,
- от -65 до $+55^{\circ}\text{C}$ – спирт,
- от -90 до $+30^{\circ}\text{C}$ – н-пентан,
- от 0 до 90°C – толуол.

2. Манометрические термометры. Действие манометрических термометров обусловлено зависимостью между температурой и давлением рабочего вещества, лишенного возможности свободно расширяться при нагревании.

Манометрический термометр (рис. 2.1) состоит из помещаемого в измеряемую среду металлического сосуда (2) (термобаллона), соединенного капиллярной трубкой (3) (внутренний диаметр $0,1 \dots 0,5$ мм) с элементом (5) прибора, устроенные аналогично пружинному манометру. Термобаллон устанавливают в защитную гильзу (1). Для защиты от механических повреждений капилляр защищается металлической оплеткой (7).

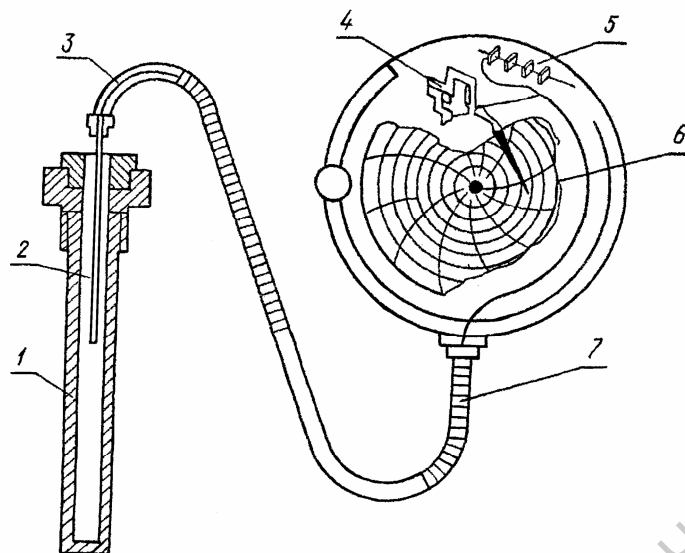


Рис. 2.1. Манометрический термометр.

Таким образом, манометрический термометр представляет собой замкнутую систему, состоящую из термобаллона, капилляра, заполненных рабочим веществом, и манометра. В качестве рабочего вещества применяют газ, жидкость или систему из жидкости с ее насыщенным паром. Соответственно с этим различают три вида манометрических термометров – газовые, жидкостные и паровые. Принцип работы манометрического термометра заключается в следующем: при нагревании термобаллона (2) давление в термометрической системе повышается, вследствие чего многовитковая трубчатая пружина (5) раскручивается и приводит в движение перо (4) самопишущего прибора или стрелку показывающего прибора. Перо, перемещаясь по диаграммной бумаге, осуществляет запись текущего значения измеряемой температуры.

Чувствительность манометрического термометра зависит от температурного коэффициента объемного расширения рабочего тела. Пределы измерений термометра зависят от температуры затвердения и от температуры кипения рабочего вещества.

Газовые манометрические термометры заполняемые инертным газом (азотом, гелием), позволяют измерять температуры в интервале от -50°C до 550°C . Жидкостные манометрические термометры, чаще всего заполняются ртутью: верхний предел измерения 500°C . В газовых и жидкостных манометрических термометрах рабочее вещество находится под некоторым начальным давлением (от 10 до 50 кг/см^2), что позволяет уменьшить влияние атмосферного давления до минимальной величины.

Паровые манометрические термометры заполняются легкокипящей жидкостью (этиловый спирт, этиловый эфир) и ее насыщенными парами. Верхний предел измерений этих термометров 200°C . Одно из преимуществ манометрических термометров заключается в возможности дистанционных измерений. Длина капилляра может быть от нескольких сантиметров до 60 м, в зависимости от места установки вторичного прибора – манометра.

В качестве вторичного прибора служит манометр с трубчатой пружиной (типа Бурдона) или с винтовой (геликоидальной) трубчатой пружиной.

Манометрические термометры имеют ряд достоинств: простота конструкции, виброустойчивость, дешевизна, не требуют источников питания и полная взрывобезопасность. К

недостаткам их можно отнести необходимость сравнительно частых проверок и относительную трудность ремонта при поломке капилляра.

Отечественная промышленность выпускает показывающие и записывающие газовые термометры типа ТГ, служащие для измерения температуры в пределах: 0...120, 0...160, 0...200, 0...300°C.

В самопишущих термометрах применяются дисковые диаграммы с суточной записью. Перемещение диаграмм осуществляется либо часовым механизмом, либо синхронным электродвигателем. В данном случае мы имеем дело с самопишущим манометрическим термометром с синхронным электродвигателем. Синхронный двигатель работает от сети переменного тока напряжением 127 В.

Диаграмма имеет равномерную сетку, состоящую из концентрических окружностей, соответствующих постоянным значениям температуры и радиальных дуг, отвечающих постоянным значениям времени, радиальные дуги делят диаграмму на 24 больших деления, каждое из которых разделено на четыре малых. Таким образом, каждое большое деление соответствует 1 часу, а каждое малое – 15 мин. Время одного оборота диаграммы – 24 часа. Основная допустимая погрешность газовых термометров +1,5% от предела измерения.

Манометрические термометры выпускаются без сигнального и с сигнальным устройством.

Работа сигнального устройства согласовывается с работой прибора посредством сектора (3) (рис. 2.2), сидящего на оси (2), которая одновременно является осью пера или стрелки (6). На той же оси (2) свободно вращаются контрольные стрелки (5) и (7), установленные по диаграмме или шкале при помощи головок (1) и (4) на заданные пределы измеряемой величины температуры. Головки и концы контрольных стрелок имеют соответственно одинаковую окраску. Угол, между контрольными стрелками, установленными по диаграмме или шкале на заданное значение, образует диапазон регулирования, который устанавливается в зависимости от оптимального температурного режима контролируемого технологического процесса. При отклонении показаний от заданного температурного интервала загораются лампочки нижнего или верхнего пределов.

Рабочий механизм контактного устройства расположен на пластине 10 и приводится в движение синхронным двигателем. Ступенчатый рычаг (9) производит слабое направленное движение (в зависимости от положения пера или стрелки по отношению к контрольным стрелкам) для поворота в ту или иную сторону ртутно-стеклянного переключателя (8).

Ртутно-стеклянный переключатель имеет 4 или 5 контактов, которые гибкими проводниками присоединяются к выводному кабелю. Выводные концы кабеля присоединяются к сигнальному устройству (лампочки, сирена, звонок и т.д.).

3. Термометры сопротивления. Измерение температур с помощью этого термометра основано на изменении электрического сопротивления проводника с изменением температуры. Зная зависимость сопротивления от температуры, можно по его изменению определить температуру контролируемой среды.

Для измерения электрического сопротивления в настоящее время в промышленности применяются почти исключительно автоматические уравновешенные мосты.

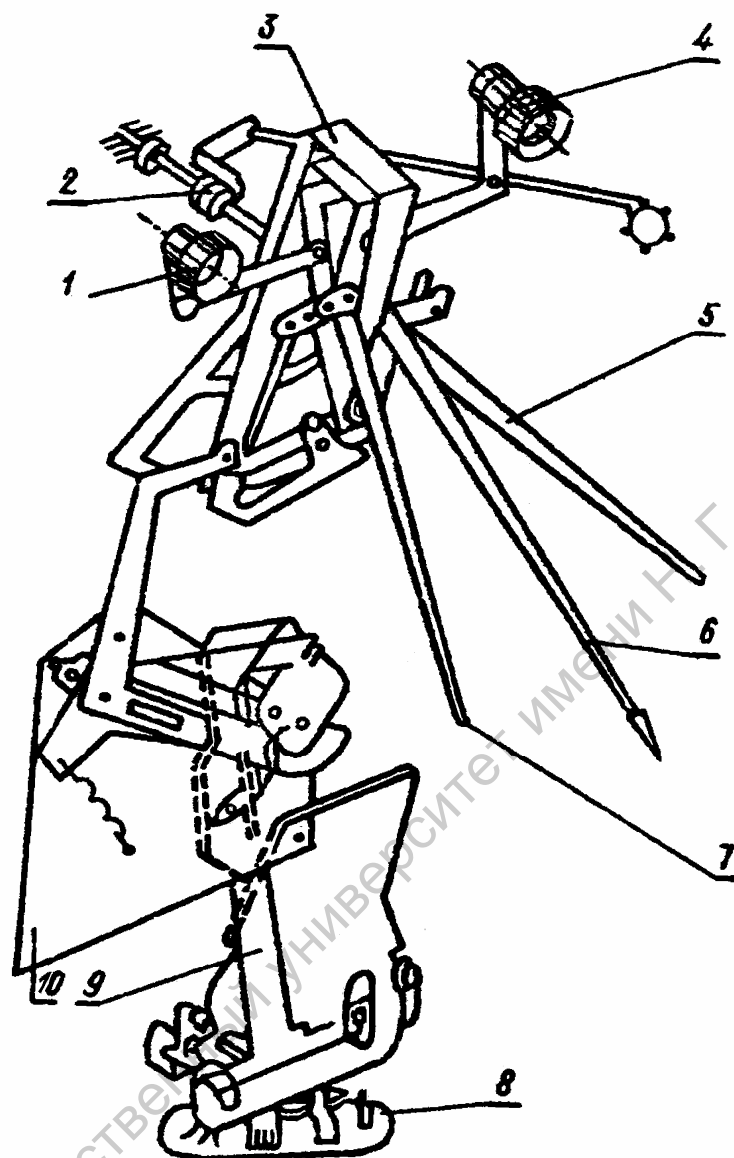


Рис. 2.2. Схема сигнального устройства.

С помощью термометров сопротивления можно измерить температуры в интервале от -250 до 1000°С с высокой степенью точности, однако, для температур выше 500°С практичнее пользоваться термопарами.

Материал, применяемый для чувствительного элемента термометров сопротивления, должен быть химически инертным и не изменять своих физических свойств в интервале рабочих температур термометра. Зависимость изменения сопротивления термометра от изменения температур должна быть близкой к линейной. Температурный коэффициент термометра сопротивления должен быть достаточно большим.

Приведенным выше требованиям удовлетворяют только платина и медь. Платина применяется в виде проволоки диаметром от 0,05 до 0,07 мм или ленты сечением от 0,002 до 0,005 мм.

Промышленные платиновые термометры сопротивления изготавливаются для измерения интервалов температур от -200 до +550°C.

Изменение электрического сопротивления платинового термометра сопротивления с изменением температуры подчиняется зависимости:

а) для интервала температур от -200 до 0°C

$$R_t = R_0 [1 + A \cdot t + B \cdot t^2 + C \cdot t^3 \cdot (1 - 100)], \quad (2.1)$$

б) для интервала температур от 0 до +650°C

$$R_t = R_0 (1 + A \cdot t + B \cdot t^2), \quad (2.2)$$

где R_t – сопротивление термометра при температуре t ; R_0 – сопротивление при температуре 0°C; A , B и C – постоянные коэффициенты, значения которых определяются градуировкой при температурах кипения кислорода (-182,97°C), кипения воды (100°C) и кипения серы (444,6°C).

Медные термометры сопротивления обычно изготавливаются из проволоки диаметром 0,1 мм с эмалевой или шелковой изоляцией на интервалы температур от -50 до +180°C. Изменение электрического сопротивления медного термометра с изменением температуры имеет линейную зависимость и выражается уравнением

$$R_t = R_0 (1 + \alpha \cdot t), \quad (2.3)$$

где α – температурный коэффициент сопротивления меди, равный $4,26 \cdot 10^{-13}$ град⁻¹.

Чувствительный элемент термометров сопротивления наматывается на специальный каркас в виде спирали. Материал каркаса должен обладать хорошими изоляционными качествами, достаточной механической прочностью, жароустойчивостью и не влиять на материал чувствительного элемента. Этим требованиям отвечает слюда, плавный кварц и фарфор. Слюдяные каркасы применяются при температуре до 500°C. В медных термометрах сопротивления, предназначенных для измерения температур ниже 100°C, в качестве материала для каркаса применяют различные пластмассы.

Промышленные термометры сопротивления помещают в защитную трубку из нержавеющей стали.

Платиновые термометры сопротивления выпускаются двух модификаций: одинарные и двойные. В двойном платиновом термометре сопротивления в общей арматуре смонтированы два чувствительных элемента, электрически не связанные между собой. Каждый чувствительный элемент имеет свою пару зажимов в головке термометра. На рисунке 2.3 изображен чувствительный элемент одинарного термометра сопротивления лепестковой конструкции. Тепловые мостики-лепестки из дюралюминиевой фольги обеспечивают хороший тепловой контакт между слюдой, на которую намотана платина, и внешней оболочкой, через которую проходит теплообмен с окружающей средой.

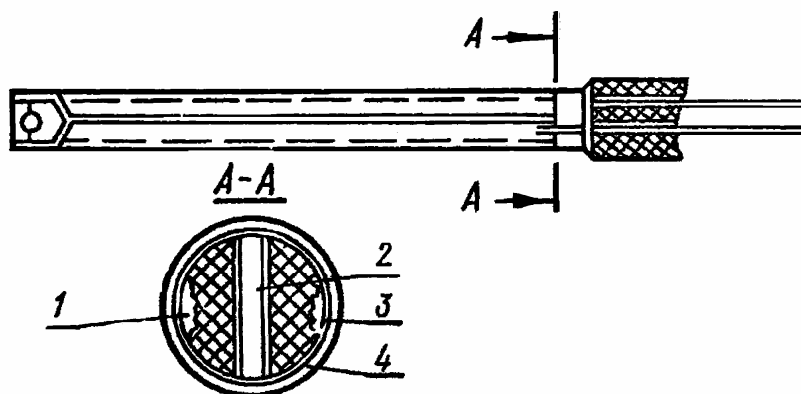


Рис. 2.3. Чувствительный элемент термометра сопротивления с лепестками: 1 – мостики-лепестки из дюралюминиевой фольги, 2 – каркас, 3 – материал чувствительного элемента, 4 – защитная трубка.

В качестве прибора для измерения температуры в комплекте с термометром сопротивления применяется логометры профильного типа ЛПП-53, являющиеся прибором магнитоэлектрической системы класса 1,5. (Класс точности характеризуется допустимой погрешностью, выраженной в % от предела измерения прибора).

Схема электротермометрического комплекта с логометром изображена на рис. 2.4.

Логометр работает по принципу уравновешенного моста. Сопротивления $R_1 + R_2$ уравновешиваются сопротивлениями $R_3 + R_K + R$, где R – сопротивление чувствительного элемента термометра сопротивления. С изменением сопротивления термометра (R) равновесие моста нарушается, соответственно меняется магнитное поле рамки (Z), на которой закреплена стрелка. Следовательно, соответственно меняются показания стрелки прибора.

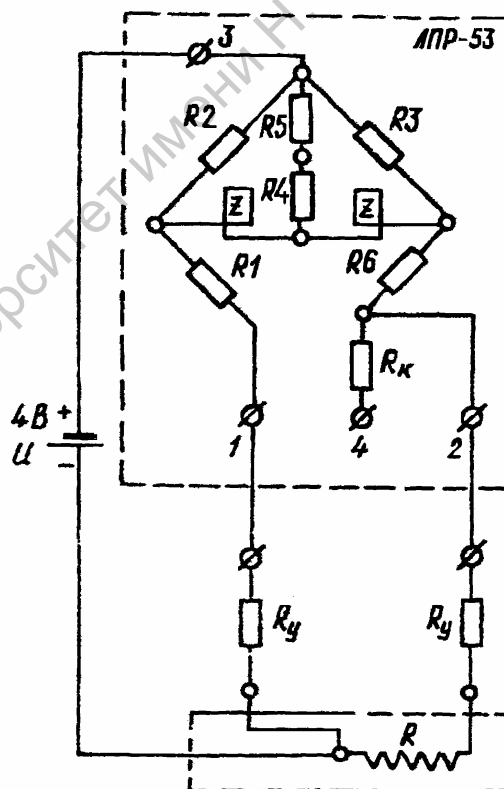


Рис. 2.4. Схема электротермометрического комплекта с логометром.

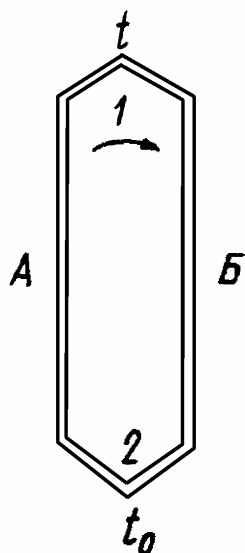
4. Термопары. Явление термоэлектричества, открытое Зеебеком в 1821 году, широко используется при измерении температур с помощью термопар (термоэлементов). Этот метод измерения основан на существующей зависимости между термоэлектродвижущей силой, возникающей в цепи, составленной из разнородных проводников, и температурами мест их соединения. Термоэлектрическая цепь, составленная из двух разнородных проводников, называется термопарой. Спай, помещенный в среду, где измеряется температура, называется горячим, а

второй спай, температура которого поддерживается постоянной – холодным, или, как его еще называют, свободным.

Термопару с включенным в ее цепь измерительным прибором обычно называют термо-электрическим пирометром.

В цепи, составленной из двух разнородных проводников А и Б, места соединения которых имеют температуры t и t_0 (рис. 2.5), возникает термо-ЭДС $E_{AB}(t, t_0)$, равная

$$E_{AB}(t, t_0) = I_{AB}(t) - I_{BA}(t_0). \quad (2.4)$$



Здесь через I обозначены результирующие ЭДС, то есть ЭДС, возникающая вследствие соединения разнородных проводников в местах их соприкосновения, и ЭДС, обусловленные разностью температур соединения проводников. Индексы А и Б обозначают проводники, между которыми образуется результирующая ЭДС.

Если результирующие ЭДС в выражении (2.4) обозначить $f(t)$, то выражение для термо-ЭДС цепи можно записать:

$$E_{AB}(t, t_0) = f(t) - f(t_0). \quad (2.5)$$

Рис. 2.5. Схема термопары.

Поддерживая температуру холодного спаев t_0 постоянной и вводя обозначение $f(t_0) = C$ получим

$$E_{AB}(t, t_0) = f(t) - C = f(t), \quad (2.6)$$

где $t_0 = \text{const}$.

Зависимость (2.6) находится из градуировочных таблиц термопар, тогда измерение неизвестной температуры сводится к измерению термо-ЭДС, развиваемой термопарой при поддержании температуры холодного спаев t_0 неизменной.

В промышленных условиях для измерения термо-ЭДС развиваемой термопарой, применяются автоматические потенциометры и милливольтметры.

Подключение электроизмерительного прибора к термопаре производится либо в разрыв цепи холодных спаев (рис. 2.6, а), либо в разрыв одного из электродов термопары (рис. 2.6, б). В первом случае термопара имеет три спаев: один горячий (1) и два (2) холодных, температура последних должна быть одинаковой и постоянной. Во втором случае термопара имеет четыре спаев: один горячий (1), один холодный (2) и два нейтральных (3) и (4). Холодный спай должен иметь постоянную температуру t_0 , а нейтральные спаи (3) и (4) – одинаковую.

Для выполнения этого условия спаи (3) и (4) должны размещаться на одной колодке, по возможности ближе друг к другу. При нарушении равенства температур холодных спаев (2) (схема 2.6, а) или нейтральных (схема 2.6, б) термо-ЭДС термопары изменяется на величину термо-ЭДС паразитной термопары, составленной из соединительных проводников в паре с

термоэлектродами. Поэтому в цепи пирометра нежелательно применять проводники, дающие в паре с термоэлектродами значительные термо-ЭДС даже там, где условие поддержания постоянства температур относительно выполняется.

Для обеспечения постоянства температур холодных спаев термопары их отводят по возможности дальше от зоны высокой температуры и помещают в специальную коробку или термостат, температура которых известна. Перенос холодных спаев термопары в зону с постоянной известной температурой осуществляется

при помощи термоэлектродных (компенсационных) проводов, снабженных надлежащей изоляцией. Эти провода должны быть термоэлектрически идентичны с наращиваемыми электродами термопары, то есть они не должны давать термо-ЭДС в местах соединения их с электродами термопары. Иногда вся проводка от термопары до измерительного прибора осуществляется термоэлектродными проводами. В этом случае холодные спаи размещаются непосредственно в измеряемом приборе, что значительно облегчает задачу введения поправки на холодные спаи и позволяет автоматизировать ее, как это и делается в автоматических пирометрах.

Термопары, в зависимости от материала электродов, подразделяются на две основных группы: термопары из благородных металлов и термопары из неблагородных металлов (табл. 2.1).

Таблица 2.1

Стандартные обозначения и температурные пределы применения термопар

Название термоэлектродов	Обозначение отечественной градуировки, ГОСТ 3044-45	Максимальные температурные пределы применения, °С
Платинородий (10% Rh) – платиновая	ПП	1600
Платинородий (13% Rh) – платиновая		1600
Хромель-алюмель	ХА	1100
Хромель-копель	ХК	800
Железо-копель	ЖК	800
Медь-копель	МК	600
Железо-константан		800
Медь-константан		-200...+370

Состав термоэлектронных сплавов приведен в табл. 2.2

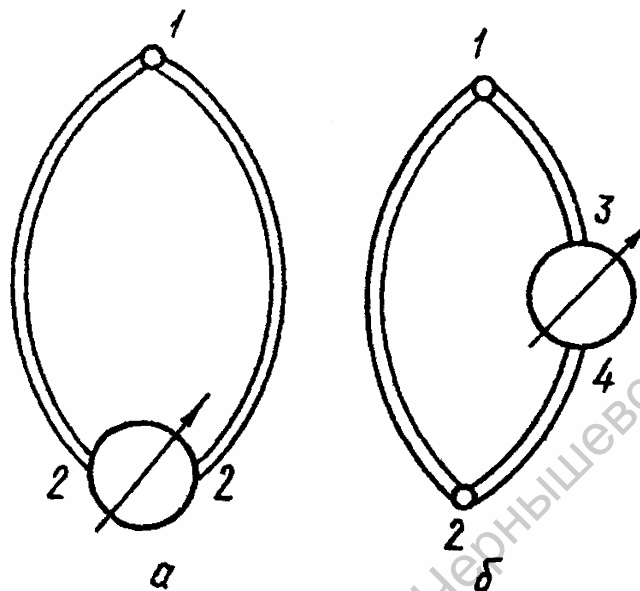


Рис. 2.6. Схема подключения измерительного прибора к термопаре.

Состав термоэлектронных сплавов

Название сплава	Составные части						
	Ni	Cr	Cu	Fe	Al	Mn	Si
Нихром	84,5	12,4	–	3,0	–	–	–
Константан	40,0	–	60,0	–	–	–	–
Копель	45,0	–	55,0	–	–	–	–
Алюмель	94,0	–	–	0,5	2,0	2,5	1,0
Хромель	89,0	9,8	–	1,0	–	0,2	–

При конструировании термопар большое внимание уделяется выбору материала защитной арматуры и изоляции. Арматура термопары должна быть газонепроницаемой, хорошо проводящей тепло, механически стойкой и жароупорной. Кроме того, она не должна выделять при нагревании газов или паров, разрушающих электроды. Для защиты термопар из благородных металлов при температурах измерения до 600°C применяют стальные трубы без шва. При измерении температуры до 1100°C применяется трубы из нержавеющей стали. Неметаллические трубы (кварцевые фарфоровые и т.п.) служат, главным образом, для защиты термопар из благородных металлов.

При измерении высоких температур в топках к другим подобным объектам применяются металлические трубы с водяным охлаждением. Для изоляции термоэлектродов друг от друга применяют асбест, если измеряемая температура достигает 300°C, кварцевые трубки или бусы – до 1000°C, фарфоровые трубки или бусы – до 1300...1400°C.

Величина электродвижущих сил невелика (от 0,6 до 7 мВ на 100°C). Для осуществления точного контроля температуры желательно иметь представление о чувствительности термопар, то есть об изменении термо-ЭДС в микровольтах на 1°C. Наименьшей чувствительностью обладает платиново-платиновородиевая термопара – 16,4 мкВ/°C, большей – хромель-алюмелевая, еще большей – железо-константановая или нихром-константановая (53 мкВ/°C при комнатной температуре).

Промышленные термопары изготавливаются из проволоки диаметром 3...5 мм.

Лабораторные термопары изготавливают из тонких проволок диаметром 0,3...1 мм, которые изолируют друг от друга с помощью тонких фарфоровых трубок ("соломка" одно- и двухходовая). Для предохранения термопары при работе от воздействия на них реагентов их помещают в предохранительные чехлы – "карман" (фарфоровые, металлические, стеклянные).

Практическая работа

1. Сравнительное измерение температуры термометрами сопротивления, манометрическими и dilatометрическим.

Цель работы – знакомство с различными приборами для измерения температур, сравнение их показаний.

В первую очередь необходимо проверить правильность соединения и подключения всех приборов соответственно со схемой (рис.2.7).

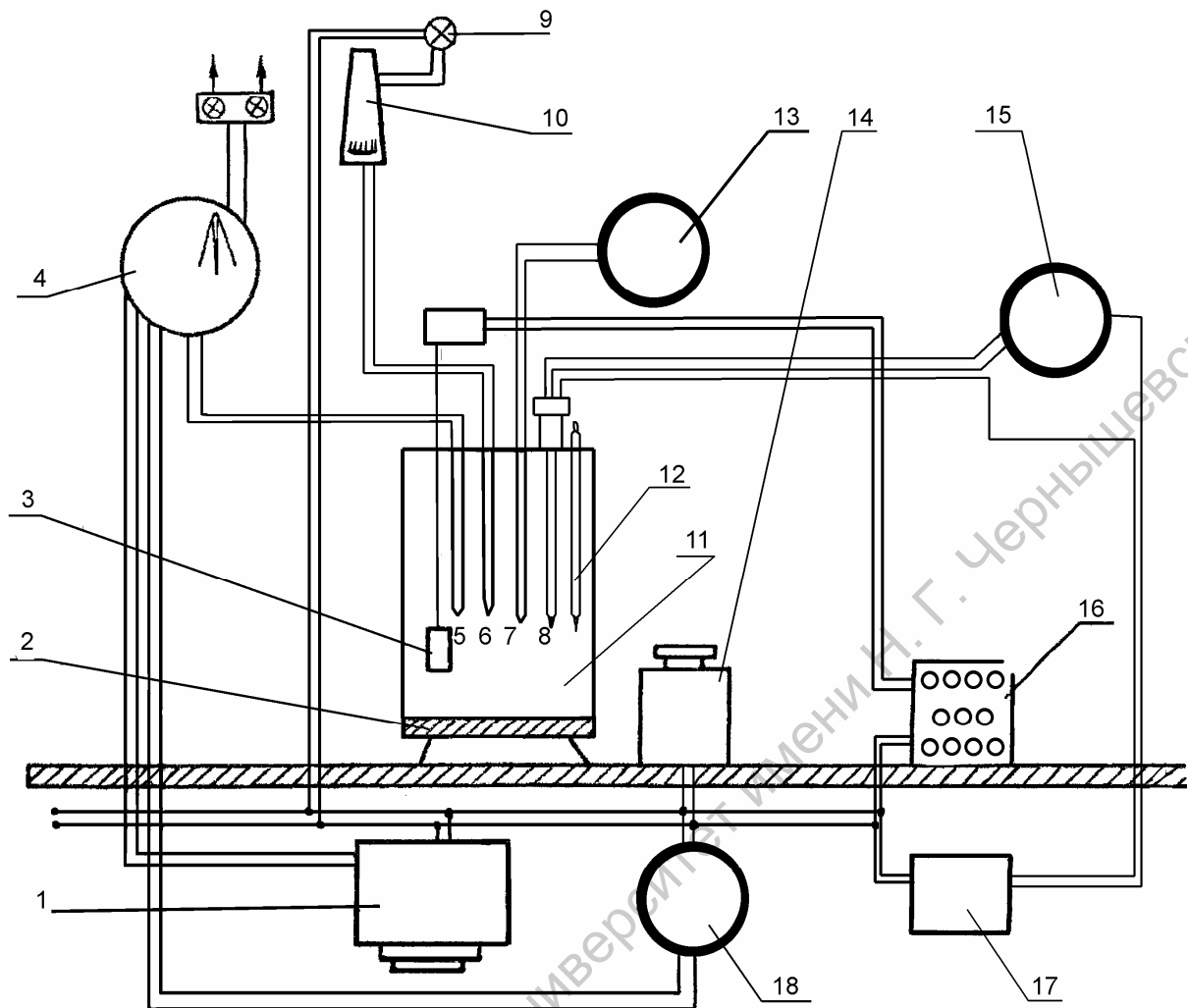


Рис. 2.7. Схема приборов для измерения температуры: 1 – понижающий трансформатор электропитания синхронного двигателя, 2 – электроплитка, 3 – электромэшалка, 4 – самопишущий манометрический термометр с сигнальным устройством, 5 – чувствительный элемент самопишущего манометрического термометра, 6 – чувствительный элемент показывающего манометрического термометра с сигнальным устройством, 7 – чувствительный элемент показывающего манометрического термометра, 8 – чувствительный элемент термометра сопротивления, 9 – сигнальная лампочка показывающего манометрического термометра, 10 – манометрический термометр показывающий с сигнальным устройством, 11 – водяная баня, 12 – ртутный термометр; 13 – манометрический показывающий термометр, 14 – латр плитки, 15 – лагометр, 16 – латр мешалки, 17, 18 – выпрямители тока электропитания.

В водяную баню (11) помещают чувствительные элементы следующих контрольно-измерительных приборов: термометра сопротивления (15), манометрического показывающего термометра с сигнальным устройством (10), манометрического показывающего термометра (13), самопишущего манометрического термометра с сигнальным устройством (4), а также дилатометрического ртутного термометра (12). Производят запись показаний контрольной стрелки (желтого цвета) манометрического показывающего термометра с сигнальным устройством (10) и контрольных стрелок самопишущего манометрического термометра (4). Включают электропитание всех приборов. Температуру водяной бани регулируют с помощью латра

(14), осуществляя постоянное перемешивание электромешалкой (3). Затем записываются показания всех перечисленных приборов через каждые 10°C повышения температуры ртутного термометра. При достижении температуры 80°C по ртутному термометру обогрев выключают. Сравнивая показания различных термометров с показаниями ртутного термометра по мере повышения температуры, вычисляют среднюю погрешность показаний каждого термометра, выраженную в % от верхнего предела измерения. Кроме того, производят проверку точности регулировки сигнального устройства манометрических термометров. Для этого, по мере повышения температуры водяной бани, следят за показаниями показывающих стрелок и производят запись температуры, при которой загорается или гаснет сигнальная лампочка, сравнивая при этом ее значение с показаниями контрольной стрелки. Все записи производят по нижеприведенной табл. 2.3.

Таблица 2.3

Сравнения показаний различных приборов для измерения температур

Показания ртутного термометра, °С	40	50	60	70
Показания логометра, °С	40	50	62	73
Показания манометрического термометра, °С	40	52	63	72
—//— с сигнальным устройством, °С		48	59	68
Температура контрольной стрелки показывающего термометра	49		57	
Температура загорания сигнальной лампочки показывающего термометра	48			
Показания самопишущего манометрического термометра				
Температура контрольной стрелки нижнего предела самопишущего термометра	48			
Температура контрольной стрелки верхнего предела самопишущего термометра	69			
Температура потухания сигнальной лампочки нижнего предела	47			
Температура потухания сигнальной лампочки верхнего предела	70			

2. Градуировка термопары. Термопара может быть использована для измерения температур только при наличии градуировочной кривой, таблицы или соответствующей градуировки шкалы прибора, измеряющей ЭДС термопары.

Платино-родий-платиновая, хромель-алюмелевая и хромель-копальная термопары, выпускаемые нашей промышленностью по существующим стандартам (ГОСТ 3045-45), обычно снабжены специальными градуировочными таблицами.

Изготавливаемые в лаборатории термопары из нестандартных материалов подлежат предварительной градуировке, то есть установлению зависимости между термо-ЭДС, выражаемой в мВ, и температурой горячего спая (при условии, что холодный спай находится при 0 или 20°C). Эта зависимость для большинства пар электродов носит точно прямолинейный харак-

тер, что дает возможность построить кривую градуировки по значениям 3-4 температур и по соответствующим им величинам ЭДС.

Изготовление термопары лабораторного типа производят следующим образом: отмеривают два одинаковых по длине (около 1 метра) куса проволоки, например, из нихрома и константана (диаметр = 0,5 мм), откусывают с помощью кусачек, тщательно выпрямляют в тисках и зачищают концы наждачной бумагой. Фарфоровой соломкой изолируют часть термопары, предназначенную для введения в реактор (25 см). Обычно используют двухходовую соломку, через которую осторожно протаскивают с помощью плоскогубцев одновременно обе проволоки, не допуская на них изломов. Остальную часть термопары изолируют тонкими каучуковыми трубками. Горячий спай термопары изготавливают сваркой в пламени дуги Петрова. Для этого зачищенные концы электродов скручивают в 2...3 оборота плоскогубцами и осторожно вносят в пламя дуги. Предварительно необходимо отрегулировать пламя дуги так, чтобы оно было не более 0,5...0,6 см. Для защиты глаз во время сварки необходимо пользоваться цветным экраном или темными очками. Свариваемые концы нагревают до темно красного каления и быстро погружают их в измельченную буру, которая прилипает к электродам. Снова вносят электроды в пламя дуги, добиваясь сплавления буры в стекловидную массу, а затем – сваривания металлов. По окончании сварки следует немедленно окунуть рабочий спай в воду, чтобы образовавшийся шлак растрескался и легко мог быть удален плоскогубцами.

К свободным концам термопары припаивают оловом медные соединительные провода (длиной в 1...1,5 м), так называемый холодный спай термопары. Ввиду необходимости термостатирования холодных спаев последние заматывают изоляционной лентой и помещают в стеклянные пробирки, которые затем погружают в термостатированную баню. Удобно использовать для этой цели сосуд Дьюара, поддерживая в нем температуру 0°C.

Существуют два метода градуировки термопар: 1) градуировка по эталонной термопаре. Рабочие концы эталонной и градуируемой термопары нагревают до одинаковой температуры и одновременно измеряют их ЭДС. По термо-ЭДС эталонной термопары определяют температуру пространства печи, в которой помещены рабочие концы термопар. Производят ряд отсчетов при различных температурах и по полученным данным строят градуировочную кривую. Нагрев термопар обычно проводят в трубчатой электрической печи, в которую помещен латунный блок с проверленными каналами для термопар. Благодаря высокой теплопроводности, блок создает однородную равномерно нагреваемую среду и обеспечивает постоянство температуры рабочих концов термопар.

2) Градуировка по температурам плавления чистых металлов или солей.

Для градуировки термопар в интервале температур 200...700°C применяют обычно химически чистые металлы или соли: олово (t плавления 231,9°C), свинец (t плавления 327,4°C), цинк (t плавления 419,5°C), алюминий (t плавления 658,9°C) и азотнокислый барий (t плавления 592°C).

Присоединяют концы соединительных проводов к гальванометру. Термостатируют холодный спай термопары при 0 или 20°C. Небольшое количество металла (50 г) помещают в фарфоровый тигель, который нагревают в тигельной печи. Когда металл расплавится, в него осторожно погружают карман для термопары: фарфоровый для алюминия или из $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, из тугоплавкого миоценового стекла – для остальных металлов. В карман помещают термопару так, чтобы ее горячий конец немного не касался дна. После расплавления металла выключают печь и наблюдают за его охлаждением по показаниям гальванометра, которые измеряют через

равные отрезки времени (1...2 мин). Когда металл начинает затвердевать, то за счет теплоты кристаллизации температура сохраняется в течение всего процесса постоянной и изменений в показаниях гальванометра почти не наблюдается. После затвердевания всей массы металла происходит быстрое охлаждение и показания гальванометра резко уменьшаются. За величину термо-ЭДС, развиваемую термопарой при температуре плавления металла или его затвердевания, принимается постоянное показание гальванометра в течение некоторого отрезка времени (3...10 мин).

Полученную точку плавления необходимо проверить путем проведения повторного расплавления и охлаждения металла. Таким способом определяются показания гальванометра для точек плавления всех указанных выше металлов и солей.

По полученным данным на миллиметровке строят градуировочную кривую, откладывая на оси абсцисс значение температуры в °С, на оси ординат – соответствующие показания гальванометра, в милливольтгах (рис. 2.8). При правильной градуировке полученная зависимость должна быть прямолинейной. На графике обязательно указывают температуру холодного спая, номер гальванометра и термопары.

Запись наблюдения заносится (см. пример) в табл. 2.4.

Таблица 2.4

**Градуировка термопары № 1 по гальванометру № 3241
(температура холодного спая 20°С)**

Олово, $T_{пл} = 231,9^{\circ}\text{C}$		Свинец, $T_{пл} = 327,4^{\circ}\text{C}$		Цинк, $T_{пл} = 419,5^{\circ}\text{C}$	
Время, мин	Показания гальванометра, мВ	Время, мин	Показания гальванометра, мВ	Время, мин	Показания гальванометра, мВ
0	9,8				
2	9,6				
4	9,5				
6	9,4				
8	9,2				
10	9,2				
12	9,2				
14	9,0				
16	8,6				

2.2. Приборы для измерения давления

Приборы для измерения давления носят общее название манометров.

В различных химических производствах имеется необходимость измерения давлений, начиная от долей миллиметра ртутного столба и кончая тысячами килограммов на 1 см^2 . Такой огромный диапазон измеряемых давлений, а также специфичность измерений в различных технологических условиях требуют применения измерительных приборов весьма различных как по принципам работы, так и по устройству.

Единицы измерения давления

Практическими единицами давления являются: атмосфера физическая, атмосфера техническая, миллиметр ртутного столба, миллиметр или метр водяного столба, Паскаль.

Физическая атмосфера представляет собою величину среднего давления воздушного столба земной атмосферы на уровне моря. Так как атмосферное давление в значительных пределах колеблется во времени, то его условно принято измерять весом ртутного столба высотой 760 мм при 0°C , при плотности ртути $13,596 \text{ г/см}^3$ и ускорении силы тяжести $980,665 \text{ см/с}^2$. В настоящее время пользование физической атмосферой в технических измерениях официально не допускается.

Техническая атмосфера - это величина давления, испытываемая площадью в 1 см^2 от действия равномерно распределенной силы, равной 1 кг/см^2 она имеет размерность кг/см^2 и является основной единицей в технических измерениях.

Миллиметр ртутного столба (мм рт. ст.) – единица давления, испытываемая площадью в 1 см^2 от действия столба ртути высотой 1 мм при плотности ртути $13,596 \text{ г/см}^3$ (при 0°C) и ускорении силы тяжести в $980,665 \text{ см/с}^2$.

Миллиметр или метр водяного столба (1 мм или м вод. ст.) – единица, аналогичная 1 мм рт. ст., с той лишь разницей, что нагрузка производится столбом воды соответствующей высоты при 4°C и при плотности воды $1,0 \text{ г/см}^3$.

Паскаль – давление силой в один Ньютон на квадратный метр ($\text{Н/м}^2 = \text{Па}$)

$$1 \text{ кг/см}^2 = 98066,5 \text{ Н/м}^2 = \text{Па},$$

$$1 \text{ атмосфера (атм)} = 101325 \text{ Н/м}^2 = \text{Па},$$

$$1 \text{ мм вод. ст.} = 9,8065 \text{ Па},$$

$$1 \text{ мм рт. ст.} = 133,322 \text{ Па},$$

$$1 \text{ атм.} = 1000 \text{ гПа (гептапаскаль)},$$

$$1 \text{ атм.} = 0,1 \text{ МПа (мегапаскаль)}.$$

Разнообразные приборы для измерения давления могут быть сведены в четыре основные группы, различающиеся по принципу работы.

1. Жидкостные манометры, измеряющие давление высотой стол жидкости.
2. Поршневые манометры, в которых измеряемое давление уравнивается силой, действующей на поршень определенной площади.
3. Пружинные манометры, измеряющие давление по величине деформации упругого тела.
4. Электрические манометры, преобразующие давление в какую-либо электрическую величину, измеряемую электрометрическими методами.

Классификация приборов для измерения давлений может также основываться на их назначении. По признаку назначения приборы для измерения давления разделяются на

- манометры - или приборы для измерения давления выше атмосферного;
- вакуумметры – приборы для измерения давления ниже атмосферного;
- тягометры – приборы для измерения очень небольших отклонений от атмосферного давления в сторону избыточного давления или вакуума, не превышающих $\pm 300 \text{ мм вод. столба}$;
- дифференциальные манометры – приборы для измерения разности двух давлений;
- барометры – приборы для измерения атмосферного давления.

Простейшими видами жидкостных манометров являются вертикальные трубки, в которых отсчитывается высота столба жидкости, уравнивающего измеряемое давление. Манометрические трубки могут быть двухколенчатыми (U-образный манометр) и одноколенчатыми (чашечный манометр).

Чашечный манометр отличается от U-образного тем, что одно колено трубки заменено сосудом большого диаметра. Соединяя этот сосуд с пространством, в котором необходимо измерить давление, можно судить о величине давления по высоте столба жидкости в трубке манометра.

К жидкостным манометрам относятся и приборы для измерения давлений, называемые кольцевыми весами.

Основным отличием кольцевых весов от U-образных манометров является способ измерения высоты столба жидкости уравнивающего давление.

В кольцевых весах высота столба жидкости определяется по величине угла поворота подвижной части прибора. Кольцевые весы (рис. 2.9) состоят из металлической трубки (1), согнутой в замкнутое кольцо. Трубочатое кольцо (1) опирается в своем центре одной или двумя ножками (5) на призму (6), укрепленную к станине прибора. Кольцо имеет внутри глухую перегородку (3), по обеим сторонам которой в полость кольца входят трубки (2 и 4). В нижней части кольца укреплен груз (7). Полость кольца до половины заполнена жидкостью (ртуть, вода, спирт).

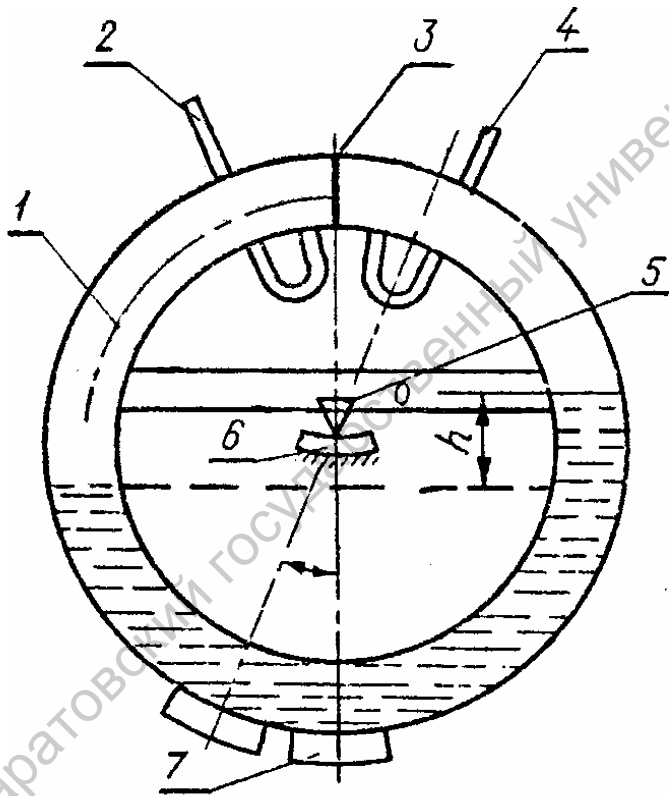


Рис. 2.9. Кольцевые весы

Если патрубков (2) соединить с пространством, в котором существует избыточное давление, то уровень жидкости в левой ветви кольца понизится, а в правой повысится до уравнивания давления столбом жидкости высотой h .

Переход части жидкости из левой ветви кольца в правую нарушит равновесие системы, и кольцо начнет поворачиваться вокруг точки опоры 0 по часовой стрелке до тех пор, пока увеличивающиеся противодействующий момент груза (7) не уравновесит момент столба жидкости. Система придет в равновесие в новом положении.

Прикрепив к вращающемуся кольцу стрелку,двигающуюся по шкале, проградуированной в единицах давления, можно непосредственно отсчитывать величину давления.

К жидкостным относятся также поплавковые и колокольные манометры.

Принцип устройства поплавкового манометра тот же, что и U-образного, с тем лишь отличием, что в одном из колен помещен поплавок, следующий за изменяющимся уровнем жидкости (рис. 2.10). Поплавок связан с указывающей стрелкой, либо с пером, регистрирующим давление. Колокольные измерители давлений основаны на подъеме или погружении колокола,

плавающего в жидкости, в зависимости от изменения давления в воздушном пространстве под колоколом (рис. 2.11).

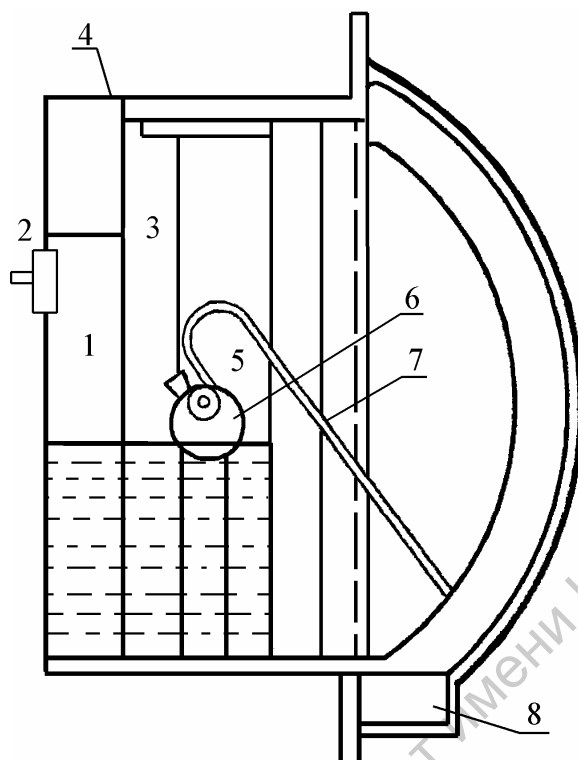


Рис. 2.10. Схема поплавкового манометра: 1, 3 – сообщающиеся сосуды, 2 – трубка для подачи давления, 4 – корпус прибора, 5 – ось вращения полавка, 6 – поплавок, 7 – указательная стрелка; 8 – профильная шкала.

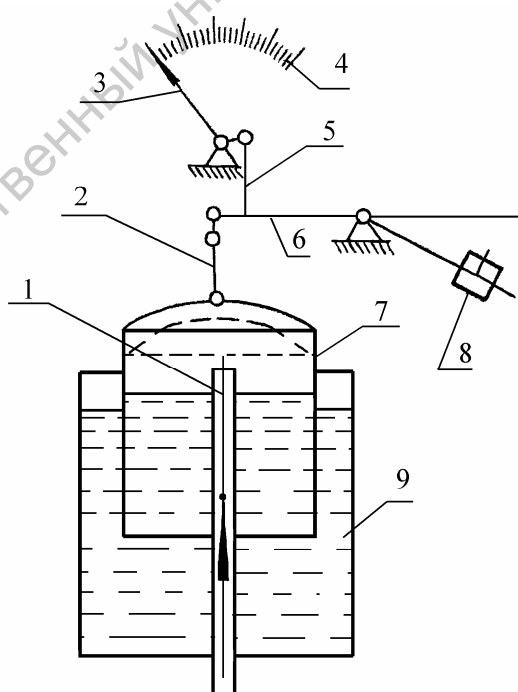


Рис. 2.11. Схема колокольного манометра: 1 – трубка для подачи давления; 2 – тяга, 3 – стрелка, 4 – шкала, 5 – соединительная тяга, 6 – рычаг, 7 – колокол, 8 – уравнивающий груз, 9 – сосуд.

Жидкостные и поршневые манометры, отличаясь высокой точностью, мало удобны для широкого промышленного применения. Жидкостные манометры имеют очень ограниченный предел измерений, а поршневые отличаются сложностью конструкции и высокой стоимостью.

Производственные измерительные приборы, в частности манометры, должны обладать следующими качествами: простотой конструкции, наглядностью показаний, малыми габаритами и достаточной для производственных измерений точностью. Для большинства случаев достаточно точности в 1-2% измеряемой величины. Указанными качествами обладают так называемые пружинные манометры, завоевавшие широкое применение во всех областях техники.

В этих приборах давление измеряется величиной упругой деформации различных деталей. Деформация через специальный передаточный механизм передается указателю,двигающемуся по шкале, градуированной в единицах давления.

По виду деформируемой детали пружинные манометры делятся на трубчатые и мембранные.

Трубчатые манометры подразделяются на манометры с трубкой Бурдона, с геликоидальной и со спиральной трубкой.

Измерительной деталью манометра Бурдона является изображенная на рис. 2.12 согнутая по дуге круга трубка эллиптического или овального сечения.

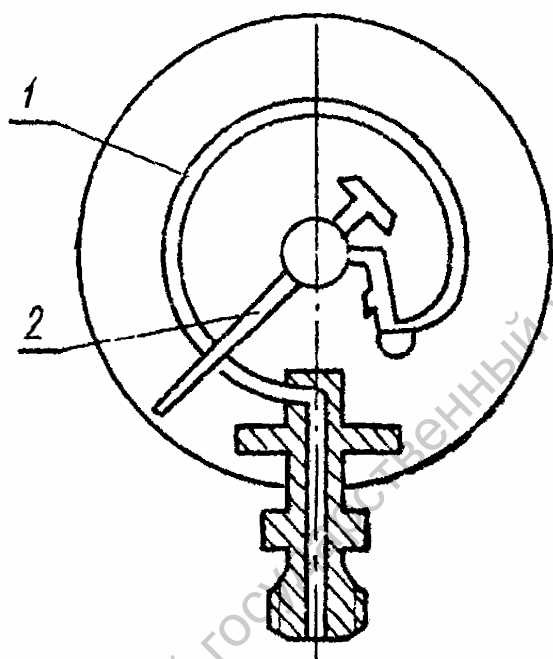


Рис. 2.12. Схема манометра Бурдона:
1 – пружинная трубка манометра,
2 – стрелка.

Рабочим органом манометров с геликоидальной трубкой служит плоская трубка, свернутая в цилиндрическую (винтовую) спираль с 8...9 витками (рис.2.13 и 2.14).

Манометры с плоской спиральной трубкой имеют воспринимающий орган в виде эллиптической или плоской трубки, согнутой в архимедову спираль.

Мембранные манометры делятся на манометры с плоской мембраной и с цилиндрической (сильфонной) мембраной. Измерительной деталью является тонкая металлическая мембрана.

Для увеличения эластичности мембрана гофрирована круговыми концентрическими волнами. Под действием давления она изгибается кверху. Величина деформации мембраны пропорциональна давлению и является его мерой.

Иногда вместо плоских мембран применяют гармониковую мембрану (так называемый сильфон), представляющую тонкостенную гофрированную трубку с впаянными жесткими доньшками. При изменении давления внутри или снаружи сильфона последний отклоняется в ту и другую сторону.

Выше описанные группы манометров могут быть показывающими и самопишущими.

В показывающих манометрах давление передается механизмом прибора на мостик показывающей стрелки, и отсчет показаний производится по дуговой шкале.

В самопишущих приборах давление передается посредством передаточного механизма на рычаг пера. Показания прибора записываются на дисковой диаграмме, которая надевается на диаграммодержатель и закрепляется скобой. Диаграмма приводится во вращение от часового механизма или от синхронного двигателя.

Диаграммы самопишущих манометров имеют равномерную сетку, состоящую из концентрических окружностей, соответствующих постоянным значениям давления. Радиальные дуги делят диаграмму на 24 больших деления, каждое из которых разделено на 4 малых. Таким образом, каждое большое деление соответствует 1 часу, а каждое малое – 15 мин. Время одного оборота диаграммы - 24 часа. Погрешность хода диаграммы не должна превышать ± 3 м за 24 часа.

Часовой механизм имеет 6-суточный завод. Самопишущие манометры, кроме регистрации давления, могут служить для автоматического управления производственными процессами в том случае, если они снабжены пневматическим устройством.

Приборы, снабженные пневматическим устройством, называются пневматическими регуляторами и предназначаются для измерения, записи и поддержания в заданных пределах температуры, давления, расхода.

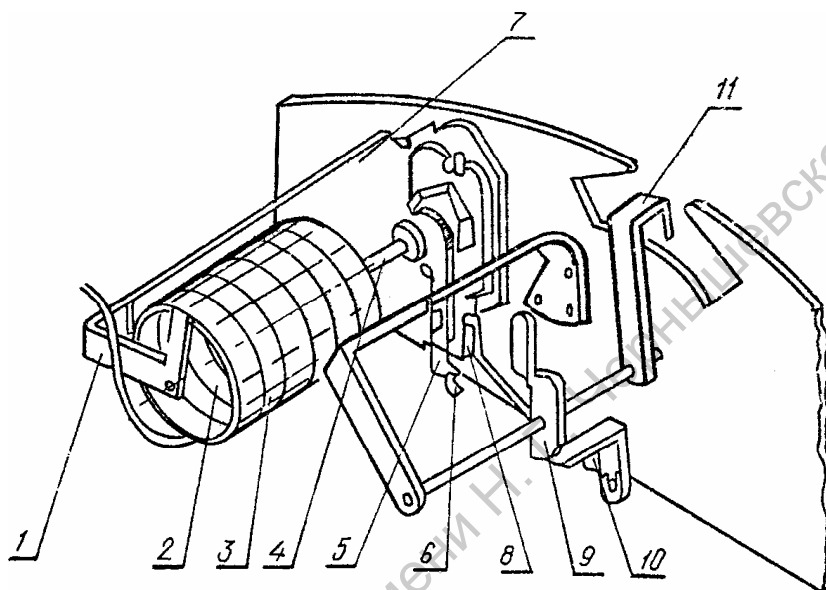


Рис. 2.13. Схема манометра с геликоидальной трубкой: 2, 3 – геликоидальная трубка; 1, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 – детали передаточного механизма, 11 – рычаг пера. Самопишущие и показывающие манометры предназначены для измерения давления в следующих пределах: 0...6, 0...10, 0...16, 0...25, 0...40, 0...50, 0...100 кг/см².

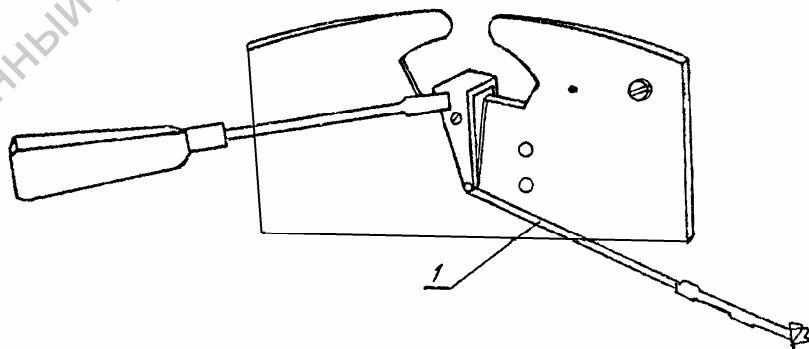


Рис. 2.14. Схема самопишущего устройства: 1 – самопишущее перо.

Практическая работа

Цель работы – знакомство с самопишущим манометром с геликоидальной пружиной и показывающим манометром с пружиной Бурдона и сравнение их показаний.

Схема установки для измерения и записи давления приведена на рис. 2.15. В первую очередь проверяют, чтобы вентили (2, 4) были полностью закрыты. Баллон (1) наполнен газом, находящимся под определенным давлением. Постепенно открывают вентиль (7) и фикси-

руют давление в системе по показывающему манометру (6). Затем следят за показаниями самопишущего (5) и показывающего (6) приборов. Как только давление на приборах уравнивается, то записывают показания приборов и начинают постепенный сброс давления из системы при помощи вентиля (3). Сброс производят через каждые 7 мин на 1 кг/см^2 . Соответственно производят запись и сравнение показаний самопишущего и показывающего манометров по нижеприведенной табл. 2.5.

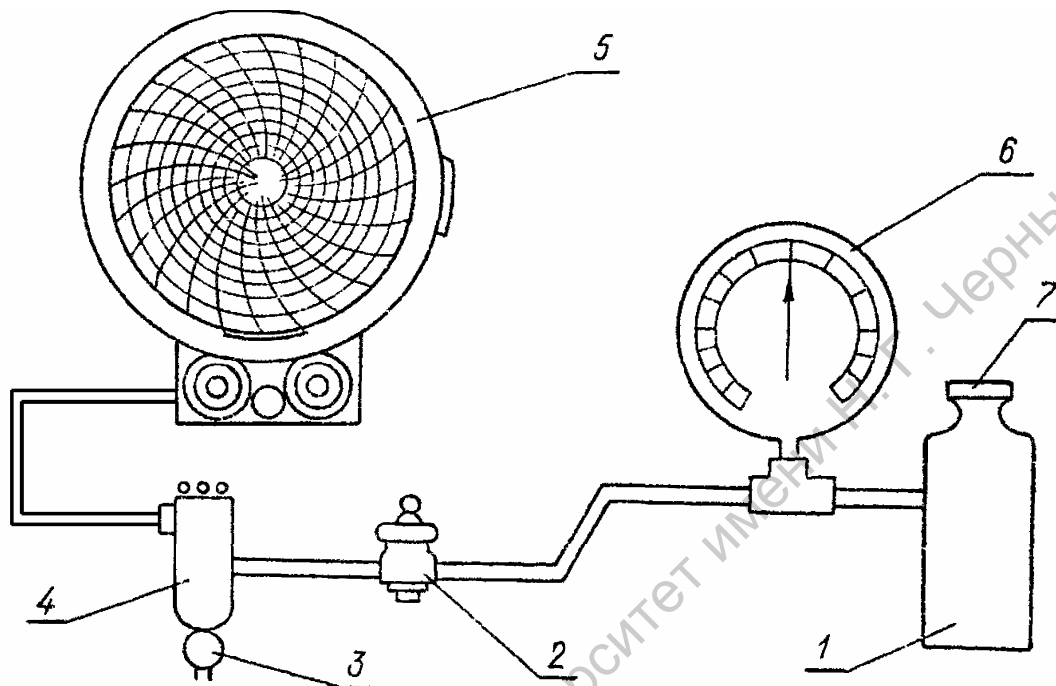


Рис. 2.15. Схема установки для измерения давления

Таблица 2.5

Сравнение показаний различных приборов для измерения давления

Время, мин	Показания показывающего манометра по мере сбрасывания давления из системы	Показания самописца по мере сброса давления из системы	Средняя погрешность

Среднеарифметическое отклонение показывающего манометра относительно самопишущего выражают в % от верхнего предела его измерения.

2.3. Приборы для измерения расхода газов, пара и жидкостей

Для определения количества вещества, прошедшего по трубопроводу в заданный промежуток времени (час, сутки, месяц и т.д.), используются счетчики, а для определения количества вещества, протекающего в трубопроводе в каждый данный момент, – расходомеры.

Количество вещества, прошедшее через счетчик в течение некоторого интервала времени, подсчитывается как разность показаний счетчика в конце и в начале отсчета. Количество вещества может измеряться либо в единицах объема, либо в единицах веса.

Расходом вещества называется отношение количества вещества (dG или dV) к времени dt .

Следовательно, объемный расход будет равен $Q_V=dV/dt$, а весовой расход $Q_G=dG/dt$.

Гидродинамический метод с применением так называемых дросселирующих расходомеров широко используется для измерения расхода жидкостей, паров и газов.

Дросселирование струи может быть выполнено различными способами, основанными на общем принципе местного сужения сечения трубопровода.

В измерительной технике используются дросселирующие устройства следующих трех видов.

Острая диафрагма (рис. 2.16, а) представляет собой тонкий диск с центральным круглым отверстием, вставленный в трубопровод так, чтобы отверстие диска было концентрично стенкам трубопровода.

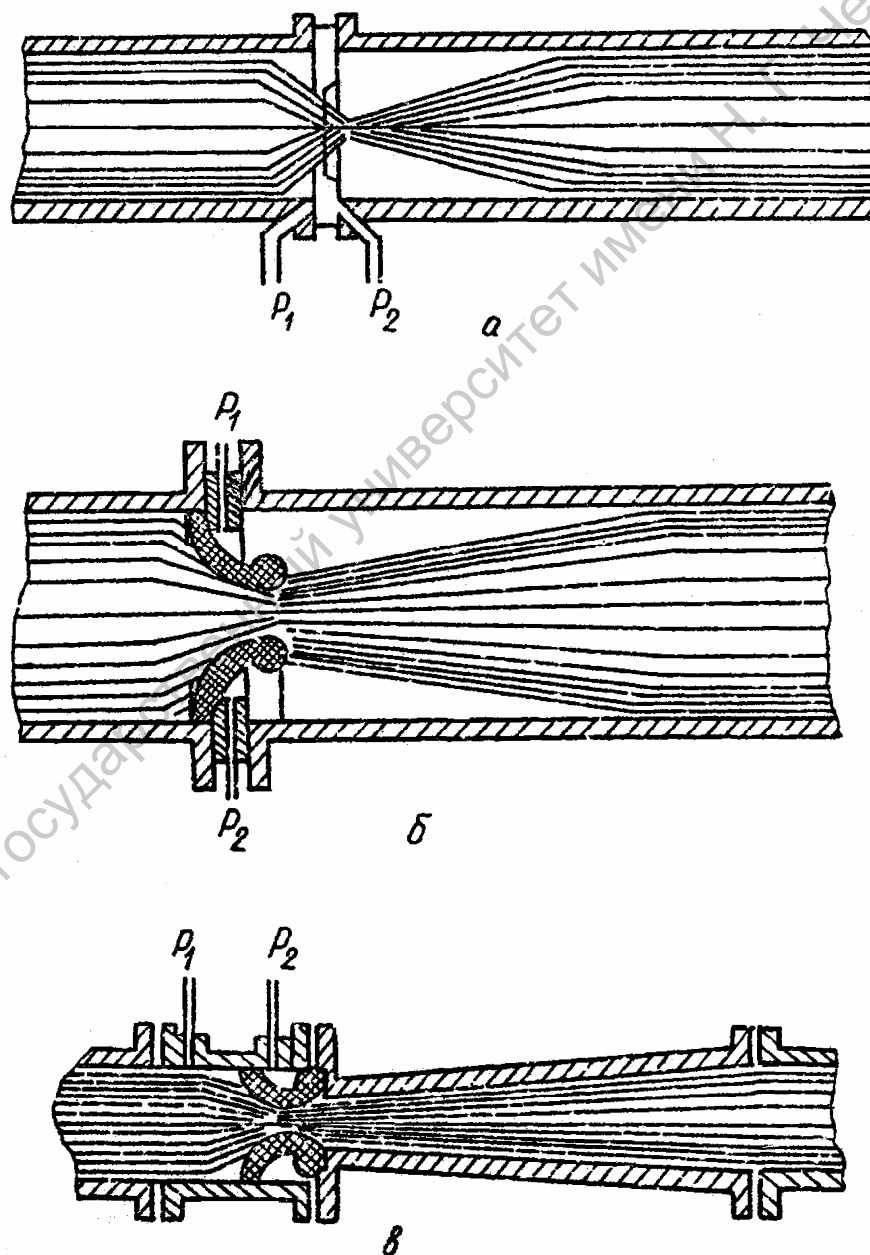


Рис. 2.16. Дроссельные приборы расходомеров: а – диафрагма, б – нормальное сопло, в – труба Вентури.

Сопло (рис. 2.16, б) состоит из короткой насадки параболической формы, вставляющейся концентрично в трубопровод.

Труба Вентури (рис. 2.16, в) – из сужающейся насадки в виде сопла, соединяющейся с коническим расширяющимся патрубком.

Из этих трех устройств наибольшим распространением пользуется острая диафрагма, свойства которой изучены наиболее полно.

Наличие дросселирующего устройства обеспечивает местное увеличение скорости потока, вследствие превращения его потенциальной энергии в кинетическую. За дросселирующим устройством скорость потока снова уменьшается до величины, зависящей от количества протекающего газа и размеров горизонтальной трубы. В результате этого получается определенная разность статических давлений до сужающего устройства и после него.

Уравнения, связывающие расход вещества с перепадом давления, создаваемого сужающим устройством, имеют следующий вид:

$$Q_G = 0,01252 \cdot \alpha \cdot \xi \cdot k \cdot d^2 \cdot \sqrt{\gamma h}, \text{ кг/ч}, \quad (2.7)$$

$$Q_V = 0,01252 \cdot \alpha \cdot \xi \cdot k \cdot d^2 \cdot \sqrt{\gamma h}, \text{ м}^3/\text{ч}, \quad (2.8)$$

где Q_G – весовой расход, кг/ч; Q_V – объемный расход, м³/ч; α – коэффициент расхода (определяется опытным путем); ξ – коэффициент расширения, учитывающий увеличение объема после сужающего устройства; d – диаметр отверстия истечения при температуре 20°C, мм; k – коэффициент, учитывающий тепловое расширение отверстия истечения; $h = P_1 - P_2$ – перепад давления, кг/м² (P_1 – давление до сужающего устройства, P_2 – давление после сужающего устройства); γ – удельный вес измеряемого вещества, соответствующий его состоянию перед дроссельным устройством, кг/м³.

Уравнения (2.2) и (2.3) можно записать в виде формулы: $Q = A \cdot \sqrt{h}$, дающей квадратичную зависимость между перепадом давления и величиной расхода, где $A = \text{const}$ для данного дросселирующего устройства и измеряемого вещества.

Из теории измерения расхода дросселированием струи вытекает необходимость измерения разности давлений, создаваемой дросселирующим прибором. Таким образом, измерительное устройство состоит из двух связанных между собой частей: дроссельного прибора, создающего разность давлений, и собственно расходомера, измеряющего полученную разность давлений и превращающего эту разность в величину расхода (рис. 2.17).

Приборами, измеряющими разность давлений, являются дифференциальные манометры. В качестве дифференциальных манометров могут быть использованы все виды жидкостных манометров без каких-либо изменений (см. раздел “Приборы для измерения давления”).

Для использования манометров этих типов в качестве дифференциальных достаточно присоединить обе ветви манометра к одной и другой точке.

Дифференциальные манометры могут быть и пружинными.

Трубчатый дифференциальный манометр представляет собой обычный манометр с двумя трубками Бурдона.

Мембранный дифференциальный манометр представляет собой обычный пластинчатый манометр с тем отличием, что большее давление подводится к мембране снизу, а меньшее – сверху.

По типу указывающего устройства дифманометры бывают показывающие, самопишущие, бесшкальные (датчики) с вторичными приборами.

Измерение расхода газа с помощью реометра

I. Назначение реометров. В практике лабораторных работ для измерения количества газа, протекающего в единицу времени по системе каналов или трубопроводов, применяют реометры. Реометры можно использовать для:

- а) непосредственных измерений газа в исследуемом потоке;
- б) регулирования скорости газового потока в нужных пределах;
- в) контроля утечки газа в какой-либо системе;
- г) получения газовой смеси нужной концентрации.

II. Принцип действия реометра. Конструктивная схема реометра показана на рис. 2.18. Измерительная часть реометра состоит из стеклянной трубки (4), в которую впаяна диафрагма (3). Реометр включается в систему каналов, по которым движется газовый поток. Диафрагма, создавая искусственное сужение трубопровода, изменяет характер движения исследуемой струи газа.

Стеклянная трубка жидкостного манометра имеет в левой части внизу расширение (1), а в правой части – наверху (5). Последнее предназначено для предотвращения выплескивания жидкости манометра (7) наружу при внезапном изменении давления газового потока.

Диаметр нижнего расширения (1) в несколько раз больше диаметра правой трубки, что дает возможность с достаточной точностью проводить отсчет только по правой трубке. Для облегчения установки уровня жидкости на ноль шкала реометра (6) делается подвижной. Все стеклянные и металлические части реометра монтируются на устойчивом штативе (8).

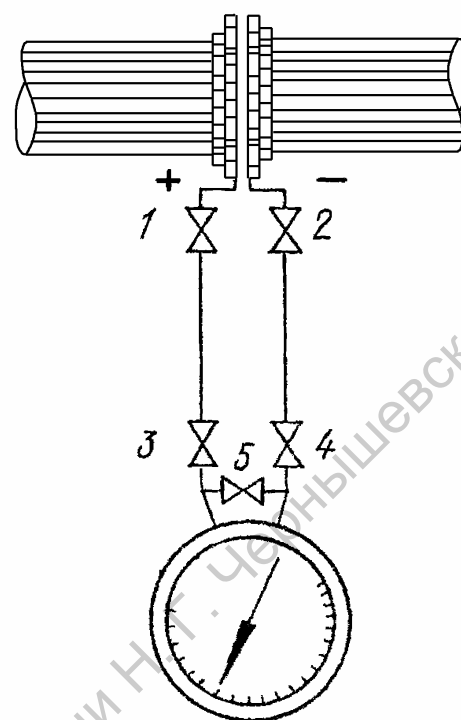


Рис. 2.17. Схема присоединения дифференциального манометра к дроссельному прибору: 1, 2, 3, 4, 5 – запорные вентили.

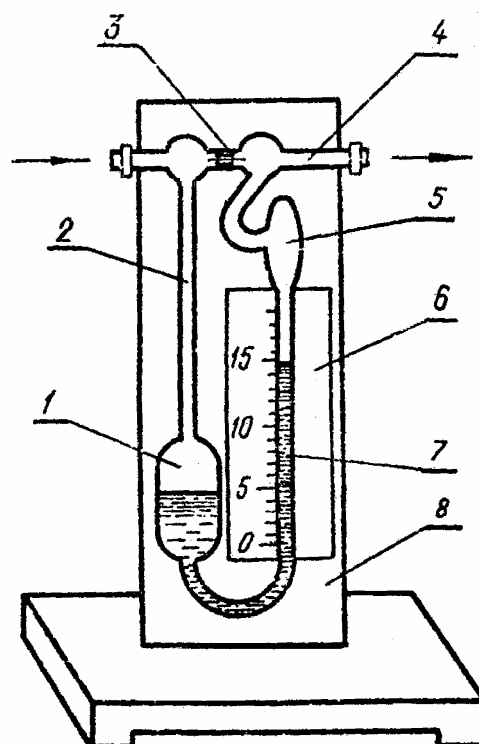


Рис. 2.18. Конструктивная схема реометра.

Для достижения большего диапазона измерений имеются конструкции реометров со сменными диафрагмами. К их числу относится реометр с поворотными диафрагмами типа Т-2-80 (рис. 2.19).

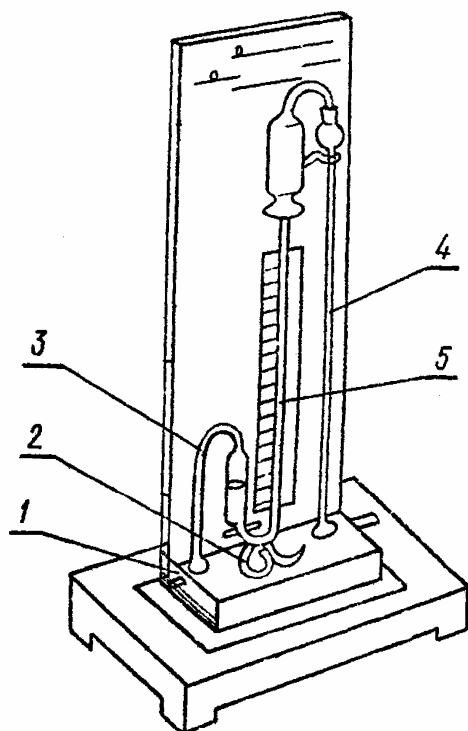


Рис. 2.19. Схема реометра с поворотными диафрагмами.

систему с различной скоростью. Для измерения расхода газа от 10 см^3 до 20 л/мин служат

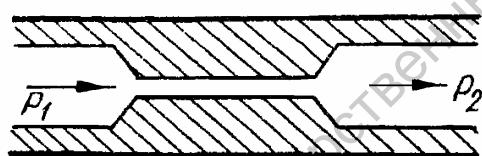


Рис. 2.20. Схема капиллярного дросселя (P_1 и P_2 соответственно давление газа или воздуха на входе и выходе).

Реометр Т-2-80 состоит из камеры (1), в которую вставлена поворотная пробка (2) с пятью отверстиями различных диаметров. Поворачивая пробку и соединяя полости камеры с каналами различных диаметров, меняют диапазон измерений.

Передняя и задняя полости камеры реометра (1) соединены трубками (3) и (4) с манометром (5), имеющим расширенную короткую левую часть и узкую измерительную трубку в правой части. При разности давления в передней и задней полостях рабочей камеры создается разность уровней замыкающей жидкости манометра, и расход газа отсчитывается по шкале установленной на вертикальной стойке прибора.

Реометром типа Т-2-80 можно производить измерения расхода газа в пределах от 1 до 80 л/мин. Диапазоны измерений расхода воздуха отдельными диафрагмами реометра указаны в табл. 2.6.

Реометр Т-2-80 используется в данной работе для замера количества воздуха, проходящего через систему с различной скоростью. Для измерения расхода газа от 10 см^3 до 20 л/мин служат реометры, у которых дросселирующим устройством вместо диафрагмы служит капиллярная трубка (рис. 2.20) определенного диаметра и длины.

Реометры с дросселирующими устройствами в виде капилляра дают возможность производить измерения с повышенной точностью и в большом диапазоне расхода газа. Это достигается использованием набора съемных капилляров различной величины.

Реометры могут быть отградуированы для газа любой плотности.

Таблица 2.6

Диапазоны измерений расхода воздуха

Диафрагма	Диапазон измерений, л/мин
1	1...9
2	2...16
3	14...28
4	25...60
5	60...80

Для диафрагменного реометра

$$h = A \cdot Q^2, \quad (2.9)$$

где h – высота столба жидкости в манометре, Q – расход газа в единицу времени.

Последнее равенство указывает на параболическую зависимость между h и Q , а, следовательно, и на неравномерность шкалы реометра. Поэтому каждый реометр перед работой с различными газами определенной плотности необходимо подвергать индивидуальной градуировке.

В реометрах, где в качестве дросселирующего устройства используются достаточно узкие капиллярные трубки, движение газового потока имеет ламинарный характер. В этом случае скорость движения газов подчиняется законам Пуазейля и находится в прямой зависимости от разности давлений газа до и после капилляра.

Зависимость между Q и h имеет следующий, вид:

$$Q = \frac{\pi \cdot \gamma_K \cdot h \cdot r^4}{8\mu \cdot l}, \quad (2.10)$$

где μ – коэффициент динамической вязкости газа; r – радиус капилляра, мм; l – длина капилляра, мм.

Так как для данного реометра размеры капиллярной трубки r и l остаются постоянными, то можно обозначить:

$$C = 8 \cdot l / \pi \cdot r^4 \quad (2.11)$$

$$h = C \cdot \mu \cdot Q / \gamma_K. \quad (2.12)$$

Тогда при неизменном удельном весе, а, следовательно, и вязкости газа и постоянном удельном весе жидкости, заполняющей манометр, величина h зависит лишь от величины расхода газа и графически выражается прямой линией (рис. 2.21).

Для диафрагменного реометра

$$h = C \cdot \gamma \cdot \gamma_K \cdot Q^2, \quad (2.13)$$

для капиллярного реометра –

$$h = C \cdot \mu \cdot \gamma_K \cdot Q \quad (2.14)$$

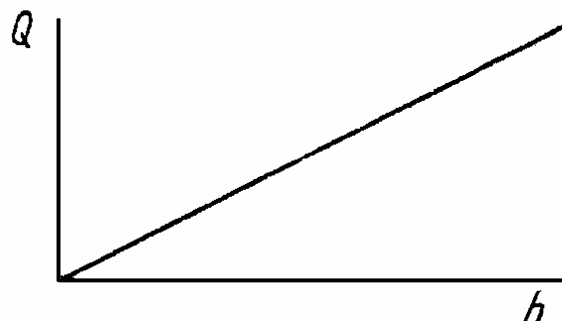


Рис. 2.21. Графическая зависимость h и Q для капиллярных реометров.

Из приведенных уравнений видно, что показатель степени изменяется от 1 до 2 при переходе потока из ламинарного в турбулентный $1 \leq h \leq 2$.

Для реометра с диафрагмой существенную роль играет величина удельного веса измеряемого газа (γ), а для реометра с капиллярным дросселем – величина вязкости газа (μ). Обе формулы (2.13, 2.14) можно объединить в одну, рассматривая их как предельные характеристики для описания происходящих в реометре явлений:

$$h = C \cdot \mu^{2-n} \cdot \gamma^{n-1} \cdot \gamma_K^{-1} \cdot Q^n, \quad (2.15)$$

где h – высота подъема замыкающей жидкости; C – постоянная реометра; μ – вязкость протекающего через реометр газа; γ – удельный вес протекающего газа; γ_K – удельный вес замыкающей жидкости; Q – расход газа; n – показатель степени, характеризующий поток газа через дросселирующее устройство.

При $n = 2$ поток газа будет турбулентным при $n = 1$ – ламинарным. Это обстоятельство необходимо учитывать при использовании различных реометров. При применении капиллярных реометров необходимо сначала убедиться в ламинарности протекающего потока газа, так как в случае капилляров большого диаметра при данной вязкости газа прямая пропорциональность между h и Q может нарушаться, и показатель будет отличаться от 1.

Для установления характера зависимости между h и Q показания снимают по всей шкале $h_1 = C \cdot Q_1^n$; $h_2 = C \cdot Q_2^n$. Прологарифмировав эти уравнения и решив их относительно n , получим

$$n = \frac{\lg h_1 - \lg h_2}{\lg Q_1 - \lg Q_2}. \quad (2.16)$$

По полученным данным строят графическую зависимость h от Q .

Практическая работа

1. Градуировка реометра. В лабораторной практике градуировку диафрагменного реометра можно проводить по схеме (рис. 2.22).

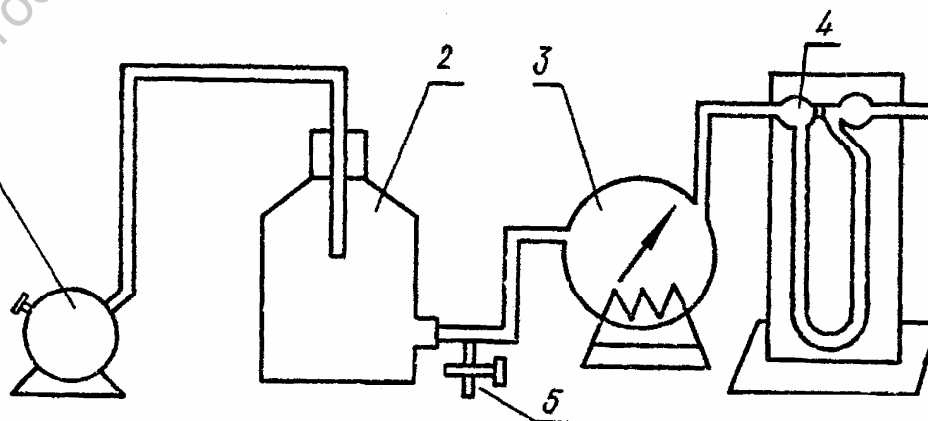


Рис. 2.22. Схема лабораторной установки для градуировки реометров.

Воздуходувка (1) соединена последовательно с сосудом (2), служащим компенсатором для сглаживания неравномерности давления в системе, газовыми часами (3) или другим счетчиком газа, предназначенным для замера расхода газа, и реометром (4).

Перед началом градуировки реометр наполняется соответствующей жидкостью. Нулевая точка подвижной шкалы устанавливается против уровня жидкости в манометре. Определяется ошибка в показании газового счетчика (см. спец. методику).

Краном (5) соединяют систему с атмосферой, включают воздуходувку и винтовым зажимом регулируют скорость газа, подаваемого в систему из воздуходувки.

Установив заданную величину перепада давления h в реометре, измеряют наблюдающийся расход газа по газовым часам в единицу времени. Для этого одновременно снимают показания газовых часов и пускают секундомер. Для большей точности определения при каждом измерении рекомендуется пропускать не менее 10 л воздуха. Показания газовых часов приводятся к нормальным условиям по формуле:

$$V = V_t \frac{(P + B - S) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}, \quad (2.17)$$

где V_t – объем газа, измеренный по газовым часам; P – избыточное давление газа в системе, измеренное по ртутному манометру, мм рт. столба; B – барометрическое давление, мм рт. столба; S – упругость водяного пара при температуре определения, мм рт. столба; t – температура изменения, °С.

Зная объем газа и время его прохождения, рассчитывают расход газа в единицу времени и скорость газового потока в л/мин или л/ч.

Для каждого значения h проводят 3 параллельных определения Q и берут среднее значение.

Для построения графической зависимости $h = f(Q)$ измерения проводят по всей шкале реометра.

Полученный график дает возможность определить расход газа по величине высоты подъема жидкости в манометре реометра. Правильность градуировки контролируют расчетом постоянной реометра A из формулы $h = A \cdot Q^2$ для каждого экспериментального значения h и Q .

Указанную зависимость определяют для двух диафрагм реометра. При переходе к каждой следующей диафрагме воздуходувку необходимо выключать и с помощью рычажка поворотной пробки устанавливать нужную диафрагму в приборе, после чего повторяют описанную выше операцию градуировки.

2. Определение точности показаний газовых часов. Для измерения расхода газа применяются сухие и мокрые газовые счетчики.

Точность показаний газовых часов проверяют с помощью специальной мерной колбы, снабженной сливной склянкой (рис. 2.23)

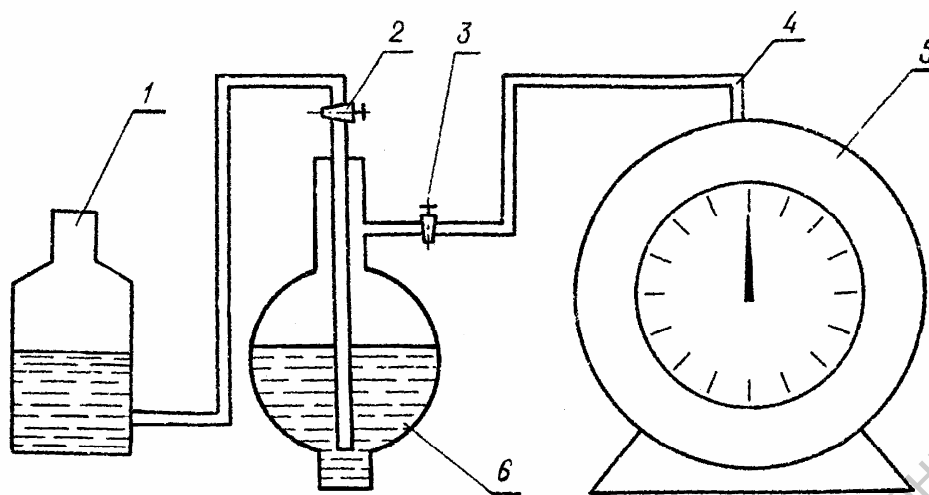


Рис. 2.23. Схема установки для определения точности показаний газовых часов.

Кран (3) мерной колбы (6) соединяется с атмосферой, кран (2) со сливной склянкой. Поднимая склянку, заполняют мерную колбу водой до верхней метки (обратить внимание на отсутствие пузырьков воздуха в соединительных трубках). Правильность заполнения проверяется совмещением уровня жидкости в колбе и склянке, и одновременно закрывается кран (3), после чего склянка помещается на стол. Стрелка газовых часов устанавливается на целом делении циферблата. Выходной штуцер часов (5) соединяется резиновой трубкой (4) с краном (3). Записываются показания газовых часов. Затем кран (3) открывается, и воздух через газодые часы начинает поступать в мерную колбу. Кран (3) закрывается в тот момент, когда уровень воды в мерной колбе устанавливается на нижней метке при атмосферном давлении (то есть при совмещении уровня воды в колбе и склянке). Снова записываются показания газовых часов. Объем газа, прошедшего через газодые часы, точно соответствует объему вытесненной воды (1 л). По разности показаний газовых часов определяют измеренное ими количество газа и сравнивают его с объемом воды. Проверку повторяют 4...5 раз, проверяя всю шкалу газовых часов. Полученные данные заносят в табл. 2.7.

Таблица 2.7

Показание газовых часов		Отсчитанный V газа, л	Фактический V пропущенного газа, л	Отклонение, Δ	Величина относительной погрешности, %
Начальное	Конечное				

Относительную погрешность показаний газовых часов в процентах определяют по формуле:

$$\Delta = \frac{V_{\text{газ}} - V_{\text{м}}}{V_{\text{м}}} \cdot 100; \quad (2.18)$$

где $V_{\text{газ}}$ – объем воздуха, отсчитанный по циферблату газовых часов;

$V_{\text{м}}$ – объем воды, измеренный мерной колбой;

Δ – погрешность, %.

Пример: $V_{\text{газ}} = 0,97$ л, $V_M = 1$ л.

$$\Delta = \frac{0,97 - 1,0}{1,0} \cdot 100 = -3\% .$$

На основании данных табл. 2.7 рассчитывают среднюю относительную погрешность прибора.

Следовательно, для определения действительного количества газа, прошедшего через счетчик, необходимо к отсчитанному по нему объему газа прибавить (при отрицательной погрешности) объем, вычисленный с учетом погрешности прибора.

Пример: по газовым часам прошло 20 л газа, относительная погрешность $-2,7\%$. Действительный объем прошедшего газа в условиях опыта:

$$20 + \frac{20 \cdot 2,7}{100} = 20,54 \text{ л} .$$

2.4. Техника безопасности при работе с электроприборами

Лица, работающие с электрическими приборами, должны знать положения рубильников (вкл.–выкл.), места включателей приборов, электроосвещения, вентиляции, чтобы в случае аварийной ситуации провести отключение.

Обязанности до начала работы

1. Перед включением электроприбора необходимо визуально проверить целостность изоляции питающих электрических проводов, наличие и надежность защищенного заземления.
2. Включение приборов проводить только в присутствии преподавателя или лаборанта, обслуживающего практикум.

Во время работы электроприбора запрещается:

1. Оставлять прибор без присмотра.
2. Проверять на ощупь наличие напряжения или нагрев прибора.
3. Проводить дополнительную разборку или сборку схем, находящихся под напряжением.
4. В случае обнаружения неисправности или неправильности работы схемы или прибора (искрение, дым, большие тоны) и т.д., немедленно прекратить работу, отключить источник электропитания прибора и сообщить преподавателю или лаборанту.

После окончания работы с электроприборами необходимо отключить их от электросети.

Глава 3. МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ

3.1. Абсорбционные методы разделения газовых смесей

Во многих химических производствах получают и используют газообразные продукты, представляющие собой гомогенные смеси, из которых часто приходится выделять какой-либо продукт в чистом виде, разделять смесь на составляющие ее компоненты или очищать газ от одного из компонентов.

Разделение гомогенных газовых смесей в промышленности осуществляется следующими способами:

- 1) сорбцией;
- 2) ректификацией;
- 3) физико-механическим путем, диффузией через пористые мембраны;
- 4) химическим взаимодействием.

Сорбционными процессами в общем случае называются такие процессы, в которых происходит поглощение вещества на поверхности раздела двух фаз, независимо от механизма поглощения.

Частными случаями сорбции являются процессы абсорбции и адсорбции.

Абсорбцией называется сорбция газа при проникновении его (диффузии) в массу сорбента (жидкость), приводящая к образованию раствора.

Поглощаемый газ называется абсорбтивом, а поглощающий агент – соответственно абсорбентом.

Процессы сорбции являются процессами селективными (избирательными), то есть каждый абсорбент обладает способностью поглощать лишь некоторые вещества (абсорбтивы) и не поглощать вовсе или поглощать весьма незначительно другие вещества. Это свойство абсорбентов дает возможность осуществлять разделение газовых смесей без затраты механической энергии.

Процессы сорбции являются экзотермическими к обратным. Полноте извлечения компонента из газовых смесей благоприятствуют низкие температуры (10...30°C) и повышенные давления (10...30 атм.).

Повышение температуры и снижение давления способствует обратному процессу – выделению поглощенного компонента из растворителя или твердого адсорбента, то есть процессу десорбции.

Десорбция позволяет осуществлять регенерацию абсорбента. От-регенерированный раствор снова используют для очистки газов. Циркуляция раствора происходит в замкнутом цикле и поэтому данные способы носят название круговых.

В основе процесса абсорбции лежит диффузия газа в жидкость. Протекание диффузионных процессов обуславливается наличием в системе двух фаз и возможностью перехода вещества из одной фазы в другую. Процесс перехода вещества из одной фазы в другую, то есть массообмен или массопередача, в изолированной замкнутой системе, состоящей из двух или большего числа фаз, возникает самопроизвольно и протекает до тех пор, пока между фазами при данных условиях температуры и давления не установится подвижное фазовое равновесие, при котором в единицу времени из первой фазы во вторую переходит столько же молекул, сколько в первую из второй.

Как известно из термодинамики, любой процесс, самопроизвольно протекающий в замкнутой изолированной системе, характеризуется фактором интенсивности данного вида энергии.

Процесс возникает самопроизвольно при условии, что числовые значения фактора интенсивности в разных частях системы не равны. Процесс протекает в направлении от части системы с большим фактором интенсивности к части с меньшим фактором интенсивности, и, наконец, система приходит в состояние подвижного равновесия, когда все части ее имеют одинаковый фактор интенсивности.

Так, при протекании гидродинамических процессов характеристикой фактора интенсивности является перепад давления, а при протекании тепловых процессов - перепад температуры,

В процессах массообмена между фазами, в частности, в абсорбционных процессах, характеристикой фактора интенсивности и движущей силы является разность парциальных давлений или концентраций компонента, удаляемого из газа.

Основное уравнение процесса абсорбции, как частного случая процессов массопередачи имеет вид:

$$M = K \cdot \Delta P \cdot \tau \cdot F, \quad (3.1)$$

где M – количество вещества, перешедшего из газовой фазы в жидкую, кг или м^3 ; F – поверхность раздела фаз, м^2 ; ΔP – движущая сила процесса, равная разности между фактическим парциальным давлением или концентрацией извлекаемого компонента в газовой фазе P (C) и равновесным значением того же параметра при данных условиях $P_{\text{равн}}$ ($C_{\text{равн}}$) над жидким раствором:

$$\Delta P = P - P_{\text{равн}}, \text{ атм или кг/м}^2; \quad (3.2)$$

τ - время, ч; K - коэффициент массопередачи, в данном случае называемый коэффициентом абсорбции, $\text{кг/ч} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{атм.}$, $\text{м/ч} \cdot \text{атм.}$

Количество абсорбированного компонента находят из расхода газовой смеси V $\text{м}^3/\text{ч}$ и изменения концентрации в ней извлекаемого компонента до и после абсорбции C_1 и C_2 , соответственно.

$$M = V \cdot (C_1 - C_2), \text{ м}^3 \quad (3.3)$$

или с учетом плотности компонента ρ :

$$M = V \cdot (C_1 - C_2) \cdot \rho, \text{ м}^3. \quad (3.4)$$

Коэффициент абсорбции может быть найден из уравнения (3.1):

$$K = \frac{M}{\Delta P \cdot F \cdot \tau} \quad (3.5)$$

Коэффициент абсорбции представляет собой количество газового компонента, поглощенное в течение 1 часа на поверхности раздела фаз, равной 1, при единичной движущей силе.

Величина движущей силы меняется по высоте аппарата (абсорбера) и может быть найдена как среднее арифметическое движущей силы на входе газа в аппарат ($\Delta P_{\text{вход}}$) и на выходе ($\Delta P_{\text{выход}}$)

$$\Delta P_{\text{ср}} = \frac{\Delta P_{\text{вход}} + \Delta P_{\text{выход}}}{2}, \quad (3.6)$$

когда отношение $\Delta P_{\text{вход}}/\Delta P_{\text{выход}} < 2$. Или в общем случае $\Delta P_{\text{ср}}$ вычисляется как средняя логарифмическая величина:

$$\Delta P_{\text{ср}} = \frac{\Delta P_{\text{вход}} - \Delta P_{\text{выход}}}{2,303 \lg \frac{\Delta P_{\text{вход}}}{\Delta P_{\text{выход}}}}, \quad (3.7)$$

где $\Delta P_{\text{вход}} = P_{\text{вход}} - P_{\text{на входе}}^{\text{равн}}$;

$\Delta P_{\text{выход}} = P_{\text{выход}} - P_{\text{на выходе}}^{\text{равн}}$;

$\Delta P_{\text{вход}}$ – парциальное давление удаляемого компонента в газе до абсорбции;

$\Delta P_{\text{выход}}$ – парциальное давление удаляемого компонента в газе после абсорбции;

$P_{\text{на входе}}^{\text{равн}}$ – равновесное парциальное давление удаляемого компонента на входе над раствором до абсорбции;

$P_{\text{на выходе}}^{\text{равн}}$ – равновесное парциальное давление удаляемого компонента на выходе над раствором после абсорбции.

Равновесие системы газ-жидкость подчиняется закону Генри, согласно которому равновесное парциальное давление компонента в газовой фазе пропорционально его мольной концентрации в растворе (x)

$$P_{\text{равн}} = \varphi \cdot x \quad (3.8)$$

где x – мольная доля извлекаемого компонента в жидкой фазе; φ – коэффициент растворимости газа, атм/мольн. доли, величина которого определяется природой абсорбента или абсорбируемого компонента.

Закону Генри подчиняются системы, в которых отсутствует химическое взаимодействие между компонентами газовой и жидкой фаз. Скорость процесса абсорбции выражается соотношением:

$$U = \frac{dM}{F \cdot d\tau} = K \cdot \Delta \cdot P_{cp}. \quad (3.9)$$

Поэтому важнейшим фактором, определяющим скорость абсорбции, является коэффициент абсорбции K .

В случае хорошей растворимости газа в жидкости для идентификации процесса целесообразно турбулизовать газовую фазу, то есть пропускать газ в виде мелких пузырьков через слой жидкости (барботаж). Если газ плохо растворим в жидкости, то для интенсификации процесса целесообразно пропускать газ через пространство с мелко разбрызгиваемой жидкостью (механические абсорберы).

При средней растворимости компонента газовой смеси в абсорбенте целесообразно пропускать газ через колонну с насадкой (скруббер), которая орошается жидкостью, покрывающей насадку в виде тонкой пленки. При этом обеспечивается хорошее перемешивание обеих фаз.

Из основного уравнения абсорбции (3.1) следует, что количество абсорбированного вещества прямо пропорционально поверхности контакта фаз F , поэтому абсорбционная аппаратура должна иметь развитую поверхность соприкосновения жидкости и газа и обеспечивать ее обновление.

Очистка газа производится в аппаратах, называемых абсорберами.

Особенно широко распространены в промышленности абсорберы, представляющие собой колонны насадочного или тарельчатого типа. Газ и жидкость подаются противотоком. Жидкость орошает насадку абсорбера или стекает с тарелки на тарелку, обеспечивая большую поверхность контакта между газом и поглотителем.

Материалом для изготовления абсорберов и насадки служит сталь, а также различные стойкие керамические сплавы, керамика, то есть он зависит от химического характера поглощаемого газа к поглощающей жидкости.

Устройство барботажных тарелок схематически изображено на рис. 3.1. Отверстия в тарелках, через которые проходят поднимающиеся кверху газы, имеют небольшие патрубки (2), покрытые сверху колпачками с зубчатыми краями (3).

Через зазоры, образующиеся в месте соприкосновения колпачка с патрубком, и проходят вверх газы, пробулькивая через жидкость. Избыток жидкости, собирающееся на тарелке; стекает по переточной трубке (1) на нижерасположенную тарелку, где происходят аналогичные явления.

В целях увеличения поверхности соприкосновения газа и жидкости в насадочных колонках, последние заполняются кусками битого камня, керамики, деревянными решетками, телами специальной формы (спиралями, шариками, кольцами Рашига и т.д.). Жидкость, орошающая колонну, тонкой пленкой распределяется по поверхности насадки, многократно меняет на-

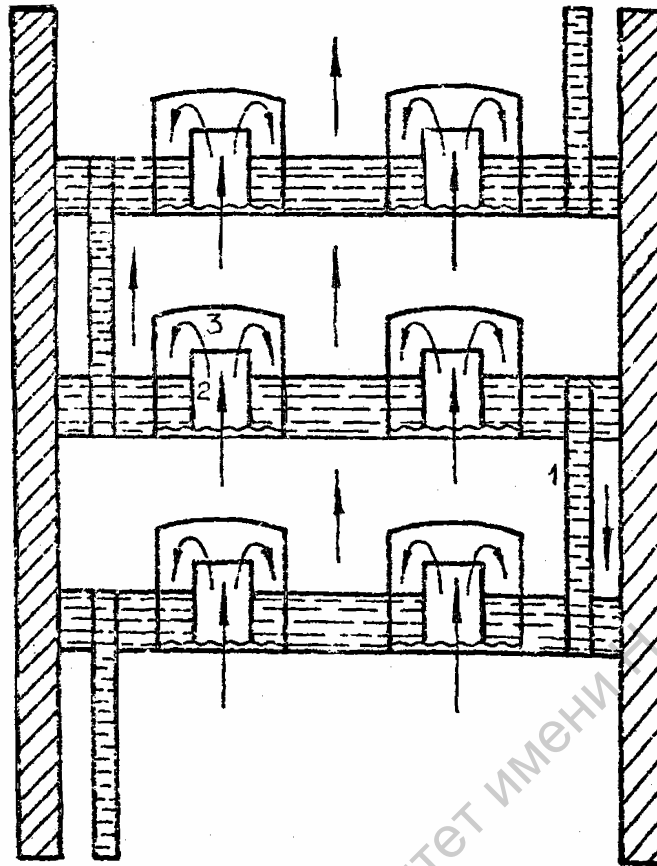


Рис. 3.1. Схема устройства барботажных тарелок колпачкового типа.

правление, что способствует хорошему перемешиванию газа и контакта его с жидкостью. По практическим данным для тонкой очистки максимальное число тарелок составляет 20...30. Высоту насадки определяют по необходимой ее поверхности, она часто не превышает 12 м.

Регенерацию растворов производят в отгонных колоннах-десорберах насадочного или тарельчатого типа, имеющих в нижней части подогреватель-кипятильник. Кипятильник служит для получения из водного раствора водяного пара, которым и производится отгон газов из насыщенного раствора.

Применяемые абсорбенты должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Обладать высокой сорбционной способностью по отношению к абсорбируемому газу.
2. Легко выделять его при регенерации.
3. Иметь низкую упругость пара. (Для уменьшения потерь поглотителя с газом).
4. Иметь достаточную избирательность поглощения к одному из компонентов газа по сравнению с другими.
5. Иметь стойкость по отношению к химически активным компонентам газа (например, кислороду).
6. Абсорбенты не должны корродировать аппаратуру и быть доступными для промышленного использования.

Ни один из известных поглотителей не отвечает одновременно всем этим требованиям, поэтому для каждого конкретного случая необходимо подбирать соответствующий поглотительный раствор с учетом требуемой глубины очистки и состава очищаемого газа.

В практике химической технологий часто встречаются абсорбционные процессы, осложненные химическими реакциями. Теория хемосорбции разработана еще недостаточно. Чаще всего хемосорбцию рассматривают как физическую абсорбцию, при которой равновесное парциальное давление равно нулю, $P_{\text{равн}} = 0$.

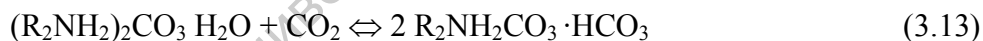
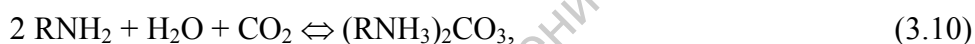
Для очистки газов от кислых компонентов H_2S и CO_2 наилучшими абсорбентами являются водные растворы этаноламинов:

$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{NH}_2$ – моноэтаноламин – жидкость с температурой кипения 74°C при 10 мм рт.ст., 170°C – при 760 мм рт.ст.;

$(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2\text{NH}$ – диэтаноламин – бесцветные кристаллы с температурой плавления 28°C , температурой кипения при 10 мм рт.ст. – 155°C и при 760 мм – 286°C .

Этаноламины сходны по щелочным свойствам с растворами аммиака, производными которого они являются. С повышением температуры щелочность их понижается. Так, водный раствор моноэтаноламина при 24°C имеет pH 12,5, а при 138° – pH 7.

При поглощении этаноламинами CO_2 и H_2 образуются карбонаты и бикарбонаты, сульфиды и бисульфиды по следующим реакциям:



При $25 \dots 50^\circ\text{C}$ эти реакции идут слева направо, что используется для поглощения из газа H_2S и CO_2 , а при повышении температуры до 105°C и выше – справа налево, так как образовавшиеся сульфиды и карбонаты аминов диссоциируют с выделением из насыщенного раствора поглощенных H_2S и CO_2 . Количество раствора, необходимое для связывания H_2S и CO_2 , определяется по данным о поглотительной способности растворов этаноламинов.

Растворимость CO_2 в растворах моноэтаноламина (МЭА) происходит за счет химического взаимодействия. Только при повышенных давлениях растворимость складывается из химического взаимодействия CO_2 с МЭА и растворения в воде. В интервале парциальных давлений от 0,01 до 40 атм в результате реакции CO_2 с МЭА образуется, в основном, бикарбонат.

Наилучшей поглотительной способностью обладают водные растворы, содержащие 15...18 вес.% МЭА (2,5...3 моля на литр).

Важнейшими факторами, определяющими скорость абсорбции CO_2 этаноламинами, являются степень превращения их в карбонаты, концентрация CO_2 в газе и интенсивность орошения насадки скруббера.

1. При одинаковых условиях коэффициент абсорбции для растворов МЭА в 2...2,5 раза больше, чем для ДЭА.

2. Коэффициент абсорбции уменьшается с увеличением содержания CO_2 в газе.

3. С увеличением интенсивности орошения насадки коэффициент абсорбции CO_2 возрастает в интервале скоростей жидкости 1,7...7,5 м³/ч.

Увеличение скорости жидкости в 2 раза вызывает повышение коэффициента абсорбции на 20...30%.

4. Изменение скорости газа не оказывает существенного влияния на коэффициент абсорбции.

5. С повышением концентрации моноэтаноламинов значение коэффициента абсорбции проходит через максимум.

Коэффициент использования моноэтаноламина с возрастанием концентрации раствора понижается, то есть на один моль амина растворяется меньше молей CO_2 .

6. Коэффициент абсорбции прямолинейно падает по мере насыщения этаноламинов карбонатами.

Для очистки растворами этаноламинов необходима специальная подготовка газов, так как, их примеси вредно действуют на абсорбент, потери которого ввиду его высокой стоимости недопустимы. Прежде всего, должны быть удалены все кислоты, более крепкие, чем H_2S и уголекислота (цианистоводородная, муравьиная, уксусная, сернистый ангидрид и др.), сероуглерод и другие сернистые соединения, образующие в процессе нерегенерируемые тиосоединения, смолистые вещества.

Необходимо удалить из газа и кислород, окисляющий этаноламины. Эти ограничения сужают возможности использования этаноламинов для очистки, в частности, таких газов, как коксовый, генераторный и др.

Практическая работа

Цель работы — практическое ознакомление с работой абсорбера и процессом абсорбции CO_2 из газа раствором МЭА. Расчет коэффициента абсорбции.

Описание установки (рис. 3.2). Абсорбер (7) высотой $H = 95$ см и диаметром $d = 13$ см заполнен насадкой, удельная поверхность которой $\sigma = 415 \text{ м}^2/\text{м}^3$, высота заполнения $H = 60$ см.

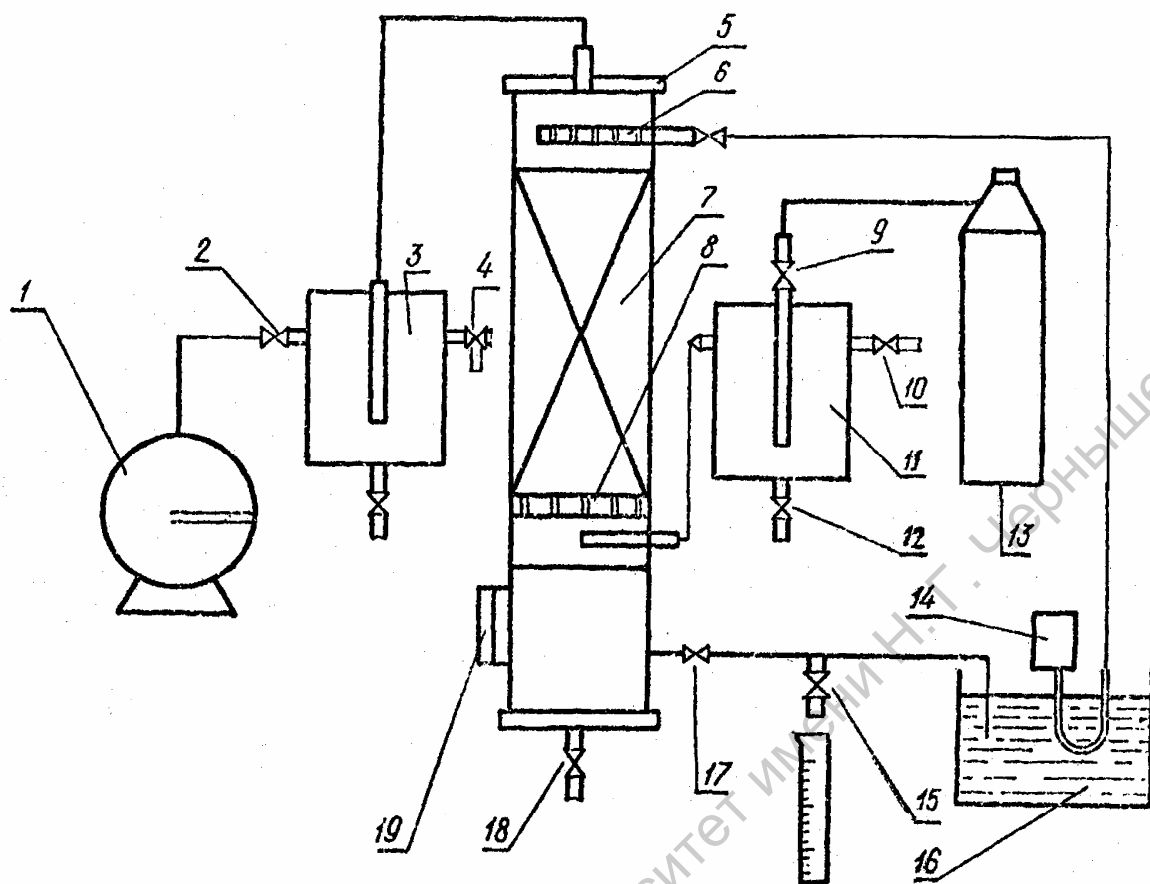


Рис. 3.2. Схема установки абсорбционной очистки газа.

Под решеткой (8) подведена трубка для подачи газа. Орошение насадки производится раствором моноэтаноламина, который подается из емкости (16) насосом (14) через распылитель (6). Абсорбер снабжен водомерным стеклом (19) и кранами для подачи и отбора раствора. Буферные емкости (3) и (11) служат для равномерной подачи газа, а также как каплеотделители. Для отбора проб газа предусмотрены краны (4) и (10), для слива раствора МЭА – кран (18).

Методика проведения работы

Пуск установки начинается с подачи в абсорбер раствора моноэтаноламина. Для этого включают насос (14) и краном (17) регулируют равномерное орошение насадки. Контроль орошения ведут по водомерному стеклу (19) (уровень в стекле должен быть постоянным). Скорость орошения проверяют, собирая раствор МЭА в мерный цилиндр и отмечая время сбора по секундомеру. Раствор МЭА собирают через тройник, установленный на линии циркуляции (15).

После того, как установится постоянный уровень жидкости в нижней части абсорбера, начинают подачу газа из баллона (13). Скорость газа определит по газовым часам (1), установленным на выходе газа из буферной емкости (3). Скорость подачи газа должна быть минимальной.

Установив стационарный режим работы установки записывают время и показание газовых часов. Затем отбирают пробы исходного газа до абсорбера (кран 10) и очищенного газа после абсорбера (4) в газовые пипетки.

В отобранных пробах определяют процентное содержание CO₂ на газоанализаторе типа ОРСа. Делают два параллельных определения на входе и выходе из абсорбера (запись см. в табл. 3.1).

Таблица 3.1

Запись режима опыта

Давление, атм _____
Температура _____

Время от начала опыта, мин	Показания газовых часов на выходе	Концентрация CO ₂ в газе в об. дол., %		Средняя скорость газа, л/ч		Расход 10% раствора МЭА, л/ч
		до абсорбера	после абсорбера	на входе	на выходе	

Расчетная часть

На основании полученных экспериментальных данных рассчитывают коэффициент К абсорбции диоксида углерода раствором МЭА.

$$K = \frac{M}{\Delta P_{cp} \cdot F \cdot \tau} \quad (3.5)$$

Для расчета К необходимо вычислить:

1. Количество М поглощенного диоксида углерода, м³

$$M = V_H \cdot (C_1 - C_2), \quad (3.18)$$

где V_H – объем газа, пропущенного через абсорбер и приведенный к нормальным условиям:

$$V_H = V_1 \frac{P_1 \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}, \quad (3.19)$$

где V₁ – объем пропущенного через абсорбер газа, измеренный на выходе по газовым часам и пересчитанный с учетом содержания в нем CO₂ на входе в абсорбер (C₁);

$$V_1 = \frac{V}{1,0 - C_1}, \quad (3.20)$$

где V – объем газа по газовым часам; P₁ – атмосферное давление, мм рт. ст.; t – комнатная температура; C₁ и C₂ – объемные доли CO₂ в газе до и после абсорбции.

2. Движущую силу процесса

В процессе хемосорбции CO_2 растворами МЭА можно принять $P_{\text{равн}} = 0$, тогда $\Delta P = P$, где P – парциальное давление CO_2 в газе, атм.

Парциальное давление CO_2 в газе вследствие хемосорбции МЭА меняется по высоте абсорбера. Следовательно, меняется и величина движущей силы процесса. Поэтому в уравнении процесса абсорбции используют ее среднее значение, рассчитываемое как среднее арифметическое:

$$P_{\text{cp}} = \frac{P_{\text{вход}} + P_{\text{выход}}}{2}, \quad (3.21)$$

где $P_{\text{вход}}$ – парциальное давление CO_2 на входе в абсорбер, $P_{\text{выход}}$ – парциальное давление CO_2 , на выходе из абсорбера.

$P_{\text{вход}}$ и $P_{\text{выход}}$ вычисляют из общего давления газа равного атмосферному ($P = 1$ атм.) и объемной доли в нем CO_2 .

$$P_{\text{вход}} = P_{\text{общ}} \cdot C_1; \quad P_{\text{выход}} = P_{\text{общ}} \cdot C_2.$$

3. Поверхность раздела фаз F , м^2

F – в насадочных колоннах не равна геометрической поверхности насадки и определяется по эмпирическому соотношению

$$F = F_1 \cdot \xi, \quad (3.22)$$

где F_1 – геометрическая поверхность насадки, м^2 ; ξ – коэффициент смачивания насадки.

F_1 – может быть найдена из соотношения:

$$F_1 = V_2 \cdot \sigma, \quad (3.23)$$

где V_2 – объем насадки, м^3 ; σ – удельная поверхность насадки $\text{м}^2/\text{м}^3$;

$$V_2 = H \cdot S \quad (3.24)$$

где H – высота насадки, м; S – площадь сечения абсорбера, м^2 .

Коэффициент смачивания определяет долю поверхности насадки, участвующей в процессе массообмена. Он рассчитывается на основании полученных экспериментальных данных:

$$\xi = 1 - e^{-\beta U}, \quad (3.25)$$

где U – плотность орошения, то есть количество абсорбента, подаваемое на единицу площади сечения абсорбера в единицу времени, $\text{м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$, $\text{м}^3/\text{ч}$, β – коэффициент, зависящий от вида на-

садки и изменяющийся в пределах 1...1,6 ч/м. Применительно к нашей насадке приближенно можно принять $\beta = 1$.

Для лабораторного насадочного абсорбера коэффициент смачивания близок к единице.

4.Время абсорбции τ , ч

3.2. Разделение жидких смесей методом ректификации

Теоретические основы процесса

Ректификация – это один из наиболее распространенных в химической технологии процесс сложного массо- и теплообмена. Назначение процесса - выделение индивидуальных соединений из многокомпонентной смеси, разделение сложных смесей на более простые, очистка исходного сырья или полученного продукта от примесей. Ректификация находит широкое применение в переработке нефти и твердого топлива, в нефтехимии, в тяжелом и тонком органическом синтезе, в процессах разделения газовых смесей, в том числе и воздуха и т.д.

Сущность процесса ректификации состоит в многократном обмене компонентами жидкой и парообразной фаз, благодаря чему пар обогащается более легкокипящими компонентами, а жидкость – более высококипящими.

Ректификацию осуществляют в ректификационных тарельчатых колоннах, конструкция которых должна обеспечивать максимально тесное контактирование жидкой и парообразной фаз.

Колонна представляет собой полый цилиндр высотой до 30 м, диаметром 1...2 м, разделенный большим числом перегородок – тарелок (рис. 3.3). Внизу колонны имеется куб (1), где сырье подогревается до кипения, а вверху – конденсатор (3), где охлаждается часть паров дистиллята и стекает обратно в колонну в виде орошения. Далее пары проходят в холодильник (4), где конденсируется полученный продукт. Часть дистиллята может поступить на орошение колонны, часть отбирается как готовый продукт. На рисунке 3.1. показано устройство колпачковой тарелки. На каждой тарелке имеются трубки для сливания вниз флегмы (1) и короткие патрубки (2), прикрытые сверху неплотными колпачками, (3) для прохода паров снизу вверх.

На тарелке задерживается определенное количество флегмы, ограниченное высотой сливных трубок. Поднимающиеся снизу горячие пары проходят через патрубки под колпачками, а так как колпачки погружены в жидкость, то пары барботируют через слой жидкости. Колпачки (2) обычно имеют зубчатые края, которые разбивают пузырек пара на мельчайшие пузырьки, барботирующие через жидкость. При этом пар нагревает жидкость, которая как бы вскипает и отдает пару легколетучие компоненты. Пар же, промываясь жидкостью, обедняется тяжелым компонентом, который переходит в жидкость.

Таким образом, на каждой тарелке происходит акт однократного испарения, приводящий к обогащению пара летучим компонентом, а жидкости – высококипящим. Проходя всю колонку и испытав многократное обогащение, пар содержит преимущественно легколетучий компонент, а в кубе остается высококипящий, то есть происходит разделение смеси.

Наибольшее обогащение пара летучим компонентом происходит в том случае, если на каждой тарелке успевает установиться фазовое равновесие. По закону Коновалова пар, находящийся в равновесии с жидкостью, всегда обогащен тем компонентом, который увеличивает общее давление, то есть низкокипящим. Но на практике это равновесие достигается не всегда, поэтому тарелку, на которой устанавливается равновесие жидкости пара, называют идеальной или теоретической, а колонку, соответственно, идеальной колонкой.

Процесс ректификации в идеальной колонке при полном возврате пара удобно рассмотреть графическим методом. На рисунке 3.4 а координатах $x - y$ проведена кривая равновесия ОАЕ для идеальной бинарной смеси низкокипящего (НКК) и высококипящего (ВКК) компонентов.

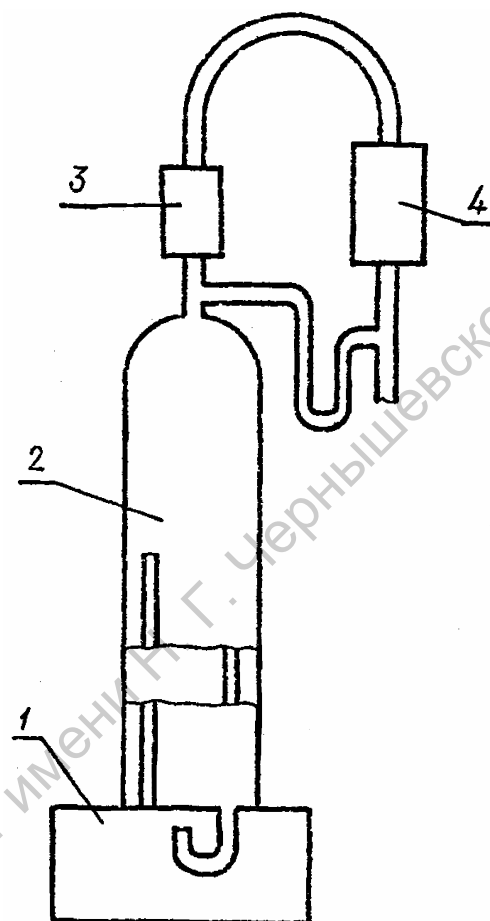


Рис. 3.3. Ректификационная колонка (тарельчатая).

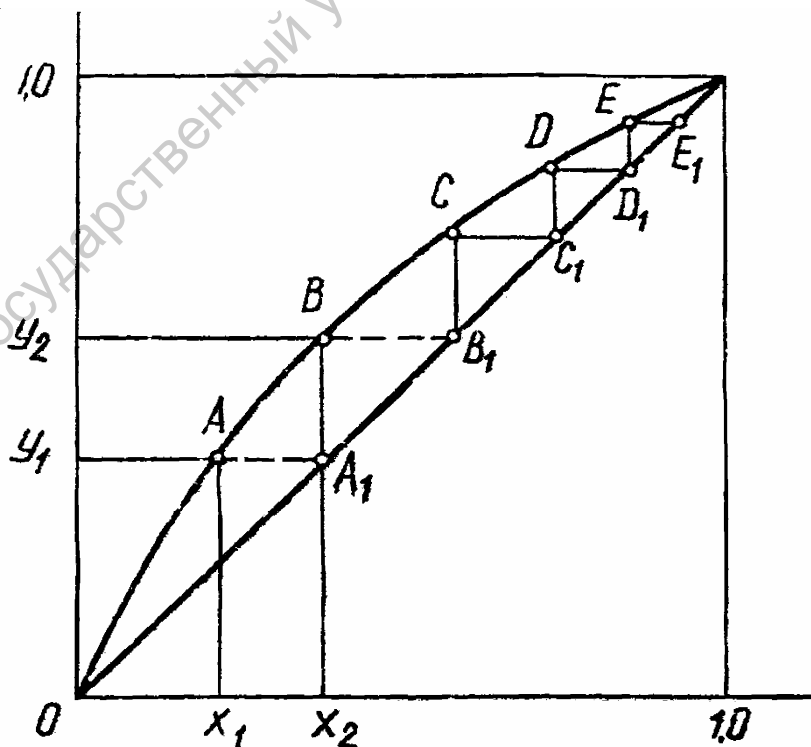


Рис. 3.4. Графический метод процесса ректификации: x – содержание НКК в жидкости, y – содержание НКК в паре.

Предположим, что в колонке установилось равновесие и с нижней тарелки колонны стекает жидкость (флегма), в которой содержится НКК. Для определения состава пара, поднимающегося с этой тарелки, восстановим перпендикуляр из точки x_1 до пересечения с кривой равновесия (точка А) и находим соответствующую ей ординату y_1 (проводим из точки А прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с осью ординат). При этом $y_1 > x_1$, то есть в условиях равновесия концентрация НКК в паре больше, чем в жидкости. Поднимаясь на вышележащую тарелку, пар состава y_1 будет конденсироваться, давая жидкость, состав которой можно найти, продолжив прямую параллельную оси абсцисс, из точки А до пересечения с диагональю (точка A_1) и проведя из точки A_1 вертикаль на ось абсцисс – x_2 . Состав пара над флегмой состава x_2 находим аналогичным образом, восстановив перпендикуляр из x_2 до пересечения с кривой равновесия – точка В и найдя ее ординату – y_2 .

Итак, абсциссы каждой из последовательно найденных таким образом точек на кривой равновесия (А, В, С и т.д.) будут выражать содержание НКК во флегме, стекающей с тарелки, а ординаты этих точек – содержание НКК в паре, поднимающемся с нее. Каждая ступенька (AA_1B) выражает результат работы одной идеальной тарелки при полном возврате пара, а работа всей идеальной колонны выразится ломаной линией $AA_1BB_1CC_1$ и т.д., построенной между равновесной кривой и диагональю).

В реальной колонке пар, поднимающийся с верхней тарелки колонны, будет представлять собой чистый НКК.

Состояние равновесия между жидкостью и паром при однократном испарении характеризует соотношение, выведенное на основе закона Рауля:

$$\frac{y}{1-y} = \alpha \frac{x}{1-x}, \quad (3.26)$$

где y – молярная концентрация легколетучего компонента в паре, x – молярная концентрация легколетучего компонента в жидкости, α – относительная летучесть, показывающая степень обогащения пара летучим компонентом при однократном испарении.

Для идеальных бинарных смесей относительная летучесть может быть выражена отношением давления насыщенного пара разделяемых компонентов при постоянной температуре

$$\alpha = \frac{P_1}{P_2},$$

где P_1 – давление насыщенного пара чистого НКК, P_2 – то же, для ВКК.

Величина α зависит от свойств разделяемых компонентов: чем больше α , тем лучше разделение. Поскольку в колонке процесс однократного испарения происходит на каждой тарелке, то в целом процесс ректификации в идеальной колонке может быть выражен соотношением

$$\frac{y}{1-y} = \alpha^n \frac{x}{1-x}, \quad (3.27)$$

где n – число теоретических тарелок.

Однако в реальных колоннах равновесие не достигается и степень разделения, даваемая реальной (“рабочей”) тарелкой, всегда меньше степени разделение, даваемой идеальной тарелкой. Поэтому в практике ректификации применяется понятие коэффициент полезного действия тарелки, который показывает во сколько раз степень разделения, даваемая реальной тарелкой, меньше степени разделения, достигаемой на идеальной тарелке. Обычно в зависимости от конструкции КПД тарелки изменяется от 0,3 до 0,8. Для обеспечения заданной четкости разделения число реальных тарелок всегда должно быть больше числа теоретических тарелок “n”, рассчитываемых по уравнению 3.27.

Ректификацию можно проводить двумя способами: непрерывным, применяемым в промышленности, и периодическим.

Непрерывно действующая ректификационная колонна состоит из двух частей: нижней – исчерпывающей и верхней – укрепляющей. Сырье непрерывно подается в начало исчерпывающей части колонны, которая снабжена нагревателем – кипятильником. Жидкое сырье стекает сверху вниз по тарелкам колонны навстречу более горячему пару. При этом НКК по жидкости переходит в пар (происходит исчерпывание флегмы). В укрепляющей части колонны происходит дальнейшее повышение концентрации НКК в паре, (то есть укрепление пара) и сверху колонны выходят пары чистого НКК, часть которого возвращается в колонку, а часть отбирается в виде дистиллята.

Условием непрерывной и стационарной работы колонны является равенство скорости ее питания сумм скоростей отбора дистиллята (НКК) и кубового остатка (ВКК) с низа колонны или из куба.

При работе колонны в ней по всей высоте устанавливается динамическое равновесие. В любом месте колонны составы жидкой и парообразной фаз не меняются во времени. Однако такая колонна позволяет выделить в виде дистиллята только один компонент. Если нужно выделить из смеси “n” компонентов, то необходимо иметь n-1 последовательно соединенных колонн.

При периодической ректификации сырье загружается в куб, и компоненты смеси один за другим отбираются с верха колонны в порядке повышения их температур кипения. При этом способе работы состав пара и жидкости в любом месте колонны меняется по мере отбора дистиллята. Если же колонна работает без отбора дистиллята, то есть с полным возвратом флегмы, то в ней тоже устанавливается динамическое равновесие. При этом куб играет роль исчерпывающей части колонны, а сама колонка служит для укрепления паров, обогащения их НКК. Поэтому для характеристики работы периодически действующей ректификационной колонны можно использовать уравнение рабочей линии, укрепляющей части непрерывно действующей колонны:

$$y = \frac{R}{R+1} \cdot x + \frac{x_D}{R+1}, \quad (3.28)$$

где x и y – составы жидкости и пара по низкокипящему компоненту, x_D – состав дистиллята, R – флегмовое число.

Флегмовым числом непрерывно действующей колонки называется отношение количества флегмы в колонке Ф в молях к отбираемому дистилляту D (в молях) в единицу времени.

$$R = \Phi/D.$$

Для лабораторные колонок флегмовым числом называют отношение числа капель орошения к числу капель отбора в минуту:

$$R = O/D.$$

Эффективность, то есть погоноразделительная способность каждой рабочей колонны, характеризуется числом теоретических тарелок “ n ” идеальной колонны, которая обеспечивает ту же степень разделения, что и данная рабочая колонна.

Число теоретических тарелок зависит от флегмового числа, при котором производится отбор дистиллята.

С увеличением флегмового числа R эффективность разделения повышается (так как возрастает кратность массообмена между фазами), но уменьшается производительность колонны (вследствие снижения отбора дистиллята в единицу времени). Поэтому при работе колонки выбирают оптимальное значение флегмового числа, обеспечивающее достаточную степень разделения (то есть высокую концентрации НКК в дистилляте) и производительность.

Для оценки эффективности работы ректификационной колонки в условиях равновесия без отбора дистиллята предложен приближенный графический метод определения числа теоретических тарелок. Он состоит в построении ступенчатой ломаной линии между рабочей линией и равновесной кривой и нахождении числа ступеней. Этот метод подробно описан в экспериментальной части (с. 58).

Для удобства пользования этим методом предложен ряд номограмм – графических зависимостей между числом теоретических тарелок колонны и каким-либо физико-химическим свойством отбираемого дистиллята и кубового остатка, например n_D^{20} . В табл. 3.2 приведены данные для построения такой зависимости.

Помимо рассмотренной выше колонны с колпачковыми тарелками, применяют колонны с тарелками другой конструкции – сетчатыми, провальными, желобчатыми и др. Кроме того, используются так называемые насадочные колонны, все внутреннее пространство которых заполнено насадкой, например, керамическими кольцами Рашига, пустотелыми призмами, кольцами и т.д. Материал насадки должен быть инертен по отношению к разделяемой смеси. Форма насадки и ее размеры должна обеспечивать большую поверхность соприкосновения жидкости и пара. Такие колонки широко применяются в лабораторной практике.

В данной работе проводится испытание работы лабораторной ректификационной колонны насадочного типа (рис. 3.5).

Бинарная смесь н-гептан – толуол

Данные для построения равновесной кривой. Равновесные концентрации н-гептана, мол. %			Данные для построения кривой зависимости числа теоретических тарелок от концентрации		
жидкость		пар	число теоретических тарелок	концентрация н-гептана, мол. %	n_D^{20}
x	n_D^{20}	y			
0	1,4970	0,00	0	0,20	1,4963
3	1,4916	5,60	2	0,78	1,4953
5	1,4885	8,85	4	3,02	1,4916
10	1,4812	16,30	6	9,83	1,4815
15	1,4742	23,15	8	24,48	1,4619
20	1,4675	29,20	10	43,20	1,4398
25	1,4612	34,55	12	59,11	1,4227
30	1,4550	39,40	14	70,58	1,4118
35	1,4490	44,08	16	78,36	1,4048
40	1,4433	48,65	18	83,81	1,4000
45	1,4378	53,22	20	87,75	1,3968
50	1,4323	57,75	22	90,66	1,3945
55	1,4269	52,05	25	93,76	1,3922
60	1,4218	66,15	28	95,81	1,3907
65	1,4170	70,20	31	97,17	1,3897
70	1,4123	74,38	34	98,08	1,3991
75	1,4078	78,45	37	98,70	1,3987
80	1,4033	82,65	40	99,12	1,3884
85	1,3990	86,90	43	99,39	1,3882
90	1,3950	91,28	46	99,58	1,3881
95	1,3913	95,60	49	99,70	1,3880
98	1,3892	98,25	52	99,79	1,3879
100	1,3878	100,00			

Практическая работа

Цель работы – знакомство с устройством лабораторной ректификационной колонки, с ее работой, методикой исследования процесса ректификационного разделения бинарной смеси и расчетом числа теоретических тарелок.

Ректифицирующая часть представляет собой стеклянную трубку (1) длиной 76 и диаметром 2,5 см, наполненную насадкой из медных трехгранных спиралек. Она помещена в обогревающую муфту (6), на которой смонтирована нихромовая электрообмотка. Для лучшей теплоизоляции на обогревательную муфту надевается стеклянная рубашка (7), плотно обмотанная листовым и шнуровым асбестом и обмазанная асбестом и глиной.

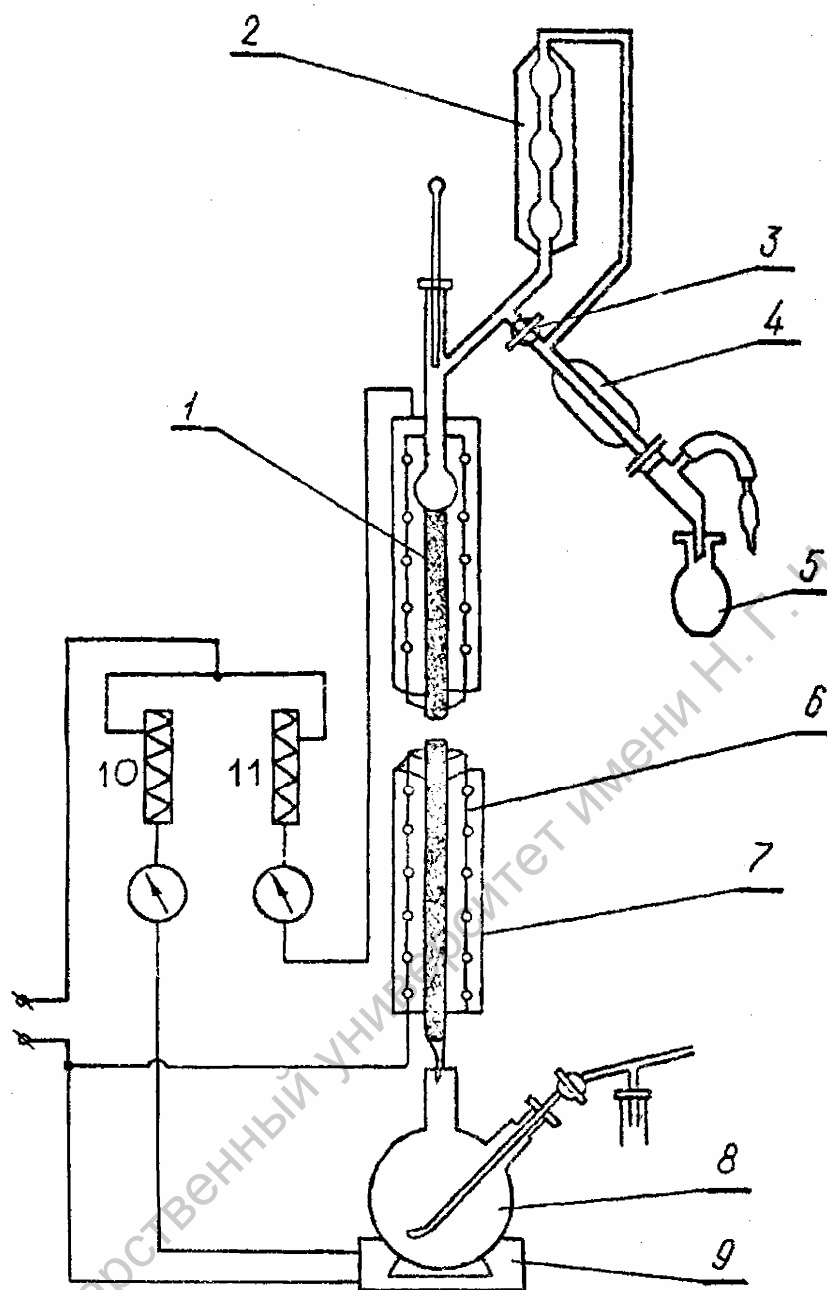


Рис. 3.5. Схема ректификационной колонны.

Нижний, оттянутый конец ректифицирующей трубки на шлифе присоединяется к кубу (8) – круглодонной колбе из термостойкого стекла емкостью 150...200 мл, снабженной пробоотборником. Куб обогревается колбонагревателем (9). Обогрев куба и колонки регулируется лабораторными трансформаторами (ЛАТРами) (10) и (11).

Верхняя часть колонки, головка полной конденсации, соединяется с помощью шлифа, с ректифицирующей трубкой. Головка состоит из шарикового холодильника (дефлегматора) (2), нижний отвод которого спаян с капиллярным краном (3), а верхний припаян к трубке, соединяющей капиллярный кран со вторым холодильником (4). Капиллярный кран служит для регулировки скорости отбора дистиллята.

Температура отходящих паров измеряется термометром. Дистиллят отбирается в приемник (5).

Определение эффективности ректификационной колонки в условиях равновесия

Эффективность работы колонки определяют по смеси н-гептан–толуол. Константы н-гептана: $T_k = 98,3 \dots 98,5^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,3877$. Константы толуола: $T_k = 110,0^\circ\text{C}$; $n_D^{20} = 1,4960$.

В куб загружают 2/3 объема колбы смеси н-гептана с толуолом в соотношении 1 : 2 (об.). Колонка проверяется на герметичность. Для этого конец холодильника соединяется каучуковой трубкой с водяным манометром, С помощью резиновой груши в системе создается давление 80...100 мм водяного столба. Свободный конец тройника манометра закрывается стеклянной заглушкой. Если в течение 10 мин давление в колонке не изменяется, то система считается герметичной. Затем колонку соединяют с атмосферой, включают водяное охлаждение, изолируют куб асбестовой тканью и начинают его обогрев. Регулируя обогрев куба с помощью ЛАТРа, добиваются, чтобы жидкость закипела и с нижнего капельника стекало 300...400 капель/мин. После этого включают подогрев рубанки колонки и, регулируя ее обогрев с помощью ЛАТРа, добиваются заданной величины орошения. Для эффективного разделения необходимо, чтобы число капель, падающих с нижнего капельника в единицу времени, превышало в 1,2...2 раза число капель, стекающих с верхнего капельника.

Операция по установлению оптимального соотношения между числом флегмы, стекающей в куб, и числом капель орошения, стекающего из головки колонки в единицу времени, носит название “вывода колонки на рабочий режим”. Количество капель определяют с помощью секундомера, наблюдая время падения 10 капель или считая количество капель за 10 с. Оптимальное соотношение составляет: в одну минуту 180...200 капель вверху колонки и 350...400 внизу. Запись режима ректификации ведется по схеме табл. 3.3. Показания отмечаются через каждые пять минут, начиная с момента появления капель флегмы внизу колонки и до конца ректификации.

Таблица 3.3

Режим ректификации

Время	t	0	...	
Куб	Число капель флегмы в мин.			
	Показания вольтметра, мВ			
Колонка	Число капель орошения в мин.			
	Показания вольтметра, мВ			
	Температура паров, °С			
	Число капель отбора в мин.			
	Флегмовое число			

Установив требуемое соотношение капель, выдерживают колонку в таком режиме без отбора дистиллята в течение 1 часа для достижения равновесия между жидкой и парообразной фазами. После часовой задержки на заданном орошении отбирают пробы сверху из головки колонки и снизу из куба приблизительно по $0,2 \dots 0,5 \text{ см}^3$ (5...10 капель). Отбор пробы сверху осуществляется с помощью крана на головке колонки (спустить жидкость из отростка раза два и сделать разовый отбор). Для отбора проб из куба колба с тубусом снабжена барометрической трубкой, идущей до дна колбы, с краном отводом со шлифом. На шлиф одевают соответствующую пробирку, на конец трубки резиновую грушу. После отбора пробы сверху нужно

быстро отобрать пробу снизу, для чего медленно сжимая рукой грушу, другой поворачивает кран барометрической трубки, при этом жидкость в колбе перемешивается. Осторожно ослабляя нажим на резиновый баллон, засасывают жидкость в пробирку и, набрав нужное количество, закрывают кран.

В отобранных пробах определяют показатели преломления и по табл. 3.2 отыскивают соответствующее этим показателям преломления число “теоретических тарелок”. Разница между числом “теоретических тарелок”, соответствующих показателю преломления пробы, взятой из головки колонки, и числом “теоретических тарелок”, соответствующих показателю преломления кубовой жидкости, и является эффективностью колонки в данный момент. Операцию определения эффективности колонки можно считать законченной, когда результаты двух последовательных определений числа “теоретических тарелок” колонки станут одинаковыми, то есть показатели преломления как в головке колонки, так и в кубе перестанут изменяться.

Изучение влияния флегмового числа на состав дистиллата и число теоретических тарелок

Установив эффективность колонки по достижении равновесия, начинают вести отбор дистиллята при разных флегмовых числах. Сначала устанавливают флегмовое число, равное 3/2, затем 2/3 от числа найденных теоретических тарелок. На каждом режиме также отбирают пробы из куба и головки колонки. Отбор проб берут через 30...60 мин работы колонки на заданном режиме, чтобы установилось равновесие, соответствующее заданному флегмовому числу. В отобранных пробах определяют показатели преломления и соответствующие концентрации н-гептана.

Для определения числа теоретических тарелок необходимо построить равновесную кривую для смеси гептан-толуол и рабочую линию ректификационной колонны на диаграмме состав жидкости – состав пара ($x - y$) по низкокипящему компоненту – н-гептану.

В координатах $x - y$ по данным табл. 3.2, используя равновесные концентрации н-гептана в жидкости (x) и паре (y), строим равновесную кривую. Проводим диагональ. Далее строим рабочую линию колонны по уравнению (3.28):

$$y = \frac{R}{R+1} \cdot x + \frac{x_D}{R+1},$$

где x и y – концентрации н-гептана в жидкости к паре, x_D – концентрация н-гептана в дистилляте. Уравнение (3.28) – есть уравнение прямой, отсекающей на оси ординат отрезок, равный $x_D/(R+1)$ и имеющий tg угла наклона к оси абсцисс, равный $R/(R+1)$.

Рабочая линия дает место точек, выражающих состав пара по НКК в зависимости от содержания его в жидкости на любой тарелке колонны при заданном флегмовом числе. Для ее построения откладываем на оси ординат отрезок $x_D/(R+1)$ и получаем точку В. На оси абсцисс (рис.3.6) откладываем найденные значения концентраций н-гептана в кубовой жидкости (x_W) и дистилляте (x_D) и восстанавливаем из них вертикали. Первой точкой рабочей линии будет точка пересечения А перпендикуляра, восстановленного из (x_D) с диагональю.

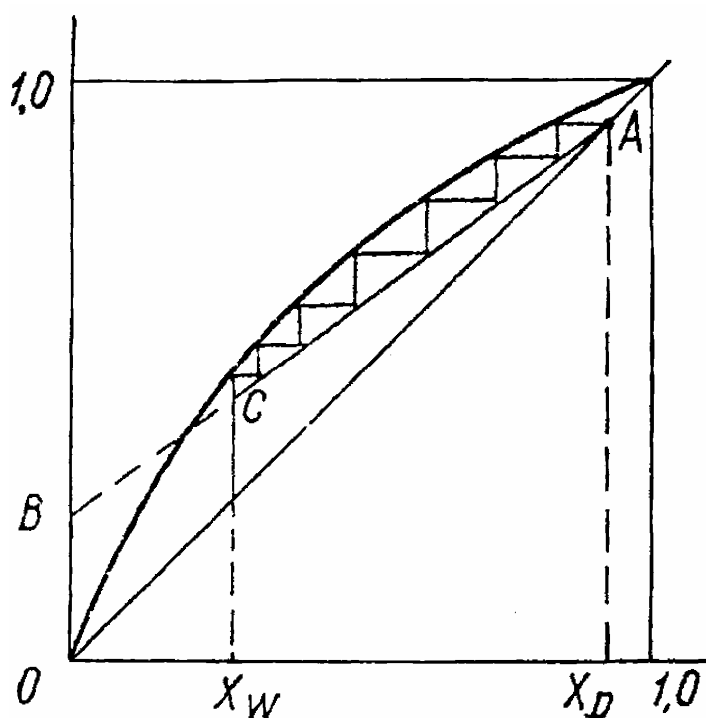


Рис. 3.6. Определение числа теоретических тарелок.

Пар, идущий с верхней тарелки колонны, полностью конденсируется в дефлегматоре. Состав дистиллята будет равен x_D , то есть точка А должна одновременно принадлежать диагонали (место точек $X = Y$) и рабочей линии. Соединим точку А с точкой В прямой линией. Далее, из x_W на оси абсцисс восстановим перпендикуляр до пересечения с прямой АВ – получим точку С – конечную точку рабочей линии АС (рис. 3.6).

Число теоретических тарелок соответствует числу ступеней, построенных между кривой равновесия и рабочей линией. Первая ступенька строится следующим образом. Из точки А проводим прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с кривой равновесия. Из этой точки опускаем перпендикуляр до пересечения с рабочей линией. Из полученной точки снова проводим прямую, параллельную оси абсцисс, до пересечения с кривой равновесия, а также и вертикаль до пересечения с рабочей линией, и т.д. – до пересечения с перпендикуляром, восстановленным из x_W .

В работе используется смесь легко воспламеняющихся жидкостей, поэтому выполнение работы требует особого внимания и тщательности эксперимента.

3.3. Техника безопасности при работе с ректификационной колонкой

В работе используется смесь легко воспламеняющихся жидкостей, поэтому выполнение работы требует особого внимания и тщательности эксперимента.

Перед работой

1. Проверить наличие необходимых средств пожарной безопасности (песок с совком, кошма).
2. Проверить целостность всех стеклянных частей прибора, а также герметичность установки.
3. Необходимо применение закрытого колбонагревателя.
4. После проверки колонки на герметичность необходимо соединить ее с атмосферой и только потом начинать нагрев куба.

ВО ВРЕМЯ РАБОТЫ

1. Нагрев куба и колонки регулировать ЛАТРОм, не допуская образования избытка паров в дефлегматоре, конденсации их в верхнем холодильнике и слива через свободный отвод холодильника.
2. Запрещается оставлять работающую установку без наблюдения.

3. Вести непрерывное наблюдение за режимом работы колонки и в то же время быть на некотором расстоянии от нее (подходить к колонке нужно только для того, чтобы сосчитать капли).

4. В случае загорания паров (лопнет куб или колонка) немедленно отключить электрический ток. Для тушения применить песок и асбестовую кошму. После окончания работы выключить обогрев куба и колонки ЛАТРОм и на щитке.

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

Глава 4. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

4.1. Производство соды аммиачным способом

Карбонизация аммиачно-солевого раствора

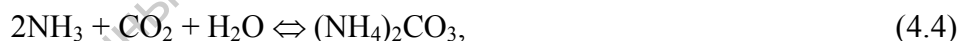
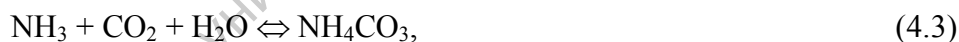
Аммиачный способ получения соды заключается в насыщении раствора поваренной соли (305...310 г/л) аммиаком до концентрации NH_3 около 85 г/л. Полученный аммонизированный рассол подвергается карбонизации в барботажных колоннах, в которых газ, содержащий 50% CO_2 , барботирует через столб жидкости, подаваемой сверху колонн. Для карбонизации используют газ из печей обжига известняка (печной газ), и газ из печей кальцинации бикарбоната натрия. Процессы, происходящие при этом, выражаются суммарным уравнением



Наименее растворимый карбонат натрия выпадает в осадок, отделяется на вакуум-фильтрах от маточного раствора и прокаливается в печах для получения кальцинированной соды:



В процессе карбонизации протекают следующие реакции:



В результате получается двухфазная система: твердая фаза и водный раствор ряда солей: NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, NaHCO_3 , NH_4Cl .

Степень осаждения двууглекислого натрия, которая в основном определяет выход кальцинированной соды, зависит от температуры процесса, а при заданной температуре – от состава карбонизированного раствора. При этом она, прежде всего, зависит от отношения содержания NaCl и NH_3 в исходном растворе или от отношения ионов $[\text{Cl}^-]/[\text{NH}_4^+]$; с уменьшением этого отношения степень осаждения бикарбоната, в соответствии с законом действия масс, возрастает.

Другим важным условием является степень “разбавленности” исходного соляного раствора, определяемая отношением $[\text{Cl}^-]/[\text{H}_2\text{O}]$ или $[\text{NH}_4^+]/[\text{H}_2\text{O}]$ в жидкости, насыщенной CO_2 . Чем больше воды в исходной жидкости, тем больше двууглекислого натрия остается в растворе и тем, следовательно, меньше его выход.

Наконец, большое значение имеет степень насыщения раствора двуокисью углерода, то есть отношение $[\text{CO}_2]/[\text{NH}_3]$. Очевидно, чем ближе эта величина к стехиометрическому отношению CO_2 и NH_3 в двууглекислом аммонии, тем больше двууглекислого натрия осаждается из раствора.

На практике, однако, никогда не достигается отношение $[\text{CO}_2]/[\text{NH}_3]$ отвечающее полной “бикарбонатности” (то есть полному насыщению раствора двуокисью углерода до образования бикарбонатов), так как равновесное давление CO_2 над таким раствором выше парциального давления CO_2 в насыщающем углекислом газе. В конечных растворах после насыщения CO_2 наряду с NH_4HCO_3 всегда содержится и $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Влияние температуры на скорость процессов, протекающих в карбонизационной колонке, сложно и неоднозначно.

Поскольку суммарная скорость процесса карбонизации лимитируется в основном скоростью растворения CO_2 в рассоле и скоростью кристаллизации бикарбоната натрия, то повышение температуры замедляет карбонизацию и выпадение кристаллов. Но при более высокой температуре (60°C) образуются более крупные кристаллы, что облегчает дальнейшие операции (фильтрацию, кальцинацию, транспортировку).

При низкой температуре $25\dots 30^\circ\text{C}$ получается так называемая “мелочь” ($0,01\dots 0,02$ мм), забивающая аппаратуру. Поэтому в карбонизационной колонне в средней части поддерживается температура 60°C , а внизу – для выделения из раствора последних порций NaHCO_3 – 25°C .

Выход бикарбоната натрия определяется растворимостью его в присутствии ряда других солей при различных температурах.

Зная концентрации конечных растворов после насыщения двуокисью углерода, легко подсчитать коэффициент использования исходных NaCl и NH_3 , а также исходные концентрации этих реагентов, приводящие к данному конечному раствору.

Пусть в 1000 г H_2O в конечном растворе находятся следующие количества различных ионов, составляющих нашу систему: $C_{\text{NH}_4^+}; C_{\text{Na}^+}; C_{\text{Cl}^-}; C_{\text{HCO}_3^-}$.

Поскольку осажден только NaHCO_3 , число грамм-ионов равно исходному числу грамм-молей NaCl , тогда разность $C_{\text{Cl}^-} - C_{\text{Na}^+}$ равна числу грамм-молей NaCl , осажденного в виде бикарбоната и коэффициент использования NaCl составит

$$U_{\text{Na}} = \frac{C_{\text{Cl}^-} - C_{\text{Na}^+}}{C_{\text{Cl}^-}} \cdot 100\% . \quad (4.7)$$

Рассуждая аналогичным способом, находим, что разность $C_{\text{NH}_4^+} - C_{\text{HCO}_3^-}$ эквивалентна количеству аммиака, переходящему в NH_4Cl , отсюда коэффициент использования NH_3 , то есть степень связывания аммиака в NH_4Cl вычисляются по отношению

$$U_{\text{NH}_3} = \frac{C_{\text{NH}_4^+} - C_{\text{HCO}_3^-}}{C_{\text{NH}_4^+}} \cdot 100\% . \quad (4.8)$$

Коэффициент утилизации можно определить, располагая данными анализа раствора после карбонизации на содержание хлора, общего аммиака (прямой титр), по следующим формулам:

$$U_{Na} = \frac{[NH_3 \text{ связ.}]}{[Cl^-]} \cdot 100, \quad (4.9)$$

$$U_{NH_3} = \frac{[NH_3 \text{ связ.}]}{[NH_3 \text{ общ.}]} \cdot 100. \quad (4.10)$$

Наибольший выход $NaHCO_3$ (84%) может быть получен при температуре между 30...40°C. Для аммиачного процесса получения соды эта цифра представляет тот предел, который может быть достигнут и к которому на практике следует стремиться. Однако в реальных заводских условиях этот предел не достигается и степень использования натрия и аммиака не превышает 65...70%. Производство соды аммиачным способом на различных заводах осуществляется по единой технологической схеме (рис. 4.1).

Насыщенный раствор поваренной соли из сырьевого бака (4) самотеком поступает в абсорбер (7), где происходит насыщение раствора аммиаком и частично CO_2 . Процесс карбонизации осуществляется в карбонизационной колонне (6). Сверху в нее поступает охлажденный в оросительном холодильнике рассол, а снизу компрессором (5) подается углекислый газ из содовых (13) и известково-обжигательных печей (2).

Образовавшийся в колонне (3) осадок бикарбоната натрия отделяется от маточного раствора в барабанном вакуум-фильтре (10) и направляется в барабанную сушилку – содовую печь (13), где происходит кальцинация бикарбоната. Выделяющийся при этом газ, содержащий до 90% CO_2 , пройдя холодильник (6), засасывается компрессором (5), где его давление снижается до 2 атм, и вместе с промытым и охлажденным газом известково-обжигательных печей подается в карбонизационную колонку (5).

Самым дорогим реагентом в производстве соды является аммиак. Регенерация аммиака из раствора хлористого натрия проводится в дистилляционной колонне (12), куда сверху подают известковое молоко. Обогрев колонны осуществляется паром. Выделяющийся аммиак поступает на абсорбцию в колонну (2).

Весь процесс разделяется на этапы, которые в содовом производстве принято называть станциями:

- 1) станция абсорбции аммиака,
- 2) станция газовых компрессоров,
- 3) станция карбонизации,
- 4) станция фильтрации,
- 5) станция дистилляции,
- 6) станция кальцинации.

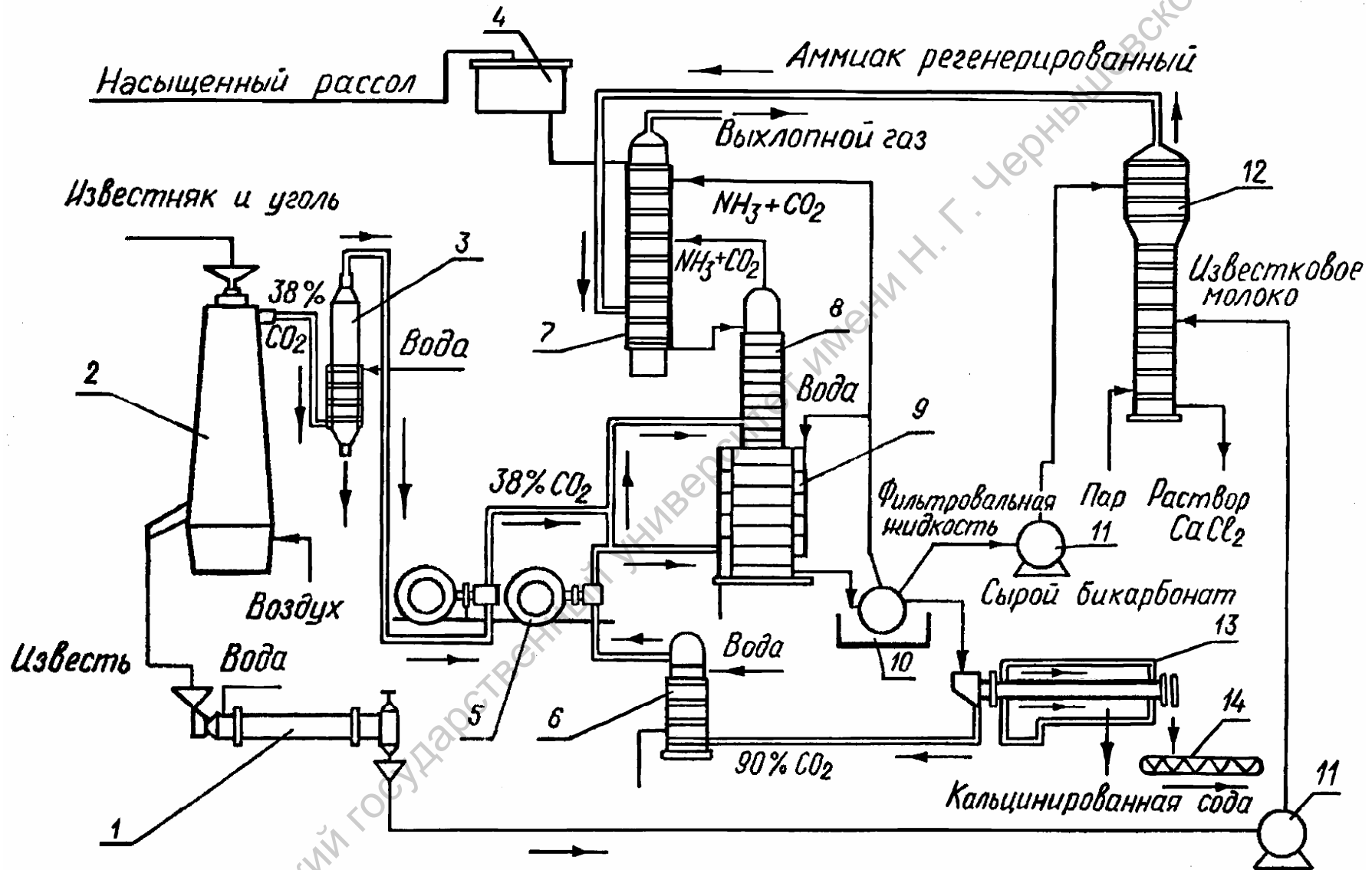


Рис. 4.1. Схема производства соды аммиачным способом.

Практическая работа

Цель работы (производство соды аммиачным способом) – лабораторное изучение процесса карбонизации аммиачного раствора поваренной соли.

Описание установки и методика проведения опыта (рис. 4.2)

В качестве карбонизатора применяется широкая стеклянная пробирка (9) диаметром 50 и высотой 230 мм. Пробирка герметически закрыта резиновой пробкой, в которой укреплены две стеклянные трубки. Длинная трубка, доходящая почти до дна, служит для ввода газа, содержащего CO_2 . Через короткую трубку отводятся непрореагировавшие газообразные продукты карбонизации. Карбонизатор помещен в водяной термостат (10), с помощью которого поддерживается заданная температура карбонизации. Температуру воды измеряют термометром. Карбонизацию проводят смесью углекислого газа и воздуха определенного состава (35...60% CO_2).

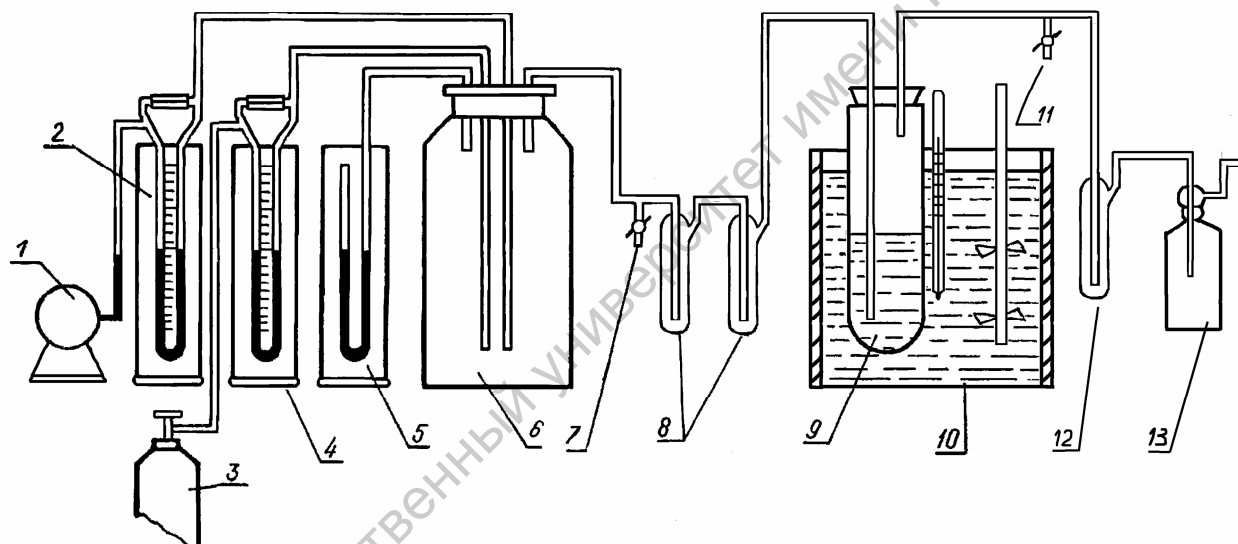


Рис. 4.2. Схема установки для карбонизации аммиачно-солевого раствора.

Воздух подается в установку воздуходувкой (15), углекислый газ поступает из баллона (3). Пройдя реометры (2) и (4), соответственно, газы смешиваются в смесителе (6). С помощью реометров (2 и 4) предварительно устанавливают соотношение между углекислым газом и воздухом. Точное определение CO_2 в смеси проводят на основании анализа пробы газовой смеси, отбираемой через трубку (7) с краном. Анализ газа производят в аппарате для газового анализа с одной поглотительной пипеткой, заполненной щелочью.

Далее газовая смесь через систему защитных ловушек (8) поступает в карбонизатор (9), установленный в термостате. Газы из карбонизатора, содержащие непрореагировавший CO_2 и выделившийся из раствора аммиак, проходят поглотители (12 и 13). В поглотителе (12), заполненном серной кислотой, улавливается аммиак, а в поглотителе (13), заполненном щелочью – CO_2 . Кран (11) служит для отбора проб газа, выходящего из карбонизатора.

Опыт по карбонизации аммиачного раствора поваренной соли производят следующим образом: в карбонизатор наливают 150 г/л готового аммиачно-солевого раствора (NaCl 300 г/л, NH_3 84 г) и одновременно берут 25 мл этого раствора для анализа на Cl^- и NH_3 . В

поглотители (12 и 13) наливают свежие растворы. С помощью манометра (5) проверяют герметичность прибора. Водяной термостат нагревают до заданной температуры и по ее достижении пускают ток воздуха и CO_2 по заранее отградуированным реометрам: скорость воздуха 10...15 л/ч, скорость углекислого газа 15...20 л/ч, таким образом, чтобы общий расход газовой смеси составлял 30...40 л/ч.

Опыт ведут в течение 2 часов при температуре $\approx 50^\circ\text{C}$. Через 30 минут после начала опыта отбирают пробу газа до карбонизатора для определения CO_2 в газе. За 30 минут до окончания опыта, отбирают пробу газа после карбонизатора для анализа на CO_2 .

По окончании опыта берут пробы раствора из карбонизатора по 10 мл каждая и анализируют их на содержание аммиака (прямой титр) и CO_2 .

Режим опыта регистрируется в табл. 4.1 и 4.2.

Таблица 4.1

Начало опыта	Т карбониз., $^\circ\text{C}$	Исходн. р-р		Показания реометров		Расход газа, л/ч		Содерж. CO_2 в газе, в %, об.дол.	
		Содерж., г/л		воздух	CO_2	воздух	CO_2	до карб.	после карб.
		NaCl	NH_3						

Таблица 4.2

Состав маточного р-ра, г/л				Степень карбон., %	Выход NaHCO_3 по весу, %	Коэффициент утилизации	
аммиак		CO_2	Cl			Na, %	NH_3 , %
общ.	связ.						

По окончании опыта содержимое карбонизатора переносят на воронку Бюхнера, отфильтровывают кристаллы, промывают на воронке насыщенным раствором бикарбоната до отсутствия в промывной воде ионов хлора (качественная проба с азотнокислым серебром). После этого кристаллы рассыпают тонким слоем на лист тонкой бумаги, высушивают на воздухе и взвешивают. Затем вычисляют основные показатели процесса: степень карбонизации раствора, выход продукта, степень использования натрия к NH_3 .

Методика анализа

Определение хлора в исходное растворе. 5 Мл раствора переносят в колбу емкостью 500 мл, разбавляют водой до метки и перемешивают. Из полученного раствора отбирают пипеткой 10 мл; в коническую колбу, разбавляют небольшим количеством воды и нейтрализуют раствор несколькими каплями концентрированной азотной кислоты. Затем прибавляют индикатор – насыщенный раствор в количестве 0,5...1 мл K_2CrO_4 и титруют 0,1н раствором AgNO_3 до появления коричневой окраски.

Содержание хлора и NaCl в растворе (г/л) определяется следующим образом:

$$g_{Cl^-} = \frac{a \cdot K \cdot 0,003546 \cdot 1000}{0,1}, \quad (4.11)$$

$$g_{NaCl} = \frac{a \cdot K \cdot 0,005846 \cdot 1000}{0,1}, \quad (4.12)$$

где a – число мл $AgNO_3$, пошедших на титрование;
 $0,1$ – количество раствора в титруемой пробе, мл;
 K – поправочный коэффициент к нормальности раствора.

Определение свободного и слабосвязанного аммиака (прямой титр). Под прямым титром подразумевают общую щелочность раствора, то есть соединения аммиака, определяемые прямым титрованием кислотой. К ним относятся все соединения аммиака в растворе за исключением хлористого аммония: NH_4OH , NH_4HCO_3 , то есть свободный и слабосвязанный аммиак.

Общую щелочность (прямой титр исходного раствора инфильтрата после карбонизации) определяют следующим образом: 10 мл раствора переносят в колбу с 40...50 мл дистиллированной воды и 2...3 каплями метилоранжа и титруют 1н раствором HCl до перехода желтой окраски в розовую.

Содержание NH_3 в растворе вычисляют по формуле

$$g_{NH_3} = \frac{a \cdot K \cdot 0,017 \cdot 1000}{10} \text{ г/л}, \quad (4.13)$$

где a – количество кислоты, пошедшей на титрование;
 $0,017$ – количество граммов NH_3 , соответствующее 1 мл 1н раствора HCl .
 K – поправочный коэффициент к нормальности раствора HCl .

Определение связанного аммиака. Количество связанного аммиака вычисляется как разность между общим содержанием аммиака в исходном растворе и содержанием свободного и слабосвязанного аммиака в фильтрате ($g_{NH_3_{исх.}} - g_{NH_3_{фильт.}}$), связанный аммиак находится в растворе в виде NH_4Cl эквивалентного $NaHCO_3$.

Определение двуокси углерода в растворе производится путем обработки навески или объема раствора соляной кислотой и измерением объема выделившегося газа.

Для анализа служит прибор, изображенный на рис. 4.3.

Газовая бюретка (2) с помощью крана и стеклянной трубки герметично соединяется с колбой (3), в которую помещается стаканчик или тигелек для взятия навески испытуемого раствора.

Колба термостатируется с помощью водяной бани. В бюретку (2) и уравнительную склянку (1) заливается насыщенный раствор поваренной соли.

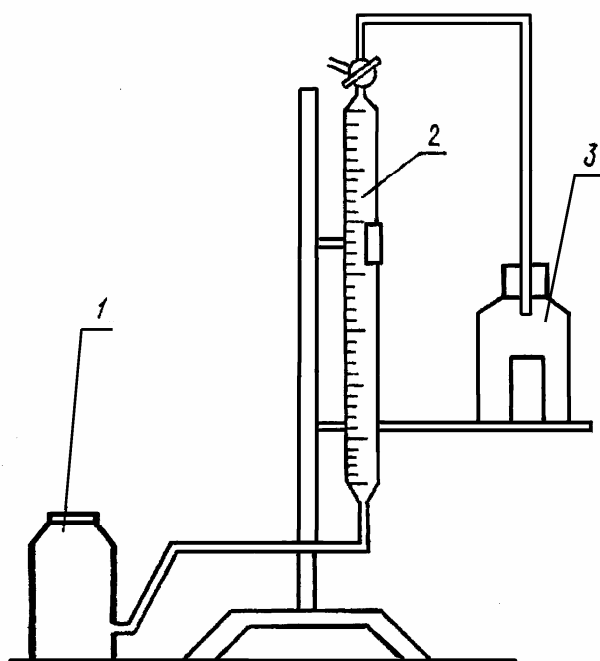


Рис. 4.3. Прибор для определения двуокиси углерода

Перед определением проверяют установку на герметичность. Для этого поворотом трехходового крана соединяют бюретку (2) с воздухом и вытесняют из нее газ до метки, устанавливая с помощью уравнивательной склянки (1) атмосферное давление и перекрывают кран. Уравнивательную склянку опускают. Если в течение 10 мин объем воздуха в бюретке не изменится, то прибор герметичен. Убедившись в этом, наливают 5...10 мл раствора 10%-ной HCl в колбу (3) и на дно ее осторожно помещают стаканчик с 2 мл испытуемого раствора. Из бюретки вытесняют воздух, соединяют ее с колбой, измеряют и записывают объем оставшегося воздуха. Затем колбу поворачивают так, чтобы кислота смешалась с пробой раствора.

Образующийся при этом CO₂ переходит в измерительную бюретку, вытесняя затворную жидкость. После окончания реакции (что видно по прекращению выделения пузырьков) колбу несколько раз прогревают, опуская в баню с горячей водой, а затем дают колбе (30...40 мин) остыть до комнатной температуры. После этого измеряют объем выделившегося газа и приводят его к нормальным условиям:

$$V_0 = V \frac{(P-p) \cdot 273}{760 \cdot (273+t)}, \quad (4.14)$$

где V – объем выделившегося CO₂ мл;

P – барометрическое давление, мм рт. ст.;

p – упругость пара над насыщенным раствором,

t – температура, °C.

Содержание CO₂ в г/л вычисляют по формуле

$$g_{CO_2} = \frac{1000 \cdot 44 \cdot V_0}{22410 \cdot B}, \quad (4.15)$$

где B – объем анализируемого раствора, 2 мл.

Вычисление основных коэффициентов, характеризующих процесс карбонизации.

Степень использования натрия (U_{Na}) вычисляют по формуле

$$U_{Na} = \frac{[NH_3_{связ.}]}{[Cl]} \cdot 100. \quad (4.16)$$

Для использования этой формулы полученные значения связанного аммиака и хлора в растворе в г/л следует пересчитать в г/эквивалентах. Тогда степень использования натрия, по данным анализа, выразится

$$U_{Na} = \frac{g_{NH_3\text{связ.}} \cdot 35,46}{17 \cdot g_{Cl^-}} \cdot 100. \quad (4.17)$$

Степень использования натрия, определенная по данным анализа должна быть сопоставлена с выходом бикарбоната (по весу). Так как в карбонизатор было введено с раствором a NaCl, то теоретический выход бикарбоната составляет

$$A = \frac{a \cdot 84}{58,5} \text{ г.} \quad (4.18)$$

Если при этом получено продукта g_{NaHCO_3} , то степень использования натрия (U_{Na}) по весу продукта

$$U_{Na} = \frac{g_{NaHCO_3} \cdot 58,5}{a \cdot 84} \cdot 100, \quad (4.19)$$

где a – количество NaCl в исходном растворе.

Степень использования аммиака (U_{NH_3}) определяют по формуле

$$U_{NH_3} = \frac{[NH_3\text{связ.}]}{[NH_3\text{исх.}]} \cdot 100. \quad (4.20)$$

Для расчета степени использования аммиака по указанной формуле можно подставить в нее данные анализа по содержанию связанного и общего аммиака в растворе.

Степень карбонизации раствора определяют отношением концентрации CO_2 к прямому титру в г/эквивалентах следующим образом (%):

$$x = \frac{g_{CO_2} \cdot 17}{g_{NH_3\text{ в фильт.}} \cdot 22}, \quad (4.21)$$

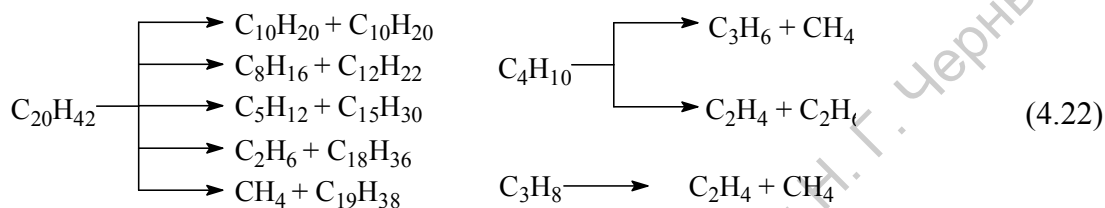
где g_{CO_2} – содержание CO_2 в растворе, г/л;

$g_{NH_3\text{ в фильт.}}$ – содержание свободного и слабосвязанного аммиака в растворе, г/л после карбонизации в фильтрате.

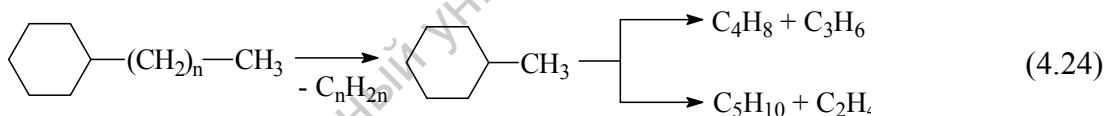
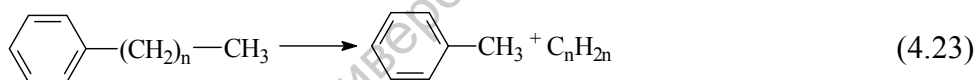
4.2. Пиролиз нефтепродуктов

Пиролиз – это процесс высокотемпературной термической переработки нефтепродуктов. Основное назначение пиролиза – получение газообразных непредельных углеводородов: этена, пропена, бутенов. Наряду с этим образуется смола, содержащая значительные количества ароматических соединений: бензола, толуола, ксилолов.

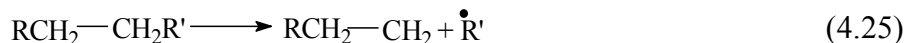
Наиболее важной реакцией при термических процессах является расщепление углеводородов по углерод-углеродным связям. В результате этой реакции, а также при дальнейшем расщеплении первичных продуктов образуются газообразные и жидкие смеси насыщенных и ненасыщенных углеводородов:



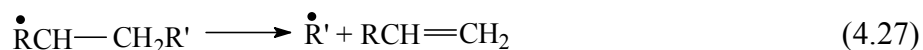
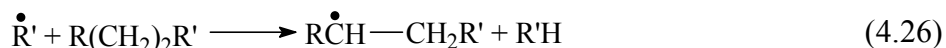
Циклические углеводороды, присутствующие в нефтепродуктах, при тех же условиях отщепляют боковые цепи, а нафтаеновые кольца, кроме того, раскрываются с образованием олефинов.



Все перечисленные реакции в отсутствие катализаторов протекают через образование радикалов и имеют цепной характер. Цепь зарождается при поглощении кванта энергии или при столкновении молекулы со стенкой:

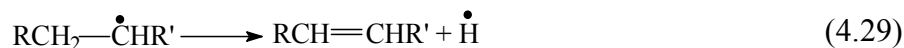


и продолжается далее следующим образом:

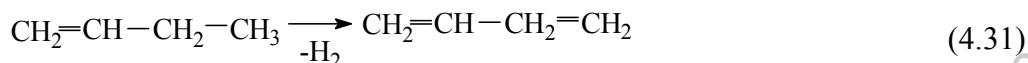


Дегидрирование протекает как радикально-цепной процесс:

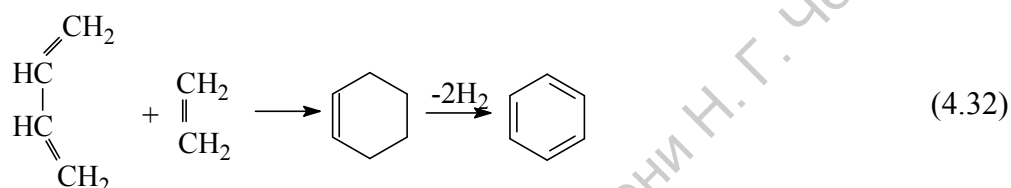




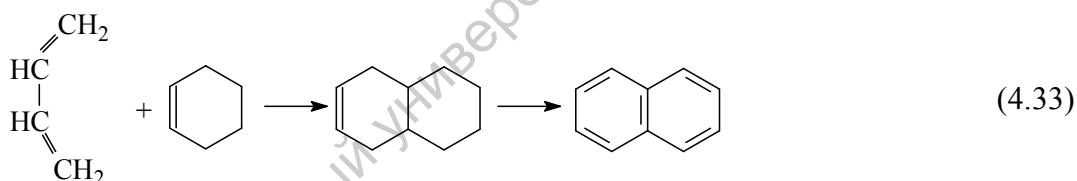
В результате дегидрирования при 600...650°C начинают появляться очень реакционно-способные диеновые углеводороды, например, бутадиен -1,3:



При взаимодействии диенов с олефинами (диеновый синтез) происходит циклизация углеводородов с прямой цепью и ароматизация образующихся циклоолефинов:



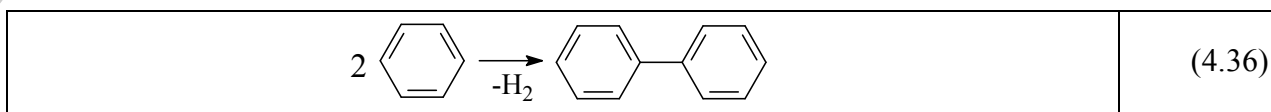
Из диенов и циклоолефинов таким путем получают конденсированные ароматические углеводороды, например, нафталин:



Кроме газообразных и жидких веществ при всех высокотемпературных процессах переработки нефтепродуктов и углеводородных газов получают также твердые вещества - сажа или кокс. Образование сажи объясняется распадом углеводородов до свободного углерода, например,



Кокс получается при глубокой конденсации ароматических соединений, идущей с отщеплением водорода (дегидроконденсация):



В результате образуются высококонденсированные нелетучие и нерастворимые вещества, из которых и состоит кокс.

Выход и состав продуктов термического разложения углеводородов зависит от трех основных факторов: состава исходного сырья, температуры и времени контакта.

Относительно легкое сырье (углеводородные газы и бензин) дает при расщеплении больше газа и мало кокса; наоборот, из тяжелых нефтепродуктов с высоким содержанием углерода (особенно имеющих много ароматических компонентов) получается значительное количество кокса и меньше газа.

Другим важным фактором, влияющим на выход продуктов, является температура. Термическое расщепление высших углеводородов начинается около 400°C, но достигает значительной скорости лишь при 480...550°C, ускоряясь при дальнейшем повышении температуры. Общая закономерность состоит в том, что при прочих равных условиях с повышением температуры возрастает выход газа и кокса и снижается выход жидких продуктов. При повышении температуры жидкие продукты расщепления все более обогащаются ароматическими соединениями, а газ – водородом и низшими углеводородами.

Большое влияние на состав продуктов термического расщепления оказывает время контакта. Поскольку образование водорода, метана, ароматических веществ, кокса и полимеризация олефинов являются последовательными по отношению к первичному расщеплению сырья, то при прочих равных условиях увеличение времени контакта ведет к усиленному развитию этих процессов и к снижению выхода олефинов. Примерно также влияет давление: при его уменьшении полимеризация и конденсация первичных продуктов замедляется и растет выход олефинов.

В зависимости от целевого назначения процесса соответствующим образом подбирают сырье, температуру, время контакта и давление. Так, нефтяной кокс получают из тяжелых остатков под давлением при 500...550°C и большой продолжительности реакции. Для целевого получения жидких продуктов (бензин или α -олефины) используют средние фракции нефти, проводя процесс при 500...550°C и времени контакта, обеспечивающем лишь частичное превращение сырья с рециркуляцией его непревращенной части. Наконец, пиролиз, который предназначен для получения низших олефинов, проводят при 800...900°C, малом времени контакта (0,2...0,5 с) и разбавлении сырья водяным паром. Выбор сырья для пиролиза очень широк (от этана до сырой нефти), но имеется растущая тенденция к переходу от углеводородных газов к прямогонным бензиновым фракциям, дающим повышенный выход бугадиена и ароматических углеводородов – ценных побочных продуктов пиролиза. Кроме того, перспективным направлением развития процессов получения низших олефинов и сопутствующих продуктах в ближайшие годы является разработка методов пиролиза тяжелого сырья, в том числе нефти и нефтяных остатков. При этом заслуживает внимания процесс гидропиролиза, проводимый в присутствии водорода, который препятствует образованию кокса и тяжелых остатков и приводит к повышению выхода олефинов и бугадиена. Другая тенденция состоит в дальнейшем уменьшении времени контакта (0,1 с и ниже) и развитии так называемого “миллисекундного пиролиза”.

Способы осуществления пиролиза

Наиболее распространенный способ пиролиза нефтепродуктов – пиролиз в трубчатых печах, который в России является единственным промышленным способом. Распространенность этого способа объясняется простотой конструкции и эксплуатации трубчатых печей,

небольшими капитальными затратами, сравнительно большой возможностью использования новых видов нефтяного сырья при вполне удовлетворительных выходах продуктов пиролиза.

Наряду с указанными преимуществами процесс пиролиза в трубчатых печах имеет и недостатки: трудность передачи больших количеств тепла через стенки труб, применяемых в настоящее время; большой расход жаростойких сталей; ограниченность пиролиза тяжелого сырья из-за образования большого количества кокса.

К настоящему времени разработано много других способов пиролиза, направленных на улучшение технико-экономических показателей процесса.

В термоконтактном пиролизе передача тепла осуществляется непосредственно от движущегося теплоносителя к сырью. Преимущество этого способа над процессами в трубчатых печах состоит в возможности увеличения удельной тепловой нагрузки реакционного объема за счет развитой поверхности твердой фазы. На термоконтактных установках с неподвижным теплоносителем выжигание кокса производится периодически, а на установках с движущимся теплоносителем кокс, образующийся в результате пиролиза, не накапливается в реакторе, а непрерывно выводится из него теплоносителем и выжигается в регенераторе, что позволяет с меньшими трудностями подвергать пиролизу тяжелое нефтяное сырье.

Сравнительно новым способом является пиролиз нефтепродуктов в потоке газообразного теплоносителя. Передача тепла осуществляется путем смешения сырья с имеющим высокую температуру продуктами сгорания топливного газа в воздухе или кислороде, или с перегретым до высокой температуры водяным паром. Главное преимущество этого процесса – возможность проведения его при малом времени контакта, за счет чего достигается высокая производительность пиролизных агрегатов и максимальный выход газа пиролиза (непредельных углеводородов) при минимальном образовании жидких продуктов и кокса. Последнему способствует также большее, по сравнению с другими процессами, разбавление исходного сырья водяным паром.

В процессе окислительного пиролиза в зону реакции вводится кислород, а тепло, необходимое для разложения углеводородов, выделяется в результате экзотермической реакции кислорода и исходного сырья с образованием CO_2 , H_2O и CO .

Смешение кислорода с сырьем осуществляется мгновенно, поэтому реакция окисления проходит без воспламенения.

Процесс окислительного пиролиза обладает рядом преимуществ по сравнению с пиролизом в трубчатых печах: более эффективный способ подвода тепла, упрощенное аппаратное оформление, большая мощность установок, уменьшение коксообразования.

Пиролиз с применением расплавленных металлов и солей в качестве теплоносителей (Pb , Sn , NaCl , KCl) может оказаться перспективным, так как в этом процессе осуществляется интенсивная теплопередача. Использование таких теплоносителей имеет некоторые преимущества по сравнению с твердыми теплоносителями: исключает “забивку” трубопроводов измельченными частицами, быстрый износ аппаратуры, происходящий из-за трения об ее поверхность частиц твердого теплоносителя.

К недостаткам данного процесса относятся низкая удельная нагрузка по сырью и унос паров теплоносителя из реактора вместе с газами пиролиза.

Увеличение селективности и скорости пиролиза углеводородов может быть достигнуто при проведении процесса в присутствии некоторых; катализаторов, снижающих температуру

пиролиза при том же выходе олефинов, или увеличивающих выход олефинов при той же температуре.

В качестве катализаторов предложены инициаторы крекинга –карбонилы металлов VIII группы, катализаторы дегидрирования – смешанные оксиды металлов III, IV групп.

Применению катализаторов в промышленности препятствует удорожание процесса пиролиза, связанное с усложнением схемы, затратами на производство катализаторов, необходимость их регенерации.

На технико-экономические показатели процессов пиролиза влияют не только способы его осуществления и виды сырья, но также мощность установок, с увеличением которой резко уменьшается себестоимость производимых олефинов.

В России мощность действующих установок пиролиза составляла до недавнего времени 60 тыс. т этилена в год. Внедрение установки мощностью 300 тыс. т этилена в год обеспечит снижение его себестоимости на 25...30%, удельных капитальных затрат – на 40...45%, повышение производительности труда в 4 раза.

Переработка продуктов пиролиза

Типичная схема комплексной переработки продуктов пиролиза включает следующие операции. Разделение газа пиролиза и извлечение низших олефинов и бутадиена, используемых как химическое сырье. Выделенная метано-водородная фракция частично применяется в процессах гидрирования как источник водорода и как топливный газ. Из жидких продуктов пиролиза выделяют пирококденсат и тяжелую фракцию. Пирококденсат после гидрогенизационного облагораживания применяется либо в качестве компонента для высокооктановых автобензинов, либо как сырье для получения ароматических углеводородов. Тяжелая фракция идет на сжигание в качестве топлива.

Задача работы. Провести на лабораторной установке пиролиз низ-кооктанового бензина. Рассчитать материальный баланс опыта.

Практическая работа

Описание установки. Процесс пиролиза ведут на установке проточного типа, изображенной на рис. 4.4. Основной ее частью является реактор (6), изготовленный из жароупорной стальной трубы.

Реактор вмонтирован в трубчатую электропечь (11) с теплоизоляцией из шамотной смеси. Верхняя часть реактора представляет собой тройник, один отвод которого соединен с капельницей для подачи сырья (5), другой – с бюреткой (7) для подачи воды, градуированной с точностью до 0,1 мл. В средний отвод вставляется термopара (8), горячий спай которой помещен в середину постоянной температурной зоны обогрева печи.

С целью предохранения каучуковых пробок от термического разложения верх реактора охлаждается кольцевым змеевиковым холодильником, включенным в водопроводную сеть. На нижнюю часть реактора навинчивается гайка, с помощью которой реактор соединяется с

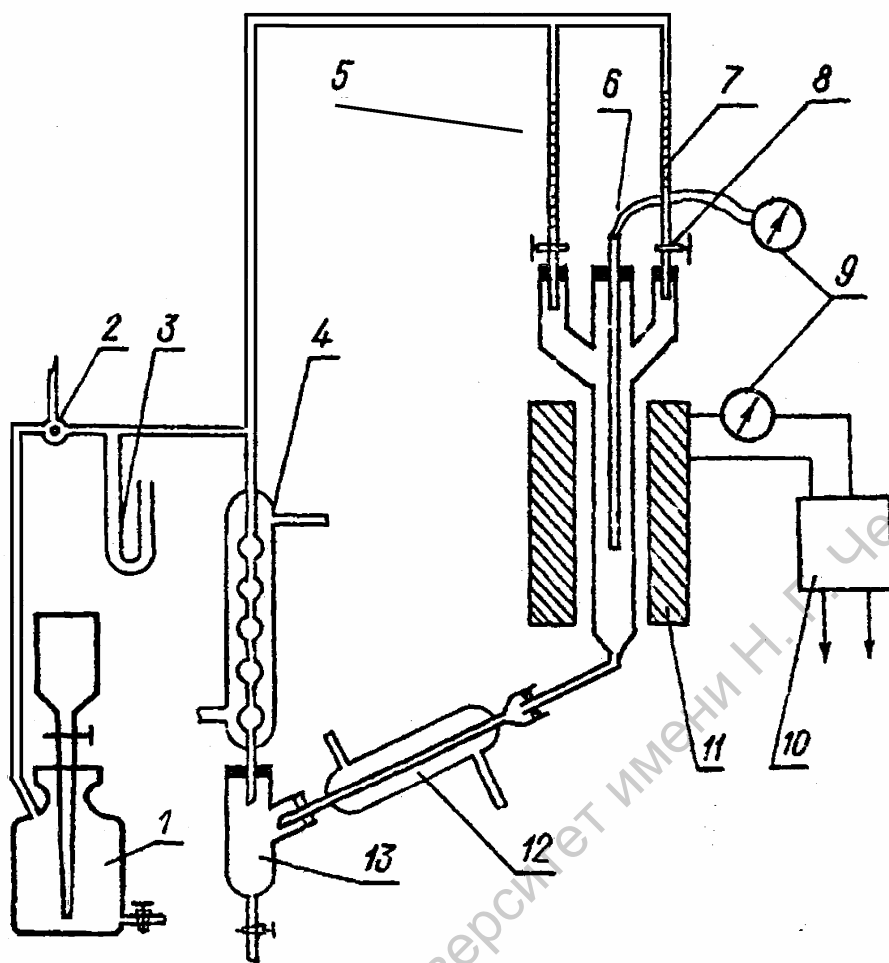


Рис. 4.4. Схема лабораторной установки для пиролиза нефтепродуктов.

холодильником (12), который в свою очередь соединен с вертикальным металлическим холодильником (дефлегматором) (4) и приемником для сбора жидких продуктов пиролиза (13). Дефлегматор соединен через тройник с манометром (3), который фиксирует давление отходящего газа.

Измерение температуры реактора проводится с помощью хромель-алюмелевой термопары (8), холодный спай которой термостатируется при постоянной температуре 20°C. Термопара предварительно градуируется по температурам плавления чистых металлов. Температура печи фиксируется по гальванометру (9) и регулируется с помощью ЛАТРа (10).

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТА

1. Подготовка к опыту: а) проверяют герметичность установки (см. рис. 4.4), создавая давление в системе в 50...60 мм водяного столба (по манометру (5)). Установка считается герметичной, если не происходит падения давления в течение 15 мин;

б) загружают в капельницу (6) 40 см сырья (бензиновая фракция), а в бюретку (7) – 20 см³ дистиллированной воды;

в) постепенно нагревают печь до заданной температуры, в токе воздуха регулируя обогрев печи ЛАТРОм (10) и соединив установку с атмосферой краном (2).

В качестве сырья могут быть использованы бензиновые фракции: 95...122, 122...150°C.

Условия опыта: температура 670...750°C, скорость подачи сырья 24 см³/ч, скорость подачи воды 60 см³/ч, продолжительность цикла 15 мин.

Режим опыта регистрируется по форме, представленной в табл. 4.3.

Таблица 4.3

Время от начала опыта, мин	Показания гальванометра	Т, °С	Уровень сырья в капельнице	Скорость подачи сырья, см ³ /мин	К-во пропущенного сырья, мл	V конденса-та, мл	V газа, мл	
							по газометру	то же при НДТ

2) Проведение процесса. По достижении заданной температуры производят так называемый предварительный период процесса, во время которого устанавливают нужные скорости подачи исходного сырья и воды, и продувают установку продуктами реакции. При этом выделяющийся газ выбрасывается в атмосферу через кран (2), а жидкий продукт по окончании предварительного периода сливается из приемника (13). Затем начинают проводить основной период процесса, отбирая газ в газометр (1), поддерживая давление по манометру (3) 10...20 мм водяного столба. Записи в рабочей тетради ведут одновременно с началом подачи сырья, производя их через каждые 5 мин. По истечении 15 мин прекращают подачу сырья и воды, сливают жидкий продукт в предварительно взвешенную колбу. Отмечают объем газа в газометре и приводят его к нормальным условиям. В тетради записывают барометрическое давление и температуру помещения. По окончании опыта, не выключая обогрева печи, начинают подачу воздуха через боковой отвод со скоростью 20...30 л/ч до полного выжигания образующегося кокса, который определяют по содержанию СО₂ в отходящем газе. Анализ газа на содержание СО₂ проводят методом поглощения в 40%-ном КОН.

3. Анализ продуктов пиролиза. Анализ полученного газа осуществляют на лабораторном хроматографе ЛХД-8МД (см. руководство “Хроматографические методы исследования”). Для этого, предварительно промыв медицинский шприц исследуемым газом несколько раз, забирают пробу газа в объеме 2...5 мл и подают в прибор. На диаграммной ленте потенциометра записывается хроматограмма анализируемой смеси, состоящая из ряда пиков (рис. 4.5), площади которых пропорциональны содержанию соответствующих углеводородов.

Площадь пика равна $S = h \cdot l$, где h – высота пика, l – расстояние на хроматографе от момента ввода пробы до вершины пика, мм.

Содержание каждого компонента Q рассчитывают по формуле

$$Q = \frac{h_i \cdot l_i \cdot K_i}{\sum h_i \cdot l_i \cdot K_i} \cdot 100\%. \quad (4.38)$$

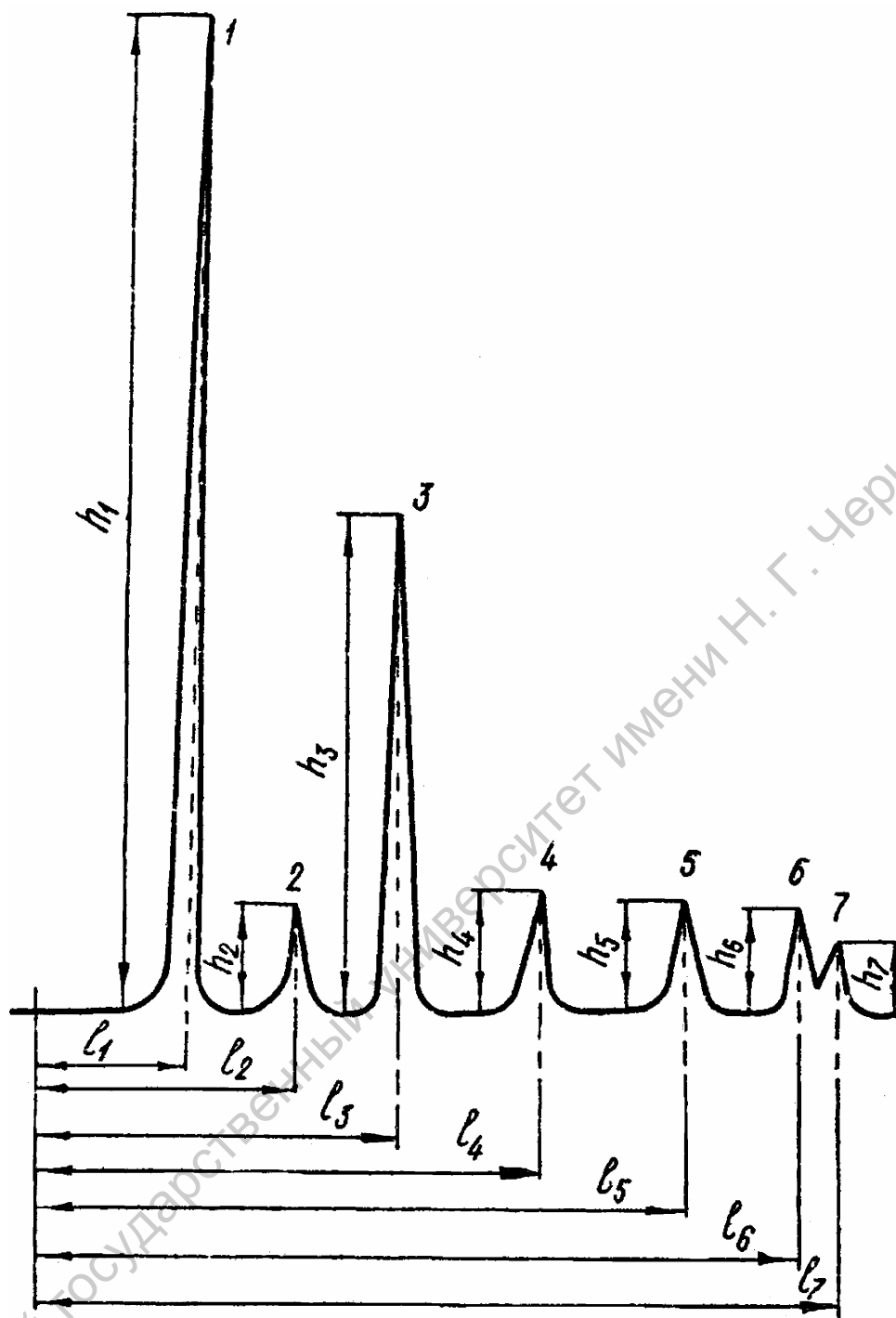


Рис. 4.5. Хроматограмма газа, полученного после пиролиза бензиновой фракции: 1 – этан + этилен; 2 – пропан, 3 – пропилен, 4 – изобутан, 5 – н-бутан, 6, 7 - бутилены.

4. Материальный баланс опыта и оформление результатов. Уравнение материального баланса

$$A = A_1 + A_2 + A_3, \quad (4.39)$$

где A – масса пропущенного сырья, g (определяется умножением объема сырья на его плотность);

A_1 – масса полученного жидкого продукта, г (определяется путем взвешивания жидкого продукта за вычетом массы собранной воды);

A_2 – масса полученного газа, г (определяется путем умножения объема газа на массу 1 литра газа, рассчитанного по его составу);

A_3 – масса кокса и потерь, г;

K_1 – поправочный коэффициент, зависящий от природы газа-носителя.

Материальный баланс процесса пиролиза свести в табл. 4.4

Таблица 4.4

Условия опыта		Пропущено сырья, г	Получено					
Т, °С	Скорость подачи сырья, мл/ч		газа		конденсата		кокса+потери	
			г	масс. доля, %	г	масс. доля, %	г	масс. доля, %

4.3. Каталитическое окисление аммиака

Азотная кислота – одна из важнейших минеральных кислот. Безводная азотная кислота HNO_3 представляет собой тяжелую бесцветную жидкость ($\rho = 1,52 \text{ г/см}^3$ при 15°C), дымящую на воздухе. Она замерзает при $t = -41^\circ\text{C}$ и кипит при 86°C . В промышленности производят два основных сорта азотной кислоты: разбавленную с содержанием 50...60% HNO_3 и концентрированную, содержащую 95...98% HNO_3 .

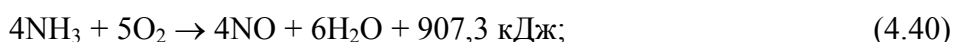
Разбавленная HNO_3 применяется при производстве минеральных удобрений, концентрированная находит применение в основном органическом синтезе.

Широко распространенный промышленный метод получения азотной кислоты базируется на каталитическом окислении аммиака.

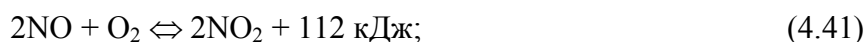
Физико-химические основы процесса производства разбавленной HNO_3

Производство азотной кислоты из аммиака осуществляется в 3 стадии:

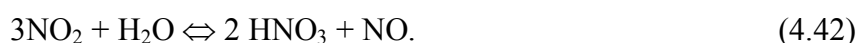
1. Каталитическое окисление аммиака до оксида азота



2. Окисление оксида азота до диоксида



3. Хемосорбция диоксида азота водой



Выделяющийся при этом оксид азота вновь окисляется и возвращается в производство, в заводских условиях 1 стадия процесса может сопровождаться рядом побочных реакций окисления аммиака до азота и оксида азота (1)



Не исключено и протекании побочных реакций термического разложения NO и NH₃ и их взаимодействия между собой:



Реакции (4.40, 4.43, 4.44) при 650...900°C практически необратимы и направление процесса определяется соотношением их скоростей. Избирательное осуществление реакции (4.40) возможно только в присутствии соответствующего катализатора. Реакции (4.45) и (4.46) требуют более высокой температуры и каталитически ускоряются действием стенок аппаратуры. Реакция (4.47) происходит вне зоны катализатора при неполном превращении аммиака.

Для получения максимальных выходов оксида азота и минимальных потерь аммиака в виде молекулярного азота процесс осуществляется в сравнительно узком температурном интервале (800...900°C), при строго определенном времени пребывания газа в реакторе ($10^4 \dots 10^{-2}$ с) и заданном составе газовой смеси в присутствии специального катализатора. При этом степень окисления аммиака кислородом воздуха до оксида азота, то есть селективность процесса, достигает 98%.

Применяются два типа катализаторов: а) металлические на основе платино-родиево-палладиевого сплава (93% Pt, 4% Pd, 3% Rh) в виде тончайших сеток;

б) оксидные, на основе оксидов Fe, Cr, Mn, Co в виде таблеток.

Платиновые катализаторы значительно активнее оксидных (примерно в 100 раз), но более дороги и очень чувствительны к примесям (PH₃, H₂S, CO₂, CO), которые могут быть в исходном газе. Кроме того, в процессе работы они теряют механическую прочность, разрыхляются и дорогие платиновые металлы уносятся с газом. Унос платины резко возрастает с температурой при проведении процесса даже под небольшим давлением (4...8 атм). С целью экономии платины на современных установках высокой единичной мощности (400 тыс. т HNO₃ в год) осуществляют 2-ступенчатое окисление аммиака. Сначала аммиачно-воздушная смесь поступает на платиновые сетки при 800...850°C. При этом аммиака окисляется до 90%. Затем доокисление осуществляется в слое оксидного Fe–Cr катализатора. Суммарная степень превращения NH₃ составляет 98%.

Большое влияние на выход NO оказывает состав исходной смеси. По стехиометрическому уравнению (4.40), для окисления 1 моля NH₃ требуется 1,25 моля O₂. Для увеличения выхода NO необходим избыток кислорода. Обычно на практике соотношение O₂ :NH₃ берут 1,7...2,0. В качестве окислителя используют воздух. Оптимальное содержание NH₃ в аммиачно-воздушной смеси составляет 10...12%, а кислорода – 18...18,5%. Повышение содержания аммиака в исходной смеси (что выгодно с точки зрения второй и третьей стадий процесса получения HNO₃) требует добавки чистого кислорода и ограничено взрывчатостью аммиачно-воздушных смесей, содержащих 16...26%.

В промышленности каталитическое окисление аммиака проводят на непрерывно действующих установках под атмосферным и повышенным давлением (4...8 атм.).

Окисление оксида азота до диоксида является второй стадией процесса получения азотной кислоты. При температурах ниже 150°C эта реакция практически полностью протекает в сторону образования диоксида. При более высокой температуре равновесие сдвигается в левую сторону и при температуре выше 800°C окисление NO₂ в NO₃ практически не происходит. Понижение температуры и повышение давления будут благоприятно влиять на равновесный выход диоксида азота. Для подавляющего большинства реакций повышение температуры увеличивает их скорость, но реакция окисления NO в NO₂ не подчиняется этому общему правилу, и скорость ее уменьшается с повышением температуры. Для объяснения этого явления предложена следующая гипотеза. Окисление NO в NO₂ идет через образование промежуточного продукта – димера оксида азота.



Образование димера оксида азота – процесс обратимый, протекающий с выделением теплоты. Следовательно, повышение температуры вызовет смещение равновесия реакции (4.48) в левую сторону. Уменьшение концентрации димера (NO₂) приводит к уменьшению скорости реакции (4.49).

Двуокись азота может ассоциировать с образованием димера:



Скорость этой реакции очень велика и соотношение NO₂ к N₂O₄ практически определяется условиями равновесия.

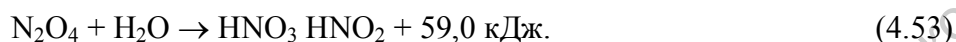
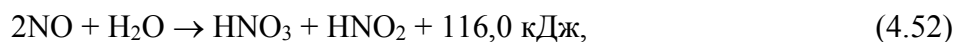
Двуокись азота взаимодействует с окисью азота с образованием азотистого ангидрида:



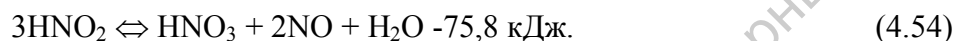
В результате реакций окисления и ассоциации окислов образуется смесь нитрозных газов, которая кроме азота и кислорода, поступающих с воздухом, содержит NO₂, N₂O₄, N₂O₃, NO, N₂O и H₂O. Соотношение концентраций различных окислов азота сильно меняется в за-

висимости от условий, однако основным компонентом в процессе абсорбции водой при атмосферном давлении является O_2 .

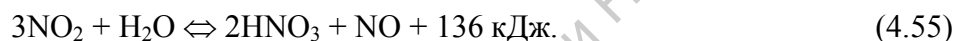
Абсорбция диоксида азота водой является конечной стадией производства азотной кислоты. Двоокись азота и ее димер взаимодействуют с водой:



Азотистая кислота неустойчива и легко распадается:



Суммарный процесс абсорбции диоксида азота может быть выражен уравнением:



По мере протекания процесса абсорбции NO_2 концентрация получаемой азотной кислоты возрастает. При этом увеличивается упругость окислов азота над раствором азотной кислоты, то есть снижается движущая сила процесса. Положительное влияние на абсорбцию двооксида азота водой оказывают понижение температуры и повышение давления.

При переработке нитрозных газов в системах, работающих под атмосферным давлением, можно получить только разбавленную 48...50% азотную кислоту. Повышение давления до 10 атм позволяет получать азотную кислоту 60...62%.

Практическая работа

Цель работы – изучение процесса окисления аммиака в присутствии оксидного катализатора КН–2 на лабораторной модельной установке.

Схема установки и порядок выполнения работы. Схема установки изображена на рис. 4.6. Фарфоровый реактор (диаметром 25 и длиной 700 мм) помещен в вертикальную трубчатую печь (7), верхний конец реактора соединен с тройником, в одном отводе которого укреплен карман термопары, а через другой осуществляется подвод исходной аммиачно-воздушной смеси. В реактор загружено 20 см оксидного железохромового катализатора марки КН–2, насыпной вес – 1,50...1,65 г/см³. Катализатор поддерживается в зоне постоянной температуры насадкой из фарфора. Горячий спай термопары помещен в центре слоя катализатора, холодный – поддерживается в термо-стате при 20°C. Температура измеряется настольным гальванометром (8), Газообразный аммиак, полученный из 25% водного раствора (х.ч.), сохраняется в газометре (1). Для предотвращения растворения NH_3 в насыщенном растворе поваренной соли поверхность последнего в газометре залита слоем вазелинового масла.

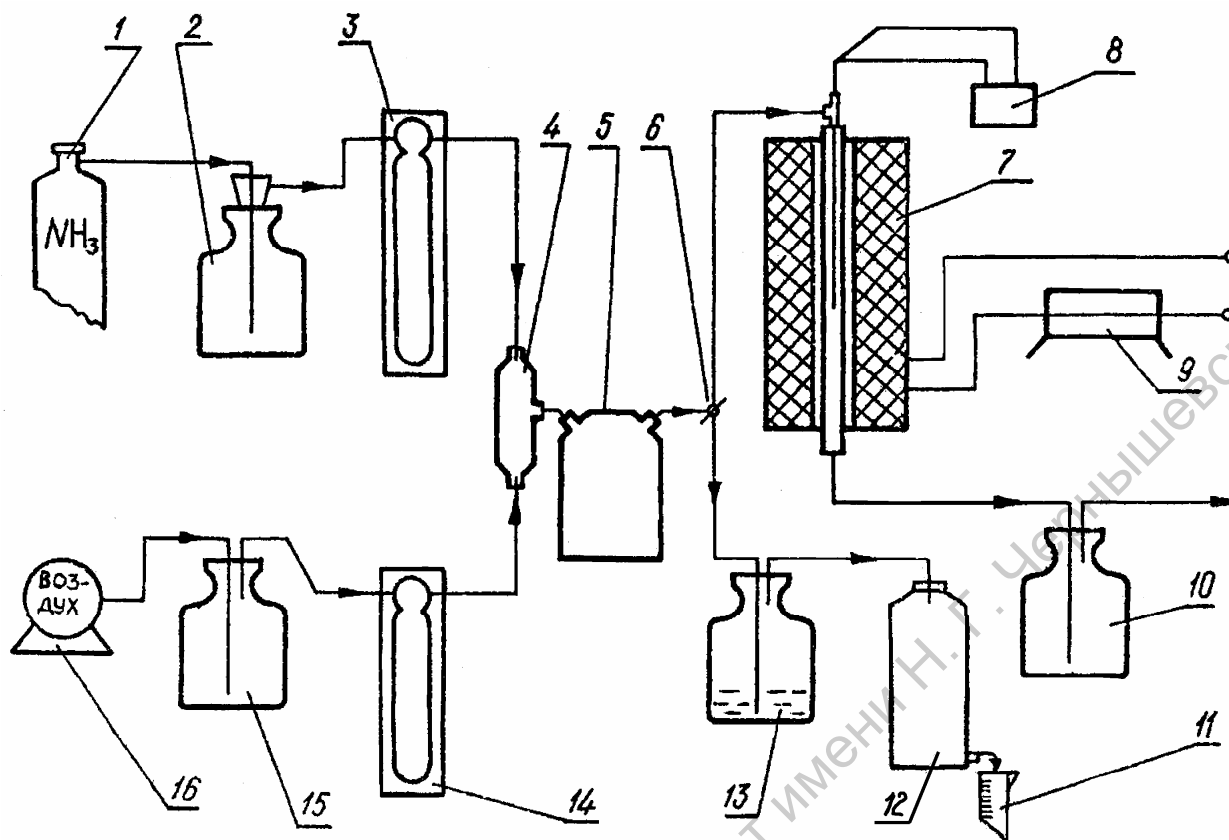
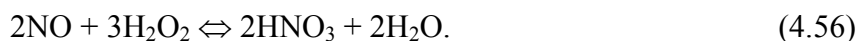


Рис. 4.6. Схема установки каталитического окисления аммиака.

Воздух подается с помощью воздуходувки (16) в промежуточную емкость (15) и через реометр (14) поступает в смеситель (4). Сюда же поступает аммиак из газометра (1) через промежуточную емкость (2) и реометр (3). Воздушно-аммиачная смесь очищается от примесей в емкости (5) ультратонкой ватой и подается сверху в реактор.

Продукты реакции, так называемые нитрозные газы, из нижней части реактора поступают в два последовательно соединенных дресселя (10) с 3% раствором перекиси водорода, обеспечивающим быстрое окисление окиси азота и поглощение последней с образованием азотной кислоты.



Отходящие нитрозные газы пропускают через склянку с раствором щелочи и отводят в выбросную линию.

Определение содержания аммиака в исходной воздушно-аммиачной смеси и в контактном газе после реактора проводят при помощи прибора, состоящего из поглотительной склянки (13), манометра, газометра (12) и мерного цилиндра (11).

В поглотительную склянку (13) наливают 10 мл 0,1 н. раствора HCl и несколько капель индикатора – метилоранжа.

Отбор части газа производят с помощью крана (6). Газ барботирует через слой HCl (13) и поступает в газометр (12), в котором поддерживают атмосферное давление, регулируя скорость вытекания воды. Вода собирается в мерный цилиндр. При изменении окраски раствора

HCl пропускание воздушно-аммиачной смеси прекращает. По количеству вытекающей воды определяют количество воздуха в отобранной для анализа воздушно-аммиачной смеси.

Процентное содержание аммиака вычисляют по формуле:

$$NH_3 = \frac{a \cdot 100}{\frac{V \cdot 273 \cdot (B - f)}{(273 + t) \cdot 760} + a}, \% \quad (4.57)$$

где a – объем аммиака, мл (10 мл 0,1 н. раствора HCl соответствует 22,4 мл аммиака при 0°C и 760 мм);

V – объем вытекшей воды, мл;

B – барометрическое давление, мм рт.ст.;

f – давление паров воды при данной температуре, мм рт.ст.;

t – температура помещения °C.

Проведение опыта

Проверив установку на герметичность, включают электропечь и нагревает ее до 850°C. В дрексели наливают 100 мл 3% H₂O₂. По заранее градуированным реометрам устанавливают расходы аммиака и воздуха: скорость подачи воздуха – 10,5 л/ч, скорость подачи аммиака – 1,5 л/ч.

При этом в установку сначала впускают воздух, затем после установления заданного расхода воздуха постепенно подают аммиак.

При обратном порядке подачи газов может произойти взрыв газовой смеси!

Состав газа проверяется и точно устанавливается анализом. Режим опыта регистрируется по табл. 4.5 каждые 15 мин.

Таблица 4.5

Время, мин	t, °C	Показания реометра		V NH ₃ в газометре	P, мм рт.ст	Расход, л/ч		NH ₃ в смеси, %
		NH ₃	воздух			NH ₃	воздух	

Каждый раз контролируется содержание аммиака в воздушно-аммиачной смеси. В течение опыта температура и скорости подачи аммиака и воздуха должны быть постоянными. Общая продолжительность опыта составляет 2 ч.

Перед окончанием опыта производят анализ газа после реактора.

По окончании опыта прекращают подачу аммиака, выключают печь, а продувка воздуха. продолжается еще 15 мин, после чего отсоединяют от реактора дрексели с H₂O₂ и выключают воздуходувку.

Для определения азотной кислоты содержимое дрекселей сливают в коническую колбу, 2-3 раза тщательно промывают небольшим их небольшим количеством дистиллированной воды и присоединяют промывные воды к раствору в колбе. Туда же прибавляют несколько

капель метилового красного и титруют 1 н. раствором NaOH. Количество HNO_3 в растворе вычисляют по формуле

$$g_{\text{HNO}_3} = 0,063 \cdot a \cdot K (z), \quad (4.58)$$

где a – количество мл 1н. раствора NaOH, пошедших на титрование;

0,063 – количество азотной кислоты, г, соответствующее 1 мл 1н. раствора щелочи;

K – поправка к титру раствора, $K = C/C_1$,

где C – концентрация данного раствора, экв.;

C_1 – точная нормальная концентрация.

Одновременно по данным титрования рассчитывается и количество аммиака, окислившегося до окиси азота:

$$g_{\text{NO}} = 0,017 \cdot A \cdot K, \quad (4.59)$$

где 0,017 – количество аммиака, г, соответствующее 1 мл 1н. раствора NaOH.

Технологические показатели процесса

На основании экспериментальных данных рассчитываются следующие технологические Показатели процесса:

1. $V_{об}$ – объемная скорость определяется отношением часового расхода смеси при нормальных условиях к единице объема катализатора.

$$V_{об} = \frac{V_{0,760}}{V_{кат}}, \quad \text{ч}^{-1} \quad (4.60)$$

где $V_{0,760}$ – объем газовой смеси, л/ч или $\text{м}^3/\text{ч}$;

$V_{кат}$ – насыпной объем катализатора, л или м^3 .

2. τ – условное время контакта определяется отношением свободного объема контактной бонны (м^3) к секундному объёму проходящей газовой смеси ($\text{м}^3/\text{с}$), приведенного к условиям процесса. Свободный объем контактной зоны определяется свободным объемом между зернами катализатора и объемом внутренних пор и для данного катализатора является величиной постоянной, хотя и трудно определяемой, чаще пользуются величиной τ_{ϕ} – фиктивное время контакта.

$$\tau_{\phi} = \frac{V_{кат}}{V_t}, \quad (4.61)$$

где V_t – секунднй объем газовой смеси, приведенный к НТД условиям процесса, л/с или $\text{м}^3/\text{с}$.

$$V_t = \frac{V_{0,760} \cdot (273 + t)}{273 \cdot 3600}, \quad (4.62)$$

где t – температура в реакционной зоне.

3. Степень превращения NH_3 (x) определяется по уравнению:

$$x = \frac{C_0 - C_K}{C_0}, \quad (4.63)$$

где C_0 и C_K – концентрации NH_3 в газе до и после контактирования соответственно (в объемных процентах).

4. Селективность по целевому продукту φ_{NO} определяется по уравнению:

$$\varphi_{\text{NO}} = \frac{N_{\text{NO}}}{N_{\text{NH}_3}^0 - N_{\text{NH}_3}^K}, \quad (4.64)$$

где N_{NO} – количество молей NO в газе после контактирования (или молей NH_3 , окислившихся до NO);

$N_{\text{NH}_3}^0$ и $N_{\text{NH}_3}^K$ – количество молей NH_3 в газе до и после контактирования соответственно.

При расчете N_{NO} необходимо учитывать, что часть азотной кислоты, образующейся при окислении NO перекисью водорода, нейтрализуется аммиаком, оставшимся в газе после реакции. Поэтому полное, количество молей N_{NO} в газе после контактирования определяется по уравнению:

$$N_{\text{NO}} = \frac{g_{\text{NO}}}{17} + N'_{\text{NO}}, \quad (4.65)$$

где g_{NO} – количество аммиака в г, окислившегося до NO и перешедшего в HNO_3 , определенное титрованием полученного раствора в дрекселях;

N'_{NO} – количество молей NO , перешедшее в HNO_3 и нейтрализованное аммиаком, оставшимся после контактирования.

$$N'_{\text{NO}} = \frac{V_1}{22,4}, \quad (4.66)$$

где V_1 – объем непрореагировавшего аммиака в контактном газе, рассчитывается исходя из объема пропущенного аммиака и состава исходного и контактного газа:

$$V_1 = \frac{V_0 \cdot C_K}{C_0}, \quad (4.67)$$

где V_0 – объем пропущенного аммиака, приведенный к нормальным условиям.

5. Φ – выход целевого продукта в мольных долях от исходного будет:

$$\Phi_{NO} = x \cdot \varphi_{NO}. \quad (4.68)$$

6. Производительность катализатора ($n_{кат.}$) определяется весовым количеством продукта, получаемого с 1 л или 1 м³ катализатора в час при данной объемной скорости.

Для расчета производительности катализатора по HNO_3 необходимо учитывать общее количество образовавшейся HNO_3 , определенной как титрованием, так и нейтрализованной непрореагировавшим NH_3 :

$$g_{HNO_3} = 0,063 \cdot a \cdot K + g', \quad (4.69)$$

где g' – количество HNO_3 в г, нейтрализованное аммиаком в соответствии с уравнением реакции:



$$g' = \frac{V_0 \cdot 0,771 \cdot 63}{17}, \quad (4.71)$$

где 0,771 – вес 1л NH_3 при НТД.

$$n_{кат} = \frac{g_{HNO_3}}{V_{кат}}, \text{ кг/м}^3 \cdot \text{ч}, \quad (4.72)$$

4.4. Получение двойного суперфосфата

Теоретические основы процесса

Разложение природных фосфатов кислотами - типичный гетерогенный процесс в многофазной системе Ж–Т–Г, который лимитируется скоростью диффузии и массообмена между фазами. При обработке фосфатов кислотами образуется жидкая фаза (раствор), несколько новых твердых фаз (гипс, монокальций фосфат, фосфаты Fe, Al и т.п.) и новая газовая фаза (H_2). В целом процесс разложения является сложным, многостадийным к относительно длительным, что обусловлено малыми скоростями диффузии кислот в поры минерала через корку кристаллических новообразований (подвод реагентов в зону реакции), а также медленной кристаллизацией новых твердых фаз солей из жидкой фазы (отвод продукта из зоны).

При обработке природных фосфатов серной кислотой получают простой суперфосфат, при разложении фосфатов фосфорной кислотой – двойной суперфосфат.

Простой суперфосфат относится к сравнительно дешевым универсальным удобрениям, широко применяемым в сельском хозяйстве, но содержит сравнительно малое количество P_2O_5 (16...20%) и большое количество балласта ($CaSO_4$). Он представляет собой серый порошок (или гранулы), содержащий водорастворимый $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ в смеси с $CaSO_4$.

Двойной суперфосфат содержит 40...50% P_2O_5 в виде монокальцийфосфата $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ с примесями фосфатов Fe, Al и кремнезема и является концентрированным фосфорным удобрением.

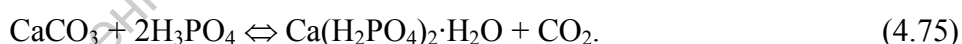
Сырьем для получения суперфосфата служат природные минералы – апатиты и фосфориты, содержащие фосфор в виде нерастворимых солей трикальций фосфата $Ca_3(PO_4)_2$ или фторапатита $Ca_5F(PO_4)_3$. Флотационные концентраты апатито-нефелиновой руды и фосфоритов содержат 39...41 и 20...30% P_2O_5 соответственно.

В настоящее время в технологии производства фосфорных удобрений основное внимание уделяется производству концентрированных и сложных удобрений.

Получение двойного суперфосфата осуществляется в результате взаимодействия измельченных природных фосфатов с разбавленной фосфорной кислотой (53...54% P_2O_5) в реакционной камере:



Содержащиеся в сырье примеси полуторных окислов железа и алюминия, известняка и других веществ также реагируют с фосфорной кислотой:



В результате кристаллизации монокальцийфосфата “схватывается” и затвердевает реакционная масса. Этот процесс протекает в течение 1...1,5 ч. Окончательная кристаллизация и формирование кристаллов $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ происходит во время дозревания продукта на складе.

Разложение апатита фосфорной кислотой можно разделить на 2 этапа.

На первом этапе в жидкой фазе, еще не насыщенной $Ca(H_2PO_4)_2$ и в отсутствие его кристаллов, идет сравнительно быстрая диффузия фосфорной кислоты и быстрая реакция на поверхности зерен апатита.

Второй этап медленный, протекает после насыщения раствора монокальцийфосфатом и начала его кристаллизации. Скорость его лимитируется диффузией фосфорной кислоты через твердую корку продуктов реакции, покрывающую зерна апатита.

Скорость медленных диффузионных стадий подвода реагентов в зону реакции и кристаллизации $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ можно увеличить повышением концентрации фосфорной кислоты до оптимального значения, применением ее избытка и перемешиванием реакционной массы. Таким путем достигается повышение движущей силы и коэффициента массопереда-

чи, увеличивается и обновляется межфазная поверхность. На практике оптимальной концентрацией считают 70...74% H_3PO_4 , а оптимальный избыток составляет 5% от стехиометрической нормы.

В промышленности двойкой суперфосфат получают камерным и поточным методами.

В первом случае в смесителе производят механическое смешение фосфатного сырья с фосфорной кислотой. Образующаяся пульпа передается в реакционную камеру непрерывного действия – вертикальный железобетонный цилиндр со стальным кожухом и футеровкой из кислотоупорных диабазовых плиток. Цилиндр вместе с железобетонным днищем медленно вращается на роликовых опорах вокруг неподвижной чугунной трубы, предназначенной для выгрузки суперфосфата. В зоне выгрузки имеется фрезер, вращающийся в направлении, противоположном вращению камеры. Камера вращается со скоростью один оборот за 1,5...2,5 ч. За это время происходит схватывание и созревание суперфосфатной массы. Готовый суперфосфат срезается ножами фрезера, проваливается в чугунную трубу и направляется на склад для дозревания, то есть формирования кристаллов монокальцийфосфата.

Основной недостаток камерного способа – необходимость применения концентрированной H_3PO_4 для разложения фосфатного сырья и длительного вылеживания продукта на складе для дозревания. Поэтому требуются дополнительные затраты на упарку экстракционной H_3PO_4 , на сооружение складов и перемешивание продукта при дозревании. Кроме того, при дозревании на складе выделяются фтористые газы, отравляющие воздух.

Более прогрессивны непрерывные поточные системы производства двойного суперфосфата, непосредственно выдающие гранулированный продукт без дозревания на складе получаемый с помощью неупаренной H_3PO_4 для разложения сырья. Такие системы менее отравляют окружающую среду и имеют более высокие экономические показатели.

На рис. 4.7 дана упрощенная схема непрерывного способа производства двойного суперфосфата.

Измельченная фосфоритная мука смешивается в реакторах (4) с разбавленной фосфорной кислотой (30% P_2O_5) или более концентрированной (40%). В реакторах разложение фосфатного сырья идет на 50...55%. Пульпа, выходящая из реакторов, разделяется на 2 потока. Один поток подается в сушилку распылительного типа (3), где высушивается топочными газами. В процессе сушки в основном завещается образование и кристаллизация монокальцийфосфата. Степень разложения фосфата возрастает до 80...85%, а при использовании H_3PO_4 повышенной концентрации – до 90%. Высушенный порошкообразный монокальцийфосфат гранулируют в прямоточном шнековом смесителе-грануляторе (6), в который подается также и второй поток пульпы и ретур продукта после рассеивания. Гранулированный продукт, высушивают в барабанной вращающейся сушилке (7) и разделяют на фракции (рассеивают на грохотах (9)).

Гранулы двойного суперфосфата с размером 1...4 мм нейтрализуют мелом в барабанных нейтрализаторах (12) и направляют на склад. Более мелкие и крупные гранулы возвращают в шнек-гранулятор (6).

Разрабатывается более эффективный промышленный метод высушивания пульпы с одновременным гранулированием двойного суперфосфата в сушилках с фонтанирующим слоем гранул.

Разложение фосфата поточным методом можно ускорить, добавляя к H_3PO_4 небольшие количества HNO_3 .

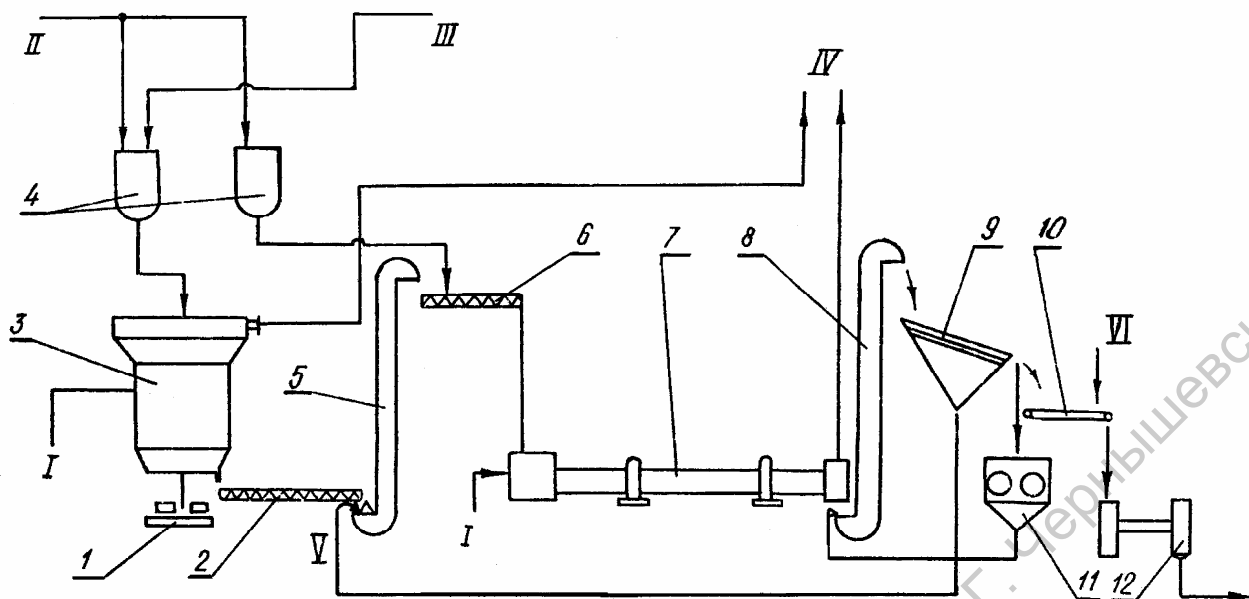


Рис. 4.7. Схема поточного метода производства двойного суперфосфата: 1 – привод гребка сушилки; 2 – шнек; 3 – распылительная сушилка; 4 – реактор-смеситель; 5, 8 – элеватор, 6 – шнек-гранулятор; 7 – барабанная сушилка; 9 – грохот; 10 – транспортер; 11 – дробилка; 12 – нейтрализатор; I – топочные газы; II – фосфоритная мука из дозатора; III – фосфорная кислота; IV – фтористые газы на абсорбцию; V – ретур; VI – измельченный мел.

Практическая работа

Цель работы – получение двойного суперфосфата и определение технологических показателей процесса.

1. **Получение двойного суперфосфата.** Взвешивают в чашке навеску апатита – 25 г. Необходимое количество кислоты рассчитывают, исходя из массы взятого исходного сырья, его состава, концентрации фосфорной кислоты по стехиометрическому уравнению



На одну весовую часть P_2O_5 апатита требуется $7/3 = 2,33$ в.ч. фосфорной кислоты.

Следовательно, количество H_3PO_4 , необходимое для разложения q г апатитового концентрата, можно определить по формуле:

$$A = \frac{2,33 \cdot C_1 \cdot q}{C_2}, \quad (4.76)$$

где: C_1 – содержание P_2O_5 в исходном сырье (40%);

C_2 – содержание P_2O_5 в фосфорной кислоте (52%);

q – навеска апатитового концентрата.

В этом расчете не учтен незначительный расход H_3PO_4 на взаимодействие с примесями. Поэтому тактически количество кислоты берут с избытком 1...10% (в зависимости от задания).

Для получения двойного суперфосфата рассчитанное и взвешенное количество H_3PO_4 заданной концентрации (в пределах 50...54% P_2O_5 в зависимости от задания) заливает в фарфоровый стакан емкостью 0,5 л. Кислоту в стакане нагревают на водяной бане до 50°C и при интенсивном перемешивании стеклянной (или механической) мешалкой всыпают навеску апатитового концентрата. Апатит засыпают медленно тонкой струйкой в течение 1,5...2 мин, затем продолжают перемешивание еще 3...5 мин при $60...70^\circ\text{C}$ (стакан установлен на водяной бане). Введу выделения газообразного HF , описанная выше операция проводится под тягой. Затем стакан с реакционной массой вынимают из бани, тщательно обтирают и переносят в термостат, где массу выпаривают в течение 1,5 ч при 95°C и происходит созревание двойного суперфосфата. По истечении этого времени стакан вынимают из термостата, охлаждают, взвешивают и находят массу полученного продукта $C_{с-ф}$. Полученный суперфосфат измельчают в ступке и отбирают пробы на анализ. В пробе производят определение содержания усвояемой P_2O_5 и свободной H_3PO_4 .

Приготовление водной вытяжки

Навеску двойного суперфосфата 2,5 г (q_1) помещают в коническую колбу на 250 мл, добавляют 100 мл дистиллированной вода, встряхивают 30 мин, затем фильтруют через бумажный фильтр в мерную колбу на 250 мл и промывают водами, оставшимися после промывки конической колбы с исходным раствором и осадком на фильтре, доводят объем раствора до метки.

Определение усвояемого P_2O_5

Определение усвояемого P_2O_5 в двойном суперфосфате производят в водной вытяжке трилонометрическим методом. Этот метод основан на количественном анализе в растворе ионов кальция при помощи титрованного раствора трилона Б. Трилон Б – комплексное соединение – динатриевая соль этилендиаминотетрауксусной кислоты: $(\text{NaOOCCH}_2)_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2\text{N}-(\text{CH}_2\text{COOH})_2$.



где R' – кислотный остаток этилендиаминотетрауксусной кислоты.

По результатам титрования рассчитывают содержание в растворе CaO и связанной с ионами кальция водорастворимого P_2O_5 в виде $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Анализируемый раствор из мерной колбы наливают в бюретку и титруют им 0,1н раствор трилона Б. Для этого 4...5 мл титрованного раствора трилона Б (точно из бюретки) наливают в коническую колбу, добавляют 70...60 мл дистиллированной воды, 10 мл буферной смеси и 0,5 мл индикатора кислотного хромсинего и медленно титруют анализируемым раствором, энергично встряхивая после до-

бавления каждой капли, до перехода фиолетовой окраски в малиновую. Для каждого анализа титруют три параллельных пробы, причем первое титрование является ориентировочным, при котором грубо определяется объем анализируемого раствора, требуемый для изменения окраски индикатора.

Расчет содержания СаО в навеске (масс.%) проводят по формуле

$$C_{CaO} = \frac{K \cdot V \cdot 0,0028 \cdot 250 \cdot 100}{V_1 \cdot q_1}, \quad (4.78)$$

где V – объем 0,1н трилона Б, взятый для анализа, мл;

K – поправочный коэффициент к титру 0,1н раствора трилона Б;

V₁ – объем анализируемого раствора, израсходованный на титрование, мл;

q – навеска двойного суперфосфата;

0,0028 – количество СаО, эквивалентное содержанию трилона Б в мл 0,1н. раствора, г.

На основании полученных результатов рассчитывают содержание в навеске Р₂О₅, связанного с СаО по формуле

$$C_{P_2O_5} = \frac{C_{CaO} \cdot 142}{56}, \text{ масс.}\%, \quad (4.79)$$

где. C_{СаО} – содержание СаО в навеске, масс.%.
 Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

Определение содержания свободной фосфорной кислоты

Фосфорную кислоту определяют титрованием 100 мл той же водной вытяжки из двойного суперфосфата (что и для трилонометрического определения СаО) 0,1н раствором NaOH в присутствии метилового оранжевого.

Расчет производят по формуле:

$$C_{P_2O_5(\text{своб.})} = \frac{0,0071 \cdot K_1 \cdot V_2 \cdot 250 \cdot 100}{100 \cdot q_1} = \frac{K_1 \cdot V_2 \cdot 1,775}{q_1}, \quad (4.80)$$

где 0,0071 – количество Р₂О₅, эквивалентное 1 мл 0,1н раствора NaOH;

K₁ – поправка к титру 0,1н раствора NaOH;

V₂ – объем 0,1н раствора NaOH, израсходованный на титрование.

Расчет технологических показателей процесса

1. Выход двойного суперфосфата x в расчете на взятое сырье:

$$x = \frac{C_{c-\phi}}{q + A} \cdot 100, \text{ масс.}\%, \quad (4.81)$$

где $C_{c-ф}$ – масса полученного суперфосфата;
 A – масса взятой фосфорной кислоты;
 q – масса исходного фосфата (сырья).

2. *Соотношение концентраций P_2O_5 в продукте и исходном сырье*

$$\frac{C_{P_2O_5}^{общ.}(c-\phi)}{C_{P_2O_5}(сырье)}. \quad (4.82)$$

Общее содержание P_2O_5 в полученном продукте можно рассчитать, исходя из содержания P_2O_5 в исходном фосфате, и количества P_2O_5 , введенного в систему в виде H_3PO_4 :

$$C_{P_2O_5}^{общ.} = \frac{(C_1 \cdot q + C_2 \cdot A) \cdot 100 \text{ масс.}\%}{C_{c-ф}}, \quad (4.83)$$

где C_1 – содержание P_2O_5 в исходном фосфате в долях единицы;
 C_2 – содержание P_2O_5 в H_3PO_4 в долях единицы.

3. *Коэффициент разложения* фосфата рассчитывается из отношения содержания усвояемой P_2O_5 (водорастворимого) в суперфосфате к общему содержанию в нем P_2O_5 :

$$\eta = \frac{C_{P_2O_5}^{усв.}}{C_{P_2O_5}^{общ.}}. \quad (4.84)$$

4. *Степень использования* фосфорной кислоты

$$\alpha = \frac{C_2 \cdot A - C_{P_2O_5}^{общ.} \cdot C_{c-ф}}{C_2 \cdot A} \cdot 100 \text{ масс.}\%. \quad (4.85)$$

Приготовление растворов

1. Раствор трилона Б готовят растворением 18,62 г реактива в 300...400 мл дистиллированной воды. Раствор отфильтровывают в мерную колбу емкостью на 1 л, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой и перемешивают.

2. Буферную смесь готовят растворением 67 г NH_4Cl (х.ч.) в небольшом объеме воды и смешивают с 570 мл 25% раствора аммиака в мерной колбе емкостью 1 л и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой.

Требования по технике безопасности

1. Процесс ведется под тягой в фарфоровом стакане.

2. Исходное сырье загружают в стакан с фосфорной кислотой небольшими порциями при интенсивном перемешивании.

3. С кислотой обращаться осторожно, следить, чтобы кислота не попала в лицо или на руки.

Саратовский государственный университет имени Н. Г. Чернышевского

Глава 5 ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТОПЛИВ

Топливо может быть твердым, жидким и газообразным.

Твердое топливо состоит из горючей или органической массы и балласта, к которому относятся влага и минеральные вещества, дающие при сжигании топлива золу. В состав минеральных примесей твердого топлива входят карбонаты, силикаты, сульфаты, сульфиды, фосфаты Fe, Ca, Al, Na и других металлов. Зольность твердого топлива может меняться в широких пределах (1,5...30 масс.%). Жидкие и газообразные топлива являются практически беззольными. Органическую массу топлива характеризую элементным составом – содержанием углерода, водорода, кислорода, серы и азота.

Технический анализ топлива дает первое приближенное представление о его составе и технической ценности. Обычно технический анализ твердого топлива сводится к определению влажности, зольности, выхода летучих веществ (определяемый органической массой), содержания серы и теплотворной способности.

Технический анализ жидких топлив – бензинов, керосинов, газойлей и т.д. требует определения помимо их теплотворной способности, фракционного состава, влажности, плотности, вязкости, температуры вспышки и воспламенения, антидетонационной стойкости, содержания серы.

Газообразные топлива – природные газы, газы газификации и коксоварения твердого топлива и др. характеризуются составом и теплотворной способностью. В данном руководстве в качестве примера приводим определение теплотворной способности как важнейшей энергетической характеристики топлива.

5.1. Определение теплотворной способности топлива

Теплотворной способностью называется количество тепла, выделяемое при полном сгорании единицы массы или объема топлива. В случае жидкого топлива теплотворную способность выражают в ккал/кг, в случае газообразного – в ккал/м³.

Различают низшую и высшую теплотворную способность. Высшая теплотворная способность (Q_B) – это количество тепла, выделяемое 1 кг топлива при его полном сгорании при условии конденсации образовавшегося водяного пара.

Низшей теплотворной способностью (Q_H) называется количество тепла, выделяющееся при полном сгорании 1 кг топлива в том случае, когда содержащаяся в топливе вода, а также вода, образующаяся в процессе горения, уносится в виде водяного пара. Очевидно, что теплотворная способность (полезная) равна ее высшему пределу за вычетом теплоты, затрачиваемой на испарение воды. Так как теплота испарения воды равна примерно 600 ккал/кг, то низшую теплотворную способность определяют по формуле

$$Q_H = Q_B - 600 \cdot \left(\frac{9H}{100} + \frac{W}{100} \right), \quad (5.1)$$

где H – массовое содержание водорода в топливе, %;

W – содержание влаги в топливе.

Разница между высшей и низшей теплотворной способностью топлива составляет для каменных углей около 3%, а для нефтепродуктов – от 5 до 10%. Теплотехнические расчеты ведут обычно по низшей теплотворной способности топлива.

Теплотворная способность нефти и нефтепродуктов колеблется в довольно узких пределах, примерно от $1 \cdot 10^5$ до $1,1 \cdot 10^5$ ккал/кг. С увеличением удельного веса топлива его теплотворная способность снижается. Различают также теплотворную способность рабочего топлива (Q^P) и теплотворную способность горючей массы ($Q^Г$). Рабочее топливо – это топливо в том состоянии, в каком оно поступает потребителю. Помимо горючей массы, то есть суммы С, Н, О, S, оно может еще содержать золу (А) и влагу (W). Для твердого топлива (дрова, сланец, уголь и т.д.) различие между Q^P и $Q^Г$ весьма значительно (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Теплотворная способность различных видов твердых топлив

Наименование топлива	$Q_H^Г$, ккал/кг	Q_H^B , ккал/кг
Дрова	4500	2700
Торф	5200...5900	2000...2600
Сланцы	6500...8000	1500...2000
Антрацит	7600...8200	4500...6400

Теплотворную способность нефтяного топлива определяют экспериментально при помощи специальных приборов – калориметров или рассчитывают по теоретическим формулам, основанным на данных элементарного анализа, или по эмпирическим формулам, связывающим теплотворную способность топлива с его плотностью и с другими физико-химическими характеристиками. Из термохимии известно, что теплота горения всякого химического соединения равна сумме теплот горения составляющих его элементов за вычетом теплоты образования его из этих элементов. По сравнению с теплотой горения органических соединений теплота их образования очень невелика. Отсюда возникает возможность вычислять теплотворную способность топлива на основе его элементарного состава. Для этого в разное время ученые предлагали различные формулы.

Так, Д.И. Менделеевым даны следующие формулы для вычисления теплотворной способности:

$$Q_B = 81C + 300H + 26(S - Q), \text{ ккал/кг}, \quad (5.2)$$

$$Q_H = 81C + 300H + 26(S - Q) - 6(9H + W), \text{ ккал/кг}, \quad (5.3)$$

$$Q_H = 81C + 246H + 26(S - O) - 6W, \text{ ккал/кг}, \quad (5.4)$$

где С, Н, О, S, W – массовая доля в топлива углерода, водорода, серы, кислорода и влаги.

Теплотворную способность как функцию удельного веса, определяют также по эмпирическим формулам Крэга:

$$Q_B = 12400 - 2100 \cdot d^2, \text{ ккал/кг}, \quad (5.5)$$

$$Q_H = 11088 - 757 \cdot d - 2100 \cdot d^2, \text{ ккал/кг}, \quad (5.6)$$

где d – плотность топлива при 15°C .

Теплотворную способность газа легко можно вычислить по его составу (если последний известен), так как теплотворная способность индивидуальных компонентов известна и ее можно найти в справочниках. Эти формулы применимы для нефтяного топлива плотностью от 0,51 до 0,99 и дают расхождение с опытными данными не более 3%.

Наиболее точно теплотворную способность определяют при помощи калориметров. Предложены различные конструкции приборов.

Так, для определения теплотворной способности твердого и жидкого топлива сконструирована калориметрическая бомба. Сущность этого метода заключается в том, что навеску испытуемого вещества сжигают в стальном сосуде-бомбе, герметически закрывающемся, и наполненном кислородом под давлением 25 атм. Развивающееся тепло передается воде калориметра, в которую помещается бомба. По повышению температуры воды в калориметре путем соответствующих подсчетов определяют высшую теплотворную способность топлива.

Для определения теплотворной способности жидкого и газообразного топлива применяется калориметр Юнкера. В том и другом случае топливо подается в горелку непрерывным потоком.

Образующееся при сжигании топлива тепло полностью передается непрерывно протекающему через калориметр водяному потоку и нагревает его.

Теплотворная способность определяется прямым путем – измерением количества воды, протекшей через калориметр при сгорании определенной навески топлива и приростов ее температуры.

В случае газа, сгоревший объем его измеряется с помощью газового счетчика и газовых часов. В случае жидкого топлива замер количества последнего проводится точным взвешиванием на прецизионных весах. Сжигание его проводится в специальной лампочной горелке, в которую топливо непрерывно подается сжатым воздухом.

Практическая работа

Определение теплотворной способности газообразного топлива

Определение теплотворной способности газообразного топлива проводится при помощи калориметра Юнкера, представленного на рис. 5.1.

При определении теплотворной способности газообразного топлива через калориметр пропускают воду так, чтобы она текла непрерывной струей. Испытуемый газ через газовые часы и регулятор давления подается в специальную горелку, где поджигается. Регулируя подачу воздуха, добиваются не коптящего, бесцветного пламени высотой около 10 см и одновременно устанавливают скорость пропускания газа 100 л/ч (10 л за 6 мин).

Горелку снизу подводят к топочной камере калориметра и с помощью специального держателя укрепляют ее в центре так, чтобы пламя не касалось стенок.

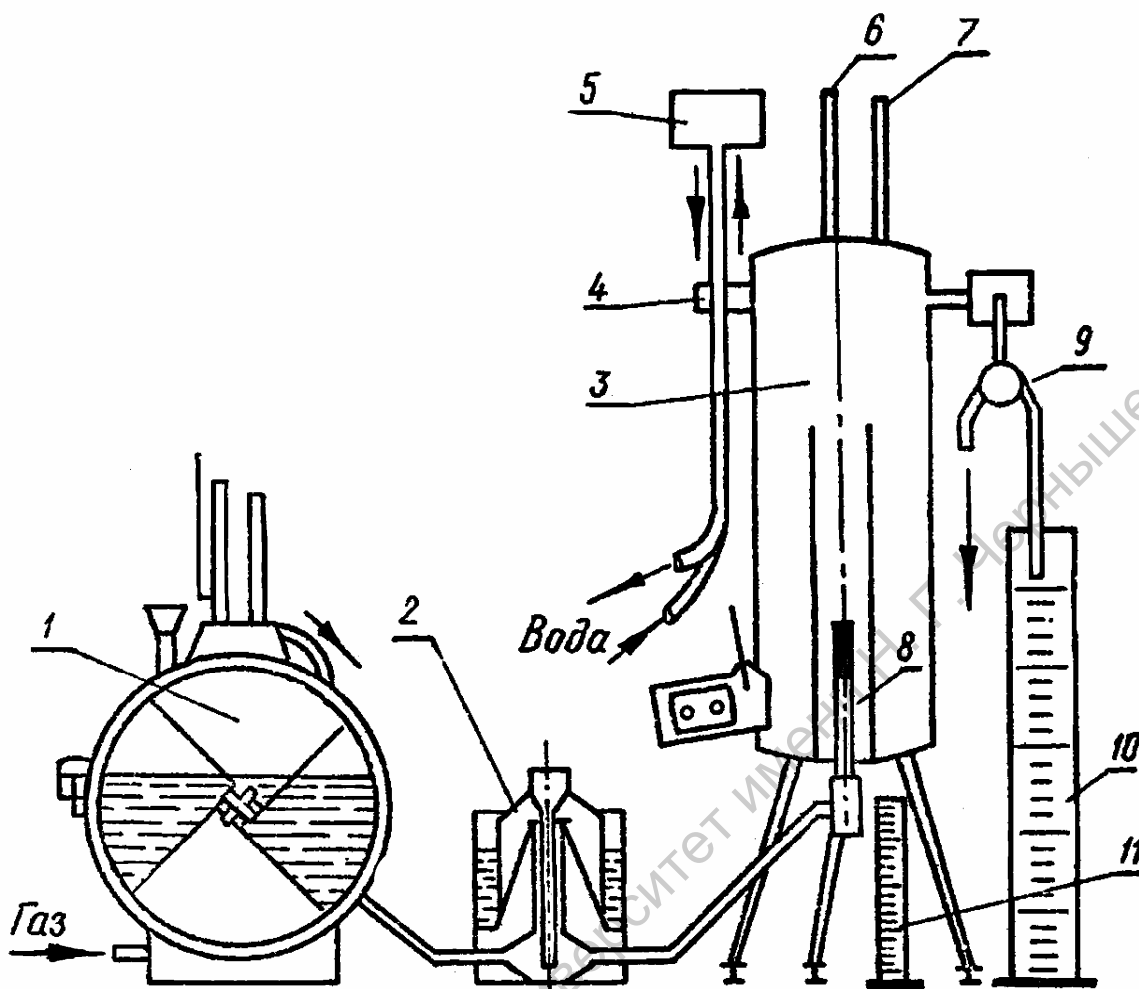


Рис. 5.1. Калориметр Юнкера для определения теплотворной способности газообразного топлива: 1 – газовые часы; 2 – регулятор давления; 3 – калориметр; 4 – регулировочный вентиль для подачи воды; 5 – воронка для слива воды (избыточной); 6, 7 – термометры для измерения температуры воды на входе и выходе из калориметра; 8 – газовая горелка; 9 – трехходовой кран; 10, 11 – мерные цилиндры.

Температура во внутреннем цилиндре калориметра начинает повышаться. Регулируя подачу воды в калориметр при помощи крана, устанавливают постоянную температуру на выходе из калориметра таким образом, чтобы разница между показаниями обоих термометров составляла $10...12^{\circ}\text{C}$. За точностью температуры наблюдают при помощи лупы. Для установления стационарного состояния в калориметре требуется $8...10$ мин. После этого приступают к определению: регулярно и точно записывают показания обоих термометров, через каждые 30 с фиксируют также показания газовых часов и одновременно начинают отбор воды, протекающей через калориметр, в специальную емкость, и сбор конденсата в мерный цилиндр. Определение заканчивают, когда будет сожжено не менее 10 л газа. При этом одновременно снимают показания газовых часов, поворотом крана спуская воду в раковину, измеряют количество собранного конденсата и тушат горелку. Измеряют объем воды, протекающей через калориметр во время определения. По показаниям газовых часов вычисляют объем сгоревшего газообразного топлива. Для точных расчетов объем газа приводят к нормаль-

ным условиям, учитывая барометрическое давление, упругость водяного пара и избыточное давление в газовом счетчике по следующей формуле:

$$V_0 = \frac{V(B + P - S) \cdot 273}{760 \cdot (273 + t)}, \quad (5.7)$$

где B – барометрическое давление, мм рт. ст.;

P – избыточное давление в счетчике, мм рт. ст.;

S – упругость водяного пара при температуре определения, мм рт. ст.;

t – комнатная температура, °С.

Теплотворная способность в ккал/м³ или ккал/л рассчитывается по формуле

$$Q_B = \frac{q \cdot \Delta t}{V_0 \cdot K}, \quad (5.8)$$

где q – количество протекшей воды, г;

Δt – средняя разница температуры воды на входе и на выходе из калориметра, °С;

V_0 – объем сгоревшего газа при НТД, л;

K – поправочный коэффициент к показаниям газовых часов (определяется заранее) = 0,97.

Низшая теплотворная способность газа в ккал/л или ккал/м³ вычисляется по формуле

$$Q_H = \frac{q \cdot \Delta t - 600m}{V_0 \cdot K}, \quad (5.9)$$

где m – количество конденсата, мл;

600 – теплота парообразования 1 мл воды, кал.

Каждый студент проводит не менее двух параллельных определений теплотворной способности газообразного топлива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Устинова Н.С., Зубанова Л.Г., Ильин В.Ф., Скворцова Е.В. Методы исследования технологических процессов./ Под.ред. Усова Ю.Н. Саратов.: Изд.Саратовского. ун-та, 1987. 131с.
2. *Амелин А.Г.* Общая химическая технология. М.: Химия, 1977. 400 с.
3. *Бесков В.С., Сафронов В.С.* Общая химическая технология и основы промышленной экологии. М.: Химия, 1999. 472 с.
4. *Бесков В.С., Флокк В.* Моделирование каталитических процессов и реакторов. М.: Химия, 1991. 253 с.
5. *Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г.* Общая химическая технология. М.: Высш. шк., 1990. 520 с.
6. *Лебедев Н.Н.* Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1981. 605 с.
7. *Лейтес И.Л., Сосна М.Х., Семенов В.П.* Теория и практика химической энерготехнологии. М.: Химия, 1988. 280 с.
8. *Мухленов И.П.* Общая химическая технология, ч.1,2. М.: Высш. шк., 1984. 255 и 263 с.
9. *Позин М.Е., Зинюк Р.Ю.* Физико-химические основы неорганической технологии. Л.: Химия, 1985. 347 с.
10. *Смирнов Н.Н., Волжинский А.И., Плесовских В.А.* Химические реакторы в примерах и задачах. СПб.: Химия, 1994. 276 с.
11. *Стадницкий Г.В., Родионов А.И.* Экология. М.: Высш. шк. 1988. 272 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	3
ГЛАВА 1. Техника лабораторного эксперимента	5
ГЛАВА 2. Контрольно-измерительные приборы	12
2.1. Приборы для измерения температур.....	12
2.2. Приборы для измерения давления.....	24
2.3. Приборы для измерения расхода газов, пара и жидкостей	30
2.4. Техника безопасности при работе с электроприборами.....	39
ГЛАВА 3. Массообменные процессы.....	40
3.1. Абсорбционные методы разделения газовых смесей	40
3.2. Разделение жидких смесей методом ректификации.....	50
3.3. Техника безопасности при работе с ректификационной колонкой	59
ГЛАВА 4. Технологические процессы.....	61
4.1. Производство соды аммиачным способом.....	61
4.2. Пиролиз нефтепродуктов.....	70
4.3. Каталитическое окисление аммиака.....	78
4.4. Получение двойного суперфосфата	86
ГЛАВА 5. Технический анализ топлив.....	93
5.1. Определение теплотворной способности топлива.....	94
Литература	99
Оглавление.....	100