Энгельсский технологический институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного
учреждения высшего образования
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Кафедра «Технологии и оборудование химических, нефтегазовых и пищевых производств»

ОБЩАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Методические указания к выполнению лабораторных работ
по дисциплине
«Общая химическая технология»

Направление подготовки 18.03.01 Химическая технология

Часть 2

Энгельс 2024

Введение

Лабораторный практикум по дисциплине «Общая химическая технология» служит для закрепления теоретических знаний по курсу, в результате чего студенты получают достаточный фундамент по химико-технологическому образованию.

Инженеры-технологи и инженеры-механики, а также бакалавры техники и технологии, изучающие «Общую химическую технологию», в своей будущей производственной деятельности должны обладать производственно-технологическими, проектно-конструкторскими и исследовательскими навыками в области управления химико-технологическим процессом, знать отдельные типовые процессы, а также закономерности химической промышленности.

В лаборатории ОХТ студенты выполняют первые химико-технологические исследования, т.к. каждая лабораторная работа содержит элементы исследований. Студенты знакомятся с изучаемыми вопросами по учебнику общей химической технологии. Затем изучают общую инструкцию по технике безопасности при работе в химических лабораториях и отдельную инструкцию по выполняемой работе. У преподавателя студент получает задание на выполнение экспериментальной работы, знакомится с установкой. Следующей стадией является экспериментальное исследование влияния тех или иных параметров технологического режима на технологические процессы (температуры, концентрации, времени и т.д.) с построением графиков зависимости.

По результатам исследований студент выполняет необходимые расчеты и составляет отчет, в который включаются: задание, цель работы, схема технологической установки, расчеты и графики по результатам опытов, выводы по результатам работы.

Лабораторная работа № 4

Исследование процесса электролиза водного раствора хлористого натрия

Цель работы: ознакомление с электролизом как способом получения химических продуктов, изучение параметров процесса и приемов их регулирования.

Основные понятия

1. Электрохимические процессы

В современной химической промышленности достойное место занимают электрохимические технологические процессы. С их помощью получают хлор, водород, кислород, чистые металлы, соли, щелочи. Путем электросинтеза осуществлен промышленный выпуск таких органических продуктов, как себациновая и динитриладипиновая кислоты, окись пропилена и целый ряд других необходимых веществ. В ряде производств применение электрохимических процессов позволило упростить технологию, разработать безотходные производства, получить более дешевые продукты. Электрохимические процессы используются также для получения электрической энергии, для защиты металлов от коррозии и для изменения их механических свойств путем нанесения на поверхность других металлов или

сплавов.

Электрохимическими называются процессы, протекающие в электрохимических системах с участием постоянного электрического тока и сопровождающиеся либо превращением электрической энергии в химическую, либо химической энергии в электрическую. Электрическая энергия превращается в химическую при электролизе растворов и сплавов; превращение химической энергии в электрическую является основой работы химических источников тока.

Электрохимическая система состоит из электродов - катода и анода - и электролита. В качестве электролита, как правило, используются растворы или расплавы веществ, но могут применяться и твердые вещества.

Химическая сущность электрохимических процессов заключается в протекающих на электродах окислительно-восстановительных реакциях: на отрицательно заряженном катоде идет восстановление, например ионов меди:

$$Cu^{2+} + 2e = Cu°, \qquad \textbf{(1)}$$

а на положительно заряженном аноде идет окисление веществ:

$$2C1 - 2e = 2C1 = C1_2 \qquad \textbf{(2)}$$

Электрохимические процессы имеют характерные особенности, которые определяются непосредственным участием в процессах постоянного тока как основного параметра технологического режима. При погружении электродов в электролит на границе раздела электролит-электрод образуется двойной электрический слой, причинами возникновения которого могут служить, например, перераспределение заряженных частиц между электродом и раствором или адсорбция заряженных частиц на поверхности твердого электрода, а также другие процессы.

Двойной электрический слой характеризуется скачком потенциала, или равновесным потенциалом. Величина равновесного потенциала Е зависит от природы регулирующего вещества, его концентрации, температуры и определяется по уравнению Нернста:

$$E = E_0 + \frac{2{,}3RT}{nF}, \qquad \textbf{(4)}$$

где E_0 - стандартный равновесный потенциал - потенциал при активности ионов, равной 1, и температуре 298 К;

R - универсальная газовая постоянная;

T - температура, К;

n - число электронов, участвующих в реакции;

F - число Фарадея, F=6500 Кл/г-экв или 26,8 А×ч/г-экв;

α - потенциал определяющих ионов.

Величины стандартных потенциалов некоторых электродных процессов приведены в таблице 1.

Таблица 1

Стандартные электродные потенциалы

Электродный процесс	Стандартный потенциал, В
$K^+ + e \leftrightarrow K^0$	-2,92
$Na^+ + e \leftrightarrow Na^0$	-2,71
$Mg^{2+} + 2e \leftrightarrow Mg^0$	-2,38
$Al^{3+} + 3e \leftrightarrow Al^0$	-1,66
$Pb^{2+} + 2e \leftrightarrow Pb^0$	-0,126
$H^+ + e \leftrightarrow H^0$	0,00
$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu^0$	+0,34

$Hg^{2+} + 2e \leftrightarrow Hg^0$	+0,70
$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag^0$	+0,80
$S^0 + 2e \leftrightarrow S^{2+}$	+0,5
$0{,}5O_2 + H_2O + 2e \leftrightarrow 2OH^-$	+0,40
$0{,}5Cl_2 + e \leftrightarrow Cl^-$	+1,36

2. Электролиз

Электролизом называется процесс разложения электролитов под действием постоянного электрического тока для получения новых веществ.

При приложении постоянного электрического тока к электродам, находящимся в электролите, в последнем начинается движение ионов: анионы движутся к аноду, где отдают электроны, а катионы - к катоду, где электроны присоединяются к катионам. При этом ионы могут разряжаться и образовывать на электродах нейтральные индивидуальные вещества в твердом, жидком и газообразном состояниях. Если анод растворим в электролите, то анионы не разряжаются на нем, а баланс между анионами и катионами, разряжающимися на катоде, поддерживается за счет перехода в раствор катионов металла анода.

Разложение электролита происходит всегда в жидкой фазе, но в целом электролиз часто сопровождается стадиями образования новой фазы, например, высаждением металла или растворением твердого анода, то есть электролиз является ***гетерогенным*** процессом.

Окислительно-восстановительные процессы на электродах начинаются не при любом напряжении на них, но только при некотором минимальном для каждой электрохимической системы - так называемом ***напряжении разложения***. Напряжение разложения Ер обычно несколько превышает ЭДС электрохимической системы, определяемое теоретически как разность стандартных равновесных потенциалов анода и катода. Это превышение является следствием концентрационной и химической поляризации, а также омического сопротивления электролита и токопроводов, то есть

$$E_P = (E_a - E_k) + (E'_a - E'_k) + (E''_a - E''_k) + \Sigma Jr, \qquad \textbf{(4)}$$

где $(E_a - E_k)$ - электродвижущая сила системы;

$(E'_a - E'_k)$ - напряжение, компенсирующее химическую поляризацию и зависящее от материала электрода, плотности тока и температуры;

$(E''_a - E''_k)$ - напряжение, компенсирующее концентрационную поляризацию и зависящее от степени перемешивания электролита, плотности тока и температуры;

ΣJr - омическое падение напряжения в электролизере.

Основными критериями рационального ведения процесса электрохимического разложения и получения веществ служат следующие показатели: выход по току, степень использования энергии, расходный коэффициент энергии.

Для оценки целесообразности и экономичности процесса электролиза используется показатель ***выход по току*** η.

Выходом вещества по току называется отношение количества вещества m, выделившегося на электроде при пропускании через данную электрохимическую систему определенного количества электричества, к количеству вещества $m_{теор}$, которое должно выделиться согласно закону Фарадея при тех же затратах электричества:

$$\eta = \frac{m}{m_{теор}} \times 100\%, \qquad \textbf{(5)}$$

Теоретическое количество вещества $m_{теор}$ можно вычислить по формуле, объединяющей оба закона электролиза Фарадея:

$$m_{теор} = Э \times J \times t, \qquad \textbf{(6)}$$

где Э - электрохимический эквивалент превращающегося вещества, г-экв/А×ч или г-экв/Кл:

$$Э = \frac{A}{n \times F}. \qquad \textbf{(7)}$$

A - атомная масса вещества (металла или иона);

n - число электронов, участвующих в превращении;

J -сила тока, А;

t - время электролиза, ч.

Степенью использования энергии μ называется отношение теоретически необходимого количества энергии $W_{теор}$ к фактически затраченному количеству энергии в данном процессе W

$$\mu = \frac{W_{теор}}{W}. \qquad \textbf{(8)}$$

Теоретический расход энергии (в А×ч или Вт×ч) рассчитывают по формуле

$$W_{теор} = E_{теор} \times J \times t, \qquad \textbf{(9)}$$

где $E_{теор}$ - теоретическое напряжение на электродах, В

$$E_{теор} = E_a - E_к \qquad \textbf{(9а)}$$

Фактический расход энергии определяется используемым напряжением на ванне. Он обратно пропорционален выходу по току

$$W = \frac{E \times J \times t}{\eta}, \quad \text{тогда} \quad \mu = \frac{E_{теор}}{E} \times \eta. \qquad \textbf{(10)}$$

Расходный коэффициент энергии β, то есть расход энергии на единицу массы продукта электролиза, определяется по формуле

$$\beta = \frac{E \times J \times t}{m}. \qquad \textbf{(11)}$$

В производственных условиях выход по току при электролизе часто составляет 0,8-0,9. При электролизе расплавов β обычно меньше 0,8. Степень использования энергии при электролизе растворов обычно выше 0,5, а при электролизе расплавов значительно ниже. Расходные коэффициенты по энергии колеблются в больших пределах: так, на 1т NaOH расходуется до 2400 кВт×ч, а на 1т алюминия - до 20000 кВт×ч.

Методика эксперимента

Изучение процесса электролиза как распространенного приема химической технологии проводится на примере электролиза водного раствора хлорида натрия. В промышленности это наиболее простой и экономичный способ получения из дешевого и распространенного сырья трех важнейших целевых продуктов большой химии - едкого натра, хлора и водорода. Электролиз раствора поваренной соли в настоящее время осуществляется двумя способами - диафрагменным со стальным катодом и бездиафрагменным с ртутным (жидким) катодом, причем газообразные продукты электролиза при любом способе его проведения отличаются высокой чи-

стотой.

При электролизе водного раствора хлорида натрия теоретически возможен разряд Na^+ и H^+ на катоде, анионов OH^- и Cl^- на аноде. Какие из этих ионов и в какой последовательности будут разряжаться, зависит, в первую очередь, от величины и соотношения потенциалов разряда ионов в нейтральных растворах (см. табл. 3). Второй фактор - это перенапряжение, с которым разряжаются катионы и анионы на электродах, то есть в условиях реального электролиза потенциалы разряда вследствие концентрационной и химической поляризации, омического сопротивления могут существенно отличаться от электродных потенциалов. Перенапряжение разряда зависит от природы катионов и анионов, плотности тока, материала электродов.

Вследствие высокого перенапряжения разряда в водных растворах хлорида натрия на графитовых анодах основным анодным процессом является разряд ионов хлора

$$2Cl^- - 2e \leftrightarrow Cl_2. \qquad \textbf{(12)}$$

На железном или никелевом катоде происходит преимущественно выделение водорода. Процесс, в свете современных представлений, протекает как за счет разряда ионов водорода, так и за счет разряда иона гидроксония

$$2H_3O^+ + 4e \leftrightarrow 2OH^- + 2H_2 \qquad \textbf{(13)}$$

Накопление в электрохимической системе гидроксил-ионов OH^- и отсутствие разряда катионов натрия приводят к накоплению в катодном пространстве щелочи - едкого натра. Поэтому суммарный процесс электролитического разложения водного раствора хлорида натрия можно представить уравнением

$$2NaCl + H_2O = 2NaOH + H_2 + C1_2 \qquad \textbf{(14)}$$

Указанные электродные процессы сопровождаются побочными. Такими процессами являются:

- разряд гидроксид-ионов на аноде

$$2OH^- - 2e = H_2O + 0{,}5O_2\ ,- \qquad \textbf{(15)}$$

- взаимодействие кислорода с углеродом анода

$$C + O_2 = CO_2\ , \qquad \textbf{(16)}$$

- растворение хлора в воде

$$C1_2 + H_2O = HC1O + HC1, \qquad \textbf{(17)}$$

- окисление гипохлорит-иона на аноде до хлорат-иона

$$C1O^- + 2H_2O + 4e = C1O_3^- + 4H^+. \qquad \textbf{(18)}$$

Образующаяся щелочь частично расходуется на нейтрализацию побочных продуктов - кислот с образованием гипохлорита, хлората и хлорида натрия.

Все эти побочные процессы снижают выход по току по основным продуктам, увеличивают расход электроэнергии, особенно окисление ги-похлорид-иона до хлорат-иона, на которое затрачивается наиболее значительная доля электрического тока. Для предотвращения протекания вторичных процессов или их уменьшения необходимо, чтобы катодное и анодное пространства электролизера были разделены. С этой целью применяют пористую (керамическую или пластмассовую) диафрагму, разделяющую катодное и анодное пространства электролизера и препятствующую смешению едкого натра с хлоридом натрия.

В данной работе выход основного продукта электролиза - едкого натра сравнивается с выходом металлической меди, получаемой в этих же условиях на медном электроде из водного раствора сульфата меди (уравнение (1). Считается, что в такой электрохимической системе электролиз протекает без побочных реакций и

вся энергия расходуется на восстановление меди.

Используя объединенную запись обоих законов электролиза (вспомнить и дать их формулировки!), то есть уравнение (6), по количеству выделившейся в процессе электролиза меди можно оценить количество электричества, затраченное на проведение процесса:

$$m = \frac{J \times A \times t}{n \times F}. \qquad \textbf{(19)}$$

Оценивая методом кислотного титрования массу полученного едкого натра и сравнивая ее с той массой, которую теоретически (в отсутствие побочных процессов) можно было бы получить при затраченном количестве электричества, рассчитывается выход едкой щелочи по току.

Выход по току можно оценить и для хлора и водорода, используя для этих целей лабораторный газоанализатор. В газоанализаторе из смеси газов последовательно поглощаются хлор, двуокись углерода и кислород. Затем по объемам поглощенных газов вычисляется масса газов и сравнивается с теоретически возможной для данных условий.

Описание лабораторной установки

Установка периодического действия для электролиза водного раствора хлорида натрия состоит (см. рис.1) из источника постоянного тока I, реостата 2 для установления и поддерживания заданной величины тока, амперметра 3, медного кулонометра 4, вольтметра 5 и переключателя 13, соединенных проводниками с электролизером. Последний состоит из стеклянного стакана 6, в котором с помощью резиновой пробки закреплена цилиндрическая камера 7 с диафрагмой 8 в днище.

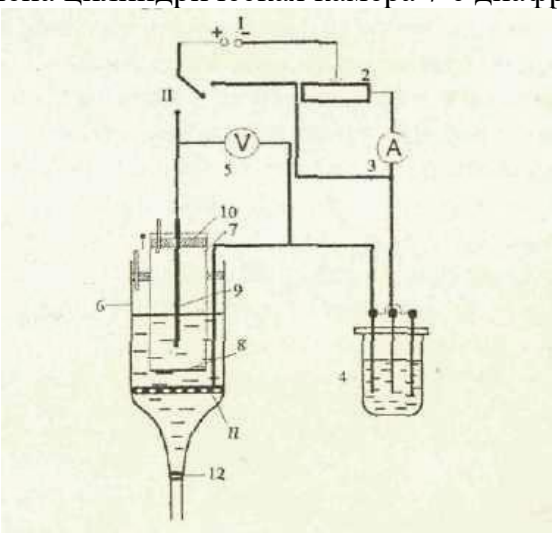


Рис. 1 Схема установки для электролиза водного раствора хлорида натрия

Внутри камеры 7 находится графитовый анод 9, закрепленный в резиновой пробке 10. Стальной перфорированный катод III размещается под диафрагмой 8. Стакан 6 и камера 7 в резиновых пробках имеют газоотводные трубки, соединенные с газометрами и газоанализатором (на рис. не показаны). Кран 12 служит для слива электролита из катодного пространства.

Переключатель II предназначен для отключения электролизера и кулонометра от источника электрического тока на период настройки на заданную силу тока по амперметру 3.

Кулонометр 4, представляющий собой стеклянный стакан с установленными в нем медными электродами, находящимися в водном растворе сернокислой меди, служит для определения количества электричества, проходящего через электролизер, по изменению массы медного катода.

По количеству электричества, пропущенного через электролизер, определяют количество едкого натра, которое должно получиться при этом (теоретическое количество).

Выход по току процесса определяют как отношение количества едкого натра, действительно полученного при электролизе, к теоретическому количеству щелочи для данного количества электричества. Количество едкого натра, полученное в результате электролиза, определяют по результатам титрования пробы электролита из катодного пространства раствором соляной кислоты известной концентрации.

Порядок проведения работы

1. Приготовить 250-350см^3 раствора поваренной соли заданной концентрации (100-300 г/дм^3) в дистиллированной воде.

Залить раствор в электролизер так, чтобы анод был погружен в раствор на глубину 20-30мм. Замерить с точностью до 1мм глубину погружения анода в раствор и рассчитать поверхность погруженной части S

$$S = S_1 + S_2 , \qquad \textbf{(20)}$$

где S_1 - площадь основания анода, м^2;

S_2 - площадь боковой поверхности анода, м^2.

Рассчитать силу тока, исходя из заданной преподавателем плотности тока (200-500 А/м^2) и величины поверхности анода

$$J = D_a \times S, \qquad \textbf{(21)}$$

где D_a - анодная плотность тока, А/м^2;

S - сила тока, А.

2. Подготовить к работе медный кулонометр. Для этого наждачной бумагой снять с медного катода окисную пленку, тщательно вымыть катод дистиллированной водой, высушить его в термошкафу при 110-150^{0}С в течение 15-20 мин, дать остыть в эксикаторе не менее 15 мин и взвесить на аналитических весах с точностью до 0,0005г. После этого катод установить в ванну кулономегра.

Залить кулонометр водным раствором сульфата меди концентрации 150г/дм^3 до метки на стенке ванны. В раствор сульфата меди добавить концентрированной серной кислоты и этилового спирта из расчета 25см^3 и 50см^3 на 1000см воды соответственно.

3. Собрать схему установки. Представить схему на проверку преподавателю.

4.Переключатель II установить в безопасное положение, т.е. в такое положение, при котором ток проходит мимо электролизера и кулонометра. Установить с помощью реостата рассчитанную силу тока.

Переключателем II подать ток на электролизер и кулонометр и отметить время начала опыта. При необходимости подкорректировать силу тока.

Занести в подготовленную таблицу 2 все исходные данные - момент начала опыта, силу тока, напряжение. 10

Электролиз вести 1-2 часа.

5.Отключить установку от источника энергии. Из кулонометра извлечь медный катод, промыть его дистиллированной водой и ацетоном и высушить в тер-

мошкафу в течение 15-20 мин. Охладить после сушки электрод в эксикаторе в течение 15 мин и взвесить с точностью до 0,0005 г. Определить изменение массы катоды.

6.Слить из электролизера через кран 12 весь электролит в мерную колбу емкостью 200-250см^3, промыть электролизер дистиллированной водой (25см^3) и соединить промывную воду с электролитом в мерной колбе.Довести дистиллированной водой объем колбы до метки.

7.В три чистые колбы емкостью 150-250 см^3 отобрать по 25 см^3 в каждую электролита из первой колбы и добавить к этим пробам 2 см^3 перекиси водорода (3%-го раствора) и 10 капель индикатора – фенолфталеина. Раствор должен принять малиновую окраску.

Оттитровать содержимое каждой колбы 0,1Н раствором НС1 до обесцвечивания мачиновой окраски. Количество пошедшего на титрование раствора НС1 определить с точностью до 0,1мл. Для расчетов взять среднее арифметическое объема соляной кислоты из трех параллельных опытов.

8. Сменить условия электролиза: плотность тока, концентрацию электролита, температуру ванны, материал анода (по заданию преподавателя) и повторить процесс электролиза сначала.

9. Условия проведения экспериментов и данные, полученные в процессе электролиза, занести в таблицу 2.

Обработка результатов эксперимента

Определить выход едкого натра по току в данном процессе как отношение действительно полученного количества (практического) едкого натра к теоретически возможному в данных условиях.

Количество едкого натра, полученного в результате электролиза, определяется по формуле

$$m = \frac{V_1 \times N_1 \times Э_{NaOH} \times V_k}{V_a \times 1000} \times r,$$

где V_1 и N_1 – объем и нормальность кислоты, пошедшей на титрование пробы электролита, мл и г-экв/л;

V_k и V_a – объем мерной колбы и объем пробы электролита, взятой для титрования, мл;

$Э_{NaOH}$ - эквивалент едкого натра, г/г-экв;

1000 - пересчетный коэффициент, мл/л.

Теоретическое количество едкого натра, которое можно получить в данных условиях в отсутствие побочных процессов и перенапряжений, определяется по формуле Фарадея в виде

$$m_{теор} = \frac{J \cdot t \cdot A}{n \cdot F} = Q \cdot Э_м = \frac{\Delta m_k}{Э_м} \cdot Э_щ ,$$

где $Э_м$ и $Э_щ$ – электрохимические эквиваленты меди и едкого натра, г-экв/Кл;

Δm_k - привес массы катода кулонометра, г.

Применяя уравнения (8), (9), (9а) и (10), рассчитать степень использования энергии: за теоретическое напряжение на ванне $E_{теор}$ с достаточной степенью точности можно принять алгебраическую сумму стандартных потенциалов разряда ионов водорода и хлора (табл.1); фактическое же напряжение на ванне Е измеряет-

ся вольтметром, включенным в рабочую цепь. Тогда

$$\mu = \eta \frac{E_{теор}}{E}.$$

По величине фактически затраченной энергии определить расходный коэффициент энергии (уравнение (11).Полученные значения показателей процесса занести в таблицу 3.

Содержание и оформление отчета

Отчет о работе состоит из письменного протокола и устного отчета. Письменный протокол выполняется в тетради. Он должен содержать:

- название лабораторной работы и дату ее выполнения;
- цель работы;
- описание порядка выполнения работы и схему установки,
- таблицу условий проведения эксперимента;
- результаты всех проведенных измерений и все формульные расчеты;
- таблицу показателей процесса электролиза;
- краткие выводы по результатам экспериментов.

Устный отчет проводится в виде собеседования по теме «Электрохимические процессы в химической технологии» в объеме материала, указанном в разделе данных методических указаний «Литература».

Таблица 2

Условия проведения электролиза

Время начала и конца опыта	Концентрация электролита, г/дм^3	Рабочая поверхность анода, м^2	Сила тока, J, А	Напряжение на ванне, В	Объем кислоты, пошедшей на титрование, V_1, см^3	Изменение массы катода кулонометра, Δm_k, г

Таблица 3

Показатели процесса электролиза

Количество электричества, Q, Кулон	Количество едкого натра, г		Выход по току, η, %	Степень использования энергии, μ, %	Расходный коэффициент энергии, β, Вт×ч/г
	практическ., m	теоретическ., $m_{геор}$			

Вопросы для самопроверки

1. Какие процессы называются электрохимическими?
2. Что лежит в основе электролиза, какие явления?
3. Поясните сущность процесса электролиза.
4. Каковы теоретические основы и законы электролиза?
5. Напишите, какие реакции протекают при электролизе водных растворов хлорида натрия.
6. Объясните, почему на угольном аноде происходит разряд анионов хлора, а не гидроксил-ионов? Возможно ли протекание этого процесса на других электродах?

7. Объясните, какие факторы снижают выход по току едкого натра? Напишите уравнения реакций. Каким образом можно увеличить выход по току?

8. Почему практические затраты электроэнергии на электролиз выше теоретических?

Лабораторная работа № 5

Изучение влияния состава осади тельной ванны вискозного производства на качество волокна

Цель работы: ознакомиться с химическими процессами, протекающими в осадительной ванне при формовании вискозных волокон, и методикой технологического анализа осадительной ванны.

Основные понятия

1. Физико-химические процессы, протекающие при получении вискозных волокон

1.1. Химические процессы, происходящие при получении вискозы

Вискоза - это раствор ксантогената целлюлозы в разбавленном растворе щелочи NaOH. Основные стадии получения вискозы:

1) обработка исходной целлюлозы (Ц) водным раствором NaOH с целью получения щелочной целлюлозы (мерсеризации);

2) измельчение щелочной целлюлозы для увеличения ее удельной поверхности;

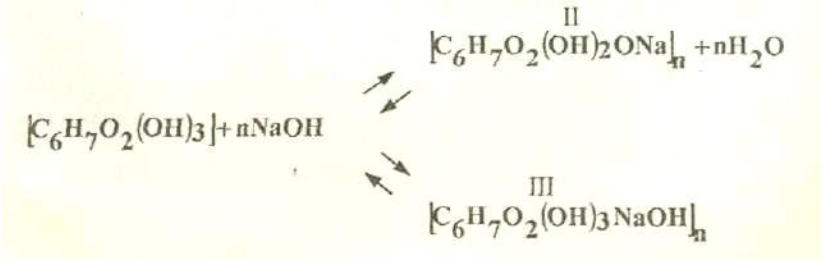
3) предсозревание щелочной целлюлозы, во время которого она подвергается окислительной деструкции для снижения ее молекулярной массы;

4) взаимодействие щелочной целлюлозы с сероуглеродом (ксантогенирование);

5) растворение ксантогената целлюлозы в растворе с образованием вискозы (В);

6) подготовка В к формированию (фильтрация, обезвоздушивание).

При мерсеризации Ц сильно набухает, растворяются ее низкомолекулярные фракции (гемицеллюлозы) и образуется щелочная Ц.



Ввиду различной реакционной способности гидроксильных групп Ц (I) вероятно одновременное образование алкоголятов натрия (II) и аддитивных комплексных соединений (III) нидратцеллюлозы со щелочью.

При мерсеризации, измельчении и предсозревании из-за неизбежных роцессов

Ц деструктирует. Степень полимеризации (СП) снижается на 100-150 единиц, а при ксантогенировании - еще на 100 единиц. Поэтому древесная целлюлоза, поступающая на заводы В волокон, должна иметь СП=600-700.

При ксантогенировании образуется натриевая соль целлюлозоксантогенной (IV) по реакции:

$$C_6H_7O_2(OH)_3NaOH\big|_n + nCS_2 \rightleftarrows \left[C_6H_7O_2(OH)_2O-\overset{\overset{\displaystyle S}{\|}}{C}-SNa\right]_n + nH_2O$$

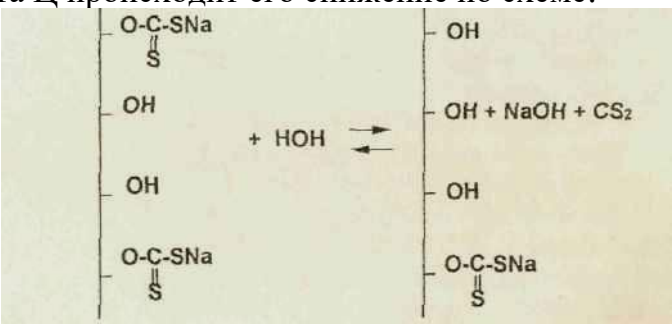
Кроме основной, протекает побочная реакция:

$$6NaOH + 3CS_2 \rightarrow 2NaCS_3 + Na_2CO_3 + 3H_2O$$

В производственных условиях получают ксантогенат Ц со степенью замещения (число гидроксильных групп Ц, вступивших в реакцию, в расчете на 100 элементарных звеньев 50-70).

Ксантогенат Ц растворяют в разбавленном растворе NaOH. Полнота растворения ксантогената Ц и качество В в значительной степени зависят от равномерности распределения тиокарбоновых групп по длине макромолекул.

При подготовке к формованию (фильтрации, обезвоздушивание) вискоза созревает. При этом происходят изменения химического состава В. В результате омыления ксантогената Ц происходит его снижение по схеме:



В результате реакции гидролиза и окисления при созревании происходит также изменение состава побочных соединений, уменьшается содержание в В свободного NaOH и CS_2.

$$6NaOH + CS_2 \rightarrow 2Na_2S + Na_2CO_3 + 3H_2O$$

Образующийся сульфид натрия при взаимодействии с сероуглеродом дает тиокарбонат натрия:

$$Na_2 + CS_2 \rightarrow Na_2C_3$$

Наиболее важными физико-химическими процессами, проявляющимися при изменении степени этерификации ксантогената целлюлозы, являются изменение вязкости и ее зрелости (устойчивости к действию коагулирующих реагентов). Изменение вязкости и зрелости вискозы в процессе созревания показано на рис.1.

Рис. 1. Изменение вязкости 1 и зрелости 2 в зависимости от продолжительности созревания

1.2. Физико-химические процессы, протекающие при формовании

Вискозные волокна (ВВ) - искусственные волокна, получаемые из природной целлюлозы по вискозному способу.

В зависимости от назначения ВВ производят как в виде непрерывных филаментных нитей (текстильных и технических), так и в виде штапельного (нарезанного на заданную длину 40-120 мм) волокна в виде жгута.

Главнейшими технологическими стадиями производства ВВ являются: получение прядильного раствора (вискозы), формование, отделка, сушка и резка волокна, а для непрерывных нитей - текстильная подготовка (кручение и перемотка).

При формовании нитей (рис.2), вискозу из вискозопровода 1 с помощью дозирующего насосика 2 подают через фильтр-палец 3 и червяк 4 к фильере 5, погруженной в раствор осадительной ванны 6.

Под влиянием компонентов осадительной ванны ксантогенат целлюлозы высаживается в виде нитей и разлагается до гидратцеллюлозы. Основной компонент осадительной ванны - H_2SO_4 -серная кислота - нейтрализует щелочь (NaOH), содержащуюся в вискозе, разлагает и побочные продукты:

$$\left[C_6H_9O_4-\underset{\underset{S}{||}}{O-C}-SNa\right]_n + nH_2SO_4 \rightarrow \left[C_6H_{10}O_5\right]_n + nNaHSO_4 + CS_2\uparrow$$

$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

$$Na_2CS_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + CS_2\uparrow + H_2S\uparrow$$

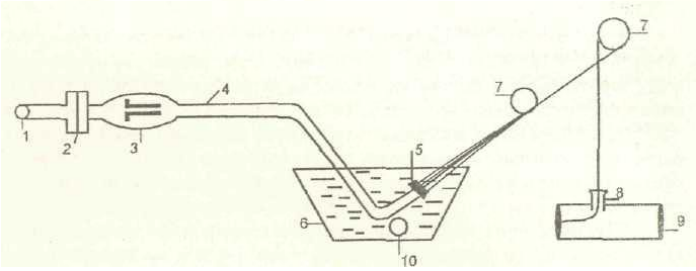


Рис.2. Схема формования вискозной нити на центрифугальиой прядильной машине: l-вискозопровод; 2-дозирующий насосик; 3-фильтр-палец; 4-червяк; 5-фильера; 6-корыто для осадительной машины; 7- диски; 8-воронка; 9-центрифугальная кружка; 30-трубопровод для осадительной ванны

При разложении ксантогената целлюлозы и тиокарбоната натрия образуются сероуглерод и сероводород, что предопределяет большую вредность на производстве.

Для создания нормальных санитарно-гигиенических условий прядильные машины капсулируют, а вредные газы удаляют с помощью системы отточной вентиляции и выбрасывают в атмосферу через трубу высотой до 120м. При производстве штапельных волокон основные количества H_2S и CS_2 в отсасываемой воздушной смеси улавливаются: H_2S - железо-содовым способом, CS_2 - поглощением активированным углем. Это позволяет снизить расход CS_2 и обезвредить окружающий бассейн.

Для снижения набухания нитей и замедления скорости разложения ксантогената целлюлозы в осадительную ванну добавляют различные соли, чаще всего Na_2SO_4. Сульфат натрия снижает диссоциацию серной кислоты. Кроме того, Na_2SO_4 обладает высокой дегидратирующей способностью.

Важную роль играет $ZnSO_4$ при взаимодействии которого с ксанто-генатом целлюлозы образуется цинковая соль целлюлозо-ксантогеновой кислоты (V).

$$2\left[C_6H_9O_4-O-C-SNa\right]_n + nZnSO_4 \rightarrow nNa_2SO_4 + \left[C_6H_9O_4-O-C-\underset{\underset{S}{||}}{S}-Zn-S-C-O-O_4H_9C_6{}^n\right]$$

Скорость разложения этой соли в 3,5-4 раза меньше, чем у Na-ксантогената целлюлозы, что способствует успешному проведению вытягивания и созданию необходимой структуры волокна.

В осадительную ванну вводят также небольшие количества $(NH_4)_2SO_4$ или $MgSO_4$, т.к. стойкость вискозы к коагулирующим реагентам после нейтрализации щелочи кислотой значительно понижается, а при действии солей ксантогенат целлюлозы высаживается из раствора.

При формовании волокна образуется его надмолекулярная структура, элементы которой формируются в ходе осаждения ксантогената и зависят от кинетики и механизма коагуляции. Коагуляция в свою очередь, зависит от характеристик вискозы и от основы осадительной ванны,

При медленной коагуляции образуются крупные надмолекулярные образования, а при быстрой - большое число мелких надмолекулярных частиц.

Содержание компонентов в осадительной ванне определяется видом получаемого ВВ (таблица 1).

При применении осадительной ванны, содержащей повышенное количество H_2SO_4 (120-150 кг/м^3)и небольшие количества $ZnSO_4$ структура оболочки и внутренней части волокна (ядра) будет различной. Причиной этого является различие скоростей диффузии катиона Zn^{2+} и иона H^+. Для увеличения структурной однородности волокна следует увеличить концентрацию $ZnSO_4$), снизить концентрацию H_2SO_4 и повысить устойчивость вискозы. Структурную однородность ВВ повышают ориентация структурных элементов вдоль оси волокна и введение модификаторов.

Таблица 1

Состав осадительных ванн, применяющихся при формовании ВВ

Тип волокна	Содержание компонентов ванн, кг/м^3		
	H_2SO_4	Na_2SO_4	$ZnSO_4$
Непрерывные текстильные ткани	120-150	260-320	15-20
Кордные нити	70-115	150-220	30-100
Штапельное волокно			
обычное	110-140	300-340	6-20
извитое	100-105	280-300	15-20
высокопрочное	85-90	140-170	55-70
полинозное	25-80	40-50	0,3-0,6

2. Порядок выполнения работы

2.1. Определение общей кислотности осадительной ванны

В колбу емкостью 250мл отбирают пипеткой (с помощью груши) 5мл раствора осадительной ванны, разбавляют пробу 100мл дистиллированной воды, добавляют в колбу 3-5 капель индикатора метилового оранжевого и титруют 1Н раствором щелочи NaOH до изменения окраски (красной на желтую).

Общую кислотность *А* (г/л или кг/см^3), то есть содержание H_2SO_4 в осадительной ванне, вычисляют по формуле:

$$A = \frac{\text{Na} \times 0{,}049 \times 1000}{5}, \qquad \textbf{(1)}$$

где *Na* - объем 1Н раствора NaOH, израсходованного на титрование (нейтрализацию H_2SO_4), мл;

0,049 - количество H_2SO_4, соответствующее 1 мл точно 1Н раствора NaOH (титр H_2SO_4), г;

5 - объем взятой для анализа пробы осадительной ванны; мл;

1000 - количество мл в литре.

2.2. Определение общего содержания сульфатов

В предварительно прокаленный и взвешенный фарфоровый тигель отбирают пипеткой 5мл раствора осадительной ванны (во избежание разбрызгивания) и осторожно выпаривают досуха на электроплитке (или на медленном огне). Сухой остаток смачивают 2-3 каплями концентрированной H2SO4, снова выпаривают и прокаливают в муфельной печи до постоянной массы. (Перед каждым взвешиванием тигель помещают в эксикатор для охлаждения),

Расчет общего содержания сульфата S, в г/л или кг/м производят по формуле:

$$S = \frac{(B - B^1) \times 1000}{5}, \qquad \textbf{(2)}$$

где *B* - масса прокаленного тигля с осадком, г,

B^1 - масса прокаленного тигля без осадка, г.

2.3. Определение сульфата цинка (комплексометрический метод)

Метод основан на образовании устойчивого комплексного соединения при взаимодействии ионов цинка с трилоном Б. Цинк замещает атомы водорода карбоксильных групп трилона Б и образует с ним хелатное соединение. Хелатными называются комплексные соединения, образующиеся в результате донорно-акцепторного взаимодействия между комплексо-образователем (металлом) и лигандом. При этом образуется координационная связь (побочная валентность) и водород, входящий в состав лиганда, замещается металлом с образованием ионной связи (главная валентность).

$ZnSO_4$ определяют прямым титрованием пробы раствором трилона Б в среде аммиачного буферного раствора в присутствии индикатора хром темно-синего. Изменение окраски индикатора происходит в эквивалентной точке, соответствующей связыванию трилоном Б всех ионов цинка.

К 5 мл пробы осадительной ванны, отобранной в колбу - емкость 250мл, добавляют 10мл буферного раствора, 100мл дистиллированной воды и 8-10 капель индикатора хром темно-синего. Содержимое колбы титруют 0,1Н раствором трилона Б до перехода окраски от темно-красной до голубовато-синей.

Параллельно ставят холостой опыт, титруя раствор, не содержащий пробы

осадительной ванны.

Содержание $ZnSO_4$ (S_{Zn}, г/л или кг/м) рассчитывают по формуле:

$$S_{Zn} = \frac{(C - C_{хол}) \cdot 0.00807 \cdot 1000}{5} = 1.664(C - C_{хол}),$$

где *C* - объем 0,1Н раствора трилоиа Б, израсходованного на титрование рабочей пробы, мл;

$C_{хол}$ - объем 0,1Н раствора трилона Б, израсходованного на титрование холостой пробы, мл;

0,00807 - титр раствора трилона Б. по цинку.

Для определения сульфата цинка можно использовать пробу, взятую для анализа кислотности ванны. В этом случае к 5мл пробы, нейтрализованной щелочью, прибавляют 10мл аммиачного буферного раствора, 8-10 капель индикатора хром темно-синего и титруют раствором трилона Б до изменения окраски раствора.

Расчет ведут по формуле (3).

2.4. Определение содержания глауберовой соли в осаднтельной ванне и процента выхода

Отмеренное количество (50мл) раствора осадительной ванны подогревают на бане до 50°С. После охлаждения раствор фильтруют через воронку Бюхнера под вакуумом. При фильтрации используют обычный бумажный фильтр, предварительно взвешенный. Осадок глауберовой соли ($Na_2SO_4 \times 10H_2O$) высушивают при 110°С и взвешивают.

Количество глауберовой соли в литре осадительной ванны

$$Г = \frac{L \times 1000}{50}, \qquad \textbf{(4)}$$

где *L* - масса высушенной глауберовой соли, г.

Пересчет глауберовой соли на безводный Na_2SO_4 проводят по формуле:

$$L = \frac{Г \times 142}{322}, \qquad \textbf{(5)}$$

где 142 - молекулярная масса Na_2SO_4;

322 - молекулярная масса $Na_2SO_4 \times 10H_2O$.

Выход Na_2SO_4 (%) рассчитывают по формуле :

$$\%выхода = \frac{S_{Zn}}{S_{Na}} \times 100. \qquad \textbf{(6)}$$

Таблица 2

A, г/л	*S*, г/л сульфатов	S_{Zn}, г/л	S_{Na}, г/л	*Г*, г/л	Выход, Na_2SO_4, %

Вопросы для самопроверки

1. Классификация полимеров и их основные свойства.
2. Классификация химических волокон.
3. Методы формования химических волокон.
4. Состав осадительной ванны вискозного производства и влияние ее компонентов на качество вискозного волокна.

Лабораторная работа №6

Анализ нефтепродуктов

Цель работы: освоение методик определения основных характеристик нефтепродуктов с оценкой их качества для конкретного использования.

Основные понятия

Сырая нефть является смесью химических веществ, содержащих сотни компонентов. Основную массу нефти составляют углеводороды:

- алканы (предельные углеводороды, содержание котороых до 50-70%);
- циклоалканы (чаще моноциклические, такие как циклопентан и циклогексан, их содержание может достигать 30-60%).
- арены (ароматические углеводороды типа бензола и его производных, содержатся в нефти в малых количествах);
- алкены (непредельные углеводороды в нефти, как правило, отсутствуют).

Помимо углеводородов в составе органической части нефти находятся смолистые и асфальтовые вещества (высокомолекулярные соединения углерода, водорода, серы и кислорода), сернистые соединения, нафтеновые кислоты, фенолы, азотистые соединения и др. Все эти вещества являются нежелательными примесями нефти. К минеральным примесям нефти относят воду, минеральные соли ($NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$ и др.), механические примеси и т.д.

Из нефти в процессе переработки получают топливо (жидкое и газообразное), смазочные масла, консистентные смазки, растворители, индивидуальные углеводороды (этилен, пропилен, метан, ацетилен, бензол, толуол, ксилол и др.), твердые и полутвердые смеси углеводородов (парафин, вазелин, церезин), нефтяные битумы и пеки, технический углерод (сажу), нефтяные кислоты и их производные.

Методы переработки нефти.

Для всех процессов переработки нефти характерна общность методов. Их можно разделить на первичные и вторичные.

Первичные (физические) процессы переработки нефти основаны на различии физических свойств компонентов нефти: температуры кипения, кристаллизации, растворимости и т.п. Наибольшее распространение получила так называемая прямая перегонка нефти и нефтепродуктов, основанная на разнице в температурах кипения отдельных фракций. При перегонке смесь нагревается до кипения и частично испаряется: получаются дистилляты и остаток, которые по составу отличаются от исходной смеси. Дистилляты (фракции) в свою очередь могут быть разогнаны в более узких интервалах температур с получением различных дистиллятов. Отаток после перегонки – мазут тоже может быть подвергнут фракционированию. Первичная перегонка нефти (рис.1) осуществляется на трубчатых установках.

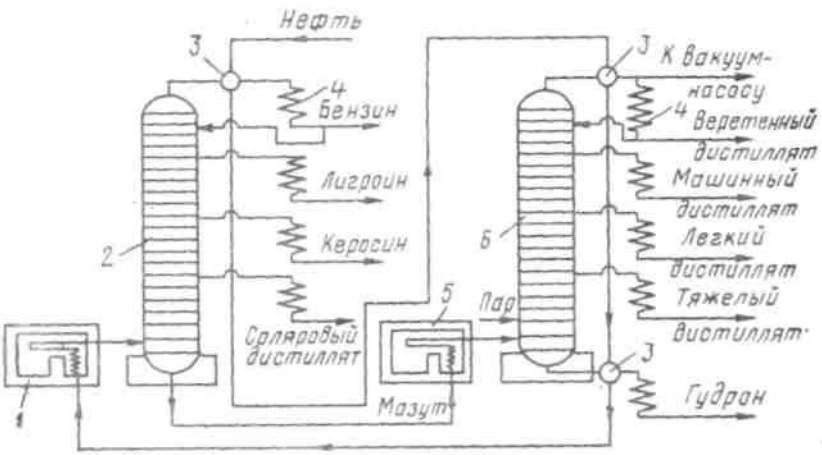


Рис.1. Схема первичной перегонки нефти:
1,5 – трубчатые печи; 2,6 – ректификационные колонны; 3 - теплообменники; 4 – конденсаторы

Нефть, нагретая до 350^{0}С в печи 1, подается в среднюю испарительную часть колонны 2, где происходит однократное ее испарение. Пары низкокипящих фракций устремляются вверх и конденсируются. По высоте колонны отбираются сконденсированные дистилляты различного состава:

- при 300-350^{0}С – соляровое масло;
- при 200-300^{0}С – керосин;
- при 160-200^{0}С – лигроин;
- из верхней части колонны выводится бензин;
- в нижней части колонны собирается мазут, который подвергается дальнейшей перегонке для получения из него смазочных масел и гудрона во второй ректификационной колонне.

Выход продукции на установке зависит от состава исходной нефти и технологической схемы установки.

Вторичные (химические или деструктивные) процессы приводят к получению новых веществ, необходимых для различных отраслей народного хозяйства. Все химические процессы переработки нефти делятся на три группы:

- термические, при которых преобразование нефтяного сырья происходит действием высокой температуры (350-550^{0}С). Например, парафиновые углеводороды расщепляются на более легкие углеводороды в результате разрыва цепей и дегидрирования.
- термокаталитические, которые реализуются под действием высоких температур 500 и > ^{0}С и катализаторов. Эту группу составляют каталитический крекинг, каталитический риформинг, гидгогенизационныве процессы. В результате получают бензины и целый ряд углеводородов по схеме: алкены > арены с большим числом боковых цепей > циклоалканы > алканы.
- низкотемпературные каталитические процессы, протекающие под действием только катализаторов.

Одним из многотоннажных компонентов при переработке нефти являются смазочные масла.

Смазочные масла - вещества, вводимые между трущимися поверхностями различных узлов трения двигателей, машин и механизмов. Основное назначение смазочных материалов (СМ) - снижение износа трущихся деталей. В ряде случаев

СМ также защищают детали от коррозии и действующих внешних факторов или агрессивных сред.

СМ разделяют на 4 основные группы: жидкие масла, пластичные, твердые, газообразные смазки.

Жидкие масла, на долю которых приходится 90% от всего производства СМ, применяют в реактивных, турбовинтовых и поршневых двигателях внутреннего сгорания (моторные масла), в различных передачах шестеренчатых, червячных (трансмиссионные масла), как антифрикционные смазочные материалы для смазывания приборов, инструментов, станков и т.п. Жидкие масла применяют также в качестве гидравлических жидкостей (гидротрансформаторы, амортизаторы), изоляционных материалов (трансформаторные масла), для технических, медицинских и других целей.

Пластические смазки, выпуск которых составляет около 8% от производства СМ, представляют собой дисперсные системы, относящиеся к классу псевдогелей, их получают, вводя в жидкие масла твердые загустители. Последние образуют непрерывный трехмерный каркас, включающий в свои ячейки жидкое масло. Наиболее широко пластичные смазки применяют в подшипниках качения и скольжения, для смазывания тихоходных червячных и винтовых передач.

Твердые смазки - неорганические и органические, это кристаллические и аморфные минералы (графит, дисульфит молибдена, некоторые пигменты и другие), которые, будучи нанесены на трущиеся поверхности, уменьшают их износ и снижают коэффициент трения.

Смазки газообразные представляют собой индивидуальные газы, их смеси или пары некоторых соединений. Их действие основано на уменьшении износа и трения несмазанных поверхностей при замене воздуха атмосферой некоторых паров или газов.

Масла минеральные (нефтяные) - это смеси высокомолекулярных углеводородов различных классов, применяемые для смазки двигателей промышленного и бытового оборудования и приборов, а также в качестве рабочих жидкостей в гидросистемах.

Моторные минеральные масла - это продукты прямой перегонки нефти, но это так называемая масляная основа - базовое масло, в которое вводится 10-20% специальных присадок, определяющих свойства и качество смазочных масел.

Виды присадок (органические и неорганические вещества):

- противоокислительные, замедляющие старение масел. Они тормозят окисление пленки масла на горячей металлической поверхности;
- противокоррозионные, защищающие поверхность металлической детали от окисления кислотами масла;
- моющие присадки, предотвращающие образование лаковых отложений на горячих металлических поверхностях колец и поршней. Они удерживают углеродистые частицы и твердые продукты окисления в масле в виде тонкой суспензии, не давая прилипнуть (пригореть) к металлу;
- антиэмульгаторы - благодаря им вода, попавшая в масло,не образует с ним эмульсии, а стекает и скапливается в нижней части картера;
- загущающие присадки уменьшают изменение вязкости при изменении температуры;
- противоизносные - сдерживают интенсивность изнашивания трущихся пар благодаря образованию твердой пленки на металлической поверхности или

снижают коэффициент сухого трения, многофункциональные присадки, которые образуют на поверхности металла пленку, защищающую от коррозии и изнашивания, а также улучшают другие свойства масел.

Некоторые присадки несовместимы, при смешивании могут выпадать в осадок или образовывать коррозирующие вещества. Поэтому нельзя смешивать разные масла.

О химическом составе масел судят по содержанию в них отдельных групп углеводородов: парафиновых, нафтеновых, ароматических, а также асфальто-смолистых веществ определяемых с помощью хроматографии.

С увеличением молекулярной массы углеводородов резко возрастает количество их изомеров, усложняется химический состав масел, повышаются их плотность и вязкость. Высокомолекулярные парафины, а также некоторые ароматические и нафтеновые углеводороды при высоких темпера-

турах растворяются в более легких углеводородах, а при пониженной температуре они выделяются из раствора в виде частей твердой фазы, что снижает текучесть масла. Поэтому процессы депарафинизации и очистки масел от смолистых примесей являются основными в их производстве.

В зависимости от способа получения масла делятся на дистиллятные и остаточные. В первом случае для получения масел используют дистилляты вакуумной перегонки мазутов, во втором - тяжелые остатки перегонки нефти (масляные гудроны). Многие масла получают смешением дистиллятных и остаточных масел (такие масла называются смешанными или компаундированными).

В зависимости от способа очистки масла условно делят на: масла сернокислотной очистки, масла селективной очистки, адсорбционной очистки и гидрогенизационной очистки. В производственных условиях способы очистки масел часто сочетают и комбинируют. Основную массу масел очищают селективным и сернокислотным способами с применением адсорбционной доочистки. Эксплуатационные свойства масел адсорбционной и гидрогенизационной очистки лучше (более высокая очистка свойств, меньшее количество нагаров лака и низкотемпературных отложений в двигателях).

Отдельную группу составляют пластичные (консистентные) смазки, для которых используют масла малой и средней вязкости и загустители (твердые углеводороды, мыла высших жирных кислот, органические пигменты и другие).

Сернокислотная очистка масляных фракций осуществляется обработкой дистиллята 92%-й H_2SO_4 (4-16% по весу), после чего образовавшемуся кислому гудрону дают отстояться, нейтрализуют кислые масла водным раствором NaOH, отстаивают щелока и промывают масла водой. Для очистки некоторых специальных масел применяют олеум или газообразный SO_3.

В процессах селективной (избирательной) очистки используют селективные растворители: фенол, фурфурол, смесь фенола с крезолом и пропаном (последняя используется главным образом для очистки остаточных масел). Метод основан на избирательном извлечении из дистиллятов смолистых веществ, некоторых ароматических и сернистых соединений.

Для удаления из остаточных масел асфальто-смолистых веществ применяется обработка масел пропаном (деасфальтизация). Способ основан на понижении растворимости асфальто-смолистых веществ в пропановом растворе, в результате чего они осаждаются из раствора в виде пластичной фазы, которая легко отделяется от раствора. Деасфальтизацию проводят жидким пронанолом при 2,5-3,0 МПа и 60-

85°С.

Современные методы деструктивной переработки нефти гидрирования позволяют получать масла из нефти любого месторождения РФ. В масла вводят специальные присадки, улучшающие их свойства.

По назначению минеральные масла разделяют на смазочные и несмазочные.

К смазочным относятся следующие группы масел:

♦ для двигателей внутреннего сгорания (моторные масла, автомобильные, автотракторные, дизельные, авиационные);

♦ для оборудования промышленных предприятий и приборов (индустриальные, приборные);

♦ для высокопагруженных механизмов (трансмиссионные, осевые);

♦ для поршневых паровых машин (цилиндровые);

♦ для паровых и водяных турбин (турбинные);

♦ для воздушных компрессоров и холодильных машин (компрессорные).

Требования к соответствующим группам смазочных масел и показателям их свойств следует изучить по литературным источникам, группа ГОСТ Б09.

К несмазочным относятся следующие масла:

♦ электроизоляционные (трансформаторные, конденсаторные, кабельные);

♦ используемые в гидравлических системах;

♦ применяемые для технологических целей (абсорбенты, мягчители), для закалки металлов и т.п.;

♦ для фармокопеи и парфюмерии (белые масла).

Основные свойства масел

Товарные масла характеризуют рядом физико-химических показателей. Важнейшие из них: вязкость, плотность, зольность, коксуемость, температура вспышки, воспламенения и застывания, содержание кислот и щелочей.

Плотность - характеризует массу единицы объема масла. Размерность плотности - кг/м^3. Плотность определяют пикнометром, ареометром или весами Мора-Вестфаля.

Вязкость - характеризует свойство жидкости оказывать сопротивление перемешиванию одного слоя относительно другого под воздействием внешних сил. От вязкости масла зависят легкость запуска двигателя в холодную погоду, износ трущихся деталей, расход масла и мощность двигателя (с учетом потерь на трение).

Различают динамическую, кинематическую и условную вязкость. Динамическая вязкость измеряется в Па×с=Н×с/м или кг/с×м, так как Н=кг×м/с^2.Прежде вязкость измеряли в пуазах 1 пз = 0,1 Па×с. Динамическую вязкость определяют на капиллярных вискозиметрах по формуле Пуазейля:

$$\eta=\frac{\pi\cdot q\cdot H\cdot d\cdot P^4\cdot\tau}{8\cdot L\cdot V},$$

где L - длина капилляра;

R - радиус капилляра;

V - объем шарика вискозиметра;

H - высота столба жидкости в капилляре-;

q - ускорение свободного падения;

τ- время истечения жидкости;

d - плотность жидкости.

Кинематическая вязкость представляет собой отношение динамической вязкости η к плотности d жидкости.

Размерность кинематической вязкости м^2/с×кг×м^3/с×м×кг. Прежде кинематическую вязкость измеряли в стоксах:

$$v = \frac{\eta}{d}$$

$$1 \text{ ст} = 0{,}0001 \text{ м}^2/\text{с}.$$

Для характеристики высоковязких масел пользуются показателем условной вязкости $\eta_{усл}$, которая является отношением времени истечения в стандартном вискозиметре определенного объема масла ко времени истечения того же количества дистиллированной воды при 20°С.

Вязкость масел связана с их температурой кипения зависимостью: чем больше вязкость, тем выше температура кипения фракции. Увеличение числа ароматических звеньев и удлинение боковых цепей в молекулах углеводородов приводит к росту вязкости.

Большое значение для эксплуатации механизмов имеет зависимость вязкости масла от температуры. При запуске холодного двигателя температура масла равна температуре окружающей среды. При работе двигателя температура возрастает и может достигнуть !00°С и более. Для облегчения пуска двигателя вязкость масла должна быть как можно меньше, а при работе прогретого двигателя вязкость масла должна быть достаточно высокой для обеспечения жидкого трения между деталями двигателя.

Температура застывания - температура, при которой масло загустевает настолько, что при наклоне пробирки с маслом под углом 45° уровень продукта остается неподвижным в течение 1 минуты. Этот показатель важен для определения условий хранения, транспортировки и эксплуатации смазочных масел.

Температура вспышки - минимальная температура, при которой смесь паров масла с воздухом вспыхивает при поднесении открытого пламени.

Температура воспламенения - минимальная температура, при которой вспыхнувшая от постороннего источника пламени (искры) проба масла горит устойчивым, незатухающим пламенем не менее 5 с.

Температуры вспышки и воспламенения определяют в закрытом сосуде, на приборе Мартенса-Пенского или открытом тигле. Они характеризуют пожароопасность масел.

Кислотное число (КЧ) - количество мккг (мг) КОН, необходимого для нейтрализации органических кислот, содержащихся в 1г масла. Кислотное число определяют либо простым титрованием в присутствии индикатора (алкали-блау), либо потенциометрическим титрованием спирто-бензольного раствора масла щелочью. Кислоты являются нежелательными компонентами масел, так как служат причиной коррозии металлических частей смазываемых агрегатов, понижают устойчивость к окислению и диэлектрическую проницаемость масел, повышают способность масел образовывать эмульсии с водой.

Щелочное число (ЩЧ) - количество мккг (мг) кислоты, необходимой для нейтрализации оснований, содержащихся в масле. Определяется ЩЧ титрованием соляной кислотой в присутствии индикатора или по скачку потенциала.

Коксуемость (%) - определяют по отношению массы коксового остатка, получаемого при отгонке и сжатии летучих компонентов испытуемого масла, взятого для испытаний. Коксуемостью называется свойство масла образовывать углистый

остаток в условиях нагрева без доступа воздуха. Коксуемостью оценивают склонность масла к нагарообразованию.

Зольность масел определяют при сжигании определенной массы испытуемого масла и прокаливании твердого остатка до постоянной массы. Отношение массы золы к массе взятого для испытания масла (в %) - показатель зольности.

Коксуемость, зольность, содержание кислоты и щелочей определяют химические свойства масел. Они также служат технологическими показателями качества и глубины очистки масел.

Для консистентных смазок определяют температуру каплепадения, пенетрацию и коллоидную стабильность.

Методика эксперимента

Задание 1. Определение плотности масла ареометром (денсиметром)

В стеклянный цилиндр емкостью 250мл налить 100мл масла. Чистый и сухой ареометр, держа за верхний конец, медленно погружают в масло так, чтобы он не касался стенок цилиндра. Дождаться прекращения колебаний и произвести замер плотности масла по верхнему краю мениска. Повторить замер дважды. За плотность взять среднее арифметическое трех испытаний.

Определить температуру масла с помощью термометра с ценой деления 0,1°С, дважды повторить замер температуры. Если температура отличается от 20°С, то следует ввести поправку по формуле:

$$\rho_{20} = \rho_t + y(T-20),$$

где ρ_{20} - плотность масла при 20°С, кг/м^3;

ρ_t - плотность масла при температуре определения, кг/м^3;

у - усредненная температурная поправка, показывающая изменение плотности при изменении температуры на 1°С (см. приложение).

Ссылка дпо методу определения плотности смазочных масел
https://www.youtube.com/watch?v=Q_6zrCrdUX4

Задание 2. Определение кинематической вязкости масла

В индикатор вязкости помещают 100 мл масла. Расположен индикатор вязкости на левой внутренней стороне дверцы. Цилиндр на 100 мл укрепляют в держателе под индикатором вязкости. С включением секундомера из цилиндра вязкости вынимают палочку. Секундомер выключают, когда масло полностью перельется в цилиндр. По номограммам определяют вязкость масла. Наклонные линии соответствуют нижним температурам масла. На правой вертикальной шкале указана вязкость при 20°С, на левой - при100°С.

Задание 3. Определение щелочного числа масла

Щелочное число выражают в мг едкого калия на 1 г продукта.

В пробоотборник, расположенный на правой внутренней стенке установки, отбирают 20 мл масла и 30 мл водного раствора ОП-7 (или же берут обычную воду). Вся смесь в течение 3 мин тщательно перемешивается. Затем пробоотборник устанавливается в держателе и выдерживается в спокойном состоянии 10 мин, пока масло не займет верхний слой. После этого берут синий лакмус, осторожно пово-

рачивают кран пробоотборника и каплей смачивают лакмус до окрашивания. Окрашенный лакмус сравнивают с цветными щитками в виде кружков, расположенных в левой нижней части установки Показания снимаются по верхним значениям - щелочное число КОН мг/г масла.

Содержание отчета

Письменный отчет должен содержать цель, описание методики эксперимента, результаты испытаний и выводы о соответствии анализируемой пробы конкретной марке смазочного масла.

Вопросы для самопроверки

1. Назовите основные продукты, получаемые из нефти, и способы их получения.
2. Дайте определение состава масел, их физических свойств и областей применения.
3. Чем определяется качество смазочных масел и моторного топлива?
4. Сформулируйте сущность и виды физических и химических способов перегонки нефти.
5. Технология получения смазочных масел: сырье, аппаратурное оформление, технологические параметры.
6. В чем заключаются особенности и преимущества каталитического крекинга нефтяного сырья?
7. Обосновать эффективный способ получения высококачественного моторного топлива.

Литература

1. Москвичев, Ю. А. Теоретические основы химической технологии: учебное пособие / Ю. А. Москвичев, А. К. Григоричев, О. С. Павлов. — 4-е изд., стер. — Санкт-Петербург: Лань, 2020. — 272 с. — ISBN 978-5-8114-4983-5. — Текст : электронный // Лань: электронно-библиотечная система. - Режим доступа: https://e.lanbook.com/book/130185.

2. Сосенушкин, Е. Н. Технологические процессы и инструменты для изготовления деталей из пластмасс, резиновых смесей, порошковых и композиционных материалов : учебное пособие / Е. Н. Сосенушкин. — Санкт-Петербург : Лань, 2018. — 300 с. — ISBN 978-5-8114-3011-6. — Текст : электронный // Лань: электронно-библиотечная система. - Режим доступа: https://e.lanbook.com/book/107289.

3. Закгейм А.Ю. Общая химическая технология. Введение в моделирование химико-технологических процессов [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Закгейм А.Ю.— Электрон. текстовые данные.— Москва: Логос, 2012.— 304 с.— Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/9103.html.

4. Бочкарев В.В. Оптимизация химико-технологических процессов [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Бочкарев В.В.— Электрон. текстовые данные.— Томск: Томский политехнический университет, 2014.— 264 с.— Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/34690.html.

5. Луценко О.В. Технологические процессы, производства и оборудование [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Луценко О.В.— Электрон. текстовые данные.— Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, ЭБС АСВ, 2012.— 90 с.— Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/28408.

6. Ахмедьянова Р.А. Практикум по общей химической технологии полимеров. Часть 2 [Электронный ресурс]: учебное пособие/ Ахмедьянова Р.А., Григорьев Е.И., Рахматуллина А.П.— Электрон. текстовые данные.— Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2011.— 95 с.— Режим доступа: http://www.iprbookshop.ru/63966.html.

Периодические издания

7. Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. Ивановский государственный химико-технологический университет. Режим доступа: https://elibrary.ru/contents.asp?issueid=942222.- Доступные архивы 2000-2020 гг.

Источники ИОС

8. http://techn.sstu.ru/new/SubjectFGOS/Default.aspx?kod=188&tip=6

Приложение

Температурная поправка у в зависимости от плотности масла ρ_t

ρ_t	у
690 – 669,9	0,000910
700 - 709,9	0,000897
710-719,9	0,000884
720 - 729,9	0,000870
730-739,9	0,000857
740 - 749,9	0,000844
750-759,9	0,000831
760 – 769,9	0,000818
770 - 779,9	0,000805
780 - 789,9	0,000792
790 -799,9	0,000778
800 - 809,9	0,000765
810-819,9	0,000752
820 – 829,9	0,000738
830 - 839,9	0,000725
840 - 849,9	0,000712
850 – 859,9	0,000699
860 - 869,9	0,000686
870 - 879,9	0,000673
880 - 889,9	0,000660
890 - 899,9	0,000647
900 - 909,9	0,000633
910-919,9	0,000620
920 – 929,9	0,000607
930-939,9	0,000594
940 - 949,9	0,000581
950 - 959,9	0,000567
960 - 969,9	0,000554
970 - 979,9	0,000541
980 - 989,9	0,000528
990-1000	0,000515

Содержание

Введение	2
Лабораторная работа №4. Исследование процесса электролиза водного раствора хлористого натрия	3
Лабораторная работа №5. Изучение влияния состава осадительной ванны вискозного производства на качество волокна	13
Лабораторная работа №6. Анализ нефтепродуктов	20