Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна
Должность: проректор по учебной работе
Дата подписания: 20.02.2023 20:04:36
Уникальный программный ключ:
0b817ca911e6668abb13a5d426d39e5f1c11eabbf73e943df4a4851fda56d089

МИНОБРНАУКИ РОССИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)
Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ
Проректор по учебной работе
О.Г. Локтионова
«24» 03 2019 г.

Взаимодействие оксида металла с кислотой в бисерной мельнице вертикального типа

Методические указания для выполнения выпускных квалификационных работ и НИР, к лабораторным занятиям по курсу «Химические процессы химической технологии» для студентов направления подготовки 18.03.01 - Химическая технология и «Макрокинетика гетерофазных и гетерогенных химических процессов» для студентов направления подготовки 18.04.01 - Химическая технология

Курск 2019

Содержание

	стр
1 Описание лабораторной установки и реактора	4
2 Методика проведения процесса	5
3 Методика подготовки и проведения эксперимента, контроля хода протекания, фиксирования результатов контроля и обработки результатов	6
4 Обработка результатов выполненного эксперимента	11
5. Составление отчета по выполненной работе	14
6 Индивидуализация выполняемой работы достигается за счет варьирования	14
Примечания:	16

Выбранные для примера процессы изучаются на кафедре в рамках подготовки выпускных квалификационных работ в процессе преддипломной практики студентов и работы аспирантов и преподавателей по направлению химическая технология: в них использованы созданные в процессе указанных исследований конкретные подработки вариантов для текущего контроля, определено и подобрано аппаратурное и прочее оснащение для реализации, которое есть в наличии и вполне доступно для использования студентов.

В методических указаниях охарактеризованы основные подходы в организации и используемые для этого методы и рекомендации по выбору приемлемых вариантов.

Цель работы: выполнить взаимодействие указанных преподавателем оксида металла с одноосновной кислотой в органической среде в присутствии стимулирующей добавки либо блокиратора ОН-группы в течение определенного времени в кинетическом варианте; на основе полученных данных определить численные значения степени превращения указанного реагента, выхода продукта(ов), выхода выделенного продукта и селективности по нему.

1 Описание лабораторной установки и реактора

Принципиальная схема простейшей бисерной мельницы вертикального типа представлена на рисунке.

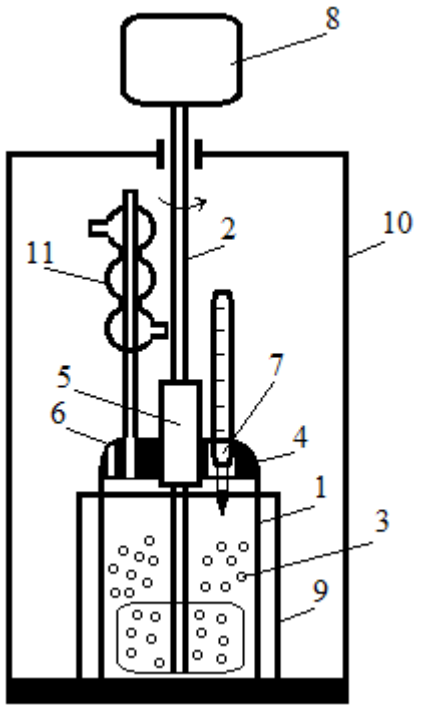

Рис. Принципиальная схема установки бисерной мельницы вертикального типа:
1 – стеклянный или пластиковый корпус бисерной мельницы; 2 – пластмассовая мешалка лопастного типа; 3 – стеклянный бисер или иной перетирающий агент; 4 – крышка бисерной мельницы; 5 - направляющая вала лопастной мешалки; 6 – гнездо для пробоотборника; 7 – гнездо для периодического измерения температуры (при остановленной мешалке); 8 - электродвигатель; 9 – защитный кожух или высокоинерционная жидкостная стабилизирующая баня; 10 – каркасная рама с жестко фиксированным расположением всех элементов установки; 11– обратный холодильник-конденсатор

Лабораторная установка состоит из цилиндрического стеклянного или пластикового сосуда (1) с крышкой (4), в которой имеется ряд отверстий определенного назначения, в том числе и направляющая вала (5) для механической мешалки лопастного типа (2), выполненной из прочной пластмассы. Вал мешалки соединяется с валом электродвигателя (8), параметры которого и определяют число оборотов мешалки. Мешалка при своем вращении при-

водит в движение перетирающий агент, что обеспечивает механические воздействия на поверхность твердого реагента и тонкий перетир твердой фазы. Перетирающим агентом может быть стеклянный бисер диаметром 0,8-3,0 мм, а также раздробленное стекло, фарфор, фаянс, металл или сплав с линейным размером частиц до 5 мм. Скорость вращения мешалки варьируется от 720 до 3000 об/мин, мощность двигателя до 0,25 кВт. Величина загрузки в такую мельницу лежит в диапазоне от 40 до 200 г. при соотношении масс загрузки и перетирающего агента (1:1)÷(1:2). При необходимости вести тонкое измельчение при повышенной температуре предусмотрен подвод внешнего тепла с помощью высокоинерционной стабилизирующей бани, которая одновременно выполняет роль защитного кожуха. А для уменьшения уноса легкокипящего компонента предусмотрен обратный холодильник-конденсатор.

2 Методика проведения процесса

Проведение процесса предложенным способом следующее. В бисерную мельницу вертикального типа с высокооборотной механической мешалкой лопастного типа и стеклянным, пластмассовым или из иного материала корпусом объемом V мл, с плоским дном и диаметром входного отверстия d=40÷55 мм вводят расчетные количества растворителя, перетирающего агента и кислоты. Корпус с загруженными компонентами помещают на свое место в каркасной раме, соединяют с крышкой, снабженной сальниковой коробкой или направляющей вала иной конструкции, механической мешалкой с лопастью из нержавеющей стали или пластика, отверстиями для помещения датчика температуры и пробоотборника, и должным образом крепят. Включают механическое перемешивание, если необходимо (т.е. не всегда), подводят снизу жидкостную обогревательную баню и ведут обогрев, перемешивание и приготовление раствора кислоты таким образом, чтобы температура к концу операции достигала 40-45^{0}С. По завершении стадии растворения обогревающую баню удаляют, в реактор загружают расчетные количества трибохимического катализатора (или блокиратора ОН-группы) и оксида

металла и этот момент принимают за начало процесса получения карбоксилата. Контроль за ходом процесса осуществляют методом отбора проб и определения в них содержания соединений металла и текущих концентраций кислоты. Как только последние приближаются к расчетным значениям, отвечающим практически 100%-ному превращению оксида в средний (или основной) карбоксилат, или процесс самопрекращается, перемешивание останавливают, отсоединяют корпус от его крышки и опускают таким образом, чтобы была возможность остаткам реакционной смеси стечь с вала и лопасти механической мешалки в корпус. Далее корпус реактора вынимают из гнезда каркасной рамы, а его содержимое выливают в воронку с сеткой с ячейками 0,3×0,3 мм. Оставшийся на сетке перетирающий агент аккуратно снимают и возвращают в корпус реактора. Проводят снова сборку бисерной мельницы и ее крепление в каркасной раме. Далее вводят некоторое количество растворителя жидкой фазы, включают механическое перемешивание и проводят отмывку корпуса, мешалки и перетирающего агента от остатков реакционной смеси (РС). После завершения этой операции перемешивание прекращают и проводят повторное отделение перетирающего агента от промывного растворителя, собирая последний в специально предусмотренную емкость.

Параллельно отделенную от перетирающего агента суспензию реакционной смеси фильтруют, осадок на фильтре промывают промывным растворителем, тщательно отжимают и отправляют на сушку или очистку путем перекристаллизации. А фильтрат и промывной растворитель взвешивают, анализируют и сохраняют для загрузки в одну из следующих лабораторных работ.

3 Методика подготовки и проведения эксперимента, контроля хода протекания, фиксирования результатов контроля и обработки результатов

3.1. Получить исходное задание на эксперимент (левая часть табл.1) и на его основе провести расчет загрузки, заполнив правую часть таблицы 1.

Таблица 1 Рекомендуемая форма записи задания на предполагаемый эксперимент и покомпонентный рассчитанный состав загрузки

N n/n	Задание	
	Параметр; компонент (природа, количество)	Рассчитанное количество на загрузку, г.; действия
1	2	3
	Реагенты и добавки:	
1	оксид металла (обычно 0,025 моль) (указывается какого)	(расчет)
2	кислота (указывается какая); ... моль/кг по стехиометрическому уравнению + 5%-ный (или иной) избыток	(расчет)
3	стимулирующая добавка (какая); ... моль/кг	(расчет)
4	блокиратор ОН – группы (какой); … моль/кг	(расчет)
5	Прочие добавки (какие) … моль/кг	(расчет)
6	Растворитель жидкой фазы (какой)	$m_6 = m_7 – m_1 - m_2 – m_3 – m_4 – m_5$
7	Величина загрузки …г	….
8	Перетирающий агент (какой); в массовом соотношении с загрузкой $m_8:m_7$ = …/…	(расчет)
9	Реактор (тип, объем, материал корпуса, размеры и материал мешалки, скорость вращения мешалки, положение и крепление на каркасной раме, прочие специфические особенности)	Проверяется по заданию на наличие и соответствие обозначенным требованиям
10	Температурный режим проведения процесса (естественно складывающаяся температура или иной режим с использованием подвода внешнего тепла или отвода из зоны реакции избыточного тепла)	Отмечается какой принят и какой будет и реально выполнен, что не выполнено и почему (с указанием численных значений температуры в привязке по времени)

Продолжение таблицы 1

1	2	3
11	Порядок загрузки компонентов m_6+m_8+m_2 + … (перечисляются все подлежащие загрузке компоненты)	Отмечается, как выполнено, что изменено и почему
12	Дробная загрузка (дозагрузка) компонента (какого, в каком количестве на прием, число приемов, временные характеристики в явной (время от начала процесса) или в неявной (при достижении степени превращения … реагента … и т.д.) форме	Отмечается что выполнено, что нет и почему
13	Характеристика момента запуска (начала) процесса (ввод какого-то компонента, включение механического перемешивания и т.д.)	Отмечается что изменено и почему
14	Специфические особенности подготовки	Отмечается что выполнено, что нет и почему
15	Характеристика текущего контроля за ходом протекания процесса (что контролируется, каким способом, где найти методику(и), какова частота и т.д.	Отмечается что выполнено, что нет и почему?
16	Момент прекращения процесса (указывается: длительность, практически полное расходование реагента в недостатке, самопрекращение и т.д.)	Отмечается мотив принятия решения.
17	Выгрузка реактора (порядок и очередность) и работа с реакционной смесью (отделение перетирающего агента, разделение фаз, анализ фаз сразу после разделения и после высыхания твердой фазы до постоянной массы и т.д.)	Отмечается что изменено, что не выполнено и почему
18	Различные нештатные ситуации (отключение электроэнергии, воды, и т.д.), вынужденные остановки процесса, что делать дальше (разделить РС, продолжить процесс после остановки и т.д.)	Отмечается какое решение принято, что не выполнено и почему

Расчет загрузки выполнять на основе согласованного с преподавателем стехиометрического уравнения

3.2. Провести загрузку в требуемой последовательности всех компонентов в корпус реактора, собрать установку на каркасной раме, подготовить все необходимое для текущего контроля и запустить процесс, отметив это время в форме 2.

3.3. Вывести процесс на стабильный режим протекания и вести текущий контроль за его ходом, занося результаты в форму (таблица 2). Сразу же по получении результатов контроля рассчитывать концентрацию (содержание) контролируемого компонента. Текущий контроль вести методом отбора проб и их анализа на обозначенные в задании компоненты.

Частота отбора проб рекомендуется преподавателем и уточняется по результатам анализа первой пробы. В противном случае ход процесса можно просто «прозевать» (быстрый процесс) или может не хватить РС для отбора проб (медленный процесс, частый отбор проб). Нормально число проб 5-7, меньше 3 - недопустим, хотя и может произойти.

3.4. Используя рекомендованные критерии, определить момент прекращения процесса, выполнить эту операцию, а время исполнения занести в таблицу 2.

3.5. Приступить к работе с реакционной смесью в соответствии с обозначенными выше рекомендациями, занося получаемые результаты в таблицу 3.

Внимание: при наличии большого дефицита времени эта работа может выполняться на следующем учебном занятии и рассматриваться как самостоятельная лабораторная работа. Особенно если ее выполнение по тем или иным причинам поручено иному лицу.

Таблица 2 Запись и расчет показаний текущего контроля за ходом проводимого процесса.

Процесс начат (дата и время по часам)		Компонент 1			Компонент 2			…	Компонент « i »		
Время отбора пробы (по часам)	Время от начала процесса (мин)	Масса пробы, г	Определяемый по параметр методике	X_1, $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$	Масса пробы, г	Определяемый по параметр методике	X_2, $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$	… … …	Масса пробы, г	Определяемый по параметр методике	X_i, $\frac{\text{моль}}{\text{кг}}$
	0			по анализу … (расчет по загрузке …)	…		по анализу … (расчет по загрузке …)	…	…		по анализу … (расчет по загрузке …)
	10			…			…	…			…
	40			…			…	…			…
	…			…			…				…
	130 …			…			…				…
Прекращение процесса …				…			…	…			…

Таблица 3 Результаты переработки реакционной смеси.

<table>
<tr><td colspan="4">Отделение перетирающего агента</td><td colspan="5">Разделение твердой и жидкой фазы</td></tr>
<tr><td colspan="2" rowspan="2">Масса РС, г</td><td colspan="2" rowspan="2">Масса перетирающего агента, г</td><td colspan="2">Твердая фаза</td><td colspan="2">Жидкая фаза (фильтрат или фильтрат + промывной растворитель)</td></tr>
<tr><td colspan="2">масса, г</td><td>Содержание в высушенном осадке компонента, моль/кг</td><td>масса г</td><td>Содержание компонента, моль/кг</td></tr>
<tr><td>вместе с перетирающим агентом</td><td>после отделения перетирающего агента</td><td>загружено, $m_{загр}$, г</td><td>выгружено, $m_{выгр}$, г</td><td>отфильтрованного осадка (мокрого)</td><td>Высушенного осадка</td><td>X_1 = ….
X_2 = ….
….
X_i = ….</td><td>…</td><td>X_1 = ….
X_2 = ….
….
X_i = ….</td></tr>
<tr><td>...</td><td>…</td><td>…</td><td>…</td><td>…</td><td>…</td><td colspan="3">Обозначения компонентов в твердой и жидкой фазах</td></tr>
<tr><td colspan="2">$m_{загр}$ - $\Sigma m_{проб}$- $m_{потери} = m_{рс}$</td><td colspan="2">потери
$\Delta m = m_{загр} - m_{выгр}$</td><td></td><td colspan="2">Заполняется после высыхания до постоянной массы и выполнения анализов</td><td colspan="2">Заполняется после получения масс и анализов фильтрата + (и) промывного растворителя</td></tr>
</table>

4 Обработка результатов выполненного эксперимента

4.1. На основе данных табл. 2 построить кинетические кривые для компонентов 1, 2 и … i и проверить их соответствие использованному для расчета загрузки стехиометрическому уравнению на разных этапах развития процесса. Сделать соответствующее заключение по поставленному вопросу.

4.2. Описать особенности каждой кинетической кривой по п. 4.1. Выбрать несколько моментов времени по ходу и на основе полученных кинетических кривых рассчитать степени превращения реагента(ов), выход(а) продукта(ов) и избирательность по продукту(ам).

4.3. Для простых кинетических кривых попытаться найти их математическое описание и численные значения входящих в него параметров.

4.4. На основе данных таблицы 3 составить материальный баланс проведенного опыта, предварительно обратив внимание на то, какие из анализируемых компонентов относятся к реагенту(ам), какие к конечным, а какие к промежуточным продуктам. Затем работать по схеме, заложенной в таблице 4.

Таблица 4 Схема развернутого материального баланса опыта.

Загружено		Получено	
Наименование	Количество, г	Наименование	Количество, г
1	2	3	4
Проведение процесса			
1.Исходная реакционная смесь	….	1. Отобранные пробы на текущий контроль в сумме	….
2. Перетирающий агент	….	2. Конечная реакционная смесь вместе с перетирающим агентом	$m_к$
3. Дробные вводы по ходу отдельных (указывается каких) компонентов и сколько их	….		
Итого:	Σm_i	(Потери: $\Sigma m_i - \Sigma m_j$)	Σm_j
Отделение перетирающего агента			
1. Конечная реакционная смесь	$m_к$	1. Перетирающий агент (до и после промывки и высыхания)	…. до …после
2. Промывной растворитель	$m_{пр-р}$	2. Реакционная смесь после первичного отделения перетирающего агента	….
		3. Промывной растворитель с остатками РС	….
Итого:	….	Итого:	….
		Потери при проведении данной операции	**....**
Разделение РС на твердую и жидкую фазы			
1. Взято РС на фильтрование	….	1.Фильтрат (с промывным растворителем или отдельно)	…вместе ...отдельно
2. Промывка осадка на фильтре промывным растворителем	….	2. Промывной растворитель (отдельно)	….
		3.Отделенная и промытая твердая фаза (мокрая)	$m_{твфм}$
Итого:	….	Итого:	….

Продолжение таблицы 4.

1	2	3	4
		Потери при фильтровании и промывке	….
		Твердая фаза после высыхания до постоянной массы	$m_{тфс}$ ….
		Захват жидкой фазы твердой $m_{твфм}$ - $m_{тфс}$	
По отдельным компонентам (считаются в молях) Реагент «i»			
1. Загружено вна**ч**але	….	1. Наличие: - в фильтрате - в твердой фазе после высыхания (с учетом захваченной ей жидкой фазы)	 …,моль …, моль
2. Дозагрузка по ходу	….	2. Потери (берутся пропорционально суммарным!): - при отборах проб и проведении процесса в целом - при отделении перетирающего агента - при разделении РС на фазы	 …,моль …,моль …, моль
Итого:	Σ …, моль	Итого:	Σ …, моль
Дисбаланс (неучтенные потери или что-то иное) (вывод)			….
Продукт «E»			
1.Расчетное значение, исходя из определенных степеней превращения реагентов в нем и величины исходной загрузки	….	1. Наличие: - в фильтрате - в твердой фазе после высыхания до постоянной массы	 ..,моль .. моль
		2. Учет потерь по принципу и в количестве предыдущего варианта	...моль
Итого:	Σ …, моль	Итого:	Σ …, моль
Дисбаланс (неучтенные потери или что-то иное) (вывод)			….

Примечание: 1-корпус реактора должен быть взвешен до загрузки перетирающего агента и всех компонентов реакционной смеси, а также после прекращения опыта и после выгрузки содержимого для отделения перетирающего агента. Это дает возможность уточнить суммарный расход РС на отобранные пробы и избежать грубых просчетов при загрузке.

2. Знание массы корпуса нужно и для оценки степени его загрязненности остатками РС при выгрузке

4.5. Составленные в соответствии с таблицей 4 балансовые соотношения следует соотнести с макрокинетическими характеристиками на разных этапах протекания процесса и сделать соответствующие выводы. В частности, соответствует ли полученный результат принятому в качестве рабочего стехиометрическому уравнению или же нет и насколько?

5. Составление отчета по выполненной работе

Он должен содержать:

- название работы;

- цель работы;

-тип лабораторной установки и реактора;

-заполненные таблицы 1-4 и сделанные из них выводы;

-графики полученных кинетических кривых и описания последних;

-расчеты технологических параметров (степени превращения реагента(ов), выхода(ов) продукта(ов), избирательности по продукту(ам), выхода выделенного продукта и т.д.

Примечание

1. Поскольку данную методичку могут использовать бакалавры, магистры и при выполнении квалификационных работ и к тому же предусматривается возможное деление на 2 и более работ, а также сокращение объема за счет опускания отдельных требований в задании, соответствующим образом меняются и содержимое рекомендованных таблиц.

2. Отчет в полном объеме делается в рамках квалификационных и более высокого уровня работ.

6. Индивидуализация выполняемой работы достигается за счет варьирования

Индивидуализация задания достигается за счет варьирования следующих параметров:

6.1. Природы и количества оксида (как постоянной валентности, т.е. цинка, алюминия и т.д.), так и переменной начиная с Cu^{1+}, Cu^{2+} и заканчивая

оксидами 8-й группы Периодической системы элементов).

6.2. Природы и количества используемой кислоты (минеральной одноосновной, карбоновой, имеющейся в распоряжении, одноосновной, двухосновной и т.д.).

6.3. Природы растворителя объемной фазы (органические, водные, водно-органические; индивидуальные соединения, смесовые композиции разного происхождения).

6.4. Природы и количества трибохимического катализатора.

6.5. Природы и количества блокиратора ОН-группы основной соли.

6.6. Природы перетирающего агента и соотношения его массы с массой остальной загрузки.

6.7. Наличия (по разным причинам) металла в зоне протекания химического взаимодействия, природы, количества, степени раздробленности металла.

6.8. Типа и размеров используемого реактора, перемешивания и интенсивности последнего в нем.

6.9. Температурного режима проведения процесса (изотермический в определенном диапазоне изменения, естественно складывающийся по ходу без использования внешних воздействий и т.д.) и вариантов использования подвода внешнего тепла и (или) отвода избыточного; точности и допустимых границ варьирования (начальный подогрев части РС, подвод (отвод) по всему ходу проведения и т.д.).

6.10. Вариантов разделения РС (использование вообще без разделения, удаление перетирающего агента и прочей крупной твердой фазы без промывки растворителем и т.д.).

6.11. Постановки опытов с избирательным, частичным и максимально возможным использованием возвратного сырья без какой-либо предварительной подготовки.

6.12. Следующих определенному кинетическому уравнению вариантов протекания процесса и вариантов с различной степени выраженности самоторможениями, самопрекращениями и самовозобновлениями.

6.13. Вариантов на целевое получение продукта для использования в других лабораторных работах и иных целях.

Примечание:

1. При расчете исходных загрузок использовать одно из следующих стехиометрических уравнений:

- при проведении процесса в присутствии эффективного трибохимического катализатора (HA - кислота)

$Me_2O + 2HA \rightarrow 2MeA + H_2O$

$MeO + 2HA \rightarrow MeA_2 + H_2O$

$Me_2O_3 + 6HA \rightarrow 2MeA_3 + 3H_2O$

$MeO_2 + 4HA \rightarrow MeA_4 + 4H_2O$

$Me_3O_4 + 8HA \rightarrow MeA_2 + 2MeA_3 + 4H_2O$

- при проведении процесса в присутствии блокиратора ОН-группы основной соли

$MeO + HA \rightarrow Me(OH)A$

$MeO_2 + 2HA \rightarrow (HO)_2MeA_2$

$Me_2O_3 + 3HA \rightarrow (HO)_2MeA + (HO)MeA_2$

$Me_3O_4 + 4HA \rightarrow (HO)MeA + (HO)MeA_2 + (HO)_2MeA$

2. Сведения о текущем контроле следует получить из методичек

1. Текущий контроль при проведении химических процессов химической технологии. Часть II. Низкотемпературные гетерогенные гетерофазные процессы с участием соединений меди и цинка / А.М. Иванов, С.Д. Пожидаева // Юго-Западный гос. ун-т. 2015. 13с.

2. Текущий контроль при проведении химических процессов химической технологии. Часть II. Низкотемпературные гетерогенные гетерофазные процессы с участием железа, кобальта, марганца, алюминия, олова, свинца и никеля, а так же их сплавов / А.М. Иванов, С.Д. Пожидаева // Юго-Западный гос. ун-т. 2016. 25 с.