

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ОРЛОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

С.А. Куценко, Д.В. Цымай

ХИМИЯ РАБОЧИХ ТЕЛ

**Рекомендовано редакционно-издательским советом ОрелГТУ
в качестве учебно-методического пособия**

Орел 2010

УДК 544.2(075)

ББК 24.5я7

К95

Рецензенты:

кандидат технических наук, доцент кафедры физики Академии ФСО РФ,
Н.В. Будашева,
кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Химия»
ОрелГТУ,
К.Ю. Фроленков.

К95 Куценко, С.А. **Химия рабочих тел:** учебно-методическое пособие для вузов/ С.А. Куценко, Д.В. Цымай. - Орел: ОрелГТУ, 2010. - 114 с.

В учебно-методическом пособии рассматриваются физико-химические характеристики газообразных, жидких и твердых веществ, используемых в качестве рабочих тел в теплотехнических процессах. В него также включены лабораторные работы, необходимые для изучения курса, содержащие указания для самостоятельной работы студента, позволяющие более подробно освоить материал.

Предназначено для студентов специальности 270109-«Теплогазоснабжение и вентиляция», изучающих курс «Химия рабочих тел».

УДК 544.2(075)
ББК 24.5я7

©ОрелГТУ, 2010

Содержание

Введение.....	5
1. Рабочие тела и методы их описания	6
1.1. Определение и классификация рабочих тел	6
1.2. Химическая термодинамика	7
1.3. Исходная информация, необходимая для термодинамических расчетов.	8
1.4. Границы применимости результатов термодинамического моделирования.....	9
2. Основные состояния вещества: твердое, жидкое, газообразное	10
2.1. Особенности основных состояний вещества	10
2.2. Зависимость фазового состояния от внешних условий	11
2.3. Правило фаз Гиббса	15
2.4. Диаграмма состояния.....	15
2.5. Уравнение состояния	20
3. Жидкие рабочие тела	24
3.1. Состав и характеристики природных вод.....	24
3.2. Основные физические и химические свойства воды	26
3.3. Требования к питьевой и технической воде.....	28
3.4. Основные процессы водоподготовки.....	29
3.5. Жесткость воды и методы ее устранения	30
3.6. Хладагенты.....	33
3.7. Коррозия металлов в среде рабочих тел и методы защиты.....	38
4. Газообразные рабочие тела	48
4.1. Воздух. Состав. Основные свойства	48
4.2. Основные загрязнители воздуха.....	49
4.3. Очистка и кондиционирование.....	51
4.4. Получение кислорода и водорода	60
4.5. Углеродсодержащие газы.....	63
5. Основные виды топлива и их переработка	70
5.1. Классификация и свойства топлива	70
5.2. Твердые виды топлива.....	71
5.3. Нефть	75
5.4. Горение топлива	86
5.5. Загрязнение атмосферы продуктами сгорания	92

Лабораторные работы	95
Лабораторная работа № 1 Определение молярной массы диоксида углерода.....	95
Лабораторная работа № 2. Расчет равновесных составов газовых систем.....	99
Лабораторная работа № 3 Определение жесткости и умягчение воды.....	102
Лабораторная работа № 4. Построение фазовой диаграммы воды.....	107
Лабораторная работа № 5. Химическая и электрохимическая коррозия.....	110
Литература	113

Введение.

Необходимость подготовки данного учебно-методического пособия вызвана с одной стороны, несомненной теоретической значимостью курса «Химия рабочих тел» для студентов специальности 270109 – «Теплогазоснабжение и вентиляция», а с другой – полным отсутствием в литературе соответствующих учебных изданий. Даже само понятие «рабочее тело» имеет четкое определение только для тепловых машин, назначение которых производство работы, что имеет весьма косвенное отношение к указанной специальности. Поэтому перед авторами, прежде всего, встала задача выделения определенных химических веществ, а также их смесей (растворов), которые используются в различных теплотехнических процессах при обогреве и охлаждении, а также вентиляции рабочих и жилых помещений и различного рода устройств. Помимо естественных рабочих тел – воздуха, воды и органического топлива, в настоящее время широко применение получили различные хладагенты и незамерзающие смеси.

Соответственно, основой изучаемого курса должны были стать физические и химические свойства газов и жидкостей, способы их получения и очистки применительно к основным видам рабочих тел в теплотехнике. Особое внимание было уделено физико-химическим процессам, протекающим в рабочих телах при их взаимодействии с теплообменной аппаратурой.

Поскольку учебным планом дисциплины предусматривается лабораторный практикум, авторы сочли необходимым включить в данное пособие ряд разработанных ими лабораторных работ, практическое выполнение которых позволит студентам закрепить теоретические знания.

1. Рабочие тела и методы их описания

1.1. Определение и классификация рабочих тел

Рабочее тело – газообразное или жидкое вещество, с помощью которого какая-либо энергия преобразуется в механическую работу, холод, теплоту [1].

В теплотехнике и термодинамике это условное несменяемое материальное тело, расширяющееся при подводе к нему теплоты и сжимающееся при охлаждении и выполняющее работу по перемещению рабочего органа тепловой машины.

Диапазон рабочих тел значителен. Наиболее распространенные рабочие тела: водяной пар – в паровых турбинах, воздух и продукты сгорания органического топлива в котельных, калориферах и двигателях внутреннего сгорания, хладагенты – в холодильных машинах. В ракетной технике рабочим телом принято считать ракетное топливо.

Каждая жидкость, способная испаряться в интервале давлений от 0,1 до 2 МПа при приемлемой температуре, может использоваться в качестве хладагента. Последние разделены на углеводородные соединения, кислородные соединения, азотные соединения, неорганические соединения и ненасыщенные органические соединения [2].

Наилучший путь для повышения эффективности использования хладагента состоит в удалении рабочих параметров от критического давления. На практике, однако, это ведет к понижению плотности пара и еще более серьезным ограничениям, чем потеря эффективности.

Выбор хладагента делается на основе соображений безопасности, энергетической эффективности и стоимости. С точки зрения безопасности такие горючие вещества, как пропилен, пропан, метилхлорид, исключаются из рассмотрения. Их нельзя применять в тех случаях, когда не может быть обеспечена удовлетворительная техническая эксплуатация, в частности при теплоснабжении жилищ. Аммиак нежелателен из-за его токсичности, которая выше только у сернистого ангидрида. Несмотря на это, аммиак все же применяется довольно широко в холодильниках, где накоплен немалый опыт эксплуатации. Наиболее приемлемым являются негорючие нетоксичные галоидоуглеродные соединения, среди которых можно сделать выбор [3].

Химическая стабильность имеет существенное значение для тепловых насосов. В холодильниках и кондиционерах рабочие жидкости применяют достаточно долгое время, но в тепловых насосах рабочие температуры существенно выше. Разрушение хладагента в основном происходит на выходе из компрессора — в наиболее горячей точке цикла. Здесь металлические поверхности играют роль катализатора разложения хладагента в смеси с небольшим количеством масла, движущегося с большой скоростью. Исходя из опытных данных, можно указать максимальную температуру длительной выдержки для хладагентов. Продукты разложения хладагентов обычно имеют кислотный характер. Они оказывают вредное действие на металлические детали и ограничивают ресурс машин [2].

1.2. Химическая термодинамика

Химическая термодинамика – наука о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся [4].

Под превращениями следует понимать как химические реакции, так и изменения, происходящие при плавлении, испарении, растворении веществ и т.п. Конечным результатом любого процесса является состояние равновесия, когда все свойства системы перестают изменяться. Поэтому часто термодинамику называют учением о равновесии.

Химическая термодинамика является одним из трех разделов физической химии. В отличие от строения вещества и химической кинетики, термодинамические законы можно применять, ничего не зная о молекулярном строении вещества, о скоростях и механизмах происходящих с ним превращений. Такое описание менее детально, но оно требует и значительно меньше исходных данных. Поэтому часто с помощью термодинамики удается описать сложные явления, анализ которых другими методами невозможен. Недостаток термодинамического описания заключается в том, что остается неясным вопрос о времени достижения равновесного состояния. Из-за кинетических ограничений равновесное состояние может быть не реализовано за тот реальный промежуток времени, в течение которого ведутся наблюдения за изучаемым объектом. Поэтому термодинамические прогнозы выполняются точно, если нет

кинетических препятствий. Однако, если процесс запрещен термодинамически, то такой вывод является абсолютным, безусловным и окончательным.

Законы термодинамики имеют характер постулатов. Они являются фундаментальными законами природы, логичными утверждениями, выражением опыта. Любое положение термодинамики может быть выведено из трех основных начал.

Термодинамика решает следующие задачи:

1. Расчет тепловых эффектов процессов на основе первого закона термодинамики;
2. Определение направления самопроизвольного протекания процесса на основе второго закона термодинамики;
3. Расчет констант равновесия химических реакций и определение оптимальных условий их проведения на основе третьего начала термодинамики;
4. Расчет равновесного состава химических систем.

1.3. Исходная информация, необходимая для термодинамических расчетов.

Для выполнения термодинамических расчетов необходимо знание температуры, давления, количества присутствующих в системе веществ и фазовый состав системы, если она является гетерогенной.

Для веществ, присутствующих в системе, требуется экспериментальная информация об их теплофизических свойствах, такая как: энтальпия и энтропия образования, энтальпия и энтропия фазовых переходов различных веществ, зависимость теплоемкости веществ от температуры. Последняя часто характеризуется полиномом, коэффициенты которого определяются по экспериментальным данным. Для большинства веществ при стандартных условиях эти данные имеются в термодинамических справочниках [5]. Значительную часть термодинамических данных можно найти в интернете, например на сайте химического факультета МГУ или в оригинальных работах.

Термодинамические расчеты выполняются на основании законов термодинамики или следствий из них. Для выполнения ряда термодинамических расчетов необходимо предварительное построение

математической модели, учитывающей все особенности исследуемой системы.

1.4. Границы применимости результатов термодинамического моделирования

Термодинамическое состояние это предельное состояние, к которому стремится химическая система при отсутствии внешних воздействий. На практике условие изолированности системы означает, что процесс установления равновесия протекает быстрее, чем происходят изменения на границах системы. Многочисленные экспериментальные исследования показали, что предположение о достижении равновесия верно при больших температурах, а также для систем с малым временем установления равновесия [6].

Методами равновесной термодинамики можно также исследовать процессы в неравновесной системе, протекающие в некоторой протяженной области. В этом случае делается предположение о частичном равновесии (т.е. равновесии, достигаемом в отдельных частях системы). Последняя разбивается на несколько частей и для каждой из них строится термодинамическая модель с учетом дополнительных ограничений, накладываемых особенностями системы. Например часть веществ системы может не учитываться в термодинамическом расчете, если экспериментально установлено, что реакции с их участием не успевают пройти. Концентрации указанных веществ фиксируются.

2. Основные состояния вещества: твердое, жидкое, газообразное

2.1. Особенности основных состояний вещества

Вещество включает в себя такие структурные единицы, как атомы, молекулы, ионы. Между ними в зависимости от их свойств, внутреннего строения существуют более или менее сильные взаимодействия, определяющие агрегатное состояние вещества, его внутреннюю структуру и физико-химические свойства. Кроме того, агрегатное состояние определяется внешними условиями, такими как температура, давление.

Для рассматриваемого курса важное значение имеют все основные агрегатные состояния вещества: твердое, жидкое, газообразное. Различные рабочие тела, применяемые в технических установках находятся в одном из этих состояний. Переход между различными агрегатными состояниями определяется изменением различных внешних условий. При этом происходит изменение структуры вещества, а не стехиометрического состава.

Раствором называют гомогенную фазу переменного состава. Растворы могут быть также в одном из указанных трех агрегатных состояний. Образование растворов обусловлено теми же силами межмолекулярного взаимодействия, которые определяют образование того или иного агрегатного состояния, разница лишь в том, что эти силы возникают между атомами различных веществ.

Процесс перехода из одного агрегатного состояния в другое может рассматриваться методами химической кинетики. Часто для решения различных прикладных задач не требуется детального знания о процессе перехода, а лишь конкретные изменения внешних условий и результаты, к которым они приводят. Данную задачу решает термодинамика. Последний подход проще и дает практические результаты даже при минимальной информации о веществе.

Рассмотрим основные агрегатные состояния вещества.

Твердые тела обусловлены интенсивным взаимодействием между частицами вещества. Их особенность заключается в наличии дальнего и ближнего порядков. Наиболее распространенной структурой твердых тел являются кристаллы различного строения.

В жидком состоянии между частицами вещества возникают силы недостаточные для поддержания дальнего порядка. Жидкое вещество подобно твердому обладает определенной структурой. Слабое взаимодействие между частицами вещества определяет такие свойства жидкости как текучесть. Жидкое состояние является промежуточным между твердым и газообразным. Структура и свойства жидкости зависят от типа преобладающих межмолекулярных сил, а также от типа частиц, составляющих структуру жидкости (молекулы, ионы, атомы).

Характерной особенностью газового состояния является наличие слабых сил межчастичного взаимодействия, а также значительной энергии составляющих газ частиц. Соответственно газы не обладают какой либо внутренней структурой, а их частицы хаотически перемещаются в пространстве. Для газов характерно отсутствие как дальнего, так и ближнего порядков. Вследствие указанных особенностей газы заполняют весь предоставленный им объем, обладают малой плотностью.

Таким образом, агрегатное состояние вещества определяется силами межчастичного взаимодействия, а также типом частиц, составляющих вещество. Кроме того, агрегатное состояние определяется внешними условиями, в которых находится вещество, такими как температура и давление. В зависимости от внешних условий одно и тоже вещество может находиться в различных агрегатных состояниях. Например вода может находиться в твердом, жидком и газообразном состояниях.

2.2. Зависимость фазового состояния от внешних условий

Термодинамические системы могут быть гомогенными и гетерогенными в зависимости от числа составляющих фаз.

Фазой называется часть системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся в отсутствие внешних сил постоянством физических и химических свойств во всех точках. Обычно понятие фазы относят к системе, у которой объемы гомогенных частей очень малы, чтобы исключить влияние молекул.

Гомогенной или однородной называется система, все составляющие которой образуют одну фазу, например смесь идеальных газов, водный раствор солей.

Гетерогенной называют систему, составляющие части которой образуют несколько фаз, отделенных друг от друга поверхностями

раздела, например смесь кристаллических веществ, насыщенный раствор соли с ее осадком.

При нахождении веществ системы в разных фазах они образуют фазовое состояние. Переход вещества из одного состояния в другое называется фазовым переходом. Он характеризуется скачкообразным изменением свойств вещества (m).

Составляющими частями (веществами) системы называются индивидуальные вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать изолированно.

Вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для выражения состава каждой фазы называются независимыми компонентами (K).

Рассмотрим фазовые равновесия в однокомпонентных системах. В силу постоянства состава в однокомпонентной системе условием равновесия при постоянных давлении и температуре является равенство мольных энергий Гиббса вещества в сосуществующих фазах.

Для перехода из одного равновесного состояния в другое необходимо одновременно изменять и давление (P) и температуру (T). Следовательно, вдоль кривой фазового равновесия должно выполняться условие:

$$dG' = dG'' \quad (2.1)$$

или

$$-S'dT + V'dP = -S''dT + V''dP \quad (2.2)$$

Из последнего равенства получаем уравнение Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'} = \frac{\Delta_{\phi.n.}H}{T\Delta_{\phi.n.}V} \quad (2.3)$$

при равновесном фазовом переходе $\Delta_{\phi.n.}H = T_{\phi.n.}\Delta_{\phi.n.}S$

где $\Delta_{\phi.n.}H$ – мольная энтальпия равновесного фазового перехода (плавление, испарение, возгонка, переход между кристаллическими модификациями), $\Delta_{\phi.n.}V$ – разность мольных объемов фаз, находящихся в равновесии.

В случаях испарения и возгонки уравнение можно преобразовать, считая, что мольным объемом конденсированной фазы (жидкости или твердого тела) $V_{к.ф.}$ по сравнению с мольным объемом пара $V_{пар}$ можно пренебречь и что пар подчиняется уравнению состояния идеального газа. Подставляя в (2.3)

$V_{\text{пар}} - V_{\text{конд}} \approx V_{\text{пар}}$ и $V_{\text{пар}} = \frac{RT}{P}$, получаем уравнение Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}}H}{TV_{\text{пар}}} = \frac{P\Delta_{\text{ф.п.}}H}{RT^2} \quad (2.4)$$

или после преобразования и интегрирования в пределах p_1, p_2 и T_1, T_2

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}}H}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (2.5)$$

С помощью этого уравнения можно рассчитать энтальпию испарения или возгонки, исходя из значений давления пара при двух разных температурах.

Полученные уравнения являются уравнениями кривых $P=f(T)$ соответствующих двухфазных равновесий. Энтальпии плавления, испарения и возгонки всегда положительны, поэтому наклон этих линий определяется знаком $\Delta_{\text{ф.п.}}V$. В случае равновесия «конденсированная фаза – газ» $\Delta_{\text{ф.п.}}V > 0$ и $\frac{dP}{dT} > 0$. Для подавляющего большинства веществ мольный объем жидкости больше объема твердой фазы и также $\frac{dP}{dT} > 0$. Исключение составляют, например, P - T - кривые плавления льда, висмута и галлия. Рассмотрим различные фазовые переходы.

1) Фазовый переход твёрдое тело – жидкость.

Плавлению соответствует мольная энтальпия плавления $\Delta H_{\text{пл}}$. Оно происходит при некоторой температуре $T_{\text{пл}}$. Поэтому мольная энтропия плавления равна $S_{\text{пл}} = \frac{\Delta_{\text{пл}}H}{T_{\text{пл}}}$ и тогда уравнение Клапейрона – Клаузиуса можно записать в виде:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}\Delta V_{\text{пл}}}, \quad (2.6)$$

где $\Delta V_{\text{пл}}$ – изменение мольного объема при плавлении. Изменение энтальпии при плавлении положительно, изменение мольного объема тоже положительно (за некоторым исключением) и всегда невелико.

Поэтому наклон $P(T)$ велик и для нормальных веществ положителен. Для аномальных веществ, таких как вода, висмут, галлий он отрицателен, так как отрицательна величина $\Delta V_{\text{пл}}$. Если предположить, что $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta V_{\text{пл}}$ не зависят от температуры и давления, то интегрирование последнего выражения даёт уравнение кривой для равновесия твёрдое тело – жидкость:

$$P_2 = P_1 + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta V_{\text{пл}}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right), \quad (2.7)$$

где P_1 и T_1 – давление и температура в некоторой точке на этой линии. Пользуясь данным уравнением, можно определить температуру плавления.

2) Фазовый переход твёрдое тело – газ.

В этом случае в качестве скрытой теплоты фазового перехода выступает энтальпия сублимации $\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}$. Изменение мольного объёма при сублимации можно представить в виде

$$V_{\text{субл}} = V_{\text{газ}} - V_{\text{тв}} \approx V_{\text{газ}} = \frac{RT}{P} \quad (2.8)$$

Подставив эти значения в уравнение Клапейрона–Клаузиуса, получим:

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{субл}}}{RT^2} \quad (2.9)$$

Или проинтегрировав в приближении независимости энтальпии сублимации от давления, получим :

$$P_2 = P_1 \exp \left(-\frac{\Delta H_{\text{субл}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right) \quad (2.10)$$

Энтальпия сублимации больше энтальпии испарения и, следовательно, наклон кривой сосуществования фаз твёрдое тело – газ будет круче, чем аналогичной кривой жидкость – газ.

3) Фазовый переход жидкость – газ.

Мольный объём жидкости примерно в 1000 раз меньше мольного объёма газа, поэтому им можно пренебречь. Пар можно считать идеальным газом. Грубо можно оценить величину $\frac{dP}{dT}$, применив правило Трутона: $\Delta S_{\text{исп}} \approx 89 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{89 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})}{22,4 \text{ л}/\text{моль}} = 0,04 \text{ бар}/\text{К}.$$

Для $\frac{dT}{dP}$ получим величину около 25 К/бар . Это означает, что изменение давления на 1 бар изменяет точку кипения на 25 К. В приближении идеального газа уравнение Клапейрона – Клаузиуса примет вид:

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} \quad (2.11)$$

В диапазоне температур от тройной точки до НТК можно принять $\Delta H_{\text{исп}}$ не зависящей от температуры. Тогда после интегрирования получим:

$$P_2 = P_1 \exp \left(-\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \right), \quad (2.12)$$

где P_1 и T_1 – параметры некоторой точки на кривой сосуществования жидкость – газ.

Уравнение даёт довольно простой метод определения теплоты испарения по измерению температурной зависимости давления насыщенных паров. Надо иметь в виду, что теплота испарения после НТК начинает сильно зависеть от температуры, достигая нуля в критической точке.

2.3. Правило фаз Гиббса

Оно связывает для равновесной системы число степеней свободы, число фаз и число независимых компонентов.

Число степеней свободы (C) равновесной системы определяется как разность числа независимых компонентов системы (K) и числа фаз (Φ) плюс число внешних факторов, влияющих на равновесие.

Под внешними факторами подразумеваются обычно давление и температура. Тогда:

$$C = K - \Phi + 2 \quad (2.13)$$

Физический смысл заключается в следующем. Вариантность системы выводится как разность между числом независимых параметров и связывающих их уравнений.

2.4. Диаграмма состояния

Поведение термодинамической системы можно отобразить с помощью диаграмм, по осям которых откладываются термодинамические параметры или функции состояния. Фазовые диаграммы дают представление о фазовом состоянии вещества. Каждая точка такой диаграммы даёт значения термодинамических параметров и показывает фазовое состояние вещества. Фазы, существующие в равновесии одновременно, называются сосуществующими фазами. Линия, отражающая на фазовой диаграмме состояния сосуществующих фаз, называется кривой фазового равновесия [4].

1) Диаграмма состояния воды.

Рассмотрим диаграмму состояния воды (рис. 2.1) в координатах $P - T$. Ввиду широкого диапазона давлений, в котором сосуществуют различные фазы воды ($10^{-4} \div 3 \cdot 10^4$ бар), $P - T$ диаграмма изображена двумя частями и не в масштабе. Вода относится к аномальным веществам, у которых линия сосуществования твёрдое тело –

жидкость имеет отрицательный наклон. К ним относятся ещё висмут, галлий и некоторые сплавы. Твёрдая фаза этих веществ плавает в жидкой, т. е. объём моля твёрдой фазы больше объёма моля жидкости. Все остальные вещества относятся к нормальным. Температура плавления воды до ~ 2000 бар уменьшается с ростом давления. Температура плавления льда при 101,3 кПа на 0,01 градуса меньше температуры тройной точки и составляет 273,15 К (0°C).

$P, 10^3 \text{ бар}$

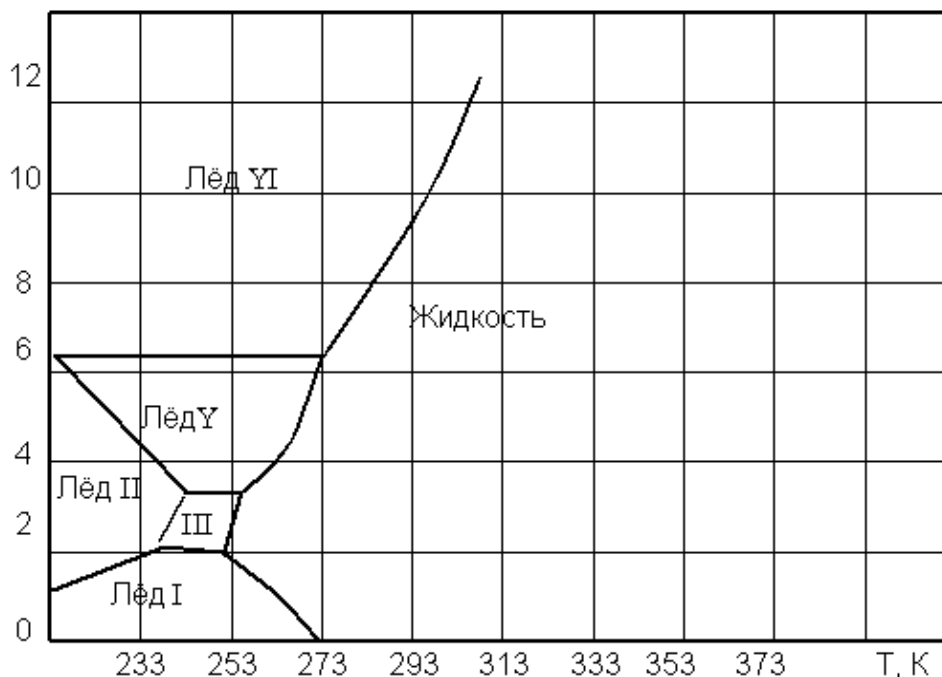


Рис. 2.1. Диаграмма состояния воды при давлении выше 2000 бар

В твёрдом состоянии вода имеет шесть различных кристаллических модификаций льда. Рост давления приводит к изменению связей вода – вода и появлению шести фаз льда (рис. 2.2). В условиях земной поверхности встречается лишь одна модификация льда (лёд I), так как остальные модификации существуют при давлениях выше 2000 бар .

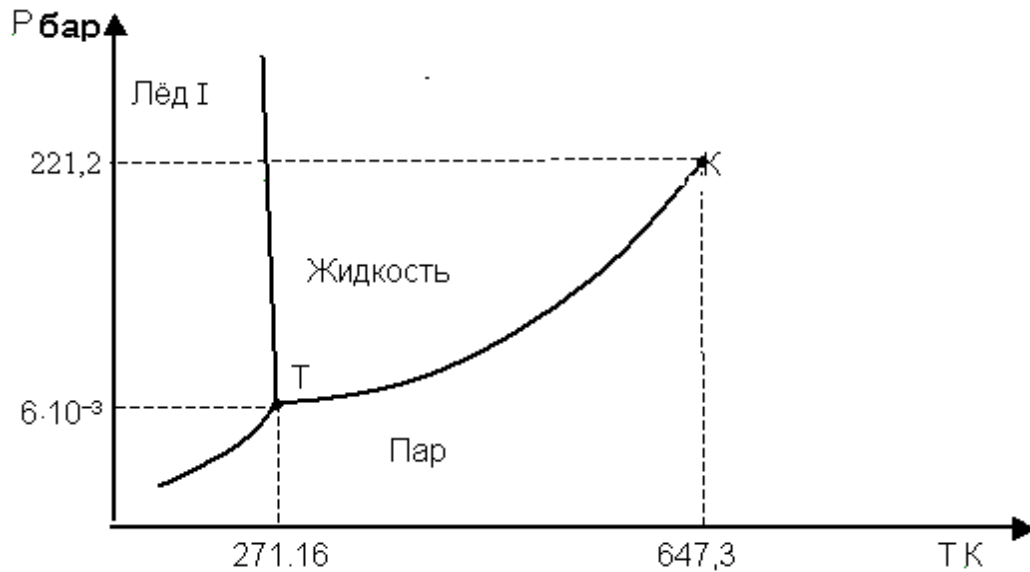


Рис. 2.2. Диаграмма состояния воды

2) Диаграмма состояния серы (рис.2.3).

В плоскости $P - T$ сплошные линии делят диаграмму на четыре области, соответствующие пару, жидкости и двум кристаллическим модификациям серы. В точках 1, 2 и 3 в равновесии сосуществуют три фазы. Однако из четырёх фаз можно составить четыре сочетания по три, т.е. сера может иметь ещё одну тройную точку. Это точка 4 равновесного сосуществования перегретых кристаллов серы ромбической, переохлаждённой жидкой серы и равновесных с ними паров, пересыщенных относительно серы моноклинической. Подобная система метастабильна. Она состоит из трёх фаз, которые равновесны между собой благодаря равенству их химических потенциалов. Но все эти фазы термодинамически неравновесны, так как при температуре T_4 может существовать ещё одна фаза с более низким химическим потенциалом (сера моноклиническая). Также метастабильными относительно серы моноклинической являются двойные равновесия на линиях 4–1, 4–2 и 4–3.

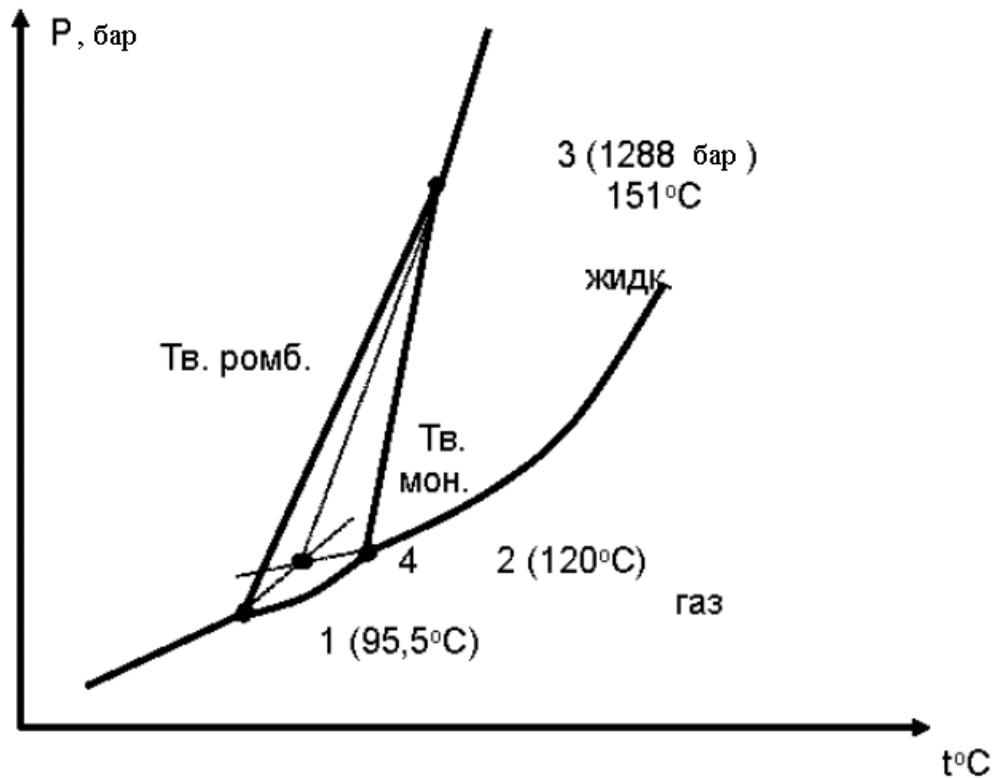


Рис. 2.3. Диаграмма состояния серы

3) Диаграмма состояния углерода (рис. 2.4).

Фазовая диаграмма углерода плохо изучена, поскольку разные фазы становятся стабильными при экстремальных температурах и давлениях. Получение значений равновесных температур и давлений сосуществующих фаз сопровождается труднопреодолимыми экспериментальными проблемами. Газообразный углерод стабилен только при температурах выше 4000 K . Жидкий углерод можно получить примерно при 4500 K и давлениях порядка 1000 бар. Алмазная фаза становится стабильной при давлениях выше 104 бар и температурах до 1000 K . При стандартных условиях стабилен только графит, а алмаз метастабилен. При высоких температурах он легко превращается в графит. При комнатной температуре это превращение идёт с ничтожной скоростью и алмаз сохраняет свою структуру сколь угодно долго. Для получения алмаза недостаточно просто повысить давление графита. Процесс превращения графита в алмаз идёт чрезвычайно медленно. Для промышленного получения алмаза предпочтительнее получить жидкий углерод и охлаждать его при давлении выше давления

фазового перехода графит – алмаз. Для ускорения процесса применяются катализаторы.

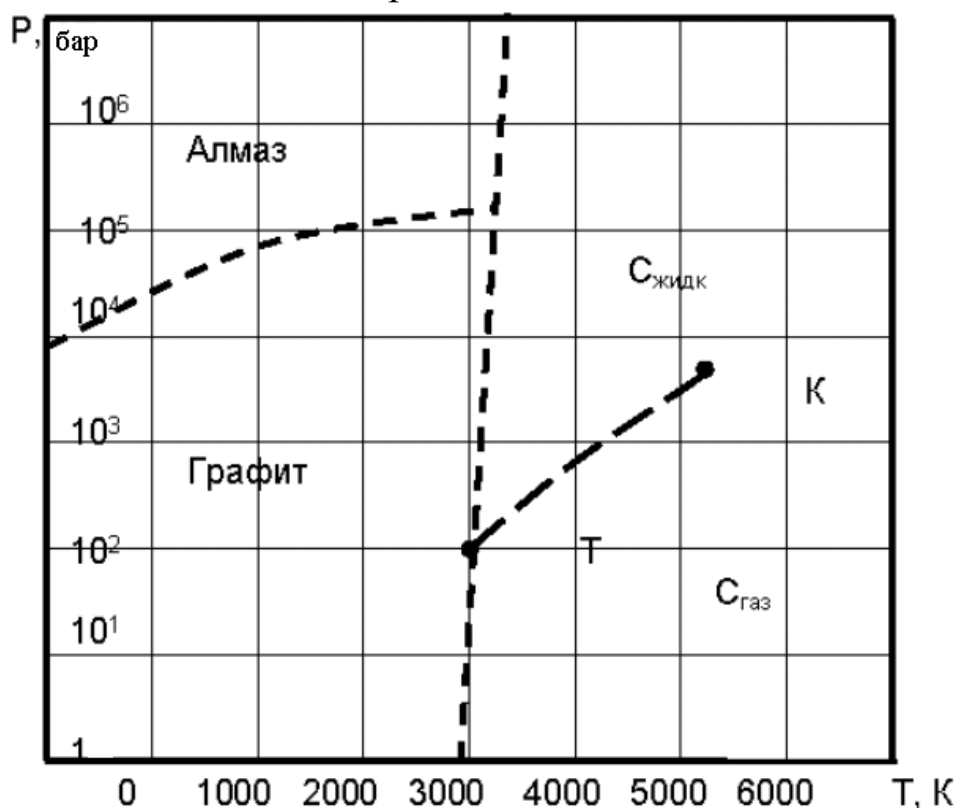


Рис. 2.4. Фазовая $P - T$ диаграмма углерода

Параметры тройной точки: $T \approx 4000$ К, $P = 106,3$ бар;

Параметры критической точки: $T_{кр} \approx 6000$ К, $P_{кр} \approx 6800$ бар.

4) Диаграмма состояния гелия (рис. 2.5).

Гелий сжижается при самой низкой температуре среди известных газов. $T_{нтк}$ гелия равна 4,2 К. При невысоких давлениях гелий остаётся жидким вплоть до 0 К. Твёрдый гелий может существовать при давлениях выше 16 Бар. Нормальный жидкий гелий (He I) при охлаждении ниже 2,17 К и давлении меньше атмосферного переходит в новую модификацию. Эта модификация называется He II и обладает сверхтекучестью, т. е. отсутствием вязкости. Точка перехода He I в He II носит название λ -точки. Линия, соединяющая λ -точки при разных давлениях называется λ -линией. Особенностью гелия является отсутствие тройной точки. Линии фазового перехода жидкость – газ и твёрдая фаза – жидкость нигде не пересекаются, даже при самых низких температурах, которые могут быть достигнуты (10–7 К).

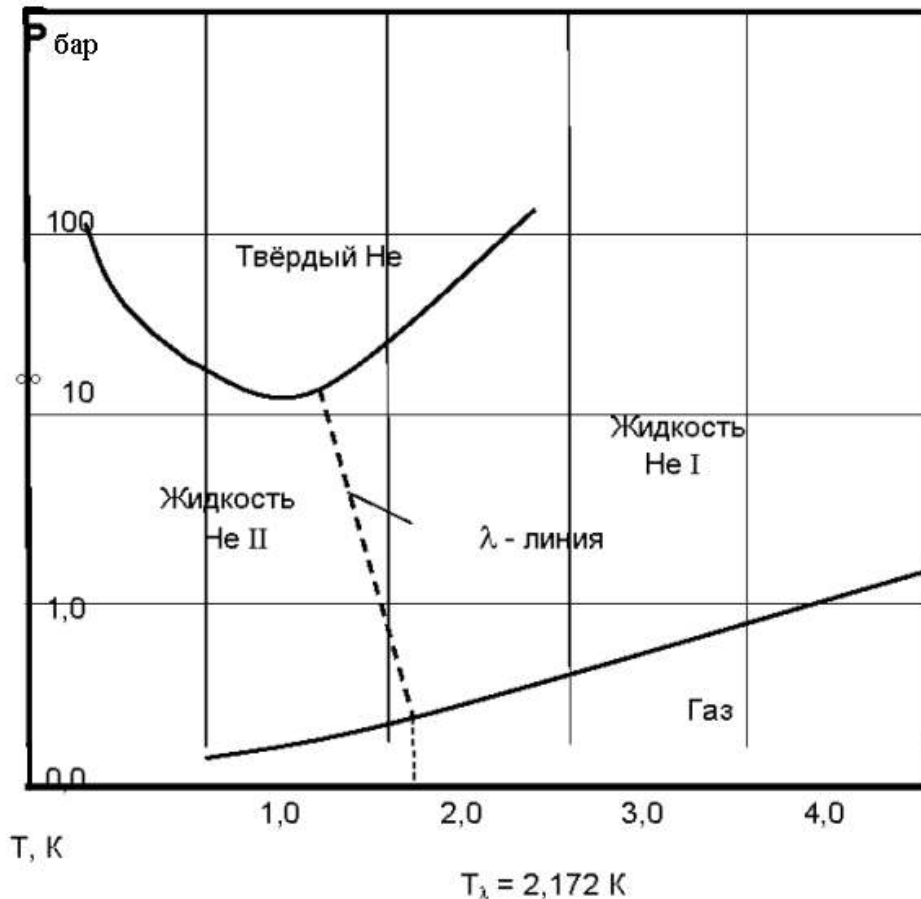


Рис. 2.5. Фазовая $P - T$ диаграмма гелия
 Параметры критической точки: $T_{кр} = 5,2 \text{ К}$, $P_{кр} = 2,28 \text{ бар}$.

2.5. Уравнение состояния

Параметры, описывающие состояние системы, P , V и T , связаны между собой термическим уравнением состояния вида $f(P, V, T) = 0$, поэтому можно выбрать только два независимых параметра. Внутренняя энергия может быть выражена через термические параметры с помощью уравнения состояния вида $U = U(V, T)$ [4].

Оба уравнения состояния системы выбираются на основании экспериментальных данных или теоретических представлений.

Для реальных газов термическое уравнение состояния в общем виде записывается так:

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right), \quad (2.14)$$

где V – мольный объём газа; B , C , ... - второй, третий и т.д. вириальные коэффициенты.

Само уравнение называется вириальным уравнением состояния. Принципиально можно теоретически рассчитать вириальные коэффициенты с той или иной степенью точности и получить уравнение состояния для конкретного газа.

Более простым и при этом не менее точным является уравнение состояния Ван-дер-Ваальса.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (2.15)$$

Уравнение называется уравнением состояния Ван-дер-Ваальса. Вывод сделан на основе качественных рассуждений о молекулярном объёме b и межмолекулярных силах притяжения, величина которых пропорциональна квадрату плотности газа. К величинам a и b можно относиться как к подгоночным параметрам. А сходство реальных изотерм в P, V – диаграмме с изотермами Ван-дер-Ваальса (Рис. 2.6) говорит о соответствии этого уравнения.

В критической точке

$$\frac{dP}{dV} = 0, \quad \frac{d^2P}{dV^2} = 0.$$

Решая эти уравнения, можно выразить критические параметры через постоянные Ван-дер-Ваальса a и b :

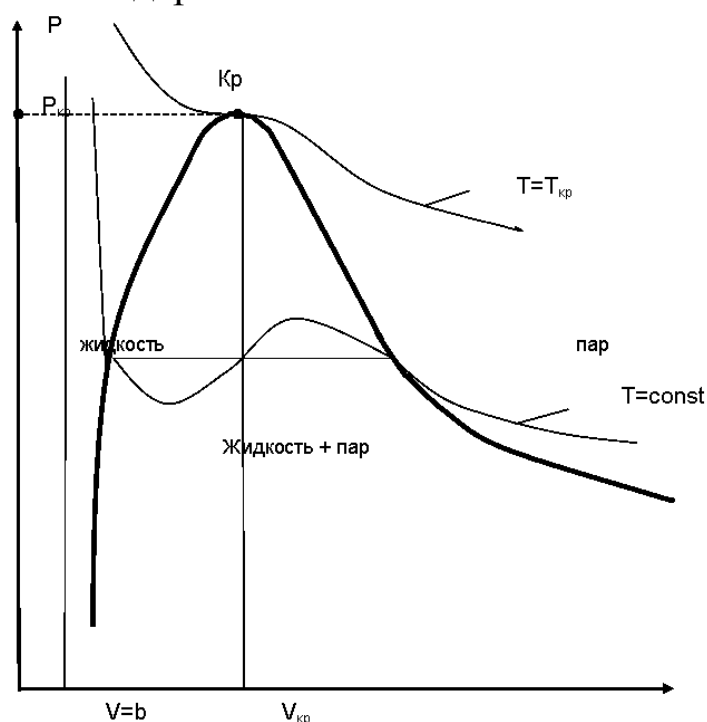


Рис. 2.6. Кривая насыщения и изотермы Ван-дер-Ваальса в P-V диаграмме

$$V_K = 3b; T_K = \frac{8a}{27Rb}; P_K = \frac{a}{27b^2}. \quad (2.16)$$

Из уравнений (2.16) следует, что фактор (коэффициент) сжимаемости $Z = \frac{PV}{RT}$ в критической точке согласно уравнению Ван-дер-Ваальса одинаков для всех веществ и равен:

$$Z_K = \frac{P_K V_K}{RT_K} = \frac{3}{8} = 0,375. \quad (2.17)$$

Величина фактора сжимаемости в критической точке некоторых реальных газов приведена в таблице 2.1. Как правило эти величины меньше 0,375 и отклонения возрастают для полярных молекул.

Таблица 2.1.

Значения критического фактора сжимаемости реальных газов, Z_k

	Вещество						
	He	H ₂	N ₂	Cl ₂	CO ₂	H ₂ O	CH ₄
Z_k	0,306	0,305	0,291	0,276	0,275	0,227	0,289

Позже Ван-дер-Ваальс предложил также ввести приведённые переменные газа:

$\pi = P/P_K$ – приведённое давление;

$\tau = T/T_K$ – приведённая температура;

$\varphi = V/V_K$ – приведённый объём.

Предполагалось, что при одинаковых приведённых температурах и объёмах различные реальные газы будут оказывать одинаковое приведённое давление. Эта надежда оправдалась. Обратимся к уравнению (2.15). Если в него вместо P подставить $\pi \cdot P_K$, вместо T - $\tau \cdot T_K$, вместо V - $\varphi \cdot V_K$, и выразить значения критических параметров из уравнений (2.15) то получим:

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi - 1} - \frac{3}{\varphi^2} \quad (2.18)$$

Это уравнение имеет ту же форму что и (2.15), но константы a и b , характеризующие тот или иной газ, в нём исчезли. Таким образом, уравнение (2.18) справедливо для всех реальных газов.

3. Жидкие рабочие тела

3.1. Состав и характеристики природных вод

Вода является универсальным растворителем в различных химических процессах. Вследствие этого, природная вода представляет собой сложную многокомпонентную систему, содержащую кроме самой воды множество примесей различных веществ, из которых можно выделить микрокомпоненты и макрокомпоненты [7]. Микрокомпоненты не оказывают заметного влияния на свойства воды и содержатся в ней в незначительных количествах. К ним относятся: Li, B, Rb, Cs,... Макрокомпоненты оказывают влияние на свойства природных вод. К ним относятся: Ca, Mg, Na, K, Si, S, Cl. Общее солесодержание в воде характеризуют количеством сухого остатка, который получается после упаривания досуха и высушивания определенного количества отфильтрованной воды.

Среди веществ, содержащихся в природных водах: минеральные соли, газы, коллоидные и крупнодисперсные частицы, органические вещества. Крупнодисперсные частицы находятся в воде в виде взвесей, имеющих различный состав в зависимости от происхождения воды. Основными газами, содержащимися в природной воде, являются: диоксид углерода, азот и кислород. В подземных водах может также содержаться сероводород и метан. Растворимость газов в воде зависит от давления и температуры. С увеличением температуры и понижением давления растворимость газов в воде уменьшается.

При загрязнении вод бытовыми отходами дополнительно появляются: аммиак, соли аммония, нитраты, фосфаты, сульфиды, сероводород. При загрязнении воды промышленными стоками в ней появляются ионы металлов, радиоактивные вещества, нефтепродукты. Загрязненная такими примесями вода непригодна для человека и нуждается в тщательной очистке.

Изотопный состав. Природная вода на 99,83 % состоит из молекул H_2O . Остальная часть природной воды, представляющая собой в основном молекулы с тяжелым изотопом водорода, называется тяжелой водой (дейтериевая вода D_2O). В природных водах на один кубический метр обычной воды приходится один

стакан тяжелой. Тяжелая вода применяется для получения D, как теплоноситель и замедлитель нейтронов в ядерных реакторах, как перспективный сырьевой компонент топлива термоядерных реакторов и других областях науки и техники.

Термодинамические характеристики. Вода является устойчивым соединением. Стандартная энергия Гиббса образования жидкой воды при 298 К равна $-237,23$ кДж/моль, водяного пара $-228,61$ кДж/моль. Константа диссоциации водяного пара на водород и кислород при 298 К очень мала ($K = 8,9 \cdot 10^{-41}$) и приближается к единице лишь при температуре выше 4000 К [7].

Геометрические характеристики. Молекула воды может быть представлена в виде равнобедренного треугольника, в вершине которого располагается атом кислорода, а в основании — два атома водорода. Обе связи О–Н в изолированной молекуле равноценны, их длина составляет по 0,057 нм, а средняя энергия разрыва связи 459 кДж/моль. Валентный угол равен $104,5^\circ$. Атом кислорода находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Две sp^3 -гибридные орбитали идут на образование ковалентных полярных связей с двумя атомами водорода, на двух других располагаются неподеленные электронные пары. Из-за более сильного отталкивания друг от друга гибридных орбиталей с неподеленными электронными парами, валентный угол становится меньше тетраэдрического ($109^\circ 28'$). Поскольку связи О–Н полярны и расположены под углом друг к другу, молекула воды обладает электрическим моментом диполя μ . Молекулы воды сильно взаимодействуют между собой и другими полярными молекулами которые образуют объемную систему водородных связей с атомами О, N, F, Cl, S и др.. При этом в конденсированных системах каждая молекула воды образует четыре водородные связи: две — как донор протонов и две — как их акцептор. Четыре водородные связи воды направлены приблизительно к вершинам правильного тетраэдра. Они пронизывают всю структуру воды как в жидкой, так и в твердой фазах.

При повышении температуры амплитуда колебаний атомов в молекулах увеличивается, и объем кристалла воды, как и всех других веществ, возрастает, а плотность при этом уменьшается. При плавлении кристалла разрушается около 15 % всех водородных связей, так что в жидкой воде сохраняются структурные фрагменты льда. Часть молекул, не вошедших в структуры, размещается в ее пустотах,

что приводит к увеличению плотности жидкости по сравнению с плотностью кристалла и уменьшению приблизительно на 9 % объема при плавлении. При плавлении происходит также искривление оставшихся водородных связей и отклонение углов между ними от тетраэдрических. Искривление связей увеличивается с ростом температуры и давления, что приводит к росту плотности. В то же время, при нагревании средняя длина водородных связей становится больше, в результате чего плотность уменьшается. Совместное действие двух факторов объясняет наличие максимума плотности воды (1 г/см^3) при $3,98^\circ\text{C}$.

Объемная система водородных связей сохраняется в жидкой воде вплоть до температуры кипения. Лишь в газовой фазе вода практически неассоциирована, да и то лишь при невысоких давлениях пара. При увеличении давления молекулы воды сближаются и образуют водородные связи. По мере повышения давления пар приближается по своему строению к жидкости. Это приводит к увеличению растворимости в нем соединений с ионными связями.

3.2. Основные физические и химические свойства воды

Вода – единственное химическое соединение, находящееся в природных условиях в жидком, твердом и газообразном состояниях. Чистая вода — прозрачная, бесцветная жидкость без запаха и вкуса. Многие ее физические свойства и их изменения имеют аномальный или необычный характер. Кроме плотности, аномальные зависимости наблюдаются у температурного коэффициента объемного расширения льда и жидкой воды и теплоемкости. Коэффициент объемного расширения имеет отрицательные значения при температурах ниже -210°C и $3,98^\circ\text{C}$, теплоемкость при плавлении возрастает почти вдвое, а в интервале $0...100^\circ\text{C}$ почти не зависит от температуры (имеет минимум при 35°C). К другим необычным свойствам воды относятся аномально высокие температуры кипения (100°C) и плавления (0°C) и, следовательно, высокие изменения энтальпии и энтропии, соответствующие этим процессам. Вследствие высоких значений теплоемкости, энтальпий плавления и испарения вода –

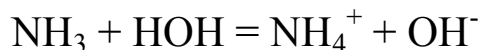
важный регулятор климатических условий на Земле, стабилизирующий температуру ее поверхности.

Высокие диэлектрическая проницаемость и дипольный момент воды определяют ее хорошую растворяющую способность по отношению к полярным и ионогенным веществам. Основными причинами аномальных свойств воды являются: полярность ее молекул, наличие неподеленных пар электронов у атома кислорода и образование объемной системы водородных связей. Они делают воду весьма активным соединением.

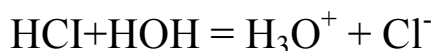
Химический состав воды характеризуется следующими показателями: ионный состав, общая щелочность, общая кислотность, рН, жесткость, общее солесодержание, сухой остаток, окисляемость, растворенный в воде кислород, активный хлор, свободная углекислота. Для каждой из указанных характеристик предусмотрены нормы. Главными из них являются: окисляемость, биохимическая потребность в кислороде и жесткость.

Окисляемость отражает содержание примесей, способных взаимодействовать с окислителями. Биохимическая потребность в кислороде определяет расход кислорода на разложение органических веществ в воде путем окисления. Кислотность или щелочность определяются наличием в воде кислот и щелочей. Солесодержание определяется общей концентрацией солей.

Вода частично диссоциирует на ионы водорода и гидроксида. Концентрации последних относятся к важным характеристикам водных растворов. Диссоциация воды является причиной гидролиза солей слабых кислот и (или) оснований. В зависимости от условий она в реакциях может вести себя как кислота

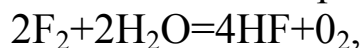


или как основание

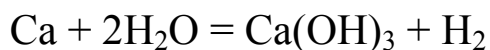


т. е. обладает амфотерными свойствами.

Вода реагирует как с металлами, так и неметаллами, с оксидами, галогенидами и другими классами веществ. При этом вода может быть как окислителем, так и восстановителем. Более сильные окислители окисляют ее с выделением кислорода, например фтор F_2 ,



а более сильные восстановители восстанавливают с выделением H_2 , например кальций Са,



Вода легко входит во внутреннюю сферу комплексных соединений в качестве лигандов, причем координируется как с катионами, так и с анионами. Она образует со многими солями различные продукты присоединения — кристаллогидраты. Наконец, вода является катализатором многих окислительно-восстановительных процессов.

3.3. Требования к питьевой и технической воде

Различные примеси в водопроводной воде нормируются. Обычно нормируется биохимическая потребность в кислороде, содержание бактерий, ионов жесткости [7].

Общая жесткость питьевой воды не должна превышать 7 ммоль-экв./л, сухой остаток – 1000 мг/л (ГОСТ 2874-82). Количество взвешенных веществ и мутность до 2 мг/л и т. д. Особенно нежелательно присутствие катионов магния, придающих воде горьковатый привкус, содержание фтора должно быть в пределах от 0,7 до 1,5 мг/л.

Воду, расходуемую промышленными предприятиями, называют технической. Ее применяют в качестве охлаждающего агента, транспортирующей среды для сыпучих материалов, энергоносителя, растворителя. Для различных производств предусмотрены свои требования к составу воды. Например, вода, используемая в системах циркуляционного водоснабжения, не должна содержать ионов, способствующих отложению солей (Mg, Ca). Хлорид натрия и некоторые другие примеси в котлах переходят в пар, затем отлагаясь на лопатках турбин, искажая их профиль и снижая КПД. В воде, используемой для питания паровых котлов высокого давления, недопустимо высокое содержание метакремниевой кислоты. Растворенные газы повышают ее коррозионную активность, поэтому техническую воду подвергают дегазации. Содержание растворенного кислорода в воде, из которой генерируется водяной пар не должно превышать 5 – 40 ppm [8].

3.4. Основные процессы водоподготовки

Обработка воды, это комплекс технологических процессов по приведению качества воды в соответствие с требованиями потребителя. Она включает следующие этапы [7]:

1) **Осветление и обесцвечивание.** Цветность воды обеспечивают содержащиеся в ней крупнодисперсные и коллоидные минеральные и органические примеси. Для их удаления в воду вводят коагулянты (FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) и флокулянты (полиакриламид, H_2SiO_3). Образовавшуюся при этом хлопьевидную массу из продуктов взаимодействия осаждают из воды в отстойниках (осветлителях) и фильтрах.

2) **Обеззараживание.** Из воды удаляются вредные микроорганизмы путем хлорирования, облучения ультрафиолетовым излучением и озонированием.

3) **Стабилизация.** Вода считается стабильной, если не выделяет и не растворяет отложения карбоната кальция. рН воды доводится до соответствующего при равновесном насыщении карбонатом кальция.

4) **Фторирование.** Содержание фтора приводят к показателю, определяемому ГОСТ-ом. Либо повышают, если в воде недостаток фтора, либо понижают, если в воде содержится избыток фтора.

5) **Опреснение.** Удаление солей производят до минимальных заданных значений содержания. Опреснение осуществляют дистилляцией, ионным обменом, электродиализом и обратным осмосом.

6) **Обезжелезивание.** Железо содержится в водах в виде тонкой взвеси гидроксида или входит в состав органических веществ. Обезжелезивание проводят путем аэрации (свободное падение воды с высоты 0,4 – 0,6 м) с последующим фильтрованием. Аэрация, совмещаемая с подщелачиванием воды, позволяет удалять железо во всех формах. Кроме того, для более полного удаления железа в воду вводят различные окислители (хлор, перманганат калия).

7) **Обескремнивание.** Обескремнивание проводят путем ионного обмена, введения в воду извести, солей железа (III), алюминия. При этом из воды удаляются остатки метакремниевой кислоты и ее солей.

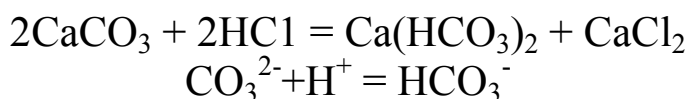
8) **Дегазация.** Осуществляется путем пропускания через воду пара. В результате нагревания воды растворимость газов в ней снижается. Диоксид углерода и сероводород удаляют при помощи аэрации. Кислород удаляется химическим методом.

3.5. Жесткость воды и методы ее устранения

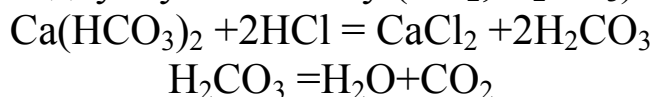
Основные виды жесткости

В воде присутствует свободная углекислота (CO_2 , H_2CO_3) и связанная углекислота в виде солей гидрокарбонатов и карбонатов. Эти формы углекислоты могут переходить друг в друга в зависимости от кислотности воды.

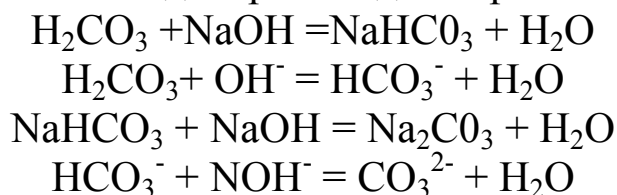
При увеличении концентрации кислот карбонаты превращаются в гидрокарбонаты:



При увеличении концентрации кислоты гидрокарбонаты превращаются в свободную углекислоту (CO_2 , H_2CO_3)



При подщелачивании воды происходят обратные реакции



Жесткость воды обусловлена присутствием в ней солей кальция, магния и железа (карбонатами, гидрокарбонатами, сульфатами, хлоридами и др.). Воду с растворенными в ней солями называют жесткой, а совокупность свойств такой воды — жесткостью.

Жесткость — один из главных технологических показателей, принятых для характеристики состава и качества природных вод. Согласно ГОСТ 6055-86 различают карбонатную, некарбонатную и общую жесткость. Согласно новому ГОСТ Р 52029-2003 различают только общую жесткость.

Карбонатная жесткость (J_K) — это совокупность свойств воды, обусловленных присутствием в ней в основном гидрокарбонатов кальция, магния и железа и незначительной части их карбонатов.

Она отвечает той части содержащихся в воде катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в ней анионам HCO_3^- , CO_3^{2-} . Часть карбонатной жесткости, которая может быть устранена кипячением, называют устранимой или временной.

Некарбонатная жесткость ($J_{нк}$) — совокупность свойств воды, обусловленных присутствием в ней сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и фосфатов кальция, магния и железа.

Все соли, оставшиеся в растворенном состоянии после кипячения, обуславливают так называемую постоянную или неустранимую жесткость воды ($J_{нк}$). Она отвечает той части содержащихся в воде катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в ней анионам SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- и др.

Общая жесткость ($J_{общ}$) складывается из карбонатной и некарбонатной жесткости. Она равна суммарной (общей) концентрации содержащихся в воде катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Общую жесткость также можно рассматривать как сумму постоянной и временной жесткости.

$$J_{общ} = J_{к} + J_{нк}$$

Единицей измерения жесткости является ммоль экв/л и по новому ГОСТ ммоль/л.

По величине общей жесткости (ммоль экв/л) вода подразделяется на [7]:

- очень мягкую — $J_{общ} < 1,5$;
- мягкую — $J_{общ} = 1,5 \dots 3,0$;
- среднюю — $J_{общ} = 3,0 \dots 6,0$;
- жесткую — $J_{общ} = 6,0 \dots 9,0$;
- очень жесткую — $J_{общ} > 9,0$.

Жесткость рассчитывается по формуле:

$$J = \frac{m}{MV},$$

где m —масса вещества, обуславливающего жесткость воды или применяемого для устранения жесткости воды, мг; M — молярная масса этого вещества; V — объем воды, л;

Определение жесткости воды

Карбонатную жесткость определяют объемным методом, основанным на кислотно-основном титровании. Вода, обладающая карбонатной жесткостью, имеет щелочную реакцию из-за гидролиза содержащихся в ней гидрокарбонатов и карбонатов кальция, магния и железа, протекающего по аниону, поэтому мерой ее жесткости служит щелочность (см. выше). Последняя может быть определена титрованием, например, раствором соляной кислоты с использованием соответствующего индикатора (метиловый

оранжевый и др.).

Общую жесткость воды определяют трилонометрическим (стандартным) методом, основанным на способности трилона Б образовывать с катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и многими другими достаточно прочные окрашенные комплексные соединения.

Методы устранения жесткости воды

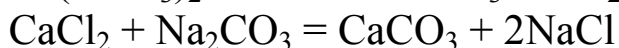
Устранение или снижение жесткости воды называют умягчением. Это один из главных процессов водоподготовки, заключающийся в удалении из воды катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Существуют три основных метода: термической обработки, химической обработки, ионного обмена.

1) **Термическая обработка воды.** Сущность этого метода заключается в предварительном нагревании воды до 70–80 °С и ее кипячении. Метод позволяет устранить только временную жесткость, обусловленную наличием в воде хорошо растворимых гидрокарбонатов кальция, магния и железа. При этом катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} осаждаются в виде нерастворимых соединений.

2) **Химическая обработка воды (реагентный метод).** Этот метод позволяет устранять как временную жесткость, так и постоянную. Сущность его заключается в обработке воды специальными реагентами, образующими с ионами, вызывающими жесткость, малорастворимые соединения. К числу таких реагентов относятся: сода (Na_2CO_3), негашеная (CaO) и гашеная ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) известь, различные фосфаты натрия (Na_3PO_4 , и др.).

При обработке воды известью (гашеной или негашеной) устраняется временная жесткость воды и одновременно снижается ее щелочность. Процесс называется известкованием или декарбонацией.

3) Для одновременного устранения карбонатной и некарбонатной жесткости широкое распространение в промышленности получил **известково-содовый метод**: обработка воды смесью CaO и Na_2CO_3 .



4) **Ионообменный метод.** Это современный физико-химический метод, позволяющий не только уменьшить жесткость воды, но и достичь ее глубокой очистки. Вода после ионообменной обработки практически не содержит посторонних ионов: ни катионов, ни

анионов, поэтому обладает низкой электрической проводимостью. Такая вода широко используется в электронной промышленности. Метод основан на способности некоторых веществ, нерастворимых в воде, стехиометрически обменивать свои ионы на ионы внешней среды (воды, растворов электролитов).

3.6. Хладагенты

Классификация хладагентов

Холодильный агент (хладагент) является рабочим телом холодильной машины, изменяющим в различных частях холодильного контура свое агрегатное состояние. При переходе из жидкого состояния в газообразное, который осуществляется в испарителе, хладагент отбирает тепло у окружающей среды в силу эндотермического характера процесса испарения, вырабатывая тем самым холод. Затем отобранное тепло удаляется из холодильной машины в результате последующей конденсации хладагента в конденсаторе и передается другой среде, причем процесс перехода хладагента из газообразного состояния в жидкое носит экзотермический характер.

Чтобы какое-то вещество могло выполнять функции хладагента, необходимо прежде всего, чтобы при атмосферном давлении его температура кипения была как можно ниже, объемы паров, образующихся при испарении, были незначительными, а давление конденсации – не слишком высоким и легко достижимым. Кроме того, хладагент должен быть неагрессивным по отношению к конструкционным материалам, как можно менее токсичным, невоспламеняемым и взрывобезопасным. Наконец, желательно, чтобы в тех условиях, в которых находятся наиболее распространенные холодильные сети, его удельная энтальпия была значительной. Иными словами, найти вещество, которое одновременно удовлетворяло бы всем этим требованиям, невозможно.

В качестве первого хладагента использовалась вода, поскольку с 1755 г. она служила "для получения фригорий (отрицательных калорий)" в лабораторной установке, которую создал William Gullen. Позднее, в 1834 г., американец Jacob Perkins изготовил компрессионную машину, работавшую на диэтиловом эфире, а в 1844

г. тоже американец John Gorrie - машину со сжатием и расширением воздуха. Но французы не остались в стороне и в 1859 г. Ferdinand Carre соорудил абсорбционную холодильную машину на аммиаке, а четыре года спустя Charles Tellir запустил компрессор, работающий на метиловом эфире. До конца XIX в. использовались еще два новых хладагента: углекислый газ (CO_2) и двуокись серы (SO_2), кроме того, один из уже названных хладагентов - аммиак - применяется не только в адсорбционных холодильных машинах, но и в компрессионных.

Обозначение хладагентов

Хладагенты обозначают в форме R_{xyz} . Числа и буквы, стоящие на месте идентификационного номера, определяют молекулярную структуру холодильного агента [2], где:

- x (сотни) – число атомов углерода, уменьшенное на единицу;
- y (десятки) – число атомов водорода, увеличенное на единицу;
- z (единицы) – число атомов фтора.

Например хладагент $R-134a$ имеет 4 атома фтора, 2 атома водорода, 2 атома углерода, а суффикс « a » показывает, что изомер — тетрафторэтан.

Серии $R-400$, $R-500$ обозначают смеси хладагентов. Изобутан имеет обозначение - хладагент $R-600a$ и имеет 0 атомов фтора, 10 атомов водорода, 4 атома углерода, а суффикс « a » показывает, что это изомер. Различным неорганическим соединениям присвоена серия 700, а идентификационный номер хладагентов, принадлежащих к этой серии, определяется как сумма числа 700 и молекулярной массы хладагента. Например, для аммиака, химическая формула которого NH_3 , имеем $1 \times 14 + 3 \times 1 + 700 = 717$. Таким образом его обозначение - $R717$.

Принципы выбора хладагента

Хладагент, являющийся рабочим телом кондиционера, выбирается с учетом высокой эффективности работы оборудования, низкой стоимости, пожаробезопасности и токсичности. Основными факторами, определяющими выбор хладагента, безусловно, являются его термодинамические и теплофизические характеристики. Они влияют на эффективность, эксплуатационные показатели и конструктивные характеристики кондиционеров. Широкое применение в холодильной технике нашли фторхлоруглеродные хладагенты (фреоны), обладающие требуемыми термодинамическими и теплофизическими качествами. Свойства хладагентов зависят от

структуры молекулы вещества, присутствия соотношения молекул фтора, хлора и водорода в его составе [2].

Вещества с высоким содержанием молекул водорода являются горючими и при их применении пожароопасными. Вещества с малым содержанием фтора обладают токсичностью и их применение ограничено санитарными нормами.

Вещества с малым содержанием водорода долго "живут" в атмосфере, не разлагаясь на части, поглощаются биосферой Земли и являются экологически нежелательными.

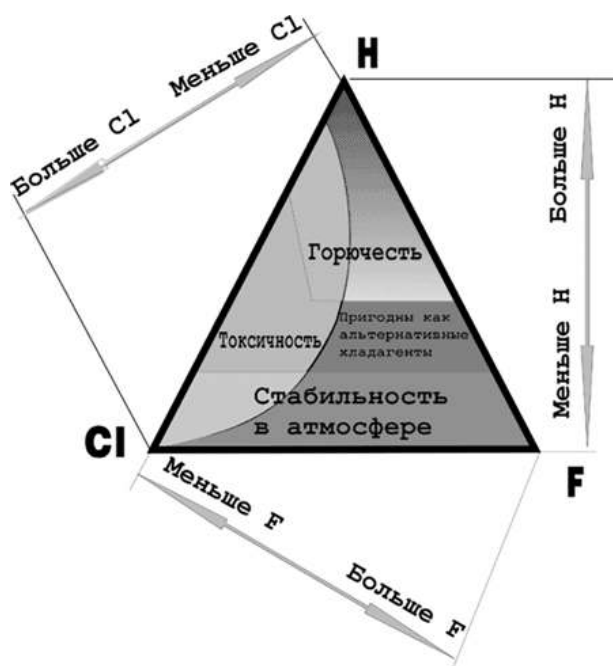


Рис. 3.1. Зависимость свойств хладагента от его состава

На рис. 3.1 указаны как "запретные" области по факторам горючести, токсичности и стабильности веществ в атмосфере, так и область допустимого состава для использования в качестве альтернативных хладагентов.

На диаграмме для группы метана (рис. 3.2) холодильные агенты R11 и R12 лежат в области экологически неблагоприятных хладагентов. Широко применяемый в настоящее время хладагент R22 хотя и лежит в области допустимой для применения, но все же содержит в своем составе атом хлора и поэтому является "озоноопасным". "Озоноопасность" R22 составляет всего 5% от "озоноопасности" хладагента R12, что нашло отражение в Монреальском протоколе в сроках реализации сокращения выпуска. На диаграмме веществ группы этана (рис. 3.3) интерес представляют хладагенты R134a и R125. R134a предложен как

альтернатива традиционному хладагенту $R12$, широко используемому в холодильной технике и, в частности, в чиллерных системах.

Для применения в кондиционерах хладагент $R134a$ недостаточно привлекателен по своим термодинамическим характеристикам. Для модификации его свойств к хладагенту $R134a$ добавляют хладагенты $R32$ и $R125$. Присутствие в смеси каждого хладагента обеспечивает придание необходимых свойств смеси и выполняет определенную функцию.

$R32$ (23%) способствует увеличению производительности. $R125$ (25%) исключает горючесть смеси. $R134a$ (52%) определяет рабочее давление в контуре хладагента.

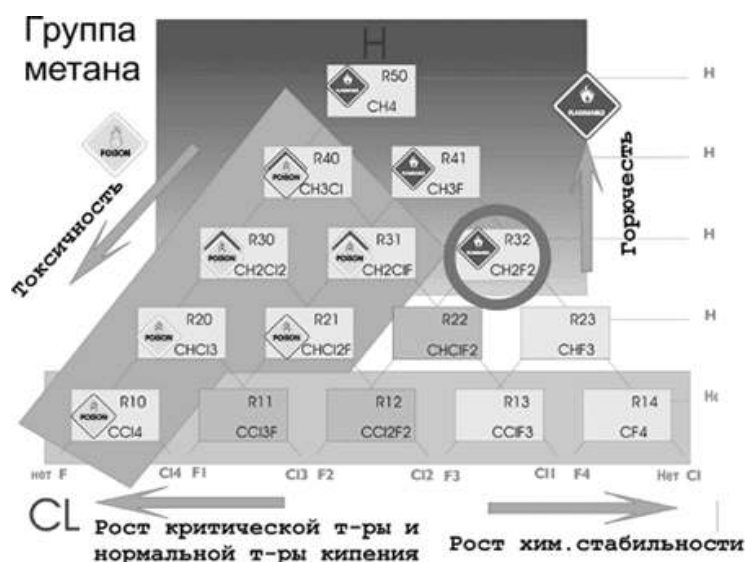


Рис. 3.2. Хладагенты группы метана

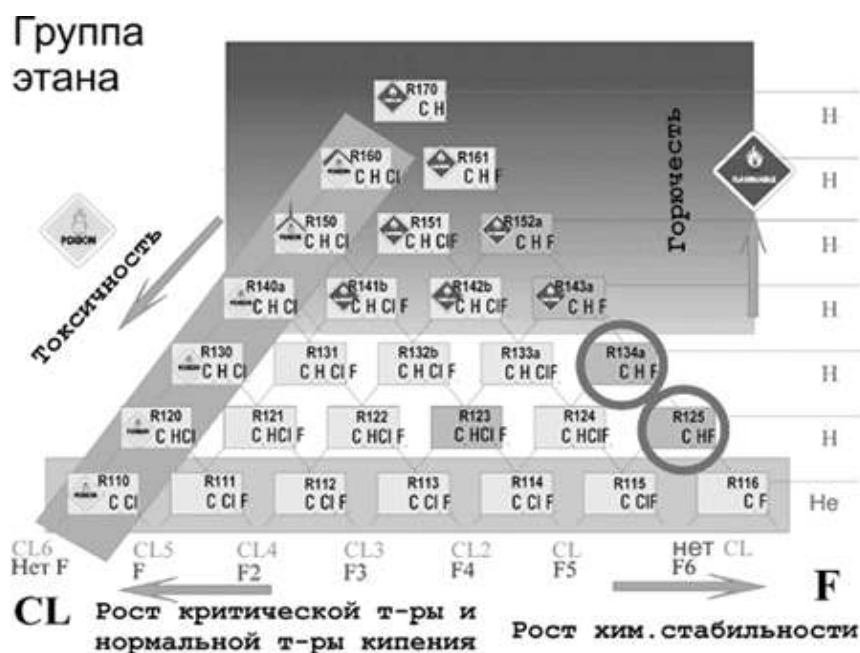


Рис. 3.3. Хладагенты группы этана

Смесь хладагентов такого состава получила марку *R407C*. Подобно хладагенту *R22*, *R407C* обладает малой токсичностью, химически стабилен и не горюч. Если произошла утечка хладагента, то к негативному влиянию нехватки хладагента на работу кондиционера добавляется и отрицательное влияние изменения ее состава. Оставшийся в системе хладагент имеет отличный от оптимального состав и его нельзя использовать для работы без доработки. Поэтому при ремонте необходимо слить оставшийся хладагент полностью и заправить систему новой смесью оптимального состава. Основная разница в характеристиках прежнего хладагента CHF_2Cl (*R22*) и нового *R407C* заключается в величине давлений при рабочих температурах и типе масел, совместимых с данным хладагентом. Рабочее давление в системе, заправленной хладагентом *R407C*, несколько выше, чем в случае хладагента *R22*. Традиционно используемое с хладагентом *R22* минеральное масло не пригодно в сочетании с *R407C*. Новый хладагент плохо смешивается с минеральным маслом, в особенности, при низких температурах и образует с ним расслаивающуюся двухфазную смесь. Это приводит к неудовлетворительной смазке компрессора из-за периодического попадания в зону смазки жидкого хладагента вместо масла, что приводит к быстрому износу трущихся частей компрессора. Кроме того, плохо растворимое в хладагенте масло, имеющее при низких температурах высокую вязкость, забивает капиллярные трубки и нарушает нормальную циркуляцию хладагента.

Чтобы обойти эти трудности, хладагент *R407C* применяется в сочетании с эфирным маслом, растворимым в данном хладагенте. Один из недостатков такого синтетического масла - высокое поглощение им влаги. Хранение, транспортировка, процесс заправки маслом должны исключать возможность попадания в масло не только капельной влаги, но и продолжительный контакт с влажным воздухом, из которого масло активно поглощает влагу. Необходимы также специальные меры по предотвращению попадания влаги в систему как в процессе производства кондиционера, так и при его установке на месте использования.

3.7. Коррозия металлов в среде рабочих тел и методы защиты

Электрохимическая коррозия

В водных растворах, а также в обыкновенной атмосфере, где имеется влага, происходит электрохимическая коррозия. Ионы металла на поверхности металла, имея малую связь с глубинными ионами, легко отрываются от металла молекулами воды. Уходящие ионы металла, взаимодействуя с ионами, образуют гидроксиды, нерастворимые в воде, которые называют ржавчиной, а процесс их образования – ржавлением [10]. В зависимости от структуры коррозия имеет разное проявление: при однородном металле – коррозия происходит равномерно по всей поверхности. При неоднородном металле – коррозия избирательная и называется точечной. Это явление наиболее опасно, так как приводит к быстрой порче всего изделия. Избирательная коррозия создает очаги концентрации напряжений, что содействует разрушению.

Главная особенность электрохимической коррозии состоит в том, что в процессе ее течения, ионизация атомов металла и восстановление окислителя, содержащегося в коррозионной среде – пространственно разделенные акции, а их скорости определяются величинами электродных потенциалов. Кроме того, процесс электрохимической коррозии сопровождается наличием электрического тока в корродирующем металле. Этот тип коррозии наиболее распространен. Он реализуется при взаимодействии металлических материалов с электролитами: водными растворами солей, кислот, щелочей, расплавами солей и щелочей.

Металл, потеряв часть положительно заряженных частиц, ионов, заряжается отрицательно за счет избыточного количества оставшихся электронов, а слой воды, прилегающий к металлу, за счет ионов металла приобретает положительный заряд. Разность зарядов на границе металл – вода обуславливает скачок потенциала, который в процессе коррозии изменяется, увеличиваясь от растворения металла, и уменьшаясь от осаждения ионов из раствора на металле. Если количество ионов, переходящих в раствор и осаждающихся на металле, одинаково, то скорости растворения и осаждения металла равны и процесс коррозии не происходит. Этому соответствует равновесный потенциал. Металлы, стандартный потенциал которых отрицательный – корродируют в воде, в которой растворен кислород

тем активнее, чем отрицательней значение электрохимического потенциала.

При помещении металла в электролит происходит процесс его растворения, носящий специфический характер: каждый катион металла, под действием молекул растворителя переходит в раствор, оставляя на поверхности металла эквивалентный отрицательный заряд в виде свободных электронов. Процесс растворения можно выразить реакцией вида:



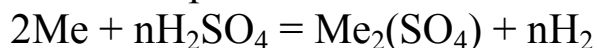
Ввиду сил электростатического взаимодействия, катионы металла, перешедшие в электролит, притягиваются к поверхности металла, образуя так называемый двойной электрический слой, по своему устройству напоминающий заряженный плоский конденсатор. Образовавшийся двойной электрический слой препятствует дальнейшему растворению металла и система металл – раствор приходит в состояние термодинамического равновесия. В этом состоянии между металлом и раствором возникает устойчивая разность потенциалов (скачок потенциала), называемая электродным потенциалом металла.

Величина этого потенциала рассчитывается в соответствии с уравнением Нернста. Чем отрицательнее величина электродного потенциала металла, тем выше склонность металла посылать свои катионы в раствор. Значения стандартных потенциалов для большинства металлов и некоторых химических соединений приводятся в таблице, называемой рядом напряжений.

Скорость процесса растворения металла (анодного процесса) характеризуется соответствующим значением плотности анодного тока (i_a), а скорость процесса осаждения ионов металла из раствора – плотностью катодного тока (i_k). В условиях термодинамического равновесия $i_a = i_k$.

Растворение металла в электролите может идти по двум различным механизмам: химическому и электрохимическому.

Химический механизм реализуется в виде химической реакции, одинаково проходящей на всей поверхности металла без миграции свободных электронов в металле. Так растворяются, например, железо, хром в разбавленной серной кислоте:

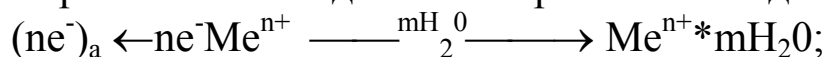


Электрохимический механизм растворения реализуется в виде двухстадийной реакции, протекающей с участием свободных электронов, причем ионизация атомов металла и восстановление окислителя коррозионной среды, проходят в двух различных актах, а их скорости зависят от величины электродного потенциала металла. Таким образом, при электрохимическом взаимодействии окислитель лишь заимствует валентные электроны у металла, но не вступает с ним в химическое взаимодействие. Наиболее вероятен электрохимический механизм растворения гетерогенно - электрохимическим путем.

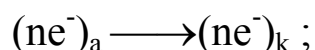
Гетерогенно - электрохимический путь предполагает, что участки анодной и катодной реакции пространственно разделены и для протекания коррозии необходима миграция электронов в металле и ионов в электролите. Эти, отличающиеся по свойствам, участки поверхности металла, являются короткозамкнутыми коррозионными гальваническими элементами.

Электрохимическое растворение металла, идущее по гетерогенно-электрохимическому пути можно представить состоящим из трех основных процессов:

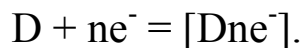
а) анодного процесса – образования гидратированных ионов металла в электролите и свободных электронов на анодных участках:



б) процесса перетока электронов в металле от анодных к катодным участкам и соответствующего перемещения ионов в электролите:



в) катодного процесса – присоединения (ассимиляции) электронов какими - либо молекулами или ионами раствора (деполяризаторами), способными восстанавливаться на катодных участках:



Для защиты металлических конструкций от коррозии в жидких средах используются следующие приемы:

1) Применение устойчивых металлов и сплавов с повышенной термодинамической устойчивостью (обладающие положительным потенциалом), склонных к пассивированию. Или покрывающихся защитными пленками вторичных, труднорастворимых продуктов коррозии. Применяют кислотостойкие металлы и сплавы, а так же склонные к пассивированию в агрессивной среде.

2) Применение устойчивых неорганических материалов (стекло и эмали; керамика; графит и графитовые материалы; каменное литье и ситаллы;

3) Удаление из электролита деполяризатора-кислорода (деаэрация электролита, обескислороживание). Деаэрируют воду, использующуюся для охлаждения паровых котлов, турбин, систем охлаждения металлургических агрегатов, термических печей и т.д.

4) Введение в электролит различных добавок, замедляющих течение коррозии. Причина торможения коррозионного процесса в этом случае – торможение анодного процесса за счет введения в электролит веществ – пассиваторов (K_2CrO_4 , $NaNO_2$ и др.)

5) Создание на поверхности металлических материалов защитных покрытий: металлических, неметаллических.

По способу защитного действия металлические покрытия делятся на катодные и анодные.

Катодные покрытия из Pb, Cu, Ni созданные на поверхности стальных изделий защищают последние чисто механически, т.к. величина их электродного потенциала больше, чем у стали. Поэтому главное требование, предъявляемое к ним – их беспористость. При нарушении сплошности покрытия процесс коррозии резко ускоряется.

Анодные покрытия из Zn, Cd, ввиду того, что величина их электродного потенциала меньше, чем у стали, защищают изделие не только механически, но главным образом электрохимически, участвуя в анодном процессе вместо защищаемого стального изделия.

Основной метод создания металлических покрытий – гальванический. В последние годы широкое распространение получают методы напыления – плазменное, газофазное, термодиффузионное и др.

К неметаллическим неорганическим покрытиям относятся оксидные и фосфатные, лакокрасочные, асфальто-битумные, полиэтиленовые и другие покрытия.

6) Электрохимические способы защиты включают катодную защиту и протекторную защиту.

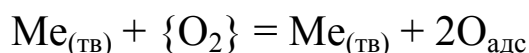
Химическая коррозия

Химическая коррозия может происходить за счет взаимодействия металла с газовой средой при отсутствии влаги, при помещении

металлических материалов в атмосферу раскаленных газов или в жидкость, не являющуюся электролитом (нефть, бензин и т.д.). Продуктом коррозии являются оксиды металла. Образуется пленка на поверхности металла толщиной в 1...2 периода кристаллической решетки. Этот слой изолирует металл от кислорода и препятствует дальнейшему окислению, защищает от электрохимической коррозии в воде. Характеристикой возможности течения реакции окисления особенно для сложных коррозионных систем является величина кислородного потенциала. Скорость химической коррозии определяют количественно по наблюдениям во времени за изменением какой-либо подходящей для этих целей величины, изменяющейся в процессе коррозии.

Большинство металлов и металлических материалов при взаимодействии с кислородом воздуха или другими окислителями покрываются пленкой оксида или другого соединения.

Первая стадия процесса взаимодействия металла с коррозионной средой – хемосорбция окислителя (O_2 , CO_2 , H_2O , SO_2) на поверхности металла, например:



При наличии химического сродства между металлом и окислителем реализуется вторая стадия взаимодействия металла с коррозионной средой – переход хемосорбированной пленки в оксидную. Этот процесс может быть условно описан реакцией вида:



Образующаяся на поверхности металла оксидная пленка может замедлять процесс коррозии, вследствие торможения подвода окислителя к поверхности окисляющегося металла. В этом случае пленка обладает защитными свойствами.

Защитными свойствами могут обладать только сплошные пленки. Возможность образования такой пленки определяется условием сплошности Пиллинга – Бедворса: молярный объем соединения, возникающего на поверхности металла ($V_{ок}$) должен быть больше объема металла (V_{Me}), израсходованного на образование одного моля соединения.

$$V_{ок}/V_{Me} > 1.$$

В качестве верхней границы отношения объемов принимают величину $V_{ок}/V_{Me} = 2,5$ из за возникающих значительных напряжений

в пленках с более высоким отношением V_{ok}/V_{Me} . Тогда уточненное условие сплошности выглядит:

$$1 < V_{ok}/V_{Me} < 2,5.$$

Закономерности роста пленок

Процесс роста пористой пленки не осложняется процессом подвода окислителя к поверхности металла, а контролируется скоростью химической реакции образования оксида. Рост пористой пленки, контролируемый скоростью химической реакции окисления металла, протекает во времени по линейному закону.

Линейный закон роста имеет место:

а) при высокотемпературном окислении в воздухе и кислороде металлов при несплошных пленках;

б) в случае образовании летучих оксидов.

Сплошные пленки, затрудняют проникновение реагентов друг к другу и их рост сопровождается самоторможением процесса. Результирующая скорость этого сложного процесса определяется скоростью самой медленной стадии, т.е. возможны различные варианты контроля течения процесса:

1) Скорость коррозии контролируется стадией массопереноса (диффузионный контроль процесса) и меняется по параболическому закону. Параболический закон роста реализуется, в частности, при окислении железа на воздухе при различных температурах.

2) В предыдущем случае накопление окислителя на внутренней поверхности оксидной пленки не происходит. Учтем возможность кинетического торможения процесса роста оксидной пленки наряду с торможением на стадии массопереноса (диффузионно-кинетический контроль процесса). Рост оксидных пленок при диффузионно-кинетическом контроле может быть выражен степенным законом

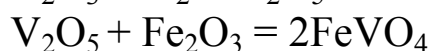
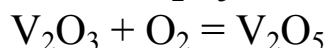
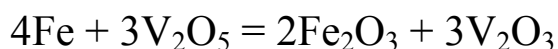
3) Часто рост пленки протекает медленнее, чем это следует из параболического закона роста. Это наблюдается при возникновении оксидных пленок при низких температурах (на Cu в O₂ при $T \leq 100$ °C; на Al, Ti, Ni, Zn в O₂ при $T \leq 300-400$ °C.) Затухание объясняется либо уплотнением пленок, либо появлением дефектов (пузырей, расслоений). В этих случаях рост пленки протекает в соответствии с логарифмическим законом роста.

Скорость и характер процесса химической коррозии металлов зависит от ряда факторов. Внешними называют факторы, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии (температура,

давление, скорость перемещения коррозионной среды и т.д.). Внутренними называют факторы, связанные с составом, структурой, внутренними напряжениями в металле, качеством обработки поверхности металла и др.

Характер влияния температуры на скорость окисления металла определяется зависимостью константы скорости реакции окисления (K) и коэффициента диффузии (D) от температуры и описываются уравнением Аррениуса. Таким образом, вне зависимости от контролирующей стадии процесса окисления, с повышением температуры скорость окисления резко возрастает. Колебания температуры, особенно переменный нагрев и охлаждение, увеличивают скорость окисления металла, т.к. в защитной пленке образуются трещины.

Влияние состава газовой фазы на скорость коррозии металла велико, специфично и изменяется с температурой. В частности, на скорость окисления железа и стали, особенно сильно влияют кислород, соединения серы, водяные пары. Значительное влияние на коррозию сталей и сплавов оказывают продукты горения топлива, содержащие ванадий (например V_2O_5). Это соединение находится в золе от сжигания дешевого топлива-мазута, нефтепродуктов. Зола, налипая на металл, увеличивает скорость его коррозии в десятки раз. Причина этому - "ванадиевая коррозия", обусловленная легкоплавкостью V_2O_5 , и его способностью офлюсовывать (переводить в жидкое состояние) химические соединения золы и окарины, что снижает защитные свойства последней, а также участвовать в процессе окисления:



Повышение содержания СО в газовой фазе понижет скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей, но при больших количествах СО в газовой фазе может произойти науглероживание поверхности стали.

Если бы поверхность металла не была бы покрыта оксидной пленкой, то скорость окисления была бы пропорциональна парциальному давлению окислителя, но так как поверхность металла покрыта слоем оксида, то зависимость скорости окисления от

величины парциального давления окисляющей газа может быть различной в зависимости от строения защитной пленки.

Окисление, как гетерогенный процесс, определяется скоростью подвода и отвода реагентов в зону реакции. Поэтому, чем больше скорость движения потока газа, тем больше и скорость окисления металла.

Влияние внутренних факторов на скорость процесса химической коррозии определяется составом сплава, структурой сплава и состоянием поверхности металла.

Применительно к наиболее важным конструкционным сплавам – сплавам на основе железа, можно отметить следующее для случая газовой коррозии.

1. При высоких температурах (более 800°C) с увеличением содержания углерода в стали скорость ее окисления и обезуглероживания уменьшается вследствие более активного образования СО, что снижает окислительный потенциал газовой фазы.

2. Титан, хром, алюминий, кремний, кобальт, бериллий заметно снижают скорость окисления железа.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что чем меньше в сплаве структурных составляющих, тем выше его жаростойкость. Применительно к сплавам железо – углерод, наиболее устойчивой является аустенитная структура. Стали с двухфазной аустенитно - ферритной структурой менее устойчивы против окисления. Их меньшая жаростойкость связывается с большей неоднородностью образующейся защитной пленки, что приводит к ее разрушению при росте.

Предварительная холодная пластичная деформация несколько ускоряет окисление металла вследствие повышения запаса его энергии. Чем тщательнее обработана поверхность металла, тем меньше скорость его окисления, что обусловлено лучшей сохранностью защитных пленок на гладкой поверхности.

Способы защиты от газовой коррозии схожи с методами защиты от электрохимической коррозии и приведены ниже применительно к основному конструкционному материалу – сплавам на основе железа.

В качестве защитных атмосфер используются газовые среды из технически чистого азота, гелия, аргона и других инертных газов, а так же вакуумирование рабочего пространства промышленного агрегата,

например нагревательной печи. Кроме вышеуказанных приемов защиты металлических материалов от окисления при высоких температурах, используют так называемые контролируемые атмосферы – газообразные смеси с контролируемым значением окислительного потенциала.

В промышленных условиях в качестве контролируемых атмосфер используются:

а) азот и влажный водород ($N_2 + H_2/H_2O$); эту газовую смесь получают диссоциацией аммиака и дожиганием образовавшегося при диссоциации водорода;

б) азот, моно- и диоксид углерода ($N_2 + CO/CO_2$); данную газовую смесь получают в древесноугольных генераторах;

в) азот, влажный водород, моно – и диоксид углерода ($N_2 + H_2/H_2O + CO/CO_2$): эта атмосфера – продукт неполного сгорания углеводородов;

г) азот, монооксид и диоксид углерода, метан, водород ($N_2, CO/CO_2, CH_4/H_2$); эта науглероживающая атмосфера, выполняющая кроме защитных функций и роль науглероживающей.

Часто, особенно в практике термической обработки используются атмосферы, называемые эндо - и экзотермическими контролируемыми атмосферами (эндо – и экзогаз).

Состав экзогаза: 10%CO; 16% H_2 ; <0,05% CO_2 ; 1,5% CH_4 ; N_2 (ост.);

Состав эндогаза: 20%CO; 40% H_2 ; <1% CH_4 ; N_2 (ост.).

Эндоатмосфера нейтральна и не содержит газов – окислителей, но взрывоопасна, поэтому используется только в герметически закрытых нагревательных устройствах.

При осуществлении жаростойкого легирования легирующие добавки вводят в защищаемый материал на этапе его выплавки, в результате чего происходит более или менее равномерное распределение последних в объеме защищаемого материала.

Применяется также поверхностное легирование (алитирование, термохромирование, силицирование). Поверхностное легирование – термодиффузионное насыщение легирующим элементом поверхности защищаемого металла. Метод позволяет существенно снизить расход легирующих элементов, повышающих жаростойкость металла.

Алитирование – процесс насыщения поверхностного слоя защищаемого материала алюминием. Цель – повышение окалинстойкости (жаростойкости) и сопротивления атмосферной

коррозии. Алитирование стальных изделий (жаропрочные сплавы, идущие на изготовление клапанов автомобильных двигателей, лопаток и сопел газовых турбин) осуществляется в собранном виде, так как образующийся защитный слой хрупок и не допускает механической обработки.

Процесс термохромирования проводят при температуре 1000-1250 °С в смеси Cr-порошка, каолина($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и нашатыря. Образующийся в результате окисления слой оксидов сообщает металлу стойкость в воздушной и газовой среде содержащей соединения ванадия и серы до 1000°С. Термохромированный слой обладает повышенной износостойкостью. Слой поддается механической обработке.

Силицирование – надежный способ предохранения от газовой коррозии тугоплавких металлов (Nb, W, Mo, Ta и др.). Стойкость образующегося покрытия объясняется образованием плотных силицидных покрытий (WSi_2 , MoSi_2), обладающих эффектом самозалечивания.

К неорганическим неметаллическим покрытиям относятся силикатные (эмалевые) покрытия. Они представляют собой наплавленные на поверхность металла стеклянные (на основе кремнезема) пленки. Высокая защитная стойкость обусловлена их диффузионной непроницаемостью по отношению к H_2O , O_2 . Силикатные покрытия используются для защиты выхлопных труб реактивных двигателей. В последнее время получают развитие ситалловые защитные покрытия, а также керамические на основе оксидной (Al_2O_3 , ZnO_2)или бескислородной керамики (SiC , BN , MoSi_2).

4. Газообразные рабочие тела

4.1. Воздух. Состав. Основные свойства

Состав воздуха. Воздух имеет сложный состав. Его основные составные части можно подразделить на две группы: постоянные, переменные. К первым относятся кислород (около 21 % по объему), азот (около 78 %) и так называемые инертные газы (около 1 %). Содержание этих составных частей практически не зависит от того, в каком месте поверхности земного шара взята проба сухого воздуха. Ко второй группе относятся углекислый газ (0,02 — 0,04 %) и водяной пар. Содержание переменных составных частей зависит от местных условий: вблизи металлургических заводов к воздуху часто бывают примешаны заметные количества сернистого газа, в местах, где происходит распад органических остатков, — аммиака и т. д. Помимо различных газов, воздух всегда содержит большее или меньшее количество пыли. Средняя молекулярная масса воздуха равна 29 г/моль. Эта величина определяется исходя из состава воздуха и молекулярных масс компонентов.

При достаточном охлаждении воздух переходит в жидкое состояние. Жидкий воздух можно довольно долго сохранять в сосудах с двойными стенками, из пространства между которыми для уменьшения теплопередачи выкачан воздух. Свободно испаряющийся при обычных условиях жидкий воздух имеет температуру около -190°C . Состав его непостоянен, так как азот легче кислорода и улетучивается. По мере удаления азота цвет жидкого воздуха изменяется, от голубоватого до бледно-синего (цвет жидкого кислорода). При температуре жидкого воздуха свойства многих веществ резко изменяются, например, желтая в обычных условиях сера становится белой.

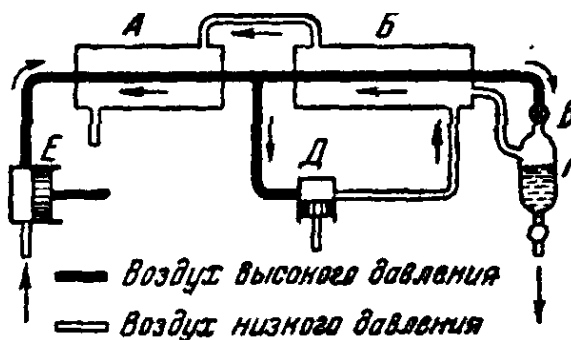


Рис. 4.1. Установка для получения сжатого воздуха

Химические реакции при температуре жидкого воздуха вообще очень сильно замедляются, но благодаря высокой концентрации в нем кислорода смешанные с жидким воздухом горючие вещества горят гораздо энергичнее, чем в обычных условиях.

Принципиальная схема установки для получения жидкого воздуха показана на рис. 4.1. Предварительно освобожденный от пыли, влаги и углекислого газа воздух сжимается компрессором до 200 — 250 бар (при одновременном охлаждении водой), проходит первый теплообменник *А* и затем разделяется на два потока. Большая часть направляется в детандер *Д* — поршневую машину, работающую за счет расширения воздуха. Последний, значительно охладившись в детандере, омывает оба теплообменника и, охладив текущей навстречу сжатый воздух, покидает установку. Другой поток сжатого воздуха, охлажденный еще более во втором теплообменнике *Б*, направляется через вентиль *В* в расширительную камеру *Г* после чего покидает установку вместе с воздухом из детандера. Вскоре наступает момент, когда в расширительной камере достигается температура сжижения воздуха, а затем он уже непрерывно получается в жидком состоянии.

4.2. Основные загрязнители воздуха

Загрязнение воздуха может быть естественным или возникать в результате деятельности человека. Естественное загрязнение обусловлено морскими брызгами, эрозией почвы или извержениями вулканов. Биологическое разложение, в частности жизнедеятельность почвенных бактерий, ведет к образованию больших количеств сероводорода, аммиака, углеводородов, оксидов азота и углерода. Загрязнение атмосферы вследствие деятельности человека возникает либо при сжигании углеродосодержащих веществ — угля и продуктов его переработки, нефти и древесины, либо отходами производства химических веществ и цемента, металлургической и горнодобывающей промышленности, а также при сжигании бытовых отходов. На рис. 4.2 представлены главные источники и основные компоненты загрязнений воздуха [11].

Наиболее важными компонентами с количественной точки зрения являются как газообразные продукты сгорания CO , CO_2 , SO_2 ,

SO₃, так и пылевидные: летучая зола, состоящая в основном из неорганических веществ, и несгоревшего углерода.

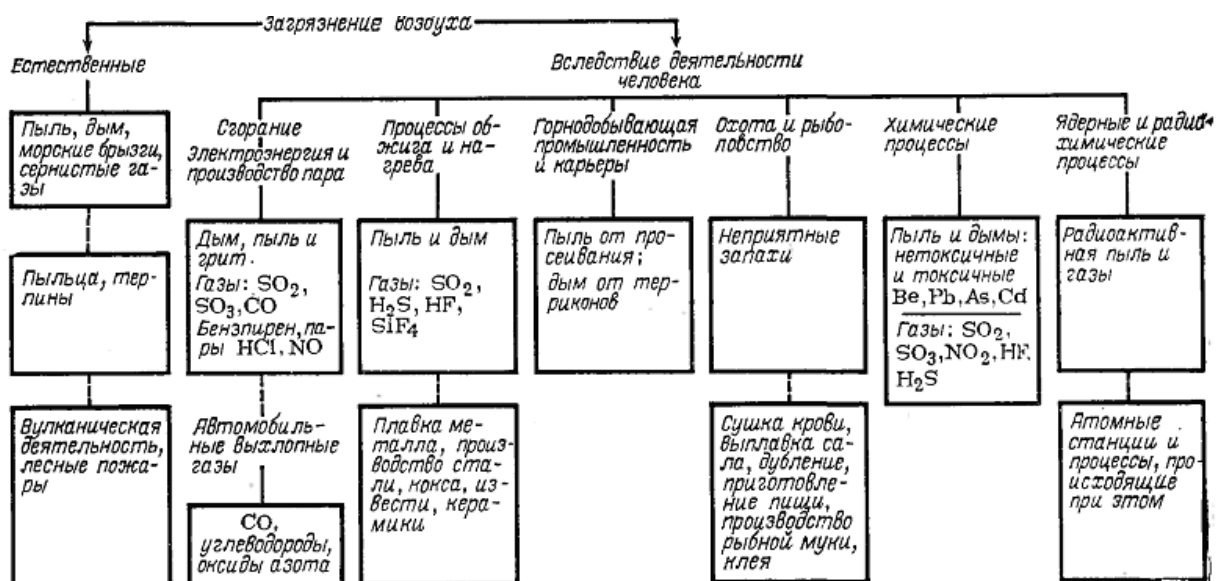


Рис. 4.2. Классификация загрязнений воздуха

Улавливание твердых частиц в настоящее время осуществляется на всех тепловых электростанциях, поддержание же минимальной концентрации оксида углерода (II) в отходящих газах достигается в результате ряда эффективных операций. Поэтому, концентрации, существующие вблизи тепловых электростанций, не представляют опасности. В то же время кумулятивный эффект выхлопных газов автомобилей при возникновении автомобильной пробки в дорожном тоннеле может привести к опасным концентрациям CO, поэтому длинные дорожные тоннели снабжаются датчиками улавливания CO для предотвращения подобного риска. Улавливание CO из отходящих газов, где его концентрация может превышать 0,4 % в зависимости от содержания серы в топливе, остается одной из наиболее сложных проблем защиты воздушного бассейна.

Максимально допустимая концентрация, представляющая собой рекомендуемую предельную максимальную концентрацию при 8-часовой экспозиции, равна 6 частям на 1 млн. частей (ppm) для оксида серы (IV), однако даже при меньшей концентрации возможно поражение сосновых деревьев, клевера и люцерны. Фториды поражают растения уже при концентрации 5 частей на миллиард (7 - 9 сут. экспозиции). Они содержатся в значительных количествах в отходящих газах заводов по производству минеральных удобрений, выплавке

алюминия и других, где фтористые соединения входят в состав сырья или флюсов.

Наряду с газообразными загрязнениями большую проблему при очистке промышленных газов и охране воздушного бассейна представляют собой мелкие частицы твердых веществ и капельки тумана. Дымы, образующиеся при производстве и рафинировании низкоплавких металлов, таких как свинец, мышьяк, бериллий, кадмий и цинк, чрезвычайно ядовиты и их очистку необходимо проводить особенно тщательно. Содержание кислотных туманов, например, образующихся при производстве серной или фосфорной кислоты, очень часто ограничивается законодательством; обычно в таких цехах устанавливают эффективное газоочистное оборудование [11].

Твердые частицы и жидкие капельки имеют различное название: зола, пыль, дым, копоть, туман, аэрозоль.

Зола – крупные частицы размером более 70 мкм.

Пыль – частицы размером менее 70 мкм и более 1 мкм.

Дым – твердые частицы размерами менее 1 мкм.

Туман – жидкие частицы, обычно менее 10 мкм.

4.3. Очистка и кондиционирование

Атмосферная пыль содержит частицы размером от 10^{-7} до 10^{-2} см (из которых наиболее мелкие не оседают даже в неподвижном воздухе). Помимо пылинок, возникающих на самой земной поверхности (частиц почвы, дыма, пыльцы растений и т. д.), некоторое значение имеют пылинки вулканического и даже космического происхождения. Абсолютная запыленность воздуха может быть в отдельных местах очень различной. Его относительная запыленность быстро уменьшается с высотой. Кубический сантиметр комнатного воздуха обычно содержит миллионы пылинок.

Общая запыленность воздуха в мире возрастает. Так, было установлено, что за десятилетие с 1957 по 1967 гг. помутнение атмосферы над Тихим океаном увеличилось на 30 %. Количество пыли, выпадающее в большом городе, огромно. Было подсчитано, что на каждый гектар в Нью-Йорке ежемесячно выпадает до 17 т пыли, а в Токио — даже вдвое больше. Каждый кубический сантиметр воздуха больших городов содержит несколько тысяч микроорганизмов. Освобождение от пыли является первой стадией

получения так называемого кондиционированного воздуха, который, помимо чистоты, характеризуется постоянными температурой и влажностью. Кондиционирование воздуха важно для некоторых отраслей промышленности, а также картинных галерей, музеев и т. д..

Очистка воздуха имеет важнейшее санитарно-гигиеническое, экологическое и экономическое значение. Поступление в помещение воздуха, не подвергнутого очистке или недостаточно очищенного, может привести к негативным последствиям. Эффективная очистка воздуха позволяет решить важную экологическую и экономическую проблему – перейти на замкнутый воздушный цикл, осуществить безотходное производство, что способствует улучшению санитарно-гигиенической и экологической обстановки, дает существенную экономию энергетических ресурсов. Требования к качеству воздушной среды, в том числе к чистоте воздуха, постоянно возрастают. В связи с этим необходимо целенаправленно разрабатывать и внедрять новые методы и более совершенное оборудование для очистки воздуха.

Внедрение методов газоочистки позволит получать дополнительную прибыль, например, при использовании отходящих доменных газов для получения тепла и электрической энергии при условии, что из газов будут удалены пылевидные примеси для наиболее полного сгорания. Из отходящих газов также можно извлекать оксид серы (IV) и восстанавливать его до серы экономически выгодным путем.

Необходимо обеспечить защиту людей от вредных воздействий отходящих газов. Например, отходящие газы, содержащие такие токсичные примеси, как мышьяк или свинец, представляют серьезную опасность для здоровья, другие отходящие газы, содержащие, например, фтористые соединения или оксид серы (IV), хотя и не представляют непосредственной опасности для здоровья людей при малой концентрации, но могут уничтожать растительность, постепенно разрушать окружающие сооружения.

Степень очистки газов в промышленности определяется главным образом экономическими факторами: так, в некоторых случаях газоочистная установка снижает экономичность работы завода в целом или потребует его коренной реконструкции, в то время как другая установка, хотя и не столь эффективная, позволит продолжать производство. Если улавливаемый материал является

основным продуктом процесса, например, твердые частицы в процессе распылительной сушки, выбор оптимального типа коллектора будет зависеть от экономического соотношения между стоимостью теряемого продукта и стоимостью высокоэффективного коллектора.

Все промышленные газы — как отходящие, так и технологические передаются по газоходам или трубопроводам, которые могут снабжаться соответствующими газоочистными устройствами. Естественно, выбор подходящего метода очистки зависит от природы улавливаемого материала.

Абсорбция газов жидкой фазой широко применяется в тех случаях, когда очистке подвергаются большие газовые потоки, содержащие пары HCl , аммиак, CO и CO_2 . Адсорбция газов на твердых сорбентах более применима для поглощения незначительных или следовых количеств газов, например пары воды — силикагелем, CO_2 — известью или пары органических соединений — активированным углем. Под химической очисткой газов от примесей подразумевают сжигание или каталитический процесс, в частности каталитическое окисление органических соединений.

Следовательно, технология удаления газовых загрязнений из газового потока основана на химических реакциях или на процессах адсорбции или абсорбции. В подавляющем большинстве одновременно применяют только один из методов, поэтому для конструкционной разработки газоочистных установок могут применяться типовые приемы химического машиностроения.

Удаление твердых частиц малого диаметра и капель жидкости гораздо сложнее. К основным физическим операциям, используемым для этой цели, относятся гравитационное осаждение, центрифугирование, инерционный или прямой захват, броуновская или вихревая диффузия, осаждение (термическое, электростатическое или магнитное), броуновская или акустическая агломерация и турбулентное разделение.

В большинстве пылеулавливающих устройств обычно несколько упомянутых выше процессов одновременно участвуют в очистке газового потока, хотя чаще всего только один из них является основным при осаждении частиц определенного типа. Так, процесс фильтрации основан на инерционном и прямом захвате и броуновской диффузии. Однако броуновская диффузия играет

доминирующую роль в удалении частиц субмикронных размеров, тогда как инерция и прямой захват являются основными механизмами улавливания частиц микронного размера. В этом процессе важную роль могут играть также электростатические силы, поскольку заряженные частицы могут индуцировать заряд на незаряженной фильтрующей среде.

По ГОСТ 12.1.005-88 установлены предельно допустимые концентрации вредных веществ (мг/м^3) в воздухе рабочей зоны производственных помещений. Для соблюдения требований ГОСТ необходимо проводить очистку от пылегазовых выбросов. Очистка воздуха от пыли может быть грубой, средней и тонкой. При грубой очистке воздуха задерживается крупная пыль (размером частиц > 50 мкм). Такую очистку можно использовать, например, как предварительную для сильно запыленного воздуха при многоступенчатой очистке. При средней очистке задерживается пыль с размером частиц до 50 мкм, а при тонкой пыль с размером частиц менее 10 мкм.

Для этого применяют различное пылеулавливающее оборудование. В зависимости от природы сил, действующих на взвешенную в воздухе частицу для отделения ее от газового потока, используемые пылеулавливающие аппараты могут быть:

- а) механические (мокрые и сухие), в которых взвешенные частицы отделяются от воздуха путем промывки его жидкостью, захватывающей взвешенные частицы, или при помощи внешней механической силы;
- б) пористые (фильтры), задерживающие при пропускании через них запыленного воздуха взвешенные в нем частицы;
- в) электрические, в которых частицы отделяются от воздуха под действием электрических сил (электрофильтры);
- г) акустические;
- д) комбинированные, в которых используются различные методы очистки.

Наибольшее применение для очистки воздуха от сухой неволокнистой и неслипающейся пыли с размером частиц более 10 мкм получили циклоны. Их устройство простое и эксплуатация несложная, они имеют сравнительно небольшое гидравлическое сопротивление (750-1000 Па), высокие экономические показатели.

В последнее время появились работы, связанные с конструктивным совершенствованием пылеуловителей с целью повышения эффективности их работы.

Все промышленные предприятия должны иметь газоочистное оборудование. Применяют различные виды газоочисток: скрубберы, циклоны, рукавные фильтры и аэродинамические фильтры. В основном используют три вида газоочисток [11]:

1. Циклон;
2. Аэродинамический фильтр;
3. Рукавный фильтр.

Циклоны обеспечивают дешевый и достаточно эффективный метод удаления крупных частиц из потока газа. Одного циклона обычно недостаточно, чтобы удовлетворить строгие нормативы по выбросам, но они используются, как предварительная газоочистка перед более дорогим газоочистным оборудованием, а также для возврата сухого продукта. Общее использование циклонов - сбор мелочи от мельниц, пыль от механической обработки дерева на деревообрабатывающих предприятиях и в других промышленных цехах. Циклон уменьшает количество пыли, осаждаемая крупные абразивные частички и, таким образом, увеличивает срок службы тканевого фильтра, который обычно используют, как заключительную газоочистку. Мультициклоны используют на топливных паровых котлах, где они захватывают большие объемы продуктов горения и служат фактически как предварительная газоочистка. Взвешенные частицы входят в циклон в потоке газа, который вращается по форме циклона. Инерция частиц сопротивляется изменению направления газа и они движутся радиально. Схема работы циклона показана на рис. 4.3. Впускное отверстие газа находится обычно в вершине циклона, и газ входит непосредственно в циклон, внешняя стена устройства и цилиндрическая труба, проходящая от вершины циклона вниз, называется завихритель. Газ движется по спирали в цилиндрической части циклона, и частицы движутся под влиянием центробежной силы, пока не ударятся о стенки циклона. Далее частицы прижимаются слоем воздуха к стенке циклона и переносятся под действием силы тяжести в нижнюю часть циклона, откуда попадают в пылевой мешок. Чистый газ поднимается вверх и выходит через патрубок.

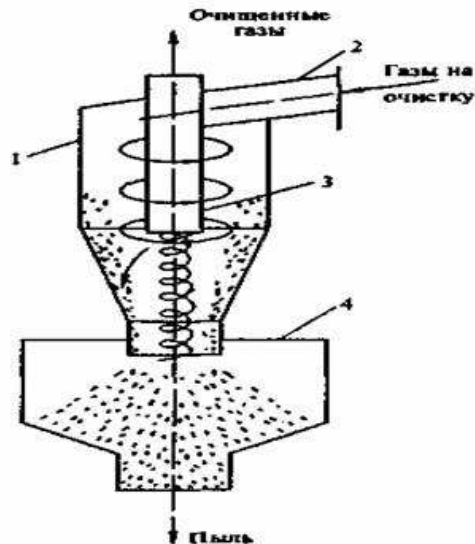


Рис. 4.3. Схема работы циклона:

1 — корпус; 2 — патрубок; 3 — труба; 4 — бункер.

Аппараты мокрой очистки газов, или скрубберы отличаются высокой эффективностью очистки от частиц мелкодисперсной пыли и возможностью очистки от пыли горячих и взрывоопасных газов. Схема скруббера показана на рис. 4.4. Принцип действия основан на осаждении частиц пыли на поверхности капель или пленки жидкости, в качестве которой используется либо вода, либо химический раствор. Их достоинством является комплексная очистка газов.

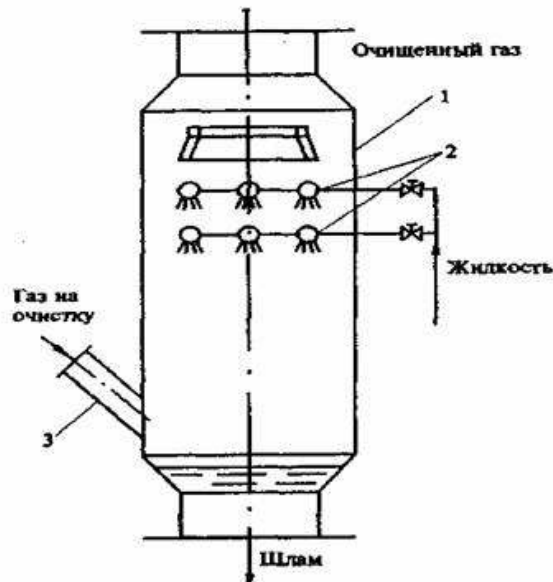


Рис. 4.4. Полый форсуночный скруббер:

1 — корпус; 2 — форсуночные пояса; 3 — патрубок.

Простыми по конструкции являются полые или форсуночные скрубберы, в которых запыленный газовый поток по патрубку

направляется на зеркало жидкости, на котором осаждаются наиболее крупные частицы пыли. Затем запыленный газ, равномерно распределенный по сечению корпуса, поднимается навстречу потоку капель жидкости, подаваемой в скруббер через форсуночные пояса, которые образуют несколько завес из распыленной на капли орошающей жидкости. Аппараты этого типа работают по принципу противотока.

Очищаемый газ движется навстречу распыляемой жидкости. Эффективность очистки, достигаемая в форсуночных скрубберах, невысока и составляет 60–70 % для частиц с размером более 10 мкм. Одновременно с очисткой газ, проходящий через полый форсуночный скруббер, охлаждается и увлажняется до состояния насыщения.

Наряду с полыми скрубберами широко используются насадочные скрубберы, представляющие собой колонны, заполненные специальными насадками в виде колец или шариков, изготовленных из пластмассовых или керамических элементов или крупный шлак и щебень. Насадка может распределяться в виде отдельных регулярных слоев или беспорядочно. Насадочные скрубберы используются в основном для предварительного охлаждения газа, улавливания тумана или хорошо растворимой пыли, например, сульфата натрия, присутствующего в дымовых газах содорегенерационных котлоагрегатов.

Для мокрой очистки нетоксичных или невзрывоопасных газов от пыли применяют центробежные скрубберы (рис. 4.5), в которых частицы пыли отбрасываются на пленку жидкости центробежными силами, возникающими при вращении газового потока в аппарате за счет тангенциального расположения входного патрубка в корпусе.

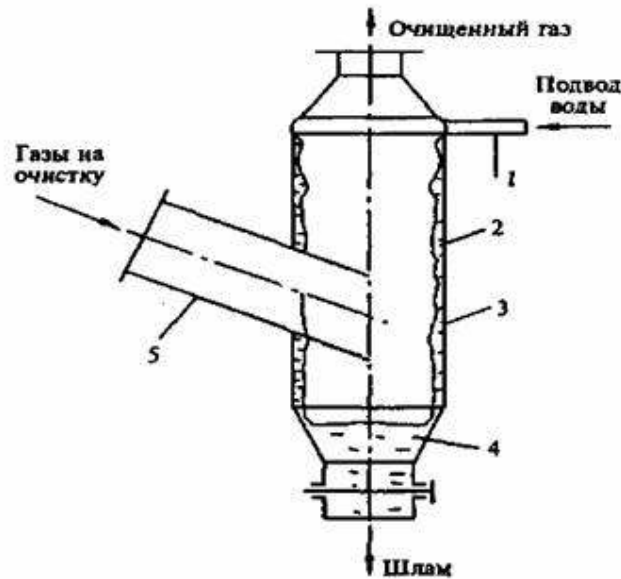


Рис. 4.5. Центробежный скруббер:

- 1 — распределительное устройство; 2 — пленка жидкости;
3 — корпус; 4 — бункер; 5 — входной патрубок.

Наиболее распространенными аппаратами мокрой очистки газов являются скрубберы Вентури, которые состоят из орошающей форсунки, трубы Вентури и каплеуловителя.

Изначально тканевые фильтры можно разделить на виды по их методам самоочистки. Накопленная в фильтре пыль может отделяться следующими методами. Отклонение от ткани (спекшаяся пыль, дробится и отделяется от структуры ткани). Ускорение пыли (пыль под действием силы отделяется от ткани). Поток газа продувается в обратном направлении, пыль отделяется от структуры ткани и последовательно движется к собирающему бункеру. Возникло четыре метода, каждый из которых включает некоторую комбинацию вышеперечисленных эффектов для отделения пыли от ткани [11].

1) Встряхивание фильтра. Верхняя часть рукава колеблется, предпочтительно горизонтально, и приводит к отклонениям рукава. Под действием сил ускорения пыль высыпается в бункер. Нулевой или обратный поток обычно комбинируется с колебанием.

2) Обратная продувка фильтра. Для удаления пыли используется комбинация отклонения рукава и обратного потока. Этот процесс приводит к очень низким давлениям в структуре ткани. Этот метод был разработан для таких легкоповреждающихся структур, как стекловолокно.

3) Импульсное встряхивание фильтра. В течение очистки, импульс воздуха, имеющего высокое давление, направляется в рукав (обратное направление потока), надувая рукав и вызывая высокоинерционные силы, которые отделяют пыль от рукава.

4) Звуковая очистка. Если используется звуковая очистка, то обычно применяется другой метод очистки. Звуковая энергия обычно вводится в рукавный фильтр пневматическими рожками. Процесс еще не полностью изучен и звуковые воздушные ударные волны очевидно производят ускорения, которые стремятся отделить пыль от структуры ткани.

По типу используемого материала различают следующие фильтры:

- с зернистым слоем (неподвижные свободно насыпанные зернистые материалы, псевдоожиженные слои);
- с гибкими пористыми перегородками (ткани, войлоки, волокнистые маты, губчатая резина, пенополиуретан и др.);
- с полужесткими пористыми перегородками (вязаные и тканые сетки, прессованные спирали и стружка);
- с жесткими пористыми перегородками (пористая керамика, пористые металлы и др.).

Тканевые фильтры, сделанные из натуральных материалов, например, хлопок или шерсть, все еще используется как фильтровальная ткань. Однако появление синтетических волокон расширило выбор материалов для тканевых фильтров. Синтетические волокна широко применяются для изготовления структуры фильтровальной ткани из-за их низкой стоимости, лучшей сопротивляемости температуре и химическим веществам. Синтетические материалы изготавливают из угольной кислоты, акриловых волокон, полиамидов, полиэстеров, полиолефина, и поливинилхлоридов. Для использования при высоких температурах применяется тефлон, ритон и углеродистые волокна. Однако наилучший эффект при сопротивлении высоким температурам был достигнут при использовании стекловолокна. Стекловолокно обладает хорошим сопротивлением кислотам, стойкостью к высоким температурам, имеет высокий предел прочности. Данный материал решает многие проблемы, связанные с рукавными фильтрами. Главное условие, которое должно быть выполнено при выборе ткани – температура среды, в которой будет работать фильтр.

В электрофильтрах [11] заряженные частицы двигаются в электрическом поле в сторону осадительных электродов и оседают на них. Осевшая пыль удаляется из электрофильтров встряхиванием электродов в сухих электрофильтрах или промывкой в мокрых. В однозонных электрофильтрах ионизация и осаждение частиц осуществляется в одной зоне. Для тонкой очистки газов более эффективными являются двухзонные электрофильтры, в которых ионизация частиц происходит в специальном ионизаторе. Электрофильтры могут состоять из одной или нескольких секций, в каждой из которых создается свое электрическое поле. Аппараты с последовательным расположением таких секций называются многопольными, а с параллельными — многосекционными или многокамерными.

Условием эффективной работы электрофильтров является герметичность камер, исключая подсос воздуха, приводящий к вторичному уносу загрязнений. Достоинство электрофильтров — высокая эффективность очистки при соблюдении оптимальных режимов работы, сравнительно низкие затраты энергии, а недостаток — большая металлоемкость и крупные габариты.

4.4. Получение кислорода и водорода

Получение водорода

1) Получение водорода взаимодействием металлов с кислотами.

Для получения водорода обычно используют гранулированный цинк и 20–30-процентный раствор серной кислоты, к которому для ускорения реакции добавляют 2–3 кристаллика медного купороса. Наиболее удобно реакцию проводить в аппарате Киппа. Чистота водорода определяется чистотой исходных продуктов. Водород может содержать следы сероводорода, азота, оксида серы (IV) и др. Эти примеси в большинстве случаев не мешают его применению в препаративных целях. Для получения особо чистых веществ водород подвергают дополнительной очистке. Помимо цинка можно использовать железо (в виде стружки) и некоторые другие металлы. Замена серной кислоты на хлороводородную нежелательна, так как водород увлекает хлороводород [12].

2) Получение водорода действием щелочи на алюминий.

Водород, получаемый данным методом, обладает высокой чистотой. Листовой алюминий или проволоку нарезают небольшими

кусочками и помещают в аппарат Киппа, в который заливают 10–15-процентный раствор щелочи. Можно воспользоваться амальгамированным алюминием, который легко вступает в реакцию не только со щелочью, но и непосредственно с водой. Реакцию удобнее проводить в колбе Вюрца, приливая к алюминию по каплям воду из капельной воронки. Если же реакцию проводить в аппарате Киппа, то алюминий постепенно расходуется, так как амальгамированный алюминий вступает в реакцию с парами воды.

3) Получение водорода электролизом.

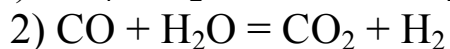
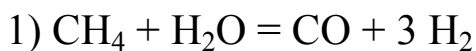
Электролитическим методом получают водород высокой чистоты, в котором обычно содержатся только пары воды и следы кислорода, увлекаемые водородом из электролита. Электролизером может служить любая стеклянная емкость, в которую наливают 35–40-процентный раствор гидроксида натрия. Electrodes делают в форме пластин из никелевой жести или мягкой стали. Можно применять электроды, сделанные из проволоки. Место контакта электрода (оно не должно соприкасаться с электролитом) с медным проводом, подводящим ток, плотно обматывают стальной или нихромовой проволокой. Для такого электролизера применяют ток до 6–7 А, напряжением 5–10 В. При включении электролизера на короткое время (3–4 ч) можно применять ток силой до 10 А, однако при этом электролит быстро разогревается. Кислород выделяется на аноде и выходит через отводную трубку, пропущенную через пробку, закрывающую электролизер. Водород выделяется на катоде и выходит через стеклянную трубку.

Во всех случаях работа с электролизером требует особого внимания. Ни в коем случае нельзя менять полюсы электролизера, так как это может привести к взрыву вследствие образования гремучей смеси. Электролизер подключают к прибору, потребляющему водород, только после полного вытеснения воздуха из катодного пространства и из очистительной системы.

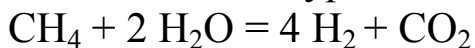
4) Другие промышленные способы.

Водяной пар пропускают над раскаленным добела коксом (углем, нагреваемым без доступа воздуха). В результате получается смесь оксида углерода с водородом, которую называют "водяным газом". Водород может получаться и при сильном нагревании метана. Поэтому в промышленности основное количество водорода получают именно из

метана, добавляя к нему при высокой температуре перегретый водяной пар:



В сумме этот процесс можно записать уравнением:



Смесь газов охлаждают и промывают водой под давлением. При этом CO_2 растворяется, а малорастворимый в воде водород идет на промышленные нужды.

Метод очистки водорода определяется характером имеющихся в нем загрязнений, а также зависит от дальнейшего использования водорода. Водород, полученный действием кислот на цинк, пропускают через 2–3 промывалки с концентрированным щелочным раствором перманганата калия или с раствором дихромата калия в серной кислоте (на 1 л воды нужно брать около 100 г соли и 50 г концентрированной серной кислоты). Удобнее и эффективнее для очистки (из-за большой поверхности) применять колонки, наполненные битым стеклом или стеклянными бусами, смоченными соответствующим раствором. После очистки водород сушат. Электролитический водород и водород, полученный действием щелочи на алюминий, нуждается только в осушке.

Получение кислорода

Большое количество кислорода используется в промышленности, в медицине, в других областях человеческой деятельности. Промышленные количества кислорода получают из жидкого воздуха. Сначала воздух сжимают мощными компрессорами – при этом он, как любой сжимаемый газ, сильно нагревается.

Сжатый воздух в больших баллонах-емкостях охлаждается. Затем его подвергают быстрому расширению через узкие каналы, снабженные турбинками для дополнительного отбора энергии у молекул газа. Эти устройства называются турбодетандерами. При расширении любого газа всегда происходит его охлаждение. Если газ был сжат очень сильно, то его расширение может привести к такому сильному охлаждению, что часть воздуха сжижается. Жидкий воздух собирают в специальные сосуды, называемые сосудами Дьюара.

Жидкий кислород кипит при более "высокой" температуре (-183°C), чем жидкий азот (-196°C). Поэтому при "нагревании"

жидкого воздуха, когда температура этой очень холодной жидкости медленно повышается от -200°C до -180°C , прежде всего при -196°C перегоняется азот (который опять сжижают) и только следом перегоняется кислород. Если такую перегонку жидких азота и кислорода произвести неоднократно, то можно получить весьма чистый кислород. Обычно его хранят в сжатом виде в стальных баллонах, окрашенных в голубой цвет. Характерная голубая окраска баллонов используется для того, чтобы нельзя было спутать кислород с каким-нибудь другим сжатым газом.

4.5. Углеродсодержащие газы

Виды газообразного топлива

Газообразное топливо с каждым годом находит все более широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. В сельскохозяйственном производстве газообразное топливо широко используется для технологических (при отоплении теплиц, парников, сушилок, животноводческих и птицеводческих комплексов) и бытовых целей. В последнее время его все больше стали применять для двигателей внутреннего сгорания.

По сравнению с другими видами газообразное топливо обладает следующими преимуществами:

- полностью сгорает при минимально необходимом количестве воздуха, что обеспечивает высокие тепловой КПД и температуру горения;
- при сгорании не образует нежелательных продуктов сухой перегонки и сернистых соединений, копоти и дыма;
- сравнительно легко подводится по газопроводам к удаленным объектам потребления и может храниться централизованно;
- легко зажигается при любой температуре окружающего воздуха;
- требует сравнительно небольших затрат при добыче, а значит, является по сравнению с другими более дешевым видом топлива;
- может быть использовано в сжатом или сжиженном виде для двигателей внутреннего сгорания.

Вместе с тем газообразное топливо имеет также определенные отрицательные свойства, к которым относятся: отравляющее действие, образование взрывчатых смесей при смешении с воздухом, диффузия через неплотности соединений и др. Поэтому при работе с

газообразным топливом требуется тщательное соблюдение соответствующих правил техники безопасности.

Применение газообразных видов топлива обуславливается их составом и свойствами углеводородной части. Наиболее широко применяются природный или попутный газ нефтяных или газовых месторождений, а также заводские газы нефтеперерабатывающих и других заводов. Основными составляющими компонентами этих газов являются углеводороды с числом углеродных атомов в молекуле от одного до четырех (метан, этан, пропан, бутан и их производные).

Природные газы из газовых месторождений практически полностью состоят из метана (82 ... 98 %), с небольшой примесью этана

(до 6 %), пропана (до 1,5 %) и бутана (до 1 %). В попутных нефтяных газах содержание метана колеблется в более широких пределах (40 ... 85%), но в них, кроме того, содержится этан и пропан (до 20 % каждый). Заводские газы содержат как парафиновые, так и олефиновые углеводороды, которые чаще всего используются как сырье для синтеза пластических масс и других веществ.

В горючих газах, кроме углеводородов, могут содержаться и другие компоненты, такие, как водород, оксиды углерода, азот, кислород, сероводород, пары воды и др., которые имеют невысокую теплоту сгорания, а некоторые из них (диоксид углерода, азот) снижают теплотворную способность топлива. Поэтому в зависимости от назначения газ специально очищают от нежелательных соединений.

Газообразное топливо по теплоте сгорания условно делят на три группы:

1) высококалорийное – с теплотой сгорания более 20 000 кДж/м³ (природные газы из газовых скважин и нефтяные, получаемые из скважин попутно с нефтью и при переработке ее);

2) среднекалорийное – с теплотой сгорания 10000–20000 кДж/м³ (коксовый, светильный газы и др.);

3) низкокалорийное – с теплотой сгорания до 10000 кДж/м³ (доменный, генераторный газы и др.).

Искусственные горючие газы – смесь газообразных продуктов переработки (газификации) топлив в специальных аппаратах. Состоят главным образом из окиси углерода, водорода, метана и др. газообразных углеводородов, а также из негорючих газов (диоксида

углерода и азота). Получаются при выплавке металлов (доменный газ), коксовании угля (коксовый газ), нефтепереработке, газификации твердых топлив (генераторный газ). Состав газов приведен в табл. 4.1.

В зависимости от физических свойств газы могут быть разделены на сжатые и сжиженные. Некоторые газы, обладающие низкой критической температурой, не переходят в жидкое состояние при обычной температуре даже под действием высокого давления. Так, метан до температуры $-82\text{ }^{\circ}\text{C}$ находится в газообразном состоянии. При температуре ниже $-82\text{ }^{\circ}\text{C}$ метан под воздействием небольшого избыточного давления превращается в жидкость, а при охлаждении до $-161\text{ }^{\circ}\text{C}$ метан сжижается уже в условиях атмосферного давления. Газы, которые имеют критическую температуру ниже обычных температур их применения, используют в основном в сжатом виде (при давлении до 20 МПа), поэтому их называют сжатыми газами. Сжиженные газы – это газы, критическая температура которых выше обычных температур их применения. Такие газы используют в сжиженном виде при повышенном давлении (до 1,5 ... 2 МПа).

Таблица 4.1

Состав светильного, доменного, нефтяного и коксового газов, объемные %

Компоненты	Светильный газ	Доменный газ	Газ из нефти	Коксовый газ
CO	4-12	2,4-7,8	45-10	7,0
H ₂	54-36	0,2-1,9	12-35	51,0
CH ₄	29-44,7	-	35-55	27,0
Тяжелые углеводороды	10-3	9-16	3-1	3,0
CO ₂	2,5-0	50,7-57,4	0,5	2,5
N ₂	0-4	-	1,0	9,0
O ₂	0,5-0,3	-	-	0,5

Применение сжатых и сжиженных газов

Выпускают следующие виды сжатых газов: природный, коксовый механизированный и коксовый обогащенный.

Основным горючим компонентом этих газов является метан. Так же как и для жидкого топлива, наличие в газообразном топливе сероводорода нежелательно из-за его коррозионного воздействия на газовую аппаратуру и детали двигателя. Октановое число газов позволяет форсировать автомобильные двигатели по степени сжатия (до 10 – 12).

Основным горючим компонентом этих газов является метан. Так же как и для жидкого топлива, наличие в газообразном топливе сероводорода нежелательно из-за его коррозионного воздействия на газовую аппаратуру и детали двигателя. Октановое число газов позволяет форсировать автомобильные двигатели по степени сжатия (до 10 – 12).

В газе для автомобилей крайне нежелательно присутствие циана CN . Соединяясь с водой, он образует синильную кислоту, под действием которой в стенках баллонов образуются мельчайшие трещины. Наличие в газе смолистых веществ и механических примесей приводит к образованию отложений и загрязнений на приборах газовой аппаратуры и на деталях двигателей.

Наиболее часто на автомобилях устанавливают цилиндрические баллоны, рассчитанные на рабочее давление 20 МПа. В одном баллоне (вместимостью по воде 50 л) находится 10 м^3 газа при температуре 20°C и давлении 101,08 кПа. Масса заполненного баллона составляет около 65 кг, т.е. на 1 м^3 газа приходится приблизительно 6,5 кг. Установка на автомобиль газовых баллонов вызывает снижение полезной грузоподъемности на 12 ... 20 %, дальность пробега примерно на 200 км. Мощность также несколько снижается. Мощность двигателей снижается из-за меньшей теплоты сгорания газозооушной смеси по сравнению с бензоозоушной и меньшего коэффициента наполнения цилиндров. Эксплуатационные качества автомобилей, работающих на бензине и газе, выравнивают за счет повышения на 23 – 25 % степени сжатия в двигателях, работающих на газе.

Для газобаллонных автомобилей и бытовых целей используют пропанбутоновые фракции нефтяных и не нефтяных газов. Теплота сгорания этих фракций составляет около $46\,055 \text{ кДж/м}^3$, октановое число у сжиженных газов выше, чем у бензинов, и находится в пределах 90 ... 120 ед. При работе двигателей на газообразном топливе улучшаются условия работы моторного масла, которое

значительно меньше загрязняется различными примесями. Так, концентрация загрязняющих примесей в масле двигателя автомобиля ЗИЛ-158, работавшего на газообразном топливе, после 5000 км пробега составляла 0,07 %, а после 10 000 км – 0,11 %; в моторном масле двигателя автомобиля ЗИЛ-158, работавшем на бензине, концентрация загрязнений после 5000 км составляла 0,4 % [13]. По ГОСТ выпускаются сжиженные газы трех марок: СПБТЗ – зимняя техническая пропанобутановая смесь для коммунально-бытового потребления; СПБТЛ – летняя техническая пропанобутановая смесь для коммунально-бытового потребления; БТ – технический бутан для коммунально-бытового потребления. Пропан и пропилен являются основными компонентами сжиженного газа, которые обеспечивают оптимальное давления насыщенных паров в газовом баллоне. Бутановая составляющая, которая включает в себя нормальный бутан, изобутан, бутилен, изобутилен и другие изомеры, является наиболее калорийной составляющей сжиженных газов и легкосжимаемым компонентом. Наиболее целесообразно применять газ с большим содержанием бутановых фракций в летнее время, особенно в районах с жарким климатом.

Получение биогаза из органических отходов

Процессы разложения органических отходов с получением горючего газа и его использованием в быту известны давно: в Китае их история насчитывает 5 тыс. лет, в Индии - 2 тыс. лет. Природа биологического процесса разложения органических веществ с образованием метана за прошедшие тысячелетия не изменилась. Но современные наука и техника создали оборудование и системы, позволяющие сделать эти «древние» технологии рентабельными и применяемыми не только в странах с теплым климатом, но и в странах с суровым континентальным климатом, например в России.

Биогаз плохо растворим в воде, состоит из метана (55-85%) и углекислого газа (15-45%), могут быть следы сероводорода. Его теплота сгорания составляет от 21 до 27,2 МДж/м³. При переработке 1 т свежих отходов крупного рогатого скота и свиней (при влажности 85%) можно получить от 45 до 60 м³ биогаза, 1 т куриного помета (при влажности 75%) - до 100 м³ биогаза. По теплоте сгорания 1 м³ биогаза эквивалентен: 0,8 м³ природного газа, 0,7 кг мазута, 0,6 кг

бензина, 1,5 кг дров (в абсолютно сухом состоянии), 3 кг навозных брикетов. Биогаз, как и природный газ, относится к наиболее чистым видам топлива [14]. Получение биогаза из органических отходов имеет следующие особенности:

1. Осуществляется санитарная обработка сточных вод (особенно животноводческих и коммунально-бытовых), содержание органических веществ снижается до 10 раз;
2. Анаэробная переработка отходов животноводства, растениеводства и активного ила приводит к минерализации основных компонентов удобрений (азота и фосфора) и их сохранению (в отличие от традиционных способов приготовления органических удобрений методами компостирования, при которых теряется до 30-40% азота);
3. При метановом брожении высокий (80-90%) КПД превращения энергии органических веществ в биогаз;
4. Биогаз с высокой эффективностью может быть использован для получения тепловой и электрической энергии, а также в двигателях внутреннего сгорания;
5. Биогазовые установки могут быть размещены в любом регионе страны и не требуют строительства дорогостоящих газопроводов.

Биогазовые технологии позволяют наиболее рационально и эффективно конвертировать энергию химических связей органических отходов в энергию газообразного топлива и высокоэффективных органических удобрений, применение которых, в свою очередь, позволит существенно снизить производство минеральных удобрений, на получение которых расходуется до 30% электроэнергии, потребляемой сельским хозяйством.

Биогазовая установка – устройство, осуществляющее переработку органических отходов в биогаз и органические удобрения. Биогазовая станция – более широкое понятие, оно включает комплекс инженерных сооружений, состоящий из устройств для подготовки сырья, производства биогаза и удобрений, очистки и хранения биогаза, производства электроэнергии и тепла.

В биореакторе поддерживается постоянная температура, необходимая для активной деятельности бактерий (от 31 до 70 °С). Работа всей установки регулируется автоматикой. Число занятых на биогазовых станциях среднего масштаба не превышает 10-15 человек.

Мощность биогазовых станций варьируется в пределах от 1 кВт (бытовые установки) до нескольких десятков МВт. По расчетам наших специалистов в российских условиях наиболее рентабельными являются установки средней и большой мощности.

Наиболее эффективной работы биогазовой станции можно добиться при соблюдении нескольких условий:

1. Сооружении полуавтоматической линии загрузки сырья.
2. Комплексном использовании продукции биогазовой станции.
3. Использовании установки когенерации, позволяющей достигать КПД в 85%.

Сырьем для получения биогаза может служить широкий спектр органических отходов – твердые и жидкие отходы агропромышленного комплекса, сточные воды, твердые бытовые отходы, отходы лесопромышленного комплекса. Качество отходов характеризуется влажностью, выходом биогаза на единицу сухого вещества и содержанием метана в биогазе.

5. Основные виды топлива и их переработка

5.1. Классификация и свойства топлива

Не каждое вещество? способное гореть? может быть использовано в качестве топлива. Топливо представляет собой вещество, умышленно сжигаемое для получения теплоты и должно отвечать следующим требованиям:

1. При сгорании выделять как можно больше теплоты;
2. Сравнительно легко загораться и давать высокую температуру;
3. Быть достаточно распространенным в природе и дешевым при использовании;
4. Сохранять свои свойства при хранении и транспортировке.

Этим требованиям наиболее полно отвечают вещества органического происхождения: такие как нефть, ископаемый уголь, горючие сланцы, торф. По агрегатному состоянию все виды топлива могут быть разделены на газообразные, жидкие и твердые, а по происхождению на естественные и искусственные (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Классификация твердого топлива

Агрегатное состояние	Топливо естественное	Топливо искусственное
Твердое	Ископаемые угли, горючие сланцы, торф, дрова	Каменноугольный кокс, брикетированное и пылевидное топливо, древесный уголь
Жидкое	Нефть	Бензин, керосин, дизельное топливо, смазочное масло, спирт, различные смолы
Газообразное	Природный и нефтепромысловый газы	Газы (генераторный, водяной, светильный, коксовый, нефтеперерабатывающих заводов)

Топливо состоит из горючей части и негорючей. Горючая часть представляет собой совокупность органических соединений, в которую входят углеводород, водород, кислород, азот и сера.

Негорючая часть (балласт) состоит из минеральных примесей, золы и влаги. Минеральные примеси разделяют на внешние и внутренние. Первые попадают в топливо из окружающей среды при его добыче, транспортировке и хранении, а вторые – входят в его химический состав.

5.2. Твердые виды топлива

Твердые топлива представляют собой сложные соединения горючих элементов, молекулярное строение которых еще недостаточно изучено, и включают в себя минеральные примеси и влагу. Элементарный химический анализ этих топлив не раскрывает химической природы входящих в них соединений и поэтому не может дать достаточно полного представления об их свойствах, но позволяет рассчитать тепловой и материальный баланс горения топлива. Соответственно степени углефикации содержание углерода в органической массе топлив увеличивается, а кислорода и азота уменьшается, что способствует повышению энергетической ценности топлива.

К твёрдому топливу относятся горючие вещества, основной составной частью которых является углерод, например каменный уголь, бурый уголь, горючие сланцы, торф, древесина. Свойства указанных видов топлива определяются его химическим составом. С увеличением выхода летучих и содержания в них более реакционно-способных газов воспламенение топлива становится легче, а кокс благодаря большей пористости получается более реакционно-способным. Для оценки качества топлива определяют его теплотворную способность, то есть наибольшее количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании 1 кг топлива (наибольшая теплотворная способность у каменного угля).

Водород является вторым по значению элементом горючей массы топлива, его содержание в горючей массе твердых топлив колеблется от 2 до 10%. Много водорода содержится в горючих сланцах, меньше всего в антраците. Кислород и азот в топливе являются органическим балластом, так как их наличие уменьшает содержание горючих элементов в топливе. Кроме того, кислород, находясь в соединении с водородом или углеродом топлива, переводит некоторую часть горючих в окислившееся состояние и

уменьшает его теплоту сгорания. Содержание кислорода велико в древесине и торфе. Азот при сжигании топлива в атмосфере воздуха не окисляется и переходит в продукты сгорания в свободном виде. Сера может содержаться в топливе в трех видах: органическая, колчеданная и сульфатная.

Органическая сера входит в состав сложных высокомолекулярных органических соединений топлива. Колчеданная сера представляет собой ее соединения с металлами, чаще с железом (FeS_2 — железный колчедан), и входит в минеральную часть топлива. Органическая и колчеданная сера при горении топлива окисляется с выделением тепла. Сульфатная сера входит в минеральную часть топлива в виде сульфатов CaSO_4 и FeSO_4 и поэтому в процессе горения дальнейшему окислению не подвергается. Сульфатные соединения серы при горении переходят в золу. В горючую массу топлива входят органическая и колчеданная сера, которые при сгорании топлива переходят в газообразные соединения SO_2 , и в небольшом количестве в SO_3 .

Содержание серы в твердых топливах обычно невелико. Образующиеся при горении топлива сернистый газ, и особенно сопутствующий ему в небольшом количестве серный газ SO_3 , вызывают коррозию металлических частей парогенераторов и отравляют окружающую местность. Вследствие низкой теплоты сгорания присутствие серы уменьшает теплоту сгорания топлива. Поэтому сера является вредной и нежелательной примесью топлива. В табл. 5.2 приведен элементарный химический состав горючей массы различных видов топлива.

Таблица 5.2

Состав твердых топлив

Топливо	Состав, %				
	Углерод	Влажность	Кислород	Азот	Сера
Торф	58	6	33	2,5	0,5
Бурый уголь	64—77	4—6	15—25	1	0,5-7,5
Каменный уголь: длиннопламенный тощий	75—80	5—6	10—16	1,5	0,5—7
	88—90	4—4,5	3—4	1,5	1—3
Антрацит	90—93	2—4	2—4	1	0,5—2

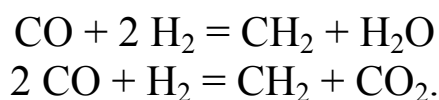
	Состав, %				
Горючие сланцы	60—75	7—9	10—17	1	5—15

В основном твёрдое топливо применяют для получения теплоты и других видов энергии, которые затрачиваются на получение механической работы.

Кроме того, существуют большие запасы угля, которые могут быть использованы в качестве источника топлива по мере истощения запасов нефти. Из твёрдого топлива при его соответствующей обработке можно получить более 300 различных химических соединений. Большое значение имеет переработка бурого угля в ценные виды жидкого топлива — бензин и керосин. Сочетание газификации биомассы и синтеза Фишера – Тропша — это способ производства возобновляемого или «зелёного» автомобильного топлива. Синтетическое топливо, произведённое из угля, конкурентоспособно при цене на нефть выше 40 долл. за баррель. Капитальные вложения, которые при этом надо произвести, составляют от 7 до 9 млрд долл. за 80 тыс. баррелей мощностей по производству синтетического топлива из угля. Для сравнения, аналогичные мощности по переработке нефти стоят около 2 млрд долл.

Получаемые в результате газификации угля водород и монооксид углерода можно использовать для получения других видов топлива. Для этого используют процесс Фишера – Тропша. Это химическая реакция, происходящая в присутствии катализатора, в которой монооксид углерода (CO) и водород (H₂) преобразуются в различные жидкие углеводороды. Обычно используются катализаторы, содержащие железо и кобальт. Принципиальное значение этого процесса состоит в производстве синтетических углеводородов для использования в качестве синтетического смазочного масла или синтетического топлива.

Процесс Фишера – Тропша описывается следующим химическим уравнением



Смесь монооксида углерода и водорода называется синтез-газ. Получаемые углеводороды очищают для получения целевого продукта — синтетической нефти.

Углекислый газ и монооксид углерода образуются при частичном окислении угля и древесного топлива. Польза от этого процесса преимущественно в его роли в производстве жидких углеводородов или водорода из твёрдого сырья, такого как уголь или твёрдые углеродсодержащие отходы различных видов. Неокислительный пиролиз твёрдого сырья производит сингаз, который может быть напрямую использован в качестве топлива, без преобразования по процессу Фишера – Тропша. Если требуется жидкое, похожее на нефтяное топливо, смазка или парафин, может быть применён процесс Фишера – Тропша. Наконец, если требуется увеличить производство водорода, водяной пар сдвигает равновесие реакции, в результате чего образуются только углекислый газ и водород.

По способу получения различают природные и искусственные топлива. К природным относятся натуральные топлива: уголь, сланцы, торф. К искусственным, из твердых топлив, относятся кокс, брикеты угля, древесный уголь. Из жидких - мазут, бензин, керосин, соляровое масло, дизельное топливо. Из газовых — доменный газ, генераторный газ, коксовый газ. Основная выработка электрической и тепловой энергии производится на твердом топливе.

К *бурым углям* относят угли с неспекающимся коксом и высоким выходом летучих, обычно более 40%, и с высшей теплотой сгорания рабочей массы без зольного угля, меньшей 5700 ккал/кг (23883 Дж/кг). Бурый уголь является в виде плотной, землистой, деревянистой или волокнистой углистой массы с бурой чертой, со значительным содержанием летучих битуминозных веществ. При сухой перегонке образует аммиак, свободный или связанный с уксусной кислотой. Удельный вес 0,5—1,5. Средний химический состав, за вычетом золы: 50—77 % (в среднем 63 %) углерода, 26—37 % (в среднем 32 %) кислорода, 3—5 % водорода и 0—2 % азота. Средний химический состав (углерод 69 %; водород 5,2 %; кислород 25 %; азот 0,8 %)

К *каменным углям* относят угли с высшей теплотой сгорания рабочей массы беззольного угля большей 5700 ккал/кг (23883 Дж/кг) и с выходом летучих более 9%. Основная масса их спекается.

Антрациты. Почти целиком (96 %) состоят из углерода. Имеют наибольшую теплоту сгорания, но плохо воспламеняются.

Образуются из каменного угля при повышении давления и температуры на глубинах порядка 6 километров.

Торф представляет собой горючее полезное ископаемое; образовано скоплением остатков растений, подвергшихся неполному разложению в условиях болот. Для болота характерно отложение на поверхности почвы неполно разложившегося органического вещества, превращающегося в дальнейшем в торф. Торф является химически и геологически наиболее молодым ископаемым твердым топливом и обладает высоким выходом летучих (70%), высокой влажностью (40 - 50%), умеренной зольностью (5 - 10%), низкой теплотой сгорания. Путем газификации из твердого топлива получают различные виды топлива, в том числе метан, доменный газ, коксовый газ, генераторный газ.

Горючий сланец — полезное ископаемое из группы твёрдых каустобиолитов, дающее при сухой перегонке значительное количество смолы (близкой по составу к нефти). Сланец образовался 450 миллионов лет тому назад на дне моря из растительных и животных остатков. Он состоит из преобладающих минеральных (кальциты, доломит, гидрослюда, монтмориллонит, каолинит, полевые шпаты, кварц, пирит и др.) и органических частей (кероген), последняя составляет 10—30 % от массы породы и только в сланцах самого высокого качества достигает 50—70 %. Органическая часть является био- и геохимически преобразованным веществом простейших водорослей, сохранившим клеточное строение или потерявшим его. В виде примеси в органической части присутствуют измененные остатки высших растений.

5.3. Нефть

Основные схемы и продукты переработки

Нефть является основным сырьем для получения топлива и смазочных масел [13]. Нефть представляет собой сложную смесь различных соединений углерода с водородом. По элементарному составу она содержит 83 ... 87 % углерода; 11 ... 11,4 % водорода; 0,1 ... 1,2 % кислорода; 0,02 ... 1,7 % азота; 0,01 ... 5,5 % серы. По внешнему виду нефть маслянистая жидкость от темно-коричневого до желтого цвета. Ее плотность составляет 0,75 ... 1,3 г/см³. На основании исследований предполагается, что нефть имеет

органическое происхождение. Исходными веществами для образования нефти послужили продукты распада растительных и животных организмов. Они разлагались главным образом под действием бактерий, которые, отмирая, сами входили в образующийся органический остаток. Образовавшиеся в результате распада органические соединения накапливались в осадочных отложениях прибрежно-морских зон, а также к ним добавлялись аналогичные вещества, приносимые водными потоками из различных зон. В течение последующих геологических периодов при погружении морского дна и перемещениях осадочных пород содержащееся там органическое вещество под действием тепла и давления распадалось и превращалось в газообразные и жидкие углеводороды нефти. Таким образом, состав и свойства нефти зависят от характера исходного органического вещества, свойства окружающих пород и времени образования. Основные схемы переработки нефти приведены на рис. 5.1.

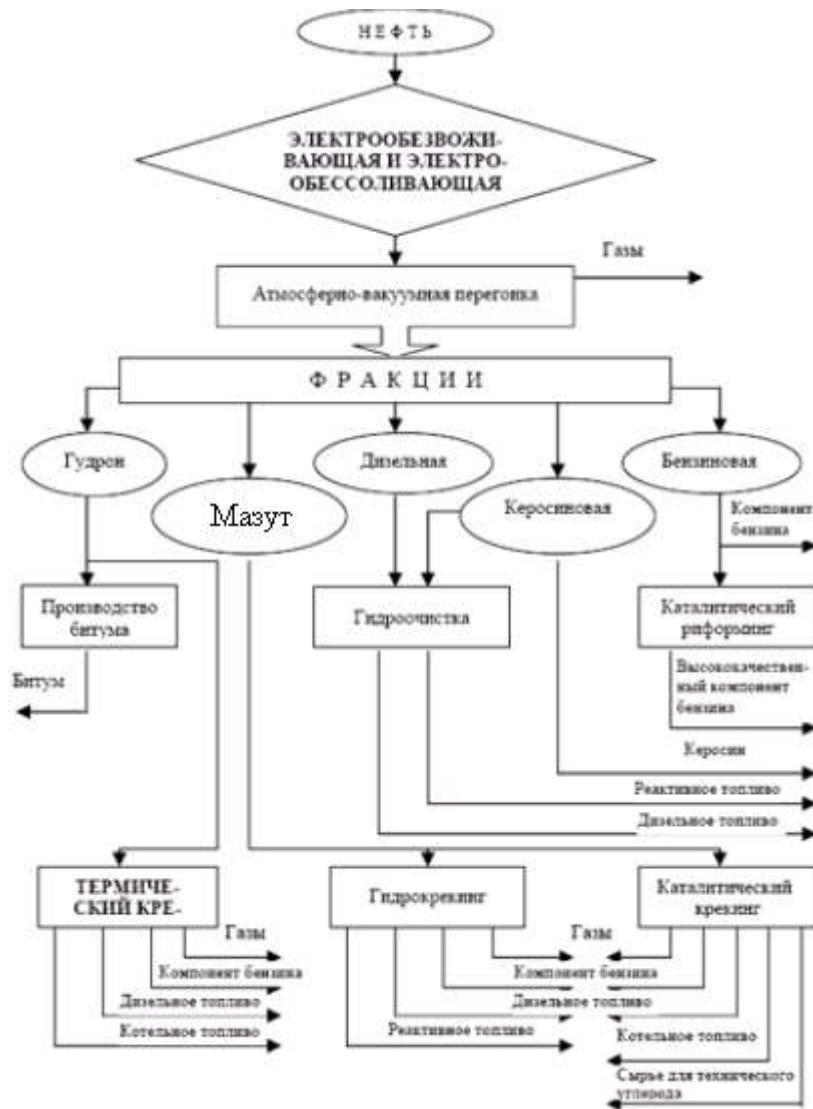


Рис. 5.1. Основные схемы переработки нефти

Для надежной и долговечной работы механизмов и систем топливосмазочные материалы должны соответствовать требованиям ГОСТ. При этом основным критерием, характеризующим качество различных видов топлива и смазок, являются физико-химические свойства, основным из которых является плотность.

Плотность – это масса вещества, содержащаяся в единице объема. Различают абсолютную и относительную плотность. Абсолютная плотность определяется как

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (5.1)$$

где ρ – плотность, кг/м³; m – масса вещества, кг; V – объем, м³.

Плотность имеет значение при определении весового количества топлива в резервуарах. Плотность всякой жидкости, в том

числе и топлива, изменяется с изменением температуры. Для большинства нефтепродуктов плотность уменьшается с увеличением температуры и увеличивается с уменьшением температуры.

На практике часто имеют дело с безразмерной величиной – относительной плотностью. Относительной плотностью нефтепродукта называется отношение его массы при температуре определения к массе воды при температуре 4 °С, взятой в том же объеме, поскольку масса 1 л воды при 4 °С точно равна 1 кг. Относительная плотность (удельный вес) обозначается ρ_4^t . Например, если 1 л бензина при 20 °С весит 730 г, а 1 л воды при 4 °С весит 1000 г, то относительная плотность бензина будет равна:

$$\rho_4^{20} = \frac{730}{1000} = 0,730$$

Относительная плотность нефтепродукта ρ_4^{20} принято выражать величиной, относящейся к нормальной температуре (+20 °С), при которой значения плотности регламентируются государственным стандартом. В паспортах, характеризующих качество нефтепродукта, плотность также указывается при температуре +20 °С. Если известна плотность ρ_4^t при иной температуре, то по ее значению можно вычислить плотность при 20 °С (т.е. привести фактическую плотность к стандартным условиям) по формуле:

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \gamma(t - 20), \quad (5.2)$$

где γ – средняя температурная поправка плотности, величина, которая берется в зависимости от величины замеряемой плотности ρ_4^t по табл. 5.3 [13].

Таблица 5.3

Температурные поправки к плотности нефтепродуктов.

Плотность, г/см ³	γ	Плотность, г/см ³	γ
0,71-0,72	0,000884	0,87-0,88	0,000673
0,72-0,73	0,000870	0,88-0,89	0,000660
0,73-0,74	0,000857	0,89-0,90	0,000647
0,74-0,75	0,000844	0,90-0,91	0,000633
0,75-0,76	0,000831	0,91-0,92	0,000620
0,76-0,77	0,000818	0,92-0,93	0,000607
0,77-0,78	0,000805	0,93-0,94	0,000594

0,78-0,79	0,000792	0,94-0,95	0,000581
-----------	----------	-----------	----------

По объему V_t и плотности ρ_4^t (замеренных при одной и той же температуре t) находится вес топлива при замеренной температуре:

$$G_t = V_t \rho_4^t. \quad (5.3)$$

При повышении температуры объем нефтепродуктов увеличивается и определяется по формуле:

$$V_2 = V_1 + \beta \Delta t, \quad (5.4)$$

где V_2 – объем нефтепродукта при повышении температуры на 1°C ;
 V_1 – первоначальный объем нефтепродукта;

Δt – разность температур;

β – коэффициент объемного расширения нефтепродукта (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Коэффициенты объемного расширения нефтепродуктов в зависимости от плотности при $+20^\circ\text{C}$ на 1°C [13].

Плотность, г/см ³	β	Плотность, г/см ³	β
0,70-0,71	0,00127	0,80-0,81	0,00095
0,71-0,72	0,00123	0,81-0,82	0,00092
0,72-0,73	0,00120	0,82-0,83	0,00089
0,73-0,74	0,00116	0,83-0,84	0,00087
0,74-0,75	0,00113	0,84-0,85	0,00084
0,75-0,76	0,00110	0,85-0,86	0,00082
0,76-0,77	0,00107	0,87-0,88	0,00079
0,77-0,78	0,00104	0,88-0,89	0,00077
0,79-0,80	0,00098	0,89-0,90	0,00072

Наиболее распространенные методы измерения плотности: ареометрический, пикнометрический и метод гидростатического взвешивания. В последнее время успешно развиваются автоматические методы: вибрационные, ультразвуковые, радиоизотопные, гидростатические.

Свойства топлива для двигателей

Двигатели внутреннего сгорания представляют собой устройства, в которых химическая энергия топлива при сгорании

преобразуется вначале в тепловую энергию, а затем в механическую работу. К этому типу относятся поршневые и реактивные двигатели и газовые турбины. На автомобилях и тракторах в основном используются поршневые двигатели.

У поршневых двигателей в полезную работу превращается 20 ... 40 % теплоты, а остальное количество теплоты растрачивается. Основными составляющими потерь являются: нагрев деталей двигателя и далее охлаждающей жидкости; унос теплоты с отработавшими газами в атмосферу; некачественное сгорание топлива. В связи с этим работа по повышению экономичности поршневых Д.В.С. проводится в следующих направлениях: усовершенствование конструкции самого двигателя и режима его эксплуатации; изыскания новых качественных видов топлива.

Поэтому одним из важных факторов, от которого зависят технико-экономические показатели двигателя — это качество применяемого топлива и поэтому оно должно обладать определенными свойствами и характеристиками, и отвечать следующим требованиям:

1. Иметь высокую теплоту сгорания.
2. Обладать хорошими смесеобразующими свойствами, обуславливающие легкий пуск двигателя, плавный переход с одного режима работы на другой и устойчивую работу двигателя при эксплуатации в различных климатических условиях.
3. Не детонировать на всех эксплуатационных режимах.
4. Не образовывать нагароотложений, приводящих к перегреву и повышенному износу двигателя.
5. Не вызывать коррозию деталей как при непосредственном контакте с ним, так и от образующихся продуктов сгорания.
6. Быть стабильным при транспортировке и хранении, т.е. не изменять своих первоначальных свойств.
7. Иметь низкую температуру застывания, чтобы обеспечивать хорошую прокачиваемость при отрицательных температурах окружающего воздуха.
8. Не оказывать вредного воздействия на человека и окружающую среду.

Бензин – это самая легкая из жидких фракций нефти. Эту фракцию получают в числе других в процессе возгонки нефти с целью получения различных нефтепродуктов. Обычный углеводородный состав бензина – молекулы длиной от C_5 до C_{10} . Но бензины отличаются друг от друга, как по составу, так и по свойствам, ведь их получают не только как продукт первичной возгонки нефти. Бензин получают из попутного газа (газовый бензин) и из тяжелых фракций нефти (крекинг-бензин).

1. *Бензин газовый* представляет собой продукт переработки попутного нефтяного газа, содержащий предельные углеводороды с числом атомов углерода не менее трех. Различают стабильный (БГС) и нестабильный (БГН) варианты газового бензина. БГС бывает двух марок – легкий (БЛ) и тяжелый (БТ). Применяется в качестве сырья в нефтехимии, на заводах органического синтеза, а также для компаундирования автомобильного бензина (получения бензина с заданными свойствами путем его смешивания с другими бензинами).

2. *Крекинг-бензин* представляет собой продукт дополнительной переработки нефти. Обычная перегонка нефти дает всего 10–20% бензина. Для увеличения его количества более тяжелые или высококипящие фракции нагревают с целью разрыва больших молекул до размеров молекул, входящих в состав бензина. Это и называют крекингом. Крекинг мазута проводят при температуре 450–550°C. Благодаря крекингу можно получать из нефти до 70% бензина.

Бензины помимо автомобильной классификации по октановому числу имеют и другие свои разновидности и классификации, применяемые не только для производства моторного топлива, но и в промышленности, и даже в быту. Помимо уже перечисленных видов к ним относят: ББЦ (бензин для бытовых целей), абсорбент, олигомеризат, бензин вторичных процессов производства, БПЦ (бензин для промышленных целей) и некоторые другие.

Керосин — смеси углеводородов (от C_{12} до C_{15}), выкипающие в интервале температур 150-250 °C, прозрачная, слегка маслянистая на ощупь, горючая жидкость, получаемая путём перегонки или ректификации нефти, а так же вторичной переработкой нефти. При необходимости подвергается гидроочистке.

Плотность 0,78—0,85 г/см³ (при 20 °С), вязкость 1,2 — 4,5 мм²/с (при 20 °С), температура вспышки 28-72°С, теплота сгорания около 43 МДж/кг.

В зависимости от химического состава и способа переработки нефти, из которой получен керосин, в его состав входят:

1. Предельные алифатические углеводороды — 20-60 %;
2. Нафтеновые 20-50 %;
3. Бициклические ароматические 5-25 %;
4. Непредельные — до 2 %;
5. Примеси сернистых, азотистых или кислородных соединений.

Дизельное топливо используют в двигателях с воспламенением от сжатия, называемых дизелями. Воздух и топливо подаются в камеру сгорания отдельно. В ходе всасывания в цилиндр поступает свежий воздух; при втором ходе сжатия – воздух сжимается до 3 ... 4 МПа (30 ... 40 кгс/см²). В результате сжатия температура воздуха достигает 500 ... 700 °С. В конце сжатия в цилиндр двигателя впрыскивается топливо, образуя рабочую смесь, которая нагревается до температуры самовоспламенения и воспламеняется. Впрыскиваемое топливо распыляется форсункой, которая помещается в камере сгорания или в форкамере. Средний диаметр капель топлива составляет примерно 10 - 15 мкм. По сравнению с карбюраторными двигателями дизельные двигатели отличаются высокой экономичностью, так как работают с более высокими степенями сжатия (12 - 20 вместо 4 - 10) и коэффициентом избытка воздуха 5,1 - 4,1. Вследствие этого удельный расход топлива у них на 25 - 30 % ниже, чем у карбюраторных двигателей. Дизельные двигатели более надежны в эксплуатации и более долговечны, они обладают лучшей приемистостью, т.е. легче набирают обороты и преодолевают перегрузки. В то же время, дизели отличаются большей сложностью в изготовлении, большими габаритами и меньшей мощностью на единицу веса. Но, исходя из более экономичной и надежной работы, дизели успешно конкурируют с карбюраторными двигателями.

Свойство дизельного топлива, характеризующее мягкую или жесткую работу дизеля, оценивают по его самовоспламеняемости. Эту характеристику определяют путем сравнения дизеля на испытуемом и эталонном топливе. Оценочным показателем служит

цетановое число топлива. Топливо, поступающее в цилиндры дизеля, воспламеняется не мгновенно, а через некоторый промежуток времени, который называется периодом задержки самовоспламенения. Чем он меньше, тем за меньший промежуток времени топливо сгорает в цилиндрах дизеля. Давление газов нарастает плавно, и двигатель работает мягко (без резких стуков). При большом периоде задержки самовоспламенения топливо сгорает за короткий промежуток времени, давление газов нарастает почти мгновенно, поэтому дизель работает жестко (со стуком). Чем выше цетановое число, тем меньше период задержки самовоспламенения дизельного топлива, тем мягче работает двигатель.

Характеристика топочного мазута

В котлах крупных тепловых станций и отопительных котельных, работающих на жидком топливе, как правило, применяют мазут. Он представляет собой жидкий продукт темно-коричневого цвета, остаток после выделения из нефти или продуктов ее вторичной переработки бензиновых, керосиновых и газойлевых фракций, выкипающих до 350—360°C.

Мазут это смесь углеводородов (с молекулярной массой от 400 до 1000 г/моль), нефтяных смол (с молекулярной массой 500—3000 и более г/моль), асфальтенов, карбенов, карбоидов и органических соединений, содержащих металлы (V, Ni, Fe, Mg, Na, Ca).

Мазут обычно содержит некоторое количество воды, увеличивающееся после водных перевозок, а также при разогреве в цистернах острым паром. Согласно ГОСТ 10585 — 75 мазут подразделялся на шесть марок: Ф5, Ф12, М40, М100, М200 и МП, из них в стационарных котельных установках сжигают мазут трех марок — М40, М100 и М200.

Физико-химические свойства мазута зависят от химического состава исходной нефти и степени отгона дистиллятных фракций и характеризуются следующими данными: вязкость 8—80 мм²/с (при 100 °С), плотность 0,89—1 г/см³ (при 20 °С), температура застывания 10—40 °С, содержание серы 0,5—3,5 %, золы до 0,3 %, низшая теплота сгорания 39,4—40,7 МДж/моль. Типичное распределение смолисто-асфальтеновых веществ в мазуте представлено в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Распределение смолисто-асфальтеновых веществ в мазуте.

Мазуты	Смолисто-асфальтеновые вещества		
	Смолы	Асфальтены	Карбены и карбоиды
Мазут атмосферной перегонки			
*Сернистая нефть	13,6	0,9	0,035
*Малосернистая нефть	14,0	0,1	0,03
Мазут вторичной переработки	10,2	8,4	0,9

По количеству серы мазуты делятся на малосернистые, сернистые и высокосернистые с содержанием серы до 0,5, 2 и 3,5% соответственно. Содержание серы в мазутах зависит от исходной нефти, но значительно выше, чем в последней, так как сера концентрируется преимущественно в тяжелых остаточных продуктах. При переработке высокосернистых нефтей содержание серы в мазутах может достигать до 4,3%. Сера содержится в мазутах в активной и пассивной форме. Активная сера вызывает коррозию трубопроводов, подогревателей в резервуарах, теплообменников и хвостовых поверхностей нагрева при температурах стенки металла последних ниже температуры точки росы.

Зольность мазутов не превышает 0,1 %. В минеральной части мазута содержится Fe_2O_3 (оксид железа) 3... 10 % и V_2O_5 (пентаоксид ванадия) 0... 29 %. Содержание воды в мазуте колеблется в весьма широких пределах (0,5...3 % и выше), что связано с технологией его разогрева в процессе доставки и приемки у потребителя. Низшая теплота сгорания мазута в зависимости от его влажности составляет 39...42 МДж/моль.

Физические свойства мазута характеризуются следующими показателями:

1. Относительной плотностью;
2. Условной вязкостью;
3. Динамической вязкостью;
4. Температурами вспышки и застывания.

Относительная плотность — отношение плотности мазута при температуре 20 °С к плотности дистиллированной воды при температуре 4 °С.

Условная вязкость — отношение времени, необходимого для непрерывного истечения 200 см^3 мазута при определенной температуре, ко времени истечения этого же объема дистиллированной воды при температуре $20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Температура вспышки — температура, при которой мазут, будучи нагрет в строго определенных условиях, выделяет достаточное количество паров для того, чтобы смесь этих паров с окружающим воздухом могла вспыхнуть при поднесении к ней пламени.

Температура застывания — такая температура мазута, при которой он застывает настолько, что при наклоне пробирки с топливом на 45° к горизонту его уровень остается неподвижным в течение 1 мин.

Мазуты применяются в качестве топлива для паровых котлов, котельных установок и промышленных печей (см. Котельные топлива), для производства флотского мазута, тяжелого моторного топлива для крейцкопфных дизелей и бункерного топлива. Выход мазута составляет около 50 % по массе в расчете на исходную нефть. В связи с необходимостью углубления ее дальнейшей переработки мазут во все большем масштабе подвергают дальнейшей переработке, отгоняя под вакуумом дистилляты, выкипающие в пределах 350—420, 350—460, 350—500 и 420—500 $^{\circ}\text{C}$. Вакуумные дистилляты применяют как сырье для получения моторных топлив, в процессах каталитического крекинга, гидрокрекинга, и дистиллятных смазочных масел. Остаток вакуумной перегонки мазута используют для переработки на установках термического крекинга и коксования, в производстве остаточных смазочных масел и гудрона, затем перерабатываемого на битум. Основные потребители мазута — промышленность и жилищно-коммунальное хозяйство.

Мазут, применяемый для получения тепловой энергии при сжигании в топках котлов (таблицы), делится на флотский марок Ф5 и Ф12 (легкие виды топлива) и топочный марок М40 (мало- и среднесернистый — средний вид топлива), М100 и М200 (мало-, средне-, высокосернистый — тяжелый вид топлива).

Флотский мазут предназначен для использования в судовых котлах, газотурбинных установках и двигателях. Топочный мазут марки 40 используется в судовых котлах, промышленных печах, отопительных котельных. Мазуты марок 100 и 200 в основном

используются на крупных тепловых электростанциях и теплоэлектроцентралях.

5.4. Горение топлива

Горение – быстро протекающее химическое превращение, сопровождающееся выделением значительного количества тепла и обычно ярким свечением (пламенем). Основу горения составляют экзотермические окислительные реакции вещества, способного к горению, с окислителем, обычно кислородом воздуха. Современная физико-химическая теория горения рассматривает все химические процессы, связанные с быстрым превращением и тепловым или диффузионным их ускорением, в том числе разложение взрывчатых веществ, озона, и др.; соединение ряда веществ с хлором, фтором и т. д.; взаимодействие многих металлов с хлором, окисей натрия и бария с двуокисью углерода и т. д. Химическое превращение при горении тесно связано с рядом физических процессов — переносом тепла и масс и характеризуется соответствующими гидро- и газодинамическими закономерностями. В силу комплексной природы горения, суммарная скорость процесса практически никогда не тождественна скорости чисто химического взаимодействия реагентов системы. Более того, для гетерогенных процессов скорость горения часто эквивалентна скорости того или иного лимитирующего чисто физического процесса (испарения, диффузии и т. д.).

Наиболее общие свойства горения:

1. Возможность при известных условиях прогрессивного самоускорения химического превращения — воспламенения, связанного с накоплением в реагирующей системе тепла или активных продуктов цепной реакции,
2. Способность к пространственному распространению, вследствие передачи тепла или диффузии активных частиц,
3. Наличие критических условий, т. е. определенных, характерных для данной горючей системы областей значений параметров (состав смеси, давление, содержание примесей, начальная температура смеси и т. д.), вне которых реакция горения протекает стационарно, а внутри области — самоускоряется.

Для любого вида горения характерны две типичные стадии — воспламенение и последующее сгорание (догорание) вещества до продуктов полного сгорания. Важны также физические процессы подготовки смеси: испарение, перемешивание и т. д.

Основные термодинамические характеристики горючей смеси — теплотворная способность и теоретическая (или адиабатическая) температура горения, т. е. та температура, которая могла бы быть достигнута при полном сгорании без потерь тепла.

По агрегатному состоянию горючего и окислителя различают:

1. Гомогенное горение — горение газов и парообразных горючих в среде газообразного окислителя (большой частью кислорода воздуха);
2. Горение взрывчатых веществ и порохов;
3. Гетерогенное горение — горение жидких и твёрдых горючих в среде газообразного окислителя;
4. Горение в системе жидкая горючая смесь — жидкий окислитель (например, кислота).

Наиболее простой случай представляет горение заранее перемешанных смесей. Большой частью реакции являются цепными. В обычных — при их развитии (зарождении и развитии цепей) определяющее значение имеет предварительное нагревание вещества (термическая активация).

Для начала горения необходим начальный энергетический импульс, чаще всего нагревание горючего. Различают два способа воспламенения: самовоспламенение и вынужденное воспламенение, или зажигание (накалённым телом, пламенем, электрической искрой и др.).

Важнейший вопрос теории горения — распространение пламени (зоны резкого возрастания температуры и интенсивной реакции). Различают нормальное распространение, где ведущим процессом является передача тепла теплопроводностью, и детонацию, где поджигание производится ударной волной. Нормальное горение, в свою очередь, подразделяется на ламинарное и турбулентное.

Ламинарное пламя обладает вполне определённой скоростью перемещения относительно неподвижного газа, которая зависит от состава смеси, давления и температуры и определяется только химической кинетикой и молекулярной теплопроводностью. Эта нормальная скорость является физико-химической константой смеси.

Скорость распространения турбулентного пламени зависит от скорости потока, а также степени и масштаба турбулентности.

Для горения жидких веществ большое значение имеет процесс их испарения. Горение легко испаряющихся горючих элементов практически является гомогенным, т. к. такие горючие ещё до воспламенения полностью или почти полностью успевают испариться. Применительно к жидким горючим элементам различают две характеристики: температуру вспышки и температуру обычного самовоспламенения.

Горение твёрдых веществ в простейшем случае не сопровождается разложением вещества с выделением их летучих компонентов (например, горение металлов). В технике большое значение имеет горение твёрдого топлива, главным образом углей, содержащих углерод и некоторое количество органических веществ, которые при нагревании топлива разлагаются и выделяются в виде паров и газов. Термически неустойчивую часть топлива принято называть летучей, а газы — летучими. При быстром нагревании частиц топлива (что возможно для частиц малого размера) летучие компоненты могут не успеть выделиться и сгорают вместе с углеродом. При медленном нагревании наблюдается чёткая стадийность: выход летучих компонентов и их воспламенение, затем воспламенение и горение твёрдого, так называемого коксового, остатка, который кроме углерода содержит минеральную часть топлива — золу.

Если горючие элементы, находящиеся в топливе, сгорают полностью, т. е. после реакции горения углерода получается CO_2 , водорода — H_2O и серы — SO_2 , то отходящие из топки газы в своем составе не будут иметь горючих элементов. Однако при неумелом конструировании топки или при неправильном ее обслуживании можно в результате реакции сгорания получить и горючие газообразные вещества; это указывает, что не вся химическая энергия выделилась в процессе сжигания, часть ее еще осталась в отходящих газах, и, следовательно, в дымовую трубу попадут не только газы полного сгорания, но и такие, которые еще могли бы сгореть и выделить тепло.

Конечно, подобная работа топки нежелательна, надо стараться полнее использовать химическую энергию топлива, а не выбрасывать ее частично в окружающую атмосферу. В дальнейшем будут

рассмотрены причины, вызывающие потери от этой так называемой химической неполноты сгорания. В отличие от химической имеется еще механическая неполнота сгорания, происходящая вследствие того, что часть мелких частичек топлива проваливается в поддувало через щели колосниковой решетки (провал), а также выносятся из слоя, осаждаясь затем в газоходах или вместе с отходящими газами рассеиваясь в окружающую среду (унос). При чистке топки от золы и шлаков неминуемо вместе со шлаками выбрасывается и некоторое количество горючего, составляя третью разновидность потери от механического недожога — потери в шлаках. При чистке топки шлаки выбрасываются с высокой температурой, создавая дополнительную потерю с физическим теплом шлаков.

Чтобы ярче обрисовать картину сжигания топлива в топке, следует выделить основные факторы, опуская второстепенные, поэтому при рассмотрении топочных процессов считается, что на колосниках горит кокс топлива, а в топочном пространстве — горючие летучие вещества, хотя часть летучих, выделяясь, горит и в самом слое, а кокса — в топочной камере.

В топочном пространстве сгорают горючие летучие вещества, и в нем для возможности нормального развития процесса горения обеспечивается температура порядка 1000 °С. Важно, чтобы каждая молекула газа, выходя из куска топлива, загораясь и двигаясь к котлу, смогла бы сгореть до момента ее соприкосновения с относительно холодной стенкой котла. В противном случае получают охлаждение и затухание конца пламени, соприкасающегося с котлом, часть горючих не сгорит и улетит в трубу, создавая потерю от химической неполноты сгорания, в состав которой могут входить различные углеводороды, водород и окись углерода.

Для сгорания требуется время; следовательно, надо установить определенной длины путь от слоя до стенки котла. Этот путь в свою очередь обусловит некоторый объем топочного пространства, необходимый для полного сгорания. Сложность теоретических подсчетов скоростей горения различных по своему составу газов, выделяемых при накаливании кускового топлива и сгорающих в топочном пространстве, пока не позволяет расчетным путем решить вопрос о выборе должного объема топочного пространства. Обыкновенно для различных по своему составу топлив, а также и применительно к определенным системам топок, экспериментально

выясняется допустимое тепловое напряжение объема топочного пространства.

Частицы кислорода воздуха, входя в слой топлива, вступают в реакцию с углеродом с образованием CO_2 и CO . Количество углекислоты довольно быстро нарастает, достигая максимума, после чего начинает резко увеличиваться количество окиси углерода, а CO_2 падает. Необходимо отметить, что реакция с образованием CO называется неполным горением, так как тепла выделяется меньше, чем при сгорании в CO_2 . Весь процесс сгорания слоя подразделяется на две зоны: окислительную, в которой имеется свободный кислород, и восстановительную, где происходит реагирование CO_2 и C . Эта реакция идет с поглощением тепла:

1) При увеличении скорости дутья размер кислородной зоны остается неизменным, равным для антрацита примерно 2,5 диаметра, а на древесном и подмосковном углях — порядка 1,5 диаметра частиц сжигаемого топлива;

2) При заданном режиме процесса максимальное значение температуры в слое соответствует наибольшей концентрации CO_2 , т. е. относится к концу кислородной зоны;

3) При нагревании воздуха размеры обеих зон — кислородной и восстановительной — заметно сокращаются.

Режим работы топки при слоевом сжигании топлива может быть двояким. Можно держать на решетке толстый слой топлива, с тем, чтобы захватить и восстановительную зону, тогда через слой не будет проходить избыточный воздух, кислород которого требуется для сжигания горючих летучих веществ в топочном пространстве. В таком случае в топочное пространство приходится вводить вторичный воздух. Необходимо отметить, что в подобном случае перегружается работа топочного пространства, что вызывает необходимость увеличивать его размеры. В слое при отсутствии транзитного воздуха, направляющегося через слой в топочное пространство, развиваются более высокие температуры, вызывающие при сжигании антрацита на простых решетках коробление и перегорание колосников, а также плавление шлака; кочегару приходится выгребать из топки не спекшуюся, а тестообразную массу.

В практических условиях при эксплуатации топки из-за неровности слоев топлива и шлака в различных пунктах

колосниковой решетки, а также вследствие неодинаковых размеров кусков топлива не все частицы кислорода воздуха, идущие по слою, принимают участие в реакции горения. Значительная часть воздуха проходит через слой, не вступая вообще в реакцию; в дальнейшем уже в топочном пространстве кислород этого воздуха, смешавшись с горючими летучими веществами, используется для их сжигания, но все же в отходящих газах всегда имеется свободный кислород даже и при неполноте сгорания, так как для реакции сгорания нужно хорошее взаимное перемешивание горючих газов и воздуха в топочном пространстве, часто практически осуществляемое в недостаточной степени.

Если слой топлива будет тоньше нормального, то хотя неполнота сгорания и уменьшится, но зато сильно увеличится в отходящих газах количество ненужного, избыточного воздуха, так как уже чересчур много частичек кислорода воздуха пройдет через слой, не успев вступить в реакцию. Лишний воздух войдет в топку, нагреется и затем достаточно еще горячим будет выброшен в дымовую трубу, повышая потерю тепла с отходящими газами. Кроме того, избыточный воздух, увеличивая объем топочных газов, будет снижать их температуру и тем самым тепловую эффективность. Следовательно, и чрезмерно тонкий слой топлива, несмотря на уменьшение неполноты сгорания, также ухудшает тепловую работу топочного устройства. Чем ровнее при правильно выбранной толщине кочегар держит слой топлива, чем равномернее куски этого топлива, чем, наконец, лучше завихривание факела в топочном пространстве, тем меньше пройдет излишнего воздуха, однако работа колосниковой решетки считается очень хорошей, если к воздуху, требующемуся для сжигания, добавляется только 30 % избыточного.

Подыскать правильный размер слоя топлива можно, постепенно увеличивая его толщину, снижая тем самым количество ненужного и вредного излишнего воздуха; но это можно делать только до известного предела, иначе в топочном пространстве не смогут выгореть все продукты неполного сгорания, что будет вызывать потерю тепла от неполноты сгорания.

Поэтому хорошо работающая топка должна характеризоваться минимально возможным избытком воздуха при одновременном полном сгорании.

5.5. Загрязнение атмосферы продуктами сгорания

Интенсивное развитие энергетики, промышленности и транспорта неизбежно вызывает рост потребления углеводородного топлива, что, в свою очередь, увеличивает количество продуктов его сгорания, выбрасываемых в атмосферу.

Загрязнение атмосферы возникает из-за несовершенства конструкции оборудования, систем двигателей и установок, нарушений правил эксплуатации, низкой технической культуры и экологической безграмотности обслуживающего персонала, а иногда и в результате аварий или чрезвычайных ситуаций. Токсичность выбрасываемых в окружающую воздушную среду дымовых уходящих, отработавших и выхлопных газов зависит, главным образом, от качества, сорта и вида сжигаемого углеводородного топлива, условий организации процесса его сгорания, технического состояния тепловых двигателей и топливосжигающих установок. Например, применение низкосортных топлив, с одной стороны, способствует уменьшению текущих эксплуатационных затрат на приобретение топлива, а с другой – повышает количество выбрасываемых в атмосферу экологически опасных загрязнителей.

Наряду с природными (естественными) источниками загрязнения воздушного бассейна существуют антропогенные (искусственные). Антропогенными источниками загрязнения атмосферы дымовыми газами – продуктами сгорания являются практически все тепловые двигатели и установки, сжигающие углеводородное топливо.

Исследования дымовых уходящих газов топливосжигающих установок показывают, что в их составе основными загрязнителями атмосферного воздуха являются оксиды углерода (до 50 %), оксиды серы (до 20 %), оксиды азота (до 6-8 %), углеводороды (до 5-20 %), сажа, оксиды и производные минеральных включений и примесей углеводородного топлива.

Вместе с уходящими, выхлопными и отработавшими газами в атмосферу сбрасывается в виде горячих газов и нагретой воды около 60-80 процентов всей полученной при сжигании углеводородного топлива теплоты, что приводит и к тепловому загрязнению атмосферы.

Дымовые газы установок и двигателей содержат десятки тысяч химических веществ, соединений и элементов, более двухсот из которых являются высокотоксичными и ядовитыми.

Наибольший экологический ущерб атмосфере и окружающей природной среде в целом наносят такие вещества, как оксиды азота и углерода, альдегиды, формальдегиды, бенз(а)пирен и другие ароматические соединения, которые относятся к отравляющим веществам.

Газы энергетических установок загрязняют воздух и территорию (акваторию) в районах их расположения. Значительные выбросы вредных компонентов в атмосферу происходят при запуске, прогреве и смене режимов работы установок и двигателей.

Результаты экспертных оценок показывают, что основными источниками загрязнения воздушного бассейна являются автомобильный, воздушный, морской, речной и железнодорожный транспорт (на него приходится в среднем более 50 процентов вредных газовых выбросов); энергетические и промышленные объекты (выбрасывают в атмосферу в среднем около 40 процентов загрязнителей) и другие источники (до 10 процентов выбросов).

Для сжигания одного килограмма углеводородного топлива в зону горения подается от 12-14 (для газообразного топлива) до 25 и более (для твердого топлива) килограммов атмосферного воздуха. Между тем в реакциях окисления участвует только кислород воздуха, а все другие компоненты выбрасываются в воздушный бассейн в виде экологически опасных загрязнителей, преобладающими из которых являются оксиды и диоксиды азота, называемые «воздушными». В объеме горения весь воздух нагревается до температуры сгорания, часть его окисляет компоненты топлива, а избыток в виде горячих газов выбрасывается в атмосферу, являясь причиной теплового загрязнения и повышенного выхода вредных «воздушных» компонентов в составе дымовых газов.

Углеводородное топливо, в свою очередь, поставляет в зону горения все химические вещества, соединения и элементы, содержащиеся в его составе. Элементарный состав горючей части углеводородного топлива в основном одинаков, однако структура топлива различна, а его химический состав включает примеси, характерные для мест добычи (геологические особенности местности) и технологии получения данного вида топлива. Так,

газообразное топливо поставляет в зону горения углерод и азотсодержащие соединения.

Жидкое топливо, в зависимости от вида и качества, дополнительно вносит в зону горения серу и элементы, содержащиеся в механических примесях (ванадий, железо, кальций, натрий и др.) и в присадках (магний, марганец, свинец и др.).

И, наконец, твердое топливо (например, уголь) наряду с вышеуказанными элементами добавляет в зону горения примеси, которые могут включать алюминий, титан, барий, фосфор, мышьяк, сурьму, кадмий, ртуть, селен, олово, никель и другие элементы. Поэтому отходящие газы следует подвергать очистке (см. главу 4).

Лабораторные работы

Лабораторная работа № 1

Определение молярной массы диоксида углерода

Цель работы - нахождение молярной массы диоксида углерода по плотности газа на основе уравнения Менделеева – Клапейрона.

Приборы и материалы: аппарат Киппа, колбы конические, технические весы, мерный цилиндр, калькулятор, соляная кислота, мрамор.

Теоретический материал, необходимый для выполнения работы:

Молярная масса - это масса одного моля вещества. Моль любого газообразного вещества при нормальных условиях ($P_0=101,3$ кПа, $T_0=273$ К) занимает 22,4 л. Эта величина называется молярным объемом газа при нормальных условиях.

Определение молярной массы газа может быть выполнено несколькими способами. Чаще всего определяют, исходя из абсолютной и относительной плотности газа.

Абсолютной плотностью газа называется масса единицы объема газа при нормальных условиях: за единицу объема газа обычно принимают 1л. Зная массу 1л газа при нормальных условиях (p) и его молярный объем 22,4л, определяют молярную массу газа M :

$$M = p \cdot 22,4$$

Для приведения газа к нормальным условиям используют уравнение газового состояния:

$$\frac{VP}{T} = \frac{V_0 P_0}{T_0} \quad \text{или} \quad V_0 = \frac{VPT_0}{P_0 T},$$

где V – объем газа, измеренный при реальных условиях, то есть при атмосферном давлении P и температуре T ; V_0 – объем газа при нормальных условиях - давлении P_0 и температуре T_0 .

Молярную массу газа можно вычислить также, пользуясь уравнением Менделеева – Клапейрона:

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad \text{или} \quad M = \frac{mRT}{PV},$$

где P - давление, кПа; V - объем, л; m - масса, г; M - молярная масса, г/моль; R - молярная газовая постоянная; равная 8,314 л кПа/(моль К); T - абсолютная температура. Часто в лабораторной практике применяют следующие числовые значения:

$$R = 0,082 \text{ л атм/град моль};$$

$$R = 62360 \text{ мл мм рт.ст./град моль}.$$

Выполнение работы:

ОПЫТ 1: Определение молярной массы диоксида углерода.

Диоксид углерода получают в аппарате Киппа (рис. 1.1) действием раствора соляной кислоты на мрамор CaCO_3 . Полученный диоксид углерода очищают от брызг соляной кислоты путем промывания раствором гидрокарбоната натрия NaHCO_3 и осушают, пропуская через концентрированную серную кислоту.

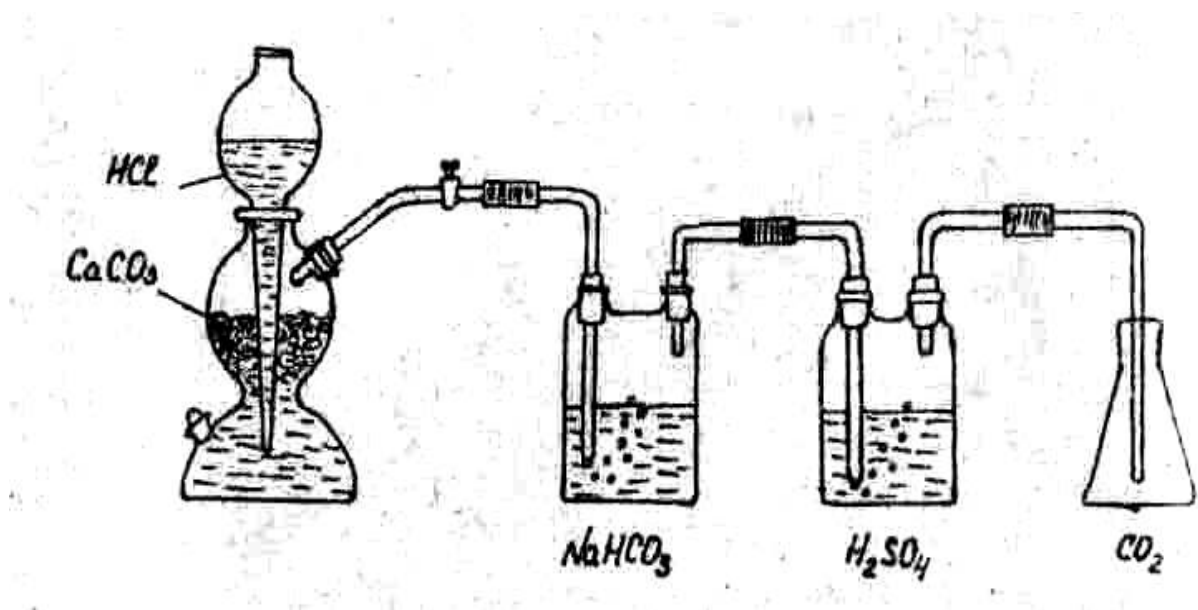


Рис. 1.1. Аппарат Киппа

Чистую и сухую колбу плотно закройте резиновой пробкой до метки и взвесьте на технoхимических весах с точностью до 0,001 г.

Наполните колбу диоксидом углерода, получаемым в аппарате Киппа в течении 3-4 минут. Затем очень медленно выньте газоотводную трубку из колбы.

Закройте колбу пробкой и снова взвесьте. Наполнение и взвешивание колбы необходимо производить 2-3 раза до постоянной

массы, т. е. когда два последовательных результата либо одинаковы, либо отличаются друг от друга не более чем на 0,01 л.

Определите объем колбы, заполнив ее водой до метки и перелив воду в мерный цилиндр.

Запишите в журнал массу колбы с воздухом (m_1), массу колбы с диоксидом углерода (m_2), объем колбы (V), давление и температуру, при которых производился опыт. По полученным данным рассчитайте:

1. Массу диоксида углерода в объеме колбы, учитывая, что этим газом из колбы был вытеснен равный объем воздуха.

$$m_{CO} = m_2 - m_1 + m_B$$

m_1 , m_2 – определены экспериментально, m_B – массу воздуха находим по уравнению Менделеева - Клапейрона:

$$m_B = \frac{PVM_B}{RT}$$

Так как средний молекулярный вес воздуха равен 29, а $T = 273 + t$, то масса воздуха

$$m_B = \frac{29PV}{R(273 + t)}$$

Затем определите массу диоксида углерода.

2. Вычислите молекулярный вес двуокиси углерода по уравнению Менделеева – Клапейрона:

$$M = \frac{m_{CO}RT}{PV}$$

3. Подсчитайте ошибку опыта в процентах:

$$\varepsilon = \frac{|M_{\text{теор}} - M_{\text{эксп}}|}{M_{\text{теор}}} 100\%$$

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называется молекулярной массой вещества? В каких единицах она выражается?

2. Что называется молем? Какое количество молекул вещества содержится в одном моле?

3. Какие величины нужно экспериментально получить для определения молекулярной массы газа?

4. Что называется относительной плотностью газа?

5. Рассчитайте молярную массу газа, если масса 1 мл его равна 1,96 мг (условия нормальные).

6. Рассчитайте массу 10 л азота при нормальных условиях.

7. Вычислите молекулярную массу вещества, если установлено, что масса 60мл его паров при температуре 87°C и давлении 524 мм рт. ст. равна 0,13г.

Лабораторная работа № 2.

Расчет равновесных составов газовых систем

Цель работы: Ознакомление с методами расчета равновесных составов газовых систем. Расчет равновесного состава продуктов конверсии ацетилена диоксидом углерода.

Приборы и материалы: калькулятор, миллиметровая бумага.

Теоретический материал, необходимый для выполнения работы:

Необходимый теоретический материал приведен в главе 2.

Задание для расчета:

Дана реакция $\text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CO}_2 = 4\text{CO} + 3\text{H}_2$. Рассчитать равновесный состав продуктов реакции.

Исходные данные:

Начальные количества компонентов:

(C_2H_6) $N_{01}=1$ моль;

(CO_2) $N_{02}=1$ моль;

(CO) $N_{03}=0$ моль;

(H_2) $N_{04}=0$ моль.

Температура $T=800$ К.

Термодинамические параметры веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta H_{\text{H}_2} = 0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$\Delta S_{\text{H}_2} = 130,6 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}};$$

$$\Delta H_{\text{CO}_2} = -396,3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$\Delta S_{\text{CO}_2} = 213,6 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}};$$

$$\Delta H_{\text{C}_2\text{H}_6} = -84,006 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$\Delta S_{\text{C}_2\text{H}_6} = 229,045 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}};$$

$$\Delta H_{\text{CO}} = -110,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}};$$

$$\Delta S_{\text{CO}} = 197,4 \frac{\text{Дж}}{\text{мольК}}.$$

Алгоритм расчета

1 Определить температуру начала реакции:

1.1 Определить изменение энтальпии химической реакции по формулам:

$$\Delta H_T = \sum_{j=1}^m \alpha_j \cdot \Delta H_j^T \quad (1)$$

$$\Delta H_j^T = \Delta H_j^0 + \int_{298}^T c_{pj} dT + \Delta H_{\text{фн}} \quad (2)$$

$$\Delta c_{pj} = a_j + b_j T + c_j T^{-2} \quad (3)$$

1.2 Определить изменение энтропии химической реакции по формулам:

$$\Delta S_T = \sum_{j=1}^m \alpha_j \cdot \Delta S_j^T \quad (4)$$

$$\Delta S_j^T = \Delta S_j^0 + \int_{298}^T \frac{c_{pj}}{T} dT + \Delta S_{\text{фн}} \quad (5)$$

1.3 Определить изменение энергии Гиббса химической реакции

$$\Delta G_0 = \sum_{j=1}^m [\alpha_j (\Delta H_j^T - T \Delta S_j^T)] \quad (6)$$

1.4 Решить уравнение относительно T:

$$\Delta G_0 = 0 \quad (7)$$

$$\sum_{j=1}^m [\alpha_j \Delta H_j^T] + T \cdot \sum_{j=1}^m [\alpha_j \Delta S_j^T] = 0 \quad (8)$$

$$T = \frac{\sum_{j=1}^m [\alpha_j \Delta H_j^T]}{\sum_{j=1}^m [\alpha_j \Delta S_j^T]} \quad (9)$$

2 Рассчитать равновесный состав системы:

Число веществ в рассматриваемой химической системе: $m=4$:

Число линейно-независимых компонентов: $n=3$;

Число линейно-независимых реакций: $r=m-n=4-3=1$.

2.1 Составить уравнение константы равновесия реакции:

2.1.1 Записать зависимость константы равновесия реакции от температуры:

$$K(T) = \exp\left(\frac{-\Delta G_0}{R \cdot T}\right) \quad (10)$$

2.1.2 Записать зависимость константы равновесия от мольных концентраций веществ:

Записывается уравнение вида (11), которое необходимо уточнить, конкретизируя значения стехиометрических коэффициентов реакции, число веществ, участвующих в реакции и их термодинамические параметры.

$$\prod_{j=1}^m \left[\frac{N_{0j} + \sum_{i=1}^r (\alpha_{ij} \cdot X_i)}{\sum_{j=1}^m N_{0j} + \sum_{i=1}^r \left(X_i \cdot \sum_{j=1}^m \alpha_{ij} \right)} \right]^{\alpha_{ij}} = \exp \left(\frac{-\Delta G_0}{R \cdot T} \right) \quad (11)$$

В результате получим уравнение вида: $F_I(X) = K(T)$.

Решаем это уравнение численно относительно степени полноты X графическим методом. Постройте на миллиметровой бумаге графики функций, представляющих левую и правую части уравнения (11). Найдем точку пересечения линии $K(T)$, параллельной оси X и кривой $F_I(X)$, представляющей правую часть уравнения константы равновесия. Должны получиться графики, подобные графикам на рис. 2.1:

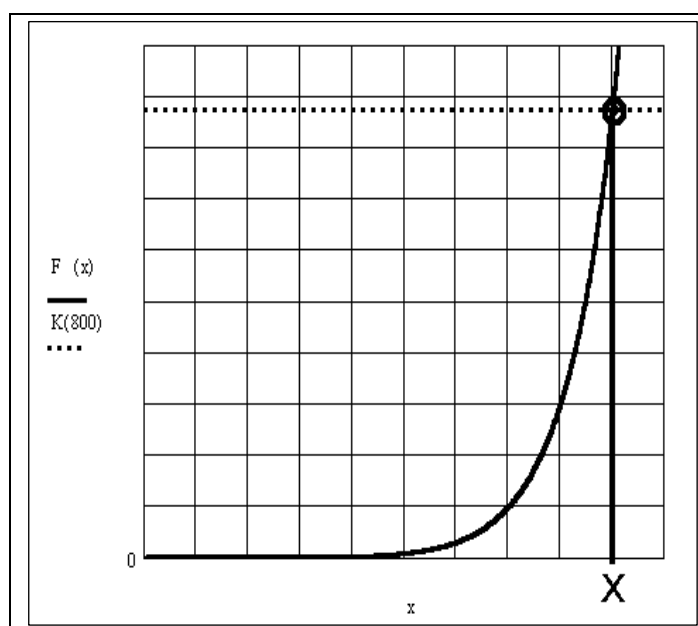


Рис. 2.1. Графическое решение уравнения (11) при 800 К

2.1.3 Зафиксируйте координату X точки пересечения двух линий. Расчитайте молярные концентрации всех участников реакции при равновесии.

Вывод.

В выводе укажите равновесный состав и температуру, при которой находится система.

Контрольные вопросы

1. Назвать методы расчета равновесного состава сложных систем.
2. Определение степени полноты химической реакции.
3. Указать зависимость константы равновесия от температуры.

Лабораторная работа № 3

Определение жесткости и умягчение воды

Цель работы: проведение анализа воды на жесткость и устранение карбонатной жесткости воды.

Приборы и материалы: аппарат Киппа, бюретка для титрования, конические колбы, соляная кислота, раствор комплексона III, метилоранж, эриохром черный Т, водопроводная вода.

Теоретический материал, необходимый для выполнения работы:

Жесткость воды обусловлена присутствием в ней солей кальция, магния и железа (карбонатами, гидрокарбонатами, сульфатами, хлоридами и др.). Воду с растворенными в ней солями называют жесткой, а совокупность свойств такой воды — жесткостью.

Жесткость — один из главных технологических показателей, принятых для характеристики состава и качества природных вод. Согласно ГОСТ 6055-86 различают карбонатную, некарбонатную и общую жесткость.

Сумма концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} является количественной мерой жесткости воды:

$$Ж = C(\text{Ca}^{2+}) + C(\text{Mg}^{2+}).$$

Единицей измерения жесткости является ммоль/л.

Карбонатная жесткость ($Ж_{\text{к}}$) — это совокупность свойств воды, обусловленных присутствием в ней в основном гидрокарбонатов кальция, магния и железа и незначительной части их карбонатов.

Она отвечает той части содержащихся в воде катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в ней анионам HCO_3^- , CO_3^{2-} . Часть карбонатной жесткости, которая может быть устранена кипячением, называют устранимой или временной.

Некарбонатная жесткость ($J_{\text{нк}}$) — совокупность свойств воды, обусловленных присутствием в ней сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и фосфатов кальция, магния и железа.

Все соли, оставшиеся в растворенном состоянии после кипячения, обуславливают так называемую постоянную или неустранимую жесткость воды ($J_{\text{нк}}$). Она отвечает той части содержащихся в воде катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в ней анионам SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- и др.

Общая жесткость ($J_{\text{общ}}$) складывается из карбонатной и некарбонатной жесткости. Она равна суммарной (общей) концентрации содержащихся в воде катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Общую жесткость также можно рассматривать как сумму постоянной и временной жесткости: $J_{\text{общ}} = J_{\text{к}} + J_{\text{нк}}$.

Методы анализа:

При контроле качества воды определяют ее жесткость. Анализ воды на жесткость предполагает обычно:

а) определение общей жесткости, $J_{\text{о}}$.

Для определения общей жесткости используют метод комплексонометрии. В основе этого метода лежит титрование воды в присутствии аммиачного буферного раствора ($\text{pH}=10,0$) и индикатора раствором комплексона III до перехода розовой окраски в голубую. При анализе применяют один из индикаторов: кислотный хром синий К или эриохром черный Т. В присутствии ионов жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} эти индикаторы окрашиваются в розовый цвет, в отсутствии - в голубой. Комплексон III - двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты. При титровании жесткой воды раствором комплексона III образуется внутрикомплексное соединение, т.е. связываются ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Поэтому в конце титрования индикатор изменяет окраску, раствор становится голубым.

Определение общей жесткости воды комплексометрическим способом.

Отберите мерным цилиндром 100 мл воды и перенесите его в коническую колбу. Добавьте к исследуемой пробе 5мл аммиачного буферного раствора и 5-7 капель индикатора кислотности хром

синего К или несколько кристалликов (на кончике шпателя) эриохром черного Т.

Приготовленную пробу при постоянном помешивании оттитруйте раствором комплексона до перехода розовой окраски индикатора в голубую. Результаты титрования запишите. Повторите титрование еще раз. Если результаты двух титрований совпадут ($\Delta V \leq 0,1$ мл), рассчитайте общую жесткость воды. В противном случае, оттитруйте еще одну пробу. Найдите среднее значение объема комплексона III, израсходованное на титрование воды.

Общую жесткость воды рассчитывают по формуле:

$$Ж_{\text{общ}} = \frac{N_2 V_2 1000}{V_1}, \text{ [ммоль/л]},$$

где V_1 - объем анализируемой воды, мл

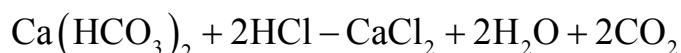
V_2 - объем раствора комплексона III, мл

N_2 - молярная концентрация раствора комплексона III, моль/л

1000 - коэффициент перевода моль/л в ммоль/л

б) определение карбонатной жесткости, $Ж_{\text{к}}$.

Определение карбонатной жесткости воды - $Ж_{\text{к}}$ сводится к определению концентрации гидрокарбонат-иона HCO_3^- и, тем самым, эквивалентной этим ионам концентрации ионов жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} . Способ основан на реакции между соляной кислотой и гидрокарбонатами:



Анализ проводят методом нейтрализации. В основе этого метода лежит титрование воды в присутствии индикатора метилового оранжевого раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски индикатора в оранжевую. При титровании кислотой, добавленной в воду, индикатор метилоранж изменяет свою окраску, когда в растворе появляется небольшой избыток кислоты. Метилоранж - кислотно-основной индикатор, изменяющий свою окраску от красной при $\text{pH} < 3,1$ до желтой при $\text{pH} > 4,4$. В точке перехода 3,1 метилоранж имеет оранжевую окраску.

Анион HCO_3^- - в воде гидролизует: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$,

Поэтому при условии $Ж_{\text{к}} > 0$ вода имеет щелочную реакцию среды и метилоранж в ней окрашен в желтый цвет. При титровании раствором HCl такой воды протекает реакция

нейтрализации: $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$. Ион H^+ нейтрализует количество ионов OH^- а, эквивалентное концентрации иона HCO_3^- .

Определение карбонатной жесткости воды методом нейтрализации.

Отмерьте с помощью мерного цилиндра в две колбы по 50 мл воды и прибавьте в каждую по 2-3 капли метилоранжа. Одна из колб будет служить контрольной. Во вторую колбу приливают из бюретки по каплям децинормальный раствор соляной кислоты до тех пор, пока от одной капли кислоты окраска из желтой перейдет в оранжевую, (цвет сравнивают с цветом в контрольной колбе). Титрование повторяют 2-3 раза. Для расчетов принимают средний результат. Расчет карбонатной (временной) жесткости воды проводят по формуле:

$$Ж_{\text{к}} = \frac{C_{\text{к}} V_{\text{к}} 1000}{V_{\text{в}}}, [\text{ммоль/л}],$$

где: $V_{\text{к}}$ - объем раствора кислоты, израсходованного на титрование,
 $C_{\text{к}}$ - нормальная концентрация раствора кислоты,
 $V_{\text{в}}$ - объем воды, мл.

в) вычисление некарбонатной жесткости $Ж_{\text{нк}}$.

Некарбонатная жесткость вычисляется как разность между общей жесткостью и карбонатной: $Ж_{\text{нк}} = Ж_{\text{общ}} - Ж_{\text{к}}$.

Выполнение работы:

1) Приготовление раствора:

Наполнить пробирку на 1/2 объема известковой водой и пропустить через нее двуокись углерода, полученную в аппарате Киппа. После появления осадка карбоната кальция продолжать пропускать CO_2 до растворения осадка, которое происходит вследствие образования кислой соли. В качестве исходного раствора можно взять водопроводную воду. Полученный раствор разделить на три части.

Определить общую, карбонатную и некарбонатную жесткость 1-й порции исходного раствора, пользуясь приведенными методами анализа. Результаты занести в таблицу.

2) Устранение жесткости химическим методом:

Ко второй порции раствора добавить NaOH, получить осадок. Объяснить, пользуясь правилом произведения растворимости, растворение карбоната кальция в воде, содержащей CO₂. При этом следует учесть, что двуокись углерода с водой образует слабую угольную кислоту, которая диссоциирует главным образом по первой ступени.

Определить общую, карбонатную и некарбонатную жесткость умягченной воды, пользуясь приведенными методами анализа. Результаты занести в таблицу.

3) Устранение жесткости кипячением

Колбу с 3-й порцией раствора из первой части опыта закрепить в штативе и, осторожно нагревая, кипятить раствор до образования осадка карбоната кальция. Записать уравнение реакции и объяснить причину смещения равновесия вправо при повышении температуры. При нагревании воды происходит удаление части CO₂, среда становится менее кислой и равновесие диссоциации иона HCO₃⁻ (из гидрокарбоната) смещается вправо: $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$. Концентрация HCO₃⁻ увеличивается и становится достаточной для образования осадка CaCO₃ (концентрация ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ становится равной произведению растворимости):



Определить общую, карбонатную и некарбонатную жесткость умягченной воды, пользуясь приведенными методами анализа. Результаты занести в таблицу.

Вывод:

Результаты всех определений занести в таблицу. Сравнить жесткость исходного раствора и жесткость растворов, умягченных различными методами.

Раствор	Общая жесткость	Карбонатная жесткость	Некарбонатная жесткость
Исходный			
После устранения			

жесткости реагентным методом			
После устранения жесткости кипячением			

Контрольные вопросы

1. Какие ионы определяют жесткость воды?
2. Что такое жесткость воды?
3. Назовите методы устранения жесткости воды.
4. Можно ли умягчить воду с помощью ионного обмена?
5. Как определяют общую жесткость воды?
6. Как определяют карбонатную жесткость воды?
7. При определении общей жесткости воды на титровании 200мл воды израсходовано 8 мл 0,1 М раствора комплексона III. Вычислить общую жесткость воды.
8. Вычислить карбонатную жесткость воды, если на титрование 200 мл воды израсходовано 8 мл 0,05 М раствора НС1.

Лабораторная работа № 4.

Построение фазовой диаграммы воды

Цель работы: Ознакомление с практическими расчетами по уравнению Клапейрона - Клаузиуса. Построение диаграммы состояния воды по теоретическим данным.

Приборы и материалы: калькулятор, миллиметровая бумага.

Теоретический материал, необходимый для выполнения работы:

Необходимый теоретический материал приведен в главе 2.

Теоретический расчет:

1) Фазовый переход твёрдое тело – жидкость.

Уравнение Клапейрона - Клаузиуса можно записать в виде

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'} = \frac{\Delta_{пл}H_m}{T\Delta_{ф.л.}V_m},$$

Изменение энтальпии при плавлении положительно, изменение мольного объёма тоже положительно (за некоторым исключением) и всегда невелико. Поэтому наклон $P(T)$ велик и для нормальных веществ положителен. Для аномальных веществ, таких как вода, висмут, галлий он отрицателен, так как отрицательна величина $\Delta_{\text{пл}}V_m$. Если предположить, что $\Delta_{\text{пл}}H_m$ и $\Delta_{\text{пл}}V_m$ не зависят от температуры и давления, то интегрирование последнего выражения даёт уравнение кривой для равновесия твёрдое тело – жидкость:

$$P = P_1 + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta V_{\text{пл}}} \ln \left(\frac{T}{T_1} \right),$$

где P_1 и T_1 – давление и температура в некоторой точке на этой линии. Уравнение может предсказать температуру плавления при изменении давления.

Плотность воды – $\rho_v = 1000 \text{ кг/м}^3$, плотность льда – $\rho_l = 1091 \text{ кг/м}^3$, молекулярная масса воды – $M = 0,018 \text{ кг/моль}$. Тогда изменение объёма фаз при плавлении рассчитаем при помощи следующего соотношения:

$$\Delta_{\text{пл}}V_m = \frac{M}{\rho_l} - \frac{M}{\rho_v}$$

Координаты тройной точки воды: $T_l = 271,16 \text{ К}$ и $P_l = 600 \text{ Па}$. Исходя из этих данных строим кривую плавления в координатах $P - T$.

2) Фазовый переход твёрдое тело – газ.

В этом случае в качестве скрытой теплоты фазового перехода выступает энтальпия сублимации $\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}$.

Изменение мольного объёма при сублимации можно представить в виде

$$\Delta V_{\text{субл}} = V_{\text{газ}} - V_{\text{тв}} \cong V_{\text{газ}} = \frac{RT}{P}.$$

Подставив эти значения в уравнение Клапейрона - Клаузиуса, получим

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{субл}}}{RT^2},$$

или проинтегрировав в приближении независимости энтальпии сублимации от давления, получим

$$P = P_1 \cdot \exp \left\{ \frac{-\Delta H_{\text{субл}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right\}.$$

Энтальпия сублимации больше энтальпии испарения и, следовательно, наклон кривой сосуществования твёрдое тело – газ будет круче, чем аналогичной кривой жидкость – газ.

3) Фазовый переход жидкость – газ.

Мольный объём жидкости примерно в 1000 раз меньше мольного объёма газа, поэтому им можно пренебречь. Пар можно считать идеальным газом. Грубо можно оценить величину dP/dT , применив правило Трутона [$\Delta S_{\text{исп}} \approx 89$ Дж/(моль·К)].

$$\frac{dP}{dT} = \frac{89 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})}{22,4 \text{ л} / \text{моль}} = \frac{89}{22,4 \cdot 10^{-3}} \text{ Па} \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ атм} / \text{К}.$$

Для dT/dP будем иметь величину ≈ 25 К/атм. Это означает, что изменение давления на 1 атм изменяет точку кипения на 25 К.

В приближении идеального газа уравнение Клапейрона – Клаузиуса примет вид

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}.$$

В диапазоне температур от тройной точки до НТК можно принять $\Delta H_{\text{исп}}$ не зависящей от температуры. Тогда после интегрирования получим

$$P = P_1 \cdot \exp \left\{ \frac{-\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right\},$$

где P_1 и T_1 – параметры некоторой точки на кривой сосуществования жидкость – газ. Уравнение даёт довольно простой метод определения теплоты испарения по измерению температурной зависимости давления насыщенных паров. Надо иметь в виду, что теплота испарения после НТК начинает сильно зависеть от температуры, достигая нуля в критической точке.

Построение диаграммы:

Построить диаграмму состояния воды в координатах P - T , зная координаты тройной точки и зависимости для кривых фазового перехода.

Вывод:

Опишите построенную диаграмму. Укажите особенные точки на диаграмме.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение гомогенной и гетерогенной системам.
2. Объясните значение основных линий на фазовой диаграмме воды.
3. Дайте определение тройной точке.
4. Что такое фаза, фазовое состояние?
5. Запишите уравнение Клапейрона - Клаузиуса.

Лабораторная работа № 5.

Химическая и электрохимическая коррозия

Цель работы - Изучение механизма электрохимической коррозии металлов и способов защиты от коррозии.

Приборы и материалы: Электролизер, колбы конические, пробирки.

Теоретический материал, необходимый для выполнения работы:

Необходимый теоретический материал приводится в главе 3 (п. 3.7).

Выполнение работы:

Опыт 1 Вытеснение свинца цинком из раствора соли свинца.

Кусочек цинка обвяжите ниткой; опустите цинк в раствор ацетата свинца. Оставьте раствор стоять спокойно и наблюдайте происходящее. Составьте уравнение реакции.

Опыт 2. Электрохимическая коррозия.

а) Влияние образования гальванических пар на течение химических процессов.

Взаимодействие цинка с серной кислотой в отсутствии и присутствии меди.

Внести в пробирку 5-6 капель разбавленной серной кислоты и кусочек чистого цинка. Наблюдается ли выделение водорода? Коснуться медной проволочкой кусочка в пробирке. Как изменится интенсивность выделения водорода и на каком металле он выделяется? Отнять медную проволочку от цинка и убедиться, что интенсивность выделения водорода изменяется. Как влияет контакт цинка с медью на коррозию (растворение) цинка?

Составьте схему образующейся гальванической пары, уравнение электродных реакций и суммарное уравнение реакции.

б) Электрохимическая катодная защита от коррозии.

Налейте в электролизер 3 % NaCl с несколькими каплями $K_3[Fe(CN)_6]$. Анод графитовый, катод железный. Включите источник питания. Для сравнения опустите в раствор того же электролита железную пластинку. Отметьте появление синего окрашивания. Чем это объясняется? В каком случае коррозия развивается интенсивно? Составьте уравнения происходящих процессов. Чем объясняется различие скоростей коррозии в первом и втором случаях?

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называется коррозией металлов?
2. Кратко сформулируйте отличие электрохимической защиты от химической.
3. Чем вызвана электрохимическая неоднородность поверхности металла?
4. Каковы причины возникновения микрогальванопар?
5. Какие существуют методы защиты от коррозии?
6. Что такое анодные и катодные защитные покрытия?

7. В чем заключается сущность катодной защиты металлов?
8. Что такое протекторная защита металлов?

Литература

1. Энциклопедия — М: Большая Российская энциклопедия, 1994.— 736 стр.
2. Холодильные агенты: монография / О.Б.Цветков. - 2-е изд., перераб. и доп. - СПб. : СПбГУНиПТ, 2004. - 213 с.
3. Железный, В.П. Эколого-энергетические аспекты внедрения альтернативных хладагентов в холодильной технике /В.П. Железный , В.В. Жидков — Донецк: Донбасс, 1996. — 144 с.
4. Фролов, Ю.Г. Физическая химия: учебник для вузов/ Ю.Г. Фролов, В.В. Белик. – М.: Химия, 1993. – 464 с.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд.: В 4-х т. / Редкол.: В.П. Глушко, Л.В. Гурвич, Г.А. Бергман и др.; АН СССР, Ин-т высоких температур, Гос. ин-т прикл. химии. - 3-е изд., перераб. и доп. - М. : Наука, 1978 - Т 1-4 / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. - 1978. - 495 с.
6. Куценко, С.А. Методические указания к расчетно-графической работе «Термодинамический расчет химико-металлургических процессов» по дисциплине «Физико-химические основы литейного производства» для спец. 120300: Учебное пособие / С.А. Куценко , Д.В. Цымай . Орел: ОрелГТУ, 2003.
7. Рябчиков, Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б.Е. Рябчиков - М.: ДеЛи принт, 2004.-301с.
8. Теплохимические процессы в газовом тракте паровых котлов: учебник для вузов / А. К. Внуков, М.: Энергоиздат 1981. - 296 с.
9. Андруз, Дж. Введение в химию окружающей среды (перевод с англ.): учебник для вузов / Дж. Андруз, П. Бримблекумб, Т. Джикелз, П. Лисс. М., Мир, 1999. - 275 с.
10. Коррозия и защита от коррозии: учебник для вузов / О.И. Стеклов Машиностроение, 1990. - 298с.
11. Страус В. Промышленная очистка газов. Пер. с англ. / В. Страус – М.: Химия, 1981. - 616с.
12. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Н.С. Ахметов. М.: Высшая школа, 1998. - 743 с.
13. Энергетическое топливо : учеб. пособие для теплоэнерг. спец. вузов / Б. С. Белосельский, В. К. Соляков, М.: Энергия 1980. - 169 с.

14. Егорова, Т.А. Основы биотехнологии: учебное пособие / Т.А. Егорова, С.М. Клунова. М.: Академия, 2003 – 207с.

Учебное издание

Куценко Станислав Алексеевич
Цымай Дмитрий Валериевич

Химия рабочих тел

Учебно-методическое пособие

Редактор И.А. Хлюпина
Технический редактор

Орловский государственный технический университет
Лицензия ИД №00670 от 05.01.2000 г.

Подписано к печати . . . 2008г. Формат 60x84 1/16
Печать офсетная. Уч. –изд. л. 10,6. Усл. печ. л. 7,0 Тираж 25 экз.
Заказ № .

Отпечатано с готового оригинал-макета
на полиграфической базе Орел ГТУ
302030, г. Орел, ул. Московская, 65.

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
ОРЛОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

С.А. Куценко, Д.В. Цымай

ХИМИЯ РАБОЧИХ ТЕЛ

Рекомендовано редакционно-издательским советом ОрелГТУ
в качестве учебно-методического пособия

Орел 2010

УДК 544.2(075)

ББК 24.5я7

К95

Рецензенты:
кандидат технических наук, доцент кафедры физики Академии ФСО РФ,
Н.В. Будаева,
кандидат технических наук, доцент, доцент кафедры «Химия»
ОрелГТУ,
К.Ю. Фроленков.

К95 Куценко, С.А. **Химия рабочих тел:** учебно-методическое
пособие для вузов/ С.А. Куценко, Д.В. Цымай. - Орел: ОрелГТУ,
2010. - 114 с.

В учебно-методическом пособии рассматриваются физико-химические характеристики газообразных, жидких и твердых веществ, используемых в качестве рабочих тел в теплотехнических процессах. В него также включены лабораторные работы, необходимые для изучения курса, содержащие указания для самостоятельной работы студента, позволяющие более подробно освоить материал.

Предназначено для студентов специальности 270109-«Теплогазоснабжение и вентиляция», изучающих курс «Химия рабочих тел».

УДК 544.2(075)
ББК 24.5я7

©ОрелГТУ, 2010

Содержание

Введение.....	5
1. Рабочие тела и методы их описания.....	6
1.1. Определение и классификация рабочих тел.....	6
1.2. Химическая термодинамика.....	7
1.3. Исходная информация, необходимая для термодинамических расчетов.....	8
1.4. Границы применимости результатов термодинамического моделирования.....	9
2. Основные состояния вещества: твердое, жидкое, газообразное.....	10
2.1. Особенности основных состояний вещества.....	10
2.2. Зависимость фазового состояния от внешних условий.....	11
2.3. Правило фаз Гиббса.....	15
2.4. Диаграмма состояния.....	15
2.5. Уравнение состояния.....	20
3. Жидкие рабочие тела.....	24
3.1. Состав и характеристики природных вод.....	24
3.2. Основные физические и химические свойства воды.....	26
3.3. Требования к питьевой и технической воде.....	28
3.4. Основные процессы водоподготовки.....	29
3.5. Жесткость воды и методы ее устранения.....	30
3.6. Хладагенты.....	33
3.7. Коррозия металлов в среде рабочих тел и методы защиты.....	38
4. Газообразные рабочие тела.....	48
4.1. Воздух. Состав. Основные свойства.....	48
4.2. Основные загрязнители воздуха.....	49
4.3. Очистка и кондиционирование.....	51
4.4. Получение кислорода и водорода.....	60
4.5. Углеродсодержащие газы.....	63
5. Основные виды топлива и их переработка.....	70
5.1. Классификация и свойства топлива.....	70
5.2. Твердые виды топлива.....	71
5.3. Нефть.....	75
5.4. Горение топлива.....	86
5.5. Загрязнение атмосферы продуктами сгорания.....	92

Лабораторные работы.....	95
Лабораторная работа № 1 Определение молярной массы диоксида углерода.....	95
Лабораторная работа № 2. Расчет равновесных составов газовых систем.....	99
Лабораторная работа № 3 Определение жесткости и умягчение воды.....	102
Лабораторная работа № 4. Построение фазовой диаграммы воды.....	107
Лабораторная работа № 5. Химическая и электрохимическая коррозия.....	110
Литература.....	113

Введение.

Необходимость подготовки данного учебно-методического пособия вызвана с одной стороны, несомненной теоретической значимостью курса «Химия рабочих тел» для студентов специальности 270109 – «Теплогазоснабжение и вентиляция», а с другой – полным отсутствием в литературе соответствующих учебных изданий. Даже само понятие «рабочее тело» имеет четкое определение только для тепловых машин, назначение которых производство работы, что имеет весьма косвенное отношение к указанной специальности. Поэтому перед авторами, прежде всего, встала задача выделения определенных химических веществ, а также их смесей (растворов), которые используются в различных теплотехнических процессах при обогреве и охлаждении, а также вентиляции рабочих и жилых помещений и различного рода устройств. Помимо естественных рабочих тел – воздуха, воды и органического топлива, в настоящее время широко применение получили различные хладагенты и незамерзающие смеси.

Соответственно, основой изучаемого курса должны были стать физические и химические свойства газов и жидкостей, способы их получения и очистки применительно к основным видам рабочих тел в теплотехнике. Особое внимание было уделено физико-химическим процессам, протекающим в рабочих телах при их взаимодействии с теплообменной аппаратурой.

Поскольку учебным планом дисциплины предусматривается лабораторный практикум, авторы сочли необходимым включить в данное пособие ряд разработанных ими лабораторных работ, практическое выполнение которых позволит студентам закрепить теоретические знания.

1. Рабочие тела и методы их описания

1.1. Определение и классификация рабочих тел

Рабочее тело – газообразное или жидкое вещество, с помощью которого какая-либо энергия преобразуется в механическую работу, холод, теплоту [1].

В теплотехнике и термодинамике это условное несменяемое материальное тело, расширяющееся при подводе к нему теплоты и сжимающееся при охлаждении и выполняющее работу по перемещению рабочего органа тепловой машины.

Диапазон рабочих тел значителен. Наиболее распространенные рабочие тела: водяной пар – в паровых турбинах, воздух и продукты сгорания органического топлива в котельных, калориферах и двигателях внутреннего сгорания, хладагенты – в холодильных машинах. В ракетной технике рабочим телом принято считать ракетное топливо.

Каждая жидкость, способная испаряться в интервале давлений от 0,1 до 2 МПа при приемлемой температуре, может использоваться в качестве хладагента. Последние разделены на углеводородные соединения, кислородные соединения, азотные соединения, неорганические соединения и ненасыщенные органические соединения [2].

Наилучший путь для повышения эффективности использования хладагента состоит в удалении рабочих параметров от критического давления. На практике, однако, это ведет к понижению плотности пара и еще более серьезным ограничениям, чем потеря эффективности.

Выбор хладагента делается на основе соображений безопасности, энергетической эффективности и стоимости. С точки зрения безопасности такие горючие вещества, как пропен, пропан, метилхлорид, исключаются из рассмотрения. Их нельзя применять в тех случаях, когда не может быть обеспечена удовлетворительная техническая эксплуатация, в частности при теплоснабжении жилищ. Аммиак нежелателен из-за его токсичности, которая выше только у сернистого ангидрида. Несмотря на это, аммиак все же применяется довольно широко в холодильниках, где накоплен немалый опыт эксплуатации. Наиболее приемлемым являются негорючие нетоксичные галоидоуглеродные соединения, среди которых можно сделать выбор [3].

Химическая стабильность имеет существенное значение для тепловых насосов. В холодильниках и кондиционерах рабочие жидкости применяют достаточно долгое время, но в тепловых насосах рабочие температуры существенно выше. Разрушение хладагента в основном происходит на выходе из компрессора – в наиболее горячей точке цикла. Здесь металлические поверхности играют роль катализатора разложения хладагента в смеси с небольшим количеством масла, движущегося с большой скоростью. Исходя из опытных данных, можно указать максимальную температуру длительной выдержки для хладагентов. Продукты разложения хладагентов обычно имеют кислотный характер. Они оказывают вредное действие на металлические детали и ограничивают ресурс машин [2].

1.2. Химическая термодинамика

Химическая термодинамика – наука о зависимости направления и пределов превращений веществ от условий, в которых эти вещества находятся [4].

Под превращениями следует понимать как химические реакции, так и изменения, происходящие при плавлении, испарении, растворении веществ и т.п. Конечным результатом любого процесса является состояние равновесия, когда все свойства системы перестают изменяться. Поэтому часто термодинамику называют учением о равновесии.

Химическая термодинамика является одним из трех разделов физической химии. В отличие от строения вещества и химической кинетики, термодинамические законы можно применять, ничего не зная о молекулярном строении вещества, о скоростях и механизмах происходящих с ним превращений. Такое описание менее детально, но оно требует и значительно меньше исходных данных. Поэтому часто с помощью термодинамики удается описать сложные явления, анализ которых другими методами невозможен. Недостаток термодинамического описания заключается в том, что остается неясным вопрос о времени достижения равновесного состояния. Из-за кинетических ограничений равновесное состояние может быть не реализовано за тот реальный промежуток времени, в течение которого ведутся наблюдения за изучаемым объектом. Поэтому термодинамические прогнозы выполняются точно, если нет

кинетических препятствий. Однако, если процесс запрещен термодинамически, то такой вывод является абсолютным, безусловным и окончательным.

Законы термодинамики имеют характер постулатов. Они являются фундаментальными законами природы, логичными утверждениями, выражением опыта. Любое положение термодинамики может быть выведено из трех основных начал.

Термодинамика решает следующие задачи:

1. Расчет тепловых эффектов процессов на основе первого закона термодинамики;
2. Определение направления самопроизвольного протекания процесса на основе второго закона термодинамики;
3. Расчет констант равновесия химических реакций и определение оптимальных условий их проведения на основе третьего начала термодинамики;
4. Расчет равновесного состава химических систем.

1.3. Исходная информация, необходимая для термодинамических расчетов.

Для выполнения термодинамических расчетов необходимо знание температуры, давления, количества присутствующих в системе веществ и фазовый состав системы, если она является гетерогенной.

Для веществ, присутствующих в системе, требуется экспериментальная информация об их теплофизических свойствах, такая как: энтальпия и энтропия образования, энтальпия и энтропия фазовых переходов различных веществ, зависимость теплоемкости веществ от температуры. Последняя часто характеризуется полиномом, коэффициенты которого определяются по экспериментальным данным. Для большинства веществ при стандартных условиях эти данные имеются в термодинамических справочниках [5]. Значительную часть термодинамических данных можно найти в интернете, например на сайте химического факультета МГУ или в оригинальных работах.

Термодинамические расчеты выполняются на основании законов термодинамики или следствий из них. Для выполнения ряда термодинамических расчетов необходимо предварительное построение

математической модели, учитывающей все особенности исследуемой системы.

1.4. Границы применимости результатов термодинамического моделирования

Термодинамическое состояние это предельное состояние, к которому стремится химическая система при отсутствии внешних воздействий. На практике условие изолированности системы означает, что процесс установления равновесия протекает быстрее, чем происходят изменения на границах системы. Многочисленные экспериментальные исследования показали, что предположение о достижении равновесия верно при больших температурах, а также для систем с малым временем установления равновесия [6].

Методами равновесной термодинамики можно также исследовать процессы в неравновесной системе, протекающие в некоторой протяженной области. В этом случае делается предположение о частичном равновесии (т.е. равновесии, достигаемом в отдельных частях системы). Последняя разбивается на несколько частей и для каждой из них строится термодинамическая модель с учетом дополнительных ограничений, накладываемых особенностями системы. Например часть веществ системы может не учитываться в термодинамическом расчете, если экспериментально установлено, что реакции с их участием не успевают пройти. Концентрации указанных веществ фиксируются.

2. Основные состояния вещества: твердое, жидкое, газообразное

2.1. Особенности основных состояний вещества

Вещество включает в себя такие структурные единицы, как атомы, молекулы, ионы. Между ними в зависимости от их свойств, внутреннего строения существуют более или менее сильные взаимодействия, определяющие агрегатное состояние вещества, его внутреннюю структуру и физико-химические свойства. Кроме того, агрегатное состояние определяется внешними условиями, такими как температура, давление.

Для рассматриваемого курса важное значение имеют все основные агрегатные состояния вещества: твердое, жидкое, газообразное. Различные рабочие тела, применяемые в технических установках находятся в одном из этих состояний. Переход между различными агрегатными состояниями определяется изменением различных внешних условий. При этом происходит изменение структуры вещества, а не стехиометрического состава.

Раствором называют гомогенную фазу переменного состава. Растворы могут быть также в одном из указанных трех агрегатных состояний. Образование растворов обусловлено теми же силами межмолекулярного взаимодействия, которые определяют образование того или иного агрегатного состояния, разница лишь в том, что эти силы возникают между атомами различных веществ.

Процесс перехода из одного агрегатного состояния в другое может рассматриваться методами химической кинетики. Часто для решения различных прикладных задач не требуется детального знания о процессе перехода, а лишь конкретные изменения внешних условий и результаты, к которым они приводят. Данную задачу решает термодинамика. Последний подход проще и дает практические результаты даже при минимальной информации о веществе.

Рассмотрим основные агрегатные состояния вещества.

Твердые тела обусловлены интенсивным взаимодействием между частицами вещества. Их особенность заключается в наличии дальнего и ближнего порядков. Наиболее распространенной структурой твердых тел являются кристаллы различного строения.

В жидком состоянии между частицами вещества возникают силы недостаточные для поддержания дальнего порядка. Жидкое вещество подобно твердому обладает определенной структурой. Слабое взаимодействие между частицами вещества определяет такие свойства жидкости как текучесть. Жидкое состояние является промежуточным между твердым и газообразным. Структура и свойства жидкости зависят от типа преобладающих межмолекулярных сил, а также от типа частиц, составляющих структуру жидкости (молекулы, ионы, атомы).

Характерной особенностью газового состояния является наличие слабых сил межчастичного взаимодействия, а также значительной энергии составляющих газ частиц. Соответственно газы не обладают какой либо внутренней структурой, а их частицы хаотически перемещаются в пространстве. Для газов характерно отсутствие как дальнего, так и ближнего порядков. Вследствие указанных особенностей газы заполняют весь предоставленный им объем, обладают малой плотностью.

Таким образом, агрегатное состояние вещества определяется силами межчастичного взаимодействия, а также типом частиц, составляющих вещество. Кроме того, агрегатное состояние определяется внешними условиями, в которых находится вещество, такими как температура и давление. В зависимости от внешних условий одно и то же вещество может находиться в различных агрегатных состояниях. Например вода может находиться в твердом, жидком и газообразном состояниях.

2.2. Зависимость фазового состояния от внешних условий

Термодинамические системы могут быть гомогенными и гетерогенными в зависимости от числа составляющих фаз.

Фазой называется часть системы, ограниченная поверхностью раздела и характеризующаяся в отсутствие внешних сил постоянством физических и химических свойств во всех точках. Обычно понятие фазы относят к системе, у которой объемы гомогенных частей очень малы, чтобы исключить влияние молекул.

Гомогенной или однородной называется система, все составляющие которой образуют одну фазу, например смесь идеальных газов, водный раствор солей.

Гетерогенной называют систему, составляющие части которой образуют несколько фаз, отделенных друг от друга поверхностями

раздела, например смесь кристаллических веществ, насыщенный раствор соли с ее осадком.

При нахождении веществ системы в разных фазах они образуют фазовое состояние. Переход вещества из одного состояния в другое называется фазовым переходом. Он характеризуется скачкообразным изменением свойств вещества (m).

Составляющими частями (веществами) системы называются индивидуальные вещества, которые могут быть выделены из системы и существовать изолированно.

Вещества, наименьшее число которых необходимо и достаточно для выражения состава каждой фазы называются независимыми компонентами (K).

Рассмотрим фазовые равновесия в однокомпонентных системах. В силу постоянства состава в однокомпонентной системе условием равновесия при постоянных давлении и температуре является равенство мольных энергий Гиббса вещества в сосуществующих фазах.

Для перехода из одного равновесного состояния в другое необходимо одновременно изменять и давление (P) и температуру (T). Следовательно, вдоль кривой фазового равновесия должно выполняться условие:

$$dG' = dG'' \quad (2.1)$$

или

$$-S' dT + V' dP = -S'' dT + V'' dP \quad (2.2)$$

Из последнего равенства получаем уравнение Клапейрона

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'} = \frac{\Delta_{\phi,n} H}{T \Delta_{\phi,n} V} \quad (2.3)$$

при равновесном фазовом переходе $\Delta_{\phi,n} H = T_{\phi,n} \Delta_{\phi,n} S$ где $\Delta_{\phi,n} H$ – мольная энтальпия равновесного фазового перехода (плавление, испарение, возгонка, переход между кристаллическими модификациями), $\Delta_{\phi,n} V$ – разность мольных объемов фаз, находящихся в равновесии.

В случаях испарения и возгонки уравнение можно преобразовать, считая, что мольным объемом конденсированной фазы (жидкости или твердого тела) $V_{\kappa,\phi}$ по сравнению с мольным объемом пара $V_{\text{пар}}$ можно пренебречь и что пар подчиняется уравнению состояния идеального газа. Подставляя в (2.3)

$V_{\text{пар}} - V_{\text{жид}} \approx V_{\text{пар}}$ и $V_{\text{пар}} = \frac{RT}{P}$, получаем уравнение Клапейрона–Клаузиуса:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H}{TV_{\text{пар}}} = \frac{P \Delta_{\text{ф.п.}} H}{RT^2} \quad (2.4)$$

или после преобразования и интегрирования в пределах P_1, P_2 и T_1, T_2

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad (2.5)$$

С помощью этого уравнения можно рассчитать энтальпию испарения или возгонки, исходя из значений давления пара при двух разных температурах.

Полученные уравнения являются уравнениями кривых $P=f(T)$ соответствующих двухфазных равновесий. Энтальпии плавления, испарения и возгонки всегда положительны, поэтому наклон этих линий определяется знаком $\Delta_{\text{ф.п.}} H$. В случае равновесия «конденсированная фаза – газ» $\Delta_{\text{ф.п.}} H > 0$ и $\frac{dP}{dT} > 0$. Для подавляющего большинства веществ молярный объем жидкости больше объема твердой фазы и также $\frac{dP}{dT} > 0$. Исключение составляют, например, P - T кривые плавления льда, висмута и галлия. Рассмотрим различные фазовые переходы.

1) Фазовый переход твердое тело – жидкость.

Плавлению соответствует молярная энтальпия плавления $\Delta H_{\text{пл}}$. Оно происходит при некоторой температуре $T_{\text{пл}}$. Поэтому молярная энтропия плавления равна $S_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}}$ и тогда уравнение Клапейрона – Клаузиуса можно записать в виде:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}} \Delta V_{\text{пл}}} \quad (2.6)$$

где $\Delta V_{\text{пл}}$ – изменение молярного объема при плавлении. Изменение энтальпии при плавлении положительно, изменение молярного объема тоже положительно (за некоторым исключением) и всегда невелико.

Поэтому наклон $P(T)$ велик и для нормальных веществ положителен. Для аномальных веществ, таких как вода, висмут, галлий он отрицателен, так как отрицательна величина $\Delta V_{\text{пл}}$. Если предположить, что $\Delta H_{\text{пл}}$ и $\Delta V_{\text{пл}}$ не зависят от температуры и давления, то интегрирование последнего выражения даёт уравнение кривой для равновесия твердое тело – жидкость:

$$P_2 = P_1 + \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{\Delta V_{\text{пл}}} \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right), \quad (2.7)$$

где P_1 и T_1 – давление и температура в некоторой точке на этой линии. Пользуясь данным уравнением, можно определить температуру плавления.

2) Фазовый переход твердое тело – газ.

В этом случае в качестве скрытой теплоты фазового перехода выступает энтальпия сублимации $\Delta H_{\text{суб}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}$. Изменение молярного объема при сублимации можно представить в виде

$$V_{\text{суб}} = V_{\text{газ}} - V_{\text{тв}} \approx V_{\text{газ}} = \frac{RT}{P} \quad (2.8)$$

Подставив эти значения в уравнение Клапейрона–Клаузиуса, получим:

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{суб}}}{RT^2} \quad (2.9)$$

Или проинтегрировав в приближении независимости энтальпии сублимации от давления, получим:

$$P_2 = P_1 \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{суб}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right) \quad (2.10)$$

Энтальпия сублимации больше энтальпии испарения и, следовательно, наклон кривой сосуществования фаз твердое тело – газ будет круче, чем аналогичной кривой жидкость – газ.

3) Фазовый переход жидкость – газ.

Молярный объем жидкости примерно в 1000 раз меньше молярного объема газа, поэтому им можно пренебречь. Пар можно считать идеальным газом. Гробо можно оценить величину $\frac{dP}{dT}$, применив правило Трутона: $\Delta S_{\text{исп}} \approx 89 \text{ Дж/(моль·К)}$.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{89 \text{ Дж/(моль·К)}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,04 \text{ бар/К}$$

Для $\frac{dT}{dP}$ получим величину около 25 К/бар. Это означает, что изменение давления на 1 бар изменяет точку кипения на 25 К. В приближении идеального газа уравнение Клапейрона – Клаузиуса примет вид:

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2} \quad (2.11)$$

В диапазоне температур от тройной точки до НТК можно принять $\Delta H_{\text{исп}}$ не зависящей от температуры. Тогда после интегрирования получим:

$$P_2 = P_1 \exp\left(-\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right), \quad (2.12)$$

где P_1 и T_1 – параметры некоторой точки на кривой сосуществования жидкость – газ.

Уравнение даёт довольно простой метод определения теплоты испарения по измерению температурной зависимости давления насыщенных паров. Надо иметь в виду, что теплота испарения после НТК начинает сильно зависеть от температуры, достигая нуля в критической точке.

2.3. Правило фаз Гиббса

Оно связывает для равновесной системы число степеней свободы, число фаз и число независимых компонентов.

Число степеней свободы (C) равновесной системы определяется как разность числа независимых компонентов системы (K) и числа фаз (Φ) плюс число внешних факторов, влияющих на равновесие.

Под внешними факторами подразумеваются обычно давление и температура. Тогда:

$$C = K - \Phi + 2 \quad (2.13)$$

Физический смысл заключается в следующем. Вариантность системы выводится как разность между числом независимых параметров и связывающих их уравнений.

2.4. Диаграмма состояния

Поведение термодинамической системы можно отобразить с помощью диаграмм, по осям которых откладываются термодинамические параметры или функции состояния. Фазовые диаграммы дают представление о фазовом состоянии вещества. Каждая точка такой диаграммы даёт значения термодинамических параметров и показывает фазовое состояние вещества. Фазы, существующие в равновесии одновременно, называются сосуществующими фазами. Линия, отражающая на фазовой диаграмме состояния сосуществующих фаз, называется кривой фазового равновесия [4].

1) Диаграмма состояния воды.

Рассмотрим диаграмму состояния воды (рис. 2.1) в координатах P – T . Ввиду широкого диапазона давлений, в котором сосуществуют различные фазы воды ($10^{-4} \div 3 \cdot 10^4 \text{ бар}$), P – T диаграмма изображена двумя частями и не в масштабе. Вода относится к аномальным веществам, у которых линия сосуществования твердое тело –

жидкость имеет отрицательный наклон. К ним относятся ещё висмут, галлий и некоторые сплавы. Твердая фаза этих веществ плавает в жидкой, т. е. объем моля твердой фазы больше объема моля жидкости. Все остальные вещества относятся к нормальным. Температура плавления воды до $\sim 2000 \text{ бар}$ уменьшается с ростом давления. Температура плавления льда при 101,3 кПа на 0,01 градуса меньше температуры тройной точки и составляет 273,15 К (0 °C).

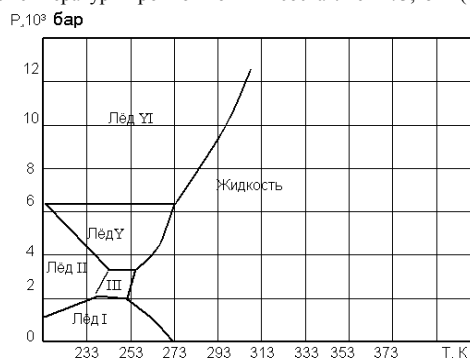


Рис. 2.1. Диаграмма состояния воды при давлении выше 2000 бар

В твердом состоянии вода имеет шесть различных кристаллических модификаций льда. Рост давления приводит к изменению связей вода – вода и появлению шести фаз льда (рис. 2.2). В условиях земной поверхности встречается лишь одна модификация льда (лёд I), так как остальные модификации существуют при давлениях выше 2000 бар.

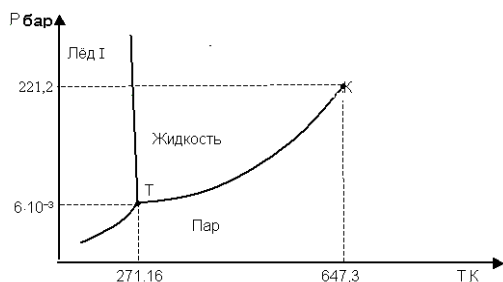


Рис. 2.2. Диаграмма состояния воды

2) Диаграмма состояния серы (рис.2.3).

В плоскости $P - T$ сплошные линии делят диаграмму на четыре области, соответствующие пару, жидкости и двум кристаллическим модификациям серы. В точках 1, 2 и 3 в равновесии сосуществуют три фазы. Однако из четырёх фаз можно составить четыре сочетания по три, т.е. сера может иметь ещё одну тройную точку. Это точка 4 равновесного сосуществования перегретых кристаллов серы ромбической, переохлаждённой жидкой серы и равновесных с ними паров, пересыщенных относительно серы моноклинической. Подобная система метастабильна. Она состоит из трёх фаз, которые равновесны между собой благодаря равенству их химических потенциалов. Но все эти фазы термодинамически неравновесны, так как при температуре T_4 может существовать ещё одна фаза с более низким химическим потенциалом (сера моноклиническая). Также метастабильными относительно серы моноклинической являются двойные равновесия на линиях 4-1, 4-2 и 4-3.

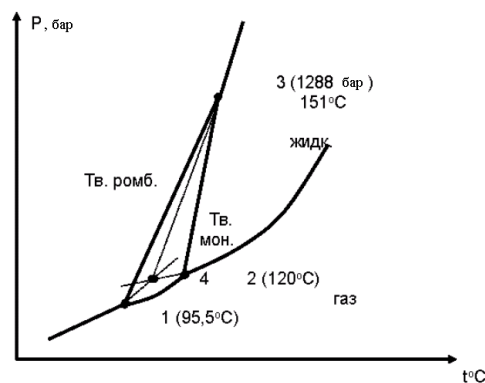
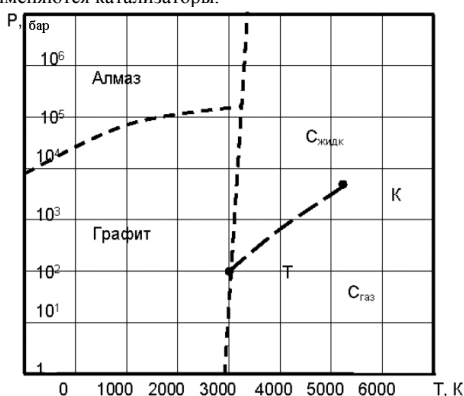


Рис. 2.3. Диаграмма состояния серы

3) Диаграмма состояния углерода (рис. 2.4).

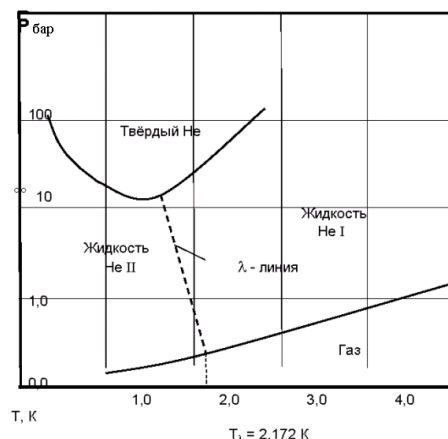
Фазовая диаграмма углерода плохо изучена, поскольку разные фазы становятся стабильными при экстремальных температурах и давлениях. Получение значений равновесных температур и давлений сосуществующих фаз сопровождается труднопреодолимыми экспериментальными проблемами. Газообразный углерод стабилен только при температурах выше 4000 К. Жидкий углерод можно получить примерно при 4500 К и давлениях порядка 1000 бар. Алмазная фаза становится стабильной при давлениях выше 104 бар и температурах до 1000 К. При стандартных условиях стабилен только графит, а алмаз метастабильн. При высоких температурах он легко превращается в графит. При комнатной температуре это превращение идёт с ничтожной скоростью и алмаз сохраняет свою структуру сколь угодно долго. Для получения алмаза недостаточно просто повысить давление графита. Процесс превращения графита в алмаз идёт чрезвычайно медленно. Для промышленного получения алмаза предпочтительнее получить жидкий углерод и охладить его при давлении выше давления

фазового перехода графит – алмаз. Для ускорения процесса применяются катализаторы.

Рис. 2.4. Фазовая $P - T$ диаграмма углерода

Параметры тройной точки: $T \approx 4000$ К, $P = 106,3$ бар;

Параметры критической точки: $T_{кр} \approx 6000$ К, $P_{кр} \approx 6800$ бар.

Рис. 2.5. Фазовая $P - T$ диаграмма гелия

Параметры критической точки: $T_{кр} = 5,2$ К, $P_{кр} = 2,28$ бар.

4) Диаграмма состояния гелия (рис. 2.5).

Гелий сжижается при самой низкой температуре среди известных газов. $T_{нж}$ гелия равна 4,2 К. При невысоких давлениях гелий остаётся жидким вплоть до 0 К. Твёрдый гелий может существовать при давлениях выше 16 Бар. Нормальный жидкий гелий (He I) при охлаждении ниже 2,17 К и давлении меньше атмосферного переходит в новую модификацию. Эта модификация называется He II и обладает сверхтекучестью, т.е. отсутствием вязкости. Точка перехода He I в He II носит название λ -точки. Линия, соединяющая λ -точки при разных давлениях называется λ -линией. Особенностью гелия является отсутствие тройной точки. Линии фазового перехода жидкость – газ и твёрдая фаза – жидкость нигде не пересекаются, даже при самых низких температурах, которые могут быть достигнуты (10–7 К).

2.5. Уравнение состояния

Параметры, описывающие состояние системы, P , V и T , связаны между собой термическим уравнением состояния вида $f(P, V, T) = 0$, поэтому можно выбрать только два независимых параметра. Внутренняя энергия может быть выражена через термические параметры с помощью уравнения состояния вида $U = U(V, T)$ [4].

Оба уравнения состояния системы выбираются на основании экспериментальных данных или теоретических представлений.

Для реальных газов термическое уравнение состояния в общем виде записывается так:

$$PV = RT \left(1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots \right), \quad (2.14)$$

где V – мольный объём газа; B , C , ... – второй, третий и т.д. вириальные коэффициенты.

Само уравнение называется вириальным уравнением состояния. Принципиально можно теоретически рассчитать вириальные коэффициенты с той или иной степенью точности и получить уравнение состояния для конкретного газа.

Более простым и при этом не менее точным является уравнение состояния Ван-дер-Ваальса.

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}. \quad (2.15)$$

Уравнение называется уравнением состояния Ван-дер-Ваальса. Вывод сделан на основе качественных рассуждений о молекулярном объеме b и межмолекулярных силах притяжения, величина которых пропорциональна квадрату плотности газа. К величинам a и b можно относиться как к подгоночным параметрам. А сходство реальных изотерм в P, V -диаграмме с изотермами Ван-дер-Ваальса (Рис. 2.6) говорит о соответствии этого уравнения.

В критической точке

$$\frac{dP}{dV} = 0, \quad \frac{d^2P}{dV^2} = 0.$$

Решая эти уравнения, можно выразить критические параметры через постоянные Ван-дер-Ваальса a и b :

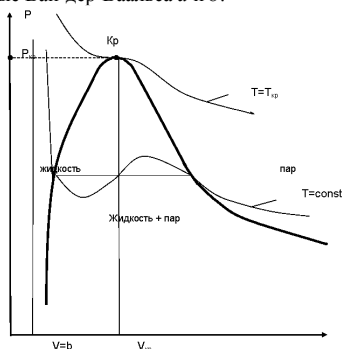


Рис. 2.6. Кривая насыщения и изотермы Ван-дер-Ваальса в P - V диаграмме

$$V_K = 3b; T_K = \frac{8a}{27Rb}; P_K = \frac{a}{27b^2}. \quad (2.16)$$

Из уравнений (2.16) следует, что фактор (коэффициент) сжимаемости $Z = \frac{PV}{RT}$ в критической точке согласно уравнению Ван-дер-Ваальса одинаков для всех веществ и равен:

$$Z_K = \frac{P_K V_K}{RT_K} = \frac{3}{8} = 0,375. \quad (2.17)$$

Величина фактора сжимаемости в критической точке некоторых реальных газов приведена в таблице 2.1. Как правило эти величины меньше 0,375 и отклонения возрастают для полярных молекул.

Таблица 2.1.

Значения критического фактора сжимаемости реальных газов, Z_K

	Вещество						
	He	H ₂	N ₂	Cl ₂	CO ₂	H ₂ O	CH ₄
Z_K	0,306	0,305	0,291	0,276	0,275	0,227	0,289

Позже Ван-дер-Ваальс предложил также ввести приведённые переменные газа:

$\pi = P/P_K$ – приведённое давление;

$\tau = T/T_K$ – приведённая температура;

$\varphi = V/V_K$ – приведённый объём.

Предполагалось, что при одинаковых приведённых температурах и объёмах различные реальные газы будут оказывать одинаковое приведённое давление. Эта надежда оправдалась. Обратимся к уравнению (2.15). Если в него вместо P подставить $\pi \cdot P_K$, вместо T – $\tau \cdot T_K$, вместо V – $\varphi \cdot V_K$, и выразить значения критических параметров из уравнений (2.15) то получим:

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi-1} - \frac{3}{\varphi^2}. \quad (2.18)$$

Это уравнение имеет ту же форму что и (2.15), но константы a и b , характеризующие тот или иной газ, в нём исчезли. Таким образом, уравнение (2.18) справедливо для всех реальных газов.

3. Жидкие рабочие тела

3.1. Состав и характеристики природных вод

Вода является универсальным растворителем в различных химических процессах. Вследствие этого, природная вода представляет собой сложную многокомпонентную систему, содержащую кроме самой воды множество примесей различных веществ, из которых можно выделить микрокомпоненты и макрокомпоненты [7]. Микрокомпоненты не оказывают заметного влияния на свойства воды и содержатся в ней в незначительных количествах. К ним относятся: Li, B, Rb, Cu,... Макрокомпоненты оказывают влияние на свойства природных вод. К ним относятся: Ca, Mg, Na, K, Si, S, Cl. Общее солесодержание в воде характеризуют количеством сухого остатка, который получается после упаривания досуха и высушивания определенного количества отфильтрованной воды.

Среди веществ, содержащихся в природных водах: минеральные соли, газы, коллоидные и крупнодисперсные частицы, органические вещества. Крупнодисперсные частицы находятся в воде в виде взвесей, имеющих различный состав в зависимости от происхождения воды. Основными газами, содержащимися в природной воде, являются: диоксид углерода, азот и кислород. В подземных водах может также содержаться сероводород и метан. Растворимость газов в воде зависит от давления и температуры. С увеличением температуры и понижением давления растворимость газов в воде уменьшается.

При загрязнении вод бытовыми отходами дополнительно появляются: аммиак, соли аммония, нитраты, фосфаты, сульфиды, сероводород. При загрязнении воды промышленными стоками в ней появляются ионы металлов, радиоактивные вещества, нефтепродукты. Загрязненная такими примесями вода непригодна для человека и нуждается в тщательной очистке.

Изотопный состав. Природная вода на 99,83 % состоит из молекул H₂O. Остальная часть природной воды, представляющая собой в основном молекулы с тяжелым изотопом водорода, называется тяжелой водой (дейтериевая вода D₂O). В природных водах на один кубический метр обычной воды приходится один

стакан тяжелой. Тяжелая вода применяется для получения D, как теплоноситель и замедлитель нейтронов в ядерных реакторах, как перспективный сырьевой компонент топлива термоядерных реакторов и других областях науки и техники.

Термодинамические характеристики. Вода является устойчивым соединением. Стандартная энергия Гиббса образования жидкой воды при 298 К равна $-237,23$ кДж/моль, водяного пара $-228,61$ кДж/моль. Константа диссоциации водяного пара на водород и кислород при 298 К очень мала ($K = 8,9 \cdot 10^{-41}$) и приближается к единице лишь при температуре выше 4000 К [7].

Геометрические характеристики. Молекула воды может быть представлена в виде равнобедренного треугольника, в вершине которого располагается атом кислорода, а в основании — два атома водорода. Обе связи O—H в изолированной молекуле равноценны, их длина составляет по 0,057 нм, а средняя энергия разрыва связи 459 кДж/моль. Валентный угол равен $104,5^\circ$. Атом кислорода находится в состоянии sp^3 -гибридизации. Две sp^3 -гибридные орбитали идут на образование ковалентных полярных связей с двумя атомами водорода, на двух других располагаются неподеленные электронные пары. Из-за более сильного отталкивания друг от друга гибридных орбиталей с неподеленными электронными парами, валентный угол становится меньше тетраэдрического ($109^\circ 28'$). Поскольку связи O—H полярны и расположены под углом друг к другу, молекула воды обладает электрическим моментом диполя μ . Молекулы воды сильно взаимодействуют между собой и другими полярными молекулами которые образуют объемную систему водородных связей с атомами O, N, F, Cl, S и др.. При этом в конденсированных системах каждая молекула воды образует четыре водородные связи: две — как донор протонов и две — как их акцептор. Четыре водородные связи воды направлены приблизительно к вершинам правильного тетраэдра. Они пронизывают всю структуру воды как в жидкой, так и в твердой фазах.

При повышении температуры амплитуда колебаний атомов в молекулах увеличивается, и объем кристалла воды, как и всех других веществ, возрастает, а плотность при этом уменьшается. При плавлении кристалла разрушаются около 15 % всех водородных связей, так что в жидкой воде сохраняются структурные фрагменты льда. Часть молекул, не вошедших в структуры, размещается в ее пустотах,

что приводит к увеличению плотности жидкости по сравнению с плотностью кристалла и уменьшению приблизительно на 9 % объема при плавлении. При плавлении происходит также искривление оставшихся водородных связей и отклонение углов между ними от тетраэдрических. Искривление связей увеличивается с ростом температуры и давления, что приводит к росту плотности. В то же время, при нагревании средняя длина водородных связей становится больше, в результате чего плотность уменьшается. Совместное действие двух факторов объясняет наличие максимума плотности воды (1 г/см^3) при $3,98^\circ \text{C}$.

Объемная система водородных связей сохраняется в жидкой воде вплоть до температуры кипения. Лишь в газовой фазе вода практически неассоциирована, да и то лишь при невысоких давлениях пара. При увеличении давления молекулы воды сближаются и образуют водородные связи. По мере повышения давления пар приближается по своему строению к жидкости. Это приводит к увеличению растворимости в нем соединений с ионными связями.

3.2. Основные физические и химические свойства воды

Вода — единственное химическое соединение, находящееся в природных условиях в жидком, твердом и газообразном состояниях. Чистая вода — прозрачная, бесцветная жидкость без запаха и вкуса. Многие ее физические свойства и их изменения имеют аномальный или необычный характер. Кроме плотности, аномальные зависимости наблюдаются у температурного коэффициента объемного расширения льда и жидкой воды и теплоемкости. Коэффициент объемного расширения имеет отрицательные значения при температурах ниже -210°C и $3,98^\circ \text{C}$, теплоемкость при плавлении возрастает почти вдвое, а в интервале $0...100^\circ \text{C}$ почти не зависит от температуры (имеет минимум при 35°C). К другим необычным свойствам воды относятся аномально высокие температуры кипения (100°C) и плавления (0°C) и, следовательно, высокие изменения энтальпии и энтропии, соответствующие этим процессам. Вследствие высоких значений теплоемкости, энтальпии плавления и испарения вода —

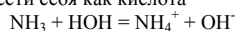
важный регулятор климатических условий на Земле, стабилизирующий температуру ее поверхности.

Высокие диэлектрическая проницаемость и дипольный момент воды определяют ее хорошую растворяющую способность по отношению к полярным и ионогенным веществам. Основными причинами аномальных свойств воды являются: полярность ее молекул, наличие неподеленных пар электронов у атома кислорода и образование объемной системы водородных связей. Они делают воду весьма активным соединением.

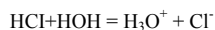
Химический состав воды характеризуется следующими показателями: ионный состав, общая щелочность, общая кислотность, pH, жесткость, общее солесодержание, сухой остаток, окисляемость, растворенный в воде кислород, активный хлор, свободная углекислота. Для каждой из указанных характеристик предусмотрены нормы. Главными из них являются: окисляемость, биохимическая потребность в кислороде и жесткость.

Окисляемость отражает содержание примесей, способных взаимодействовать с окислителями. Биохимическая потребность в кислороде определяет расход кислорода на разложение органических веществ в воде путем окисления. Кислотность или щелочность определяются наличием в воде кислот и щелочей. Солесодержание определяется общей концентрацией солей.

Вода частично диссоциирует на ионы водорода и гидроксида. Концентрации последних относятся к важным характеристикам водных растворов. Диссоциация воды является причиной гидролиза солей слабых кислот и (или) оснований. В зависимости от условий она в реакциях может вести себя как кислота

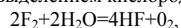


или как основание

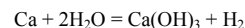


т. е. обладает амфотерными свойствами.

Вода реагирует как с металлами, так и неметаллами, с оксидами, галогенидами и другими классами веществ. При этом вода может быть как окислителем, так и восстановителем. Более сильные окислители окисляют ее с выделением кислорода, например фтор F_2 ,



а более сильные восстановители восстанавливают с выделением H_2 , например кальций Ca,



Вода легко входит во внутреннюю сферу комплексных соединений в качестве лигандов, причем координируется как с катионами, так и с анионами. Она образует со многими солями различные продукты присоединения — кристаллогидраты. Наконец, вода является катализатором многих окислительно-восстановительных процессов.

3.3. Требования к питьевой и технической воде

Различные примеси в водопроводной воде нормируются. Обычно нормируется биохимическая потребность в кислороде, содержание бактерий, ионов жесткости [7].

Общая жесткость питьевой воды не должна превышать 7 ммоль-экв./л, сухой остаток — 1000 мг/л (ГОСТ 2874-82). Количество взвешенных веществ и мутность до 2 мг/л и т. д. Особенно нежелательно присутствие катионов магния, придающих воде горьковатый привкус, содержание фтора должно быть в пределах от 0,7 до 1,5 мг/л.

Воду, расходуемую промышленными предприятиями, называют технической. Ее применяют в качестве охлаждающего агента, транспортирующей среды для сыпучих материалов, энергоносителя, растворителя. Для различных производств предусмотрены свои требования к составу воды. Например, вода, используемая в системах циркуляционного водоснабжения, не должна содержать ионов, способствующих отложению солей (Mg, Ca). Хлорид натрия и некоторые другие примеси в котлах переходят в пар, затем отлагаясь на лопатках турбин, искажая их профиль и снижая КПД. В воде, используемой для питания паровых котлов высокого давления, недопустимо высокое содержание метакремниевой кислоты. Растворенные газы повышают ее коррозионную активность, поэтому техническую воду подвергают дегазации. Содержание растворенного кислорода в воде, из которой генерируется водяной пар не должно превышать 5 — 40 ppm [8].

3.4. Основные процессы водоподготовки

Обработка воды, это комплекс технологических процессов по приведению качества воды в соответствие с требованиями потребителя. Она включает следующие этапы [7]:

1) **Освещение и обесцвечивание.** Цветность воды обеспечивают содержащиеся в ней крупнодисперсные и коллоидные минеральные и органические примеси. Для их удаления в воду вводят коагулянты (FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) и флокулянты (полиакриламид, H_2SiO_3). Образовавшуюся при этом хлопьевидную массу из продуктов взаимодействия осаждают из воды в отстойниках (осветлителях) и фильтрах.

2) **Обеззараживание.** Из воды удаляются вредные микроорганизмы путем хлорирования, облучения ультрафиолетовым излучением и озонированием.

3) **Стабилизация.** Вода считается стабильной, если не выделяет и не растворяет отложения карбоната кальция. pH воды доводится до соответствующего при равновесном насыщении карбонатом кальция.

4) **Фторирование.** Содержание фтора приводят к показателю, определяемому ГОСТ-ом. Либо повышают, если в воде недостаток фтора, либо понижают, если в воде содержится избыток фтора.

5) **Опреснение.** Удаление солей производят до минимальных заданных значений содержания. Опреснение осуществляют дистилляцией, ионным обменом, электродиализом и обратным осмосом.

6) **Обезжелезивание.** Железо содержится в водах в виде тонкой взвеси гидроксидов или входит в состав органических веществ. Обезжелезивание проводят путем аэрации (свободное падение воды с высоты 0,4 – 0,6 м) с последующим фильтрованием. Аэрация, совмещаемая с подщелачиванием воды, позволяет удалять железо во всех формах. Кроме того, для более полного удаления железа в воду вводят различные окислители (хлор, перманганат калия).

7) **Обескремнивание.** Обескремнивание проводят путем ионного обмена, введения в воду извести, солей железа (III), алюминия. При этом из воды удаляются остатки метакремниевой кислоты и ее солей.

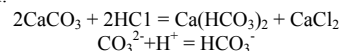
8) **Дегазация.** Осуществляется путем пропускания через воду пара. В результате нагревания воды растворимость газов в ней снижается. Дioxid углерода и сероводород удаляют при помощи аэрации. Кислород удаляется химическим методом.

3.5. Жесткость воды и методы ее устранения

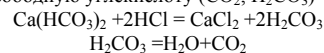
Основные виды жесткости

В воде присутствует свободная углекислота (CO_2 , H_2CO_3) и связанная углекислота в виде солей гидрокарбонатов и карбонатов. Эти формы углекислоты могут переходить друг в друга в зависимости от кислотности воды.

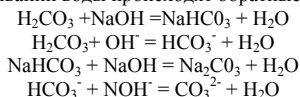
При увеличении концентрации кислот карбонаты превращаются в гидрокарбонаты:



При увеличении концентрации кислоты гидрокарбонаты превращаются в свободную углекислоту (CO_2 , H_2CO_3)



При подщелачивании воды происходят обратные реакции



Жесткость воды обусловлена присутствием в ней солей кальция, магния и железа (карбонатами, гидрокарбонатами, сульфатами, хлоридами и др.). Воду с растворенными в ней солями называют жесткой, а совокупность свойств такой воды — жесткостью.

Жесткость — один из главных технологических показателей, принятых для характеристики состава и качества природных вод. Согласно ГОСТ 6055-86 различают карбонатную, некарбонатную и общую жесткость. Согласно новому ГОСТ Р 52029-2003 различают только общую жесткость.

Карбонатная жесткость (J_K) — это совокупность свойств воды, обусловленных присутствием в ней в основном гидрокарбонатов кальция, магния и железа и незначительной части их карбонатов.

Она отвечает той части содержащихся в воде катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в ней анионам HCO_3^- , CO_3^{2-} . Часть карбонатной жесткости, которая может быть устранена кипячением, называют устранимой или временной.

Некарбонатная жесткость ($J_{нк}$) — совокупность свойств воды, обусловленных присутствием в ней сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и фосфатов кальция, магния и железа.

Все соли, оставшиеся в растворенном состоянии после кипячения, обуславливают так называемую постоянную или неустраняемую жесткость воды ($J_{пк}$). Она отвечает той части содержащихся в воде катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в ней анионам SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- и др.

Общая жесткость ($J_{общ}$) складывается из карбонатной и некарбонатной жесткости. Она равна суммарной (общей) концентрации содержащихся в воде катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Общую жесткость также можно рассматривать как сумму постоянной и временной жесткости.

$$J_{общ} = J_K + J_{пк}$$

Единицей измерения жесткости является ммоль экв/л и по новому ГОСТ ммоль/л.

По величине общей жесткости (ммоль экв/л) вода подразделяется на [7]:

- очень мягкую — $J_{общ} < 1,5$;
- мягкую — $J_{общ} = 1,5 \dots 3,0$;
- среднюю — $J_{общ} = 3,0 \dots 6,0$;
- жесткую — $J_{общ} = 6,0 \dots 9,0$;
- очень жесткую — $J_{общ} > 9,0$.

Жесткость рассчитывается по формуле:

$$J = \frac{m}{MV}$$

где m — масса вещества, обуславливающего жесткость воды или применяемого для устранения жесткости воды, мг; M — молярная масса этого вещества; V — объем воды, л;

Определение жесткости воды

Карбонатную жесткость определяют объемным методом, основанным на кислотно-основном титровании. Вода, обладающая карбонатной жесткостью, имеет щелочную реакцию из-за гидролиза содержащихся в ней гидрокарбонатов и карбонатов кальция, магния и железа, протекающего по аниону, поэтому мерой ее жесткости служит щелочность (см. выше). Последняя может быть определена титрованием, например, раствором соляной кислоты с использованием соответствующего индикатора (метилоранж и др.).

оранжевый и др.).

Общую жесткость воды определяют трилонометрическим (стандартным) методом, основанным на способности трилона Б образовывать с катионами Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} и многими другими достаточно прочные окрашенные комплексные соединения.

Методы устранения жесткости воды

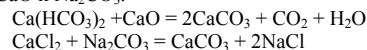
Устранение или снижение жесткости воды называют умягчением. Это один из главных процессов водоподготовки, заключающийся в удалении из воды катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} . Существуют три основных метода: термической обработки, химической обработки, ионного обмена.

1) **Термическая обработка воды.** Сущность этого метода заключается в предварительном нагревании воды до 70–80 °C и ее кипячении. Метод позволяет устранить только временную жесткость, обусловленную наличием в воде хорошо растворимых гидрокарбонатов кальция, магния и железа. При этом катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} осаждаются в виде нерастворимых соединений.

2) **Химическая обработка воды (реагентный метод).** Этот метод позволяет устранять как временную жесткость, так и постоянную. Сущность его заключается в обработке воды специальными реагентами, образующими с ионами, вызывающими жесткость, малорастворимые соединения. К числу таких реагентов относятся: сода (Na_2CO_3), негашеная (CaO) и гашеная ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) известь, различные фосфаты натрия (Na_3PO_4 и др.).

При обработке воды известью (гашеной или негашеной) устраняется временная жесткость воды и одновременно снижается ее щелочность. Процесс называется известкованием или декарбонацией.

3) Для одновременного устранения карбонатной и некарбонатной жесткости широкое распространение в промышленности получил **известково-содовый метод**: обработка воды смесью CaO и Na_2CO_3 .



4) **Ионообменный метод.** Это современный физико-химический метод, позволяющий не только уменьшить жесткость воды, но и достичь ее глубокой очистки. Вода после ионообменной обработки практически не содержит посторонних ионов: ни катионов, ни

анионов, поэтому обладает низкой электрической проводимостью. Такая вода широко используется в электронной промышленности. Метод основан на способности некоторых веществ, нерастворимых в воде, стехиометрически обменивать свои ионы на ионы внешней среды (воды, растворов электролитов).

3.6. Хладагенты

Классификация хладагентов

Холодильный агент (хладагент) является рабочим телом холодильной машины, изменяющим в различных частях холодильного контура свое агрегатное состояние. При переходе из жидкого состояния в газообразное, который осуществляется в испарителе, хладагент отбирает тепло у окружающей среды в силу эндотермического характера процесса испарения, вырабатывая тем самым холод. Затем отобранное тепло удаляется из холодильной машины в результате последующей конденсации хладагента в конденсаторе и передается другой среде, причем процесс перехода хладагента из газообразного состояния в жидкое носит экзотермический характер.

Чтобы какое-то вещество могло выполнять функции хладагента, необходимо прежде всего, чтобы при атмосферном давлении его температура кипения была как можно ниже, объемы паров, образующихся при испарении, были незначительными, а давление конденсации — не слишком высоким и легко достижимым. Кроме того, хладагент должен быть неагрессивным по отношению к конструкционным материалам, как можно менее токсичным, невоспламеняемым и взрывобезопасным. Наконец, желательно, чтобы в тех условиях, в которых находятся наиболее распространенные холодильные сети, его удельная энтальпия была значительной. Иными словами, найти вещество, которое одновременно удовлетворяло бы всем этим требованиям, невозможно.

В качестве первого хладагента использовалась вода, поскольку с 1755 г. она служила "для получения фригорий (отрицательных калорий)" в лабораторной установке, которую создал William Gullen. Позднее, в 1834 г., американец Jacob Perkins изготовил компрессионную машину, работавшую на дитиловом эфире, а в 1844

г. тоже американец John Gorrie - машину со сжатием и расширением воздуха. Но французы не остались в стороне и в 1859 г. Ferdinand Carré соорудил абсорбционную холодильную машину на аммиаке, а четыре года спустя Charles Tellier запустил компрессор, работающий на метиловом эфире. До конца XIX в. использовались еще два новых хладагента: углекислый газ (CO_2) и двуокись серы (SO_2), кроме того, один из уже названных хладагентов - аммиак - применяется не только в абсорбционных холодильных машинах, но и в компрессионных.

Обозначение хладагентов

Хладагенты обозначают в форме R_{xyz} . Числа и буквы, стоящие на месте идентификационного номера, определяют молекулярную структуру холодильного агента [2], где:

- x (сотни) — число атомов углерода, уменьшенное на единицу;
- y (десятки) — число атомов водорода, увеличенное на единицу;
- z (единицы) — число атомов фтора.

Например хладагент $R-134a$ имеет 4 атома фтора, 2 атома водорода, 2 атома углерода, а суффикс «a» показывает, что изомер — тетрафторэтан.

Серии $R-400$, $R-500$ обозначают смеси хладагентов. Изобутан имеет обозначение - хладагент $R-600a$ и имеет 0 атомов фтора, 10 атомов водорода, 4 атома углерода, а суффикс «a» показывает, что это изомер. Различным неорганическим соединениям присвоена серия 700, а идентификационный номер хладагентов, принадлежащих к этой серии, определяется как сумма числа 700 и молекулярной массы хладагента. Например, для аммиака, химическая формула которого NH_3 , имеем $1 \times 14 + 3 \times 1 + 700 = 717$. Таким образом его обозначение - $R717$.

Принципы выбора хладагента

Хладагент, являющийся рабочим телом кондиционера, выбирается с учетом высокой эффективности работы оборудования, низкой стоимости, пожаробезопасности и токсичности. Основными факторами, определяющими выбор хладагента, безусловно, являются его термодинамические и теплофизические характеристики. Они влияют на эффективность, эксплуатационные показатели и конструктивные характеристики кондиционеров. Широкое применение в холодильной технике нашли фторхлоруглеродные хладагенты (фреоны), обладающие требуемыми термодинамическими и теплофизическими качествами. Свойства хладагентов зависят от

структуры молекулы вещества, присутствия соотношения молекул фтора, хлора и водорода в его составе [2].

Вещества с высоким содержанием молекул водорода являются горючими и при их применении пожароопасными. Вещества с малым содержанием фтора обладают токсичностью и их применение ограничено санитарными нормами.

Вещества с малым содержанием водорода долго "живут" в атмосфере, не разлагаясь на части, поглощаются биосферой Земли и являются экологически нежелательными.

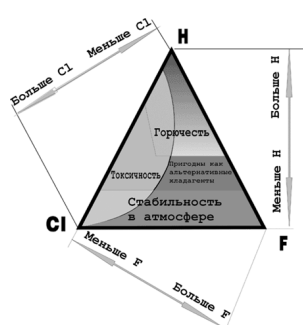


Рис. 3.1. Зависимость свойств хладагента от его состава

На рис. 3.1 указаны как "запретные" области по факторам горючести, токсичности и стабильности веществ в атмосфере, так и область допустимого состава для использования в качестве альтернативных хладагентов.

На диаграмме для группы метана (рис. 3.2) холодильные агенты $R11$ и $R12$ лежат в области экологически неблагоприятных хладагентов. Широко применяемый в настоящее время хладагент $R22$ хотя и лежит в области допустимой для применения, но все же содержит в своем составе атом хлора и поэтому является "озоноопасным". "Озоноопасность" $R22$ составляет всего 5% от "озоноопасности" хладагента $R12$, что нашло отражение в Монреальском протоколе в сроках реализации сокращения выпуска. На диаграмме веществ группы этана (рис. 3.3) интерес представляют хладагенты $R134a$ и $R125$. $R134a$ предложен как

альтернатива традиционному хладагенту $R12$, широко используемому в холодильной технике и, в частности, в чиллерных системах.

Для применения в кондиционерах хладагент $R134a$ недостаточно привлекателен по своим термодинамическим характеристикам. Для модификации его свойств к хладагенту $R134a$ добавляют хладагенты $R32$ и $R125$. Присутствие в смеси каждого хладагента обеспечивает придание необходимых свойств смеси и выполняет определенную функцию.

$R32$ (23%) способствует увеличению производительности. $R125$ (25%) исключает горючесть смеси. $R134a$ (52%) определяет рабочее давление в контуре хладагента.



Рис. 3.2. Хладагенты группы метана

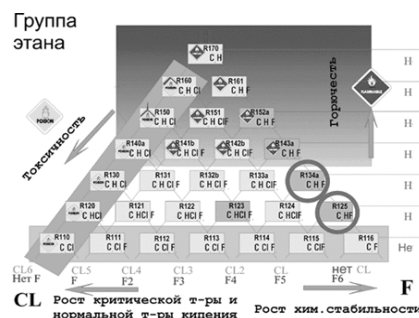


Рис. 3.3. Хладагенты группы этана

Смесь хладагентов такого состава получила марку R407C. Подобно хладагенту R22, R407C обладает малой токсичностью, химически стабилен и не горюч. Если произошла утечка хладагента, то к негативному влиянию нехватки хладагента на работу кондиционера добавляется и отрицательное влияние изменения ее состава. Оставшийся в системе хладагент имеет отличный от оптимального состав и его нельзя использовать для работы без доработки. Поэтому при ремонте необходимо слить оставшийся хладагент полностью и заправить систему новой смесью оптимального состава. Основная разница в характеристиках прежнего хладагента CHF₂Cl (R22) и нового R407C заключается в величине давлений при рабочих температурах и типе масел, совместимых с данным хладагентом. Рабочее давление в системе, заправленной хладагентом R407C, несколько выше, чем в случае хладагента R22. Традиционно используемое с хладагентом R22 минеральное масло не пригодное в сочетании с R407C. Новый хладагент плохо смешивается с минеральным маслом, в особенности, при низких температурах и образует с ним расслаивающуюся двухфазную смесь. Это приводит к неудовлетворительной смазке компрессора из-за периодического попадания в зону смазки жидкого хладагента вместо масла, что приводит к быстрому износу трущихся частей компрессора. Кроме того, плохо растворимое в хладагенте масло, имеющее при низких температурах высокую вязкость, забивает капиллярные трубки и нарушает нормальную циркуляцию хладагента.

Чтобы обойти эти трудности, хладагент R407C применяется в сочетании с эфирным маслом, растворимым в данном хладагенте. Один из недостатков такого синтетического масла - высокое поглощение им влаги. Хранение, транспортировка, процесс заправки маслом должны исключать возможность попадания в масло не только капельной влаги, но и продолжительный контакт с влажным воздухом, из которого масло активно поглощает влагу. Необходимы также специальные меры по предотвращению попадания влаги в систему как в процессе производства кондиционера, так и при его установке на месте использования.

3.7. Коррозия металлов в среде рабочих тел и методы защиты

Электрохимическая коррозия

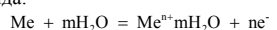
В водных растворах, а также в обыкновенной атмосфере, где имеется влага, происходит электрохимическая коррозия. Ионы металла на поверхности металла, имея малую связь с глубинными ионами, легко отрываются от металла молекулами воды. Уходящие ионы металла, взаимодействуя с ионами, образуют гидроксиды, нерастворимые в воде, которые называют ржавчиной, а процесс их образования – ржавлением [10]. В зависимости от структуры коррозия имеет разное проявление: при однородном металле – коррозия происходит равномерно по всей поверхности. При неоднородном металле – коррозия избирательная и называется точечной. Это явление наиболее опасно, так как приводит к быстрой порче всего изделия. Избирательная коррозия создает очаги концентрации напряжений, что содействует разрушению.

Главная особенность электрохимической коррозии состоит в том, что в процессе ее течения, ионизация атомов металла и восстановление окислителя, содержащегося в коррозионной среде – пространственно разделенные акции, а их скорости определяются величинами электродных потенциалов. Кроме того, процесс электрохимической коррозии сопровождается наличием электрического тока в корродирующем металле. Этот тип коррозии наиболее распространен. Он реализуется при взаимодействии металлических материалов с электролитами: водными растворами солей, кислот, щелочей, расплавами солей и щелочей.

Металл, потеряв часть положительно заряженных частиц, ионов, заряжается отрицательно за счет избыточного количества оставшихся электронов, а слой воды, прилегающий к металлу, за счет ионов металла приобретает положительный заряд. Разность зарядов на границе металл – вода обуславливает скачок потенциала, который в процессе коррозии изменяется, увеличиваясь от растворения металла, и уменьшаясь от осаждения ионов из раствора на металле. Если количество ионов, переходящих в раствор и осаждающихся на металле, одинаково, то скорости растворения и осаждения металла равны и процесс коррозии не происходит. Этому соответствует равновесный потенциал. Металлы, стандартный потенциал которых отрицательный – корродируют в воде, в которой растворен кислород

тем активнее, чем отрицательней значение электрохимического потенциала.

При помещении металла в электролит происходит процесс его растворения, носящий специфический характер: каждый катод металла, под действием молекул растворителя переходит в раствор, оставляя на поверхности металла эквивалентный отрицательный заряд в виде свободных электронов. Процесс растворения можно выразить реакцией вида:



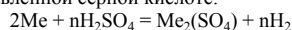
Ввиду сил электростатического взаимодействия, катионы металла, перешедшие в электролит, притягиваются к поверхности металла, образуя так называемый двойной электрический слой, по своему устройству напоминающий заряженный плоский конденсатор. Образовавшийся двойной электрический слой препятствует дальнейшему растворению металла и система металл – раствор приходит в состояние термодинамического равновесия. В этом состоянии между металлом и раствором возникает устойчивая разность потенциалов (скачок потенциала), называемая электродным потенциалом металла.

Величина этого потенциала рассчитывается в соответствии с уравнением Нернста. Чем отрицательнее величина электродного потенциала металла, тем выше склонность металла посылать свои катионы в раствор. Значения стандартных потенциалов для большинства металлов и некоторых химических соединений приводятся в таблице, называемой рядом напряжений.

Скорость процесса растворения металла (анодного процесса) характеризуется соответствующим значением плотности анодного тока (i_a), а скорость процесса осаждения ионов металла из раствора – плотностью катодного тока (i_k). В условиях термодинамического равновесия $i_a = i_k$.

Растворение металла в электролите может идти по двум различным механизмам: химическому и электрохимическому.

Химический механизм реализуется в виде химической реакции, одинаково проходящей на всей поверхности металла без миграции свободных электронов в металле. Так растворяются, например, железо, хром в разбавленной серной кислоте:

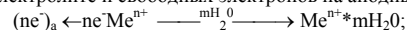


Электрохимический механизм растворения реализуется в виде двухстадийной реакции, протекающей с участием свободных электронов, причем ионизация атомов металла и восстановление окислителя коррозионной среды, проходят в двух различных актах, а их скорости зависят от величины электродного потенциала металла. Таким образом, при электрохимическом взаимодействии окислитель лишь заимствует валентные электроны у металла, но не вступает с ним в химическое взаимодействие. Наиболее вероятно электрохимический механизм растворения гетерогенно - электрохимическим путем.

Гетерогенно - электрохимический путь предполагает, что участки анодной и катодной реакции пространственно разделены и для протекания коррозии необходима миграция электронов в металле и ионов в электролите. Эти, отличающиеся по свойствам, участки поверхности металла, являются короткозамкнутыми коррозионными гальваническими элементами.

Электрохимическое растворение металла, идущее по гетерогенно-электрохимическому пути можно представить состоящим из трех основных процессов:

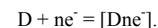
а) анодного процесса – образования гидратированных ионов металла в электролите и свободных электронов на анодных участках:



б) процесса перетока электронов в металле от анодных к катодным участкам и соответствующего перемещения ионов в электролите:



в) катодного процесса – присоединения (ассимиляции) электронов какими - либо молекулами или ионами раствора (деполяризаторами), способными восстанавливаться на катодных участках:



Для защиты металлических конструкций от коррозии в жидких средах используются следующие приемы:

1) Применение устойчивых металлов и сплавов с повышенной термодинамической устойчивостью (обладающие положительным потенциалом), склонных к пассивированию. Или покрывающихся защитными пленками вторичных, труднорастворимых продуктов коррозии. Применяют кислотостойкие металлы и сплавы, а так же склонные к пассивированию в агрессивной среде.

2) Применение устойчивых неорганических материалов (стекло и эмали; керамика; графит и графитовые материалы; каменное литье и ситаллы;

3) Удаление из электролита деполяризатора-кислорода (деаэрация электролита, обескислороживание). Деаэрируют воду, использующуюся для охлаждения паровых котлов, турбин, систем охлаждения металлургических агрегатов, термических печей и т.д.

4) Введение в электролит различных добавок, замедляющих течение коррозии. Причина торможения коррозионного процесса в этом случае – торможение анодного процесса за счет введения в электролит веществ – пассиваторов (K_2CrO_4 , $NaNO_2$ и др.)

5) Создание на поверхности металлических материалов защитных покрытий: металлических, неметаллических.

По способу защитного действия металлические покрытия делятся на катодные и анодные.

Катодные покрытия из Pb, Cu, Ni созданные на поверхности стальных изделий защищают последние чисто механически, т.к. величина их электродного потенциала больше, чем у стали. Поэтому главное требование, предъявляемое к ним – их беспористость. При нарушении сплошности покрытия процесс коррозии резко ускоряется.

Анодные покрытия из Zn, Cd , ввиду того, что величина их электродного потенциала меньше, чем у стали, защищают изделие не только механически, но главным образом электрохимически, участвуя в анодном процессе вместо защищаемого стального изделия.

Основной метод создания металлических покрытий – гальванический. В последние годы широкое распространение получают методы напыления – плазменное, газозащитное, термодиффузионное и др.

К неметаллическим неорганическим покрытиям относятся оксидные и фосфатные, лакокрасочные, асфальто-битумные, полиэтиленовые и другие покрытия.

6) Электрохимические способы защиты включают катодную защиту и протекторную защиту.

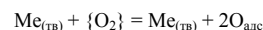
Химическая коррозия

Химическая коррозия может происходить за счет взаимодействия металла с газовой средой при отсутствии влаги, при помещении

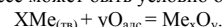
металлических материалов в атмосферу раскаленных газов или в жидкость, не являющуюся электролитом (нефть, бензин и т.д.). Продуктом коррозии являются оксиды металла. Образуется пленка на поверхности металла толщиной в 1...2 периода кристаллической решетки. Этот слой изолирует металл от кислорода и препятствует дальнейшему окислению, защищает от электрохимической коррозии в воде. Характеристикой возможности течения реакции окисления особенно для сложных коррозионных систем является величина кислородного потенциала. Скорость химической коррозии определяют количественно по наблюдениям во времени за изменением какой-либо подходящей для этих целей величины, изменяющейся в процессе коррозии.

Большинство металлов и металлических материалов при взаимодействии с кислородом воздуха или другими окислителями покрываются пленкой оксида или другого соединения.

Первая стадия процесса взаимодействия металла с коррозионной средой – хемосорбция окислителя (O_2 , CO_2 , H_2O , SO_2) на поверхности металла, например:



При наличии химического сродства между металлом и окислителем реализуется вторая стадия взаимодействия металла с коррозионной средой – переход хемосорбированной пленки в оксидную. Этот процесс может быть условно описан реакцией вида:



Образующаяся на поверхности металла оксидная пленка может замедлять процесс коррозии, вследствие торможения подвода окислителя к поверхности окисляющегося металла. В этом случае пленка обладает защитными свойствами.

Защитными свойствами могут обладать только сплошные пленки. Возможность образования такой пленки определяется условием сплошности Пиллинга – Бедворса: молярный объем соединения, возникающего на поверхности металла ($V_{ок}$) должен быть больше объема металла (V_{Me}), израсходованного на образование одного моля соединения.

$$V_{ок}/V_{Me} > 1.$$

В качестве верхней границы отношения объемов принимают величину $V_{ок}/V_{Me} = 2,5$ из за возникающих значительных напряжений

в пленках с более высоким отношением $V_{ок}/V_{Me}$. Тогда уточненное условие сплошности выглядит:

$$1 < V_{ок}/V_{Me} < 2,5.$$

Закономерности роста пленок

Процесс роста пористой пленки не осложняется процессом подвода окислителя к поверхности металла, а контролируется скоростью химической реакции образования оксида. Рост пористой пленки, контролируемый скоростью химической реакции окисления металла, протекает во времени по линейному закону.

Линейный закон роста имеет место:

а) при высокотемпературном окислении в воздухе и кислороде металлов при несплошных пленках;

б) в случае образовании летучих оксидов.

Сплошные пленки, затрудняют проникновение реагентов друг к другу и их рост сопровождается самоторможением процесса. Результирующая скорость этого сложного процесса определяется скоростью самой медленной стадии, т.е. возможны различные варианты контроля течения процесса:

1) Скорость коррозии контролируется стадией массопереноса (диффузионный контроль процесса) и меняется по параболическому закону. Параболический закон роста реализуется, в частности, при окислении железа на воздухе при различных температурах.

2) В предыдущем случае накопление окислителя на внутренней поверхности оксидной пленки не происходит. Учет возможность кинетического торможения процесса роста оксидной пленки наряду с торможением на стадии массопереноса (диффузионно-кинетический контроль процесса). Рост оксидных пленок при диффузионно-кинетическом контроле может быть выражен степенным законом

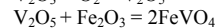
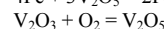
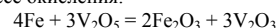
3) Часто рост пленки протекает медленнее, чем это следует из параболического закона роста. Это наблюдается при возникновении оксидных пленок при низких температурах (на Cu в O_2 при $T \leq 100^\circ C$; на Al, Ti, Ni, Zn в O^2 при $T \leq 300-400^\circ C$). Затухание объясняется либо уплотнением пленок, либо появлением дефектов (пузырей, расслоений). В этих случаях рост пленки протекает в соответствии с логарифмическим законом роста.

Скорость и характер процесса химической коррозии металлов зависит от ряда факторов. Внешними называют факторы, связанные с составом коррозионной среды и условиями коррозии (температура,

давление, скорость перемещения коррозионной среды и т.д.). Внутренними называют факторы, связанные с составом, структурой, внутренними напряжениями в металле, качеством обработки поверхности металла и др.

Характер влияния температуры на скорость окисления металла определяется зависимостью константы скорости реакции окисления (K) и коэффициента диффузии (D) от температуры и описываются уравнением Аррениуса. Таким образом, вне зависимости от контролирующей стадии процесса окисления, с повышением температуры скорость окисления резко возрастает. Колебания температуры, особенно переменный нагрев и охлаждение, увеличивают скорость окисления металла, т.к. в защитной пленке образуются трещины.

Влияние состава газовой фазы на скорость коррозии металла велико, специфично и изменяется с температурой. В частности, на скорость окисления железа и стали, особенно сильно влияют кислород, соединения серы, водяные пары. Значительное влияние на коррозию сталей и сплавов оказывают продукты горения топлива, содержащие ванадий (например V_2O_5). Это соединение находится в золе от сжигания дешевого топлива-мазута, нефтепродуктов. Зола, налипая на металл, увеличивает скорость его коррозии в десятки раз. Причина этому – “ванадиевая коррозия”, обусловленная легкорастворимостью V_2O_5 , и его способностью офлюсовывать (переводить в жидкое состояние) химические соединения золы и окалины, что снижает защитные свойства последней, а также участвовать в процессе окисления:



Повышение содержания CO в газовой фазе понижает скорость коррозии углеродистых и низколегированных сталей, но при больших количествах CO в газовой фазе может произойти науглероживание поверхности стали.

Если бы поверхность металла не была бы покрыта оксидной пленкой, то скорость окисления была бы пропорциональна парциальному давлению окислителя, но так как поверхность металла покрыта слоем оксида, то зависимость скорости окисления от

величины парциального давления окисляющей газа может быть различной в зависимости от строения защитной пленки.

Окисление, как гетерогенный процесс, определяется скоростью подвода и отвода реагентов в зону реакции. Поэтому, чем больше скорость движения потока газа, тем больше и скорость окисления металла.

Влияние внутренних факторов на скорость процесса химической коррозии определяется составом сплава, структурой сплава и состоянием поверхности металла.

Применительно к наиболее важным конструкционным сплавам – сплавам на основе железа, можно отметить следующее для случая газовой коррозии.

1. При высоких температурах (более 800°C) с увеличением содержания углерода в стали скорость ее окисления и обезуглероживания уменьшается вследствие более активного образования CO, что снижает окислительный потенциал газовой фазы.

2. Титан, хром, алюминий, кремний, кобальт, бериллий заметно снижают скорость окисления железа.

Анализ литературных данных свидетельствует о том, что чем меньше в сплаве структурных составляющих, тем выше его жаростойкость. Применительно к сплавам железо – углерод, наиболее устойчивой является аустенитная структура. Стали с двухфазной аустенитно - ферритной структурой менее устойчивы против окисления. Их меньшая жаростойкость связывается с большей неоднородностью образующейся защитной пленки, что приводит к ее разрушению при росте.

Предварительная холодная пластичная деформация несколько ускоряет окисление металла вследствие повышения запаса его энергии. Чем тщательнее обработана поверхность металла, тем меньше скорость его окисления, что обусловлено лучшей сохранностью защитных пленок на гладкой поверхности.

Способы защиты от газовой коррозии схожи с методами защиты от электрохимической коррозии и приведены ниже применительно к основному конструкционному материалу – сплавам на основе железа.

В качестве защитных атмосфер используются газовые среды из технически чистого азота, гелия, аргона и других инертных газов, а также вакуумирование рабочего пространства промышленного агрегата,

например нагревательной печи. Кроме вышеуказанных приемов защиты металлических материалов от окисления при высоких температурах, используют так называемые контролируемые атмосферы – газообразные смеси с контролируемым значением окислительного потенциала.

В промышленных условиях в качестве контролируемых атмосфер используются:

а) азот и влажный водород ($N_2 + H_2/H_2O$); эту газовую смесь получают диссоциацией аммиака и дожиганием образовавшегося при диссоциации водорода;

б) азот, моно- и диоксид углерода ($N_2 + CO/CO_2$); данную газовую смесь получают в древесноугольных генераторах;

в) азот, влажный водород, моно- и диоксид углерода ($N_2 + H_2/H_2O + CO/CO_2$); эта атмосфера - продукт неполного сгорания углеводородов;

г) азот, монооксид и диоксид углерода, метан, водород ($N_2, CO/CO_2, CH_4/H_2$); эта науглероживающая атмосфера, выполняющая кроме защитных функций и роль науглероживающей.

Часто, особенно в практике термической обработки используются атмосферы, называемые эндо- и экзотермическими контролируруемыми атмосферами (эндо- и экзогаз).

Состав экзогаза: 10%CO; 16% H_2 ; <0,05% CO_2 ; 1,5% CH_4 ; N_2 (ост.);

Состав эндогаза: 20%CO; 40% H_2 ; <1% CH_4 ; N_2 (ост.).

Эндоатмосфера нейтральна и не содержит газов – окислителей, но взрывоопасна, поэтому используется только в герметически закрытых нагревательных устройствах.

При осуществлении жаростойкого легирования легирующие добавки вводят в защищаемый материал на этапе его выплавки, в результате чего происходит более или менее равномерное распределение последних в объеме защищаемого материала.

Применяется также поверхностное легирование (алитирование, термохромирование, силицирование). Поверхностное легирование – термодиффузионное насыщение легирующим элементом поверхности защищаемого металла. Метод позволяет существенно снизить расход легирующих элементов, повышающих жаростойкость металла.

Алитирование - процесс насыщения поверхностного слоя защищаемого материала алюминием. Цель - повышение окалиностойкости (жаростойкости) и сопротивления атмосферной

коррозии. Алитирование стальных изделий (жаропрочные сплавы, идущие на изготовление клапанов автомобильных двигателей, лопаток и сопел газовых турбин) осуществляется в собранном виде, так как образующийся защитный слой хрупок и не допускает механической обработки.

Процесс термохромирования проводят при температуре 1000-1250 °C в смеси Cr-порошка, каолина ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$) и нашатыря. Образующийся в результате окисления слой оксидов сообщает металлу стойкость в воздушной и газовой среде содержащей соединения ванадия и серы до 1000°C. Термохромированный слой обладает повышенной износостойкостью. Слой поддается механической обработке.

Силицирование – надежный способ предохранения от газовой коррозии тугоплавких металлов (Nb, W, Mo, Ta и др.). Стойкость образующегося покрытия объясняется образованием плотных силицидных покрытий ($WSi_2, MoSi_2$), обладающих эффектом самозалечивания.

К неорганическим неметаллическим покрытиям относятся силикатные (эмалевые) покрытия. Они представляют собой наплавленные на поверхность металла стеклянные (на основе кремнезема) пленки. Высокая защитная стойкость обусловлена их диффузионной непроницаемостью по отношению к H_2O , O_2 . Силикатные покрытия используются для защиты выхлопных труб реактивных двигателей. В последнее время получают развитие ситалловые защитные покрытия, а также керамические на основе оксидной (Al_2O_3 , ZnO_2)или бескислородной керамики (SiC , BN, $MoSi_2$).

4. Газообразные рабочие тела

4.1. Воздух. Состав. Основные свойства

Состав воздуха. Воздух имеет сложный состав. Его основные составные части можно подразделить на две группы: постоянные, переменные. К первым относятся кислород (около 21 % по объему), азот (около 78 %) и так называемые инертные газы (около 1 %). Содержание этих составных частей практически не зависит от того, в каком месте поверхности земного шара взята проба сухого воздуха. Ко второй группе относятся углекислый газ (0,02 — 0,04 %) и водяной пар. Содержание переменных составных частей зависит от местных условий: вблизи металлургических заводов к воздуху часто бывают примешаны заметные количества сернистого газа, в местах, где происходит распад органических остатков, — аммиака и т. д. Помимо различных газов, воздух всегда содержит большее или меньшее количество пыли. Средняя молекулярная масса воздуха равна 29 г/моль. Эта величина определяется исходя из состава воздуха и молекулярных масс компонентов.

При достаточном охлаждении воздух переходит в жидкое состояние. Жидкий воздух можно довольно долго сохранять в сосудах с двойными стенками, из пространства между которыми для уменьшения теплопередачи выкачан воздух. Свободно испаряющийся при обычных условиях жидкий воздух имеет температуру около – 190 °C. Состав его непостоянен, так как азот легче кислорода и улетучивается. По мере удаления азота цвет жидкого воздуха изменяется, от голубоватого до бледно-синего (цвет жидкого кислорода). При температуре жидкого воздуха свойства многих веществ резко изменяются, например, желтая в обычных условиях сера становится белой.

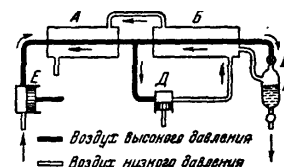


Рис. 4.1. Установка для получения сжатого воздуха

Химические реакции при температуре жидкого воздуха вообще очень сильно замедляются, но благодаря высокой концентрации в нем кислорода смешанные с жидким воздухом горючие вещества горят гораздо энергичнее, чем в обычных условиях.

Принципиальная схема установки для получения жидкого воздуха показана на рис. 4.1. Предварительно освобожденный от пыли, влаги и углекислого газа воздух сжимается компрессором до 200 — 250 бар (при одновременном охлаждении водой), проходит первый теплообменник *A* и затем разделяется на два потока. Большая часть направляется в детандер *D* — поршневую машину, работающую за счет расширения воздуха. Последний, значительно охладившись в детандере, омывает оба теплообменника и, охладив текущей навстречу сжатый воздух, покидает установку. Другой поток сжатого воздуха, охлажденный еще более во втором теплообменнике *B*, направляется через вентиль *B* в расширительную камеру *Г* после чего покидает установку вместе с воздухом из детандера. Вскоре наступает момент, когда в расширительной камере достигается температура сжижения воздуха, а затем он уже непрерывно получается в жидком состоянии.

4.2. Основные загрязнители воздуха

Загрязнение воздуха может быть естественным или возникать в результате деятельности человека. Естественное загрязнение обусловлено морскими брызгами, эрозией почвы или извержениями вулканов. Биологическое разложение, в частности жизнедеятельность почвенных бактерий, ведет к образованию больших количеств сероводорода, аммиака, углеводородов, оксидов азота и углерода. Загрязнение атмосферы вследствие деятельности человека возникает либо при сжигании углеродосодержащих веществ — угля и продуктов его переработки, нефти и древесины, либо отходами производства химических веществ и цемента, металлургической и горнодобывающей промышленности, а также при сжигании бытовых отходов. На рис. 4.2 представлены главные источники и основные компоненты загрязнений воздуха [11].

Наиболее важными компонентами с количественной точки зрения являются как газообразные продукты сгорания CO , CO_2 , SO_2 ,

SO_3 , так и пылевидные: летучая зола, состоящая в основном из неорганических веществ, и несгоревшего углерода.

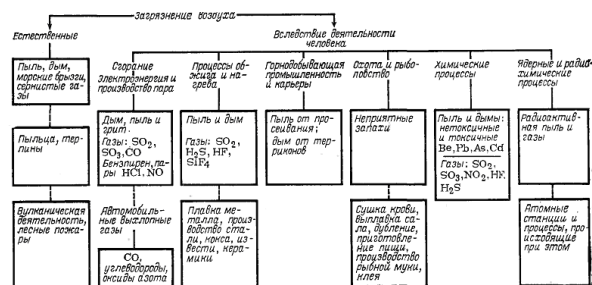


Рис. 4.2. Классификация загрязнений воздуха

Улавливание твердых частиц в настоящее время осуществляется на всех тепловых электростанциях, поддержание же минимальной концентрации оксида углерода (II) в отходящих газах достигается в результате ряда эффективных операций. Поэтому, концентрации, существующие вблизи тепловых электростанций, не представляют опасности. В то же время кумулятивный эффект выхлопных газов автомобилей при возникновении автомобильной пробки в дорожном тоннеле может привести к опасным концентрациям CO , поэтому длинные дорожные тоннели снабжаются датчиками улавливания CO для предотвращения подобного риска. Улавливание CO из отходящих газов, где его концентрация может превышать 0,4 % в зависимости от содержания серы в топливе, остается одной из наиболее сложных проблем защиты воздушного бассейна.

Максимально допустимая концентрация, представляющая собой рекомендуемую предельную максимальную концентрацию при 8-часовой экспозиции, равна 6 частям на 1 млн. частей (ppm) для оксида серы (IV), однако даже при меньшей концентрации возможно поражение сосновых деревьев, клевера и люцерны. Фториды поражают растения уже при концентрации 5 частей на миллиард (7 - 9 сут. экспозиции). Они содержатся в значительных количествах в отходящих газах заводов по производству минеральных удобрений, выплавке

алюминия и других, где фтористые соединения входят в состав сырья или флюсов.

Наряду с газообразными загрязнениями большую проблему при очистке промышленных газов и охране воздушного бассейна представляют собой мелкие частицы твердых веществ и капельки тумана. Дымы, образующиеся при производстве и рафинировании низкоплавких металлов, таких как свинец, мышьяк, бериллий, кадмий и цинк, чрезвычайно ядовиты и их очистку необходимо проводить особенно тщательно. Содержание кислотных туманов, например, образующихся при производстве серной или фосфорной кислоты, очень часто ограничивается законодательством; обычно в таких цехах устанавливают эффективное газоочистное оборудование [11].

Твердые частицы и жидкие капельки имеют различное название: зола, пыль, дым, копоть, туман, аэрозоль.

Зола — крупные частицы размером более 70 мкм.

Пыль — частицы размером менее 70 мкм и более 1 мкм.

Дым — твердые частицы размерами менее 1 мкм.

Туман — жидкие частицы, обычно менее 10 мкм.

4.3. Очистка и кондиционирование

Атмосферная пыль содержит частицы размером от 10^{-7} до 10^{-2} см (из которых наиболее мелкие не оседают даже в неподвижном воздухе). Помимо пылинок, возникающих на самой земной поверхности (частиц почвы, дыма, пылинки растений и т. д.), некоторое значение имеют пылинки вулканического и даже космического происхождения. Абсолютная запыленность воздуха может быть в отдельных местах очень различной. Его относительная запыленность быстро уменьшается с высотой. Кубический сантиметр комнатного воздуха обычно содержит миллионы пылинок.

Общая запыленность воздуха в мире возрастает. Так, было установлено, что за десятилетие с 1957 по 1967 г. помутнение атмосферы над Тихим океаном увеличилось на 30 %. Количество пыли, выпадающее в большом городе, огромно. Было подсчитано, что на каждый гектар в Нью-Йорке ежемесячно выпадает до 17 т пыли, а в Токио — даже вдвое больше. Каждый кубический сантиметр воздуха больших городов содержит несколько тысяч микроорганизмов. Освобождение от пыли является первой стадией

получения так называемого кондиционированного воздуха, который, помимо чистоты, характеризуется постоянными температурой и влажностью. Кондиционирование воздуха важно для некоторых отраслей промышленности, а также картинных галерей, музеев и т. д..

Очистка воздуха имеет важнейшее санитарно-гигиеническое, экологическое и экономическое значение. Поступление в помещение воздуха, не подвергнутого очистке или недостаточно очищенного, может привести к негативным последствиям. Эффективная очистка воздуха позволяет решить важную экологическую и экономическую проблему — перейти на замкнутый воздушный цикл, осуществить безотходное производство, что способствует улучшению санитарно-гигиенической и экологической обстановки, дает существенную экономию энергетических ресурсов. Требования к качеству воздушной среды, в том числе к чистоте воздуха, постоянно возрастают. В связи с этим необходимо целенаправленно разрабатывать и внедрять новые методы и более совершенное оборудование для очистки воздуха.

Внедрение методов газоочистки позволит получать дополнительную прибыль, например, при использовании отходящих доменных газов для получения тепла и электрической энергии при условии, что из газов будут удалены пылевидные примеси для наиболее полного сгорания. Из отходящих газов также можно извлекать оксид серы (IV) и восстанавливать его до серы экономически выгодным путем.

Необходимо обеспечить защиту людей от вредных воздействий отходящих газов. Например, отходящие газы, содержащие такие токсичные примеси, как мышьяк или свинец, представляют серьезную опасность для здоровья, другие отходящие газы, содержащие, например, фтористые соединения или оксид серы (IV), хотя и не представляют непосредственной опасности для здоровья людей при малой концентрации, но могут уничтожать растительность, постепенно разрушать окружающие сооружения.

Степень очистки газов в промышленности определяется главным образом экономическими факторами: так, в некоторых случаях газоочистная установка снижает экономичность работы завода в целом или потребует его коренной реконструкции, в то время как другая установка, хотя и не столь эффективная, позволит продолжать производство. Если улавливаемый материал является

основным продуктом процесса, например, твердые частицы в процессе распылительной сушки, выбор оптимального типа коллектора будет зависеть от экономического соотношения между стоимостью теряемого продукта и стоимостью высокоэффективного коллектора.

Все промышленные газы — как отходящие, так и технологические передаются по газопроводам или трубопроводам, которые могут снабжаться соответствующими газоочистными устройствами. Естественно, выбор подходящего метода очистки зависит от природы улавливаемого материала.

Абсорбция газов жидкой фазой широко применяется в тех случаях, когда очистке подвергаются большие газовые потоки, содержащие пары HCl , аммиак, CO и CO_2 . Адсорбция газов на твердых сорбентах более применима для поглощения незначительных или следовых количеств газов, например пары воды — силикагелем, CO_2 — известью или пары органических соединений — активированным углем. Под химической очисткой газов от примесей подразумевают сжигание или каталитический процесс, в частности каталитическое окисление органических соединений.

Следовательно, технология удаления газовых загрязнений из газового потока основана на химических реакциях или на процессах адсорбции или абсорбции. В подавляющем большинстве одновременно применяют только один из методов, поэтому для конструктивной разработки газоочистных установок могут применяться типовые приемы химической очистки газов от примесей.

Удаление твердых частиц малого диаметра и капель жидкости гораздо сложнее. К основным физическим операциям, используемым для этой цели, относятся гравитационное осаждение, центрифугирование, инерционный или прямой захват, броуновская или вихревая диффузия, осаждение (термическое, электростатическое или магнитное), броуновская или акустическая агломерация и турбулентное разделение.

В большинстве пылеулавливающих устройств обычно несколько упомянутых выше процессов одновременно участвуют в очистке газового потока, хотя чаще всего только один из них является основным при осаждении частиц определенного типа. Так, процесс фильтрации основан на инерционном и прямом захвате и броуновской диффузии. Однако броуновская диффузия играет

доминирующую роль в удалении частиц субмикронных размеров, тогда как инерция и прямой захват являются основными механизмами улавливания частиц микронного размера. В этом процессе важную роль могут играть также электростатические силы, поскольку заряженные частицы могут индуцировать заряд на незаряженной фильтрующей среде.

По ГОСТ 12.1.005-88 установлены предельно допустимые концентрации вредных веществ (мг/м^3) в воздухе рабочей зоны производственных помещений. Для соблюдения требований ГОСТ необходимо проводить очистку от пылегазовых выбросов. Очистка воздуха от пыли может быть грубой, средней и тонкой. При грубой очистке воздуха задерживается крупная пыль (размером частиц > 50 мкм). Такую очистку можно использовать, например, как предварительную для сильно запыленного воздуха при многоступенчатой очистке. При средней очистке задерживается пыль с размером частиц до 50 мкм, а при тонкой пыль с размером частиц менее 10 мкм.

Для этого применяют различное пылеулавливающее оборудование. В зависимости от природы сил, действующих на взвешенную в воздухе частицу для отделения ее от газового потока, используемые пылеулавливающие аппараты могут быть:

- а) механические (мокрые и сухие), в которых взвешенные частицы отделяются от воздуха путем промывки его жидкостью, захватывающей взвешенные частицы, или при помощи внешней механической силы;
- б) пористые (фильтры), задерживающие при пропускании через них запыленного воздуха взвешенные в нем частицы;
- в) электрические, в которых частицы отделяются от воздуха под действием электрических сил (электрофильтры);
- г) акустические;
- д) комбинированные, в которых используются различные методы очистки.

Наибольшее применение для очистки воздуха от сухой неволокнистой и неслипающейся пыли с размером частиц более 10 мкм получили циклоны. Их устройство простое и эксплуатация несложная, они имеют сравнительно небольшое гидравлическое сопротивление (750-1000 Па), высокие экономические показатели.

В последнее время появились работы, связанные с конструктивным совершенствованием пылеуловителей с целью повышения эффективности их работы.

Все промышленные предприятия должны иметь газоочистное оборудование. Применяют различные виды газоочисток: скрубберы, циклоны, рукавные фильтры и аэродинамические фильтры. В основном используют три вида газоочисток [11]:

1. Циклон;
2. Аэродинамический фильтр;
3. Рукавный фильтр.

Циклоны обеспечивают дешевый и достаточно эффективный метод удаления крупных частиц из потока газа. Одного циклона обычно недостаточно, чтобы удовлетворить строгие нормативы по выбросам, но они используются, как предварительная газоочистка перед более дорогим газоочистным оборудованием, а также для возврата сухого продукта. Общее использование циклонов - сбор мелочи от мельниц, пыль от механической обработки дерева на деревообрабатывающих предприятиях и в других промышленных цехах. Циклон уменьшает количество пыли, осаждающей крупные абразивные частички и, таким образом, увеличивает срок службы тканевого фильтра, который обычно используют, как заключительную газоочистку. Мультициклоны используют на топливных паровых котлах, где они захватывают большие объемы продуктов горения и служат фактически как предварительная газоочистка. Взвешенные частицы входят в циклон в потоке газа, который вращается по форме циклона. Инерция частиц сопротивляется изменению направления газа и они двигаются радиально. Схема работы циклона показана на рис. 4.3. Впускное отверстие газа находится обычно в вершине циклона, и газ входит непосредственно в циклон, внешняя стена устройства и цилиндрическая труба, проходящая от вершины циклона вниз, называется завихритель. Газ движется по спирали в цилиндрической части циклона, и частицы движутся под влиянием центробежной силы, пока не ударятся о стенки циклона. Далее частицы прижимаются слоем воздуха к стенке циклона и переносятся под действием силы тяжести в нижнюю часть циклона, откуда попадают в пылевой мешок. Чистый газ поднимается вверх и выходит через патрубок.

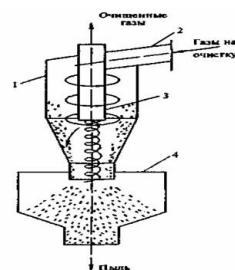


Рис. 4.3. Схема работы циклона:

1 — корпус; 2 — патрубок; 3 — труба; 4 — бункер.

Аппараты мокрой очистки газов, или скрубберы отличаются высокой эффективностью очистки от частиц мелкодисперсной пыли и возможностью очистки от пыли горячих и взрывоопасных газов. Схема скруббера показана на рис. 4.4. Принцип действия основан на осаждении частиц пыли на поверхности капель или пленки жидкости, в качестве которой используется либо вода, либо химический раствор. Их достоинством является комплексная очистка газов.

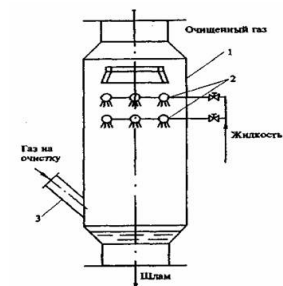


Рис. 4.4. Полый форсуночный скруббер:

1 — корпус; 2 — форсуночные пояса; 3 — патрубок.

Простыми по конструкции являются полые или форсуночные скрубберы, в которых запыленный газовый поток по патрубку

направляется на зеркало жидкости, на котором осаждаются наиболее крупные частицы пыли. Затем запыленный газ, равномерно распределенный по сечению корпуса, поднимается навстречу потоку капель жидкости, подаваемой в скруббер через форсуночные пояса, которые образуют несколько завес из распыленной на капли орошающей жидкости. Аппараты этого типа работают по принципу противотока.

Очищаемый газ движется навстречу распыляемой жидкости. Эффективность очистки, достигаемая в форсуночных скрубберах, невысока и составляет 60–70 % для частиц с размером более 10 мкм. Одновременно с очисткой газ, проходящий через полый форсуночный скруббер, охлаждается и увлажняется до состояния насыщения.

Наряду с полыми скрубберами широко используются насадочные скрубберы, представляющие собой колонны, заполненные специальными насадками в виде колец или шариков, изготовленных из пластмассовых или керамических элементов или крупный шлак и щебень. Насадка может распределяться в виде отдельных регулярных слоев или беспорядочно. Насадочные скрубберы используются в основном для предварительного охлаждения газа, улавливания тумана или хорошо растворимой пыли, например, сульфата натрия, присутствующего в дымовых газах содорегенерационных котлоагрегатов.

Для мокрой очистки нетоксичных или невзрывоопасных газов от пыли применяют центробежные скрубберы (рис. 4.5), в которых частицы пыли отбрасываются на пленку жидкости центробежными силами, возникающими при вращении газового потока в аппарате за счет тангенциального расположения входного патрубка в корпусе.

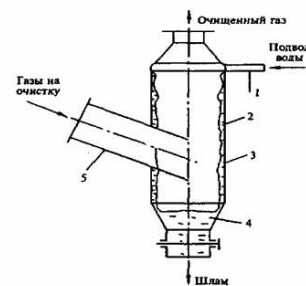


Рис. 4.5. Центробежный скруббер:

- 1 — распределительное устройство; 2 — пленка жидкости;
3 — корпус; 4 — бункер; 5 — входной патрубок.

Наиболее распространенными аппаратами мокрой очистки газов являются скрубберы Вентури, которые состоят из орошающей форсунки, трубы Вентури и каплеуловителя.

Изначально тканевые фильтры можно разделить на виды по их методам самоочистки. Накопленная в фильтре пыль может отделяться следующими методами. Отклонение от ткани (спекшаяся пыль, дробится и отделяется от структуры ткани). Ускорение пыли (пыль под действием силы отделяется от ткани). Поток газа продувается в обратном направлении, пыль отделяется от структуры ткани и последовательно движется к собирающему бункеру. Возникло четыре метода, каждый из которых включает некоторую комбинацию вышеперечисленных эффектов для отделения пыли от ткани [11].

1) Встряхивание фильтра. Верхняя часть рукава колеблется, предпочтительно горизонтально, и приводит к отклонениям рукава. Под действием сил ускорения пыль высыпается в бункер. Нулевой или обратный поток обычно комбинируется с колебанием.

2) Обратная продувка фильтра. Для удаления пыли используется комбинация отклонения рукава и обратного потока. Этот процесс приводит к очень низким давлениям в структуре ткани. Этот метод был разработан для таких легкоповреждающихся структур, как стекловолокно.

3) Импульсное встряхивание фильтра. В течение очистки, импульс воздуха, имеющего высокое давление, направляется в рукав (обратное направление потока), надувая рукав и вызывая высокоинерционные силы, которые отделяют пыль от рукава.

4) Звуковая очистка. Если используется звуковая очистка, то обычно применяется другой метод очистки. Звуковая энергия обычно вводится в рукавный фильтр пневматическими рожками. Процесс еще не полностью изучен и звуковые воздушные ударные волны очевидно производят ускорения, которые стремятся отделить пыль от структуры ткани.

По типу используемого материала различают следующие фильтры:

- с зернистым слоем (неподвижные свободные насыпанные зернистые материалы, псевдоожиженные слои);
- с гибкими пористыми перегородками (ткани, войлоки, волокнистые маты, губчатая резина, пенополиуретан и др.);
- с полужесткими пористыми перегородками (вязаные и тканые сетки, прессованные спирали и стружка);
- с жесткими пористыми перегородками (пористая керамика, пористые металлы и др.).

Тканевые фильтры, сделанные из натуральных материалов, например, хлопок или шерсть, все еще используется как фильтровальная ткань. Однако появление синтетических волокон расширило выбор материалов для тканевых фильтров. Синтетические волокна широко применяются для изготовления структуры фильтровальной ткани из-за их низкой стоимости, лучшей сопротивляемости температуре и химическим веществам. Синтетические материалы изготавливают из угольной кислоты, акриловых волокон, полиамидов, полиэстеров, полиолефина, и поливинилхлоридов. Для использования при высоких температурах применяется тефлон, ритон и углеродистые волокна. Однако наилучший эффект при сопротивлении высоким температурам был достигнут при использовании стекловолокна. Стекловолокно обладает хорошим сопротивлением кислотам, стойкостью к высоким температурам, имеет высокий предел прочности. Данный материал решает многие проблемы, связанные с рукавными фильтрами. Главное условие, которое должно быть выполнено при выборе ткани — температура среды, в которой будет работать фильтр.

В электрофильтрах [11] заряженные частицы двигаются в электрическом поле в сторону осадительных электродов и оседают на них. Осевшая пыль удаляется из электрофильтров встряхиванием электродов в сухих электрофильтрах или промывкой в мокрых. В однозонных электрофильтрах ионизация и осаждение частиц осуществляется в одной зоне. Для тонкой очистки газов более эффективными являются двухзонные электрофильтры, в которых ионизация частиц происходит в специальном ионизаторе. Электрофильтры могут состоять из одной или нескольких секций, в каждой из которых создается свое электрическое поле. Аппараты с последовательным расположением таких секций называются многопольными, а с параллельными — многосекционными или многокамерными.

Условием эффективной работы электрофильтров является герметичность камер, исключающая подсос воздуха, приводящий к вторичному уносу загрязнений. Достоинство электрофильтров — высокая эффективность очистки при соблюдении оптимальных режимов работы, сравнительно низкие затраты энергии, а недостаток — большая металлоемкость и крупные габариты.

4.4. Получение кислорода и водорода

Получение водорода

1) Получение водорода взаимодействием металлов с кислотами.

Для получения водорода обычно используют гранулированный цинк и 20–30-процентный раствор серной кислоты, к которому для ускорения реакции добавляют 2–3 кристаллика медного купороса. Наиболее удобно реакцию проводить в аппарате Киппа. Чистота водорода определяется чистотой исходных продуктов. Водород может содержать следы сероводорода, азота, оксида серы (IV) и др. Эти примеси в большинстве случаев не мешают его применению в препаративных целях. Для получения особо чистых веществ водород подвергают дополнительной очистке. Помимо цинка можно использовать железо (в виде стружки) и некоторые другие металлы. Замена серной кислоты на хлороводородную нежелательна, так как водород увлекает хлороводород [12].

2) Получение водорода действием щелочи на алюминий.

Водород, получаемый данным методом, обладает высокой чистотой. Листовой алюминий или проволоку нарезают небольшими

кусочками и помещают в аппарат Киппа, в который заливают 10–15-процентный раствор щелочи. Можно воспользоваться амальгмированным алюминием, который легко вступает в реакцию не только со щелочью, но и непосредственно с водой. Реакцию удобнее проводить в колбе Вюрца, приливая к алюминию по каплям воду из капельной воронки. Если же реакцию проводить в аппарате Киппа, то алюминий постепенно расходуется, так как амальгмированный алюминий вступает в реакцию с парами воды.

3) Получение водорода электролизом.

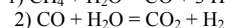
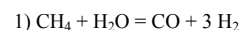
Электролитическим методом получают водород высокой чистоты, в котором обычно содержатся только пары воды и следы кислорода, увлекаемые водородом из электролита. Электролизером может служить любая стеклянная емкость, в которую наливают 35–40-процентный раствор гидроксида натрия. Electroды делают в форме пластин из никелевой жести или мягкой стали. Можно применять электроды, сделанные из проволоки. Место контакта электрода (оно не должно соприкасаться с электролитом) с медным проводом, подводющим ток, плотно обматывают стальной или нихромовой проволокой. Для такого электролизера применяют ток до 6–7 А, напряжением 5–10 В. При включении электролизера на короткое время (3–4 ч) можно применять ток силой до 10 А, однако при этом электролит быстро разогревается. Кислород выделяется на аноде и выходит через отводную трубку, пропущенную через пробку, закрывающую электролизер. Водород выделяется на катоде и выходит через стеклянную трубку.

Во всех случаях работа с электролизером требует особого внимания. Ни в коем случае нельзя менять полюсы электролизера, так как это может привести к взрыву вследствие образования гремучей смеси. Электролизер подключают к прибору, потребляющему водород, только после полного вытеснения воздуха из катодного пространства и из очистительной системы.

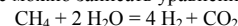
4) Другие промышленные способы.

Водяной пар пропускают над раскаленным добела коксом (углем, нагреваемым без доступа воздуха). В результате получается смесь оксида углерода с водородом, которую называют "водяным газом". Водород может получаться и при сильном нагревании метана. Поэтому в промышленности основное количество водорода получают именно из

метана, добавляя к нему при высокой температуре перегретый водяной пар:



В сумме этот процесс можно записать уравнением:



Смесь газов охлаждают и промывают водой под давлением. При этом CO_2 растворяется, а малорастворимый в воде водород идет на промышленные нужды.

Метод очистки водорода определяется характером имеющихся в нем загрязнений, а также зависит от дальнейшего использования водорода. Водород, полученный действием кислот на цинк, пропускают через 2–3 промывалки с концентрированным щелочным раствором перманганата калия или с раствором дихромата калия в серной кислоте (на 1 л воды нужно брать около 100 г соли и 50 г концентрированной серной кислоты). Удобнее и эффективнее для очистки (из-за большой поверхности) применять колонки, наполненные битым стеклом или стеклянными бусами, смоченными соответствующим раствором. После очистки водород сушат. Электролитический водород и водород, полученный действием щелочи на алюминий, нуждается только в осушке.

Получение кислорода

Большое количество кислорода используется в промышленности, в медицине, в других областях человеческой деятельности. Промышленные количества кислорода получают из жидкого воздуха. Сначала воздух сжимают мощными компрессорами – при этом он, как любой сжимаемый газ, сильно нагревается.

Сжатый воздух в больших баллонах-емкостях охлаждается. Затем его подвергают быстрому расширению через узкие каналы, снабженные турбинками для дополнительного отбора энергии у молекул газа. Эти устройства называются турбодетандерами. При расширении любого газа всегда происходит его охлаждение. Если газ был сжат очень сильно, то его расширение может привести к такому сильному охлаждению, что часть воздуха сжижается. Жидкий воздух собирают в специальные сосуды, называемые сосудами Дьюара.

Жидкий кислород кипит при более "высокой" температуре (–183 °C), чем жидкий азот (–196 °C). Поэтому при "нагревании"

жидкого воздуха, когда температура этой очень холодной жидкости медленно повышается от –200 °C до –180 °C, прежде всего при –196 °C перегоняется азот (который опять сжижают) и только следом перегоняется кислород. Если такую перегонку жидких азота и кислорода произвести неоднократно, то можно получить весьма чистый кислород. Обычно его хранят в сжатом виде в стальных баллонах, окрашенных в голубой цвет. Характерная голубая окраска баллонов используется для того, чтобы нельзя было спутать кислород с каким-нибудь другим сжатым газом.

4.5. Углеродсодержащие газы

Виды газообразного топлива

Газообразное топливо с каждым годом находит все более широкое применение в различных отраслях народного хозяйства. В сельскохозяйственном производстве газообразное топливо широко используется для технологических (при отоплении теплиц, парников, сушилок, животноводческих и птицеводческих комплексов) и бытовых целей. В последнее время его все больше стали применять для двигателей внутреннего сгорания.

По сравнению с другими видами газообразного топлива обладает следующими преимуществами:

- полностью сгорает при минимально необходимом количестве воздуха, что обеспечивает высокие тепловой КПД и температуру горения;
- при сгорании не образует нежелательных продуктов сухой перегонки и сернистых соединений, копоти и дыма;
- сравнительно легко подводится по газопроводам к удаленным объектам потребления и может храниться централизованно;
- легко зажигается при любой температуре окружающего воздуха;
- требует сравнительно небольших затрат при добыче, а значит, является по сравнению с другими более дешевым видом топлива;
- может быть использовано в сжатом или сжиженном виде для двигателей внутреннего сгорания.

Вместе с тем газообразное топливо имеет также определенные отрицательные свойства, к которым относятся: отравляющее действие, образование взрывчатых смесей при смешении с воздухом, диффузия через неплотности соединений и др. Поэтому при работе с

газообразным топливом требуется тщательное соблюдение соответствующих правил техники безопасности.

Применение газообразных видов топлива обуславливается их составом и свойствами углеводородной части. Наиболее широко применяются природный или попутный газ нефтяных или газовых месторождений, а также заводские газы нефтеперерабатывающих и других заводов. Основными составляющими компонентами этих газов являются углеводороды с числом углеродных атомов в молекуле от одного до четырех (метан, этан, пропан, бутан и их производные).

Природные газы из газовых месторождений практически полностью состоят из метана (82 ... 98 %), с небольшой примесью этана

(до 6 %), пропана (до 1,5 %) и бутана (до 1 %). В попутных нефтяных газах содержание метана колеблется в более широких пределах (40 ... 85 %), но в них, кроме того, содержится этан и пропан (до 20 % каждый). Заводские газы содержат как парафиновые, так и олефиновые углеводороды, которые чаще всего используются как сырье для синтеза пластических масс и других веществ.

В горючих газах, кроме углеводородов, могут содержаться и другие компоненты, такие, как водород, оксиды углерода, азот, кислород, сероводород, пары воды и др., которые имеют невысокую теплоту сгорания, а некоторые из них (диоксид углерода, азот) снижают теплотворную способность топлива. Поэтому в зависимости от назначения газ специально очищают от нежелательных соединений.

Газообразное топливо по теплоте сгорания условно делят на три группы:

1) высококалорийное – с теплотой сгорания более 20 000 кДж/м³ (природные газы из газовых скважин и нефтяные, получаемые из скважин попутно с нефтью и при переработке ее);

2) среднекалорийное – с теплотой сгорания 10000–20000 кДж/м³ (коксый, светильный газы и др.);

3) низкокалорийное – с теплотой сгорания до 10000 кДж/м³ (доменный, генераторный газы и др.).

Искусственные горючие газы – смесь газообразных продуктов переработки (газификации) топлив в специальных аппаратах. Состоят главным образом из окиси углерода, водорода, метана и др. газообразных углеводородов, а также из негорючих газов (диоксида

углерода и азота). Получаются при выплавке металлов (доменный газ), коксовании угля (коксовый газ), нефтепереработке, газификации твердых топлив (генераторный газ). Состав газов приведен в табл. 4.1.

В зависимости от физических свойств газы могут быть разделены на сжатые и сжиженные. Некоторые газы, обладающие низкой критической температурой, не переходят в жидкое состояние при обычной температуре даже под действием высокого давления. Так, метан до температуры -82°C находится в газообразном состоянии. При температуре ниже -82°C метан под воздействием небольшого избыточного давления превращается в жидкость, а при охлаждении до -161°C метан сжимается уже в условиях атмосферного давления. Газы, которые имеют критическую температуру ниже обычных температур их применения, используют в основном в сжатом виде (при давлении до 20 МПа), поэтому их называют сжатыми газами. Сжиженные газы – это газы, критическая температура которых выше обычных температур их применения. Такие газы используют в сжиженном виде при повышенном давлении (от 1,5 ... 2 МПа).

Таблица 4.1

Состав светильного, доменного, нефтяного и коксового газов, объемные %

Компоненты	Светильный газ	Доменный газ	Газ из нефти	Коксовый газ
CO	4-12	2,4-7,8	45-10	7,0
H ₂	54-36	0,2-1,9	12-35	51,0
CH ₄	29-44,7	-	35-55	27,0
Тяжелые углеводороды	10-3	9-16	3-1	3,0
CO ₂	2,5-0	50,7-57,4	0,5	2,5
N ₂	0-4	-	1,0	9,0
O ₂	0,5-0,3	-	-	0,5

Применение сжатых и сжиженных газов

Выпускают следующие виды сжатых газов: природный, коксовый механизированный и коксовый обогащенный.

Основным горючим компонентом этих газов является метан. Так же как и для жидкого топлива, наличие в газообразном топливе сероводорода нежелательно из-за его коррозионного воздействия на газовую аппаратуру и детали двигателя. Октановое число газов позволяет форсировать автомобильные двигатели по степени сжатия (до 10 – 12).

Основным горючим компонентом этих газов является метан. Так же как и для жидкого топлива, наличие в газообразном топливе сероводорода нежелательно из-за его коррозионного воздействия на газовую аппаратуру и детали двигателя. Октановое число газов позволяет форсировать автомобильные двигатели по степени сжатия (до 10 – 12).

В газе для автомобилей крайне нежелательно присутствие циана CN. Соединяясь с водой, он образует синильную кислоту, под действием которой в стенках баллонов образуются мельчайшие трещины. Наличие в газе смолистых веществ и механических примесей приводит к образованию отложений и загрязнений на приборах газовой аппаратуры и на деталях двигателей.

Наиболее часто на автомобилях устанавливают цилиндрические баллоны, рассчитанные на рабочее давление 20 МПа. В одном баллоне (вместимостью по воде 50 л) находится 10 м^3 газа при температуре 20 °С и давлении 101,08 кПа. Масса заполненного баллона составляет около 65 кг, т.е. на 1 м^3 газа приходится приблизительно 6,5 кг. Установка на автомобиль газовых баллонов вызывает снижение полезной грузоподъемности на 12 ... 20 %, дальность пробега примерно на 200 км. Мощность также несколько снижается. Мощность двигателей снижается из-за меньшей теплоты сгорания газозвоздушной смеси по сравнению с бензовоздушной и меньшего коэффициента наполнения цилиндров. Эксплуатационные качества автомобилей, работающих на бензине и газе, выравнивают за счет повышения на 23 – 25 % степени сжатия в двигателях, работающих на газе.

Для газобаллонных автомобилей и бытовых целей используют пропанбутановые фракции нефтяных и не нефтяных газов. Теплота сгорания этих фракций составляет около 46 055 кДж/м³, октановое число у сжиженных газов выше, чем у бензинов, и находится в пределах 90 ... 120 ед. При работе двигателей на газобразном топливе улучшаются условия работы моторного масла, которое

значительно меньше загрязняется различными примесями. Так, концентрация загрязняющих примесей в масле двигателя автомобиля ЗИЛ-158, работавшего на газообразном топливе, после 5000 км пробега составляла 0,07 %, а после 10 000 км – 0,11 %; в моторном масле двигателя автомобиля ЗИЛ-158, работавшем на бензине, концентрация загрязнений после 5000 км составляла 0,4 % [13]. По ГОСТ выпускаются сжиженные газы трех марок: СПБТЗ – зимняя техническая пропанобутановая смесь для коммунально-бытового потребления; СПБТЛ – летняя техническая пропанобутановая смесь для коммунально-бытового потребления; БТ – технический бутан для коммунально-бытового потребления. Пропан и пропилен являются основными компонентами сжиженного газа, которые обеспечивают оптимальное давления насыщенных паров в газовом баллоне. Бутановая составляющая, которая включает в себя нормальный бутан, изобутан, бутилен, изобутилен и другие изомеры, является наиболее калорийной составляющей сжиженных газов и легкосжимаемым компонентом. Наиболее целесообразно применять газ с большим содержанием бутановых фракций в летнее время, особенно в районах с жарким климатом.

Получение биогаза из органических отходов

Процессы разложения органических отходов с получением горючего газа и его использованием в быту известны давно: в Китае их история насчитывает 5 тыс. лет, в Индии - 2 тыс. лет. Природа биологического процесса разложения органических веществ с образованием метана за прошедшие тысячелетия не изменилась. Но современные наука и техника создали оборудование и системы, позволяющие сделать эти «древние» технологии рентабельными и применяемыми не только в странах с теплым климатом, но и в странах с суровым континентальным климатом, например в России.

Биогаз плохо растворим в воде, состоит из метана (55-85%) и углекислого газа (15-45%), могут быть следы сероводорода. Его теплота сгорания составляет от 21 до 27,2 МДж/м³. При переработке 1 т свежих отходов крупного рогатого скота и свиней (при влажности 85%) можно получить от 45 до 60 м³ биогаза, 1 т куриного помета (при влажности 75%) - до 100 м³ биогаза. По теплоте сгорания 1 м³ биогаза эквивалентно: 0,8 м³ природного газа, 0,7 кг мазута, 0,6 кг

бензина, 1,5 кг дров (в абсолютно сухом состоянии), 3 кг навозных брикетов. Биогаз, как и природный газ, относится к наиболее чистым видам топлива [14]. Получение биогаза из органических отходов имеет следующие особенности:

1. Осуществляется санитарная обработка сточных вод (особенно животноводческих и коммунально-бытовых), содержание органических веществ снижается до 10 раз;
2. Анаэробная переработка отходов животноводства, растениеводства и активного ила приводит к минерализации основных компонентов удобрений (азота и фосфора) и их сохранению (в отличие от традиционных способов приготовления органических удобрений методами компостирования, при которых теряется до 30-40% азота);
3. При метановом брожении высокий (80-90%) КПД превращения энергии органических веществ в биогаз;
4. Биогаз с высокой эффективностью может быть использован для получения тепловой и электрической энергии, а также в двигателях внутреннего сгорания;
5. Биогазовые установки могут быть размещены в любом регионе страны и не требуют строительства дорогостоящих газопроводов.

Биогазовые технологии позволяют наиболее рационально и эффективно конвертировать энергию химических связей органических отходов в энергию газообразного топлива и высокоэффективных органических удобрений, применение которых, в свою очередь, позволит существенно снизить производство минеральных удобрений, на получение которых расходуется до 30% электроэнергии, потребляемой сельским хозяйством.

Биогазовая установка – устройство, осуществляющее переработку органических отходов в биогаз и органические удобрения. Биогазовая станция – более широкое понятие, оно включает комплекс инженерных сооружений, состоящий из устройств для подготовки сырья, производства биогаза и удобрений, очистки и хранения биогаза, производства электроэнергии и тепла.

В биореакторе поддерживается постоянная температура, необходимая для активной деятельности бактерий (от 31 до 70 С°). Работа всей установки регулируется автоматикой. Число занятых на биогазовых станциях среднего масштаба не превышает 10-15 человек.

Мощность биогазовых станций варьируется в пределах от 1 кВт (бытовые установки) до нескольких десятков МВт. По расчетам наших специалистов в российских условиях наиболее рентабельными являются установки средней и большой мощности.

Наиболее эффективной работы биогазовой станции можно добиться при соблюдении нескольких условий:

1. Сооружении полуавтоматической линии загрузки сырья.
2. Комплексном использовании продукции биогазовой станции.
3. Использовании установки когенерации, позволяющей достигать КПД в 85%.

Сырьем для получения биогаза может служить широкий спектр органических отходов — твердые и жидкие отходы агропромышленного комплекса, сточные воды, твердые бытовые отходы, отходы лесопромышленного комплекса. Качество отходов характеризуется влажностью, выходом биогаза на единицу сухого вещества и содержанием метана в биогазе.

5. Основные виды топлива и их переработка

5.1. Классификация и свойства топлива

Не каждое вещество? способное гореть? может быть использовано в качестве топлива. Топливо представляет собой вещество, умышленно сжигаемое для получения теплоты и должно отвечать следующим требованиям:

1. При сгорании выделять как можно больше теплоты;
2. Сравнительно легко загораться и давать высокую температуру;
3. Быть достаточно распространенным в природе и дешевым при использовании;
4. Сохранять свои свойства при хранении и транспортировке.

Этим требованиям наиболее полно отвечают вещества органического происхождения: такие как нефть, ископаемый уголь, горючие сланцы, торф. По агрегатному состоянию все виды топлива могут быть разделены на газообразные, жидкие и твердые, а по происхождению на естественные и искусственные (табл. 5.1).

Таблица 5.1

Классификация твердого топлива

Агрегатное состояние	Топливо естественное	Топливо искусственное
Твердое	Ископаемые угли, горючие сланцы, торф, дрова	Каменноугольный кокс, брикетированное и пылевидное топливо, древесный уголь
Жидкое	Нефть	Бензин, керосин, дизельное топливо, смазочное масло, спирт, различные смолы
Газообразное	Природный и нефтепромысловый газы	Газы (генераторный, водяной, светильный, коксовый, нефтеперерабатывающих заводов)

Топливо состоит из горючей части и негорючей. Горючая часть представляет собой совокупность органических соединений, в которую входят углеводород, водород, кислород, азот и сера.

Негорючая часть (балласт) состоит из минеральных примесей, золы и влаги. Минеральные примеси разделяют на внешние и внутренние. Первые попадают в топливо из окружающей среды при его добыче, транспортировке и хранении, а вторые — входят в его химический состав.

5.2. Твердые виды топлива

Твердые топлива представляют собой сложные соединения горючих элементов, молекулярное строение которых еще недостаточно изучено, и включают в себя минеральные примеси и влагу. Элементарный химический анализ этих топлив не раскрывает химической природы входящих в них соединений и поэтому не может дать достаточно полного представления об их свойствах, но позволяет рассчитать тепловой и материальный баланс горения топлива. Соответственно степени углефикации содержание углерода в органической массе топлив увеличивается, а кислорода и азота уменьшается, что способствует повышению энергетической ценности топлива.

К твердому топливу относятся горючие вещества, основной составной частью которых является углерод, например каменный уголь, бурый уголь, горючие сланцы, торф, древесина. Свойства указанных видов топлива определяются его химическим составом. С увеличением выхода летучих и содержания в них более реакционно-способных газов воспламенение топлива становится легче, а кокс благодаря большей пористости получается более реакционно-способным. Для оценки качества топлива определяют его теплотворную способность, то есть наибольшее количество теплоты, выделяющееся при полном сгорании 1 кг топлива (наибольшая теплотворная способность у каменного угля).

Водород является вторым по значению элементом горючей массы топлива, его содержание в горючей массе твердых топлив колеблется от 2 до 10%. Много водорода содержится в горючих сланцах, меньше всего в антраците. Кислород и азот в топливе являются органическим балластом, так как их наличие уменьшает содержание горючих элементов в топливе. Кроме того, кислород, находясь в соединении с водородом или углеродом топлива, переводит некоторую часть горючих в окислившееся состояние и

уменьшает его теплоту сгорания. Содержание кислорода велико в древесине и торфе. Азот при сжигании топлива в атмосфере воздуха не окисляется и переходит в продукты сгорания в свободном виде. Сера может содержаться в топливе в трех видах: органическая, колчеданная и сульфатная.

Органическая сера входит в состав сложных высокомолекулярных органических соединений топлива. Колчеданная сера представляет собой ее соединения с металлами, чаще с железом (FeS_2 — железный колчедан), и входит в минеральную часть топлива. Органическая и колчеданная сера при горении топлива окисляется с выделением тепла. Сульфатная сера входит в минеральную часть топлива в виде сульфатов CaSO_4 и FeSO_4 и поэтому в процессе горения дальнейшему окислению не подвергается. Сульфатные соединения серы при горении переходят в золу. В горючую массу топлива входят органическая и колчеданная сера, которые при сгорании топлива переходят в газообразные соединения SO_2 , и в небольшом количестве в SO_3 .

Содержание серы в твердых топливах обычно невелико. Образующиеся при горении топлива сернистый газ, и особенно сопутствующий ему в небольшом количестве серный газ SO_3 , вызывают коррозию металлических частей парогенераторов и отравляют окружающую местность. Вследствие низкой теплоты сгорания присутствие серы уменьшает теплоту сгорания топлива. Поэтому сера является вредной и нежелательной примесью топлива. В табл. 5.2 приведен элементарный химический состав горючей массы различных видов топлива.

Таблица 5.2

Состав твердых топлив

Топливо	Состав, %				
	Углерод	Влажность	Кислород	Азот	Сера
Торф	58	6	33	2,5	0,5
Бурый уголь	64—77	4—6	15—25	1	0,5-7,5
Каменный уголь: длиннопламенный	75—80	5—6	10—16	1,5	0,5—7
тощий	88—90	4—4,5	3—4	1,5	1—3
Антрацит	90—93	2—4	2—4	1	0,5—2

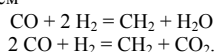
Горючие сланцы	Состав, %				
	60—75	7—9	10—17	1	5—15

В основном твёрдое топливо применяют для получения теплоты и других видов энергии, которые затрачиваются на получение механической работы.

Кроме того, существуют большие запасы угля, которые могут быть использованы в качестве источника топлива по мере истощения запасов нефти. Из твёрдого топлива при его соответствующей обработке можно получить более 300 различных химических соединений. Большое значение имеет переработка бурого угля в ценные виды жидкого топлива — бензин и керосин. Сочетание газификации биомассы и синтеза Фишера — Тропша — это способ производства возобновляемого или «зелёного» автомобильного топлива. Синтетическое топливо, произведённое из угля, конкурентоспособно при цене на нефть выше 40 долл. за баррель. Капитальные вложения, которые при этом надо произвести, составляют от 7 до 9 млрд долл. за 80 тыс. баррелей мощностей по производству синтетического топлива из угля. Для сравнения, аналогичные мощности по переработке нефти стоят около 2 млрд долл.

Получаемые в результате газификации угля водород и монооксид углерода можно использовать для получения других видов топлива. Для этого используют процесс Фишера — Тропша. Это химическая реакция, происходящая в присутствии катализатора, в которой монооксид углерода (CO) и водород (H₂) преобразуются в различные жидкие углеводороды. Обычно используются катализаторы, содержащие железо и кобальт. Принципиальное значение этого процесса состоит в производстве синтетических углеводородов для использования в качестве синтетического смазочного масла или синтетического топлива.

Процесс Фишера — Тропша описывается следующим химическим уравнением



Смесь монооксида углерода и водорода называется синтез-газ. Получаемые углеводороды очищают для получения целевого продукта — синтетической нефти.

Углекислый газ и монооксид углерода образуются при частичном окислении угля и древесного топлива. Польза от этого процесса преимущественно в его роли в производстве жидких углеводородов или водорода из твёрдого сырья, такого как уголь или твёрдые углеродсодержащие отходы различных видов. Неокислительный пиролиз твёрдого сырья производит сингаз, который может быть напрямую использован в качестве топлива, без преобразования по процессу Фишера — Тропша. Если требуется жидкое, похожее на нефтяное топливо, смазка или парафин, может быть применён процесс Фишера — Тропша. Наконец, если требуется увеличить производство водорода, водяной пар сдвигает равновесие реакции, в результате чего образуются только углекислый газ и водород.

По способу получения различают природные и искусственные топлива. К природным относятся натуральные топлива: уголь, сланцы, торф. К искусственным, из твёрдых топлив, относятся кокс, брикеты угля, древесный уголь. Из жидких — мазут, бензин, керосин, соляровое масло, дизельное топливо. Из газовых — доменный газ, генераторный газ, коксовый газ. Основная выработка электрической и тепловой энергии производится на твёрдом топливе.

К *бурым углям* относят угли с неспекающимся коксом и высоким выходом летучих, обычно более 40%, и с высшей теплотой сгорания рабочей массы без зольного угля, меньшей 5700 ккал/кг (23883 Дж/кг). Бурый уголь является в виде плотной, землистой, деревянистой или волокнистой углистой массы с бурой чертой, со значительным содержанием летучих битуминозных веществ. При сухой перегонке образует аммиак, свободный или связанный с уксусной кислотой. Удельный вес 0,5—1,5. Средний химический состав, за вычетом золы: 50—77 % (в среднем 63 %) углерода, 26—37 % (в среднем 32 %) кислорода, 3—5 % водорода и 0—2 % азота. Средний химический состав (углерод 69 %, водород 5,2 %, кислород 25 %, азот 0,8 %)

К *каменным углям* относят угли с высшей теплотой сгорания рабочей массы беззольного угля большей 5700 ккал/кг (23883 Дж/кг) и с выходом летучих более 9%. Основная масса их спекается.

Антрациты. Почти целиком (96 %) состоят из углерода. Имеют наибольшую теплоту сгорания, но плохо воспламеняются.

Образуются из каменного угля при повышении давления и температуры на глубинах порядка 6 километров.

Торф представляет собой горючее полезное ископаемое; образовано скоплением остатков растений, подвергшихся неполному разложению в условиях болот. Для болота характерно отложение на поверхности почвы неполно разложившегося органического вещества, превращающегося в дальнейшем в торф. Торф является химически и геологически наиболее молодым ископаемым твёрдым топливом и обладает высоким выходом летучих (70%), высокой влажностью (40 - 50%), умеренной зольностью (5 - 10%), низкой теплотой сгорания. Путём газификации из твёрдого топлива получают различные виды топлива, в том числе метан, доменный газ, коксовый газ, генераторный газ.

Горючий сланец — полезное ископаемое из группы твёрдых каустобиолитов, дающее при сухой перегонке значительное количество смолы (близкой по составу к нефти). Сланец образовался 450 миллионов лет тому назад на дне моря из растительных и животных остатков. Он состоит из преобладающих минеральных (кальциты, доломит, гидрослюда, монтмориллонит, каолинит, полевые шпаты, кварц, пирит и др.) и органических частей (кероген), последняя составляет 10—30 % от массы породы и только в сланцах самого высокого качества достигает 50—70 %. Органическая часть является био- и геохимически преобразованным веществом простейших водорослей, сохранившим клеточное строение или потерявшим его. В виде примеси в органической части присутствуют изменённые остатки высших растений.

5.3. Нефть

Основные схемы и продукты переработки

Нефть является основным сырьём для получения топлива и смазочных масел [13]. Нефть представляет собой сложную смесь различных соединений углерода с водородом. По элементарному составу она содержит 83 ... 87 % углерода; 11 ... 11,4 % водорода; 0,1 ... 1,2 % кислорода; 0,02 ... 1,7 % азота; 0,01 ... 5,5 % серы. По внешнему виду нефть маслянистая жидкость от темно-коричневого до желтого цвета. Ее плотность составляет 0,75 ... 1,3 г/см³. На основании исследований предполагается, что нефть имеет

органическое происхождение. Исходными веществами для образования нефти послужили продукты распада растительных и животных организмов. Они разлагались главным образом под действием бактерий, которые, отмирая, сами входили в образующийся органический остаток. Образовавшиеся в результате распада органические соединения накапливались в осадочных отложениях прибрежно-морских зон, а также к ним добавлялись аналогичные вещества, приносимые водными потоками из различных зон. В течение последующих геологических периодов при погружении морского дна и перемещениях осадочных пород содержащееся там органическое вещество под действием тепла и давления распадалось и превращалось в газообразные и жидкие углеводороды нефти. Таким образом, состав и свойства нефти зависят от характера исходного органического вещества, свойства окружающих пород и времени образования. Основные схемы переработки нефти приведены на рис. 5.1.

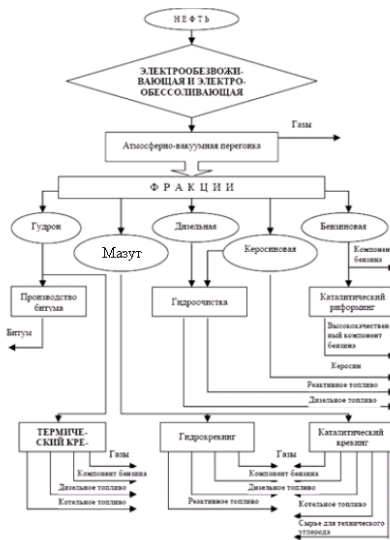


Рис. 5.1. Основные схемы переработки нефти

Для надежной и долговечной работы механизмов и систем топливосмазочные материалы должны соответствовать требованиям ГОСТ. При этом основным критерием, характеризующим качество различных видов топлива и смазок, являются физико-химические свойства, основным из которых является плотность.

Плотность – это масса вещества, содержащаяся в единице объема. Различают абсолютную и относительную плотность. Абсолютная плотность определяется как

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (5.1)$$

где ρ – плотность, кг/м³; m – масса вещества, кг; V – объем, м³.

Плотность имеет значение при определении весового количества топлива в резервуарах. Плотность всякой жидкости, в том

числе и топлива, изменяется с изменением температуры. Для большинства нефтепродуктов плотность уменьшается с увеличением температуры и увеличивается с уменьшением температуры.

На практике часто имеют дело с безразмерной величиной – относительной плотностью. Относительной плотностью нефтепродукта называется отношение его массы при температуре определения к массе воды при температуре 4 °С, взятой в том же объеме, поскольку масса 1 л воды при 4 °С точно равна 1 кг. Относительная плотность (удельный вес) обозначается ρ_4' . Например, если 1 л бензина при 20 °С весит 730 г, а 1 л воды при 4 °С весит 1000 г, то относительная плотность бензина будет равна:

$$\rho_4^{20} = \frac{730}{1000} = 0,730$$

Относительная плотность нефтепродукта ρ_4^{20} принято выражать величиной, относящейся к нормальной температуре (+20 °С), при которой значения плотности регламентируются государственным стандартом. В паспортах, характеризующих качество нефтепродукта, плотность также указывается при температуре +20 °С. Если известна плотность ρ_4' при иной температуре, то по ее значению можно вычислить плотность при 20 °С (т.е. привести фактическую плотность к стандартным условиям) по формуле:

$$\rho_4^{20} = \rho_4' + \gamma(t - 20), \quad (5.2)$$

где γ – средняя температурная поправка плотности, величина, которая берется в зависимости от величины измеряемой плотности ρ_4' по табл. 5.3 [13].

Таблица 5.3

Температурные поправки к плотности нефтепродуктов.

Плотность, г/см ³	γ	Плотность, г/см ³	γ
0,71-0,72	0,000884	0,87-0,88	0,000673
0,72-0,73	0,000870	0,88-0,89	0,000660
0,73-0,74	0,000857	0,89-0,90	0,000647
0,74-0,75	0,000844	0,90-0,91	0,000633
0,75-0,76	0,000831	0,91-0,92	0,000620
0,76-0,77	0,000818	0,92-0,93	0,000607
0,77-0,78	0,000805	0,93-0,94	0,000594

0,78-0,79	0,000792	0,94-0,95	0,000581
-----------	----------	-----------	----------

По объему V_t и плотности ρ_4' (замеренных при одной и той же температуре t) находится вес топлива при замеренной температуре:

$$G_t = V_t \rho_4'. \quad (5.3)$$

При повышении температуры объем нефтепродуктов увеличивается и определяется по формуле:

$$V_2 = V_1 + \beta \Delta t, \quad (5.4)$$

где V_2 – объем нефтепродукта при повышении температуры на 1 °С; V_1 – первоначальный объем нефтепродукта;

Δt – разность температур;

β – коэффициент объемного расширения нефтепродукта (табл. 5.4).

Таблица 5.4

Коэффициенты объемного расширения нефтепродуктов в зависимости от плотности при +20 °С на 1 °С [13].

Плотность, г/см ³	β	Плотность, г/см ³	β
0,70-0,71	0,00127	0,80-0,81	0,00095
0,71-0,72	0,00123	0,81-0,82	0,00092
0,72-0,73	0,00120	0,82-0,83	0,00089
0,73-0,74	0,00116	0,83-0,84	0,00087
0,74-0,75	0,00113	0,84-0,85	0,00084
0,75-0,76	0,00110	0,85-0,86	0,00082
0,76-0,77	0,00107	0,87-0,88	0,00079
0,77-0,78	0,00104	0,88-0,89	0,00077
0,79-0,80	0,00098	0,89-0,90	0,00072

Наиболее распространенные методы измерения плотности: ареометрический, пикнометрический и метод гидростатического взвешивания. В последнее время успешно развиваются автоматические методы: вибрационные, ультразвуковые, радиоизотопные, гидростатические.

Свойства топлива для двигателей

Двигатели внутреннего сгорания представляют собой устройства, в которых химическая энергия топлива при сгорании

преобразуется вначале в тепловую энергию, а затем в механическую работу. К этому типу относятся поршневые и реактивные двигатели и газовые турбины. На автомобилях и тракторах в основном используются поршневые двигатели.

У поршневых двигателей в полезную работу превращается 20 ... 40 % теплоты, а остальное количество теплоты растрчивается. Основными составляющими потерь являются: нагрев деталей двигателя и далее охлаждающей жидкости; унос теплоты с отработавшими газами в атмосферу; некачественное сгорание топлива. В связи с этим работа по повышению экономичности поршневых ДВС. проводится в следующих направлениях: усовершенствование конструкции самого двигателя и режима его эксплуатации; изыскания новых качественных видов топлива.

Поэтому одним из важных факторов, от которого зависят технико-экономические показатели двигателя – это качество применяемого топлива и поэтому оно должно обладать определенными свойствами и характеристиками, и отвечать следующим требованиям:

1. Иметь высокую теплоту сгорания.
2. Обладать хорошими смесеобразующими свойствами, обуславливающие легкий пуск двигателя, плавный переход с одного режима работы на другой и устойчивую работу двигателя при эксплуатации в различных климатических условиях.
3. Не детонировать на всех эксплуатационных режимах.
4. Не образовывать нагаротложений, приводящих к перегреву и повышенному износу двигателя.
5. Не вызывать коррозию деталей как при непосредственном контакте с ним, так и от образующихся продуктов сгорания.
6. Быть стабильным при транспортировке и хранении, т.е. не изменять своих первоначальных свойств.
7. Иметь низкую температуру застывания, чтобы обеспечивать хорошую прокачиваемость при отрицательных температурах окружающего воздуха.
8. Не оказывать вредного воздействия на человека и окружающую среду.

Бензин – это самая легкая из жидких фракций нефти. Эту фракцию получают в числе других в процессе возгонки нефти с целью получения различных нефтепродуктов. Обычный углеводородный состав бензина – молекулы длиной от C_5 до C_{10} . Но бензины отличаются друг от друга, как по составу, так и по свойствам, ведь их получают не только как продукт первичной возгонки нефти. Бензин получают из попутного газа (газовый бензин) и из тяжелых фракций нефти (крекинг-бензин).

1. **Бензин газовый** представляет собой продукт переработки попутного нефтяного газа, содержащий предельные углеводороды с числом атомов углерода не менее трех. Различают стабильный (БГС) и нестабильный (БГН) варианты газового бензина. БГС бывает двух марок – легкий (БЛ) и тяжелый (БТ). Применяется в качестве сырья в нефтехимии, на заводах органического синтеза, а также для компаундирования автомобильного бензина (получения бензина с заданными свойствами путем его смешивания с другими бензинами).

2. **Крекинг-бензин** представляет собой продукт дополнительной переработки нефти. Обычная перегонка нефти дает всего 10–20% бензина. Для увеличения его количества более тяжелые или высококипящие фракции нагревают с целью разрыва больших молекул до размеров молекул, входящих в состав бензина. Это и называют крекингом. Крекинг мазута проводят при температуре 450–550°C. Благодаря крекингу можно получать из нефти до 70% бензина.

Бензины помимо автомобильной классификации по октановому числу имеют и другие свои разновидности и классификации, применяемые не только для производства моторного топлива, но и в промышленности, и даже в быту. Помимо уже перечисленных видов к ним относят: ББЦ (бензин для бытовых целей), абсорбент, олигомеризат, бензин вторичных процессов производства, БПЦ (бензин для промышленных целей) и некоторые другие.

Керосин — смеси углеводородов (от C_{12} до C_{15}), выкипающие в интервале температур 150–250 °С, прозрачная, слегка маслянистая на ощупь, горючая жидкость, получаемая путём перегонки или ректификации нефти, а так же вторичной переработкой нефти. При необходимости подвергается гидроочистке.

Плотность 0,78—0,85 г/см³ (при 20 °С), вязкость 1,2 — 4,5 мм²/с (при 20 °С), температура вспышки 28–72°C, теплота сгорания около 43 МДж/кг.

В зависимости от химического состава и способа переработки нефти, из которой получен керосин, в его состав входят:

1. Предельные алифатические углеводороды — 20–60 %;
2. Нафтеновые 20–50 %;
3. Бициклические ароматические 5–25 %;
4. Непредельные — до 2 %;
5. Примеси сернистых, азотистых или кислородных соединений.

Дизельное топливо используют в двигателях с воспламенением от сжатия, называемых дизелями. Воздух и топливо подаются в камеру сгорания раздельно. В ходе всасывания в цилиндр поступает свежий воздух; при втором ходе сжатия – воздух сжимается до 3 ... 4 МПа (30 ... 40 кгс/см²). В результате сжатия температура воздуха достигает 500 ... 700 °С. В конце сжатия в цилиндр двигателя впрыскивается топливо, образуя рабочую смесь, которая нагревается до температуры самовоспламенения и воспламеняется. Впрыскиваемое топливо распыляется форсункой, которая помещается в камеру сгорания или в форкамере. Средний диаметр капле топлива составляет примерно 10 - 15 мкм. По сравнению с карбюраторными двигателями дизельные двигатели отличаются высокой экономичностью, так как работают с более высокими степенями сжатия (12 - 20 вместо 4 - 10) и коэффициентом избытка воздуха 5,1 - 4,1. Вследствие этого удельный расход топлива у них на 25 - 30 % ниже, чем у карбюраторных двигателей. Дизельные двигатели более надежны в эксплуатации и более долговечны, они обладают лучшей приемистостью, т.е. легче набирают обороты и преодолевают перегрузки. В то же время, дизели отличаются большей сложностью в изготовлении, большими габаритами и меньшей мощностью на единицу веса. Но, исходя из более экономичной и надежной работы, дизели успешно конкурируют с карбюраторными двигателями.

Свойство дизельного топлива, характеризующее мягкую или жесткую работу дизеля, оценивают по его самовоспламеняемости. Эту характеристику определяют путем сравнения дизеля на испытуемом и эталонном топливе. Оценочным показателем служит

цетановое число топлива. Топливо, поступающее в цилиндры дизеля, воспламеняется не мгновенно, а через некоторый промежуток времени, который называется периодом задержки самовоспламенения. Чем он меньше, тем за меньший промежуток времени топливо сгорает в цилиндрах дизеля. Давление газов нарастает плавно, и двигатель работает мягко (без резких стуков). При большом периоде задержки самовоспламенения топливо сгорает за короткий промежуток времени, давление газов нарастает почти мгновенно, поэтому дизель работает жестко (со стуком). Чем выше цетановое число, тем меньше период задержки самовоспламенения дизельного топлива, тем мягче работает двигатель.

Характеристика топочного мазута

В котлах крупных тепловых станций и отопительных котельных, работающих на жидком топливе, как правило, применяют мазут. Он представляет собой жидкий продукт темно-коричневого цвета, остаток после выделения из нефти или продуктов ее вторичной переработки бензиновых, керосиновых и газойлевых фракций, выкипающих до 350—360°C.

Мазут это смесь углеводородов (с молекулярной массой от 400 до 1000 г/моль), нефтяных смол (с молекулярной массой 500—3000 и более г/моль), асфальтенов, карбенов, карбонидов и органических соединений, содержащих металлы (V, Ni, Fe, Mg, Na, Ca).

Мазут обычно содержит некоторое количество воды, увеличивающееся после водных перевозок, а также при разогреве в цистернах острым паром. Согласно ГОСТ 10585 — 75 мазут подразделялся на шесть марок: Ф5, Ф12, М40, М100, М200 и МП, из них в стационарных котельных установках сжигают мазут трех марок — М40, М100 и М200.

Физико-химические свойства мазута зависят от химического состава исходной нефти и степени отгона дистиллятных фракций и характеризуются следующими данными: вязкость 8—80 мм²/с (при 100 °С), плотность 0,89—1 г/см³ (при 20 °С), температура застывания 10—40 °С, содержание серы 0,5—3,5 %, золы до 0,3 %, низшая теплота сгорания 39,4—40,7 МДж/моль. Типичное распределение смолисто-асфальтеновых веществ в мазуте представлено в табл. 5.5.

Таблица 5.5

Распределение смолисто-асфальтеновых веществ в мазуте.

Мазуты	Смолисто-асфальтеновые вещества		
	Смоли	Асфальтены	Карбены и карбониды
Мазут атмосферной перегонки			
*Сернистая нефть	13,6	0,9	0,035
*Малосернистая нефть	14,0	0,1	0,03
Мазут вторичной переработки	10,2	8,4	0,9

По количеству серы мазуты делятся на малосернистые, сернистые и высокосернистые с содержанием серы до 0,5, 2 и 3,5% соответственно. Содержание серы в мазутах зависит от исходной нефти, но значительно выше, чем в последней, так как сера концентрируется преимущественно в тяжелых остаточных продуктах. При переработке высокосернистых нефтей содержание серы в мазутах может доходить до 4,3%. Сера содержится в мазутах в активной и пассивной форме. Активная сера вызывает коррозию трубопроводов, подогревателей в резервуарах, теплообменников и хвостовых поверхностей нагрева при температурах стенки металла последних ниже температуры точки росы.

Зольность мазутов не превышает 0,1 %. В минеральной части мазута содержится Fe₂O₃ (оксид железа) 3... 10 % и V₂O₅ (пентаоксид ванадия) 0... 29 %. Содержание воды в мазуте колеблется в весьма широких пределах (0,5...3 % и выше), что связано с технологией его разогрева в процессе доставки и приемки у потребителя. Низшая теплота сгорания мазута в зависимости от его влажности составляет 39...42 МДж/моль.

Физические свойства мазута характеризуются следующими показателями:

1. Относительной плотностью;
2. Условной вязкостью;
3. Динамической вязкостью;
4. Температурой вспышки и застывания.

Относительная плотность — отношение плотности мазута при температуре 20 °С к плотности дистиллированной воды при температуре 4 °С.

Условная вязкость — отношение времени, необходимого для непрерывного истечения 200 см³ мазута при определенной температуре, ко времени истечения этого же объема дистиллированной воды при температуре 20 °С.

Температура вспышки — температура, при которой мазут, будучи нагрет в строго определенных условиях, выделяет достаточное количество паров для того, чтобы смесь этих паров с окружающим воздухом могла вспыхнуть при поднесении к ней пламени.

Температура застывания — такая температура мазута, при которой он застывает настолько, что при наклоне пробирки с топливом на 45° к горизонту его уровень остается неподвижным в течение 1 мин.

Мазуты применяются в качестве топлива для паровых котлов, котельных установок и промышленных печей (см. Котельные топлива), для производства флотского мазута, тяжелого моторного топлива для крейскопфных дизелей и бункерного топлива. Выход мазута составляет около 50 % по массе в расчете на исходную нефть. В связи с необходимостью углубления ее дальнейшей переработки мазут во все большем масштабе подвергают дальнейшей переработке, отгоняя под вакуумом дистилляты, выкипающие в пределах 350—420, 350—460, 350—500 и 420—500 °С. Вакуумные дистилляты применяют как сырье для получения моторных топлив, в процессах каталитического крекинга, гидрокрекинга, и дистиллятных смазочных масел. Остаток вакуумной перегонки мазута используют для переработки на установках термического крекинга и коксования, в производстве остаточных смазочных масел и гудрона, затем перерабатываемого на битум. Основные потребители мазута — промышленность и жилищно-коммунальное хозяйство.

Мазут, применяемый для получения тепловой энергии при сжигании в топках котлов (таблицы), делится на флотский марок Ф5 и Ф12 (легкие виды топлива) и топочный марок М40 (мало- и среднесернистый — средний вид топлива), М100 и М200 (мало-, средне-, высокосернистый — тяжелый вид топлива).

Флотский мазут предназначен для использования в судовых котлах, газотурбинных установках и двигателях. Топочный мазут марки 40 используется в судовых котлах, промышленных печах, отопительных котельных. Мазуты марок 100 и 200 в основном

используются на крупных тепловых электростанциях и теплоэлектроцентралях.

5.4. Горение топлива

Горение — быстро протекающее химическое превращение, сопровождающееся выделением значительного количества тепла и обычно ярким свечением (пламенем). Основу горения составляют экзотермические окислительные реакции вещества, способного к горению, с окислителем, обычно кислородом воздуха. Современная физико-химическая теория горения рассматривает все химические процессы, связанные с быстрым превращением и тепловым или диффузионным их ускорением, в том числе разложение взрывчатых веществ, озона, и др.; соединение ряда веществ с хлором, фтором и т. д.; взаимодействие многих металлов с хлором, окисей натрия и бария с двуокисью углерода и т. д. Химическое превращение при горении тесно связано с рядом физических процессов — переносом тепла и масс и характеризуется соответствующими гидро- и газодинамическими закономерностями. В силу комплексной природы горения, суммарная скорость процесса практически никогда не тождественна скорости чисто химического взаимодействия реагентов системы. Более того, для гетерогенных процессов скорость горения часто эквивалентна скорости того или иного лимитирующего чисто физического процесса (испарения, диффузии и т. д.).

Наиболее общие свойства горения:

1. Возможность при известных условиях прогрессивного самоускорения химического превращения — воспламенения, связанного с накоплением в реагирующей системе тепла или активных продуктов цепной реакции;
2. Способность к пространственному распространению, вследствие передачи тепла или диффузии активных частиц;
3. Наличие критических условий, т. е. определенных, характерных для данной горючей системы областей значений параметров (состав смеси, давление, содержание примесей, начальная температура смеси и т. д.), вне которых реакция горения протекает стационарно, а внутри области — самоускоряется.

Для любого вида горения характерны две типичные стадии — воспламенение и последующее сгорание (догорание) вещества до продуктов полного сгорания. Важны также физические процессы подготовки смеси: испарение, перемешивание и т. д.

Основные термодинамические характеристики горючей смеси — теплотворная способность и теоретическая (или адиабатическая) температура горения, т. е. та температура, которая могла бы быть достигнута при полном сгорании без потерь тепла.

По агрегатному состоянию горючего и окислителя различают:

1. Гомогенное горение — горение газов и парообразных горючих в среде газообразного окислителя (большой частью кислорода воздуха);
2. Горение взрывчатых веществ и порохов;
3. Гетерогенное горение — горение жидких и твердых горючих в среде газообразного окислителя;
4. Горение в системе жидкая горючая смесь — жидкий окислитель (например, кислота).

Наиболее простой случай представляет горение заранее перемешанных смесей. Большой частью реакции являются цепными. В обычных — при их развитии (зарождении и развитии цепей) определяющее значение имеет предварительное нагревание вещества (термическая активация).

Для начала горения необходим начальный энергетический импульс, чаще всего нагревание горючего. Различают два способа воспламенения: самовоспламенение и вынужденное воспламенение, или зажигание (накаленным телом, пламенем, электрической искрой и др.).

Важнейший вопрос теории горения — распространение пламени (зоны резкого возрастания температуры и интенсивной реакции). Различают нормальное распространение, где ведущим процессом является передача тепла теплопроводностью, и детонацию, где поджигание производится ударной волной. Нормальное горение, в свою очередь, подразделяется на ламинарное и турбулентное.

Ламинарное пламя обладает вполне определенной скоростью перемещения относительно неподвижного газа, которая зависит от состава смеси, давления и температуры и определяется только химической кинетикой и молекулярной теплопроводностью. Эта нормальная скорость является физико-химической константой смеси.

Скорость распространения турбулентного пламени зависит от скорости потока, а также степени и масштаба турбулентности.

Для горения жидких веществ большое значение имеет процесс их испарения. Горение легко испаряющихся горючих элементов практически является гомогенным, т. к. такие горючие ещё до воспламенения полностью или почти полностью успевают испариться. Применительно к жидким горючим элементам различают две характеристики: температуру вспышки и температуру обычного самовоспламенения.

Горение твердых веществ в простейшем случае не сопровождается разложением вещества с выделением их летучих компонентов (например, горение металлов). В технике большое значение имеет горение твердого топлива, главным образом углей, содержащих углерод и некоторое количество органических веществ, которые при нагревании топлива разлагаются и выделяются в виде паров и газов. Термически неустойчивую часть топлива принято называть летучей, а газы — летучими. При быстром нагревании частиц топлива (что возможно для частиц малого размера) летучие компоненты могут не успеть выделиться и сгорают вместе с углеродом. При медленном нагревании наблюдается четкая стадийность: выход летучих компонентов и их воспламенение, затем воспламенение и горение твердого, так называемого коксового, остатка, который кроме углерода содержит минеральную часть топлива — золу.

Если горючие элементы, находящиеся в топливе, сгорают полностью, т. е. после реакции горения углерода получается CO₂, водорода — H₂O и серы — SO₂, то отходящие из топки газы в своем составе не будут иметь горючих элементов. Однако при неумелом конструировании топки или при неправильном ее обслуживании можно в результате реакции сгорания получить и горючие газообразные вещества; это указывает, что не вся химическая энергия выделилась в процессе сжигания, часть ее еще осталась в отходящих газах, и, следовательно, в дымовую трубу попадут не только газы полного сгорания, но и такие, которые еще могли бы сгореть и выделить тепло.

Конечно, подобная работа топки нежелательна, надо стараться полнее использовать химическую энергию топлива, а не выбрасывать ее частично в окружающую атмосферу. В дальнейшем будут

рассмотрены причины, вызывающие потери от этой так называемой химической неполноты сгорания. В отличие от химической имеется еще механическая неполнота сгорания, происходящая вследствие того, что часть мелких частичек топлива проваливается в поддувало через щели колосниковой решетки (провал), а также выносятся из слоя, осаждающаяся затем в газоходах или вместе с отходящими газами рассеиваясь в окружающую среду (унос). При чистке топки от золы и шлаков неминуемо вместе со шлаками выбрасывается и некоторое количество горючего, составляя третью разновидность потери от механического недожога — потери в шлаках. При чистке топки шлаки выбрасываются с высокой температурой, создавая дополнительную потерю с физическим теплом шлаков.

Чтобы ярче обрисовать картину сжигания топлива в топке, следует выделить основные факторы, опуская второстепенные, поэтому при рассмотрении топочных процессов считается, что на колосниках горит кокс топлива, а в топочном пространстве — горючие летучие вещества, хотя часть летучих, выделяясь, горит и в самом слое, а кокса — в топочной камере.

В топочном пространстве сгорают горючие летучие вещества, и в нем для возможности нормального развития процесса горения обеспечивается температура порядка 1000 °С. Важно, чтобы каждая молекула газа, выходя из куска топлива, загораясь и двигаясь к котлу, смогла бы сгореть до момента ее соприкосновения с относительно холодной стенкой котла. В противном случае получаются охлаждение и затухание конца пламени, соприкасающегося с котлом, часть горючих не сгорит и улетит в трубу, создавая потерю от химической неполноты сгорания, в состав которой могут входить различные углеводороды, водород и окись углерода.

Для сгорания требуется время; следовательно, надо установить определенной длины путь от слоя до стенки котла. Этот путь в свою очередь обусловит некоторый объем топочного пространства, необходимый для полного сгорания. Сложность теоретических подсчетов скоростей горения различных по своему составу газов, выделяемых при накаливании кускового топлива и сгорающих в топочном пространстве, пока не позволяет расчетным путем решить вопрос о выборе должного объема топочного пространства. Обычно для различных по своему составу топлив, а также и применительно к определенным системам топок, экспериментально

выясняется допустимое тепловое напряжение объема топочного пространства.

Частицы кислорода воздуха, входя в слой топлива, вступают в реакцию с углеродом с образованием CO_2 и CO . Количество углекислоты довольно быстро нарастает, достигая максимума, после чего начинает резко увеличиваться количество окиси углерода, а CO_2 падает. Необходимо отметить, что реакция с образованием CO называется неполным горением, так как тепла выделяется меньше, чем при сгорании в CO_2 . Весь процесс сгорания слоя подразделяется на две зоны: окислительную, в которой имеется свободный кислород, и восстановительную, где происходит реагирование CO_2 и C . Эта реакция идет с поглощением тепла:

1) При увеличении скорости дутья размер кислородной зоны остается неизменным, равным для антрацита примерно 2,5 диаметра, а на древесном и подмосковном углях — порядка 1,5 диаметра частиц сжигаемого топлива;

2) При заданном режиме процесса максимальное значение температуры в слое соответствует наибольшей концентрации CO_2 , т. е. относится к концу кислородной зоны;

3) При нагревании воздуха размеры обеих зон — кислородной и восстановительной — заметно сокращаются.

Режим работы топки при слоевом сжигании топлива может быть двояким. Можно держать на решетке толстый слой топлива, с тем, чтобы захватить и восстановительную зону, тогда через слой не будет проходить избыточный воздух, кислород которого требуется для сжигания горючих летучих веществ в топочном пространстве. В таком случае в топочное пространство приходится вводить вторичный воздух. Необходимо отметить, что в подобном случае перегружается работа топочного пространства, что вызывает необходимость увеличивать его размеры. В слое при отсутствии транзитного воздуха, направляющегося через слой в топочное пространство, развиваются более высокие температуры, вызывающие при сжигании антрацита на простых решетках коробление и перегорание колосников, а также плавление шлака; кокегару приходится выгребать из топки не спекшуюся, а тестообразную массу.

В практических условиях при эксплуатации топки из-за неровности слоев топлива и шлака в различных пунктах

колосниковой решетки, а также вследствие неодинаковых размеров кусков топлива не все частицы кислорода воздуха, идущие по слою, принимают участие в реакции горения. Значительная часть воздуха проходит через слой, не вступая вообще в реакцию; в дальнейшем уже в топочном пространстве кислород этого воздуха, смешавшись с горючими летучими веществами, используется для их сжигания, но все же в отходящих газах всегда имеется свободный кислород даже и при неполноте сгорания, так как для реакции сгорания нужно хорошее взаимное перемешивание горючих газов и воздуха в топочном пространстве, часто практически осуществляемое в недостаточной степени.

Если слой топлива будет тоньше нормального, то хотя неполнота сгорания и уменьшится, но зато сильно увеличится в отходящих газах количество ненужного, избыточного воздуха, так как уже чересчур много частичек кислорода воздуха пройдет через слой, не успев вступить в реакцию. Лишний воздух войдет в топку, нагреется и затем достаточно еще горячим будет выброшен в дымовую трубу, повышая потерю тепла с отходящими газами. Кроме того, избыточный воздух, увеличивая объем топочных газов, будет снижать их температуру и тем самым тепловую эффективность. Следовательно, и чрезмерно тонкий слой топлива, несмотря на уменьшение неполноты сгорания, также ухудшает тепловую работу топочного устройства. Чем ровнее при правильно выбранной толщине кокегар держит слой топлива, чем равномернее куски этого топлива, чем, наконец, лучше завихривание факела в топочном пространстве, тем меньше пройдет излишнего воздуха, однако работа колосниковой решетки считается очень хорошей, если к воздуху, требующемуся для сжигания, добавляется только 30 % избыточного.

Подыскать правильный размер слоя топлива можно, постепенно увеличивая его толщину, снижая тем самым количество ненужного и вредного излишнего воздуха; но это можно делать только до известного предела, иначе в топочном пространстве не смогут выгореть все продукты неполного сгорания, что будет вызывать потерю тепла от неполноты сгорания.

Поэтому хорошо работающая топка должна характеризоваться минимально возможным избытком воздуха при одновременном полном сгорании.

5.5. Загрязнение атмосферы продуктами сгорания

Интенсивное развитие энергетики, промышленности и транспорта неизбежно вызывает рост потребления углеводородного топлива, что, в свою очередь, увеличивает количество продуктов его сгорания, выбрасываемых в атмосферу.

Загрязнение атмосферы возникает из-за несовершенства конструкции оборудования, систем двигателей и установок, нарушений правил эксплуатации, низкой технической культуры и экологической безграмотности обслуживающего персонала, а иногда и в результате аварий или чрезвычайных ситуаций. Токсичность выбрасываемых в окружающую воздушную среду дымовых уходящих, отработавших и выхлопных газов зависит, главным образом, от качества, сорта и вида сжигаемого углеводородного топлива, условий организации процесса его сгорания, технического состояния тепловых двигателей и топливосжигающих установок. Например, применение низкосортных топлив, с одной стороны, способствует уменьшению текущих эксплуатационных затрат на приобретение топлива, а с другой — повышает количество выбрасываемых в атмосферу экологически опасных загрязнителей.

Наряду с природными (естественными) источниками загрязнения воздушного бассейна существуют антропогенные (искусственные). Антропогенными источниками загрязнения атмосферы дымовыми газами — продуктами сгорания являются практически все тепловые двигатели и установки, сжигающие углеводородное топливо.

Исследования дымовых уходящих газов топливосжигающих установок показывают, что в их составе основными загрязнителями атмосферного воздуха являются оксиды углерода (до 50 %), оксиды серы (до 20 %), оксиды азота (до 6-8 %), углеводороды (до 5-20 %), сажа, оксиды и производные минеральных включений и примесей углеводородного топлива.

Вместе с уходящими, выхлопными и отработавшими газами в атмосферу сбрасывается в виде горячих газов и нагретой воды около 60-80 процентов всей полученной при сжигании углеводородного топлива теплоты, что приводит и к тепловому загрязнению атмосферы.

Дымовые газы установок и двигателей содержат десятки тысяч химических веществ, соединений и элементов, более двухсот из которых являются высокотоксичными и ядовитыми.

Наибольший экологический ущерб атмосфере и окружающей природной среде в целом наносят такие вещества, как оксиды азота и углерода, альдегиды, формальдегиды, бенз(а)пирен и другие ароматические соединения, которые относятся к отравляющим веществам.

Газы энергетических установок загрязняют воздух и территорию (акваторию) в районах их расположения. Значительные выбросы вредных компонентов в атмосферу происходят при запуске, прогреве и смене режимов работы установок и двигателей.

Результаты экспертных оценок показывают, что основными источниками загрязнения воздушного бассейна являются автомобильный, воздушный, морской, речной и железнодорожный транспорт (на него приходится в среднем более 50 процентов вредных газовых выбросов); энергетические и промышленные объекты (выбрасывают в атмосферу в среднем около 40 процентов загрязнителей) и другие источники (до 10 процентов выбросов).

Для сжигания одного килограмма углеводородного топлива в зону горения подается от 12-14 (для газообразного топлива) до 25 и более (для твердого топлива) килограммов атмосферного воздуха. Между тем в реакциях окисления участвует только кислород воздуха, а все другие компоненты выбрасываются в воздушный бассейн в виде экологически опасных загрязнителей, преобладающими из которых являются оксиды и диоксиды азота, называемые «воздушными». В объеме горения весь воздух нагревается до температуры сгорания, часть его окисляет компоненты топлива, а избыток в виде горячих газов выбрасывается в атмосферу, являясь причиной теплового загрязнения и повышенного выхода вредных «воздушных» компонентов в составе дымовых газов.

Углеводородное топливо, в свою очередь, поставляет в зону горения все химические вещества, соединения и элементы, содержащиеся в его составе. Элементарный состав горючей части углеводородного топлива в основном одинаков, однако структура топлива различна, а его химический состав включает примеси, характерные для мест добычи (геологические особенности местности) и технологии получения данного вида топлива. Так,

газообразное топливо поставляет в зону горения углерод и азотсодержащие соединения.

Жидкое топливо, в зависимости от вида и качества, дополнительно вносит в зону горения серу и элементы, содержащиеся в механических примесях (ванадий, железо, кальций, натрий и др.) и в присадках (магний, марганец, свинец и др.).

И, наконец, твердое топливо (например, уголь) наряду с вышеуказанными элементами добавляет в зону горения примеси, которые могут включать алюминий, титан, барий, фосфор, мышьяк, сурьму, кадмий, ртуть, селен, олово, никель и другие элементы. Поэтому отходящие газы следует подвергать очистке (см. главу 4).

Лабораторные работы

Лабораторная работа № 1

Определение молярной массы диоксида углерода

Цель работы - нахождение молярной массы диоксида углерода по плотности газа на основе уравнения Менделеева – Клапейрона.

Приборы и материалы: аппарат Киппа, колбы конические, технические весы, мерный цилиндр, калькулятор, соляная кислота, мрамор.

Теоретический материал, необходимый для выполнения работы:

Молярная масса - это масса одного моля вещества. Моль любого газообразного вещества при нормальных условиях ($P_0=101,3$ кПа, $T_0=273$ К) занимает 22,4 л. Эта величина называется молярным объемом газа при нормальных условиях.

Определение молярной массы газа может быть выполнено несколькими способами. Чаще всего определяют, исходя из абсолютной и относительной плотности газа.

Абсолютной плотностью газа называется масса единицы объема газа при нормальных условиях: за единицу объема газа обычно принимают 1 л. Зная массу 1 л газа при нормальных условиях (ρ) и его молярный объем 22,4 л, определяют молярную массу газа M :

$$M = \rho \cdot 22,4$$

Для приведения газа к нормальным условиям используют уравнение газового состояния:

$$\frac{VP}{T} = \frac{V_0 P_0}{T_0} \quad \text{или} \quad V_0 = \frac{VPT_0}{P_0 T}$$

где V - объем газа, измеренный при реальных условиях, то есть при атмосферном давлении P и температуре T ; V_0 - объем газа при нормальных условиях - давлении P_0 и температуре T_0 .

Молярную массу газа можно вычислить также, пользуясь уравнением Менделеева – Клапейрона:

$$PV = \frac{m}{M} RT \quad \text{или} \quad M = \frac{mRT}{PV}$$

где P - давление, кПа; V - объем, л; m - масса, г; M - молярная масса, г/моль; R - молярная газовая постоянная; равная 8,314 л кПа/(моль К); T - абсолютная температура. Часто в лабораторной практике применяют следующие числовые значения:

$$R = 0,082 \text{ л атм/град моль};$$

$$R = 62360 \text{ мл мм рт.ст./град моль}.$$

Выполнение работы:

ОПЫТ 1: Определение молярной массы диоксида углерода.

Диоксид углерода получают в аппарате Киппа (рис. 1.1) действием раствора соляной кислоты на мрамор CaCO_3 . Полученный диоксид углерода очищают от брызг соляной кислоты путем промывания раствором гидрокарбоната натрия NaHCO_3 осушают, пропуская через концентрированную серную кислоту.

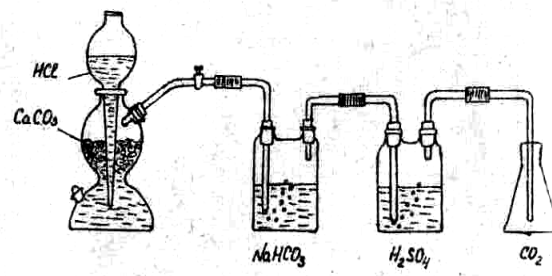


Рис. 1.1. Аппарат Киппа

Чистую и сухую колбу плотно закройте резиновой пробкой до метки и взвесьте на технических весах с точностью до 0,001 г.

Наполните колбу диоксидом углерода, получаемым в аппарате Киппа в течении 3-4 минут. Затем очень медленно выньте газоотводную трубку из колбы.

Закройте колбу пробкой и снова взвесьте. Наполнение и взвешивание колбы необходимо производить 2-3 раза до постоянной

массы, т. е. когда два последовательных результата либо одинаковы, либо отличаются друг от друга не более чем на 0,01 л.

Определите объем колбы, заполнив ее водой до метки и перелив воду в мерный цилиндр.

Запишите в журнал массу колбы с воздухом (m_1), массу колбы с диоксидом углерода (m_2), объем колбы (V), давление и температуру, при которых производился опыт. По полученным данным рассчитайте:

1. Массу диоксида углерода в объеме колбы, учитывая, что этим газом из колбы был вытеснен равный объем воздуха.

$$m_{CO} = m_2 - m_1 + m_B$$

m_1 , m_2 – определены экспериментально, m_B – массу воздуха находим по уравнению Менделеева - Клапейрона:

$$m_B = \frac{PVM_B}{RT}$$

Так как средний молекулярный вес воздуха равен 29, а $T=273+t$, то масса воздуха

$$m_B = \frac{29PV}{R(273+t)}$$

Затем определите массу диоксида углерода.

2. Вычислите молекулярный вес двуокиси углерода по уравнению Менделеева – Клапейрона:

$$M = \frac{m_{CO}RT}{PV}$$

3. Подсчитайте ошибку опыта в процентах:

$$\varepsilon = \frac{|M_{\text{теор}} - M_{\text{эксп}}|}{M_{\text{теор}}} 100\%$$

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называется молекулярной массой вещества? В каких единицах она выражается?
2. Что называется молекул? Какое количество молекул вещества содержится в одном моле?
3. Какие величины нужно экспериментально получить для определения молекулярной массы газа?
4. Что называется относительной плотностью газа?
5. Рассчитайте молярную массу газа, если масса 1 мл его равна 1,96 мг (условия нормальные).
6. Рассчитайте массу 10 л азота при нормальных условиях.

7. Вычислите молекулярную массу вещества, если установлено, что масса 60 мл его паров при температуре 87 °С и давлении 524 мм рт. ст. равна 0,13 г.

Лабораторная работа № 2.

Расчет равновесных составов газовых систем

Цель работы: Ознакомление с методами расчета равновесных составов газовых систем. Расчет равновесного состава продуктов конверсии ацетилена диоксидом углерода.

Приборы и материалы: калькулятор, миллиметровая бумага.

Теоретический материал, необходимый для выполнения работы:

Необходимый теоретический материал приведен в главе 2.

Задание для расчета:

Дана реакция $C_2H_6 + 2CO_2 = 4CO + 3H_2$. Рассчитать равновесный состав продуктов реакции.

Исходные данные:

Начальные количества компонентов:

(C_2H_6) $N_{01}=1$ моль;

(CO_2) $N_{02}=1$ моль;

(CO) $N_{03}=0$ моль;

(H_2) $N_{04}=0$ моль.

Температура $T=800$ К.

Термодинамические параметры веществ, участвующих в реакции:

$$\Delta H_{H_2} = 0 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \quad \Delta S_{H_2} = 130,6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$\Delta H_{CO_2} = -396,3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \quad \Delta S_{CO_2} = 213,6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$\Delta H_{C_2H_6} = -84,006 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \quad \Delta S_{C_2H_6} = 229,045 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}};$$

$$\Delta H_{CO} = -110,5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}; \quad \Delta S_{CO} = 197,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Алгоритм расчета

1. Определить температуру начала реакции:

1.1. Определить изменение энтальпии химической реакции по формулам:

$$\Delta H_T = \sum_{j=1}^m \alpha_j \cdot \Delta H_j^T \quad (1)$$

$$\Delta H_j^T = \Delta H_j^0 + \int_{298}^T c_{pj} dT + \Delta H_{\phi_{\text{ж}}} \quad (2)$$

$$\Delta c_{pj} = a_j + b_j T + c_j T^{-2} \quad (3)$$

1.2. Определить изменение энтропии химической реакции по формулам:

$$\Delta S_T = \sum_{j=1}^m \alpha_j \cdot \Delta S_j^T \quad (4)$$

$$\Delta S_j^T = \Delta S_j^0 + \int_{298}^T \frac{c_{pj}}{T} dT + \Delta S_{\phi_{\text{ж}}} \quad (5)$$

1.3. Определить изменение энергии Гиббса химической реакции

$$\Delta G_0 = \sum_{j=1}^m [\alpha_j (\Delta H_j^T - T \Delta S_j^T)] \quad (6)$$

1.4. Решить уравнение относительно T :

$$\Delta G_0 = 0 \quad (7)$$

$$\sum_{j=1}^m [\alpha_j \Delta H_j^T] + T \cdot \sum_{j=1}^m [\alpha_j \Delta S_j^T] = 0 \quad (8)$$

$$T = \frac{\sum_{j=1}^m [\alpha_j \Delta H_j^T]}{\sum_{j=1}^m [\alpha_j \Delta S_j^T]} \quad (9)$$

2. Рассчитать равновесный состав системы:

Число веществ в рассматриваемой химической системе: $m=4$;

Число линейно-независимых компонентов: $n=3$;

Число линейно-независимых реакций: $r=m-n=4-3=1$.

2.1. Составить уравнение константы равновесия реакции:

2.1.1. Записать зависимость константы равновесия реакции от температуры:

$$K(T) = \exp\left(\frac{-\Delta G_0}{R \cdot T}\right) \quad (10)$$

2.1.2. Записать зависимость константы равновесия от молярных концентраций веществ:

Записывается уравнение вида (11), которое необходимо уточнить, конкретизируя значения стехиометрических коэффициентов реакции, число веществ, участвующих в реакции и их термодинамические параметры.

$$\prod_{j=1}^m \left[\frac{N_{\theta_j} + \sum_{i=1}^k (a_{\theta_j} \cdot X_i)}{\sum_{j=1}^m N_{\theta_j} + \sum_{i=1}^k \left(X_i \cdot \sum_{j=1}^m a_{\theta_j} \right)} \right]^{n_{\theta_j}} = \exp \left(\frac{-\Delta G_0}{R \cdot T} \right) \quad (11)$$

В результате получим уравнение вида: $F_1(X) = K(T)$.

Решаем это уравнение численно относительно степени полноты X графическим методом. Постройте на миллиметровой бумаге графики функций, представляющих левую и правую части уравнения (11). Найдем точку пересечения линии $K(T)$, параллельной оси X и кривой $F_1(X)$, представляющей правую часть уравнения константы равновесия. Должны получиться графики, подобные графикам на рис. 2.1:

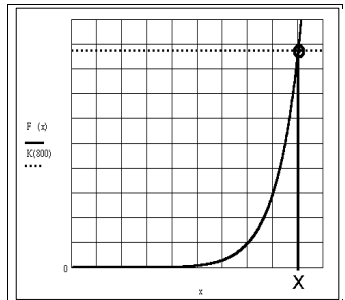


Рис. 2.1. Графическое решение уравнения (11) при 800 К

2.1.3 Зафиксируйте координату X точки пересечения двух линий. Расчитайте молярные концентрации всех участников реакции при равновесии.

Вывод.

В выводе укажите равновесный состав и температуру, при которой находится система.

Контрольные вопросы

1. Назвать методы расчета равновесного состава сложных систем.
2. Определение степени полноты химической реакции.
3. Указать зависимость константы равновесия от температуры.

Лабораторная работа № 3

Определение жесткости и умягчение воды

Цель работы: проведение анализа воды на жесткость и устранение карбонатной жесткости воды.

Приборы и материалы: аппарат Киппа, бюретка для титрования, конические колбы, соляная кислота, раствор комплексона III, метилоранж, эриохром черный Т, водопроводная вода.

Теоретический материал, необходимый для выполнения работы:

Жесткость воды обусловлена присутствием в ней солей кальция, магния и железа (карбонатами, гидрокарбонатами, сульфатами, хлоридами и др.). Воду с растворенными в ней солями называют жесткой, а совокупность свойств такой воды — жесткостью.

Жесткость — один из главных технологических показателей, принятых для характеристики состава и качества природных вод. Согласно ГОСТ 6055-86 различают карбонатную, некарбонатную и общую жесткость.

Сумма концентраций ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} является количественной мерой жесткости воды:

$$Ж = C(\text{Ca}^{2+}) + C(\text{Mg}^{2+}).$$

Единицей измерения жесткости является ммоль/л.

Карбонатная жесткость ($Ж_{\text{к}}$) — это совокупность свойств воды, обусловленных присутствием в ней в основном гидрокарбонатов кальция, магния и железа и незначительной части их карбонатов.

Она отвечает той части содержащихся в воде катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в ней анионам HCO_3^- , CO_3^{2-} . Часть карбонатной жесткости, которая может быть устранена кипячением, называют устранимой или временной.

Некарбонатная жесткость ($Ж_{\text{нк}}$) — совокупность свойств воды, обусловленных присутствием в ней сульфатов, хлоридов, силикатов, нитратов и фосфатов кальция, магния и железа.

Все соли, оставшиеся в растворенном состоянии после кипячения, обуславливают так называемую постоянную или неустраняемую жесткость воды ($Ж_{\text{пк}}$). Она отвечает той части содержащихся в воде катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , которая эквивалентна содержащимся в ней анионам SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- и др.

Общая жесткость ($Ж_{\text{общ}}$) складывается из карбонатной и некарбонатной жесткости. Она равна суммарной (общей) концентрации содержащихся в воде катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Общую жесткость также можно рассматривать как сумму постоянной и временной жесткости: $Ж_{\text{общ}} = Ж_{\text{к}} + Ж_{\text{нк}}$.

Методы анализа:

При контроле качества воды определяют ее жесткость. Анализ воды на жесткость предполагает обычно:

а) определение общей жесткости, $Ж_{\text{о}}$.

Для определения общей жесткости используют метод комплексонометрии. В основе этого метода лежит титрование воды в присутствии аммиачного буферного раствора ($\text{pH}=10,0$) и индикатора раствором комплексона III до перехода розовой окраски в голубую. При анализе применяют один из индикаторов: кислотный хром синий К или эриохром черный Т. В присутствии ионов жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} эти индикаторы окрашиваются в розовый цвет, в отсутствии — в голубой. Комплексон III — двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты. При титровании жесткой воды раствором комплексона III образуется внутрикомплексное соединение, т.е. связываются ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Поэтому в конце титрования индикатор изменяет окраску, раствор становится голубым.

Определение общей жесткости воды комплексонометрическим способом.

Отберите мерным цилиндром 100 мл воды и перенесите его в коническую колбу. Добавьте к исследуемой пробе 5 мл аммиачного буферного раствора и 5-7 капель индикатора кислотности хром

синего К или несколько кристалликов (на кончике шпателя) эриохром черного Т.

Приготовленную пробу при постоянном помешивании оттитруйте раствором комплексона до перехода розовой окраски индикатора в голубую. Результаты титрования запишите. Повторите титрование еще раз. Если результаты двух титрований совпадут ($\Delta V \leq 0,1 \text{ мл}$), рассчитайте общую жесткость воды. В противном случае, оттитруйте еще одну пробу. Найдите среднее значение объема комплексона III, израсходованное на титрование воды.

Общую жесткость воды рассчитывают по формуле:

$$Ж_{\text{общ}} = \frac{N_2 \cdot V_2 \cdot 1000}{V_1}, \text{ [ммоль/л]},$$

где V_1 — объем анализируемой воды, мл

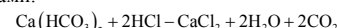
V_2 — объем раствора комплексона III, мл

N_2 — молярная концентрация раствора комплексона III, моль/л

1000 — коэффициент перевода моль/л в ммоль/л

б) определение карбонатной жесткости, $Ж_{\text{к}}$.

Определение карбонатной жесткости воды — $Ж_{\text{к}}$ сводится к определению концентрации гидрокарбонат-иона HCO_3^- и, тем самым, эквивалентной этим ионам концентрации ионов жесткости Ca^{2+} и Mg^{2+} . Способ основан на реакции между соляной кислотой и гидрокарбонатами:



Анализ проводят методом нейтрализации. В основе этого метода лежит титрование воды в присутствии индикатора метилового оранжевого раствором соляной кислоты до перехода желтой окраски индикатора в оранжевую. При титровании кислотой, добавленной в воду, индикатор метилоранж изменяет свою окраску, когда в растворе появляется небольшой избыток кислоты. Метилоранж — кислотно-основной индикатор, изменяющий свою окраску от красной при $\text{pH} < 3,1$ до желтой при $\text{pH} > 4,4$. В точке перехода 3,1 метиловый оранжевый имеет оранжевую окраску.

Анион HCO_3^- в воде гидролизует: $\text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{OH}^-$,

Поэтому при условии $Ж_{\text{к}} > 0$ вода имеет щелочную реакцию среды и метиловый оранжевый в ней окрашен в желтый цвет. При титровании раствором HCl такой воды протекает реакция

нейтрализации: $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$. Ион H^+ нейтрализует количество ионов OH^- а, эквивалентное концентрации иона HCO_3^- .

Определение карбонатной жесткости воды методом нейтрализации.

Отмерьте с помощью мерного цилиндра в две колбы по 50 мл воды и прибавьте в каждую по 2-3 капли метилоранжа. Одна из колб будет служить контрольной. Во вторую колбу приливают из бюретки по каплям децинормальный раствор соляной кислоты до тех пор, пока от одной капли кислоты окраска из желтой перейдет в оранжевую, (цвет сравнивают с цветом в контрольной колбе). Титрование повторяют 2-3 раза. Для расчетов принимают средний результат. Расчет карбонатной (временной) жесткости воды проводят по формуле:

$$J_{\text{к}} = \frac{C_{\text{к}} V_{\text{к}} 1000}{V_{\text{в}}}, [\text{ммоль/л}],$$

где: $V_{\text{к}}$ - объем раствора кислоты, израсходованного на титрование,
 $C_{\text{к}}$ - нормальная концентрация раствора кислоты,
 $V_{\text{в}}$ - объем воды, мл.

в) вычисление некарбонатной жесткости $J_{\text{нк}}$.

Некарбонатная жесткость вычисляется как разность между общей жесткостью и карбонатной: $J_{\text{нк}} = J_{\text{общ}} - J_{\text{к}}$.

Выполнение работы:

1) Приготовление раствора:

Наполнить пробирку на 1/2 объема известковой водой и пропустить через нее двуокись углерода, полученную в аппарате Киппа. После появления осадка карбоната кальция продолжать пропускать CO_2 до растворения осадка, которое происходит вследствие образования кислой соли. В качестве исходного раствора можно взять водопроводную воду. Полученный раствор разделить на три части.

Определить общую, карбонатную и некарбонатную жесткость 1-й порции исходного раствора, пользуясь приведенными методами анализа. Результаты занести в таблицу.

2) Устранение жесткости химическим методом:

Ко второй порции раствора добавить NaOH, получить осадок. Объяснить, пользуясь правилом произведения растворимости, растворение карбоната кальция в воде, содержащей CO_2 . При этом следует учесть, что двуокись углерода с водой образует слабую угольную кислоту, которая диссоциирует главным образом по первой ступени.

Определить общую, карбонатную и некарбонатную жесткость умягченной воды, пользуясь приведенными методами анализа. Результаты занести в таблицу.

3) Устранение жесткости кипячением

Колбу с 3-й порцией раствора из первой части опыта закрепить в штативе и, осторожно нагревая, кипятить раствор до образования осадка карбоната кальция. Записать уравнение реакции и объяснить причину смещения равновесия вправо при повышении температуры. При нагревании воды происходит удаление части CO_2 , среда становится менее кислой и равновесие диссоциации иона HCO_3^- (из гидрокарбоната) смещается вправо: $\text{HCO}_3^- = \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$. Концентрация HCO_3^- увеличивается и становится достаточной для образования осадка CaCO_3 (концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} становится равной произведению растворимости):



Определить общую, карбонатную и некарбонатную жесткость умягченной воды, пользуясь приведенными методами анализа. Результаты занести в таблицу.

Вывод:

Результаты всех определений занести в таблицу. Сравнить жесткость исходного раствора и жесткость растворов, умягченных различными методами.

Раствор	Общая жесткость	Карбонатная жесткость	Некарбонатная жесткость
Исходный			
После устранения			

жесткости реагентным методом			
После устранения жесткости кипячением			

Контрольные вопросы

1. Какие ионы определяют жесткость воды?
2. Что такое жесткость воды?
3. Назовите методы устранения жесткости воды.
4. Можно ли умягчить воду с помощью ионного обмена?
5. Как определяют общую жесткость воды?
6. Как определяют карбонатную жесткость воды?
7. При определении общей жесткости воды на титровании 200мл воды израсходовано 8 мл 0,1 М раствора комплексона III. Вычислить общую жесткость воды.
8. Вычислить карбонатную жесткость воды, если на титрование 200 мл воды израсходовано 8 мл 0,05 М раствора НС1.

Лабораторная работа № 4.

Построение фазовой диаграммы воды

Цель работы: Ознакомление с практическими расчетами по уравнению Клапейрона - Клаузиуса. Построение диаграммы состояния воды по теоретическим данным.

Приборы и материалы: калькулятор, миллиметровая бумага.

Теоретический материал, необходимый для выполнения работы:

Необходимый теоретический материал приведен в главе 2.

Теоретический расчет:

1) Фазовый переход твердое тело – жидкость.

Уравнение Клапейрона - Клаузиуса можно записать в виде

$$\frac{dP}{dT} = \frac{S'' - S'}{V'' - V'} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H_m}{T \Delta_{\text{ф.л.}} V_m},$$

Изменение энтальпии при плавлении положительно, изменение мольного объема тоже положительно (за некоторым исключением) и всегда невелико. Поэтому наклон $P(T)$ велик и для нормальных веществ положителен. Для аномальных веществ, таких как вода, висмут, галлий он отрицателен, так как отрицательна величина $\Delta_{\text{пл}} V_m$. Если предположить, что $\Delta_{\text{пл}} H_m$ и $\Delta_{\text{пл}} V_m$ не зависят от температуры и давления, то интегрирование последнего выражения даёт уравнение кривой для равновесия твёрдое тело – жидкость:

$$P = P_1 + \frac{\Delta_{\text{пл}} H_m}{\Delta_{\text{пл}} V_m} \ln \left(\frac{T}{T_1} \right),$$

где P_1 и T_1 – давление и температура в некоторой точке на этой линии. Уравнение может предсказать температуру плавления при изменении давления.

Плотность воды – $\rho_{\text{в}} = 1000 \text{ кг/м}^3$, плотность льда – $\rho_{\text{л}} = 1091 \text{ кг/м}^3$, молекулярная масса воды – $M = 0,018 \text{ кг/моль}$. Тогда изменение объема фаз при плавлении рассчитаем при помощи следующего соотношения:

$$\Delta_{\text{пл}} V_m = \frac{M}{\rho_{\text{л}}} - \frac{M}{\rho_{\text{в}}}$$

Координаты тройной точки воды: $T_1 = 271,16 \text{ К}$ и $P_1 = 600 \text{ Па}$. Исходя из этих данных строим кривую плавления в координатах $P - T$.

2) Фазовый переход твердое тело – газ.

В этом случае в качестве скрытой теплоты фазового перехода выступает энтальпия сублимации $\Delta H_{\text{субл}} = \Delta H_{\text{пл}} + \Delta H_{\text{исп}}$.

Изменение мольного объема при сублимации можно представить в виде

$$\Delta V_{\text{субл}} = V_{\text{газ}} - V_{\text{тв}} \approx V_{\text{газ}} = \frac{RT}{P}.$$

Подставив эти значения в уравнение Клапейрона - Клаузиуса, получим

$$\frac{d(\ln P)}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{субл}}}{RT^2},$$

или проинтегрировав в приближении независимости энтальпии сублимации от давления, получим

$$P = P_1 \cdot \exp \left\{ \frac{-\Delta H_{\text{субл}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right\}.$$

Энтальпия сублимации больше энтальпии испарения и, следовательно, наклон кривой сосуществования твёрдое тело – газ будет круче, чем аналогичной кривой жидкость – газ.

3) Фазовый переход жидкость – газ.

Мольный объём жидкости примерно в 1000 раз меньше мольного объёма газа, поэтому им можно пренебречь. Пар можно считать идеальным газом. Грубо можно оценить величину dP/dT , применив правило Трутона [$\Delta S_{\text{исп}} \approx 89 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$].

$$\frac{dP}{dT} = \frac{89 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})}{22,4 \text{ л}/\text{моль}} = \frac{89}{22,4 \cdot 10^{-3}} \text{ Па} \approx 4 \cdot 10^{-2} \text{ атм}/\text{К}.$$

Для dT/dP будем иметь величину $\approx 25 \text{ К}/\text{атм}$. Это означает, что изменение давления на 1 атм изменяет точку кипения на 25 К.

В приближении идеального газа уравнение Клапейрона – Клаузиуса примет вид

$$\frac{d \ln P}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{исп}}}{RT^2}.$$

В диапазоне температур от тройной точки до НТК можно принять $\Delta H_{\text{исп}}$ не зависящей от температуры. Тогда после интегрирования получим

$$P = P_1 \cdot \exp \left\{ \frac{-\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_1} \right) \right\},$$

где P_1 и T_1 – параметры некоторой точки на кривой сосуществования жидкость – газ. Уравнение даёт довольно простой метод определения теплоты испарения по измерению температурной зависимости давления насыщенных паров. Надо иметь в виду, что теплота испарения после НТК начинает сильно зависеть от температуры, достигая нуля в критической точке.

Построение диаграммы:

Построить диаграмму состояния воды в координатах P - T , зная координаты тройной точки и зависимости для кривых фазового перехода.

Вывод:

Опишите построенную диаграмму. Укажите особенные точки на диаграмме.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение гомогенной и гетерогенной системам.
2. Объясните значение основных линий на фазовой диаграмме воды.
3. Дайте определение тройной точке.
4. Что такое фаза, фазовое состояние?
5. Запишите уравнение Клапейрона - Клаузиуса.

Лабораторная работа № 5.

Химическая и электрохимическая коррозия

Цель работы - Изучение механизма электрохимической коррозии металлов и способов защиты от коррозии.

Приборы и материалы: Электролизер, колбы конические, пробирки.

Теоретический материал, необходимый для выполнения работы:

Необходимый теоретический материал приводится в главе 3 (п. 3.7).

Выполнение работы:

Опыт 1 Вытеснение свинца цинком из раствора соли свинца.

Кусочек цинка обвяжите ниткой; опустите цинк в раствор ацетата свинца. Оставьте раствор стоять спокойно и наблюдайте происходящее. Составьте уравнение реакции.

Опыт 2. Электрохимическая коррозия.

а) Влияние образования гальванических пар на течение химических процессов.

Взаимодействие цинка с серной кислотой в отсутствии и присутствии меди.

Внести в пробирку 5-6 капель разбавленной серной кислоты и кусочек чистого цинка. Наблюдается ли выделение водорода? Коснуться медной проволочкой кусочка в пробирке. Как изменится интенсивность выделения водорода и на каком металле он выделяется? Отнять медную проволочку от цинка и убедиться, что интенсивность выделения водорода изменяется. Как влияет контакт цинка с медью на коррозию (растворение) цинка?

Составьте схему образующейся гальванической пары, уравнение электродных реакций и суммарное уравнение реакции.

б) Электрохимическая катодная защита от коррозии.

Налейте в электролизер 3 % NaCl с несколькими каплями $K_3[Fe(CN)_6]$. Анод графитовый, катод железный. Включите источник питания. Для сравнения опустите в раствор того же электролита железную пластинку. Отметьте появление синего окрашивания. Чем это объясняется? В каком случае коррозия развивается интенсивно? Составьте уравнения происходящих процессов. Чем объясняется различие скоростей коррозии в первом и втором случаях?

Контрольные вопросы и задачи

1. Что называется коррозией металлов?
2. Кратко сформулируйте отличие электрохимической защиты от химической.
3. Чем вызвана электрохимическая неоднородность поверхности металла?
4. Каковы причины возникновения микрогальванопар?
5. Какие существуют методы защиты от коррозии?
6. Что такое анодные и катодные защитные покрытия?

7. В чем заключается сущность катодной защиты металлов?
8. Что такое протекторная защита металлов?

Литература

1. Энциклопедия — М: Большая Российская энциклопедия, 1994.— 736 стр.
2. Холодильные агенты: монография / О.Б.Цветков. - 2-е изд., перераб. и доп. - СПб.: СПбГУНиПТ, 2004. - 213 с.
3. Железный, В.П. Эколого-энергетические аспекты внедрения альтернативных хладагентов в холодильной технике /В.П. Железный, В.В. Жидков — Донецк: Донбасс, 1996. — 144 с.
4. Фролов, Ю.Г. Физическая химия: учебник для вузов/ Ю.Г. Фролов, В.В. Белик. – М.: Химия, 1993. – 464 с.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд.: В 4-х т. / Редкол.: В.П. Глушко, Л.В. Гурвич, Г.А. Бергман и др.; АН СССР, Ин-т высоких температур, Гос. ин-т прикл. химии. - 3-е изд., перераб. и доп. - М.: Наука, 1978 - Т 1-4 / Л.В. Гурвич, И.В. Вейц, В.А. Медведев и др. - 1978. - 495 с.
6. Куценко, С.А. Методические указания к расчетно-графической работе «Термодинамический расчет химико-металлургических процессов» по дисциплине «Физико-химические основы литейного производства» для спец. 120300: Учебное пособие / С.А. Куценко, Д.В. Цымай. Орел: ОрелГТУ, 2003.
7. Рябчиков, Б.Е. Современные методы подготовки воды для промышленного и бытового использования / Б.Е. Рябчиков - М.: ДеЛи принт, 2004.-301с.
8. Теплехимические процессы в газовом тракте паровых котлов: учебник для вузов / А. К. Внуков, М.: Энергоиздат 1981. - 296 с.
9. Андруз, Дж. Введение в химию окружающей среды (перевод с англ.): учебник для вузов / Дж. Андруз, П. Бримблекумб, Т. Джикелз, П. Лисс. М., Мир, 1999. - 275 с.
10. Коррозия и защита от коррозии: учебник для вузов / О.И. Стеклов. Машиностроение, 1990. - 298с.
11. Страус В. Промышленная очистка газов. Пер. с англ. / В. Страус – М.: Химия, 1981. - 616с.
12. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник для вузов / Н.С. Ахметов. М.: Высшая школа, 1998. - 743 с.
13. Энергетическое топливо : учеб. пособие для теплоэнерг. спец. вузов / Б. С. Белосельский, В. К. Соляков, М.: Энергия 1980. - 169 с.

14. Егорова, Т.А. Основы биотехнологии: учебное пособие / Т.А. Егорова, С.М. Клунова. М.: Академия, 2003 – 207с.

Учебное издание

*Куценко Станислав Алексеевич
Цымай Дмитрий Валериевич*

Химия рабочих тел

Учебно-методическое пособие

Редактор И.А. Хлюпина
Технический редактор

Орловский государственный технический университет
Лицензия ИД №00670 от 05.01.2000 г.

Подписано к печати . . . 2008г. Формат 60х84 1/16
Печать офсетная. Уч. –изд. л. 10,6. Усл. печ. л. 7,0 Тираж 25 экз.
Заказ № .

Отпечатано с готового оригинал-макета
на полиграфической базе Орел ГТУ
302030, г. Орел, ул. Московская, 65.