

● 高等学校教材

化学工程与工艺

专业实验

闫志国 陈启明 主编
宣爱国 主审



化学工业出版社

● 高等学校教材

化学工程与工艺 专业实验

闫志国 陈启明 主编
宣爱国 主审



化学工业出版社

· 北京 ·

本书在传统的化工专业实验基础上, 参阅和借鉴了许多国内外实验教学的相关内容, 内容丰富, 实用性强。

全书共分七章: 第一章绪论; 第二章反应、分离工程实验; 第三章化工热力学实验; 第四章工业催化实验; 第五章精细化工实验; 第六章高分子物理和化学实验; 第七章综合设计型实验, 在前面传统的专业实验基础上进行拓展。

各章内容相对独立, 可以根据教学要求自由选择, 以满足不同教学目标的要求。

本书可作为化学工程、化学工艺、应用化学、工业分析、制药工业、生物工程、食品工程、工业催化、环境工程、精细化工、高分子材料等专业实验教学用书, 也可作为研究生和相关专业工程技术人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

化学工程与工艺专业实验/闫志国, 陈启明主编.
北京: 化学工业出版社, 2010. 11
高等学校教材
ISBN 978-7-122-09550-3

I. 化… II. ①闫… ②陈… III. 化学工程-化学实验-高等学校-教材 IV. TQ016

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 188643 号

责任编辑: 徐雅妮
责任校对: 宋 玮

文字编辑: 陈 雨
装帧设计: 史利平

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 三河市延风印装厂
787mm×1092mm 1/16 印张 7½ 字数 191 千字 2011 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 15.00 元

版权所有 违者必究

前 言

化学工程与工艺专业实验在化工类人才培养过程中占有重要的地位，专业实验既是对化学工程与工艺理论知识的一个应用与验证过程，又是理论知识的一个巩固与升华过程。化学工程和工艺实验技能是化工及其相关专业学生必备的基本素质之一，是培养 21 世纪高素质的化工类应用型人才的重要组成部分。

化学工程与工艺专业实验是面对化工相关专业高年级学生开设的，掌握化学工程与工艺专业实验基本原理和基本实验操作技能，是学生今后进行科学研究和从事专业工作的重要基础。化学工程与工艺专业实验不同于理论课教学和基础课程实验，它具有较强的化学工程与工艺专业背景，实验流程较长、规模较大，学生需要通过系统的实验室工作来培养自己的动手能力、分析问题能力和创新能力，以及参加科学研究的能力。本教材是根据国家化工类人才培养方案及教学内容体系的基本要求编写的。在传统的专业实验基础上，增加了一些选做的综合设计型实验，可以将所学知识系统地运用起来。

本书由武汉工程大学闫志国、陈启明主编，宣爱国主审，周玉新、贺小平、官仕龙、樊庆春、何寿林、程健、刘生鹏、吴广文、郭嘉、徐旺生、闫福安、陈金芳、丁春华、余响林等参编。编写过程中，吴元欣教授、王存文教授、潘志权教授、丁一刚教授、孙炜教授等给予了热情的指导，提出了很多有益的建议；教材的出版得到了武汉工程大学教务处、绿色化工过程省部共建教育部重点实验室、化学化工类应用型人才实践教学模式研究、化学工程与工艺专业特色班培养模式研究、基于示范中心的化工综合实验体系的完善和优化项目的大力支持，在此一并深表谢意！

本教材可作为化学工程、化学工艺、应用化学、工业分析、制药工程、生物工程、食品工程、工业催化、环境工程、精细化工、高分子材料等专业实验教学用书，也可作为研究生和相关专业工程技术人员的参考书。

由于编者水平有限，不妥之处恳请读者批评指正。

编者

2010 年 7 月于湖北武汉

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 实验目的与基本要求	1
1.2 专业实验的组织和实施	1
第 2 章 反应、分离工程实验	3
实验 1 乙苯气固脱氢反应实验	3
实验 2 湿法磷酸的生产过程	7
实验 3 连续流动反应器停留时间分布的测定	10
实验 4 乙醇气相脱水制乙烯反应动力学	12
实验 5 邻二甲苯气固相氧化剂制邻苯二甲酸酐	15
实验 6 气液传质系数的测定	17
实验 7 反应精馏法制醋酸乙酯	22
第 3 章 化工热力学实验	25
实验 8 二元溶液汽液平衡数据测定	25
实验 9 三元水盐体系相图绘制	27
实验 10 二氧化碳 pVT 关系	30
实验 11 用气相色谱法测定无限稀释溶液的活度系数	35
实验 12 蒸汽压缩制冷循环	39
实验 13 一氧化碳变换反应实验	41
第 4 章 工业催化实验	44
实验 14 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的制备及成型	44
实验 15 甲醇催化脱水制备二甲醚	46
实验 16 乙醇脱水反应动力学研究	48
实验 17 ZSM-5 分子筛的水热合成及其表征	51
实验 18 分子筛催化剂催化乙酸乙酯合成研究	53
实验 19 TiO_2 光催化剂的制备、表征及催化性能研究	54
第 5 章 精细化工实验	56
实验 20 防晒霜的配方设计、制备及性能测试	56
实验 21 香波的配方设计、制备及性能测试	58
实验 22 护发素的配制及头发动摩擦系数的测定	60
实验 23 冷烫精的制备和烫发效果的评价	62
实验 24 α -紫罗兰酮的合成	66
实验 25 膜分离技术处理电镀废水	67
实验 26 分散聚合法制备单分散聚甲基丙烯酸甲酯微球	69
实验 27 消毒剂 5,5-二甲基海因的合成	71
实验 28 N,N -双羟乙基十二烷基酰胺的合成	72
实验 29 二苯丙酸的合成	73

实验 30	甲基硫氧嘧啶的合成	75
实验 31	乙酸苄酯的制备	76
第 6 章	高分子物理和化学实验	78
实验 32	甲基丙烯酸甲酯的本体聚合——有机玻璃棒的制备	78
实验 33	甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯溶液共聚合	79
实验 34	乙酸乙烯酯的乳液聚合及乳胶漆的制备	81
实验 35	酚醛树脂的合成	83
实验 36	聚乙烯醇缩丁醛的制备	85
实验 37	黏度法测定聚合物的分子量	86
实验 38	平衡溶胀法测定交联聚合物的溶度参数和交联度	90
实验 39	膨胀计法测定玻璃化温度	93
实验 40	聚合物拉伸强度和断裂伸长率的测定	95
实验 41	双组分环氧树脂涂料的制备与性能测试	98
第 7 章	综合设计型实验	102
实验 42	超临界二氧化碳流体萃取植物油实验	102
实验 43	撞击流气液反应器氨法脱除燃煤烟气中 SO ₂	103
实验 44	CO-C ₆ H ₅ OH-C ₂ H ₅ OH 三元体系高压气液相平衡的测定与关联	105
实验 45	磷酸脲结晶动力学亚微观可视化实验	106
实验 46	非离子表面活性剂——羊毛脂聚氧乙烯醚的合成及应用	108
实验 47	水性聚氨酯合成及应用	109
实验 48	分子蒸馏精制辣椒红色素	112
参考文献	114

第1章 绪 论

1.1 实验目的与基本要求

化学工程与工艺专业实验的主要目的是通过实验加强学生对化工相关理论的感性认识；训练学生掌握专业实验的基本操作技能；促进学生掌握化学工程专业实验的基本技术和操作技能；使学生学会专业实验主要仪器和装备的使用；了解本专业实验研究的基本方法；培养学生理论联系实际学风；提高学生分析和解决实验过程中实际问题的能力。化学工程与工艺专业实验知识和相关技能是化工及其相关专业学生必备的基本素质之一，是培养 21 世纪高素质的化工类应用型人才的重要组成部分。

实验过程中要勤于动手、勤于观察、勤于思考、勤于记录，养成整洁的习惯。实验课程是培养学生动手能力和思维能力的主要途径之一，包括实验装置搭建的灵巧规范、单元操作技巧的训练掌握、实验进程的合理安排、突发事件的沉着处理等。在实验过程中应养成及时记录的良好习惯，对观察到的现象和结果以及有关质量、体积、温度或其它数据，都应立即如实记录下来；实验台面应该经常保持清洁和干燥，包括称量药品要在指定的地方有序进行；需要放在台面待用的仪器应该整齐有序放置，不是马上使用的仪器应保存在实验柜内；量取药品时试剂瓶的标签应朝向手心，量取完应及时盖好瓶盖；使用过的仪器要及时清洗；所有废弃的物质应分类放入废液缸或废物桶中，不能随意丢入水槽或下水道中；有异嗅或有毒物质的操作必须在通风橱内进行等。

实验完成后，将记录本和产物、样品交给老师检查。清洗清点仪器，做好实验台面和实验室清洁卫生，检查水电是否关闭。课后根据实验记录认真完成实验报告。

为了保证实验的正常进行，学生必须遵守以下实验室规则。

- ① 进入实验室前必须做好实验预习报告。
- ② 实验室中应保持安静和遵守秩序。实验时要独立操作、认真观察、及时记录，不得擅自离岗，大声喧哗。按时完成实验，实验记录应经教师签字确认。
- ③ 严格按照操作规程和实验步骤进行实验。遵守操作规范，注意实验安全，服从教师指导，发生意外事故应立即报告教师处理。
- ④ 保持实验室整洁。公用仪器或药品用完后应立即放归原处；实验过程中做到台面、地面、水槽、仪器清洁；实验结束后实验台、实验室整理干净。
- ⑤ 爱护公物。损坏仪器必须立即报告教师按规定处理；严格药品用量，未经教师批准不得擅自重新称量药品；节约水电。
- ⑥ 做好清洁卫生，包括整理公用仪器药品，打扫实验室，清倒废物缸，检查水电气，关好门窗。

1.2 专业实验的组织和实施

化学工程与工艺专业实验是一门实践性课程，是培养学生独立工作能力的重要环节。因

此, 要达到实验预期目的, 做完每一次实验都有所收获, 必须做到实验前预习, 实验过程中做好实验记录, 实验结束后认真进行总结, 完成实验报告。

(1) 实验预习

实验之前学生必须进行预习, 并写好预习报告, 做到心中有数。实验预习是实验的重要环节, 未进行预习的学生不能进行实验。

实验预习要求如下。

- ① 明确实验目的。
- ② 明确实验原理, 写出主反应及可能的副反应的反应式。
- ③ 熟悉实验所需的仪器和药品。列出仪器名称、规格; 根据实验内容从手册、参考书或其它文献资料中查出反应物和产物的物性参数, 如相对分子质量、性状、折射率、密度、熔点、沸点、溶解度等。
- ④ 画出主要反应装置图。
- ⑤ 写出操作步骤或实验流程。
- ⑥ 对于将要做的实验中可能会出现的问题 (包括安全和实验结果), 要明确防范措施和解决办法。

(2) 实验记录

实验记录是原始数据, 必须重视。

实验记录是研究实验过程、撰写实验报告和分析实验成败的依据, 因此实验时一定要仔细观察并如实记录实验全过程。在实验过程中, 必须养成一边进行实验一边直接在记录本上记录的习惯, 不得事后补记或转抄。记录的内容包括实验全部过程, 如加入药品的数量, 仪器装置, 每一步操作的时间、内容和所观察到的现象。记录要求实事求是, 准确反映真实的情况, 以便作为总结讨论的依据, 做好实验记录是培养学生科学作风及实事求是精神的一个重要环节。

(3) 实验报告

实验报告的内容包括以下八个方面。

- ① 实验目的 (包括合成原理与主要实验技能训练两个方面)。
- ② 反应原理和反应方程式 (主反应及可能的副反应)。
- ③ 仪器和试剂 (主要仪器的名称和规格, 主要试剂及产物的物性参数, 主要试剂用量及规格)。
- ④ 实验装置图。
- ⑤ 实验步骤或实验流程图。
- ⑥ 实验记录 (时间、操作、现象及注释)。
- ⑦ 结果和讨论 (产物物理状态、产量、产率以及最后总结讨论)。

合成实验产率的高低和产品质量的好坏常常是评价一个实验结果及考核学生实验技能的重要指标之一。

$$\text{产率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

实际产量是指实验中实际得到的纯粹产物的质量, 简称产量。理论产量是假定反应物完全转化成产物, 根据反应方程式计算得到的产物的质量。

实验讨论是根据实验结果对实验过程进行评价、分析和总结。

- ⑧ 思考题 (巩固实验理论和关键操作应重点关注的问题)。

实验报告是根据实验记录对实验过程进行整理、总结, 对实验中出现的問題从理论上加以分析和讨论, 使感性认识提高到理论认识的必要步骤, 也是完整的科学实验中不可缺少的重要组成部分。

第2章

反应、分离工程实验

实验1 乙苯气固脱氢反应实验

一、实验目的

该实验为综合性实验，在学习反应工程和化学工艺理论知识后开设，其目的如下：

① 掌握乙苯脱氢实验的反应过程和反应机理、特点，了解副反应的发生和产生副产物的过程；

② 学习气固相管式催化反应器的构造、原理和使用方法，了解反应器的正常操作和安装，了解催化剂评价的一般方法和获得适宜工艺条件的研究步骤及方法；

③ 掌握自动控制仪表的使用，掌握设定床层温度和控制加热电流大小；

④ 了解气相色谱的原理和构造，掌握色谱的正常使用和分析条件选择，了解气体在线分析的方法，掌握产品定性、定量色谱分析过程；

⑤ 学习微量泵和蠕动泵的原理及使用方法，学会使用湿式流量计测量流体流量。

二、实验任务

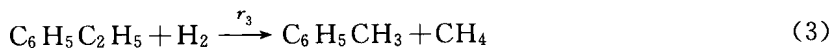
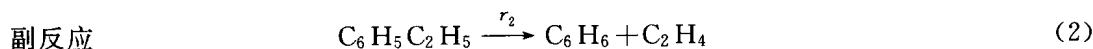
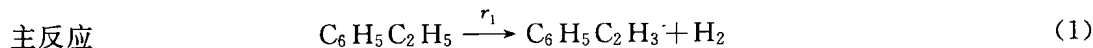
① 获得该实验装置乙苯气固脱氢反应器转化率、生成苯乙烯收率和选择性；

② 动力学实验，获得主副反应反应速率和反应速率常数随温度的变化关系。

三、实验原理

乙苯脱氢生成苯乙烯是一个吸热、分子数增加的可逆反应。提高反应温度、降低反应压力，都能提高反应转化率。

乙苯脱氢生成苯乙烯反应转化率不但受催化剂和工艺条件的限制，更受到热力学平衡的限制。实验采用一步反应，即乙苯脱氢生成苯乙烯。该反应所用催化剂为铁系催化剂。反应原理如下：



经冷凝器后，产品苯乙烯和两个副反应生成的苯和甲苯及未反应原料及冷凝水被收集，待色谱分析；其它几个副产物 C_2H_4 、 CH_4 和 H_2 都是挥发性未凝气体，进入尾气湿式流量计计量总体积后排出。

主反应式(1)的平衡常数 K_p 随温度的变化可用下式表示

$$\ln K_p = 19.67 - \frac{1.53 \times 10^4}{T} - 0.523 \ln T \quad (4)$$

对于反应式(1)~式(3)，采用单分子 Carra 双曲线动力学模型，建立反应动力学方程，见式(5)~式(7)。

$$r_1 = k_1 \frac{p_{EB} - p_{ST} p_{H_2} / K_p}{p_{EB} + k_a p_{ST}} \quad (5)$$

$$r_2 = k_2 \frac{p_{EB}}{p_{EB} + k_a p_{ST}} \quad (6)$$

$$r_3 = k_3 \frac{p_{EB} p_{H_2}}{p_{EB} + k_a p_{ST}} \quad (7)$$

式中 r_1 、 r_2 、 r_3 ——分别为主产物苯乙烯、副产物苯和甲苯的生成速率, mol/(kg·s);

p_{EB} 、 p_{ST} 、 p_{H_2} ——分别为混合气中乙苯、苯乙烯和氢气的分压, kPa;

k_a ——修正常数, 181.03。

对于不同的反应温度, 通过计算各组分在反应器出口的不同分压, 可以得到不同反应温度下的反应速率常数, 根据阿累尼乌斯方程(8), 作主反应的 $\ln k-1/T$ 图, 由直线斜率和截距可求出活化能 E_a 和频率因子 A , 即可定量表示出主反应的反应动力学常数 k 与温度 T 的关系式。

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (8)$$

四、实验装置与试剂

① 实验装置

乙苯气固脱氢反应器, 气相色谱及计算机数据采集和处理系统, 精密微量液体泵(乙苯), 蠕动泵(水)。

乙苯脱氢催化剂, 化学纯乙苯, 蒸馏水。

② 试剂

五、实验步骤

实验装置如图 1 所示, 在反应器底部放入少量岩棉, 然后放入 10~20cm 高的瓷环, 准确量取瓷环高度并记录, 瓷环应预先在稀盐酸中浸泡, 并经过水洗、高温烧结, 以除去催化活性。用量筒量取 20mL 催化剂, 然后用天平称出催化剂质量, 并记录。将称好的催化剂缓慢加入到反应器中, 并轻微震动, 然后记录催化剂高度, 确定催化剂在反应器内的填装高度。在催化剂上方继续加入瓷环, 一直到反应器顶部。然后将反应器顶部密封, 将反应器放入到加热炉中, 连接乙苯和水的进口, 拧紧卡套。连接好空气冷凝器和反应器的接口, 并把玻璃收集瓶和冷凝器连接好。玻璃收集瓶应放置在烧杯内, 烧杯内装有适量的水、冰、盐混合物, 以保持冷却温度在零度以下, 使产物中的苯和甲苯能完全冷凝成液体而被收集起来, 没有冷凝的氢气和甲烷、乙烷则进入到六通阀内进行分析, 然后进入尾气湿式气体流量计计量尾气流量。

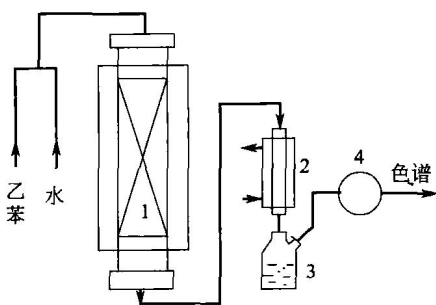


图 1 实验装置

1—反应器; 2—冷凝器;
3—收集罐; 4—气体流量计

(1) 确定乙苯转化率、苯乙烯收率和选择性

预热器温度设定为 400℃, 反应器温度设定为 650℃ (可以根据反应器温度的分配情况调节)。在温度达到设定值后, 加入水活化催化剂, 继续稳定 10min, 然后加入乙苯。乙苯加料速度为 0.5mL/min。水和乙苯的进料体积比为 1:1, 并因此确定水的加料速度 (0.5mL/min)。

反应进行 5min 后, 正式开始实验。先换掉反应器下的接收瓶, 并换上清洗干净的新瓶, 记录湿式流量计初始读数, 实验进行时每隔 2min 记录反应温度和湿式流量计读数。待

反应进行 20min 后取出接收瓶，将样品在分液漏斗中分层，取出上层液体入样品瓶待分析。

(2) 动力学实验

改变反应温度，每次反应温差 20℃（反应温度分别为 590℃、610℃、630℃、650℃、670℃），每次温度达到设定值后稳定 5min 开始实验。按同样方法操作，待反应进行 20min 后取出接收瓶，然后进行分层去水，分别取出上层液体待分析。

六、色谱分析

产品中苯乙烯和两个副反应生成的苯和甲苯与未反应原料留在液体中，色谱出峰顺序：苯、甲苯、乙苯、苯乙烯；分析条件：柱温 100℃，进样温度 160℃，检测温度 180℃。色谱数据采用外标法处理，色谱分析得出的是各组分质量分数，将其转化为摩尔分数（相对分子质量：苯 78.114，甲苯 92.141，苯乙烯 104.152，乙苯 106.168）。

七、实验计算及结果

(1) 转化率、收率和选择性计算

设加入乙苯的物质的量为 1，将摩尔分数代入下式计算：

$$\text{乙苯的转化率} = \frac{\text{转化了的乙苯}(\text{mol})(\text{苯、甲苯、苯乙烯摩尔分数})}{\text{加入反应体系中的乙苯}(\text{mol})(=1)} \times 100\% \quad (9)$$

$$\text{苯乙烯的收率} = \frac{\text{生成的苯乙烯}(\text{mol})}{\text{加入反应体系中的乙苯}(\text{mol})(=1)} \times 100\% \quad (10)$$

$$\text{苯乙烯的选择性} = \frac{\text{生成的苯乙烯}(\text{mol})(\text{苯乙烯的摩尔分数})}{\text{反应转化了的乙苯}(\text{mol})(\text{苯、甲苯、苯乙烯的摩尔分数})} \times 100\% \quad (11)$$

(2) 动力学数据

为按式(5)~式(7) 求解反应速率，须知道反应器出口总产物中各组分的分压。为求各组分在混合气中物质的量 (n_i)，设加入乙苯的物质的量为 1，由式(1)~式(3)，产物混合气中液体产品苯、甲苯、苯乙烯、乙苯物质的量已由色谱分析结果求出；未凝气乙烯、甲烷量可分别与苯、甲苯物质的量相同；氢气物质的量可由苯和甲苯物质的量之差计算，惰性气体、水蒸气物质的量反应前后不变，由于乙苯物质的量为 1，按进料比计算，水的物质的量为 6.77。设总压 $p=101.3\text{kPa}$ ；各组分分压由下式计算

$$p_i = 101.3 \times \frac{n_i}{\sum_{i=1}^8 n_i} \quad (12)$$

式中 p_i ——各组分分压，kPa；

n_i ——各组分在混合气中的物质的量，mol。

根据实验数据可由式(5)~式(7) 分别求出不同温度下的反应速率常数 k_1 、 k_2 、 k_3 。

根据阿累尼乌斯方程(8)，作主反应 $\ln k-1/T$ 图，由直线斜率和截距可求出活化能 E_a 和频率因子 A ，即可定量表示出主反应的反应动力学常数 k 与温度 T 的关系。

八、思考与讨论

① 原料乙苯的转化率、产物苯乙烯的收率、副产物苯和甲苯的含量、乙苯的选择性等参数随温度变化的规律。

② 反应温度变化对反应平衡常数的影响，反应动力学常数变化的影响因素。

③ 反应中加水的目的是什么？

实验记录与数据处理

实验一：确定乙苯转化率、苯乙烯收率和选择性

表 1 乙苯转化率、苯乙烯收率和选择性

反应时间/min	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	
反应温度/°C												
流量计读数												
产品质量分数	苯:			甲苯:			乙苯:			苯乙烯:		
产品摩尔分数	苯:			甲苯:			乙苯:			苯乙烯:		
实验结果	转化率:			选择性:			收率:			式(9)~式(11)		

实验二：动力学实验

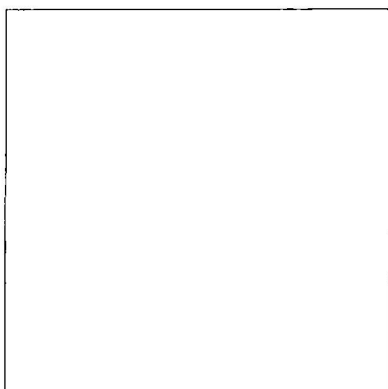
表 2 实验数据分析和 p_i 计算 (乙苯进料量以 1mol 为基准)

组 分		苯	甲苯	乙苯	苯乙烯	甲烷	乙烯	氢	水
590°C	质量分数/%					—	—	—	—
	物质的量/mol								
	p_i /kPa								
610°C	质量分数/%					—	—	—	—
	物质的量/mol								
	p_i /kPa								
630°C	质量分数/%					—	—	—	—
	物质的量/mol								
	p_i /kPa								
650°C	质量分数/%					—	—	—	—
	物质的量/mol								
	p_i /kPa								
670°C	质量分数/%					—	—	—	—
	物质的量/mol								
	p_i /kPa								

表 3 反应速率和反应速率常数

温度 /°C	$r_1 \times 10^5$ /mol · kg ⁻¹ · s ⁻¹	$r_2 \times 10^6$ /mol · kg ⁻¹ · s ⁻¹	$r_3 \times 10^6$ /mol · kg ⁻¹ · s ⁻¹	$k_1 \times 10^4$	$k_2 \times 10^4$	$k_3 \times 10^4$
590						
610						
630						
650						
670						

lnK-1/T 关系图:



实验2 湿法磷酸的生产过程

一、实验目的

- ① 熟悉湿法磷酸的生产原理及生产方法。
- ② 通过实验过程，选择湿法磷酸的生产工艺条件。
- ③ 了解湿法磷酸的净化方法。

二、实验原理

(1) 磷酸生产方法

① 湿法 磷矿与某种酸（常用硫酸）反应而制得；湿法磷酸产品中含有多种含于磷矿的杂质，但由于生产成本低，生产规模大，适用于采用现代化大型磷酸装置进行生产，而且所含杂质对产品为肥料的生产过程和产品使用没有显著的危害，有时反而有益。

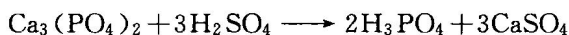
② 干法 亦称热法或炉法，先将磷矿还原制取磷，然后进行氧化和水合得到磷酸。干法磷酸质量好，纯度高，产品中 P_2O_5 含量高于湿法磷酸，但由于能耗高，生产成本低，限制了大规模生产。因此，干法磷酸主要用于生产用于洗涤、医药、玻璃、食品、饲料等方面的磷酸盐。

(2) 湿法磷酸生产原理和方法

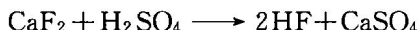
典型的湿法是用硫酸分解磷矿料浆，再用过滤方法将生成的磷酸与固体磷石膏分离，所得的磷酸浓度通常较低，约含 30% P_2O_5 ，但可根据应用场合的不同，浓缩到约含 40% 或 54% P_2O_5 的产品。

磷矿是一种复杂物料，其中作为主要矿物组分的氟磷灰石是由包含在一起且结合于晶格中的钙、磷酸根、氟离子、碳酸根等其它元素或基团所组成。当用某种无机酸处理时，磷灰石的晶格被破坏，磷酸根组分溶解而生成磷酸。用硫酸处理磷矿的主要反应为：

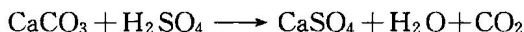
氟磷灰石中的磷酸三钙转化成为磷酸和硫酸钙



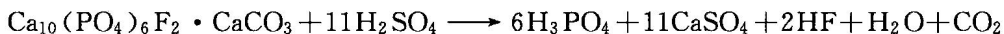
氟磷灰石中的氟化钙与硫酸反应，生成氟化氢和硫酸钙



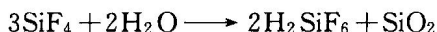
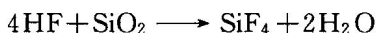
碳酸钙转化成为 CO_2 和 $CaSO_4$



磷灰石与磷酸的总反应式



反应中生成的 HF 与磷矿中的 SiO_2 反应，生成 SiF_4 ， SiF_4 经水解后得到氟硅酸：



在反应中生成的 $CaSO_4$ （磷石膏）可能有三种不同的水合物，即无水物、半水物和二水物。生成不同的水合物主要取决于反应温度和磷酸浓度，所以，根据 $CaSO_4$ 产品和工艺条件的不同，湿法磷酸生产可分为三种工艺：二水物法湿法磷酸、半水物法湿法磷酸和半水-二水物法湿法磷酸。

① 二水物法 目前,世界上大多数湿法磷酸都是用二水物法生产的。本法分解工序是在较低的温度下进行,反应温度一般是 $65\sim 75^{\circ}\text{C}$,产品酸中 P_2O_5 含量一般是 $28\%\sim 32\%$,这时可促使磷石膏以二水硫酸钙形式结晶析出。本法特点是反应温度较低,对设备的腐蚀较轻,反应生成的硫酸钙结晶颗粒大,易于过滤分离及洗涤。

② 半水物法 半水物法制得的磷酸中 P_2O_5 含量达 $38\%\sim 42\%$,可直接用于生产磷酸二铵,或经过单级浓缩即可获得 $54\%\text{P}_2\text{O}_5$ 的商品磷酸。但由于反应温度高 ($94\sim 105^{\circ}\text{C}$),设备腐蚀严重,设备材质要求高,建厂投资大,故采用此法有其局限性。

③ 半水-二水物法(日产 H 法) 将磷矿粉与在预混槽中的硫酸及返回来的第一洗涤酸进行混合反应(保持 $90\sim 100^{\circ}\text{C}$),反应后的料浆流入串联的结晶槽,槽内保持 $55\sim 65^{\circ}\text{C}$,直至完全再结晶成为二水物。全过程中保持反应物内含有 $3\%\sim 5\%$ 间游离 H_2SO_4 ,结晶后的料浆过滤速度大,便于洗涤干净,产品酸中 P_2O_5 含量高达 50% ,磷矿中 P_2O_5 的回收率高达 $98\%\sim 98.5\%$,同时石膏中 P_2O_5 含量低,可用于生产灰泥及水泥。日产 H 法生产磷酸的特点是:产品酸中 P_2O_5 含量高,磷回收率高,但对设备材质要求较高,且高温下腐蚀问题较难解决。

相比之下,虽然二水物法生产的产品中 P_2O_5 含量较低,但由于建厂投资较小,对设备材质要求较低,所以还是目前世界上普遍采用的磷酸生产方法。

本实验采用二水物法进行磷酸生产工艺过程的研究。

三、实验装置与试剂

① 实验装置 实验装置一套(如图 1 所示),显微镜,布氏漏斗,真空泵,抽滤瓶,100mL 烧杯,500mL 容量瓶,表面皿,4 号玻璃坩埚,干燥箱,干燥器,精密天平,液体比重天平,恒速搅拌器,三口烧瓶,电加热套,温度计。

② 试剂 磷矿粉, H_2SO_4 , 喹钼柠酮试剂, HCl , H_3PO_4 。

四、实验步骤

① 称取 50g 已知组成的磷矿粉(200 目),将称好的磷矿粉和 150mL 水加入反应器中,然后量取适量的硫酸(按磷矿粉组成计算硫酸用量,并过量 30%)和磷酸(30g)。

② 在室温下,按照先磷酸后硫酸的次序,在低速搅拌下慢慢滴加到反应器中,然后将温度升高到 $65\sim 75^{\circ}\text{C}$,同时提高搅拌转速,反应约 4h。

③ 在反应过程中,每间隔 $0.5\sim 1\text{h}$ 取样,在显微镜下观察硫酸钙的晶型结构。当硫酸钙晶粒呈粗大针状结构时,反应可视为结束。

④ 将反应生成的料浆在真空下过滤。事先将滤布置于布氏漏斗中,接好真空泵,滤布边缘应紧贴漏斗,防止过滤时料浆由缝隙直接穿过,滤饼厚度一般以 $1.5\sim 2\text{cm}$ 为宜。

⑤ 滤饼的洗涤。当料浆滤完后(即滤饼表面无液层),将抽滤瓶中的产品酸倒出。在滤饼上加适量热水($40\sim 50^{\circ}\text{C}$),启动真空泵进行抽滤。连续用相同温度的热水洗涤三次(此时石膏中 P_2O_5 含量可减少到 0.3% 以下)。

⑥ 产品酸中 P_2O_5 含量的分析

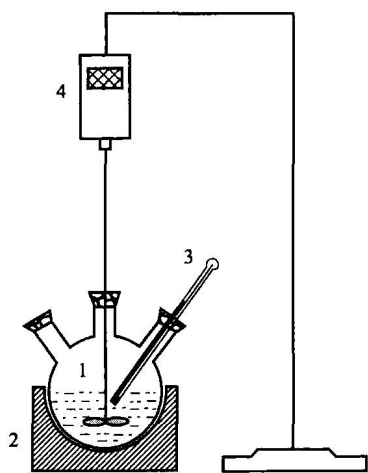


图 1 实验装置

1—反应器; 2—加热套;
3—温度计; 4—搅拌器

I 喹钼柠酮重量法

称取试样 5g (准至 0.0002g) 于 100mL 烧杯中, 加 10mL HCl, 盖上表面皿, 煮沸 10min, 冷却后转入 500mL 容量瓶中, 加 10mL HCl。用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀。

准确吸取 50mL 上述溶液于 500mL 容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 即试样溶液。

吸取 20mL 上述试液于 500mL 烧杯中, 用水稀释至 100mL 左右, 加入 50mL 喹钼柠酮试剂, 盖上表面皿, 加热至杯内溶液温度达 $(75 \pm 5)^\circ\text{C}$, 保持半分钟, 冷却至室温, 冷却过程中搅拌 3~4 次, 用预先在 $175 \sim 185^\circ\text{C}$ 下恒重过的 4 号玻璃坩埚过滤, 先将上层清液滤完, 再用倾析法洗涤沉淀 1~2 次, 每次用水 25mL, 将沉淀移入坩埚中, 用水继续洗涤 5~6 次, 将坩埚连同沉淀物一起在 $175 \sim 185^\circ\text{C}$ 下干燥约 45min, 移入干燥器中冷却至室温, 称量。

按上述方法进行空白试验。

磷酸中 P_2O_5 含量按下式计算:

$$\text{P}_2\text{O}_5 \text{ 含量} = \frac{0.03207 \times (G_1 - G_2)}{G \times \frac{50}{500} \times \frac{20}{500}} \times 100\%$$

式中 G_1 ——沉淀的质量, g;

G_2 ——空白试验时沉淀的质量, g;

G ——试样的质量, g;

0.03207——磷钼酸喹啉质量换算为 P_2O_5 质量的系数。

II 比重天平法

用比重天平测定产品酸的密度, 查表得出 P_2O_5 的含量。

五、注意事项

① 加料次序与加料速度 应先加磷酸, 后加硫酸; 两者均应缓慢滴加 (慢速搅拌下), 否则, 会因反应剧烈产生大量 CO_2 使反应器中物料溢出 (危险!)。

② 反应温度不能过高或过低 温度较低会导致酸黏度增大和结晶长大受阻。而温度较高时虽能加速反应、提高磷矿的分解率、降低液相黏度、有利于形成粗大晶体、增大过滤强度, 但过高温度会导致生成半水物或无水物, 加剧设备腐蚀, 同时增大杂质在酸中的溶解度。

③ 反应过程中搅拌速度应适中 搅拌可以改善反应条件和促进晶粒成长, 有利于磷矿颗粒表面不断更新, 防止包裹现象和消除局部游离硫酸浓度过高使反应不均匀, 并能减小由于碳酸盐的存在而产生的泡沫。但搅拌强度过高, 容易将粗大晶体碰碎。

④ 过滤与洗涤 过滤时抽滤时间不宜过长, 以滤饼表面酸液正好消失但未产生裂缝 (即所谓“边界效应”, 产生的裂缝将充当洗涤时的优先通道, 显著降低洗涤效率) 为准。洗涤滤饼时应分多次进行, 且洗涤抽滤的时间控制与过滤时相同。

六、实验计算与结果

① 计算反应物料的加入量、磷矿分解率和总酸回收率。

② 计算产品中 P_2O_5 的含量。

七、思考与讨论

① 简述三种湿法磷酸生产方法的特点。

② 在湿法磷酸生产中, 使 P_2O_5 回收率降低的因素有哪些, 怎样才能获得较高的回收率?

实验3 连续流动反应器停留时间分布的测定

一、实验目的

- ① 学会用示踪应答技术测定连续流动反应器内物料的停留时间分布。
- ② 学会用停留时间分布实验数据求 $F(t)$ 、 $E(t)$ 、 t 和 σ_2^1 值或 0 和 σ^2 的值。
- ③ 学会用 $F(t)$ 、 $E(t)$ 、 t 和 σ_2^1 等数据判断实际反应器内流体的流型，并分析改善实际反应器性能的措施。

二、实验原理

判断物料在反应器内的流动属于哪一种类型，主要依靠物料在反应器内的停留时间分布函数。同时停留时间分布函数也是对于物料在反应器内流动情况进行数学描述的方式。根据停留时间分布函数的定义，在连续定常态流动体系中曾在体系停留了 $t-dt$ 时间的流体，在出口处所占的分率为 $E(t)dt$ ，而 $E(t)$ 称为停留时间分布密度函数，其定义式为：

$$E(t)dt = \left(\frac{\partial N}{N} \right)_{\text{示踪剂}} = \left(\frac{\partial N}{N} \right)_{\text{液体}}$$

本实验采用脉冲-示踪法。在均相连续流动的反应器内连续定常态通入流量为 u (L/min) 的清水，当体系稳定后，瞬间加入一定量的 M_0 (g) (示踪剂饱和的氯化钾溶液)，同时每隔一定时间，将其电导率换成相应的出口物浓度 $c(t)$ ，即测在出口物料中示踪剂浓度 $c(t)$ 随时间的变化，用脉冲法由出口示踪剂浓度-时间曲线，可以找到该流动体系的停留时间分布函数 $E(t)$ 。

示踪剂注入后，经过 $t \rightarrow t+dt$ 时间后流出的示踪剂占示踪剂总量 (M_0) 的分率为：

$$\left(\frac{\partial N}{N} \right)_{\text{示踪剂}} = \frac{t \rightarrow t+dt \text{ 时间流出的示踪剂量}}{\text{示踪剂总量}} = \frac{F_0 c(t) dt}{M_0}$$

因示踪剂与物料在同一流动体系里，所以 $\left(\frac{\partial N}{N} \right)_{\text{示踪剂}} = \left(\frac{\partial N}{N} \right)_{\text{物料}} = \frac{F_0 c(t) dt}{M_0} = E(t) dt$

$$E(t) = \frac{F_0 c(t)}{M_0} \quad \text{或} \quad E(t) = \frac{c(t_1)}{\sum_{i=1}^n c(t_1) \Delta t_i}$$

式中 $c(t_1)$ ——出口物浓度；

F_0 ——物料的体积流量；

M_0 ——示踪剂量。

计算平均停留时间：

$$\bar{t} = \frac{\sum_{i=1}^n t_i E(t) \Delta t_i}{\sum_{i=1}^n E(t) \Delta t_i}$$

方差：

$$\sigma^2 = \frac{\sum t^2 E(t)}{\sum E(t)} - \bar{t}^2$$

计算单槽的空间时间：

$$t_e = V_R / F_0$$

式中 V_R ——反应的体积；

F_0 ——物料的体积流量。

三、实验装置

见图1。

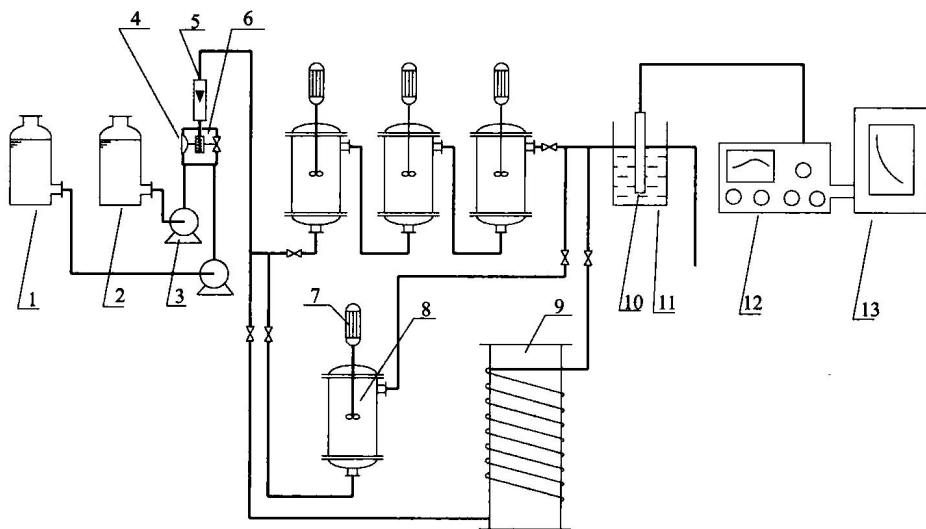


图1 均相反应器实验装置流程

1, 2—储液瓶；3—泵；4—阀门；5—电磁阀；6—转子流量计；7—搅拌电机；
8—反应槽；9—管式反应器；10—电机；11—测样机；12—电导仪；13—记录仪

四、实验步骤

(1) 测单槽的 $E(t)$ 曲线

① 往单槽中装水至流出口位置，反应槽不装满水，达到连续定常态流动后，将转子流量计调节到度数为10L/h，开动搅拌器。

② 将电导电极插入样杯中，开启电导仪与记录仪，调好电导仪，用温度计测量饱和氯化钾溶解的温度。

③ 待记录仪画出稳定直线后，读取电导值，用注射器取饱和氯化钾溶液10mL，注入反应器下部入口处，同时在记录纸上记下此时刻的位置，记下电导值 ($t=0$)。

④ 电导返回 $t=0$ 的读数，并记下记录笔移动最大值时的电导值。

⑤ 关闭记录仪和电导仪，拉开电闸，关闭流量剂闸门，停止搅拌，并记下反应器中的存液量 V_1 。

(2) 测三槽的 $E(t)$ 曲线

① 待反应槽中水流稳定后，将转子流量计调节到读数为15L/h。

② 按(1)中②~⑤步骤操作，注意饱和氯化钾溶液改为20mL。

(3) 测管式反应器的 $E(t)$ 曲线

① 关闭通入反应槽的液体，使液体流经管式反应器。

② 待水流稳定流动，调节转子流量计读数至10L/h，从管式反应器底部注入饱和氯化钾溶液2mL。

③ 按(1)中的②~④步骤操作。

五、实验计算与结果

① 按单槽、三槽、管式反应器分别列出基本参数。饱和氯化钾温度、反应器存液量、流体流速、列出数据表格和曲线与计算结果(表1)。