Министерство образования Российской Федерации

С.Ф.Гребенников, И.И.Шамолина, А.Т. Кынин

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В ИНЖЕНЕРНОЙ ЗАЩИТЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Рекомендовано учебно-методическим объединением «Машиностроение и приборостроение» в качестве учебного пособия для студентов экологических специальностей технических вузов

Санкт-Петербург

2001

УДК 541.1 ГРЕ79
ББК 24.5
С.Ф. Гребенников, И.И. Шамолина, А.Т. Кынин.
Физико-химические расчеты в инженерной защите окружающей среды: Учебное пособие для экологических специальностей технических вузов, СПб.: СПГУТД, 2001. ISBN 5-7937-0042-0

В учебном пособии приведены методы и примеры практических расчетов в логической последовательности, включая идентификацию вредных примесей, характеристику их токсических свойств, основные методы очистки газо-воздушных выбросов и обезвреживания токсических компонентов, а также отдельные методы фракционирования и концентрирования, применяемых при обработке локальных стоков.

Задачи представлены в виде многовариантных заданий для выполнения расчетной работы или индивидуального задания повышенной сложности.

Пособие предназначено для студентов экологических специальностей технических вузов.

Рецензенты: доктор техн. наук, проф. Г.К. Ивахнюк, доктор техн. наук, проф. В.П. Панов.

Утверждено редакционно-издательским советом университета в качестве учебного пособия

© СПГУТД, редподготовка, 2001

© С.Ф. Гребенников, И.И. Шамолина, А.Т. Кынин, 2001

ВВЕДЕНИЕ

Многие промышленные процессы сопровождаются выбросом в воздух паров растворителей, органических и неорганических веществ и образованием сточных вод. Оба фактора наносят экологический вред окружающей среде, а также экономический ущерб, ввиду потери ценных компонентов производства. Поэтому разработка новых производств, модернизация существующих должна предусматривать возврат в производство потерянных веществ или в худшем варианте обезвреживание их в воздухе и сточных водах. В этом смысле методы физической химии являются теоретической основой расчетов равновесных данных и кинетики различных процессов удаления вредной примеси в инженерной химии и специальных дисциплинах.

Главной целью учебного пособия является знакомство студентов с рядом методов инженерной защиты окружающей среды, приложением физической и коллоидной химии к расчетам процессов локальной очистки воздуха и сточных вод, развитие у студентов навыков самостоятельного решения поставленной задачи и оформления своего решения в виде математической, графической зависимостей и пояснительной записки.

Выполнение расчетной работы способствует углублению и закреплению знаний по химии, физике, математике, физической и коллоидной химии, а также вводит некоторые понятия из методов инженерной химии, инженерной защиты окружающей среды, экологической биотехнологии и токсикологии, что должно способствовать лучшему восприятию этих дисциплин.

В учебном пособии приведены методы и примеры практических расчетов в логической последовательности, включая идентификацию вредных примесей, характеристику их токсических свойств, основные методы очистки газо-воздушных выбросов и обезвреживания токсических компонентов, а также отдельные методы фракционирования и концентрирования, применяемые при обработке локальных стоков.

Задачи представлены в виде многовариантных заданий для выполнения расчетной работы или индивидуального задания повышенной сложности. Теоретическая база расчетов изложена в учебном пособии С.Ф. Гребенников «Физико-химические основы инженерной защиты окружающей среды» [3] или в существующих учебниках по физической химии.

Решение примеров дается в системе единиц СИ. Однако поскольку во многих справочниках данные приведены во внесистемных единицах (*мм рт. ст.* или *Торр, ат, °С* и др.), то авторы сочли возможным оставить справочные величины во внесистемных единицах и показать в примерах переход от них к системе СИ.

В ряде случаев названия разделов и многовариантных заданий даны слишком широко в терминах защиты окружающей среды. Это сделано с целью показать, что методы физической и коллоидной химии являются только частью решаемой сложной экологической задачи.

Авторы приносят искреннюю благодарность Л.М. Молодкиной и В.П. Панову за ценные советы и указания при составлении пособия и будут весьма признательны всем специалистам, которые выскажут замечания, направленные на улучшение данного пособия.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

a – величина адсорбции

a_i – активность

C_p – теплоемкость

C – мольно-объемная концентрация

d – плотность жидкости

E – энергия активации

E – эбулиоскопическая постоянная

G – энергия Гиббса

$G_{аб}$, $G_н$ и другие величины с индексами – массы растворов и компонентов

H – энтальпия

ΔH_f – теплота образования

$\Delta H^{\#}$, $\Delta S^{\#}$, $\Delta G^{\#}$ – изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса при образовании переходного состояния

i – изотонический коэффициент

k – константа скорости реакции, константа Сеченова (в разд. 4)

K_P – константа равновесия, выраженная через парциальные давления компонентов реакции

$K_Г$ – константа Генри

$K_д$ – константа диссоциации

K – криоскопическая постоянная

m – масса вещества, *г*

M – молекулярная масса

m_i – моляльность раствора

n – число молей вещества; порядок реакции в кинетике

P – давление

P_i – парциальное давление компонента

Q – теплота

R – универсальная газовая постоянная

R – молекулярная рефракция

S – энтропия

T – температура, *К*

t – температура, °*С*

U – внутренняя энергия

V – объем

V^0_i – мольный объем *i*–го компонента

w – скорость реакции

x_i – мольная доля *i*–го компонента в растворе

y_i – мольная доля *i*–го компонента в газовом растворе (смеси газов)

α – степень диссоциации

γ_i – коэффициент активности

μ_i – химический потенциал *i*–го компонента

μ^0_i – стандартный химический потенциал

ν – стехиометрический коэффициент

$П$ – общее давление смеси газов

π – осмотическое давление

τ – время

ω_i – массовая доля

ГВВ – газо-воздушный выброс

ПС – пропиловый спирт

ЧАСТЬ 1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЗАДАЧ ЛОКАЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ И СТОЧНЫХ ВОД

Выбор метода инженерной защиты окружающей среды во многом зависит от природы загрязняющего вещества, содержащегося в газовых выбросах или сточных водах. Физико-химические (газовая хроматография, спектральные методы и др.) методы анализа позволяют идентифицировать практически любое вещество. Здесь представлен один из самых простых методов, основанный на термическом уравнении состояния. Затем расчеты химического обезвреживания газо-воздушных выбросов или извлечения из них ценных компонентов рассмотрены на примере идентифицированного загрязняющего вещества (пропилового спирта), причем последовательность решения задачи представлена так, чтобы компонент газо-воздушных выбросов или сточных вод был выделен, по возможности, в чистом виде или в виде концентрированного раствора.

1. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВРЕДНОЙ ПРИМЕСИ

Один из физико-химических методов определения природы вещества следует из нулевого закона термодинамики:

Если две системы находятся в термическом равновесии с третьей системой, то они состоят в термическом равновесии друг с другом.

Важнейшим следствием этого закона является существование термического уравнения состояния

$$f(P,V,T)=0. \qquad (1.1)$$

Для идеальных газов это уравнение получено Клапейроном и Менделеевым

$$PV = nRT, \qquad (1.2)$$

где n – число молей вещества; $R = 8{,}314$ *Дж/моль·К*; P, V, T - параметры состояния, выраженные, соответственно, в *Па*, $м^3$, *К*.

Выражая n через массу вещества m (*г*) и молекулярную массу

$$n = \frac{m}{M}, \qquad (1.3)$$

из уравнения (1.2) следует способ определения молекулярной массы вещества в виде пара или газа

$$M = \frac{mRT}{PV}. \qquad (1.4)$$

Например, требуется идентифицировать вещество, находящееся в жидком состоянии, которое может быть переведено в газообразное состояние путем испарения. Для анализа навеску жидкого вещества m=0,5 *г* переводят в газовую (паровую) фазу в сосуде объемом V=1 *л* при заданной температуре t=50°*C*. Измерение давления в сосуде показало, что P=22,4 *кПа*. Эти данные позволяют определить (в приближении идеальных газов) молекулярную массу вещества по уравнению (1.4), в которое подставим P и V в единицах СИ:

$$M = (0{,}5 \cdot 8{,}314 \cdot (273 + 50))/(22{,}4 \cdot 10^{3} \cdot 1 \cdot 10^{-3}) = 59{,}9.$$

Близкую молекулярную массу (приложение 1) имеют пропиловый и изопропиловый спирты с брутто-формулой C_3H_8O:

$$H_3C - CH_2 - CH_2OH \qquad\qquad H_3C - \underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}} - CH_3$$

Уточнить структурную формулу вещества можно, измерив и рассчитав его молекулярную рефракцию. Измерения показали, что **R**=17.58. Методом аддитивности (приложение 2) рассчитываем молекулярную рефракцию, очевидно, что для этих соединений она одинакова

$$\mathbf{R} = 3R_c + 8R_н + R_o = 3 \cdot 2{,}418 + 8 \cdot 1{,}1 + 1{,}525 = 17{,}579.$$

Расчет и экспериментальное определение совпадают. Для уточнения структурной формулы вещества измерили плотность жидкости d=0.80 *г/см*^{3}, такую плотность имеет *пропиловый спирт* (см. приложение 1).

2. РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТА ГАЗОВОЗДУШНЫХ ВЫБРОСОВ

Уравнение (1.2) позволяет определить некоторые свойства изучаемого вещества в составе газо-воздушных выбросов (ГВВ):

- объем пробы при нормальных условиях: для анализа ГВВ обычно отбирают пробу газа при рабочих условиях (P, V, T), далее объем пробы необходимо привести к нормальным условиям (P_0, V_0, T_0). Например, для условий идентификации вещества переводим систему из состояния пара, при котором его исследовали, в состояние при нормальных условиях:

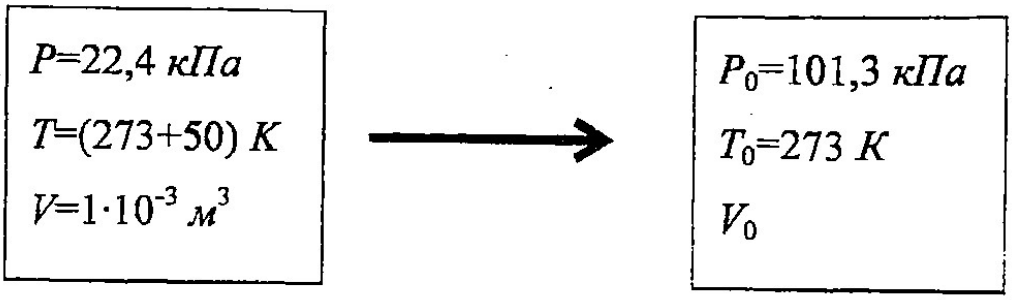


Рис.2.1 Переход к нормальным условиям

Запишем уравнение (1.2) для I и II состояния и разделим их друг на друга

$$\frac{PV}{P_0V_0}=\frac{T}{T_0};\qquad V_0=\frac{PVT_0}{P_0T}=\frac{22{,}4\cdot1\cdot10^{-3}\cdot273}{101{,}3\cdot323}=1{,}868\cdot10^{-4}\,м^3=0{,}1868\,л;$$

- плотность пара при нормальных условиях

$$d=\frac{m}{V_0}=\frac{P_0M}{RT_0}=\frac{101{,}3\cdot10^3\cdot60}{8{,}314\cdot273}=2678\,г/м^3,$$

- проверяем расчет m=0,5 $г$; V_0=1,87·10^{-4}, тогда

$$d=\frac{0{,}5}{1{,}868\cdot10^{-4}}=2677\,г/м^3;$$

- расчет мольно-объемной концентрации; например, пусть задано, что в воздухе рабочей зоны парциальное давление ПС равно $P_{раб}$=100 Па. Уравнение (1.2) позволяет вычислить мольно-объемную концентрацию (C, *моль/м*^{3}) , например, при T=298K:

$$C=\frac{n}{V}=\frac{P_{раб}}{RT}=\frac{100}{8.314\cdot298}=0.040\frac{моль}{м^3}=40\frac{ммоль}{м^3}.$$

В справочнике [1] приведены данные по влиянию вредных веществ на организм человека. Часть этих данных в виде предельно-допустимых концентраций (ПДК) помещена в приложении 1. В частности, для пропилового спирта (ПС) ПДК в воздухе 10 *мг/м*^{3}= 10/60 *ммоль/м*^{3}= 0,167 *ммоль/м*^{3}= 167 *мкмоль/м*^{3}; ПДК в воде 0,25 *мг/л*.

Вышеприведенный расчет показал, что концентрация ПС в воздухе рабочей зоны много больше ПДК, поэтому воздух необходимо очистить до допустимой концентрации.

Исходные данные для выбора метода очистки воздуха:

- в воздухе рабочей зоны находятся пары пропилового спирта;
- молекулярная масса ПС – 60;
- молекулярная рефракция – 17,68;
- концентрация ПС C=40 *ммоль/м*^{3} или $P_{раб}$=100 Па.

Дальнейшее изложение ведется на примере паров пропилового спирта в качестве примесного компонента в ГВВ или технологических газах (при больших его концентрациях).

3. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПАРОВ ПС В ВЕНТИЛЯЦИОННЫХ ГАЗАХ

3.1. Сущность процессов очистки воздуха методом дожигания примеси, каталитического окисления и процессов в электрическом разряде

Характеристика химических методов обезвреживания органических продуктов в воздухе приводится, например, в книге [2]. Общим для этих методов является окисление примеси в ГВВ с помощью кислорода воздуха до CO_2, H_2O, N_2 и других соединений, причем, важнейшими характеристиками процесса, независимо от технического метода окисления, являются тепловой эффект и константа равновесия. Последнюю обычно вычисляют через теплоту и энтропию реакции.

3.2. Теплота сгорания паров ПС

Первый закон термодинамики позволяет рассчитать теплоту химического процесса

$$\delta Q = dU + PdV\,, \qquad (3.1)$$

где U – внутренняя энергия; P, V – давление и объем системы. Теплота Q зависит от условий протекания процесса, т.е. является функцией процесса (в математическом смысле неправильный дифференциал). В условиях реактора постоянного объема (V=*const*; dV=0) теплота процесса есть изменение внутренней энергии (см. уравнение (3.1)):

$$\delta Q_v = dU; \qquad Q_v = \Delta U = U_{кон} - U_{нач}. \qquad (3.2)$$

Дожигание паров ПС будем осуществлять при атмосферном давлении (P=const), тогда из уравнения (3.1) следует

$$\delta Q_P = d(U + PV) = dH, \qquad Q_P = \Delta H = H_{кон} - H_{нач}, \qquad (3.3)$$

где H – энтальпия, которая равна

$$H = U + PV, \qquad \Delta H = \Delta U + P\Delta V. \qquad (3.4)$$

Из уравнений (3.2), (3.4) видно, что тепловые эффекты ΔH и ΔU различаются на величину $P\Delta V$, где ΔV – изменение объема системы в химическом процессе. При протекании процессов в жидкой и твердой фазах изменения объема малы ($P\Delta V \to 0$) и можно считать, что

$$\Delta H^{тв(ж)} = \Delta U^{тв(ж)}. \qquad (3.5)$$

В газофазном процессе ΔV может быть достаточно большой величиной. При составлении уравнения реакции сгорания (окисления) необходимо, чтобы стехиометрический коэффициент у вредного вещества был равен единице. Тогда дальнейшие расчеты будут отнесены к 1 молю целевого компонента. Это упростит материальные балансы процесса. Так, при сгорании паров ПС

$$C_3H_8O_{(г)} + 4{,}5O_{2\,(г)} \to 3CO_{2\,(г)} + 4H_2O_{(г)} \qquad (3.6)$$

вступает в реакцию (4,5+1) моль газов, а получается (3+4) моль, т.е. изменение объема системы равно

$$\Delta V_0 = (7 - 5{,}5) \cdot 22{,}4 = 1{,}5 \cdot 22{,}4 = 33{,}6\ л.$$

В общем случае поправку в уравнении (3.4) $P\Delta V$ в приближении идеальной газовой системы можно выразить через уравнение (1.2)

$$\Delta H = \Delta U + \Delta \nu \cdot R \cdot T, \qquad (3.7)$$

где $\Delta\nu$ – разница суммы стехиометрических коэффициентов газообразных продуктов реакции и исходных веществ, в данном случае

$$\Delta\nu = 3 + 4 - (1 + 4{,}5) = 1{,}5.$$

Тепловой эффект реакции ΔH или ΔU может быть рассчитан по закону Гесса или через его следствия.

Для расчета используем следствие из закона Гесса:

$$\Delta H = \sum \left(\nu_i \Delta H_f\right)_{прод} - \sum \left(\nu_i \Delta H_f\right)_{исх}, \qquad (3.8)$$

где ν_i и ΔH_f – стехиометрические коэффициенты и теплоты образования исходных веществ (исх.) и продуктов (прод.) реакции. В Приложении 3 находим термодинамические характеристики участников реакции (3.6) при температуре T=298 K и сводим их в табл. 3.1.

Таблица 3.1

Термодинамические характеристики изучаемой реакции

Вещество	ν_i	$\Delta H^0_{f,298}$, *кДж/моль*	ΔS^0_{298}, *Дж/моль·К*	ΔC_p^{cp}, *Дж/моль·К*
C_3H_8O	1	-260	318	150
O_2	4,5	0	205	31
CO_2	3	-394	214	44
H_2O	4	-242	189	36
ΔH^0_{298}, *кДж/моль*		-1890		
ΔH^0_T, *кДж/моль*		-1895		
ΔS^0_{298}, *Дж/моль·К*			157,5	
ΔS^0_T, *Дж/моль·К*			147,1	
ΔC_p^{cp}, *Дж/моль·К*				-13,5
ΔG^0_{298}, *кДж/моль*	-1937			
ΔG^0_T, *кДж/моль*	-1990			
$K_p(T)$	10^{162}			

Эти данные позволяют рассчитать энтальпию реакции при температуре 298 *К* по уравнению (3.8)

$$\Delta H^0_{298}=3(-394)+4(-242)-(-260)=-1890\ кДж.$$

Если бы данную реакцию проводили в реакторе постоянного объема, то тепловой эффект составил

$$\Delta U^0_{298}=\Delta H^0_{298}-\Delta\nu\cdot R\cdot T=-1890-1{,}5\cdot 8{,}314\cdot 10^{-3}\cdot 298=-1894\ кДж/моль.$$

В данном случае реакция проводится при нормальном (стандартном, что обозначается у параметров реакции верхним индексом ^{0}) давлении (P=101 *кПа*) и при заданной температуре t=370°*С* или T=643 *К*. Чтобы пересчитать тепловой эффект ΔH^0_{298} к реальным условиям, воспользуемся уравнением Кирхгофа

$$\frac{d\Delta H}{dT}=\Delta C_p, \qquad (3.9)$$

где ΔC_p - изменение теплоемкости в ходе реакции

$$\Delta C_p = \sum \left(\nu_i \cdot C_p\right)_{прод.} - \sum \left(\nu_i \cdot C_p\right)_{исх.}.$$

Разделяем переменные и интегрируем уравнение (3.9) в приближении $\Delta C_p = const$

$$\int_{\Delta H^0_{298}}^{\Delta H^0_T} d\Delta H = \int_{298}^{T} \Delta C_p dT;$$

$$\Delta H^0_T = \Delta H^0_{298} + \Delta C_p (T - 298). \qquad (3.10)$$

Средние теплоемкости веществ для T=643 K находим методом линейной интерполяции из данных в приложении 3 и заносим в табл. 3.1. Например, для ПС

$$C_p^{cp}(643K) = 144 + \frac{159 - 144}{100} \cdot 43 = 150 \; Дж/моль \cdot K.$$

Тогда

$$\Delta C_p^{cp} = 3 \cdot 44 + 4 \cdot 36 - (150 + 4{,}5 \cdot 31) = -13{,}5 \; Дж/моль \cdot K;$$

$$\Delta H^0_{643} = -1890 + (-13{,}5 \cdot 10^{-3}) \cdot (643 - 298) = -1895 \; кДж/моль.$$

Как видно, температурная поправка в данном случае невелика, и сделанное допущение $\Delta C_p = const$ правомочно. Полученные данные заносим в Табл. 3.1.

3.3. Энтропия реакции сгорания ПС

Чтобы проектируемый химический процесс протекал в заданном направлении при обоснованно выбранных условиях (P, V, T), он должен быть самопроизвольным. Понятия самопроизвольный и равновесный процессы сформулированы в работах [3], [4]. Методы предрасчета работоспособности проектируемого процесса вытекают из второго закона термодинамики:

$$TdS \geq dU + pdV, \qquad (3.11)$$

или

$$dS \geq \delta Q / T, \qquad (3.12)$$

где знак равенства отвечает равновесному, а неравенства – самопроизвольному неравновесному процессу. В данном случае окисление ПС проводим при постоянных P и T. Для этого случая перепишем уравнение (3.12) в следующем виде:

$$\begin{aligned} TdS + SdT - SdT \geq dU + PdV + VdP - VdP; \\ d(U + PV - TS) \equiv dG \leq -SdT + VdP, \end{aligned} \tag{3.13}$$

где G – энергия Гиббса:

$$G = U + PV - TS = H - TS. \tag{3.14}$$

Таким образом, при P и T =const, как следует из уравнения (3.13), самопроизвольные процессы протекают только при

$$(dG)_{P,T} < 0, \tag{3.15}$$

равновесному процессу соответствует

$$(dG)_{P,T} = 0. \tag{3.16}$$

После интегрирования уравнений (3.15) и (3.16) от начального до конечного состояния получаем

$$(\Delta G)_{P,T} \leq 0 \tag{3.17}$$

Таким образом, критерием оценки работоспособности процесса при постоянных T и P является $(\Delta G)_{P,T} < 0$. Для его вычисления, согласно уравнению (3.14), необходимо рассчитать энтропию системы. Этому посвящен третий закон термодинамики. Современная трактовка закона дана в [3], [4], из которой следует

$$S_{T=0} = 0. \tag{3.18}$$

Тогда для равновесного нагревания вещества от 0 K до необходимой температуры T (при P=*const*) из уравнения (3.12) следует

$$\begin{aligned} \int_{S_0}^{S_T} dS = \int_0^T \frac{dH}{T}; \\ S_T - 0 = \int_0^T \frac{dH}{T}. \end{aligned} \tag{3.19}$$

Учитывая, что при нагревании вещества $dH = CpdT$, а при фазовом переходе $T_{фп}=const$, получаем

$$S_T = \int_0^{T_{пл}} C_P^{кр} dT + \Delta H_{пл} + \int_{T_{пл}}^{T_{кип}} C_P^{ж} dT + \Delta H_{исп} + \int_{T_{кип}}^{T} C_P^{п} dT, \qquad (3.20)$$

где верхние индексы *кр*, *ж*, *п* – соответствуют кристаллическому, жидкому и парообразному состояниям вещества.

Результаты расчетов S^0_{298} по уравнению (3.20) приведены в справочниках. В частности, для участников реакции (3.6) переносим эти данные из приложения 3 в табл. 3.1. Энтропия является функцией состояния, следовательно, ее изменение в ходе химического процесса подчиняется закону Гесса

$$\Delta S = \sum (\nu_i \cdot S_i)_{прод} - \sum (\nu_i \cdot S_i)_{исх}; \qquad (3.21)$$

$$\Delta S^0_{298} = 3 \cdot 214 + 4 \cdot 189 - (318 + 4{,}5 \cdot 205) = 157{,}5 \; кДж/моль \cdot К.$$

Для перехода к технологической температуре T= 643 *K* воспользуемся уравнением типа Кирхгофа (в приближении $\Delta C_P=const$):

$$d\Delta S = \frac{\Delta C_P}{T} dT;$$

$$\int_{\Delta S^0_{298}}^{\Delta S^0_T} d\Delta S = \int_{298}^{T} \frac{\Delta C_P}{T} dT;$$

$$\Delta S^0_T = \Delta S^0_{298} + \Delta C_P \cdot ln\left(\frac{T}{298}\right). \qquad (3.22)$$

Подставляем в последнее уравнение данные из табл. 3.1:

$$\Delta S^0_T = 157{,}5 + 13{,}5 \cdot ln\left(\frac{643}{298}\right) = 144{,}7 \; Дж/моль \cdot К.$$

3.4. Химическое сродство

Современное толкование понятия «химическое сродство» и математическое его выражение на различных термодинамических путях проведения процесса приведены в [3], [4]. В частности, при постоянных T и P

химическое сродство выражается отрицательным значением энергии Гиббса в химическом процессе

$$(\Delta G)_{P,T} < 0. \qquad (3.23)$$

Справочные данные (T=298 *K*, P=101 *кПа*) позволяют оценить стандартное химическое сродство по уравнению Гиббса – Гельмгольца:

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - 298 \cdot \Delta S^0_{298}. \qquad (3.24)$$

Для изучаемой реакции эти данные приведены в табл. 3.1:

$$\Delta G^0_{298} = -1890 \cdot 10^3 - 298 \cdot 157{,}5 = -1937 \cdot 10^3 \text{ Дж} = -1937 \text{ кДж}.$$

Согласно уравнению (3.13) энергия Гиббса зависит от температуры и давления

$$dG = -SdT + VdP. \qquad (3.25)$$

При реакции в растворе или твердой фазе, а также в закрытом реакторе, обычными условиями являются V, T = *const*, для которых характерной функцией (химическим сродством) является энергия Гельмгольца. Химическое сродство и его зависимости от T и P для таких процессов приведены в [3], [4].

Переход к необходимой технологической температуре может быть осуществлен путем интегрирования уравнения (3.25) или непосредственно, используя уравнение (3.24) при необходимой температуре T. Воспользуемся последним методом, данные для которого приведены в табл. 3.1:

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T \cdot \Delta S^0_T = -1895 - 643 \cdot 147{,}1 \cdot 10^{-3} = -1989 \text{ кДж}.$$

Таким образом, $\Delta G^0_T << 0$, т.е. химическое сродство велико, и проектируемый процесс протекает в необходимом направлении.

3.5. Состав паровоздушной смеси в зоне реакции

Окисление вредной примеси происходит в воздухе. При этом в воздухе содержатся компоненты этой реакции в следующих примерных объемных или мольных (y_i) долях:

кислород – 20,8%;

углекислый газ – 0,03%;

водяной пар – 2% (в среднем, так как его содержание изменяется в зависимости от состояния атмосферы).

Перейдем к мольно-объемной концентрации, используя закон Дальтона и уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$P_i = П \cdot y_i; \qquad P_i = c_i RT;$$

$$c_i = \frac{П}{RT} \cdot y_i. \qquad (3.26)$$

Тогда при атмосферном давлении $П = 101{,}3$ *кПа* и $T = 643$ *К*

$$C_{O_2} = \frac{101300}{8{,}314 \cdot 643} \cdot 0{,}208 = 3{,}94 \text{ моль}/м^3;$$

$$C_{CO_2} = 5{,}7 \cdot 10^{-3} \text{ моль}/м^3;$$

$$C_{H_2O} = 0{,}38 \text{ моль}/м^3.$$

В ходе реакции окисления состав воздуха будет изменяться, так как кислород расходуется на окисление, а количество углекислого газа и воды возрастает за счет продуктов реакции. Рассчитаем состав реальной газовой фазы при протекании реакции окисления ПС:

1 *моль*		4,5 *моль*		3 *моль*		4 *моль*
C_3H_8O	+	$4{,}5O_2$	$\leftrightarrow$	$3CO_2$	+	$4H_2O$
0,019 *моль*		0,0855 *моль*		0,057 *моль*		0,076 *моль*

Стехиометрические количества компонентов в 1 $м^3$ газа приведены под соответствующими компонентами, исходя из концентрации паров ПС при температуре окисления:

$$C_{ПС} = \frac{P_i}{RT} = \frac{100}{8{,}314 \cdot 643} = 0{,}019 \text{ моль}/м^3.$$

Тогда расход кислорода на окисление составит $0{,}019 \cdot 4{,}5/1 = 0{,}0855$ *моль/м*^{3}; в результате окисления ПС выделится:

CO_2 $\quad 0{,}019 \cdot 3/1 = 0{,}057$ *моль*

H_2O $\quad 0{,}019 \cdot 4/1 = 0{,}076$ *моль*

В результате концентрации в зоне реакции составят:

Компонент	O_2	CO_2	H_2O
Концентрация в воздухе, *моль/м*^{3}	3,94	0,0057	0,380

Изменение концентрация в воздухе, *моль/м*^{3}	-0,085	+0,057	+0,076
Концентрация в зоне реакции: *моль/м*^{3}	3,86	0,063	0,456
$P_i=C_iRT$, *Па*	20640	337	2438

3.6. Константа равновесия реакции окисления ПС

Выше было показано, что условием равновесного химического процесса является

$$(\Delta G)_{P,T} = 0. \tag{3.27}$$

Из этого уравнения, используя понятие химического потенциала [3], [4] компонентов газовой фазы,

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \cdot \ln P_i, \tag{3.28}$$

для химической реакции следует выражение константы равновесия

$$K_P = \frac{P_{CO_2}^3 \cdot P_{H_2O}^4}{P_{ПС} \cdot P_{O_2}^{4,5}}. \tag{3.29}$$

Константа равновесия является важнейшей технологической величиной, так как позволяет определить равновесную концентрацию ПС в реальных условиях (T и концентрации компонентов в воздухе) процесса.

Рассчитать константу равновесия позволяет уравнение изотермы химической реакции

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln\left(\frac{P_{CO_2}^3 \cdot P_{H_2O}^4}{P_{ПС} \cdot P_{O_2}^{4,5}}\right), \tag{3.30}$$

где P_i – реальные концентрации компонентов, ΔG^0 – изменение стандартной энергии Гиббса. При (P_i = 1 *am*)

$$\Delta G_T^0 = -RT \cdot \ln K_P. \tag{3.31}$$

Величина ΔG_T^0 была рассчитана выше и приведена в табл. 3.1, тогда

$$\ln K_P(643K) = -\frac{\Delta G^0}{RT} = \frac{1990 \cdot 10^3}{8{,}314 \cdot 643} = 372;$$

$$\ln K_P(643K) = 2{,}303 \lg K_p = 372; \qquad \lg K_P = 162; \qquad K_P = 10^{162}.$$

Такая большая величина K_P говорит о том, что равновесие в реакции окисления ПС полностью сдвинуто в сторону продуктов реакции. Определим равновесное давление ПС из уравнения (3.29) при реальных парциальных давлениях компонентов реакции, приведенных в разд. 3.5. Для этого необходимо перейти от *Па* к *ат* (1 *ат* = 101300 *Па*), так как величина энергии Гиббса ΔG^0 в уравнении (3.31) измерена при стандартном давлении P^0=1 *ат*. Тогда

$$P_{ПС} = \frac{P_{CO_2}^3 \cdot P_{H_2O}^4}{K_p \cdot P_{O_2}^{4,5}} = \frac{337^3 \cdot 2438^4}{10^{162} \cdot 20580^{4,5}} \cdot 101300^{(-3-4+4,5)} = 5{,}2 \cdot 10^{-157} ат = 5{,}2 \cdot 10^{-152} Па,$$

$$C_{ПС} = P_{ПС} / R \cdot T = 52 \cdot 10^{-152} \cdot 8{,}314 \cdot 643 = 2{,}8 \cdot 10^{-147} \; моль/м^3 .$$

Эта концентрация значительно ниже ПДК и, таким образом, метод каталитического дожигания *в равновесных условиях* позволяет практически полностью очистить воздух от паров ПС.

3.7. Кинетика каталитической реакции окисления паров пропилового спирта

В разд. 3.6 было показано, что при очистке вентиляционных газов методом дожигания ПС равновесная концентрация ПС много меньше ПДК. Однако реальные процессы протекают в условиях, далеких от равновесия с определенной конечной скоростью и при повышенных температурах (методы поддержания температуры в зоне реакции приведены в [2]).

Скорость протекания реакции (3.6) можно выразить с помощью кинетического уравнения [3], [4]:

$$\omega = k^1 \cdot C_{ПС}^{n_1} C_{O_2}^{n_2}, \qquad (3.32)$$

где k^1 - константа скорости, которая не зависит от концентрации реагентов и растет с увеличением температуры; n_1 и n_2- частные порядки реакции по ПС и кислороду.

В данном случае реакция (3.6) протекает при большом избытке кислорода (см. разд. 3.5), поэтому можно принять C_{O_2} =*const*, тогда

$$\omega = k \cdot C_{ПС}^{n_1} = k \cdot C^n, \qquad (3.33)$$

где $k = k^1 \cdot C_{O_2}^{n_2}$; C – концентрация ПС; n - порядок реакции.

Окисление ПС ведем на твердом катализаторе. Особенности и природа твердых катализаторов для процессов окисления приведены в [4]. Процесс - гетерогенный (две фазы: твердый катализатор и газ) и может проходить в кинетической или диффузионной области. Для определения порядка реакции и константы скорости такого сложного процесса необходимы экспериментальные данные, например: изменение концентрации ПС во времени и константы скорости при двух температурах (табл. 3.2). Результаты таких измерений приведены в табл. 3.3 (первые две строки).

Таблица 3.2

Кинетика каталитического окисления ПС при температуре 410°C

$k(449^\circ C)/k(410^\circ C) = 3$

τ, с	0	120	180	300	400	500	600
C, *ммоль/м³*	11,1	5,7	4,3	2,8	2,0	1,6	1,23
$\ln C$	2,41	1,74	1,46	1,03	0,69	0,47	0,21
$1/C$	0,09	0,18	0,23	0,36	0,50	0,62	0,81

Таблица 3.3

Определение порядка и константы скорости реакции окисления ПС

τ, с	0	100	200	300	400	500	600
C, *ммоль/м³*	11,1	6,1	3,9	2,8	2,0	1,6	1,23
ΔC, *ммоль/м³*	-	5,0	2,2	1,1	0,8	0,4	0,37
$w = \frac{\Delta C}{\Delta \tau} \cdot 10^{+2}$	-	5,0	2,2	1,1	0,8	0,4	0,37
$\ln w$	-	-3,00	-3,82	-4,51	-4,83	-5,52	-5,60
$\ln C$	2,41	1,81	1,36	1,03	0,69	0,47	0,21
$k \cdot 10^3$	-	1,70	1,72	1,68	1,76	1,73	1,80

Целочисленный порядок реакции удобно определить графическим методом. Для этого интегрируем кинетическое уравнение при $n = 0$; 1 и 2:

$$\omega = -\frac{dc}{d\tau} = kC^n; \qquad (3.34)$$

$$n = 0; \qquad -dc/d\tau = k; \qquad C = C_0 - k\tau; \qquad (3.35)$$

$$n = 1; \qquad -dc/d\tau = kC; \qquad \ln C = \ln C_0 - k\tau; \qquad (3.36)$$

$$n = 2; \qquad -\frac{dc}{d\tau} = k \cdot C^2; \qquad \frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} - k\tau. \qquad (3.37)$$

Таким образом, имеем линейные уравнения при $y \equiv C$; $\ln C$ или $1/C$; $x \equiv \tau$. Если реакция протекает, например, по первому порядку, то экспериментальные данные должны дать линейный график в координатах $\ln C = f(\tau)$, в других координатах получится криволинейная зависимость. Для этого анализа дополняем табл. 3.2 строками $\ln C$ и $1/C$ и строим кинетические кривые в функциональных координатах уравнений (3.35) - (3.37), которые приведены на рис.3.1. Как видно, экспериментальные данные не подчиняются кинетическим уравнениям 0-, 1- и 2-го порядков. Вероятно, в данном случае порядок имеет дробную величину. В связи с этим применим дифференциальный метод анализа, который заключается в том, что при логарифмировании уравнения (3.34):

$$\ln w = \ln k + n \ln C, \qquad (3.38)$$

получается линейная зависимость $\ln w$ от $\ln C$, а угловой коэффициент при этом равен n и отрезок отсекаемый на оси $\ln w$ равен $\ln k$.

Скорость реакции вычисляем графическим дифференцированием кинетической кривой. Для этого разбиваем ось времени на одинаковые участки по $\Delta\tau$=100 *с* (см. рис.3.1) и измеряем ΔC на каждом участке. Тогда, заменяя криволинейную зависимость на каждом участке на линейную, получаем

$$w = -\frac{dC}{d\tau} = -\frac{\Delta C}{\Delta\tau}.$$

Данные сводим в табл. 3.3. Затем строим гистограмму зависимости $\ln w = f(\ln C)$ (рис. 3.2). Через середины участков $\Delta \ln C$, на которых приняли $w = const$, наилучшим способом проводим прямую линию, отвечающую уравнению (3.38). Кинетический порядок реакции равен тангенсу угла наклона прямой (рис. 3.2)

$$tg\varphi = n = \frac{\Delta ln\, w}{\Delta ln C} = \frac{3{,}35}{2{,}1} = 1{,}6.$$

Среднюю константу скорости реакции определяем, экстраполируя кривую к $\ln C = 0$

$$ln\, k = -6{,}34; \qquad k = 1{,}76 \cdot 10^{-3}.$$

Таким образом, кинетическое уравнение в данном случае можно записать

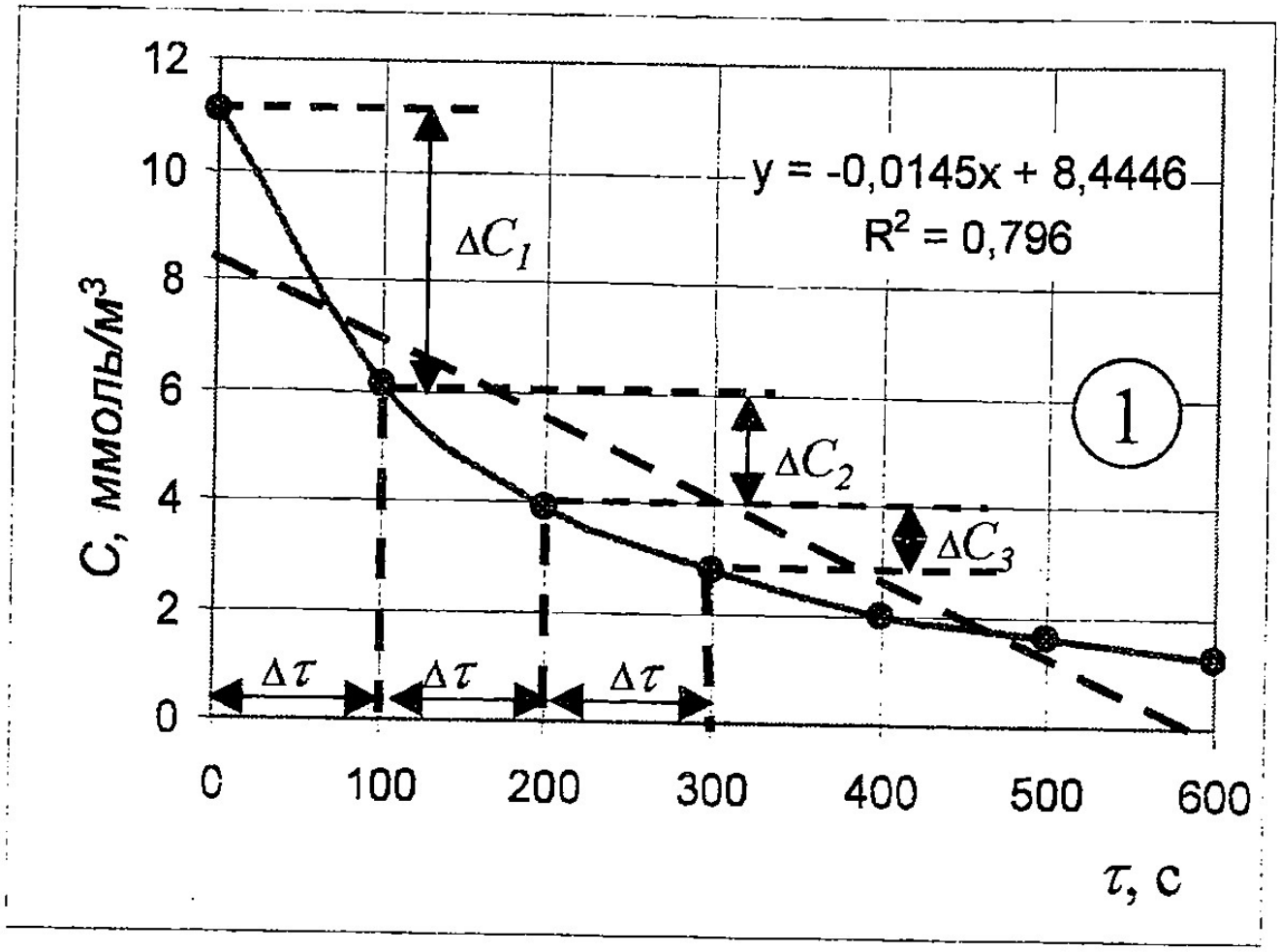
$$w = -dc / d\tau = 1{,}75 \cdot 10^{-3} \cdot C^{1{,}6}, \qquad (3.39)$$

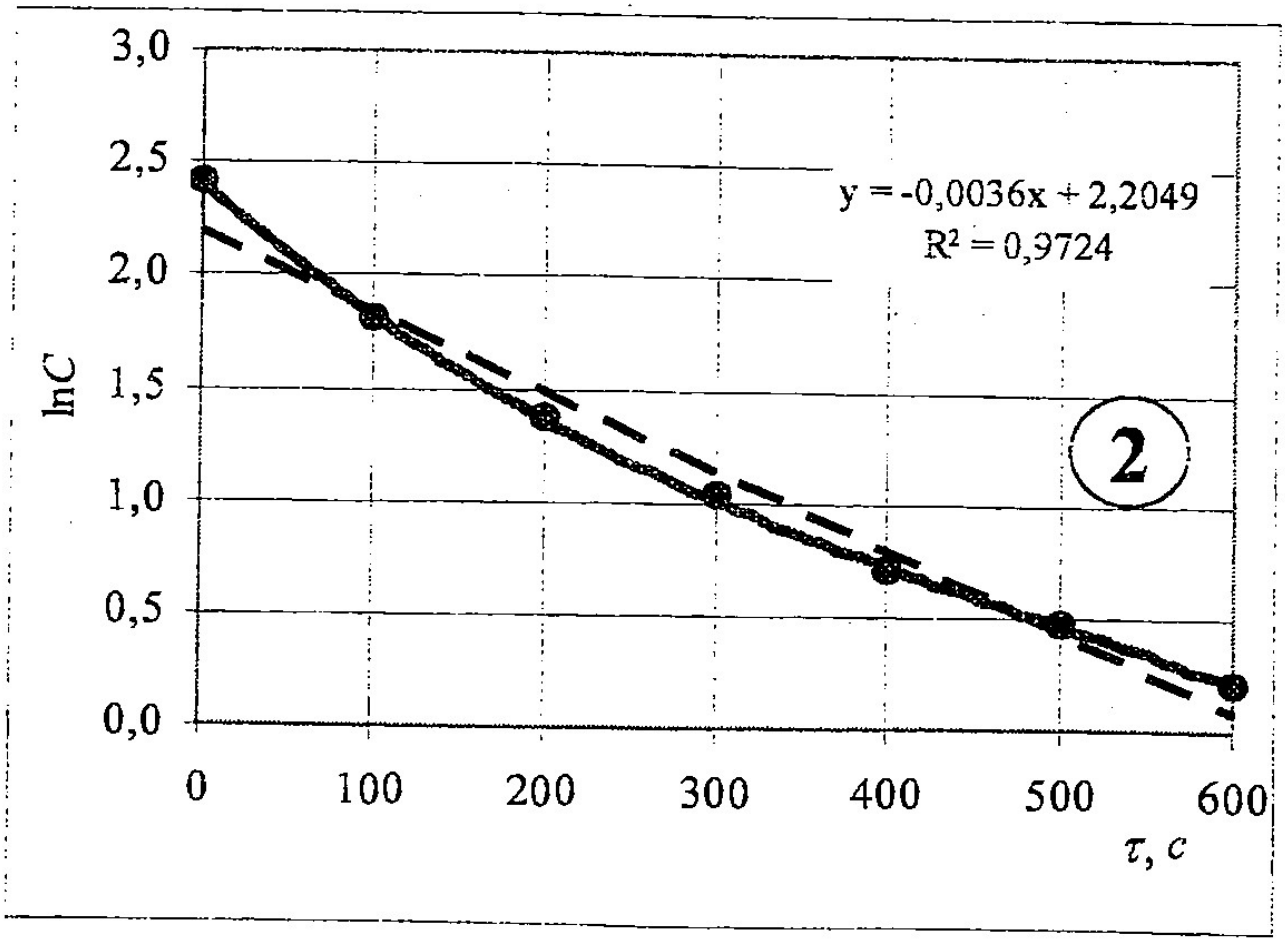
или после интегрирования этого уравнения получаем

$$C^{-0{,}6} - C_0^{-0{,}6} = 0{,}6k\tau \qquad (3.40)$$

Из последнего уравнения рассчитываем константу скорости для заданных концентраций и времен и результаты вносим в табл. 3.3. Средняя константа скорости равна

$$k_{ср} = \frac{1{,}70 + 1{,}72 + 1{,}68 + 1{,}76 + 1{,}73 + 1{,}80}{6} \cdot 10^{-3} = 1{,}73 \cdot 10^{-3},$$


12
10
8
6
4
2
0
C, ммоль/м³
y = -0,0145x + 8,4446
R² = 0,796
ΔC1
ΔC2
ΔC3
Δτ
Δτ
Δτ
1
0
100
200
300
400
500
600
τ, с


3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
0,0
lnC
y = -0,0036x + 2,2049
R² = 0,9724
2
0
100
200
300
400
500
600
τ, с

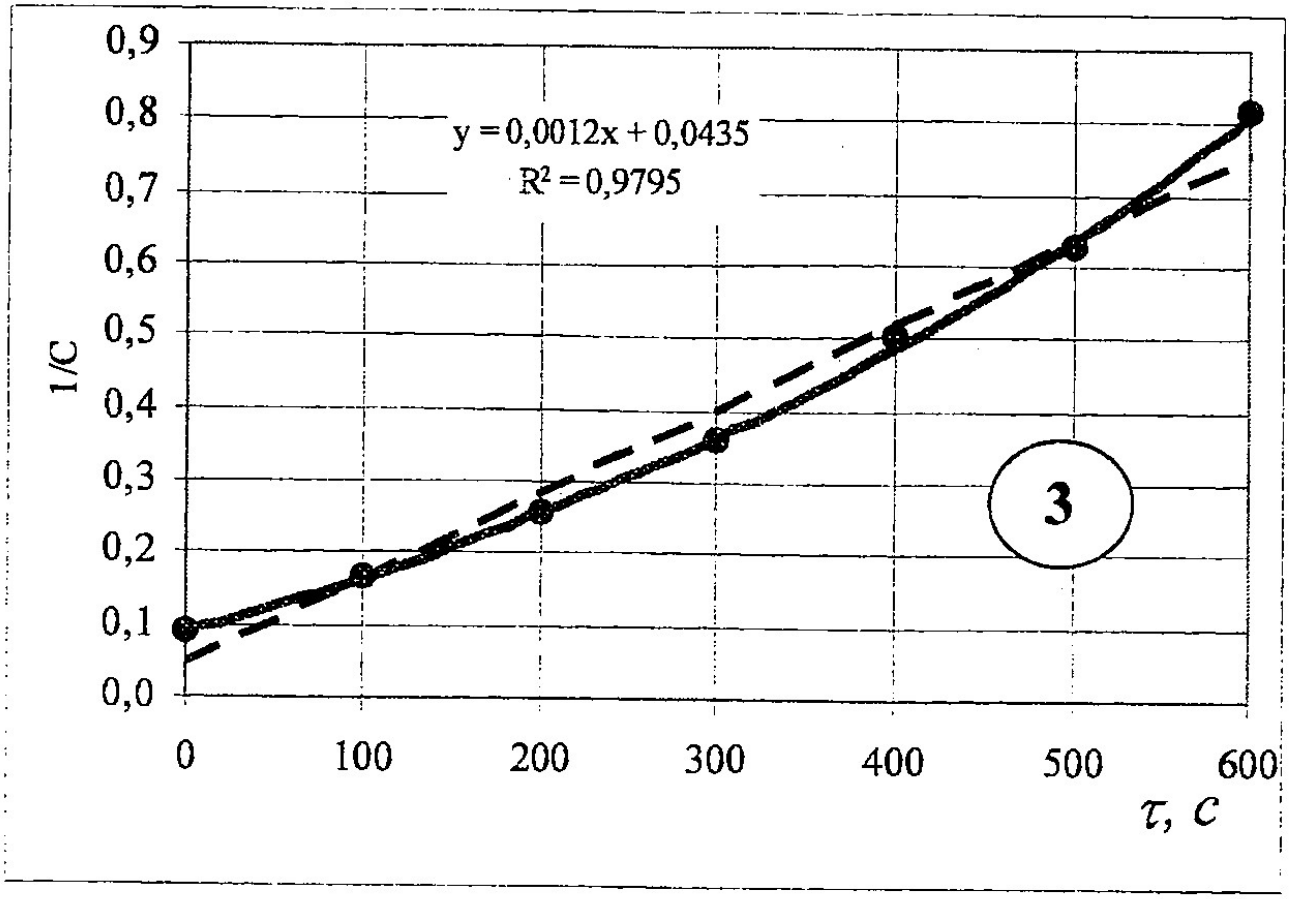


Рис. 3.1. Кинетическая кривая окисления ПС в координатах кинетических уравнений нулевого (1), первого (2) и второго (3) порядков

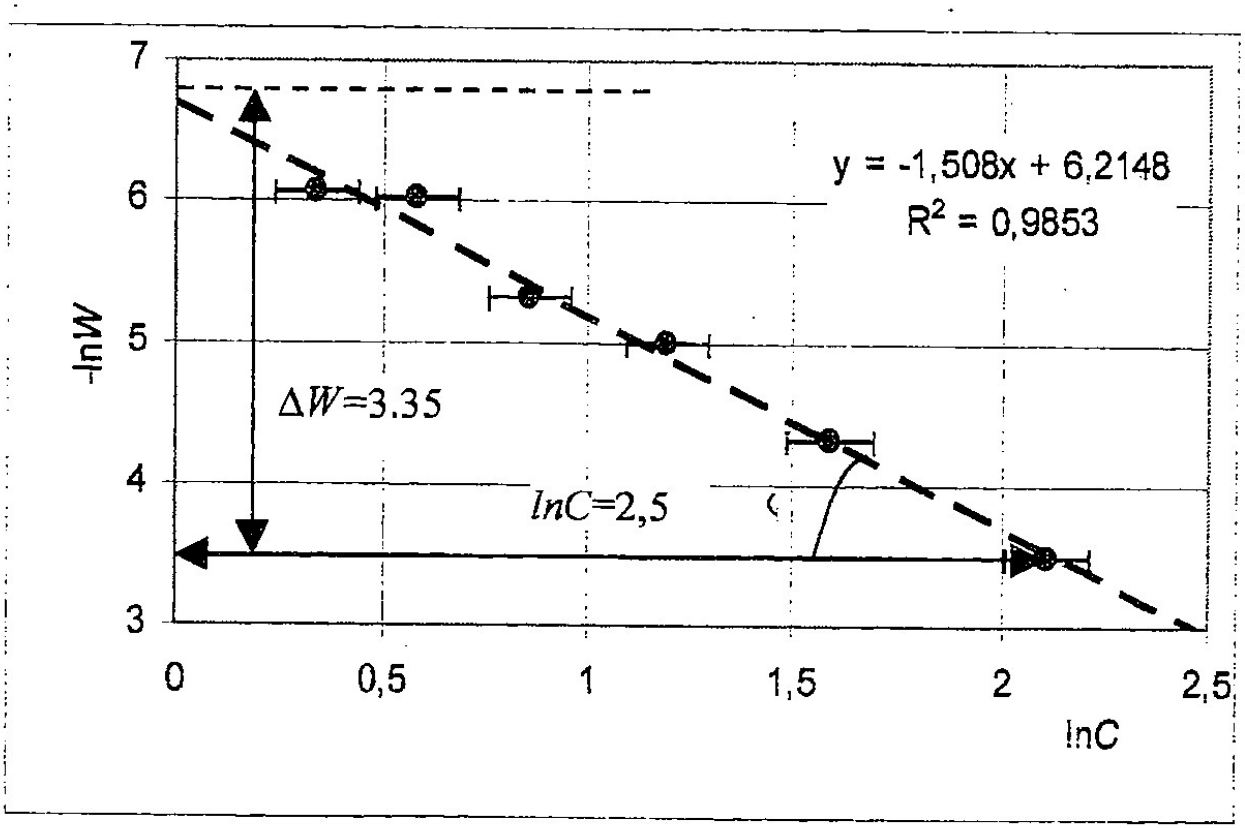


Рис. 3.2. Дифференциальный метод расчета кинетического порядка реакции

что практически совпадает с измеренной графическим методом. Температурную зависимость скорости реакции передает уравнение Аррениуса [3], [4]:

$$k = k_0 \exp(-E/RT), \tag{3.41}$$

где k_0– предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации.

Экспериментальные данные (см. табл. 3.2) позволяют рассчитать эти константы. Для этого логарифмируем и записываем уравнение (3.41) для двух заданных температур:

$$\ln k_1 = \ln k_0 - E/RT_1; \tag{3.42}$$

$$\ln k_2 = \ln k_0 - E/RT_2. \tag{3.43}$$

Вычитаем первое уравнение из второго и вычисляем энергию активации

$$E = \frac{R \ln k_2/k_1}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{8{,}314 \ln 3}{1/(273+410) - 1/(273+449)} = 115490 \ \ Дж/моль.$$

По уравнению (3.42) рассчитываем предэкспоненциальный множитель

$$k_o = \frac{k_1}{\exp(-E/RT_1)} = \frac{1{,}73 \cdot 10^{-3}}{\exp(-115490/8{,}314 \cdot 683)} = 1{,}18 \cdot 10^6.$$

Большая величина E=115,49 *кДж/моль* показывает, что реакция протекает в кинетической области (E >20÷30 *кДж/моль*) [4], т.к. для диффузионной области энергия активации не превышает 20 *кДж/моль*.

Энергия активации и предэкспонента в теории абсолютных скоростей реакции [4] связаны с энтропией и энтальпией переходного состояния

$$\Delta H^{\#} \cong E = 115{,}49 кДж/моль;$$

$$k_o = \frac{RT}{N_A h} \cdot \exp\left(\frac{\Delta S^{\#}}{R}\right);$$

$$\Delta S^{\#} = R \cdot \left(\ln k_0 - \ln \frac{RT}{N_A h}\right) = 8{,}314 \left(\ln 1{,}18 \cdot 10^6 - \ln \frac{8{,}314 \cdot 683}{6{,}02 \cdot 10^{23} \cdot 6{,}625 \cdot 10^{-34}}\right) = -136 \ Дж/моль K,$$

где N_A=6.02·10^{23}- число Авогадро; h=6,625·10^{-34} *Дж·с* - постоянная Планка.

Тогда энергия Гиббса образования переходного состояния равна

$$\Delta G^{\#} = \Delta H^{\#} - T\Delta S^{\#} = 115490 - 683(-136) = 22602 \ \textit{Дж/моль}.$$

Таким образом, выполненные действия позволяют проводить расчет скорости процесса на выбранном катализаторе при заданных исходных концентрациях компонента и температурах, так как порядок реакции, энтропия переходного состояния и энергия активации не зависят от концентрации и температуры:

$$w = \frac{RT}{N_A h} \cdot exp\left(\frac{\Delta S^{\#}}{R}\right) \cdot exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot C^{1,6}.$$

4. ОЧИСТКА ВОЗДУХА ОТ ПАРОВ ПС МЕТОДОМ АБСОРБЦИИ

Характеристика процесса абсорбции, типы абсорбентов, достоинства и недостатки метода изложены в [5].

Рассмотрим равновесный процесс поглощения пара ПС из воздуха с помощью абсорбента, в качестве которого используем воду. В данном случае система состоит из двух фаз с характеристиками, приведенными на рис. 4.1 (индекс 1 придан растворителю – воде, индекс 2 - ПС):

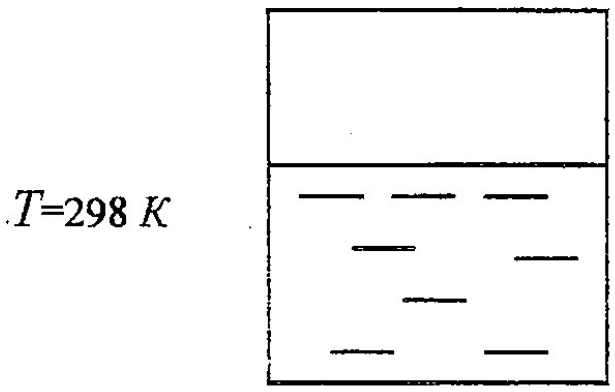


Рис.4.1 Абсорбция

Общим условием равновесного процесса является

$$(dG)_{p,T} = 0. \qquad (4.1)$$

Используя понятие химического потенциала и уравнение Гиббса-Дюгема, получаем

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{p,T,\sum n_j}; \qquad (4.2)$$

$$dG = \mu_i^{р-р}(+dn_i) + \mu_i^{газ}(-dn_i) = 0;$$

$$\mu_i^{р-р} = \mu_i^{газ}; \qquad d\mu_i^{р-р} = d\mu_i^{газ}, \qquad (4.3)$$

где μ_i - химический потенциал i -го компонента в фазе раствора или газа, dn_i - изменение числа молей i -го компонента при равновесном переходе из одной фазы в другую.

При небольших концентрациях компонента в смеси газов (газовом растворе) и жидком растворе уравнение (4.3) можно решить в приближении идеального газового раствора и бесконечно разбавленного жидкого раствора.

Для последних химические потенциалы равны [3], [4]

$$d\mu_i^{р-р} = RTd\ln x_i; \qquad (4.4)$$

$$d\mu_i^{газ} = RTd\ln p_i. \qquad (4.5)$$

Тогда при равновесии (4.3)

$$RTd\ln x_i = RTd\ln p_i. \qquad (4.6)$$

После интегрирования получаем уравнение Генри

$$ln\,p_2 = ln\,x_2 + ln\,K_г, \qquad (4.7)$$

$$P_2 = K_г \cdot x_2, \qquad (4.8)$$

где $lnK_г$ - постоянная интегрирования, $K_г$ -константа Генри; индекс 2 придан поглощаемому компоненту, т.е. ПС; P_2 - парциальное давление ПС в газовой фазе; x_2- мольная доля ПС в воде.

Растворимость ПС в воде (x_2) зависит от присутствия растворенных солей, этот фактор учитывает уравнение Сеченова

$$\ln x = \ln x_2 - kC, \qquad (4.9)$$

где C – концентрация солей в воде; k - эмпирический коэффициент; x - действительная равновесная концентрация ПС в воде. В данном случае концентрация ПС в воздухе равна $P_{раб}$=100 *Па*.

Для расчета константы Генри экспериментально были измерены растворимости ПС в воде x_a и $x_в$ при двух парциальных давлениях P_a и $P_в$:

x_a=0,01, $x_в$=0,025, P_a=0,77 *Торр*, $P_в$=1,92 *Торр*;

(1 *Торр* = 1 *мм.Hg ст* = 101330/760 *Па*=133 *Па*).

Тогда

$$K_г^a = P_a / x_a = 0{,}77 \cdot 133 / 0{,}01 = 10270 \ \ Па;$$

$$K_г^в = 1{,}92 \cdot 133 / 0{,}025 = 10240 \ \ Па;$$

среднее значение $K_г = \dfrac{10270 + 10240}{2} = 10250 \ \ Па.$

Равновесную растворимость ПС в чистой воде (например, конденсат водяного пара) вычисляем по уравнению (4.8)

$$x_2 = P_{раб} / K_г = 100 / 10250 = 9.75 \cdot 10^{-3}.$$

Если абсорбцию ПС проводить артезианской водой с заданным содержанием солей, например 750 *мг/л*, то согласно уравнению Сеченова при $k = 4 \cdot 10^{-4}$ *л/мг* равновесная концентрация составит

$$ln\, x = ln 9{,}75 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-4} \cdot 750 = -4{,}93; \qquad x = 7{,}23 \cdot 10^{-3}.$$

Таким образом, при очистке газовых выбросов от ПС водой получается низкоконцентрированный раствор (принимаем $d_{р\text{-}ра}$=1 *г/см*^{3}) с концентрацией (концентрации в скобках соответствуют применению артезианской воды):

мольной долей $x_{аб}$ = 0,978 % (мольных); (x = 0,724 %);

массовой долей

$$\omega_{аб} = \frac{9{,}78 \cdot 10^{-3} \cdot 60}{9{,}78 \cdot 10^{-3} \cdot 60 + 0{,}99 \cdot 18} \cdot 100 = 3{,}18 \ \% \ масс; (\omega = 1{,}8\%);$$

молярностью

$$c_{аб} = \frac{9{,}78 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{9{,}78 \cdot 10^{-3} \cdot 60 + 0{,}99 \cdot 18} = 0{,}51 \ \ моль/л = 30{,}9 \ \ г/л; \ \ (C = 0{,}29 \ \ моль/л).$$

Эти данные позволяют рассчитать теоретический минимальный расход $L_{\min}$ поглотителя (воды) для очистки ГВВ до ПДК (ПДК =

0,167 *ммоль/м*^{3}). Например, при очистке V= 1000 *м*^{3} воздуха из него необходимо удалить следующее количество ПС:

$$G_{ПС} = V\cdot(C_{раб} - ПДК) = 1000\cdot(0{,}04 - 0{,}167\cdot10^{-3}) \approx 40 \text{ моль}.$$

Это количество ПС должно быть поглощено (абсорбировано) водой с получением раствора с равновесной концентрацией $C_{аб}$ = 0,51 *моль/л*, тогда

$$G_{ПС} = L_{min}\cdot C_{аб};$$

$$L_{min}\text{=}40/0{,}51 = 78 \text{ л}.$$

Так как концентрация в воде значительно превышает ПДК, то раствор необходимо направить на очистку, разделение или концентрирование, например, методом обратного осмоса.

5. МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДНОГО РАСТВОРА ПС

Сущность осмотических явлений, механизм селективности мембран, принцип обратноосмотического разделения (концентрирования растворов) изложены в [6].

Осмотическое давление равно [4]

$$\pi = -\frac{RT}{V_1^0} ln\, a_1, \qquad (5.1)$$

где V_1^0 - мольный объем воды; $a_1 = \gamma_1 \cdot x_1$ - активность воды; γ_1 - коэффициент активности.

Примем коэффициент активности равным 1. Тогда $a_1 = x_1 = 1 - x_2$, подставляя в уравнение (5.1), получаем

$$\pi = -\frac{RT}{V_1^0} ln(1 - x_2), \qquad (5.2)$$

где x_2 - мольная доля ПС в водном растворе. Для предельно разбавленного раствора уравнение (5.2) упрощается [4] :

$$\pi = CRT, \qquad (5.3)$$

где C – молярность раствора ПС (*моль/м*^{3}).

В процессе абсорбции получен раствор с концентрацией $x_{аб}$=0,978 % ($C_{аб}$=0,51 *моль/л* = 1,94·10^3 *моль/м*^{3}). Осмотическое давление такого раствора определим в приближении бесконечно разбавленного и идеального раствора

$$\pi = C_{аб}RT = 0{,}51 \cdot 10^3 \cdot 8{,}314 \cdot 298 = 1{,}26 \cdot 10^6\ Па = 12{,}6\ \ am.$$

Для расчета по уравнению (5.2) вычислим мольный объем воды через ее плотность d=1 *г/см*^{3}:

$$V_1^0 = \frac{1}{d} \cdot M_{H_2O} = \frac{18\ см^3}{1\ моль} = 18 \cdot 10^{-6}\ м^3/моль;$$

$$\pi = -\frac{8{,}314 \cdot 298}{18 \cdot 10^{-6}} ln(1 - 9{,}78 \cdot 10^{-3}) = 1{,}35 \cdot 10^6\ Па = 13{,}4\ \ am.$$

Так как концентрация достаточно велика, то получилось некоторое расхождение в результатах расчета по двум уравнениям.

Произведем концентрирование этого раствора до $x_н$ = 0,12. При такой концентрации осмотическое давление будет равно

$$\pi = -\frac{8{,}314 \cdot 298}{18 \cdot 10^{-6}} ln(1 - 0{,}12) = 17{,}6 \cdot 10^6\ Па = 174\ \ атм.$$

Рассчитаем материальные потоки, если необходимо получить $G_Н$=100 *кг* концентрированного раствора. В точном расчете необходимо учесть селективность мембраны, здесь для упрощения принята 100 % селективность и $x_в$ = 0.

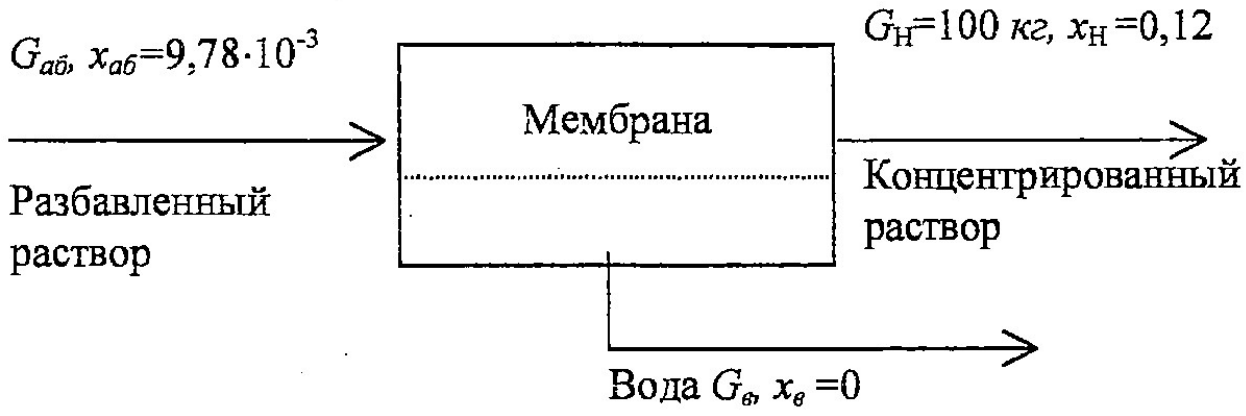


Рис. 5.1 Схема процесса мембранного разделения

На схеме (см. рис. 5.1) концентрации выражены в мольных долях ПС. Целесообразно массу раствора $G_Н$ представить в молях, для этого рассчитываем среднюю молекулярную массу раствора с $x_Н$ = 0,12

$$M_{СР} = M_{ПС} \cdot x_Н + M_{H_2O}(1 - x_Н) = 60 \cdot 0{,}12 + 18 \cdot 0{,}88 = 23;$$

$$G_Н = 100 \cdot 10^3 / 23 = 4348 \ моль.$$

Общий материальный баланс:

$$G_{аб} = G_Н + G_в;$$

баланс по ПС:

$$G_{аб} \cdot x_{аб} = G_Н \cdot x_Н + G_в \cdot x_в.$$

Тогда

$$G_{аб} = \frac{G_Н \cdot x_Н}{x_{аб}} = \frac{4348 \cdot 0{,}12}{9.78 \cdot 10^{-3}} = 53350 \ моль,$$

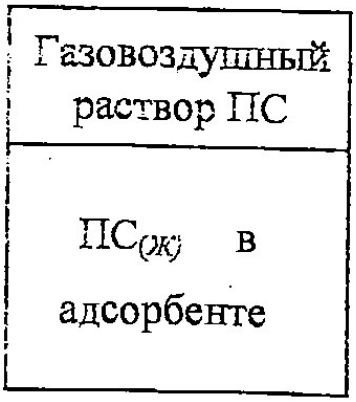
$$G_в = 53350 - 4348 = 49000 \ моль.$$

Таким образом, метод обратного осмоса позволил значительно увеличить концентрацию раствора до приемлемой для дальнейшего разделения, например, методами перегонки, и вернуть очищенную воду в технологический процесс, например на стадию абсорбции. Однако давление в аппарате должно быть выше 174 *ат*, такие давления в мембранных аппаратах [6] обычно не применяют. В связи с этим рассмотрим технологические параметры улавливания и концентрирования примеси не методами абсорбции и обратного осмоса, а методом адсорбции [7].

6. РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОЙ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ПС НА АКТИВНОМ УГЛЕ

Характеристика процесса адсорбции, природа адсорбентов, достоинства и недостатки метода приведены в [7].

Характеристика системы и ее параметры показаны на рис. 6.1.



$P_{ПС} = P_{раб} = 100 \ Па$

$АУ-АРТ$; a, *моль/г*; $V_0 = 75 \ см^3/моль$

$W_0 = 0{,}47 \ см^3/г$;

$E_0 = 21{,}6 \ кДж/моль$;

$P^0_{298} = 17 \ Торр = 2266 \ Па$.

Рис.6.1. Адсорбционная система и ее характеристики

Задача равновесной адсорбции может быть решена из общего условия равновесия (4.1) – это квазихимический метод [3]. Однако из него вытекают решения только для идеализированных систем (идеальной и бесконечно разбавленной). Реальные не идеальные системы удовлетворительно описываются полуэмпирическим термическим уравнением теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ)

$$a = W_0 / V_0 \, exp[-(\Delta\mu_1 / \beta E_0)^2 - \alpha(T - T_0)], \qquad (6.1)$$

где a - величина адсорбции, *моль/г*; W_0 - параметр адсорбента объем микропор, *см³/г*; V_0 - мольный объем адсорбата, *см³/моль*; E_0 - параметр адсорбента: характеристическая энергия адсорбции бензола; β - коэффициент подобия; α - термический коэффициент адсорбции, K^{-1}; T - температура адсорбции; $T_0 = 298$ *K*; и

$$\Delta\mu_1 = RT \ln P / P_0, \qquad (6.2)$$

- изменение химического потенциала сорбтива при адсорбции.

Пусть очистку ГВВ от паров ПС производят в адсорбере, заполненном микропористым (радиус пор равен $13/E_0 = 13/21{,}6 = 0{,}6$ *нм*) активным углем АРТ, его характеристики приведены в приложении 5 и вынесены на рис. 6.1. Рабочее давление ПС $P_{раб} = 100$ *Па*, давление насыщенного пара $P_0 = P^0_{298} = 17$ *Торр* $= 17 \cdot 133 = 2266$ *Па* (приложение 4). Тогда изменение химического потенциала при адсорбции рассчитываем по уравнению (6.2):

$$\Delta\mu_1 = RT \ln P / P_0 = 298 \cdot 8{,}314 \cdot ln(100/2266) = -7732 \text{ Дж/моль} = -7{,}732 \text{ кДж/моль}.$$

Коэффициент подобия равен отношению парахоров ПС и бензола [7]:

$$\beta = П / П_0. \qquad (6.3)$$

В приложении 6 приведен парахор бензола $П_0 = 205{,}4$. Для ПС парахор рассчитываем как сумму парахоров атомов C_3H_7OH:

$$П = 3П_c + 7П_{н(с)} + П_{н(о)} + П_0 = 3 \cdot 9{,}2 + 7 \cdot 15{,}4 + 10 + 20 = 165{,}4.$$

Тогда $\beta = 165{,}4 / 205{,}4 = 0{,}80$.

Термический коэффициент сорбции [3], [8] вычисляем по уравнениям

$$\alpha = \frac{ln\,\rho_{кп} / \rho^{*}_{кр}}{T_{кп} - T_{кр}}; \qquad (6.4)$$

$$\rho^{*}_{кр} = M \cdot P_{кр} / 10{,}26 \cdot T_{кр}; \qquad (6.5)$$

$$P_{кр} = 20{,}8 \cdot T_{кр} / [(0{,}377\Pi + 11)^{1{,}25} - 8], \qquad (6.6)$$

где $\rho_{кп}$, $\rho^{*}_{кр}$ - плотность жидкого ПС при температурах кипения ($T_{кп}$) и критической ($T_{кр}$). Данные для расчета приведены в приложении 8.

$$T_{кр} = 573\ K; \qquad T_{кп} = 371\ K; \qquad P_{кр} = 50{,}2\ am;$$

$$\rho_{кп} = 0{,}73\ г/см^3;$$

$$P_{кр} = 20{,}8 \cdot 537 / [(0{,}377 \cdot 165{,}4 + 11)^{1{,}25} - 8] = 54\ am;$$

$$\rho^{*}_{кр} = \frac{60 \cdot 54}{10{,}26 \cdot 537} = 0{,}59\ г/см^3;$$

$$\alpha = \frac{\ln 0{,}73 / 0{,}59}{537 - 371} = 1{,}28 \cdot 10^{-3}\ K^{-1}.$$

По уравнению (6.1) рассчитываем величину адсорбции при рабочем давлении и $T = 298\ K$

$$a = \frac{0{,}47}{75} exp\left[-\left(\frac{7{,}732}{21{,}6 \cdot 0{,}8}\right)^2\right] = 5{,}13 \cdot 10^{-3}\ моль/г = 5{,}13 \cdot 10^{-3} \cdot 10^3 \cdot 60\ г/кг = 308\ г/кг.$$

Это - достаточно высокая величина, которая почти в 10 раз превосходит равновесную величину абсорбции ($C_{аб} = 30{,}9\ г/л$, см. разд. 4).

Адсорберы обычно располагают на открытом воздухе или в неотапливаемых помещениях, а величина адсорбции существенно зависит от температуры, что учитывает термическое уравнение ТОЗМ через термический коэффициент адсорбции α. Вычислим величину адсорбции в летних (+40°С) и зимних (-15°С) условиях. Однако давление насыщенного пара P_0 в уравнении (6.2) также зависит от температуры. Для его расчета воспользуемся следствием из уравнения Клаузиуса-Клайперона (1.2):

$$\Delta H_{исп} = \frac{R\,ln\,P_2 / P_1}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \qquad (6.7)$$

Рассчитав $\Delta H_{исп}$ по данным, приведенным в приложении 4, можно вычислить давление насыщенного пара при любой температуре (при допущении, что $\Delta H_{исп}$ не зависит от температуры):

$$T_1 = 52{,}8 + 273 = 326\ K; \qquad P_1 = 100\ Торр;$$

$$T_2 = 97{,}8 + 273 = 371\ K; \qquad P_2 = 760\ Торр;$$

$$\Delta H_{исп} = \frac{8{,}314 \cdot ln\,760/100}{\frac{1}{326} - \frac{1}{371}} = 45320\ Дж/моль.$$

Тогда из уравнения (6.7) вычисляем P_T^0 через P_{298} =226 *Па*, а по уравнению (6.2) изменение химического потенциала:

$$\ln P_T = \ln P_0 + \frac{\Delta H}{R}\left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right).$$

Зимние условия: $T = -15 + 273 = 258\ K$;

$$ln\,P_T = ln\,2261 + \frac{45320}{8{,}314}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{258}\right) = 4{,}89;$$

$$P_T = 133\ Па;$$

$$\Delta\mu_1 = 8{,}314 \cdot 258\, ln\,100/133 = -612\ \ Дж/моль.$$

Летние условия: $T = 40 + 273 = 313\ K$;

$$ln\,P_T = ln\,2261 + \frac{45320}{8{,}314}\left(\frac{1}{298} - \frac{1}{313}\right) = 8{,}602;$$

$$P_T = 5445\ Па;$$

$$\Delta\mu_1 = 8{,}314 \cdot 313 \cdot ln\,100/5445 = -10402\ \ Дж/моль.$$

Теперь можно рассчитать величину адсорбции по уравнению (6.1). Зимние условия:

$$a = \frac{0{,}47}{75} exp\left[\left(\frac{0{,}612}{21{,}6 \cdot 0{,}8}\right)^2 - 1{,}28 \cdot 10^{-3}(258 - 298)\right] = 6{,}59 \cdot 10^{-3}\ моль/г = 395\ \ г/кг.$$

Летние условия:

$$a = \frac{0,47}{75} exp\left[\left(\frac{10,4}{21,6 \cdot 0,8}\right)^2 - 1,28 \cdot 10^{-3}(313 - 298)\right] = 4,28 \cdot 10^{-3}\ моль/г = 257\ \ г/кг.$$

После улавливания паров ПС активным углем адсорбат удаляют из угля нагреванием с помощью водяного пара, последний выходит из адсорбера в смеси с парами ПС и конденсируется. Обычно расход водяного пара составляет 2÷5 *кг/кг* адсорбата [7]. Концентрацию полученного раствора ПС в воде можно увеличить методом ректификации. Например, на ректификацию необходимо подать раствор ПС в воде с концентрацией x_H = 0,12, т.е.

	0,12 *моль* ПС	и	0,88 *моль* H_2O
или	0,12·60 = 7,2 *г* ПС	и	0,88·18=15,84 *г* H_2O.

Таким образом, расход динамического пара (т.е. пара, который тратится не на нагревание активного угля, а на транспортировку ПС) в данном случае должен составить:

$$\frac{15,84}{7,2} = 2,2\ \ кг\ пара/кг\ \ ПС,$$

что удовлетворяет практическим рекомендациям.

7. РЕКТИФИКАЦИЯ РАСТВОРА ПС В ВОДЕ

Теоретические основы процессов перегонки, принцип действия аппаратов приведены в [8].

На диаграмме (рис. 7.1) по данным приложения 8 построена зависимость температуры кипения раствора ПС в воде от состава раствора (нижняя кривая) и пара (верхняя кривая). Состав выражен в мольных долях ПС. Концентрация раствора, который поступает на ректификацию, равна $x_н = 0,12 = 12$ % мольн. По первому закону Коновалова [3], [4] на монотонных участках равновесной кривой концентрации жидкой и паровой фаз различаются. Начальный раствор закипает при температуре 88,5°*С* (точка *D*), при этом образуется пар (точка *E*) с концентрацией $y_н = 38,5\%$. Это является теоретической основой разделения раствора, так как если сконденсировать полученный пар, то образуется раствор с концентрацией $x_a = y_н$ много большей, чем концентрация исходного раствора.

По второму закону Коновалова [3], [4] в экстремальных точках равновесной кривой концентрации паровой и жидкой фаз совпадают. Это

азеотропная точка A, координаты которой $x_A = y_A = 43{,}2$ %, $t_A = 87{,}8°C$. В этой точке процесс разделения должен прекратиться, так как образуется "однокомпонентный" нераздельно кипящий раствор (число независимых компонентов равно числу индивидуальных химических веществ (2) за вычетом уравнений связи концентраций $x_A = y_A$). Следовательно, теоретически данный раствор может быть разделен только на чистую воду и азеотропный раствор.

Теоретический (в равновесных условиях) процесс разделения показан на рис. 7.2 на диаграмме в более крупном масштабе. Исходный раствор при кипении дает пар состава $y_н$ (точка E), обогащенный ПС. При этом раствор обедняется ПС и температура его кипения повышается по кривой DlC и последняя его порция будет иметь концентрацию в точке C - x_c. Пар состава $y_н$ может быть сконденсирован и повторно испарен, на диаграмме это точка ***в***, концентрация в которой после конденсации паров составит $x_д = 42{,}5$ %. Повторное же испарение раствора с концентрацией x_c (точки ***d*** и ***e***) даст практически чистую воду с содержанием ПС $x_к = 0{,}15$ % (точка ***e***).

Таким образом, равновесный процесс разделения раствора с $x_н = 0{,}12$ % содержит четыре теоретических ступени разделения (теоретические тарелки; ЧТТ = 4), при получении дистиллята с заданной концентрацией $x_д = 42{,}5$ % и кубового остатка - $x_к = 0{,}15$ %.

Например, на разделение поступает $G_н = 600$ *кг* раствора. Так как все концентрации выражены в мольных долях, целесообразно массу раствора выразить в молях, для этого рассчитываем среднюю молекулярную массу исходного раствора

$$M_{ср} = 0{,}12 \cdot M_{пс} + (1 - 0{,}12) M_{H_2O} = 0{,}12 \cdot 60 + 0{,}88 \cdot 18 = 23{,}04;$$

$$G_н = 600 \cdot 10^3 / 23{,}04 = 26042 \ \textit{моль}..$$

Схема материальных потоков приведена на рис. 7.3.

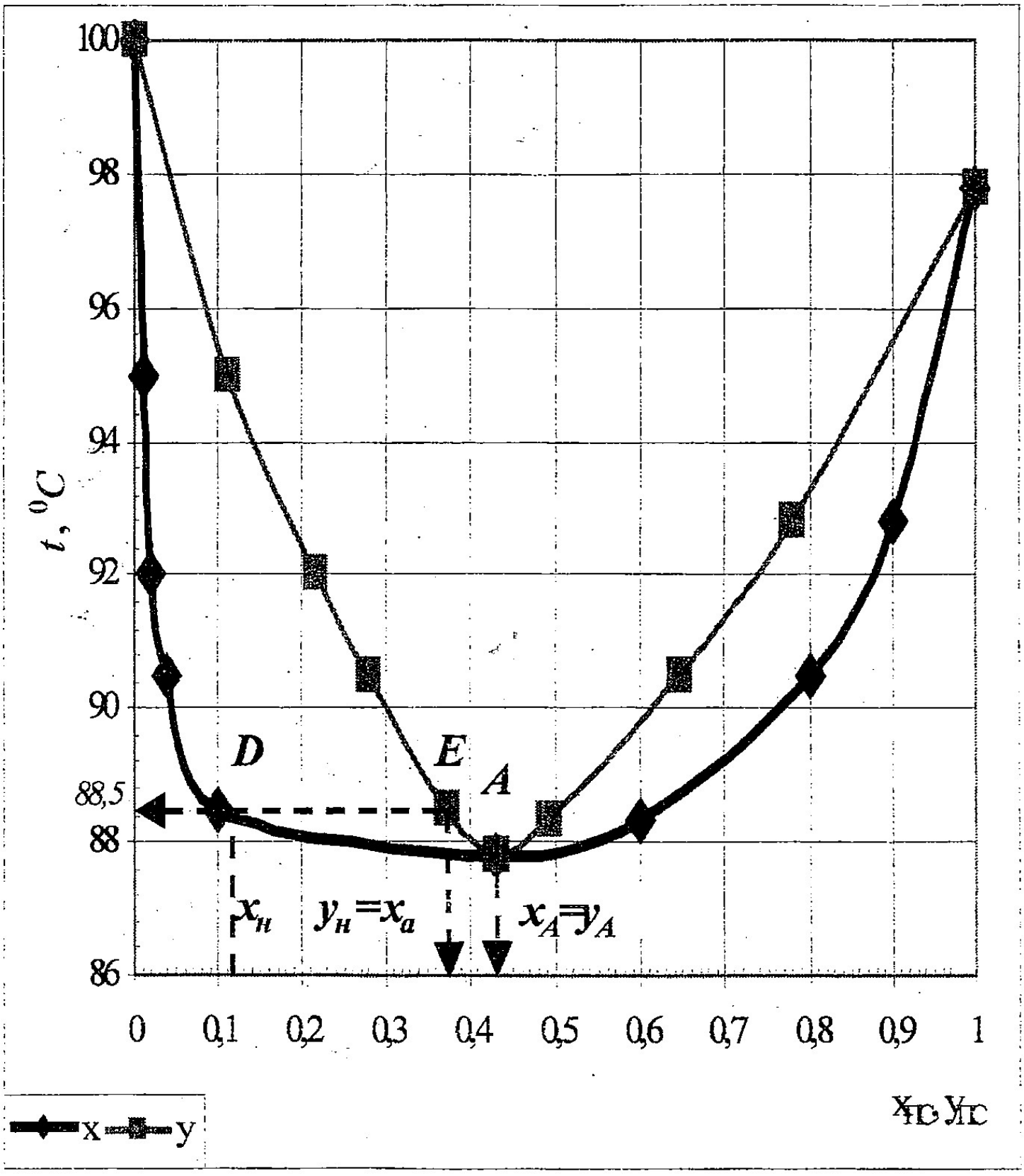


Рис.7.1. Диаграмма состояния системы ПС-H_2O (P=101,3 *Па*)

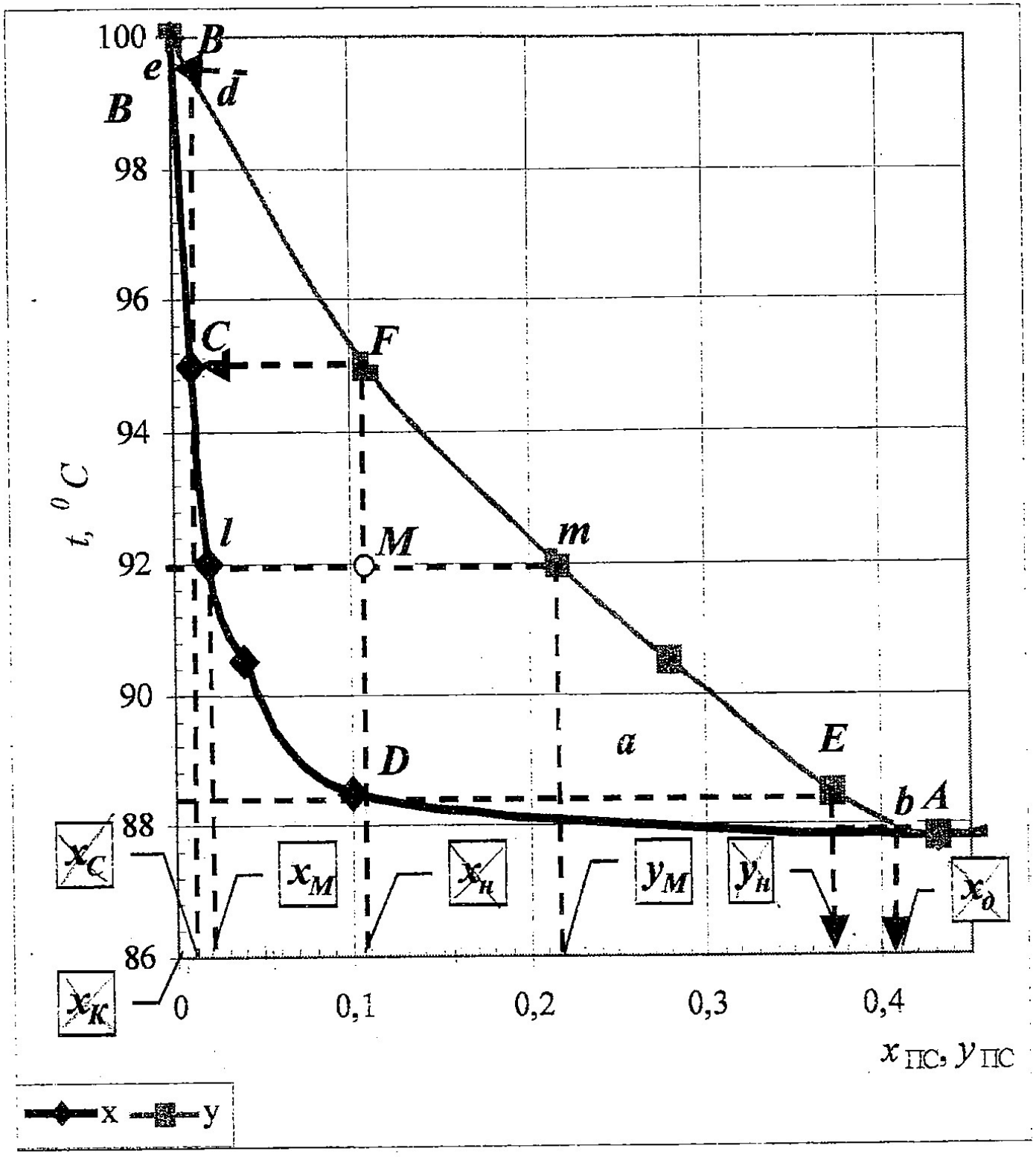


Рис.7.2. Рабочая часть диаграммы состояния системы ПС-H_2O (P=101,3 *Па*)

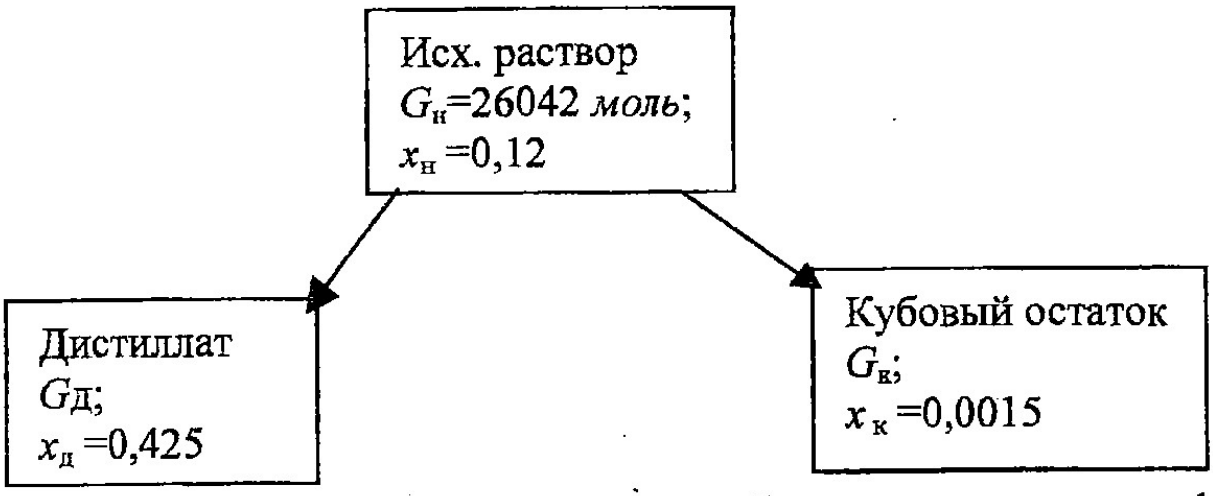


Рис. 7.3. Схема материального баланса процесса ректификации (все концентрации выражены в мольных долях ПС)

Тогда общий баланс:

$$G_н = G_д + G_к; \tag{7.1}$$

баланс по ПС:

$$G_н \cdot x_н = G_д \cdot x_д + G_к \cdot x_к. \tag{7.2}$$

Решая систему уравнений (7.1) и (7.2), получаем

$$G_д = Gн\frac{x_н - x_к}{x_д - x_к} = 26042\ \frac{0{,}12 - 0{,}0015}{0{,}425 - 0{,}0015} = 7287\ моль;$$

$$Gк = Gн - Gд = 26042 - 7287 = 1875\ моль.$$

Если на первую тарелку поступает начальный раствор в количестве $G_m = 100\ кг = 100/23{,}4 = 4{,}34\ кмоль$ при температуре 92°*C* (точка М), то он будет выкипать до концентрации $x_м = 2{,}3\ \%$ и образуется пар с концентрацией $y_м = 21{,}7\ \%$ (точки ***l*** и ***m***). Схема материального баланса приведена на рис. 7.4, из которого следует:

$$G_m = G_n + G_p, \tag{7.3}$$

$$G_m x_н = G_n y_м + G_p x_м. \tag{7.4}$$

Решая систему уравнений (7.3) и (7.4), получаем

$$G_n = G_m \cdot \frac{x_н - x_м}{y_м - y_м} = 4340 \cdot \frac{0{,}12 - 0{,}023}{0{,}217 - 0{,}023} = 2170\ моль;$$

$$G_p = G_m - G_n = 4340 - 2170 = 2170 \ моль.$$

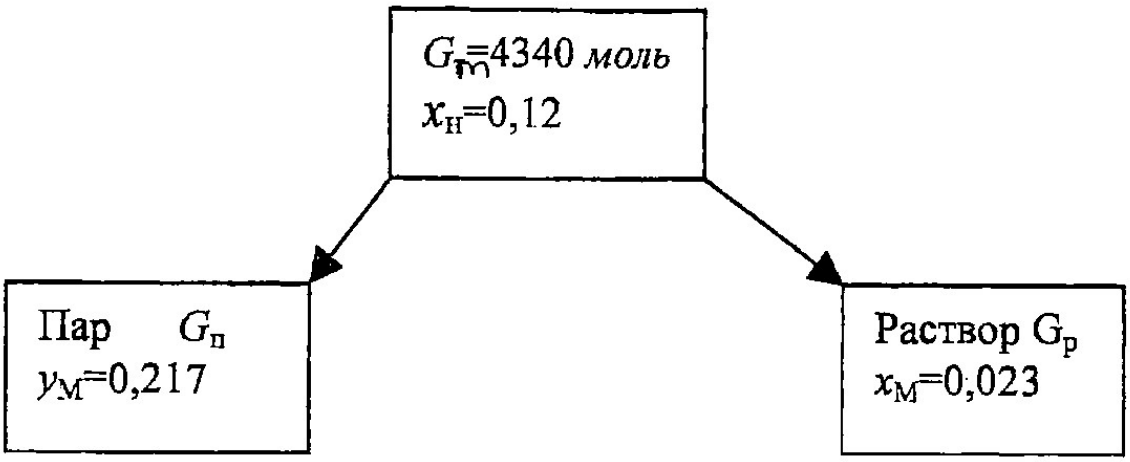


Рис.7.4. Схема материального баланса на первой тарелке

Таким образом, в результате разделения получили:

- концентрированный раствор ПС $x_д = 42,5$ %, который, если не может быть использован в производстве, должен быть направлен на дальнейшее разделение специальными методами ректификации или экстракции;

- очень разбавленный раствор с концентрацией $x_к = 0,15$ % или

0,0015 *моль* ПС, 1 *моль* H_2O,

0,0015·60 *г* ПС, 1·18 *г* H_2O.

$$C = \frac{0,0015 \cdot 60 \cdot 1000}{18} = 5 \frac{г}{л}; \qquad 1000 \ г \ H_2O,$$

что существенно превышает ПДК в воде (см. приложение 1) и, следовательно, должен быть направлен или в технологический процесс или на биологическую очистку.

8. КИНЕТИКА БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Принципы очистки сточных вод, конструкции очистных сооружений, время обработки, особенности процесса изложены в [9, 10]. Направим кубовый остаток после ректификации на биологическую очистку, исходная концентрация ПС $C_0 = 5$ *г/л*. Необходимо произвести снижение концентрации ПС до ПДК $C_к = 0,25$ *мг/л* см. (приложение 1) путем биохимического разложения.

Например, известно, что разложение ПС описывается кинетическим уравнением первого порядка с константой скорости $k = 0{,}43\ ч^{-1}$ при температуре 20°С.

Уравнение кинетики первого порядка

$$\omega = -\frac{dc}{d\tau} = kC. \qquad (8.1)$$

Разделяем переменные и интегрируем это уравнение

$$\ln Co/C = k\tau, \qquad (8.2)$$

где C_0, C – концентрации ПС в моменты времени 0 и τ. Подставляем в него исходные данные $C_0 = 5000$ *мг/л* и $k = 0{,}43\ ч^{-1}$ и получаем уравнения, которые позволяет прогнозировать изменение концентрации ПС и скорости процесса во времени.

$$ln\,C = ln\,Co - k\tau = ln\,5000 - 0{,}43\tau = 8{,}52 - 0{,}43\tau; \qquad (8.3)$$

$$w = k \cdot C = 0{,}43 \cdot C. \qquad (8.4)$$

Для построения кинетической кривой по уравнениям (8.3) и (8.4) рассчитываем изменение концентрации и скорости процесса в произвольные моменты времени до достижения концентрации ПС ниже ПДК. Полученные данные сводим в табл. 8.1.

Таблица 8.1

Кинетика биохимического разложения ПС

τ, *ч*	1	3	5	7	9	11	13	15	17	19	25
$\ln C$	8,09	7,23	6,37	5,51	4,65	3,79	2,93	2,07	1,21	0,35	-2,23
C, *мг/л*	3262	1380	584	247	105	44	19	8	3,3	1,4	0,11
w, *мг/ч·л*	1403	593	251	106	45	19	8	3,4	1,4	0,6	0,046

Из табл. 8.1 видно, что ПДК может быть достигнута за время менее 25 ч. Скорость разложения ПС велика в начале процесса, когда концентрация ПС в растворе большая, а затем быстро уменьшается из-за снижения движущей силы процесса – разницы рабочей и равновесной концентрации. Кинетические кривые, построенные согласно вычислениям, приведены на рис. 8.1: наблюдается линейная зависимость $\ln C = f(\tau)$, конечный участок кинетической кривой представлен в большем масштабе (правая ось и правая кривая).

Время достижения ПДК можно вычислить по уравнению (8.3)

$$\tau = \frac{ln\, C_0 / ПДК}{k} = \frac{ln\, 5000 / 0{,}2}{0{,}43} = 23\,ч.$$

Кроме концентрации на скорость существенное влияние оказывает температура, например, в данном случае при увеличении температуры до 30°C константа скорости возросла в три раза. Это позволяет вычислить энергию активации и с помощью уравнения Аррениуса прогнозировать скорость процесса при изменении температуры:

$$k = k_0 \exp(-\frac{E}{RT}); \tag{8.5}$$

$$\begin{cases} ln\, k_1 = ln\, k_0 - \dfrac{E}{RT_1}; \\ ln\, k_2 = ln\, k_0 - \dfrac{E}{RT_2}. \end{cases} \tag{8.6}$$

Решая систему уравнений (8.6), вычисляем энергию активации E и предэкспоненциальный множитель k_0:

$$E = \frac{R\, ln\, k_2 / k_1}{1/T_1 - 1/T_2} = \frac{8{,}314\, ln 3}{1/(273+20) - 1/(273+30)} = 81090 \;\; Дж/моль = 81{,}1 \;\; кДж/моль;$$

$$ln\, k_0 = ln\, k_1 + \frac{E}{RT_1} = ln\, 0{,}43 + \frac{81090}{8{,}314 \cdot 293} = 32{,}44;$$

$$\ln k_0 = 2{,}3 \log k_0 = 32{,}44; \qquad \log k_0 = 14{,}11; \qquad k_0 = 1{,}29 \cdot 10^{14}.$$

Таким образом, для данного процесса уравнение Аррениуса можно записать в виде

$$k = 1{,}29 \cdot 10^{14} exp\left(-\frac{81090}{8{,}314T}\right). \tag{8.7}$$

Энергия активации $E = 81{,}1 \;\; кДж/моль > 30 \;\; кДж/моль$ характерна для кинетической области протекания процесса биологической очистки [3], [4]. Дополнительную информацию о процессе можно получить из уравнения кинетики переходного состояния [3], [4]:

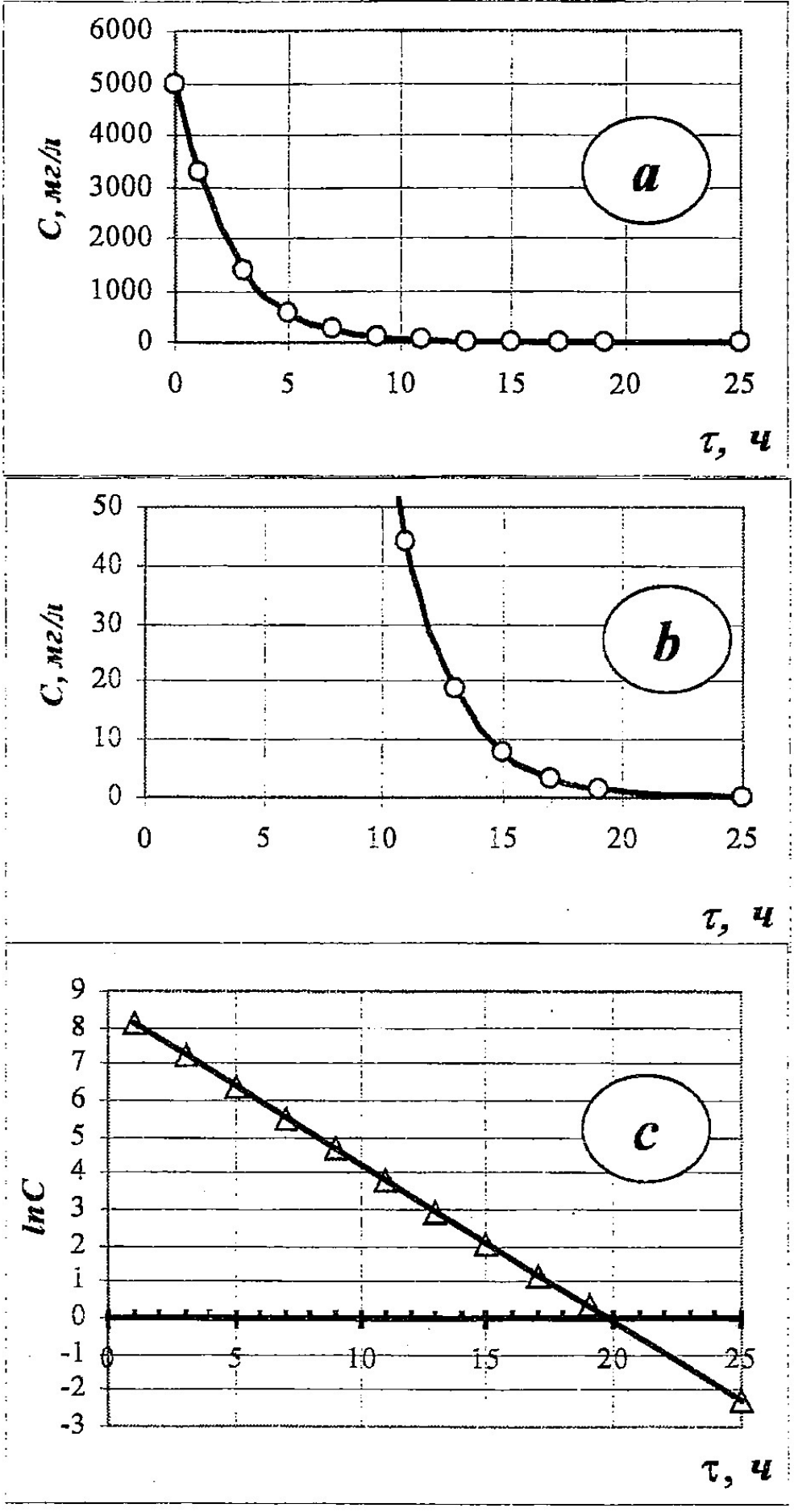


Рис. 8.1. Кинетические кривые очистки раствора от ПС

$$k = \frac{RT}{N_A h} exp\left(\frac{\Delta S^{\#}}{R}\right) exp\left(-\frac{\Delta H^{\#}}{RT}\right),$$

где N_A =6,02·10^{23} - число Авогадро; h =6,625·10^{-34} *Дж·с* - постоянная Планка; $\Delta S^{\#}$ - энтропия образования переходного состояния; $\Delta H^{\#}$ - энтальпия образования переходного состояния, равная энергии активации.

Полученные данные позволяют вычислить $\Delta S^{\#}$:

$$k_0 = \frac{RT}{N_A h} exp\left(\frac{\Delta S^{\#}}{R}\right);$$

$$\ln k_0 = \ln \frac{RT}{N_A h} + \frac{\Delta S^{\#}}{R};$$

$$\Delta S^{\#} = R \cdot ln \frac{k_0 N_A h}{RT} = 8{,}314 ln \frac{1{,}29 \cdot 10^{14} \cdot 6{,}625 \cdot 10^{-34}}{8{,}314 \cdot 293} = 25{,}36 \, Дж / моль.$$

Тогда энергия Гиббса образования переходного состояния будет равна

$$\Delta G^{\#} = \Delta H^{\#} - T\Delta S^{\#} = 81090 - 293 \cdot 25{,}36 = 73660 \;\; Дж / моль,$$

т.е. в данном случае основное значение при образовании переходного состояния имеет энергетическая составляющая $(\Delta H^{\#})$, энтропийный член $(T\Delta S^{\#} = 7430 \;\; Дж)$ - примерно на порядок ниже.

Полученные данные позволяют прогнозировать время контакта сточных вод с активным илом при изменении концентрации ПС и температуры среды. Это есть совместное решение уравнений (8.2) и (8.7)

$$\tau = \frac{ln \, C_0 / C}{k} = \frac{ln \, C_0 / C}{1{,}29 \cdot 10^{14} \; exp\left(-81090 / 8.314 \cdot T\right)}.$$

Например, рассмотрим, как изменится время очистки по сравнению с предыдущими расчетами (t=20°*C*) при колебании температуры ±5°*C*:

температура 25°*C*; T=273+25=298 *K*;

$$\tau = \frac{ln \, 5000 / 0.25}{1{,}29 \cdot 10^{14} \; exp\left(-81090 / 8.314 \cdot 298\right)} = 12{,}6 ч;$$

температура 15°*C*; T=273+15=288 *K*;

$$\tau = \frac{ln\,5000\ /0.25}{1{,}29 \cdot 10^{14}\ exp\left(-\ 81090\ /8.314\ \cdot 288\right)} = 39{,}2ч.$$

Как видно, даже небольшие изменения температуры приводят к резкому изменению скорости процесса очистки. Значительно меньше влияет изменение начальной концентрации ПС. Пусть в условиях предыдущего расчета (t=15°C) начальная концентрация возросла в 10 раз, т.е. C_0 = 50000 *мг/л*

$$\tau = \frac{ln\,50000\ /0.25}{1{,}29 \cdot 10^{14}\ exp\left(-\ 81090\ /8.314\ \cdot 288\right)} = 48{,}3ч.$$

Таким образом, изменение концентрации в 10 раз увеличило время реакции только на 23 %.

9. ВЫДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ИЗ РАСТВОРОВ

Электролиты (соли, основания, кислоты) часто являются компонентами сточных вод, технологических растворов, низко концентрированных местных (локальных) стоков, из которых они должны быть удалены (например, осаждением) или выделены и возвращены в производство. Растворы электролитов принципиально не отличаются от других растворов. Если это растворы летучих веществ (например, растворы уксусной кислоты), то для их разделения на компоненты могут быть применены, например, методы перегонки. В других процессах (вымораживание, кристаллизация, мембранные процессы) необходимо учитывать возрастание количества частиц при диссоциации электролита, так как параметры так называемых коллигативных свойств зависят от количества частиц (молекул, ионов, сложных образований – ассоциатов частиц [3], [4]) в растворе. Эту особенность растворов электролитов передает изотонический коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа)

$$i = 1 + \alpha(\nu - 1), \qquad (9.1)$$

где α - степень диссоциации; ν - количество ионов, на которые диссоциирует электролит.

Степень диссоциации связана с концентрацией электролита и может быть вычислена через константу диссоциации

$$K_д = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}, \qquad (9.2)$$

где C – концентрация электролита.

В растворах сильных электролитов при всех концентрациях $\alpha = 1$. Однако при средних и высоких концентрациях гидратированные ионы могут образовывать сложные частицы "двойники", "тройники" и другие, что учитывает кажущаяся степень диссоциации ($\alpha_{кажс}$<1). С учетом изложенного изменяются свойства растворов, имеющие значения для методов технической экологии [4]:

- понижение давления пара растворителя

$$\Delta P = i \cdot k_p \cdot m; \qquad (9.3)$$

- повышение температуры кипения и понижение температуры замерзания растворителя

$$\Delta T_k = iEm; \qquad (9.4)$$

$$\Delta T_з = iKm; \qquad (9.5)$$

- осмотическое давление

$$\pi = iCRT, \qquad (9.6)$$

где m - моляльность раствора (*моль/1000 г* растворителя), C - молярность раствора (*моль/м*^{3}), $k_р$, E, K - коэффициенты, которые зависят *только* от свойств растворителя.

Пусть имеются локальные стоки с хлоридом магния. Рассмотрим, как можно выделить хлорид магния из разбавленного раствора с концентрацией $m_а = 10$ *г/кг* растворителя, находящегося при начальной температуре t =20°*C*. По данным приложения 9 строим фазовую диаграмму состояния системы $MgCl_2$ - H_2O (рис.9.1).

9.1. Концентрирование исходного раствора методом вымораживания растворителя

Охладим исходный разбавленный раствор (точка ***а***), тогда в точке ***в*** начнут выделятся кристаллы воды. Температуру начала кристаллизации воды определяем по криоскопической формуле (9.5), для этого вычисляем входящие в нее величины. Хлорид магния - сильный электролит:

$$MgCl_2 \leftrightarrow Mg^{2+} + 2Cl^-, \qquad (9.7)$$

$\nu = 2+1 = 3;$ $\alpha = 1;$ $i = 3.$

Моляльность раствора

$$m = \frac{m_a}{M} = \frac{10}{24+35.5\cdot 2} = 0{,}105 \ \ моль/кг.$$

Криоскопическая константа для воды

$$K = \frac{RT_0^2 M_1}{1000\Delta H^0_{пл}} = \frac{8{,}314\cdot 273^2\cdot 18}{1000\cdot 6{,}01\cdot 10^3} = 1{,}86,$$

где $T_0 = 273K$ – температура кристаллизации воды; M_1 - молекулярная масса воды; $\Delta H^0_{пл}$ - энтальпия плавления льда, *Дж/моль*.

Таким образом,

$\Delta T_{зам} = 2\cdot 1{,}86\cdot 0{,}105 = 0{,}4\ K;$

$T_{зам} = T_0 - \Delta T_{зам} = 273 - 0{,}4 = 272{,}6\ K = -0{,}4°C.$

При дальнейшем охлаждении раствора до заданной температуры $t_a = -20°C$ из него будут выделятся кристаллы воды (лед), а концентрация раствора будет увеличиваться по линии ликвидуса ***bdE*** и в точке ***d*** достигнет $m_d = 200$ *г/кг* $= 200/95 = 2{,}1$ *моль/кг*.

Пусть на концентрирование поступает $G_a = 300$ *кг* раствора $MgCl_2$, переводим рабочие концентрации в массовые доли *г/кг* раствора:

$$\omega = \frac{m}{1+m\cdot 10^{-3}} \frac{г}{кг\cdot р-ра};$$

$$\omega_a = \frac{10}{1+0{,}01} = 9{,}9 \ \ г/кг; \qquad (9.8)$$

$$\omega_d = \frac{200}{1+0{,}2} = 167 \ \ г/кг.$$

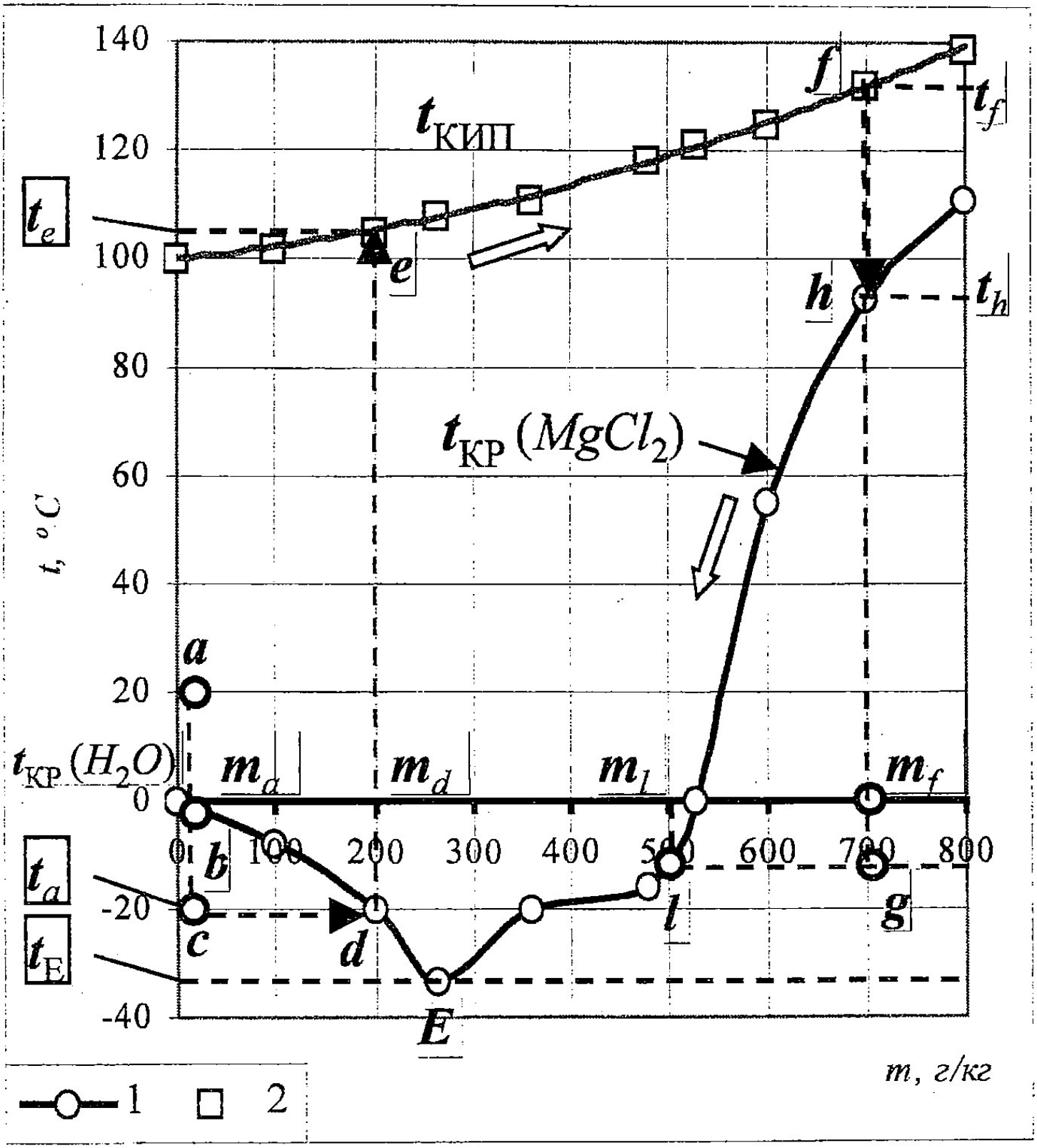


Рис. 9.1. Диаграмма состояния системы $MgCl_2$ - H_2O

Тогда схема материальных потоков будет

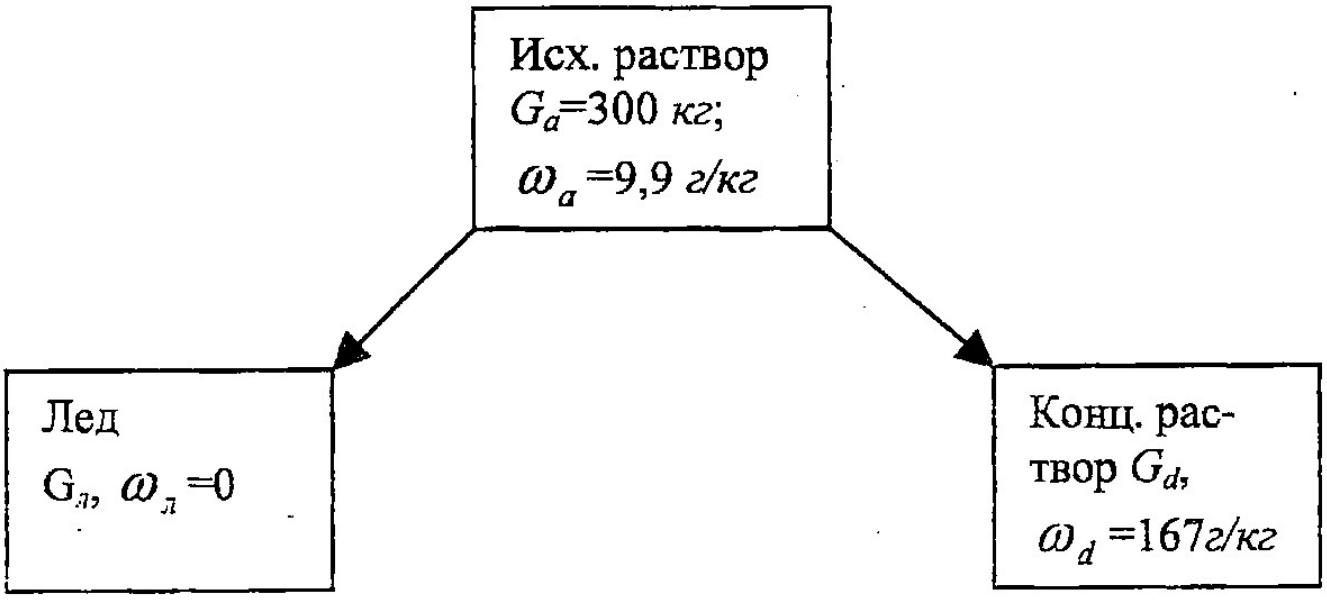


Рис. 9.2 Схема материальных потоков при вымораживании

Общий материальный баланс

$$G_a = G_л + G_d .$$

Материальный баланс по $MgCl_2$

$$G_a\omega_a = G_л\omega_л + G_d\omega_d .$$

Тогда

$$G_d = \frac{G_a\omega_a}{\omega_d} = \frac{300 \cdot 9{,}9}{167} = 17{,}8 \ \ кг;$$

$$G_л = G_a - G_d = 300 - 17{,}8 = 282{,}2 \ \ кг .$$

Таким образом, методом вымораживания растворителя масса сточных вод снизилась с 300 *кг* до 17 *кг*, а концентрация их повысилась в 167/9,9 ≈ 17 раз.

9.2. Концентрирование исходного раствора методом обратного осмоса

Характеристика мембранных процессов, механизм селективности мембран, достоинства и недостатки метода даны в [6].

Рассмотренный тепло-массообменный процесс концентрирования разбавленного раствора требует затраты большого количества энергии, более экономичными являются мембранные процессы [6] (см. разд. 5).

Осмотическое давление разбавленного раствора $MgCl_2$ можно вычислить по формуле (9.6), при этом концентрация (C) должна быть отнесена к 1 $м^3$ раствора. Принимая плотность раствора равной плотности воды, получаем

$$C_a = \frac{m_a \cdot 10^3}{M} = 105 \ \ моль/м^3;$$

тогда при температуре T=293K

$$\pi = 3 \cdot 105 \cdot 8{,}314 \cdot 293 = 767340 \ \ Па = 7{,}6 \ \ ат.$$

Осмотическое давление концентрированного раствора ($m_d = 200$ $г/кг$ H_2O) нельзя рассчитать по уравнению (9.6), так как введенные упрощения при его выводе корректны только для бесконечно разбавленного раствора. Для раствора любой концентрации [3] в приближении идеального раствора

$$\pi = -i\frac{RT}{V_1^0}\ln(1 - x_2), \qquad (9.6)$$

где $V^0_1 = 18 \cdot 10^{-6}$ $м^3/моль$ - мольный объем воды; x_2 - мольная доля $MgCl_2$ в растворе

$$x_2 = \frac{200/95}{1000/18 + 200/95} = 0{,}0365;$$

тогда

$$\pi = -3 \cdot \frac{8{,}314 \cdot 293}{18 \cdot 10^{-6}} \cdot ln(1 - 0{,}0365) = 15{,}12 \cdot 10^6 \, Па = 150 \ \ ат$$

Схему материальных потоков при обратноосмотическом разделении раствора можно представить в виде, приведенном ниже.

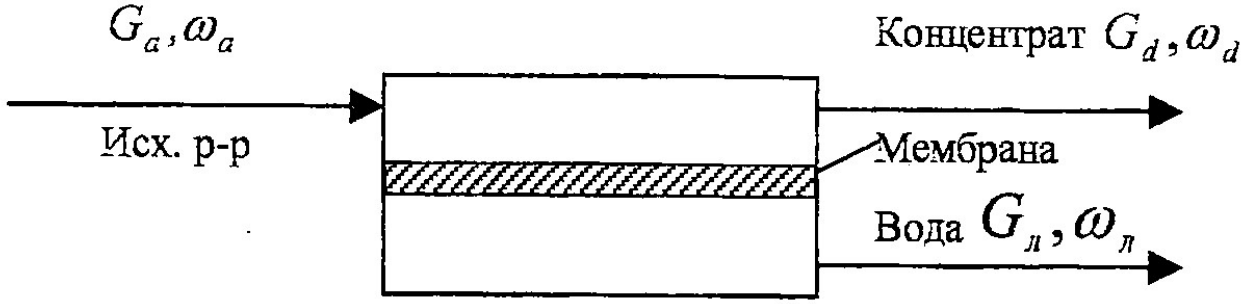


Рис. 9.3 Схема материальных потоков при обратноосмотическом разделении

Расчет материального баланса не отличается от рассмотренного в разд. 9.1.

9.3. Концентрирование раствора $MgCl_2$ методом испарения растворителя (выпаривание)

Дальнейшее увеличение концентрации раствора может быть достигнуто выпариванием растворителя. Характеристика процессов выпаривания, их достоинства, недостатки приведены в работе [8].

Полученный после вымораживания или мембранного разделения раствор в количестве $G_d = 17.8$ *кг* с концентрацией $m_d = 200$ *г/кг* направим на выпаривание. Для этого по линии ***de*** (см. рис. 9.1) нагреваем раствор до температуры кипения t_e. Приближенно эту температуру можно вычислить по эбулиоскопической формуле (9.4).

Эбулиоскопическая константа [3], [4] равна

$$E = \frac{RT_0^2 M_1}{1000\Delta H^0_{исп}} = \frac{8{,}314 \cdot 373^2 \cdot 18}{1000 \cdot 40630} = 0{,}512;$$

здесь $\Delta H^0_{исп} = 40630$ *Дж/моль* - энтальпия испарения воды при температуре кипения T_0=373*K*.

$$\Delta t_э = 3 \cdot 2{,}105 \cdot 0{,}512 = 3{,}2°C;$$

$$t_k = 100 + 3{,}2 = 103{,}2°C.$$

Эта температура несколько ниже экспериментальной величины, $t_в = 105°C$, приведенной на рис. 9.2

При выпаривании концентрация раствора и температура кипения возрастают по линии ***ef***. В точке ***f*** температура кипения составляет 132°*C*, и концентрация раствора достигает заданной величины m_f=*700 г/кг* растворителя.

Составляем схему материальных потоков и рассчитываем количества концентрированного раствора G_f и пара:

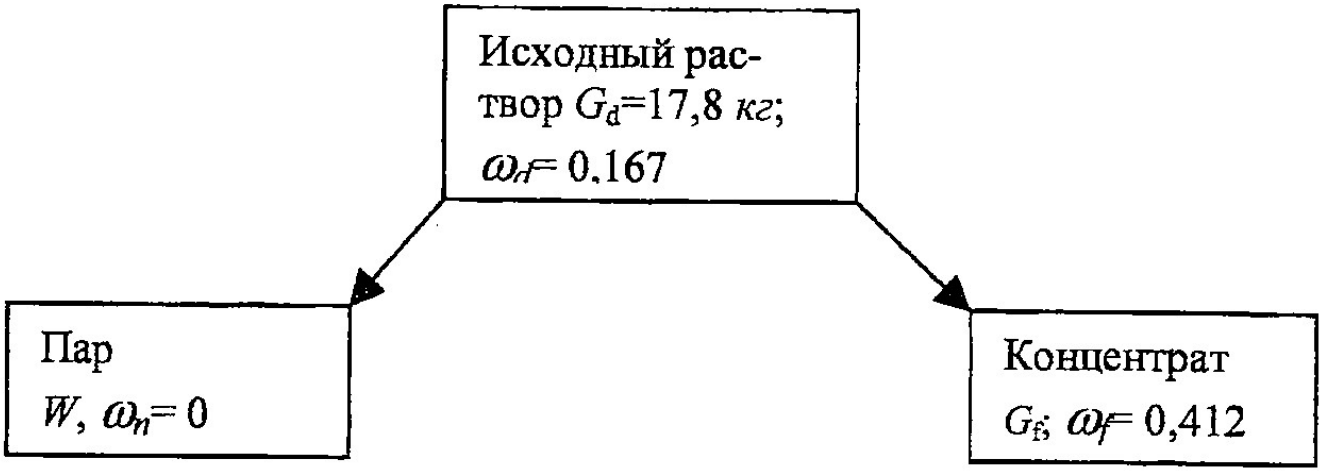


Рис. 9.4 Схема материального баланса при выпаривании

Примечание: Потоки выражены в килограммах, а концентрации - в массовых долях.

$$G_d = W + G_f;$$

$$G_d \cdot \omega_d = W \cdot \omega_n + G_f \cdot \omega_f;$$

$$G_f = \frac{G_d \cdot \omega_d}{\omega_f} = \frac{17{,}8 \cdot 0{,}167}{0{,}412} = 7{,}22 \ кг;$$

$$W = G_d - G_f = 17{,}8 - 7{,}22 = 10{,}58 \ кг.$$

9.4. Кристаллизация $MgCl_2$ из концентрированного раствора

Полученный после выпаривания концентрированный раствор $MgCl_2$ в количестве $G_f = 7{,}22$ *кг* с концентрацией ω_f= 0,412 (m_f= 700 *г/кг* H_2O) при охлаждении до температуры $t_h = 93°C$ (см. рис. 9.1) становится насыщенным. Дальнейшее его охлаждение по линии ***hg*** сопровождается кристаллизацией $MgCl_2$, а концентрация раствора соответственно понижается по линии ликвидуса ***hlE***. Если кристаллизацию проводить при температуре $t_g = -10°C$ то конечную концентрацию маточного насыщенного раствора найдем на пересечении изотермы (-10°*C*) и линии ликвидуса: m_l= 510 *г/кг* $\left(\omega_l = \frac{510}{1000+510} = 0{,}338\right)$ H_2O.

Составим схему материальных потоков и вычислим количества выделенных кристаллов $MgCl_2$ и маточного раствора

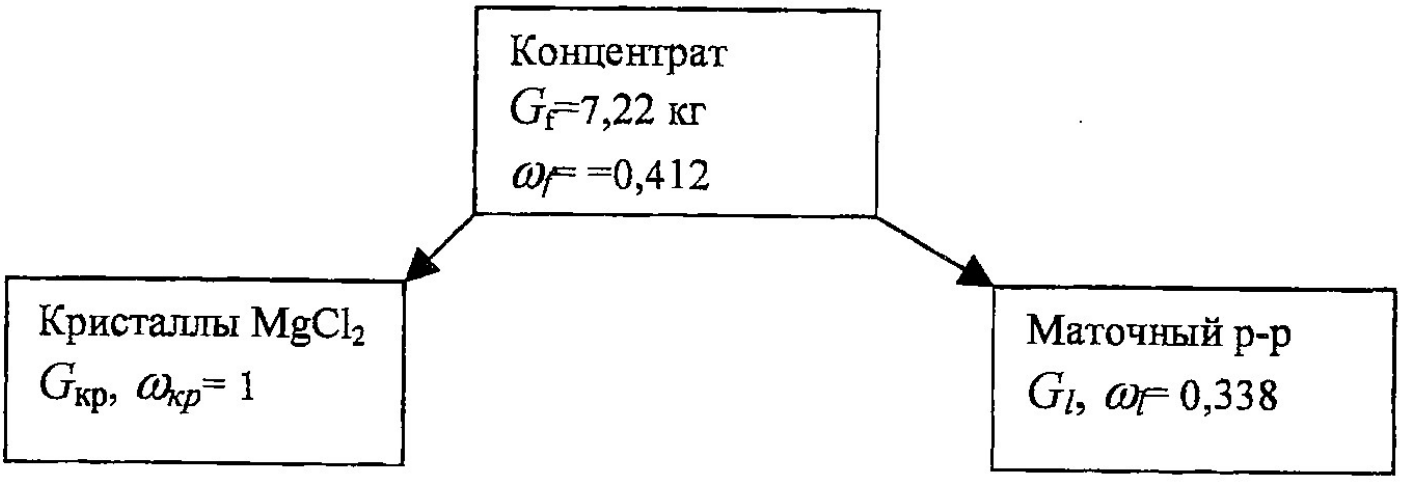


Рис. 9.5 Схема материальных потоков при кристаллизации

$$G_f = G_{кр} + G_l;$$

$$G_f \cdot \omega_f = G_{кр} \cdot \omega_{кр} + G_l \cdot \omega_l;$$

$$G_{кр} = G_f \frac{\omega_f - \omega_l}{\omega_{кр} - \omega_l} = 7{,}22 \cdot \frac{0{,}412 - 0{,}338}{1 - 0{,}338} = 0{,}807 \ \ кг;$$

$$G_l = G_f - G_{кр} = 7{,}22 - 0{,}807 = 6{,}413 \ \ кг.$$

Маточный раствор можно добавить к раствору, полученному после вымораживания и направить на выпаривание. Тогда на выпаривание будет направлено G *кг* раствора с концентрацией ω.

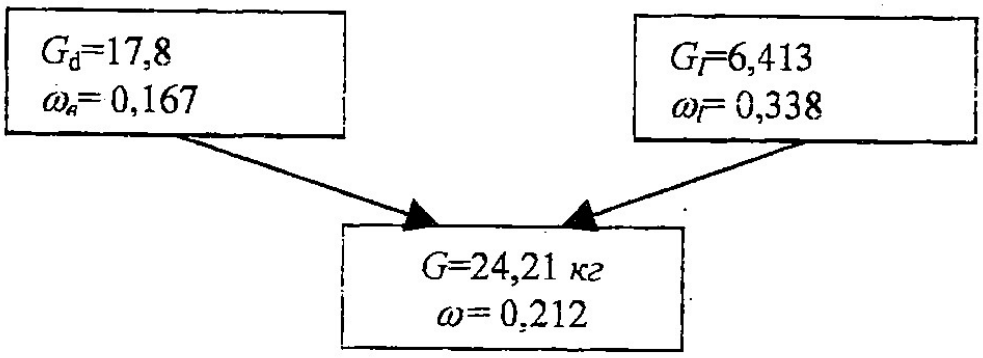


Рис. 9.6 Схема материальных потоков при объединении процессов вымораживания и выпаривания

$$G = G_d + G_l = 17{,}8 \div 6{,}413 = 24{,}21 \ \ кг$$

$$G \cdot \omega = G_d \cdot \omega_d + G_l \cdot \omega_l;$$

$$\omega = \frac{G_d\omega_d + G_l\omega_l}{G} = \frac{17{,}8 \cdot 0{,}167 + 6{,}413 \cdot 0{,}338}{24{,}21} = 0{,}212.$$

Таким образом, в результате проведенных операций из исходного раствора $G_а$ =300 *кг* (ω_a= 0,099) получен чистый растворитель в виде льда $G_л$ =300 *кг* и пара W =10,580 *кг* и кристаллы $MgCl_2$ $G_{кр}$ =17,8 *кг*.

В последнем процессе при кристаллизации $MgCl_2$ необходимо отводить теплоту кристаллизации. Мольную теплоту кристаллизации [3] можно определить по приближенному уравнению

$$\Delta H_{кр} = \frac{R \ln x_в / x_а}{1/T_в - 1/T_а}; \qquad (9.10)$$

где $x_а$, $x_в$- концентрации (мольные доли) насыщенного раствора при температурах $T_а$ и $T_в$. Для $MgCl_2$ в приложении 9 находим $m_а$ = 600 *г/кг*, $t_а$ =55°*C*; $m_в$ = 700 *г/кг*, $t_в$ =92°*C*.

Переводим концентрации раствора m_i в мольные доли:

$$x_а = \frac{m_а / M}{m_а / M + 1000/18} = \frac{600/95}{600/95 + 55{,}5} = 0{,}102;$$

$$x_в = \frac{700/95}{700/95 \div 55{,}5} = 0{,}117,$$

и подставляем их в уравнение (9.10)

$$\Delta H_{кр} = \frac{8{,}314 ln 0{,}117/0{,}102}{1/(273+92) - 1/(273 \div 55)} = -3690 \ Дж/моль.$$

Особенности процессов кристаллизации, их достоинства и недостатки приведены в [8], [11].

ЧАСТЬ 2. ПРИМЕРНЫЕ ТЕМЫ РАСЧЕТНЫХ РАБОТ

2.1. Очистка вентиляционных газов от веществеа А методом каталитического окисления

1. Идентифицировать по молекулярной массе вредную примесь (см. приложение 1), если навеску вещества с массой $m = 0{,}5$ *г* при температуре $t\,°C$ испарили в объем 1 *л* при давлении P (табл. 1). Результаты подтвердить расчетом молекулярной рефракции R и сравнением с опытной величиной, приведенной в таблице.

2. В вентиляционных газах парциальное давление вещества А равно $P_{раб}$ (табл. 1). Дать токсикологическую характеристику вещества А, согласно данным, приведенным в приложение 1 и справочнике [1] и сделать вывод о необходимости очистки вентиляционных газов.

Таблица 1

Параметры примеси в вентиляционных газах

Номер варианта	t, °C	P, кПа	$P_{раб}$, Па (T=298K)	R
1	27	39,0	180	9,04
2	37	28,0	223	8,35
3	47	22,6	99	15,05
4	57	15,6	2,5	22,21
5	67	19,4	25	20,0
6	77	24,2	124	12,97
7	87	35,2	372	12,96
8	107	26,8	74	15,05
9	97	24,8	3,7	14,49
10	87	18,7	57	17,83
11	77	26,0	150	15,6
12	60	14,9	496	29,8
13	50	18,4	20	20,0
14	40	22,4	1240	16,06
15	50	18,1	21	17,59
16	60	12,9	273	34,9
17	70	20,4	320	20,22
18	80	20,1	22	20,0
19	90	18,0	62	23,10
20	100	21,0	37	22,20 (d=0,81 *г/см*^{3})

Продолжение табл. 1

Номер варианта	t, °C	P, кПа	$P_{раб}$, Па (T=298K)	R
21	90	25,2	190	17,58 (d=0,78 $г/см^3$)
22	80	16,7	125	21,61
23	100	15,2	570	26,8
24	100	17,6	4,2	22,21
25	90	20,7	19,8	20,0
26	80	45,9	1490	8,34
27	70	16,2	220	22,33
28	60	18,7	52	22,20 (d=0,80 $г/см^3$)
29	30	39,4	235	9,04
30	50	22,4	100	17,58 (d=0,80 $г/см^3$)

3. Очистку вентгазов произвести методом каталитического окисления вещества А при температуре $t_{ок}$ (табл. 2). Описать термические методы обезвреживания газовых выбросов, природу катализаторов для процессов окисления, что может происходить с азотом воздуха в этих процессах.

4. Рассчитать константу равновесия k. Исходные данные и промежуточные результаты свести в табл. 3.1.

Таблица 2

Температура каталитического окисления вещества А

Номер варианта	Вещество А	Название вещества	$t_{ок}$, °C
1	N_2H_4	Гидразин	300
2	CH_2O_2	Муравьиная кислота	350
3	C_2H_5NO	N-метилформамид	400
4	$C_4H_8O_2$	Масляная кислота (МК)	350
5	C_3H_7NO	Диметилформамид	375
6	$C_2H_4O_2$	Уксусная кислота	400
7	C_2H_6O	Этиловый спирт	350
8	C_2H_5NO	N-метилформамид	500
9	$C_2H_6O_2$	Этиленгликоль	500
10	C_2H_5Ocl	Этиленхлоргидрин	500
11	C_3H_4O	Акролеин	400
12	C_6H_7N	Пиколин	400
13	C_3H_7NO	Диметилформамид	425
14	C_3H_6O	Ацетон	350
15	$C_3H_6O_2$	Пропионовая кислота	500

Продолжение табл. 2

Номер варианта	Вещество А	Название вещества	$t_{ок}$, °С
17	C_4H_6O	Метилвинилкетон	500
18	C_3H_7NO	Диметилформамид	450
19	C_5H_8O	Циклопентанон	400
20	$C_4H_{10}O$	Бутиловый спирт (БС)	356
21	C_3H_8O	Изопропиловый спирт (ИПС)	500
22	$C_4H_8O_2$	Диоксан (ДО)	490
23	$C_5H_{10}O_2$	3-гидрокси-3метил-2-бутанон	480
24	$C_4H_8O_2$	Масляная кислота (МК)	500
25	C_3H_7NO	Диметилформамид	490
26	CH_4O	Метиловый спирт	450
27	$C_4H_8O_2$	Ацетилметилкарбинол (АМК)	400
28	$C_4H_{10}O$	Изобутиловый спирт (ИБС)	420
29	N_2H_4	Гидразин	350
30	C_3H_8O	Пропиловый спирт (ПС)	370

5. Вычислить равновесную концентрацию примеси при окислении ее в воздухе.

6. Рассчитать кинетику каталитического окисления вещества А по экспериментальным данным, приведенным в табл. 3 и 4.

Таблица 3

Изменение концентрации вещества А *ммоль/м*^{3} при окислении в избытке кислорода

Номер варианта	Концентрация C (*ммоль/м*^{3}) при времени реакции τ, *с*							
	0	**1**	**5**	**10**	**15**	**20**	**40**	**60**
1	10	2,52	0,0867	0,00793	0,00158	0,00047	$2{,}1\cdot10^{-5}$	$3{,}1\cdot10^{-6}$
2	15	2,07	0,0676	0,00949	0,00278	0,00114	0,00012	$3{,}3\cdot10^{-5}$
3	20	1,45	0,059	0,0118	0,00448	0,00223	0,00041	0,00015
4	25	1	0,0567	0,0149	0,00672	0,00381	0,00096	0,00043
5	30	0,728	0,0578	0,0186	0,00951	0,00591	0,00187	0,00095
6	35	0,569	0,061	0,0229	0,0128	0,00853	0,00317	0,00178
7	40	1,38	0,198	0,084	0,0508	0,0355	0,0149	0,00902
8	45	1,937	0,222	0,0839	0,0473	0,0314	0,0117	0,00658
9	50	3,02	0,2696	0,0881	0,04538	0,02827	0,00899	0,00459
10	40	4,77	0,364	0,1003	0,0461	0,0264	0,00676	0,00303
11	30	7,1	0,565	0,131	0,0523	0,0268	0,00511	0,0019
12	20	8,454	0,977	0,206	0,0714	0,0321	0,00409	0,00116

Продолжение табл. 3

Номер варианта	Концентрация C (*ммоль/м*^{3}) при времени реакции τ, *с*							
	0	**1**	**5**	**10**	**15**	**20**	**40**	**60**
13	15	1,66	0,579	0,366	0,279	0,231	0,146	0,111
14	10	1,94	0,738	0,481	0,374	0,313	0,203	0,158
15	20	15,8	7,03	3,18	1,67	0,977	0,206	0,0714
16	30	2,15	0,139	0,0372	0,0169	0,00964	0,00245	0,0011
17	40	0,57	0,0611	0,0229	0,0129	0,00853	0,00318	0,00178
18	50	0,43	0,0104	0,00192	0,00071	0,00035	$6{,}2\cdot10^{-5}$	$2{,}3\cdot10^{-5}$
19	60	0,263	0,00217	0,00023	$6{,}2\cdot10^{-5}$	$2{,}4\cdot10^{-5}$	$2{,}4\cdot10^{-6}$	$6{,}4\cdot10^{-7}$
20	70	0,146	0,00628	0,00158	0,00071	0,0004	$1\cdot10^{-4}$	$4{,}4\cdot10^{-5}$
21	35	3,659	0,902	0,484	0,336	0,259	0,138	0,095653
22	48	1,680	0,054	$1{,}04\cdot10^{-2}$	$3{,}88\cdot10^{-3}$	$1{,}92\cdot10^{-3}$	$3{,}47\cdot10^{-4}$	$1{,}27\cdot10^{-4}$
23	66	0,541	0,074	$3{,}12\cdot10^{-2}$	$1{,}88\cdot10^{-2}$	$1{,}31\cdot10^{-2}$	$5{,}52\cdot10^{-3}$	$3{,}33\cdot10^{-3}$
24	90	1,131	0,359	0,219	0,164	0,133	0,0812	0,0608
25	42	13,105	0,342	$1{,}35\cdot10^{-3}$	$1{,}18\cdot10^{-3}$	$1{,}66\cdot10^{-4}$	$7{,}67\cdot10^{-7}$	$2{,}37\cdot10^{-8}$
26	19	0,375	0,137	$8{,}90\cdot10^{-3}$	$6{,}90\cdot10^{-3}$	$5{,}77\cdot10^{-3}$	$3{,}74\cdot10^{-3}$	$2{,}90\cdot10^{-3}$
27	24	0,435	0,034	$1{,}08\cdot10^{-3}$	$5{,}52\cdot10^{-3}$	$3{,}42\cdot10^{-3}$	$1{,}08\cdot10^{-3}$	$5{,}52\cdot10^{-3}$
28	58	0,210	0,035	$1{,}64\cdot10^{-3}$	$1{,}04\cdot10^{-3}$	$7{,}57\cdot10^{-3}$	$3{,}51\cdot10^{-3}$	$2{,}23\cdot10^{-3}$
29	36	1,500	0,333	0,173	0,117	0,089	0,046	0,031
30	11	11,02	10,70	10,33	9,98	9,64	8,47	7,51

Таблица 4

Изменение константы скорости реакции при увеличении температуры

Номер варианта	t_1, °C	t_2, °C	K_2/K_1	Номер варианта	t_1, °C	t_2, °C	K_2/K_1
1	300	340	8,0	16	470	517	7,2
2	325	350	5,2	17	460	509	8,0
3	350	390	9,5	18	450	498	9,1
4	375	413	6,3	19	440	492	9,9
5	400	435	5	20	430	479	6,7
6	425	468	13	21	420	472	7,3
7	450	503	20	22	410	449	3,0
8	475	525	7,5	23	400	435	6,1

Продолжение табл. 4

Номер варианта	t_1, °C	t_2, °C	K_2/K_1	Номер варианта	t_1, °C	t_2, °C	K_2/K_1
9	500	560	5,5	24	390	490	110
10	525	583	6	25	405	500	90
11	520	573	2,7	26	415	513	101
12	510	5562	4,2	27	400	490	7.2
13	500	548	3,9	28	360	420	29
14	490	530	2,1	29	410	480	5.3
15	480	527	6,6	30	380	430	51

2.2 Адсорбционная очистка вентиляционных газов от вещества А и выделение его в чистом виде методом ректификации

(варианты 3-9, 11,13-15, 18, 24, 26, 27)

1. См. п. 1 из разд. 1.

2. См. п. 2 из разд. 1.

3. Вентиляционные газы очищаются от вещества А методом адсорбции при температуре 25°С с использованием активного угля, марка которого указана в табл. 5, там же приведена максимальная t_2 и минимальная t_1 температуры работы адсорбера.

3.1. Дать характеристику адсорбционного метода очистки газов.

3.2. Рассчитать процесс адсорбции.

Таблица 5

Условия адсорбционного равновесия

Номер варианта	1	2	3	4	5	6	7	8
Марка активного угля	АРТ	АГ-2Б	АР-А	АР-Б	АР-В	СКТ	СКТ-3	АРТ
t_1, ^{0}C	0	-15	-10	-20	-10	-15	-10	-20
t_2, ^{0}C	30	31	32	33	34	35	36	37

Продолжение табл. 5

Номер варианта	9	10	11	12	13	14	15	16
Марка активного угля	АРТ	СКТ-3	СКТ-3	СКТ	СКТ	АР-В	АР-В	АР-Б
t_1, ^{0}C	-5	-10	-15	-17	-16	-10	-9	0
t_2, ^{0}C	30	31	34	36	38	40	42	44

Продолжение табл. 5

Номер варианта	17	18	19	20	21	22	23	24
Марка активного угля	АР-Б	АРТ	АРТ	АР-В	АР-В	АГ-2А	АГ-2Б	АР-В
t_1, ^{0}C	-15	-13	-10	-14	-15	-13	-12	-10
t_2, ^{0}C	36	35	34	33	32	31	30	31

Окончание табл. 5

Номер варианта	25	26	27	28	29	30		
Марка активного угля	АР-В	СКТ	СКТ	СКТ-3	АРТ	АРТ		
t_1, ^{0}C	-14	-5	-7	-10	2	-15		
t_2, ^{0}C	32	33	34	35	36	40		

4. Десорбция вещества А водяным паром позволила получить раствор с концентрацией x_H в количестве $G_н$ (табл. 6). Методом ректификации при давлении P получены дистиллят и кубовый остаток с концентрациями $x_Д$ и $x_К$ соответственно.

4.1. Дать характеристику метода ректификации.

4.2. Рассчитать процесс ректификации.

Таблица 6

Параметры процесса ректификации

Номер варианта	Вещество А	$x_Н$	$G_Н$, *кг*	$x_д$	$x_к$	P, *Торр*
1	N_2H_4	0,09	200	0,01	0,50	760
2	CH_2O_2	0,11	1500	0,01	0,45	760
3	C_2H_5NO	0,1	100	0,01	0,95	500

Продолжение табл. 6

Номер варианта	Вещество А	$x_н$	$G_н$, *кг*	$x_д$	$x_к$	P, *Торр*
4	Масляная кислота $C_4H_8O_2$	0,11	150	0,07	0,98	760
5	C_3H_7NO	0,15	1000	0,005	0,99	760
6	$C_2H_4O_2$	0,10	1000	0,005	0,95	760
7	C_2H_6O	0,09	900	0,90	0,01	760
8	C_2H_5NO	0,02	200	0,005	0,93	200
9	$C_2H_6O_2$	0,20	400	0,01	0,95	760
10	C_2H_5OCl	0.28	300	0.2	0.97	760
11	C_3H_4O	0,11	300	0,95	0,01	200
12	C_6H_7N	0.25	600	0.15	0.98	760
13	C_3H_7NO	0,09	800	0,01	0,98	600
14	C_3H_6O	0,15	1000	0,955	0,01	760
15	$C_3H_6O_2$	0,25	300	0,05	0,99	760
16	C_7H_9N	0,20	1000	00,15	0,99	760
17	C_4H_6O	0,10	800	0,57	0,02	743
18	C_3H_7NO	0,09	500	0,005	0,93	200
19	C_5H_8O	0,30	2000	0,2	0,95	760
20	Бутиловый спирт $C_4H_{10}O$	0,40	800	0,30	0,98	760
21	Изопропиловый спирт C_3H_8O	0,10	1000	0,65	0,01	760
22	Диоксан $C_4H_8O_2$	0,55	300	0,50	0,99	760
23	$C_5H_{10}O_2$	0,30	400	0,15	0,97	770
24	Масляная кислота $C_4H_8O_2$	0,09	150	0,08	0,93	200
25	C_3H_7NO	0,10	600	0,003	0,87	400
26	CH_4O	0,11	1200	0,99	0,015	760
27	$C_4H_8O_2$ АМК	0,25	900	0,05	0,93	750
28	Изобутиловый спирт $C_4H_{10}O$	0,45	500	0,39	0,98	760
29	N_2H_4	0,10	450	0,005	0,50	760
30	Пропиловый спирт C_3H_8O	0,12	600	0,4	0,005	760

5. Низкоконцентрированный раствор разбавляется другими сточными водами в 10 раз и направляется на биологическую очистку.

5.1. Дать характеристику биохимической очистке сточных вод.

5.2. Рассчитать кинетику процесса по данным, приведенным в таблице 7 (принять порядок реакции n=1).

5.3. Дать прогноз изменения времени процесса при колебаниях температуры $\pm 5^0$C и увеличении концентрации сточных вод в 10 раз.

Таблица 7

Константа скорости разложения органических соединений при биологической очистке и изменение ее при увеличении температуры

Номер варианта	1	2	3	4	5	6	7	8
$K_1, ч^{-1}$	0,51	0,04	0,32	0,05	0,31	0,13	0,22	0,35
K_2/K_1	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	3,0	2,5
t_1, ^{0}C	15	16	17	18	19	20	21	22
t_2, ^{0}C	25	26	27	28	29	30	30	30

Продолжение табл. 7

Номер варианта	9	10	11	12	13	14	15	16
$K_1, ч^{-1}$	1,43	1,25	0,82	0,53	0,25	0,17	0,11	0,53
K_2/K_1	2,4	2,3	2,2	2,0	3,0	3,1	3,2	3,3
t_1, ^{0}C	23	24	25	24	23	22	21	20
t_2, ^{0}C	30	30	30	30	30	30	30	30

Продолжение табл. 7

Номер варианта	17	18	19	20	21	22	23	24
$K_1, ч^{-1}$	0,76	0,23	0,51	0,72	0,63	0,12	0,38	0,08
K_2/K_1	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,0	2,9	2,8
t_1, ^{0}C	19	18	17	16	15	14	13	14
t_2, ^{0}C	29	28	27	26	25	25	26	24

Окончание табл. 7

Номер варианта	25	26	27	28	29	30		
$K_1, ч^{-1}$	0,29	0,59	0,47	0,69	0,58	0,43		
K_2/K_1	2,7	2,6	2,5	2,4	2,5	3,0		
t_1, ^{0}C	15	16	17	18	19	20		
t_2, ^{0}C	25	26	27	28	29	30		

2.3 Абсорбционная очистка вентиляционных газов от вещества А и выделение его в чистом виде методом ректификации

(варианты 5, 9, 14, 15, 26)

1. См. п. 1 из разд. 2.1.

2. См. п. 2 из разд. 2.1.

3. Очистку вентгазов от вещества А осуществляют методом абсорбции водой при температуре 298 *К* и парциальном давлении паров вещества А *Рраб.* (см. табл. 1)

3.1. Дать характеристику процессов абсорбции.

3.2. Для расчета константы Генри измерили концентрации раствора ***а*** и ***b*** при парциальных давлениях вещества А P_a и $P_б$ соответственно (табл. 8). Рассчитать равновесную концентрацию абсорбата $x_{раб}$ при использовании чистой и артезианской воды при содержании солей в ней 300 *мг/л*, константа Сеченова k приведена в табл. 8.

Таблица 8

Равновесные концентрации вредного вещества в газовой фазе и растворе при температуре 298 *К*

Номер варианта	Вещество А	x_A		P, Торр		$k10^4$ л/мг
		a	*b*	P_a	P_b	
1	N_2H_4	0,013	0,026	2,0	4,0	3
2	CH_2O_2	0,011	0,045	2,1	8,4	4
3	C_2H_5NO	0,025	0,075	1,52	4,51	5
4	Масляная кислота $C_4H_8O_2$	0,015	0,038	0,02	0,05	6
5	C_3H_7NO	0,025	0,101	0,15	0,60	7
6	$C_2H_4O_2$	0,01	0,05	1,10	5,51	8
7	C_2H_6O	0,01	0,04	2,7	10,8	7
8	C_2H_5NO	0,02	0,08	1,16	4,65	6
9	$C_2H_6O_2$	0,0262	0,1310	0,021	0,105	5
10	C_2H_5OCl	0,0815	0,3263	0,80	3,21	4
11	C_3H_4O	0,0094	0,0471	3,3	16,5	3
12	C_6H_7N	0,035	0,106	5,10	15,35	4
13	C_3H_7NO	0,025	0,1	0,51	2,05	5
14	C_3H_6O	0,012	0,083	3,25	22,75	6

Продолжение табл. 8

Номер варианта	Вещество А	x_A		P, Торр		$k10^4$ л/мг
		а	б	$P_а$	$P_б$	
15	$C_3H_6O_2$	0,130	0,391	0,65	1,92	7
16	C_7H_9N	0,025	0,102	2,75	11,0	8
17	C_4H_6O	0,020	0,081	6	24	9
18	C_3H_7NO	0,064	0,321	1,2	6	8
19	C_5H_8O	0,042	0,253	1,05	6,31	7
20	Бутиловый спирт $C_4H_{10}O$	0,057	0,227	0,51	37	6
21	Изопропиловый спирт C_3H_8O	0,032	0,129	1,31	5,24	5
22	Диоксан $C_4H_8O_2$	0,019	0,075	0,75	3,02	4
23	$C_5H_{10}O_2$	0,023	0,096	5,31	21,24	3
24	Масляная кислота $C_4H_8O_2$	0,0089	0,0449	0,03	0,15	4
25	C_3H_7NO	0,033	0,126	0,6	2,4	5
26	CH_4O	0,013	0,039	15	45	6
27	Ацетилметилкарбинол $C_4H_8O_2$	0,018	0,071	1,75	7,03	7
28	Изобутиловый спирт $C_4H_{10}O$	0,022	0,161	0,32	1,68	8
29	N_2H_4	0,045	0,212	1,32	6,51	5
30	Пропиловый спирт C_3H_8O	0,038	0,097	0,77	1,92	4

4. Этот раствор с концентрацией $x_{раб}$ направили на ректификацию в количестве $G_н$ для получения дистиллята и кубового остатка с концентрациями $x_д$ и $x_к$ соответственно (см. табл. 6.).

4.1. Дать характеристику процесса ректификации.

4.2. Рассчитать процесс ректификации.

5. Низкоконцентрированный раствор разбавляется другими сточными водами в 10 раз и направляется на биологическую очистку.

5.1. Принципы очистки сточных вод.

5.2. Рассчитать кинетику процесса по данным, приведенным в табл. 7 (принять порядок реакции n=1).

5.3. Дать прогноз изменения времени процесса при колебаниях температуры ±5°С и увеличении концентрации сточных вод в 10 раз.

2.4 Абсорбционная очистка вентиляционных газов от вещества А с концентрированием и разделением раствора

(варианты 1, 2, 3, 4, 6-8, 11, 13, 18, 24-26, 29)

1. См. п. 1, 2, 3 в разд. 2.3.

2. Полученный после абсорбции раствор с концентрацией $x_{раб}$ для повышения концентрации до $x_н$ (см. табл. 6) направили на разделение методом обратного осмоса.

2.1. Дать характеристику мембранных процессов.

2.2. Рассчитать осмотическое давление разбавленного и концентрированного раствора, какое количество раствора надо подать на разделение, чтобы получить раствор с концентрацией $x_н$ в количестве $G_н$ (см. табл. 6), какое количество чистой воды при этом будет получено.

3. Концентрат после мембранного разделения направили на окончательное разделение методом ректификации для получения дистиллята и кубового остатка с концентрациями $x_д$ и $x_к$ соответственно (см. табл. 6).

3.1. Дать характеристику процессов перегонки.

3.2. Рассчитать процесс ректификации.

2.5 Разделение растворов электролитов

1. Выделить из разбавленного раствора кристаллы вещества А, если количество раствора G_a, начальная концентрация равна m_a ($г/1000\ г\ H_2O$), температура вымораживания растворителя t_a, концентрация раствора, подаваемого на кристаллизацию при температуре $t_{кр}$, равна $m_в$ (табл. 9).

1.1. Дать характеристики процессов вымораживания, выпаривания растворителей и кристаллизации растворенного вещества.

1.2. Изобразить на диаграмме состояния процессы, перечисленные в п. 1.1.

Таблица 9

Характеристики растворов веществ, подаваемых на кристаллизацию вымораживанием и выпариванием

Номер варианта	Вещество	t, °С	m_a	G_a, кг	$m_в$	$t_{кр}$, °С
1	$CaCl_2$	-40	50	100	1400	10
2	$Ca(NO_3)_2$	-15	60	200	1500	10

Продолжение табл. 9

Номер варианта	Вещество	t, °C	m_a	G_a, кг	$m_в$	$t_{кр}$, °C
3	KCl	-9	20	300	500	15
4	CdI_2	-3	10	400	1200	10
5	KBr	-7	70	500	900	5
6	LiBr	-25	80	600	2400	-5
7	$CuCl_2$	-25	75	300	1000	-10
8	NH_4NO_3	-10	50	400	8000	10
9	NH_4Cl	-10	30	500	700	5
10	$(NH_4)_2SO_4$	-12	100	200	800	-5
11	$(NH_4)Br$	-13	50	100	1400	5
12	$(NH_4)I$	-18	100	200	2400	0
13	CH_3COONa	-12	50	300	1500	20
14	$AgNO_3$	-3	5	400	7000	10
15	$BaCl_2$	-5	20	500	550	5
16	NaCl	-15	100	600	350	-10
17	NaBr	-20	100	610	1150	-10
18	$NaClO_4$	-20	100	620	3200	-10
19	KOH	-50	30	630	1400	-30
20	$NaNO_3$	-10	100	650	1600	0
21	LiCl	-40	50	110	1200	-15
22	RI	-15	100	120	2000	0
23	$Na_2Cr_2O_7$	-30	100	130	4000	0
24	NaH_2PO_4	-5	50	140	2400	5
25	$Na_2S_2O_3$	-6	100	200	2200	0
26	$ZnCl_2$	-40	150	300	6000	0
27	$NiCl_2$	-30	50	400	850	-10
28	$Ni(NO_3)_2$	-20	100	500	2000	0
29	RbI	-8	75	450	2500	0
30	K_2CO_3	-25	200	400	1400	-5
31	$MgCl_2$	-20	10	300	700	-10

2. Как изменится процесс разделения, если произвести начальное концентрирование раствора методом обратного осмоса при давлении $\pi = 100$ *ат*.

2.1. Дать характеристику мембранных процессов.

2.2. Рассчитать процесс обратноосмотического концентрирования раствора.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Некоторые свойства органических соединений

Название	Формула	М	ПДК (воздух),		ПДК (вода), *мг/л*
			мг/м^3	*мкмоль/м*^{3}	
Гидразин	N_2H_4	32	0,1	3,12	0,01
Муравьиная кислота	CH_2O_2	46	1,0	22	3,5
Метиловый спирт	CH_4O	32	5,0	156	3,0
Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	60	5,0	83	1,0
Этиловый спирт	C_2H_6O	46	1000	21700	10
Этиленгликоль	$C_2H_6O_2$	62	10 (пар + аэрозоль)	161	1,0
N-метилформамид	C_2H_5NO	59	10	169	10
Этиленхлоргидрин	C_2H_5OCl	80	1,0	12,5	0,1
Акролеин	C_3H_4O	56	0,2	4	(0,01)
Ацетон	C_3H_6O	58	200	3500	2,2
Пропионовая кислота	$C_3H_6O_2$	74	20	270	0,6
Диметилформамид	C_3H_7NO	73	10	137	10,0
Пропиловый спирт (d=0,804 г/см^3)	C_3H_8O	60	10	167	0,25
Изопропиловый спирт (d=0,785 г/см^3)	C_3H_8O	60	10	167	0,25
Метилвинилкетон	C_4H_6O	70	0,1	1,43	2
Масляная кислота	$C_4H_8O_2$	88	10	114	0,7
Диоксан	$C_4H_8O_2$	88	10	114	(0,1)

Название	Формула	М	ПДК (воздух),		ПДК (вода), *мг/л*
Ацетилметил-карбинол	$C_4H_8O_2$	88	20	227	(0,7)
Изобутиловый спирт (d=0,802 г/см^3)	$C_4H_{10}O$	74	100	1350	0,15
Бутиловый спирт (d=0,81 г/см^3)	$C_4H_{10}O$	74	10	135	0,1
Циклопента-нон	C_5H_8O	84	15	174	(0,5)
3-гидрокси-3-метил-2-бутанон	$C_5H_{10}O_2$	102	150	1470	(1,0)
Пиколин	C_6H_7N	93	5	54	0,05
Лудитин	C_7H_9N	107	5	47	0,05

Примечание. ПДК приведены по СанПиН №4630-88 «Охрана поверхностных вод от загрязнений». Для вредных веществ в воде водных объектов хозяйственного и культурно-бытового водопользования. В скобках приведены ориентировочные значения.

Приложение 2

Таблица 1П2

Атомные рефракции (*см^3/г - атом*)

Атом	R	Атом	R
Азот:		Бром	8,865
– первичные амины	2,322	Водород	1,100
– вторичные амины	2,502	Йод	13,900
– третичные амины	2,840	Кислород:	
– первичные амины		– гидроксильный	1,525
ароматические	3,213	– карбонильный	2,211
– нитрилы	3,118	– эфирный	1,643
– имиды	3,776	Углерод	2,418
В аммиаке	2,48	Хлор	5,967

Таблица 2П2

Инкременты связей

Связь	R	Связь	R
Двойная	1,733	– пятичленный	– 0,19
Тройная	2,398	– шестичленный	– 0,15
Циклы:		– C_8 … C_{15}	– 0,55
– трехчленный	0,71		
– четырехчленный	0,46		

Примечание. Теория поляризации молекул и применение этого метода к изучению строения молекул и свойств растворов изложено в [13].

Характеристической константой веществ, не зависящей от температуры и агрегатного состояния, является электронная поляризация (рефракция). Молярная рефракция обладает свойством аддитивности:

$$R = \Sigma R_i \cdot \nu_i,$$

где R_i – рефракция i-го атома или связи; ν_i – количество i-х атомов или связей.

Определение рефракции экспериментально, и использование свойства аддитивности позволяет установить строение молекул, вычислить рефракцию растворенного вещества, найти концентрацию раствора.

Приложение 3

Термодинамические свойства веществ

Формула	Название	ΔH°_{f298}, *кДж/моль*	S°_{298}, *Дж/моль·К*	Средняя теплоемкость (*Дж/моль·К*), при *Т*		
				600 *К*	700 *К*	800 *К*
N_2H_4	Гидразин	92,2	240	59	61	63
CH_2O_2	Муравьиная кислота	– 377	252	60,1	63,2	66,0
CH_4O	Метиловый спирт	– 201	240	56,0	59,6	63,04
$C_2H_4O_2$	Уксусная кислота	– 437	282	86,8	92,5	97,6
C_2H_6O	Этиловый спирт	– 235	282	94,0	99,9	105,2

Формула	Название	$\Delta H°_{f298}$, *кДж/моль*	$S°_{298}$, *Дж/моль·К*	Средняя теплоемкость (*Дж/моль·К*), при *Т*		
$C_2H_6O_2$	Этиленгликоль	–398	324	137	146	154
C_2H_5NO	N-метилформамид	–245	270	118	132	140
C_2H_5OCl	Этиленхлоргидрин	–251	305	113	121	130
C_3H_4O	Акролеин	–104	280	126	138	146
C_3H_6O	Ацетон	–216	295	99,8	106,5	112,8
$C_3H_6O_2$	Пропионовая кислота	–490	315	124	134	142
C_3H_7NO	Диметилформамид	–270	240	131	140	148
C_3H_8O	Пропиловый спирт	–260	318	144	159	171
C_3H_8O	Изопропиловый спирт	–275	306	149	164	176
C_4H_6O	Метилвинилкетон	–238 – 238	334	163	179	192
$C_4H_8O_2$	Масляная кислота	–402	300	171	180	189
$C_4H_8O_2$	Диоксан	–316	72	182	202	218
$C_4H_8O_2$	Ацетилметилкарбинол	–470	259	180	200	215
$C_4H_{10}O$	Изобутиловый спирт	–274	324	187	205	220
$C_4H_{10}O$	Бутиловый спирт	–325	356	184	202	218
C_5H_8O	Циклопентанон	–258	372	202	222	238
$C_5H_{10}O_2$	3-гидрокси-3-метил-2-бутанон	–490	360	183	200	213
C_6H_7N	Пиколин	102	324	186	206	222
C_7H_9N	Лудитин	61	300	192	203	214
O_2	Кислород	0	205	31	31	32

Окончание прил. 3

Формула	Название	$\Delta H°_{f298}$, *кДж/моль*	$S°_{298}$, *Дж/моль·К*	Средняя теплоемкость (*Дж/моль·К*), при *Т*		
CO_2	Углекислый газ	–394	214	43	45	46
H_2O (г)	Вода	–242	189	35	36	36
HCl (г)	Хлористый водород	–92	187	29	29	30
HF (г)	Фтористый водород	–269	174	29	29	29
N_2	Азот	0	192	30	30	30

Приложение 4

Давление пара органических соединений

Формула	Название	Давление, *Торр*		Температура, °*С*		$P°_{298}$
		P_1	P_2	t_1	t_2	Торр
N_2H_4	Гидразин	100	760	61,8	113,6	22,8
CH_2O_2	Муравьиная кислота	100	400	43,8	80,3	43,5
CH_4O	Метиловый спирт	100	760	21,2	64,7	155,3
$C_2H_4O_2$	Уксусная кислота	40	400	42,4	98,1	26,0
C_2H_6O	Этиловый спирт	400	760	63,5	78,4	61,3
$C_2H_6O_2$	Этиленгликоль	10	40	92,1	120,0	0,7
C_2H_5NO	N-метилформамид	40	100	135,8	158,0	12,1
C_2H_5OCl	Этиленхлоргидрин	40	400	56,0	110,0	9,0
C_3H_4O	Акролеин	100	400	86,1	122,0	310
C_3H_6O	Апетон	100	400	7,7	39,5	259
$C_3H_6O_2$	Пропионовая кислота	10	40	39,7	65,8	5,0
C_3H_7NO	Диметилформамид	40	100	134,8	156,0	3,7
C_3H_8O	Пропиловый спирт	100	760	52,8	97,8	17,0
C_3H_8O	Изопропиловый спирт	400	760	67,8	82,5	40,0
C_4H_6O	Метилвинилкетон	150	743	37,2	81,3	85,0
$C_4H_8O_2$	Масляная кислота	10	40	61,5	88,0	1,1
$C_4H_8O_2$	Диоксан	100	400	45,1	81,8	39,0

Формула	Название	Давление, *Торр*		Температура, °*C*		$P°_{298}$
		P_1	P_2	t_1	t_2	Торр
$C_4H_8O_2$	Ацетилметилкарбинол	40	100	77,8	98	85,0
$C_4H_{10}O$	Изобутиловый спирт	400	760	91,4	108,0	14,4
$C_4H_{10}O$	Бутиловый спирт	100	400	70,1	100,8	8,7
C_5H_8O	Циклопентанон	100	400	58,0	96,0	24,0
$C_5H_{10}O_2$	3-гидрокси-3-метил-2-бутанон	10	40	81,0	108,2	206
C_6H_7N	Пиколин	40	100	51,2	71,4	137
C_7H_9N	Лудитин	58,3	132	69,9	89,8	105

Приложение 5

Параметры микропористой структуры промышленных марок активных углей

Марка	АГ-2А	АГ-2Б	АР-А	АР-Б	АР-В	СКТ	СКТ-3	АРТ
W_0, *см³/ г*	0,28-0,33	0,31-0,37	0,34-0,40	0,28-0,30	0,20-0,25	0,40-0,48	0,37-0,46	0,45-0,50
E_0, *кДж/ моль*	23,0-19,1	23,4-19,6	18,4-17,5	21,3-20,9	23,0-22,2	0,8-22,1	25,1-22,2	22,1-21,1

Приложение 6

Парахоры ($г^{0,25}$ $см^3$ $сек^{-0,5}$ $моль^{-1}$) атомов, групп атомов и связей

Название	$П_i$	Название	$П_i$
Углерод	9,2	Инкременты связей:	
Водород:		простой	0
при углероде	15,4	двойной	19
при кислороде	10,0	тройной	38
при азоте	12,5	Инкременты циклов:	
Группа CH_2	40,0	3-членного	12,5
Кислород	20,0	4-членного	6,0
Азот	17,5	5-членного	3,0
Хлор	55,0	6-членного	0,8

Пример. Вычислить парахор бензола C_6H_6

Опытная величина 205,7 ($см^3\ г^{0,25}/сек^{0,5} моль$).

6С……...9,2×6=55,2.

6Н……15,4×6=92,4

Двойная связь 19×3=57.

Цикл - 0,8

$П = 205,4$ - расчетная величина.

Приложение 7

Критические свойства органических соединений, свойства при температуре кипения, мольный объем при $T = 298\ K$

Название	Формула	$T_{кр}, K$	$P_{кр}, am$	$T_{кп}, K$	$\rho_{кп}$, $г/см^3$	V, $см^3/моль$
Гидразин	N_2H_4	653	145	387	0.9	32
Муравьиная кислота	CH_2O_2	543	*	374	0.7	38
Метиловый спирт	CH_4O	513	78.5	337	0.75	40
Уксусная кислота	$C_2H_4O_2$	594.6	57.1	391	0.94	58
Этиловый спирт	C_2H_6O	516	63	351	0.75	59
Этиленгликоль	$C_2H_6O_2$	642	*	470	0.95	56
N-метилформамид	C_2H_5NO	(580) разл.	*	(410) разл.	(0.85) разл.	65
Этилхлоргидрин	C_2H_5OCl	633	*	402	1.1	66
Акролеин	C_3H_4O	493	*	325	0.7	67
Ацетон	C_3H_6O	508.5	46.6	329	0.7	73
Пропионовая кислота	$C_3H_6O_2$	612	53	414	0.85	75
Диметилформамид	C_3H_7NO	599	*	428	0.84	78
Пропиловый спирт	C_3H_8O	537	50.2	371	0.73	75
Изопропиловый спирт	C_3H_8O	508.6	53	355	0.73	75

Продолжение прил. 7

Название	Формула	$T_{кр}$,*K*	$P_{кр}$,*am*	$T_{кп}$,*K*	$\rho_{кп}$, *г/см*^{3}	*V*, *см*^{3}*/моль*
Метилвинил-кетон	C_4H_6O	533	40	355	0.75	83
Масляная кислота	$C_4H_8O_2$	628	52	437	0.95	175
Диоксан	$C_4H_8O_2$	585	50.7	374	0.95	85
АМК (ацетоин)	$C_4H_8O_2$	597	*	426	0.9	88
Изобутиловый спирт	$C_4H_{10}O$	538	48	381	0.75	91
Бутиловый спирт	$C_4H_{10}O$	560	48.6	397	0.75	91
Циклопентанон	C_5H_8O	634	*	402	0.85	89
ГМБ	$C_5H_8O_2$	573	*	403	0.85	102
Пиколин	C_6H_7N	654	*	417	0.86	98
Лутидин	C_7H_9N	644	*	417	0.85	115

Примечания.

1. Критическое давление $P_{кр}$ (*am*) вычислить по формуле $P_{кр}=20{,}8\cdot T_{кр}/[(0.377П+11)^{1{,}25}-8]$, где *П* - парахор соединения.
2. Ряд величин вычислен по эмпирическим формулам из [7].

Равновесием между жидкостью и паром

Составы жидкости (*x*) и пара (*y*) выражены в молярных процентах компонента, стоящего в заголовке первым.

Вода – гидразин; $H_2O - N_2H_4$ ($P = 760$ *Торр*)

x	0	10,4	18,6	36,7	44,5	51,7	59,9	73,8	89,3	100
y	0	6,3	11,0	34,1	44,5	62,1	76,7	93,4	99,3	100
t, °C	114	116	117	119	120	119	117	110	102,8	100

Вода – муравьиная кислота; $H_2O - CH_2O_2$ (P 760 *Торр*)

x	0	29,2	41,2	49	58,7	74,0	88,4	100
y	0	21,7	32,3	49	72,5	85,8	94,3	100
t, °C	100,7	105,8	106,9	107,2	106,4	104,1	101,8	100

Метиловый спирт – вода; $CH_4O - H_2O$ ($P = 760$ *Торр*)

x	0	6,0	10,0	20,0	30,0	50,0	70,0	90,0	100
y	0	30,4	41,8	57,9	66,5	77,9	87,0	95,8	100
t, °C	100	91,2	87,7	81,7	78,0	73,1	69,3	66,0	64,5

Вода – уксусная кислота; $H_2O - C_2H_4O_2$ ($P = 760$ *Торр*)

x	0	1,48	8,12	21,98	41,1	62,0	90,6	100
y	0	3,73	14,46	32,73	56,6	75,2	93,7	100
t, °C	118,4	117,5	113,8	109,8	105,6	103,0	100,6	100

Этиловый спирт – вода; $C_2H_6O - H_2O$ ($P = 760$ *Торр*)

x	0	1,18	5,3	12,6	25,5	40,5	50,6	73,5	80,4	90,0	100
y	0	11,3	31,4	46,8	55,2	61,4	66,1	77,6	81,5	96,0	100
t, °C	100	96,9	90,5	85,4	82,3	80,9	80,0	78,5	78,48	78,2	78,3

Вода – этиленгликоль; $H_2O - C_2H_6O_2$, ($P = 760$ *Торр*)

x	0	4,3	6,9	15,4	27,7	37,8	46,3	69,7	93,2	100
y	0	44,7	64,0	94,9	97,4	98,4	98,8	99,5	99,9	100
t, °C	197	182,6	171,6	130,1	120,5	114,3	110,8	103,5	100,6	100

Вода – N–метилформамид; $H_2O - C_2H_5NO$ ($P = 500$ *Торр*)

x	0	4,8	11,2	25,4	40,9	56,4	81,0	100
y	0	55,4	72,8	88,0	95,2	98,0	99,3	100
t, °C	184,8	166,5	139,3	120,2	106,4	100,1	93,4	88,7

Вода – N–метилформамид; $H_2O - C_2H_5NO$ ($P = 200$ *Торр*)

x	0	3,5	7,5	15,5	26,4	39,1	52,6	71,0	100
y	0	48,3	71,7	84,6	91,4	96,0	97,9	98,9	100
t, °C	154,9	136,2	122,4	105,7	92,4	86,2	79,3	73,6	66,5

Вода – этиленхлоргидрин; $H_2O - C_2H_5OCl$ ($P = 760$ *Торр*)

x	0	19,1	33,2	52,8	70,7	74,9	81,7	85,0	96,2	97,6	100
y	0	48,7	65,7	76,4	81,7	82,9	84,4	85,0	89,7	94,2	100
t, °C	128,6	111,0	105,0	100,4	98,5	98,3	97,9	97,8	98,9	99,2	100

Акролеин – вода; $C_3H_4O - H_2O$ ($P = 200$ *Торр*)

x	0	0,14	0,34	0,50	1,68	39,02	96,93	100
y	0	2,95	14,8	47,4	77,16	88,7	96,93	100
t, °C	65,5	65,35	64,55	45,45	32,6	19,15	18,35	18,5

Ацетон – вода; $C_3H_6O - H_2O$ ($P = 760$ *Торр*)

x	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
y	0	76,3	82,7	84,5	85,7	86,7	87,7	88,7	89,8	92,7	100
t, °C	100	69,1	64,3	62,4	61,2	60,2	59,2	58,4	57,6	56,8	56,1

Вода – пропионовая кислота; $H_2O - C_3H_6O$ ($P = 760$ *Торр*)

x	0	2	5	10	20	30	60	95	100
y	0	10,0	22,0	37,0	54,5	66,0	84,4	95,0	100
t, °C	141,4	138,0	117,2	109,0	104,2	102,2	100	99,5	100

Вода – диметилформамид; $H_2O - C_3H_7NO$ ($P = 760$ *Торр*)

x	0	9,76	28,6	48,8	61,6	80,2	100
y	0	45,7	73,7	83,7	89,2	95,3	100
t, °C	155,0	138,2	123,5	113,6	109,4	104,0	100

Вода – диметилформамид; H_2O – C_3H_7NO (P = 600 *Торр*)

x	0	11,8	29,1	49,2	62,7	72,2	89,4	100
y	0	52,4	72,3	83,6	89,3	92,8	97,5	100
t, °C	144	128	116	107	102,35	99,5	95,6	94,0

Вода – диметилформамид; H_2O – C_3H_7NO (P = 400 *Торр*)

x	0	12,8	29,6	49,9	62,9	72,4	89,5	94,4	100
y	0	50,2	70,6	83,6	89,6	92,8	97,6	98,6	100
t, °C	131	116	104	96	92	89	85	84	83

Вода – диметилформамид; H_2O – C_3H_7NO (P = 200 *Торр*)

x	0	9,8	13,8	30,1	50,3	63,1	72,7	89,6	100
y	0	41,3	46,2	70,0	83,4	89,6	92,9	97,8	100
t, °C	109	98	97	87	79	75	72	69	66

Пропиловый спирт – вода; C_3H_8O – H_2O (P = 760 *Торр*)

x	0	1,0	2,0	4,0	10,0	43,2	60,0	80,0	90,0	100
y	0	11,0	21,6	28,0	37,2	43,2	49,2	64,1	77,8	100
t, °C	100	95,0	92,0	90,5	88,5	87,8	88,3	90,5	92,8	97,8

Изопропиловый спирт – вода; C_3H_8O – H_2O (P = 760 *Торр*)

x	0	0,6	3,2	6,0	12,0	43,0	68,4	87,0	95,5	100
y	0	15,0	33,0	47,0	51,0	57,5	68,4	84,5	93,0	100
t, °C	100	96,0	90,2	85,0	82,9	80,8	80,3	80,8	81,5	82,5

Метилвинилкетон – вода; C_4H_6O – H_2O (P = 150 *Торр*)

x	0	4,2	11,4	19,7	23,8	43,6	66,5	80,8	94,0	100
y	0	27,1	44,5	53,0	59,2	62,4	66,5	69,1	92,1	100
t, °C	60,1	52,5	45,0	40,1	36,9	33,7	32,0	32,7	34,9	37,2

Метилвинилкетон – вода; C_4H_6O – H_2O (P = 743 *Торр*)

x	0	7,5	17,6	36,0	60,8	82,8	92,5	100
y	0	41,0	56,1	57,5	60,8	75,0	87,9	100
t, °C	99,4	85,6	80,8	77,4	75,5	77,3	79,1	81,3

Вода – диоксан; H_2O – $C_4H_8O_2$ (P = 760 *Торр*)

x	0	4,2	12,0	20,0	32,2	52,5	62,6	75,5	88,7	95,5	100
y	0	9,0	21,8	28,0	41,1	52,5	55,0	60,0	69,6	81,3	100
t, °C	101,3	97,2	92,7	90,1	88,4	87,8	87,9	88,4	90,5	94,0	100

Вода – ацетилметилкарбинол; H_2O – $C_4H_8O_2$ (P = 750 *Торр*)

x	0	5,0	12,6	28,9	42,0	53,0	78,8	96,0	100
y	0	13,7	47,0	73,0	80,0	84,0	90,2	96,0	100
t, °C	152	140,5	124,0	112,5	106,0	103,0	101,0	99,8	100

Вода – 3–гидрокси–3–метил–2–бутанон; H_2O – $C_5H_{10}O_2$ (P = 770 *Торр*)

x	0	18,7	22,2	24,0	33,8	48,1	71,1	87,5	96,1	98,6	100
y	0	34,3	50,9	64,3	78,2	84,0	87,3	92,6	92,6	96,0	100
t, °C	141	129,5	121,0	114,0	104,0	100,5	99,3	98,8	99,3	100,0	100,3

Вода – масляная кислота; H_2O – $C_4H_8O_2$ (P = 760 *Торр*)

x	0	14,8	20,0	33,1	56,2	70,0	80,0	90,0	95,7	100
y	0	73,4	81,0	87,9	91,9	93,8	94,2	94,9	95,7	100
t, °C	163,9	120,8	116,4	109,5	103,5	100,4	99,8	99,7	99,6	100

Вода – масляная кислота; H_2O – $C_4H_8O_2$ (P = 200 *Торр*)

x	0	2,7	4,0	9,0	11,4	15,9	21,0	28,1	41,8	80,1	96,8	100
y	0	41,9	53,6	71,3	75,6	85,3	88,0	90,0	92,6	95,8	96,8	100
t, °C	125,2	111,2	106,4	94,3	90,1	80,1	77,5	73,6	70,0	66,5	66,2	66,4

Вода – изобутиловый спирт; H_2O – $C_4H_{10}O$ (P = 760 *Торр*)

x	0	1,6	9,9	18,8	29,2	66,2	98,8	99,5	100
y	0	7,0	32,4	47,0	57,5	66,2	75,9	85,0	100
t, °C	108	106,6	100,1	95,5	92,4	90,0	92,0	95,8	100

Вода – бутиловый спирт; H_2O – $C_4H_{10}O$ (P = 760 *Торр*)

x	0	4,9	10,0	17,3	35,8	58,0	75,8	98,6	99,6	100
y	0	24,5	39,7	53,4	69,3	75,2	75,8	76,0	88,3	100
t, °C	117,6	111,4	106,7	101,0	95,2	93,0	92,9	93,2	96,8	100

Вода – циклопентанон; $H_2O - C_5H_8O$ ($P = 760$ *Торр*)

x	0	6,6	12,8	14,8	21,1	30,9	39,9	76,0	92,5	94,1	97,4	100
y	0	32,6	52,0	58,0	68,6	73,3	75,2	76,0	77,5	78,0	81,7	100
t, °C	129,2	121,4	113,6	110,2	102,7	97,9	95,8	94,6	95,0	95,2	96,4	100

Вода – пиколин; $H_2O - C_5H_8O$ ($P = 760$ *Торр*)

x	0	4,0	10,0	14,6	27,5	38,0	89,7	99,2	99,8	100
y	0	24,8	41,8	49,6	68,1	77,1	89,7	92,7	96,2	100
t, °C	144,3	138,1	132,3	128,1	116,7	108,3	97,4	98,5	99,2	100

Вода – лутидин; $H_2O - C_7H_9O$ ($P = 760$ *Торр*)

x	0	2,0	10,0	20,5	35,5	43,0	86,5	99,6	99,9	100
y	0	36,2	58,2	73,7	82,4	84,6	86,5	88,7	95,6	100
t, °C	144,0	136,5	122,3	110,1	100,9	98,6	96,0	97,1	99,0	100

Приложение 9

Равновесия кристаллы—раствор и раствор—пар

Растворимость солей в воде выражена в граммах безводной соли на 1000 *г* чистого растворителя. Температуры кристаллизации и кипения – в °*C*, температуры и концентрации эвтектики выделены жирным шрифтом. В скобках приведены ориентировочные значения кип и крист. Более подробные данные приведены в Справочнике химика, т.3 и книге В.Б. Коган, В.М. Фригман, В.В. Кафаров АН СССР, М - Л., 1961.

$AgNO_3$

m	132	500	**897**	1220	2000	4000	6000	8000	9500
t крист	-2	-3,5	**-7,19**	0	15	53	80	103	115
t кип	101	102	103	103,5	(105)	(108)	(111)	(114)	(115)

$BaCl_2$

m	100	200	**284**	300	320	400	500	600
t крист	-2	-4	**-7,7**	-4	0	33	71	106
t кип	101	102	102,2	102,4	102,5	103	104,5	106

$CaCl_2$

m	100	200	300	400	**439**	600	800	1000	1300	1500	1750
t крист	-6	-13	-24	-40	**-49,8**	0	20	30	53	90	124
t кип	101,5	104	106	107	108	109	110	112	114	118	124

$Ca(NO_3)_2$

m	100	200	400	**520**	640	800	1000	1220	1400	1600	1850
t крист	-5	-9	-16	**-20**	0	14	26	35	67	86	102
t кип	101	102	104	105	106	108	110	113	116	119	123

CdI_2

m	200	400	600	**726**	800	900	1100	1300	1350
t крист	-1	-1,6	-3,2	**-5,3**	0	30	75	103	111
t кип	101	102	(103)	(105)	(106)	(107)	(108)	(110)	(111)

$CuCl_2$

m	200	400	**623**	680	800	900	1000	1100
t крист	-10	-23	**-40**	0	33	62	85	100
t кип	(102)	(104)	(106)	(107)	(108)	(109)	(110)	(111)

KBr

m	200	300	**456**	600	700	800	900	1000	1100
t крист	-4	-7	**-12,6**	12	29	46	68	92	115
t кип	101	102	106	111	(113)	(116)	(118)	(121)	(123)

K_2CO_3

m	300	500	**689**	1060	1070	1100	1200	1300	1400	1500
t крист	-10	-20	**-36,5**	-6,5	0	10	50	70	80	92
t кип	103	105	108	112	113	117	119	120	123	125

KCl

m	100	200	**245**	300	400	500	580
t крист	-5	-9	**-10,6**	6	42	76	110
t кип	101	103	103,5	104	106	108	110

KI

m	300	600	900	1087	1270	1500	1800	2000	2180
t крист	-6	-12	-18	-22,2	0	28	66	90	119
t кип	102	104	106	108	109	111	114	116	119

KOH

m	200	400	**520**	600	799	980	1200	1400	1600
t крист	-18	-48	**-78**	-40	-32,8	0	28	50	76
t кип	105	111	116	120	132	143	166	176	184

LiBr

m	200	400	**499**	800	1200	1590	2000	2400	2800
t крист	-10	-30	**-45**	-30	-10	4	40	68	120
t кип	103	108	(110)	(114)	(118)	(121)	(125)	(128)	(130)

$MgCl_2$

m	100	200	**266**	360	480	530	600	700	800
t крист	-8	-20	**-33,5**	-20	-16	0	55	93	111
t кип	102	105	108	111	118	121	125	132	139

NH_4Br

m	200	400	**473**	600	800	1000	1200	1400	1500
t крист	(-6)	(-14)	**-17**	3	28	52	80	105	114
t кип	102	(103)	(103,5)	(104)	(106)	(107)	(109)	(112)	(114)

NH_4Cl

m	100	200	**245**	290	400	500	600	700	820
t крист	-5	-13	**-15**	0	27	50	70	87	105
t кип	101	103	104	105	107	109	111	112	114

NH_4I

m	400	800	**1252**	1540	1800	2000	2200	2400	2503
t крист	(-6)	(-14)	**-27,5**	0	30	50	72	92	100
t кип	103	106	108	(109)	(110)	(111)	(112)	(113)	(114)

NH_4NO_3

m	350	**750**	1050	1500	2450	4300	8100	10630
t крист	-10	**-16,7**	-5	10	32	60	90	100
t кип	102	105	110	(112)	(114)	(116)	(123)	(128)

$(NH_4)_2SO_4$

m	200	400	**660**	700	800	900	1000	1070
t крист	-5	-10	**-18,5**	0	40	70	95	108
t кип	102	103	104,5	105	106	106,7	107	108

NaBr

m	200	400	600	**675**	800	910	1000	1169	1180	1230
t крист	-7	-15	-24	**-28,2**	0	20	34	57	80	114
t кип	102	105	(107)	(108)	(109)	(110)	(111)	(113)	-	(114)

$NaCH_3COO$

m	190	**304**	363	465	830	1380	1460	1610	1910
t крист	-10	**-18**	0	20	50	58	70	90	120
t кип	102	104	105	107	113	120	121	122	123

NaCl

m	86	163	**304**	344	357	364	372	394	399
t крист	-5	-10	**-21,2**	-5	10	40	60	100	108,7
t кип	101	103	107	107,5	108	-	108,5	108,6	108,7

$NaClO_4$

m	400	800	**1273**	1700	2000	2400	2800	3000	3300
t крист	-10	-21	**-32**	0	20	39	53	75	100
t кип	(105)	(109)	(114)	(119)	(123)	(127)	(130)	(134)	(137)

$Na_2Cr_2O_7$

m	400	800	1200	**1540**	1640	2110	2600	4000	4180	4500
t крист	-7	-16	-29	**-48,2**	0	40	60	85	100	125
t кип	(102)	(107)	(112)	(115)	(117)	(121)	(177)	(140)	(142)	(143)

$NaNO_3$

m	200	400	**613**	730	1000	1200	1500	1700	2070
t крист	-7	-12	**-17,7**	0	34	55	80	96	119
t кип	102	104	106	107	110	112	115	117	119

NaH_2PO_4

m	75	147	344	**479**	577	852	1382	1793	2073	2484
t крист	-2	-3,5	-7,5	**-9,9**	0	20	40	60	80	100
t кип	100,5	101	101,5	103	103,5	105	(109)	(111)	(112)	(114)

NaH_2PO_4

m	75	147	344	**479**	577	852	1382	1793	2073	2484
t крист	-2	-3,5	-7,5	**-9,9**	0	20	40	60	80	100
t кип	100,5	101	101,5	103	103,5	105	(109)	(111)	(112)	(114)

$Na_2S_2O_3$

m	180	300	**429**	500	700	1000	1630	1900	2220	2300	2500
t крист	-3	-6	**-11**	0	20	37	50	60	70	80	100
t кип	101	102	103	103,3	105	109	116	119	(121)	(122)	(123)

$NiCl_2$

m	100	300	**427**	520	540	710	760	860	870	880
t крист	-5	-25	**-45,3**	-32	0	30	50	64	100	118
t кип	(101)	(103)	(105)	(108)	(109)	(112)	(113)	(115)	(116)	(118)

$Ni(NO_3)_2$

m	300	500	**631**	800	1000	1500	2000	2400
t крист	-10	-23	**-34,1**	0	26	57	83	115
t кип	(102)	(103)	(104)	(105)	(106)	(109)	(112)	(115)

RbI

m	300	600	**1000**	1250	1500	2000	2400	2600	2800
t крист	-3	-7	**-13**	0	16	50	75	87	100
t кип	(101)	(102)	(103)	(104)	(105)	(107)	(109)	(111)	(112)

$ZnCl_2$

m	400	800	**1040**	1200	1600	2050	3000	3600	4400	5000	6000
t крист	-16	-36	**-62**	-45	-30	0	13	20	30	63	97
t кип	101	102	103	103,5	104	105	108	110	113	115	119

Библиографический список

1. Вредные вещества в промышленности: Справочник. Изд. 7-е. В 3 т. Т. 1 /Под ред. Н.В. Лазарева и Э.Н. Левиной - Л.:-Химия, 1976. – 592 с.

2. Родионов А.И. и др. Оборудование, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов. – И.-1985. Родионов А.И., Клушин В.Н., Торчешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. М.: Химия, 1989. – 512 с.

3. Гребенников С.Ф. Физико-химические основы инженерной защиты окружающей среды. – СПб.: СПГУТД - 2001. – 300 с.

4. Физическая химия. В 2 кн. /К.С. Краснов, Н.К. Воробъев, И.И. Годнев и др. /Под ред. К.С. Краснова. - М.: - Высш. Шк, 1995.

5. Рамм В.М. Абсорбция газов.- М.: Химия, 1976. – 656 с.

6. Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. - М.: Химия, 1978. – 351с. Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии. - М.: Химия, 1995. – 267 с.

7. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. – М.: Химия, 1984. – 592 с.

8. Романков П.Г., Фролов В.Ф., Флисюк О.М., Курочкин М.И. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии. – СПб.: Химия, 1993. – 496 с.

9. Яковлев С.В., Воронов Ю.В. Биологические фильтры. - М.: Стройиздат, 1982. - 122 с.

10. Яковлев С.В., Ласков Ю.М. Очистка сточных вод предприятий легкой промышленности. – М.: Стойиздат, 1972. – 113 с.

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ 3
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ 5
ЧАСТЬ 1. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ЗАДАЧ ЛОКАЛЬНОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ И СТОЧНЫХ ВОД 6
1. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВРЕДНОЙ ПРИМЕСИ 6
2. РАСЧЕТ НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ КОМПОНЕНТА ГАЗО-ВОЗДУШНЫХ ВЫБРОСОВ 7
3. КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ПАРОВ ПС В ВЕНТИЛЯЦИОННЫХ ГАЗАХ 9
3.1. Сущность процессов очистки воздуха методом дожигания примеси, каталитического окисления и процессов в электрическом разряде 9
3.2. Теплота сгорания паров ПС 9
3.3. Энтропия реакции сгорания ПС 12
3.4. Химическое сродство 14
3.5. Состав паровоздушной смеси в зоне реакции 15
3.6. Константа равновесия реакции окисления ПС 17
3.7. Кинетика каталитической реакции окисления паров пропилового спирта 18
4. ОЧИСТКА ВОЗДУХА ОТ ПАРОВ ПС МЕТОДОМ АБСОРБЦИИ .. 25
5. МЕМБРАННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ВОДНОГО РАСТВОРА ПС 28
6. РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОЙ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ПС НА АКТИВНОМ УГЛЕ 30
7. РЕКТИФИКАЦИЯ РАСТВОРА ПС В ВОДЕ 34
8. КИНЕТИКА БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ 39
9. ВЫДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ИЗ РАСТВОРОВ 44
9.1. Концентрирование исходного раствора методом вымораживания растворителя 45
9.2. Концентрирование исходного раствора методом обратного осмоса 48
9.3. Концентрирование раствора $MgCl_2$ методом испарения растворителя (выпаривание) 50
9.4. Кристаллизация $MgCl_2$ из концентрированного раствора 51
ЧАСТЬ 2. ПРИМЕРНЫЕ ТЕМЫ РАСЧЕТНЫХ РАБОТ 54

2.1. Очистка вентиляционных газов от вещества А методом каталитического окисления 54
2I.2 Адсорбционная очистка вентиляционных газов от вещества А и выделение его в чистом виде методом ректификации 58
2.3 Абсорбционная очистка вентиляционных газов от вещества А и выделение его в чистом виде методом ректификации 62
2.4 Абсорбционная очистка вентиляционных газов от вещества А с концентрированием и разделением раствора 64
2.5 Разделение растворов электролитов 64
ЧАСТЬ 3. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ ПОЯСНИТЕЛЬНОЙ ЗАПИСКИ К РАСЧЕТНОЙ РАБОТЕ 66
ПРИЛОЖЕНИЯ 70
Библиографический список 87

Сергей Федорович Гребенников
Ирина Игоревна Шамолина
Александр Тимофеевич Кынин

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ В ИНЖЕНЕРНОЙ ЗАЩИТЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
Учебное пособие

Лицензия Серия ЛП №000285 от 21.10.99
Оригинал подготовлен в РИЦ СПГУТД
Редактор Т.Н. Козлова
Корректор Н.А. Ерина

Подписано в печать 17.01.01. Формат 60x84 1/16. Усл. печ.л.
Заказ 105. Тираж 300 экз.
Отпечатано в РИЦ СПГУТД
191028, г. Санкт-Петербург, ул. Моховая 26.