

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»

Н.В. Озерова

РАСЧЕТ И ПРОЕКТИРОВАНИЕ СИСТЕМ ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

Рекомендовано Редсоветом университета
в качестве учебного пособия по выполнению курсового проекта
для студентов, обучающихся по направлению
280700 «Техносферная безопасность»

Пенза 2013

УДК 502.3: 628.512.001.63 (075.8)

ББК 30н-02я 73

О-46

Рецензенты: кандидат технических наук, доцент
И.А. Обухов;
директор НПП «Вент-Эко», кандидат
технических наук, доцент И.М. Квашнин

Озерова Н.В.

О-46 Расчет и проектирование систем обеспечения безопасности:
учеб. пособие по выполнению курсового проекта / Н.В. Озерова. –
Пенза: ПГУАС, 2013. – 120 с.

Представлены задания в виде вариантов для выполнения курсового проекта. Рассмотрены теоретические основы методов обезвреживания вентиляционных газовых выбросов. Предусмотрены вопросы для закрепления теоретического материала и краткие пояснения к ним. Приведены требования к выполнению и порядок оформления курсового проекта.

Учебное пособие подготовлено на кафедре «Инженерная экология» и предназначено для студентов, обучающихся по направлению 280700 «Техносферная безопасность».

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2013

© Озерова Н.В., 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Выполнение курсового проекта является важной составной частью профессиональной подготовки бакалавров, инженеров-экологов и магистров направления 280700 «Техносферная безопасность».

Цель курсового проекта – закрепить знание теоретического материала по дисциплине «Расчет и проектирование систем обеспечения безопасности», привить студентам навыки аналитического мышления, самостоятельных расчетов при выборе методов и способов обезвреживания газовых выбросов.

До настоящего времени отсутствовало систематизированное издание по этой проблеме, полностью отвечающее требованиям стандарта 3-го поколения для подготовки магистров направления 280700 «Техносферная безопасность».

Данное учебное пособие призвано помочь студентам при выполнении курсового проекта, усвоении основных положений теории осуществления физико-химических процессов: осаждения и разделения гетерогенных систем, абсорбции, адсорбции, конденсации, жидкостной ректификации, термического обезвреживания и др., а также восполнить недостаток информации и пробелы в изучении физической химии. Предусматривается изучение прибора рефрактометра ИРФ-22 и методики его применения для определения показателя преломления с целью исследования состава вещества.

Изложенный в пособии материал содержит информацию для изучения следующих разделов дисциплины: «Расчет и проектирование систем обеспечения экологической безопасности воздушного бассейна» и «Инженерные основы защиты гидросферы». При этом большое внимание уделено разработке мероприятий по защите человека от парогазовых выбросов в производственной и окружающей средах. В лаконичной форме освещены отдельные теоретические разделы дисциплины, знание которых необходимо выпускникам инженерно-технических и инженерно-экологических направлений и специальностей. В первую очередь в учебном пособии рассмотрены причины и формы проявления негативных воздействий органических веществ в производственной среде, приведена токсикологическая характеристика веществ.

В пособии даны расчетные формулы, примеры расчетов, а также необходимые определения.

Данное пособие состоит из семи разделов, знание материала которых потребуется в реальной практике, например при работе в должности инженера-эколога, а также в другой профессиональной деятельности, в том числе научно-исследовательской, несмотря на возможные изменения нормативной базы в области охраны окружающей среды.

Список рекомендуемой литературы включает не только хорошо зарекомендовавшие себя учебники по физической химии, теоретическим основам защиты окружающей среды, но и значительное количество нормативных источников, используемых в практической деятельности руководителей предприятий, специалистов по охране окружающей среды.

Предлагаемое учебное пособие подготовлено на основе практического материала, накопленного преподавателями кафедры «Инженерная экология» Пензенского государственного университета архитектуры и строительства.

Автор будет благодарен за предложения и уточнения, повышающие качество учебного издания.

ВВЕДЕНИЕ

В предлагаемом учебном пособии обобщен опыт, накопленный кафедрой «Инженерная экология» ПГУАС, курсового проектирования по дисциплинам «Теоретические основы охраны окружающей среды», «Процессы и аппараты защиты окружающей среды» для студентов, обучающихся по направлению 280700 «Техносферная безопасность» очной формы обучения, а также по дисциплине «Расчет и проектирование систем обеспечения безопасности» для магистров данного направления.

Курсовой проект по вышеназванной дисциплине является большой самостоятельной инженерной работой студентов-магистрантов. Он включает расчет абсорбционного и адсорбционного процессов, процессов термообезвреживания и ректификации, а также расчет типовой установки и ее графическое оформление. Работая над проектом, студент изучает действующие ГОСТы, ОСТы, нормативную и справочную литературу, приобретает навыки выбора аппаратуры и составления технико-экономических обоснований, оформления технической документации. Основная цель курсового проектирования заключается в закреплении и расширении теоретических знаний студентов, в приобретении ими навыков по решению инженерных задач. Выполнение данного курсового проекта служит базой для разработки курсовых работ и проектов по другим дисциплинам учебного плана, а также выпускных квалификационных работ бакалавра, инженера и магистра.

Теоретический материал, приведенный в данном пособии, необходим для глубокого усвоения следующих курсов «Процессы и аппараты защиты окружающей среды», «Промышленная экология», «Основы токсикологии».

Данное пособие подготовлено на основе учебного пособия «Теоретические основы расчета локальных средств защиты окружающей среды» [15], дополнено приложениями, что позволяет быстро определять необходимые справочные величины. В нем приведены формулы, справочные данные и литературные источники, пользуясь которыми студенты производят расчеты, а также указаны последовательность и содержание этих расчетов.

Автор надеется, что предлагаемое учебное пособие с подробным теоретическим материалом, приведенными формулами, а также примерами расчетов значительно облегчит работу студентов по усвоению дисциплины «Расчет и проектирование систем обеспечения безопасности» и выполнению курсового проекта.

1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ И ЗАЩИТЕ КУРСОВОГО ПРОЕКТА

Курсовой проект является самостоятельным видом деятельности студентов. Руководитель курсовой работы осуществляет методическое руководство, оказывает помощь в овладении приемами решения указанных задач, контролирует ход выполнения работы.

Задание выдается руководителем курсового проекта. Консультации по курсовому проекту проводятся в сроки, предусмотренные для его выполнения в соответствии с сеткой расписания занятий. В случае несоблюдения установленных сроков по неуважительной причине руководитель может консультации по данной части прекратить, а дальнейшее завершение этой части курсового проекта студент будет осуществлять самостоятельно.

Подготовка студентов к выполнению курсового проекта заключается в самостоятельном изучении необходимого теоретического материала, имеющего непосредственное отношение к данному варианту (например, токсикологическая характеристика обезвреживаемого вещества газового выброса), и ознакомлении с методами и установками для обезвреживания.

Пояснительная записка оформляется на листах А4, а графическая часть – на А1 или А2 с соответствующей рамкой и включает в себя:

- цель проекта, необходимые определения (можно в виде глоссария) и основные расчетные формулы;
- схему и краткое описание экспериментальной установки;
- расчетные данные (в виде таблиц, графиков);
- выводы по полученным результатам, предложения по проведению необходимых мероприятий, направленных на улучшение качества атмосферного воздуха и (или) исключение воздействия газовых выбросов на окружающую среду.

К защите допускаются проекты, выполненные в соответствии с требованиями, описанными в данном учебном пособии. Защита производится перед руководителем, членом кафедры «Инженерная экология» в назначенные сроки. Явка на защиту в установленный срок обязательна. Порядок защиты включает:

- а) доклад, на который отводится не более 10 мин;
- б) вопросы со стороны преподавателя;

В докладе должны быть даны ответы на следующие вопросы:

- а) цель курсового проекта;
- б) задачи, решаемые в курсовом проекте;
- в) содержание работы, в которой, не углубляясь в отдельные детали, необходимо раскрыть то, как были решены поставленные задачи;
- г) общие выводы и заключение по курсовому проекту.

При оценке курсового проекта преподаватель должен принять во внимание:

- а) соответствие объема выполненной работы заданию, предложенному в данном учебном пособии;
- б) содержание и уровень предложенного доклада;
- в) характер и правильность ответов на вопросы преподавателя.

Оценка курсового проекта производится в соответствии ориентировочными рекомендациями, представленными в прил. А.

2. СТРУКТУРА КУРСОВОГО ПРОЕКТА И ЕГО ОФОРМЛЕНИЕ

Содержание курсового проекта. Курсовой проект состоит из расчетно-пояснительной записки и графического материала, который представляется на стандартных листах чертежной бумаги.

Структура пояснительной записки к курсовому проекту, содержащая все исходные, расчетные и графические (вспомогательные) материалы, должна быть оформлена в определенной последовательности:

- 1) титульный лист;
- 2) бланк задания на проектирование;
- 3) оглавление;
- 4) введение;
- 5) расчетно-пояснительная часть;
- 6) заключение (выводы);
- 7) список использованных источников (библиографический список);
- 8) приложения.

Титульный лист является первым листом расчетно-пояснительной записки и содержит название министерства, университета, сведения о руководителе и исполнителе, а также название проекта и номер варианта.

На титульном листе должна быть представлена информация, которая однозначно позволяет идентифицировать вид работы и ее автора. Образец оформления титульного листа приведен в прил. Б.

В названии проекта должно быть указано загрязняющее вещество (номер варианта).

Надписи на титульном листе выполняют строчными буквами (кроме названия проекта) и располагают на листе симметрично.

Титульный лист включают в общую нумерацию страниц расчетно-пояснительной записки, но номер страницы на нем не ставят.

Задание является исходным документом при выполнении работы и обязательно должно содержаться в пояснительной записке.

В задании (выдается руководителем проекта) сформулирована задача, которая должна быть решена в ходе выполнения курсового проекта. Задание на выполнение курсового проекта выдается на специальном бланке и подшивается в пояснительную записку без переписывания (прил. В).

Оглавление расчетно-пояснительной части проекта приводят в точном соответствии с рубрикацией, принятой в пояснительной записке, с указанием номеров страниц начала разделов и подразделов, т.е.

должны быть представлены названия всех разделов, подразделов и т.д. (перечень), которые имеются в расчетно-пояснительной записке, а также указан номер страницы, на который помещена данная структурная единица текста.

Во введении приводят сведения о методе очистки, его достоинствах и недостатках. В данном разделе необходимо кратко описать сущность и назначение данного процесса очистки газовоздушных выбросов, дать сравнительную характеристику аппаратов для его осуществления. Также обосновываются краткая характеристика процесса, происходящего в аппарате, назначение и цель расчета.

Расчетно-пояснительная часть курсового проекта.

В расчетно-пояснительную записку к курсовому проекту должны входить следующие разделы:

1. Идентификация неизвестного вещества в газовоздушных выбросах и расчет их параметров.

2. Абсорбционная очистка газовоздушных выбросов неизвестного вещества А.

3. Адсорбционная очистка газовоздушных выбросов неизвестного вещества А.

4. Выбор методов и средств очистки.

5. Аппаратурно-технологическое оформление.

5.1. Очистка выбросов от газообразных вредных веществ.

5.1.1. Выбор материала, улавливающего газообразные примеси.

5.1.2. Разработка конструкции газообезвреживающего устройства.

5.1.3. Расчет основных параметров очистки.

5.1.4. Вспомогательные устройства.

6. Разработка технологической системы очистки.

Заключение (выводы). Заканчивая расчетную часть проекта, студент должен дать анализ соответствия полученных результатов заданию на проект. В заключении приводят сравнение предложенного метода очистки с другими методами, отмечают их достоинства.

Список использованных источников (библиографический список). Литературные источники, которые использовались при составлении пояснительной записки, располагаются в порядке упоминания их в тексте или по алфавиту (по фамилии первого автора работы). Ссылки на использованную литературу в тексте приводят в квадратных скобках, учитывая номер источника по приведенному в пояснительной записке списку. При составлении списка литературы необходимо указать фамилию и инициалы автора, полное название книги, место издания, название издательства, год и номер страницы.

П р и м е ч а н и е . Текст расчетно-пояснительной записки разделяют на разделы и подразделы. Разделы, как и подразделы, могут состоять из одного или нескольких пунктов.

Заголовки разделов пишут прописными буквами симметрично тексту, а заголовки подразделов – с абзаца строчными буквами (кроме первой прописной). Переносы слов в заголовках не допускаются. Если заголовок состоит из двух предложений, их разделяют точкой. Подчеркивать заголовки не допускается. Расстояние между заголовков и текстом сверху и снизу – 15–20 мм.

Разделы должны иметь порядковый номер и обозначаться арабскими цифрами. Введение, оглавление и заключение не нумеруются.

Подразделы нумеруют в пределах каждого раздела. Номер подраздела состоит из номера раздела и подраздела разделенных точкой (например, 2.1).

Название разделов в курсовом проекте должно быть информативным, т.е. должно быть указано конкретное производство, устройство и т.д., о котором идет речь в данном разделе. Так, если проект посвящен разработке системы очистки выбросов окрасочного производства, то, например, раздел 1 должен называться: «Краткая характеристика окрасочного производства». Это замечание распространяется на все разделы записки.

В разделах курсового проекта должны найти отражение следующие вопросы.

- **Введение.**

Во введении дается краткое описание проблемы загрязнения атмосферы, указывается связь этой проблемы с предложенной темой проекта, показана актуальность темы. Здесь же формулируются цель, которую автор должен достичь в результате выполнения работы, и задачи, ведущие к достижению этой цели. При изложении цели и решаемых задач глагол в соответствующих предложениях должен стоять в неопределенной форме.

П р и м е р .

Цель работы: разработать систему очистки выбросов...

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Рассчитать параметры газовоздушного потока и требуемую систему очистки выбросов...
 2. Выбрать средства очистки выбросов от газообразных примесей...
- Краткая характеристика источников выбросов.

Дается краткое описание технологического процесса, при котором происходит выделение вредных веществ; раскрываются причины

выделения вредных веществ; приводятся факторы, влияющие на состав выбросов; дается краткое описание средств удаления вредных веществ из зоны их образования (для вентиляционных выбросов – вытяжные зонты, бортовые отсосы и т.д.).

Рассматриваются последствия попадания вредных веществ, содержащихся в выбросах, в окружающую среду, возможность образования вторичных загрязнителей; дается описание характера влияния вредных веществ на организм человека (токсикологическая характеристика); приводятся нормативные значения содержания вредных веществ в воздухе и класс их опасности.

- **Подготовка проектирования системы очистки выбросов.**

Идентифицируется по молекулярной массе вредная примесь посредством расчета молекулярной рефракции. Рассчитываются количественные критерии газовоздушных выбросов – объем пробы при нормальных условиях, плотность пара при нормальных условиях, мольно-объемная концентрация выброса в воздухе рабочей зоны. Требуемая степень очистки рассчитывается из условия достижения ПДК.

- **Выбор методов и средств очистки выбросов.**

Осуществляется выбор метода и средств очистки выбросов от газообразных веществ. При выборе метода и средства очистки от вредного вещества учитываются требуемая степень очистки, концентрация вредных веществ и их свойства, объемная скорость очищаемой смеси, а также ориентировочная стоимость очистки 1 м³ выбросов. Обоснование выбора должно быть четким и аргументированным, со ссылками на литературные источники, в которых даны краткие характеристики оборудования. Предпочтительно первоначально выбрать несколько приемлемых методов, а затем дать их сравнительную характеристику, после чего остановиться на наиболее подходящем методе.

При выборе методов и средств обязательно приводятся сведения о существующих современных системах очистки аналогичных выбросов, описанных в соответствующих периодических изданиях.

- **Выбор материала, улавливающего газообразные примеси.**

Осуществляется выбор абсорбента (в случае абсорбционного метода), адсорбента (в случае адсорбционного метода) или катализатора (в случае каталитического метода). Дается краткая характеристика выбранного материала, и описывается процесс обезвреживания выбросов.

- **Разработка конструкции газоочистного устройства.**

Описывается конструкция и принцип работы выбранного устройства для очистки выбросов от газообразных вредных веществ с указанием назначения всех конструктивных элементов, которые в зависи-

мости от выбранного типа аппарата могут быть разнообразными. Например, в случае выбора абсорбционного метода необходима проработка способа подачи газа и жидкости (оросителем и форсункой), конструкции контактного устройства (тарелка, насадка и прочее), брызгоуловителя и т.д.

- **Вспомогательные устройства.**

Осуществляется выбор типа вспомогательных устройств – оборудование для регенерации поглощающего материала (ректификация) и т.д. Предпочтительно совмещение технологических функций. В случае необходимости выполняется расчет вспомогательных устройств и приводятся их эскизы.

Конструкция аппарата представляется в графической части на листе формата А1.

- **Компоновка технологической схемы.**

Окончательно, с учетом выбранного оборудования, компонуется технологическая схема, включающая в себя:

- транспортные средства (вентиляторы, насосы, средства транспортировки уловленного продукта и т.д.);
- пылегазоочистные устройства;
- оборудование для смешения, усреднения, отстаивания, фильтрования, сортировки и др.;
- оборудование для осуществления физических или физико-химических методов переработки (сорбция, десорбция, выпаривание и пр.);
- реакторы разных типов для химической переработки;
- узлы теплообмена и утилизации тепла, узлы термической переработки (печи и т.д.);
- узлы для создания требуемых параметров работы (узлы вакуумирования) и др.
- трубопроводы, арматура, оборудование для автоматического регулирования.

В зависимости от насыщенности технологическая схема представляется в графической части на листе формата А1 или А2. На технологической схеме указываются входные и выходные параметры (массовый поток и объем выбросов на входе в системы и на выходе), а также параметры системы очистки.

Подробно описывается работа технологической схемы.

Оформление расчетно-пояснительной записки осуществляется в соответствии с ГОСТ 2. 105–95 ЕСКД «Общие требования к текстовым документам», ГОСТ 7.32–2001 СИБИД «Отчет о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления».

Текст курсового проекта должен быть выполнен печатным способом с использованием компьютера и принтера на одной стороне белой бумаги шрифтом Times New Roman, кегль 14, через 1,5 интервал, черным цветом, величина абзацного отступа 10–15 мм.

Содержание пояснительной записки может быть представлено в виде текста, таблиц, иллюстраций, формул и других составляющих.

Страницы пояснительной записки должны соответствовать формату А4 (210×297 мм) согласно ГОСТ 2.301–68 «Единая система конструкторской документации. Форматы». При необходимости допускается применение других основных форматов по вышеуказанному стандарту. Такие страницы подшиваются и складываются так, чтобы основная надпись оставалась сверху без разворачивания листа. Каждый лист пояснительной записки должен иметь рамку согласно ГОСТ 2.106 ЕСКД «Текстовые документы» и основную надпись согласно ГОСТ 2.104 ЕСКД «Основные надписи», выполненную по формам 2 (для заглавного листа – «Содержание») и 2а (для последующих листов). Отступы текста от рамки слева и справа не менее 3 мм, сверху и снизу от рамки до текста не менее 10 мм, абзацный отступ не менее 10 мм.

Нумерация страниц пояснительной записки сквозная, включая приложения, выполняется арабскими цифрами в основной надписи. Заглавным листом считается лист «Оглавление», который одновременно является вторым листом пояснительной записки, так как титульный лист также включается в общую нумерацию. Номер страницы на титульном листе не проставляется. «Задание», «Введение», «Основная часть», «Заключение» в пояснительную записку подшиваются, но не нумеруются. Иллюстрации, таблицы включаются в общую нумерацию.

Библиографический список должен содержать точные сведения об источниках, использованных при разработке курсового проекта, в соответствии с ГОСТ 7.1–2003 «Библиографическая запись. Библиографическое описание» и удовлетворять следующим требованиям:

- соответствовать теме курсового проекта;
- представлять разнообразные виды изданий: официальные, нормативные, справочные, учебные, научные, методические и т.д.;
- не содержать нормативно-устаревшие источники.

Библиографический список составляется в последовательности ссылок на источники по тексту пояснительной записки, которые нумеруются арабскими цифрами или по алфавиту.

Графики, таблицы выполняются ручным способом или с помощью специальных компьютерных программ. Объем работы составляет 30–40 страниц (в зависимости от темы). Терминология и определения

в записке должны быть едиными и соответствовать установленным стандартам, а при их отсутствии – общепринятым в научно-технической литературе. Сокращения слов в тексте и подписях не допускаются, за исключением сокращений, установленных ГОСТ 7.12–93 «Библиографическая запись. Сокращения слов на русском языке». Все расчетные формулы в пояснительной записке приводятся сначала в общем виде, нумеруются, дается объяснение обозначений и размерностей всех входящих в формулу величин. Затем в формулу подставляют численные значения величин и записывают результаты расчета.

Все иллюстрации (графики, схемы, чертежи) именуются рисунками. Рисунок нумеруют и располагают после ссылки на него.

Все таблицы, как и рисунки, нумеруют. Слева над таблицей (на уровне левой кромки контура таблицы) помещаются слово «Таблица», ее номер и название. Нумерация таблиц производится арабскими цифрами и может быть либо сквозной в пределах всего текстового документа, например «Таблица 1», либо нумерацией в пределах разделов (подразделов), например «Таблица 2.1», но при условии наличия таблиц в каждом разделе записки. Название таблицы помещается над таблицей и оформляется строчными буквами, начиная с прописной.

Страницы скрепляются жесткой обложкой специальных папок для выполнения курсовых работ. В отдельных случаях, с разрешения руководителя, работа может быть выполнена в рукописном варианте разборчивым почерком черной или синей пастой в соответствии с требованиями. Текст следует писать, соблюдая следующие размеры полей:

- ✓ левое – не менее 30 мм;
- ✓ правое – не менее 10 мм;
- ✓ верхнее – не менее 15 мм;
- ✓ нижнее – не менее 20 мм.

Абзац в тексте должен начинаться отступом 10–15 мм. Расстояние между строками 5–10 мм.

Список использованных источников пишется на отдельной странице. Озаглавливают его выражением «СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ».

Список должен содержать перечень источников, использованных при выполнении работы. Источники следует располагать в порядке появления ссылок в тексте записки. Источники, на которые нет ссылки в тексте записки, в список использованных источников включать не допускается.

- Сведения об источниках приводятся по следующей схеме:
 - фамилия и инициалы автора (соавторов); если авторов более двух, то записываем первого с добавлением слов «и др.»;

- полное наименование источника;
- город, в издательстве которого напечатан источник; для издательств Москвы и Ленинграда (издания до переименования города) допускается указывать только первую букву;
- издательство;
- год издания; количество страниц.

П р и м е р

18. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты защиты окружающей среды: Учеб. пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 2008 – 639 с.: ил.

- Сведения о журнальных статьях приводят по схеме:
 - фамилия и инициалы автора (авторов); полное название статьи;
 - название журнала;
 - год издания;
 - номер журнала;
 - страницы, на которых приведена статья.

П р и м е р

4. Гончаров А.Э. Технологии очистки вредных атмосферных выбросов // Экология и промышленность России. 2012. №11. С. 51–55.

Приложения оформляют как продолжение расчетно-пояснительной записки и порядке появления ссылок в тексте. Каждое приложение следует начинать с новой страницы с указанием по центру слова «Приложение». Если в записке более одного приложения, то их обозначают заглавными буквами русского алфавита, начиная с А, за исключением букв Е, З, Й, О, Ч, Ь, Ы, Ъ, например: Приложение Г.

Ниже слова «Приложение» следует содержательный заголовок, например Сборный чертеж абсорбера.

Графическая часть курсового проекта. Графический материал представляется на стандартном листе формата А1 или А2 и оформляется в соответствии с нормами ЕСКД. Целесообразно каждый лист разделить тонкой линией на зоны.

Защита курсового проекта. К защите допускается студент, выполнивший задание на проектирование в установленном объеме и оформивший его в соответствии с требованиями.

Оформленный проект студент сдает руководителю для проверки, а затем в назначенный срок защищает его.

Защита курсового проекта должна проводиться публично в присутствии других студентов и комиссии в составе не менее двух преподавателей.

3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ ФОРМУЛЫ ВЕЩЕСТВА И ЕГО СВОЙСТВ

В реальной производственной ситуации для выбора дешевого и эффективного способа очистки выбросов необходимо идентифицировать пары неизвестного органического вещества в вентиляционных газовоздушных выбросах.

Идентификация (от лат. indentifico – отождествляю) – установление тождества неизвестного соединения с другим известным. Для этого сопоставляют физико-химические константы, свойства и реакции обоих веществ. Перед идентификацией вещество тщательно очищают, проводят предварительное его исследование: сопоставляют агрегатное состояние, цвет, вязкость, испытывают на растворимость в воде, органических растворителях, основаниях и кислотах, определяют горючесть и другие свойства.

Для того чтобы определить, что это за вещество, необходимо знать молярную (молекулярную) массу идентифицируемого вещества.

Молярная масса вещества – масса одного моля вещества. Для отдельных химических элементов молярной массой является масса одного моля отдельных атомов этого элемента. В этом случае молярная масса элемента, выраженная в г/моль, численно совпадает с массой атома элемента, выраженной в а.е.м. (атомная единица массы). Однако надо чётко представлять разницу между молярной массой и молекулярной массой, понимая, что они равны лишь численно и различаются по размерности [9].

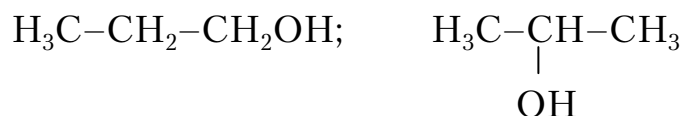
Молярные массы сложных молекул можно определить, суммируя молярные массы входящих в них элементов.

Например, молярная масса воды (H_2O) есть $M_{H_2O} = 2M_H + M_O = 2 \cdot 1 + 16 = 18$ (г/моль).

Стоит отметить, что, например, молярная масса кислорода как элемента равна 16 г/моль, а в газообразном состоянии (O_2) – 32 г/моль.

Молекулярная масса – сумма масс атомов, входящих в состав данной молекулы; выражается в атомных единицах массы (а.е. м.).

Однако одинаковое численное значение молекулярной массы могут иметь несколько веществ, например пропиловый и изопропиловый спирты. У них даже брутто-формула одна и та же, C_3H_8O , однако структурные формулы разные:



Структурная формула – это разновидность химической формулы, графически описывающая расположение и порядок связи атомов в соединении, выраженное на плоскости. Связи в структурных формулах обозначаются валентными черточками.

Уточнить структурную формулу вещества можно, измерив и рассчитав его молекулярную рефракцию. Этот метод позволяет быстро и с минимальными затратами идентифицировать чистое вещество, а также определить его чистоту и концентрацию.

Молекулярная рефракция (R) связывает электронную поляризуемость $\alpha_{эл}$ вещества (см. *поляризуемость* атомов, ионов и молекул) с его *показателем преломления n* . Молекулярная рефракция характеризует, как и n , способность вещества преломлять свет, но в отличие от показателя преломления n практически не зависит от плотности, температуры и агрегатного состояния вещества.

Основная формула молекулярной рефракции имеет вид

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha_{эл}, \quad (*)$$

где M – молекулярная масса вещества;

ρ – его плотность;

N_A – Авогадро постоянная.

Формула (*) является эквивалентом формулы Лоренца – Лоренца (с теми же ограничениями на применимость), но во многих случаях более удобна для практических приложений [12]. Часто молекулярную рефракцию можно представить как сумму «рефракций» атомов или групп атомов, составляющих молекулу сложного вещества, или их связей в такой молекуле. Например, молекулярная рефракция предельного углеводорода C_kH_{2k+2} равна $kRC + (2k + 2)RH$ ($k = 1, 2, \dots$). *Это важное свойство молекулярной рефракции – аддитивность – позволяет успешно применять рефрактометрические методы для исследования структуры соединений, определения дипольных моментов молекул, изучения водородных связей, определения состава смесей и для решения других физико-химических задач.*

Электронная поляризуемость – это смещение электронной плотности в атомах, молекулах, ионах относительно атомных ядер частиц под действием внешнего электрического поля напряжённостью E . Смещение электронной плотности приводит к образованию наведённого электрического дипольного момента m , который равен произведению величины положительного заряда q на расстояние между зарядами L и направлен от отрицательного заряда к положительному $m = qL$.

При снятии внешнего электрического поля наведённый дипольный момент исчезает. В относительно слабых электрических полях наведённый дипольный момент пропорционален напряжённости электриче-

ского поля $m = \epsilon E$, где коэффициент ϵ имеет размерность объёма и является количественной мерой электронной поляризуемости (его также называют электронной поляризуемостью). В общем случае электронная поляризуемость является тензорной величиной и зависит от взаимной ориентации рассматриваемой системы зарядов и напряжённости приложенного электрического поля. Электронная поляризуемость атома водорода составляет $0,66 \text{ \AA}^3$ [12].

3.1. Определение показателя преломления

Наиболее разработанными и наиболее важными для исследования органических веществ являются закономерности в изменениях показателя преломления в зависимости от состава и строения вещества. Показатель преломления является одной из констант, хорошо характеризующих чистоту и индивидуальность жидких органических веществ.

В основе метода рефрактометрии лежит определение показателя лучепреломления жидкости или раствора твердого вещества. Когда луч монохроматического света переходит из одной среды в другую, скорость его распространения изменяется. На границе раздела сред изменяется также и его направление (если луч проходит границу раздела не перпендикулярно). Показатель преломления n представляет собой отношение скоростей света в двух средах (обычно воздух и исследуемая жидкость). Показатель преломления зависит от ряда факторов: чистоты вещества, температуры, длины волны проходящего света и концентрации вещества (для растворов).

Определение показателя преломления осуществляют с помощью рефрактометров. В отечественной практике широко используется рефрактометр ИРФ-22 (рис. 1).

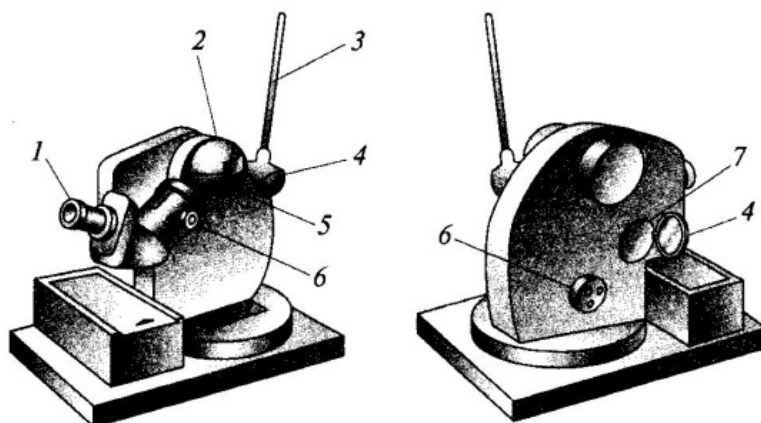


Рис.1. Рефрактометр ИРФ-22:
1 – окуляр; 2 – верхнее полушарие измерительной головки;
3 – термометр; 4 – осветительные зеркала; 5 – нижнее полушарие
измерительной головки; 6 – маховики;
7 – окошко для освещения шкалы

Обычно показатель преломления света приводится для спектральной линии желтого натриевого пламени (D -линия с длиной волны 589 нм). Запись значения показателя преломления сопровождаются указанием длины волны (подстрочный индекс) и температуры (надстрочный индекс), например n_D^{20} . Повышение температуры на 1°C, как правило, приводит к уменьшению величины показателя преломления на 0,0005, и наоборот. Этим правилом можно пользоваться при необходимости сопоставления результата измерения со справочными данными, если измерения выполнены при разных температурах. Показатель преломления определяют с точностью до 0,0001 [39].

Показатель преломления вещества – величина, равная отношению фазовых скоростей электромагнитных волн в вакууме и в данной среде.

Показатель преломления зависит от природы вещества, температуры, длины волны падающего света, концентрации (для растворов) и давления (для газов) [6]. С увеличением температуры показатель преломления уменьшается, поэтому для определения показателя преломления при постоянной температуре рефрактометры снабжены устройствами для термостатирования образца. Каждое вещество в твердом или растворенном состоянии состоит из определенных частиц (молекул, ионов). В основе рефрактометрического метода исследования лежит формула Лоренца – Лоренца [20], связывающая показатель преломления n изотропного вещества с числом молекул N в единице объема и поляризуемостью α молекул вещества. Из формулы Лоренца – Лоренца следует, что для данного химического вещества и для света с заданной длиной волны плотность вещества пропорциональна концентрации молекул N . Величина *refr* здесь называется удельной рефракцией. Таким образом, удельная рефракция вещества не должна зависеть от его плотности. Нередко удельная рефракция остается практически постоянной даже при изменении агрегатного состояния вещества. Существует эмпирическое правило, согласно которому рефракцию сложного химического соединения можно вычислить, складывая рефракции составляющих его элементов. Чтобы исследовать зависимость показателя преломления n от состава вещества, необходимо использовать величину, зависящую исключительно от природы вещества. Такой величиной является атомная и молекулярная рефракция. Атомная рефракция R представляет собой произведение удельной рефракции данного элемента на его атомную массу [4].

Атомные рефракции элементов С, Н, О, N, Cl, Br, I, главным образом входящих в состав органических соединений, можно непосред-

ственно определить только для тех, которые находятся в газообразном состоянии [3].

Атомная рефракция, атомное с в е т о п р е л о м л е н и е , – величина светопреломления, присущая одному атому элемента, входящего в состав молекулы химического соединения. Атомная рефракция характерна для каждого химического элемента. Величины атомных рефракций используются при вычислении молекулярных рефракций сложных веществ.

Аналогично вводится молекулярная рефракция химического соединения [8]. Молекулярная рефракция – мера электронной поляризованности вещества, она имеет размерность объема, по порядку величины совпадает с объемом всех молекул в граммолекуле. Из этого следует, что порядок величины R должен совпадать с поправкой на объем в уравнении Ван-дер-Ваальса, что подтверждается значениями этих величин, полученными во время опытов.

Молекулярная рефракция не зависит ни от температуры, ни от давления, ни от агрегатного состояния вещества. Опыт показывает, что во многих случаях молекулярная рефракция обладает свойством аддитивности, т.е. для сложного вещества она равна сумме атомных рефракций элементов, входящих в состав вещества. Аддитивность молекулярной рефракции означает, что взаимодействие отдельных атомов с полем световой волны в первом приближении не зависит от других атомов, входящих в состав той же молекулы. Нарушение аддитивности позволяет судить о взаимном влиянии атомов друг на друга и, следовательно, делать заключение о строении молекул.

Молекулярная рефракция является аддитивным (суммарным) свойством, она равна сумме атомных рефракций элементов, входящих в состав молекулы. При этом атомные рефракции некоторых элементов, например, кислорода, имеют различные величины в зависимости от того, как связан данный атом: атом кислорода, входящий в состав гидроксильной группы $-O-H$ и в состав эфира $R-O-R$, будет иметь различную атомную рефракцию. Наличие в молекуле двойных и тройных связей увеличивает молекулярную рефракцию на определенную величину (см. табл. 5) [3].

Атомные рефракции определены почти для всех элементов. В табл. 4 приведены атомные рефракции элементов, входящих в состав молекул большинства органических соединений [15]. Квантово-механические расчеты по теории возмущений удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями атомных рефракций. Поэтому они могут служить существенным дополнением к опытным данным по созданию системы атомных рефракций элементов [4]. Это положение

(вообще говоря, неверное) сыграло, однако, в истории рефрактометрии на определенном этапе прогрессивную роль, так как оно указало способ расчета молекулярных рефракций и стимулировало изучение атомных рефракций элементов [7].

3.2. Расчет молекулярной массы неизвестного вещества

Один из физико-химических методов определения природы вещества следует из нулевого закона термодинамики¹, сформулированного в 1931 году Р. Фаулером²: **Если система A находится в термодинамическом равновесии с системой B , а та, в свою очередь, с системой C , то система A находится в равновесии с C . При этом их температуры равны.**

Важнейшим следствием данного закона является существование термического уравнения состояния:

$$f(P, V, T) = 0. \quad (1)$$

Уравнение состояния связывает свойства вещества и параметры состояния. Часто при расчетах используют приближение идеального газа – газа, в котором взаимодействия между молекулами (атомами) пренебрежительно малы, а размеры молекул (атомов) отсутствуют (математические точки), последние обладают только массой (молекулярной массой). Для идеальных газов это уравнение получено Клапейроном – Менделеевым

$$PV = nRT, \quad (2)$$

где n – число молей вещества;
 $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ – универсальная газовая постоянная;
 P, V, T – давление, объем, температура газа соответственно.

Выражая n через массу вещества m (г) и молекулярную массу M , получаем:

$$n = \frac{m}{M}. \quad (3)$$

¹Нулевое начало термодинамики (общее начало термодинамики) – физический принцип, утверждающий, что вне зависимости от начального состояния изолированной системы в конце концов в ней установится термодинамическое равновесие, а также что все части системы при достижении термодинамического равновесия будут иметь одинаковую температуру.

²Ральф Говард Фаулер (англ. *Sir Ralph Howard Fowler*; 17 января 1889, Ройдон, Великобритания – 28 июля 1944, Кембридж, Великобритания) – английский физик-теоретик, астрофизик и математик. Член Лондонского королевского общества (1925). Научные труды посвящены в основном вопросам статистической механики, термодинамики, квантовой теории, астрофизики, теории дифференциальных уравнений. Является одним из пионеров теоретической астрофизики.

А из уравнения (2) следует способ определения молекулярной массы вещества в виде пара или газа:

$$M = \frac{mRT}{PV}. \quad (4)$$

Величина $R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ – универсальная газовая постоянная – зависит от размерностей P и V ; наиболее часто встречающиеся в расчетах величины газовой постоянной равны:

Т а б л и ц а 1

Размерности универсальной газовой постоянной

P	Па	мм рт. ст.	ат
V	м ³	л	л
R	$8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) =$ $= 1,987 \text{ кал}/(\text{К} \cdot \text{моль})$	$62,32 \text{ мм рт. ст. л}/(\text{моль} \cdot \text{К})$	$0,08206 \text{ л ат}/(\text{К} \cdot \text{моль})$

Миллиметр ртутного столба (мм рт. ст., mm Hg) – внесистемная единица измерения давления, равная $101325/760 \approx 133,3223684 \text{ Па}$; иногда называется «торр» (русское обозначение – торр, международное – Torr) в честь Эванджелиста Торричелли [7].

Происхождение этой единицы связано со способом измерения атмосферного давления с помощью барометра, в котором давление уравнивается столбиком жидкости. В качестве жидкости часто используется ртуть, поскольку у неё очень высокая плотность ($\approx 13600 \text{ кг/м}^3$) и низкое давление насыщенного пара при комнатной температуре.

Атмосферное давление на уровне моря составляет примерно 760 мм рт. ст. Стандартное атмосферное давление принято равным (точно) 760 мм рт. ст., или 101,325 Па, отсюда вытекает определение миллиметра ртутного столба (101,325/760 Па). Ранее использовалось несколько иное определение: давление столба ртути высотой 1 мм и плотностью $13,5951 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ при ускорении свободного падения $9,80665 \text{ м/с}^2$. Разница между этими двумя определениями составляет 0,000014 %.

Миллиметры ртутного столба используются, например, в вакуумной технике, в метеорологических сводках и при измерении кровяного давления. Поскольку в вакуумной технике очень часто давление измеряют просто в миллиметрах, опуская слова «ртутного столба», естественный для «вакуумщиков» переход к мкм (микронам) осуществляется, как правило, тоже без указания «давления ртутного столба». Соответственно, когда на вакуумном насосе указано давление 25 мкм,

речь идёт о предельном разрежении, создаваемом этим насосом и измеряемом в микронах ртутного столба. Само собой, никто не использует манометр Торричелли для измерения таких низких давлений. Для измерения низких давлений применяют другие приборы, например манометр (вакуумметр) Мак-Леода.

Иногда используются миллиметры водяного столба (1 мм рт. ст. = 13,5951 мм вод. ст.). В США и Канаде также действует единица измерения «дюйм ртутного столба» (обозначение – inHg); 1 inHg = 3,386389 кПа при 0 °С.

3.3. Идентификация неизвестного вещества в газовоздушных выбросах

Например, требуется идентифицировать вещество, находящееся в жидком состоянии. Для этого вещество необходимо перевести в парообразное состояние путем испарения.

Для анализа навеску жидкого вещества массой $m = 0,5$ г переводят в газовую (паровую) фазу в сосуде объемом $V = 1$ л = $1 \cdot 10^{-3}$ м³. Измерение давления в сосуде показало, что $P = 35,2$ кПа. Эти данные (исходные) позволяют определять (в приближении идеального газа) молекулярную массу вещества с точностью до десятых по уравнению (4) в единственном случае $t = 87$ °С (испарение) (табл. 2, вариант №7).

$$M = \frac{mRT}{PV},$$

$$M = \frac{0,5 \cdot 8,314 \cdot (87 + 273)}{35,2 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = 45,514773 \text{ г/моль.}$$

Т а б л и ц а 2

Параметры примеси в газовоздушных выбросах

Номер варианта	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кПа}$ ($T = 298 \text{ К}$)	$P_{\text{раб}}, \text{Па}$	$R, \text{см}^3/\text{г}$
1	2	3	4	5
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

Окончание табл. 2

1	2	3	4	5
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	22,91
20	100	21,0	37	22,20 ($d^* = 0,81$ г/см ³)
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	22,3 ($d^* = 0,91$ г/см ³)
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)

d^* – плотность жидкости при температуре 20 °С.

Близкую молекулярную массу имеет этиловый спирт с формулой C_2H_6O (табл. 3).

$$M(C_2H_6O) = 12 \cdot 2 + 1 \cdot 6 + 16 = 46 \text{ г/моль};$$



Т а б л и ц а 3

Молекулярная масса, химическая формула, ПДК в воздухе
и воде некоторых органических соединений

Название	Формула	M	ПДК (воздух)		ПДК (вода), мг/л
			мг/м ³	мкмоль/м ³	
3-гидрокси-3-метил-2-бутанон	C ₅ H ₁₀ O ₂	102	150	1470	(1,0)
N-метилформамид	C ₂ H ₅ NO	59	10	169	10
Акролеин	C ₃ H ₄ O	56	0,2	4	(0,01)
Ацетилметилкарбинол (d = 0,91 г/см ³)	C ₄ H ₈ O ₂	88	20	227	(0,7)
Ацетон	C ₃ H ₆ O	58	200	3500	2,2
Бутиловый спирт (d = 0,81 г/см ³)	C ₄ H ₁₀ O	74	10	135	0,1
Гидразин	N ₂ H ₄	32	0,1	3,12	0,01
Диметилформамид	C ₃ H ₇ NO	73	10	137	10
Диоксан	C ₄ H ₈ O ₂	88	10	114	(0,1)
Изобутиловый спирт (d = 0,802 г/см ³)	C ₄ H ₁₀ O	74	100	1350	0,15
Изопропиловый спирт (d = 0,785 г/см ³)	C ₃ H ₈ O	60	10	167	0,25
Лудитин	C ₇ H ₉ N	107	5,0	47	0,05
Масляная кислота	C ₄ H ₈ O ₂	88	10	114	0,7
Метилвинилкетон	C ₄ H ₆ O	70	0,1	1,43	2,0
Метиловый спирт	CH ₄ O	32	5,0	156	3,0
Муравьиная кислота	CH ₂ O ₂	46	1,0	22	3,5
Пиколин	C ₆ H ₇ N	93	5,0	54	0,05
Пропиловый спирт (d = 0,804 г/см ³)	C ₃ H ₈ O	60	10	167	0,25
Пропионовая кислота	C ₃ H ₆ O ₂	74	20	270	0,6
Уксусная кислота	C ₂ H ₄ O ₂	60	5,0	83	1,0
Циклопентанон	C ₅ H ₈ O	84	15	174	(0,5)
Этиленгликоль	C ₂ H ₆ O ₂	62	10 (пар + аэрозоль)	161	1,0
Этиленхлоргидрин	C ₂ H ₅ OCl	80	1,0	12,5	0,1
Этиловый спирт	C ₂ H ₆ O	46	1000	21700	10

П р и м е ч а н и е . ПДК приведены по СанПиН №4630–88 «Санитарные нормы и правила охраны поверхностных вод от загрязнения» для вредных веществ в воде водных объектов хозяйственного и культурно-бытового водопользования. В скобках приведены ориентировочные значения.

Уточнить структурную формулу вещества можно, измерив и рассчитав его молекулярную рефракцию. Этот метод позволяет быстро и с минимальными затратами идентифицировать чистое вещество, а также определить его чистоту и концентрацию.

Измерения показали, что рефракция неизвестного вещества $R = 12,96$ (см. табл. 2).

Молярная рефракция обладает свойством аддитивности:

$$R = \sum R_i \cdot v_i + R_{\text{ц}}, \quad (5)$$

где R_i – рефракция i -го атома или связи;

v_i – количество i -х атомов или связей;

$R_{\text{ц}}$ – рефракция цикла.

Методом аддитивности рассчитываем молекулярную рефракцию (см. табл. 3) по формуле (5):

$$R(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}) = 2,418 \cdot 2 + 1,1 \cdot 6 + 1,525 = 12,96.$$

Для уточнения сравним молекулярную рефракцию из исходных данных с рассчитанной ($R = 12,96$). Рассматриваемое вещество – этиловый спирт.

Т а б л и ц а 4

Атомные рефракции [10]

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

Таблица 5

Инкременты связей

Связь	<i>R</i>	Связь	<i>R</i>
Двойная	1,733	Четырехчленный	0,46
Тройная	2,398	Пятичленный	–0,19
Циклы:		Шестичленный	–0,15
– трехчленный	0,71	–C ₈ ...C ₁₅	–0,55

П р и м е ч а н и е . Теория поляризации молекул и применение этого метода определения строения молекул и свойств растворов изложены в [15].

Характеристической константой веществ, не зависящей от температуры и агрегатного состояния, является электронная поляризация (рефракция).

Значения рефракций, рассчитанные по структуре вещества, являются приближенными и округляются до десятых.

Экспериментальное определение рефракции и использование свойства аддитивности позволяют установить строение, найти концентрацию раствора.

3.4. Расчет некоторых параметров газовой воздушных выбросов

Уравнение (2) позволяет определить ряд параметров газовой воздушных выбросов:

- 1) объем пробы при нормальных условиях V_0 , м³;
- 2) плотность пара d при нормальных условиях, г/м³;
- 3) мольно-объемную концентрацию, моль/м³;
- 4) концентрацию в воздухе, мг/м³.

Объем пробы при нормальных условиях для анализа газовой воздушных выбросов обычно отбирают как пробу при рабочих условиях (P , V , T). Нам необходимо объем пробы привести к нормальным условиям (P_0 , V_0 , T_0). Например, для условий идентификации вещества мы переводим систему из состояния пара, при которой его исследовали, в состояние при нормальных условиях:

(P, V, T)	(P_0, V_0, T_0)
$P = 35,2$ кПа	$P_0 = 101,3$ кПа
$T = (273+87)$ К	$T_0 = 273$ К
$V = 1 \cdot 10^{-3}$ м ³	V_0

Рис. 2. Переход к нормальным условиям

Нормальные условия – стандартные физические условия, с которыми обычно соотносят свойства веществ (при нормальных условиях, при н.у., англ. Standard temperature and pressure, STP). Нормальные условия определены IUPAC (Международным союзом практической и прикладной химии) следующим образом [46]:

- атмосферное давление $101325 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст.}$;
- температура воздуха $273,15 \text{ К} = 0 \text{ }^{\circ}\text{С}$.

При нормальных условиях объём 1 моля идеального газа составляет $22,413996(39) \text{ дм}^3$ [25] (следствие из закона Авогадро), а количество молекул в 1 см^3 равняется $2,6867774(47) \cdot 10^{19}$ [7] (постоянная Лошмидта).

Стандартные условия (англ. Standard Ambient Temperature and Pressure, SATP): давление $1 \text{ Бар} = 10^5 \text{ Па} = 750,06 \text{ мм рт. ст.}$; температура $298,15 \text{ К} = 25 \text{ }^{\circ}\text{С}$. При этих условиях константа диссоциации дистиллированной воды составляет $1,0 \cdot 10^{-14}$.

Запишем два уравнения (2) – для исследуемого состояния и для нормальных условий:

$$PV = nRT, \quad P_0V_0 = nRT_0$$

и разделим их друг на друга:

$$\frac{PV}{P_0V_0} = \frac{T}{T_0},$$

$$V_0 = \frac{PVT_0}{P_0T}. \quad (6)$$

Найдем объем вредной примеси:

$$V_0 = \frac{35,2 \cdot 10^3 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \cdot 273}{101,3 \cdot 10^3 \cdot (273 + 87)} = 2,635 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 = 0,2635 \text{ л.}$$

Таким образом, плотность пара при нормальных условиях составляет:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (7)$$

$$d = \frac{m}{V_0} = \frac{P_0M}{RT},$$

$$d = \frac{101,3 \cdot 10^3 \cdot 46}{8,314 \cdot 273} = 1,91 \cdot 10^3 \text{ г/м}^3.$$

Проверяем расчет:

$$d = \frac{m}{V_0} = \frac{0,5}{2,635 \cdot 10^{-4}} = 1,89 \cdot 10^3 \text{ г/м}^3.$$

Расчет мольно-объемной концентрации осуществляем, допуская, что в воздухе рабочей зоны парциальное давление $P_{\text{раб}} = 372 \text{ Па}$.

Уравнение (2) позволяет вычислить мольно-объемную концентрацию (c_0 , моль/м³), например, при $T = 360 \text{ К}$:

$$c_0 = \frac{n}{V} = \frac{P_{\text{раб}}}{RT}, \quad (8)$$

$$c_0 = \frac{372}{8,314 \cdot 360} = 0,124 \text{ моль/м}^3.$$

В частности, для этилового спирта ПДК в воздухе равно 1000 мг/м^3 , т.е.

$$\frac{\text{ПДК}}{M} = \frac{1000}{46} = 21,7 \text{ ммоль/м}^3.$$

Вывод: выше приведенный расчет показал, что концентрация этилового спирта в воздухе превышает ПДК в несколько раз; поэтому воздух необходимо очистить до допустимой концентрации.

3.5. Пример выполнения задания для 1-й части курсового проекта

Идентификация неизвестного вещества в газовойоздушных выбросах и расчет их параметров

Ситуативная задача

Специалист-эколог столкнулся с наличием в газо-воздушных выбросах (ГВВ) предприятия паров неизвестного вещества. Для выбора наиболее эффективного и действенного способа очистки выбросов нужно определить собственно вещество и оценить его концентрацию в ГВВ. Необходимо дать токсическую характеристику вещества, привести примеры его использования в промышленности.

Решение:

1. Идентификацию вредной примеси в ГВВ будем проводить по молекулярной массе, приняв навеску вещества массой $m = 0,5 \text{ г}$ при

температуре t , °С и давлении P , кПа (исходные данные в табл. 2) с учетом испарения в емкости объемом $V = 1$ л (подразд. 3.3).

2. Результаты подтверждаем расчетом молекулярной рефракции R , см³/г, и сравнением с опытной величиной, приведенной в табл. 2 (подразд. 3.3).

3. Рассчитываем параметры вентиляционных газов (подразд. 3.4), учитывая, что парциальное давление вещества A равно $P_{\text{раб}}$ (исходные данные в табл. 2).

4. Дадим токсикологическую характеристику вещества A и сделаем вывод о необходимости очистки вентиляционных газов, приведем примеры использования вещества в отраслях промышленности. В справочниках Лазарева и Левиной [13] можно найти информацию о влиянии вредных веществ на организм человека.

5. Приведем параметры примеси в вентиляционных газах в виде таблицы (табл.6):

- 1) объем пробы при нормальных условиях V_0 , м³;
- 2) плотность пара d при нормальных условиях, г/м³;
- 3) мольно-объемную концентрацию, моль/м³;
- 4) предельно допустимую концентрацию в воздухе, мг/м³, моль/м³.

Т а б л и ц а 6

Параметры идентифицируемой примеси в вентиляционных газах

V_0 , м ³	d , г/м ³	c_0 , моль/м ³	$C_{\text{пдк}}$, ммоль/м ³	$C_{\text{пдк}}$, мг/м ³

Характеристика идентифицируемого вещества

Информация об идентифицируемом веществе включает в себя следующие пункты:

- Применение.
- Получение.
- Физические и химические свойства.
- Общий характер действия.
- Токсическое действие (острое и хроническое отравление человека и животных).
- Действие на кожу.
- Распределение в организме, превращения и выделение.
- Неотложная терапия.
- Предельно допустимая концентрация

Пример. *Токсикологическая характеристика этилового спирта* C_2H_5OH (этанол, метилкарбонил), $M = 46,07$.

Применяется в различных отраслях народного хозяйства. Более 150 производств используют его в качестве сырья и горючего, для синтеза многих органических соединений, в спиртоводочной и пивоваренной промышленности, в качестве растворителя лаков и политур, для экстрагирования [13].

Получается гидратацией этилена газов крекинга; гидратацией ацетиленов с последующим гидрированием ацетальдегида; спиртовым брожением из содержащих крахмал материалов: картофеля, хлебных зерен, риса и т.д., а также из мелассы; брожением гидролизованной древесины и другими способами.

Физические и химические свойства. Этиловый спирт C_2H_5OH (этанол, этиловый алкоголь, винный спирт) – бесцветная, летучая жидкость с характерным запахом, жгучая на вкус ($\rho = 0,789...0,816$, $T_{\text{кип}} = 77...78,4$ °C). Хорошо растворяется в воде, органических растворителях. Этиловый спирт горит синеватым пламенем, смешивается во всех соотношениях с водой, диэтиловым эфиром и многими другими органическими растворителями, перегоняется с водяным паром. Коэффициент растворимости паров в воде 1412 (40°), в крови человека 1370...1580 (37°). Коэффициент распределения 0,03; 0,108 масло/вода. Показатель преломления $n_D^{20} = 1,3614$. Давление паров (20°) – 44,5 мм рт.ст. Окисляется в уксусный альдегид и уксусную кислоту.

Общий характер действия. Наркотик, вызывающий сначала возбуждение, а затем паралич центральной нервной системы. При длительном воздействии может вызывать тяжелые органические заболевания нервной системы, печени, сердечно-сосудистой системы пищеварительного тракта и т.д.

Этиловый спирт может поступать в организм несколькими путями: при приеме внутрь, при внутривенном введении, а также через легкие в виде паров с вдыхаемым воздухом.

Токсическое действие. Поступивший в организм этиловый спирт действует на кору головного мозга. При этом наступает опьянение с характерным алкогольным «возбуждением». Это возбуждение не является результатом усиления возбудительного процесса, а возникает из-за ослабления процесса торможения. Таким образом, под влиянием алкоголя проявляется преобладание процессов возбуждения над процессами торможения. В больших дозах этиловый спирт вызывает угнетение функций как спинного, так и продолговатого мозга. При этом может наступить состояние длительного глубокого наркоза с потерей рефлексов и угнетением жизненно важных центров. Под влиянием

этилового спирта может наступить смерть в результате паралича дыхательного центра.

О токсичности этилового спирта свидетельствует наличие случаев острых отравлений этим спиртом. В последнее десятилетие острые отравления этиловым спиртом занимают первое место (около 60 %) среди отравлений другими токсическими веществами. Алкоголь не только вызывает острые отравления, но и способствует скоропостижной смерти от других заболеваний (прежде всего от заболеваний сердечно-сосудистой системы).

Степень токсичности этилового спирта зависит от дозы, концентрации его в напитках, от наличия в них сивушных масел и других примесей, прибавляемых для придания напиткам определенного запаха и вкуса. Опасная доза спирта для мужчин равна 60–80 г в сутки (это 100–200 мл водки, 400–800 мл сухого вина или 800–1600 мл пива), для женщин эта доза в два раза меньше. Ориентировочно смертельной дозой для человека считается 6–8 мл чистого этилового спирта на 1 кг массы тела. В пересчете на всю массу тела это составляет 200–300 мл этилового спирта. Однако эта доза может изменяться в зависимости от чувствительности к этиловому спирту, условий его приема (крепость напитков, наполненность желудка пищей) и т. д. У одних людей смерть может наступить после приема 100–150 г чистого этилового спирта, в то время как у других смерть не наступает и после приема 600–800 г этого спирта.

Алкоголь токсически действует на печень и постепенно разрушает ее клетки. Кроме того, в связи с его высокой калорийностью он превращается в организме в жиры и блокирует распад уже имеющихся жиров, что ведет к риску развития не только алкогольной, но и жировой болезни печени.

Длительный прием этилового спирта приводит к ряду тяжелых нарушений функций организма: могут наступить цирроз печени, перерождение сердечной мышцы и почек, стойкое расширение сосудов лица (особенно сосудов носа), дрожание мышц, галлюцинации, буйный бред (белая горячка), перерождение мужских и женских половых желез, в результате чего от алкоголиков рождаются дети с недостатками в умственном и физическом развитии.

Действие на кожу. Скорость проникновения через кожу прямо пропорциональна концентрации спирта в растворителе. Быстрее проникает из растворителя, в котором он менее растворим. В чистом виде вызывает у работающих сухость кожи, образование трещин.

Предельно допустимая концентрация 1000 мг/м³.

4. ОЧИСТКА ВОЗДУХА ОТ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ АБСОРБЦИИ

Абсорбцией называется перенос компонентов газовой смеси в объем соприкасающейся с ней конденсированной фазы, т.е. абсорбция – это процесс избирательного поглощения газа или пара жидкостью, в которой газ растворим в той или иной степени. Обратный процесс, т.е. выделение (удаление) из объема конденсированного вещества поглощенных молекул газа, называется дегазацией или де(аб)сорбцией. Абсорбция (лат. *absorptio*, от *absorbeo* – поглощаю) – поглощение веществ из газовой смеси жидкостями или (реже) твёрдыми телами (абсорбентами); один из видов сорбции. При абсорбции поглощение происходит во всём объёме абсорбента (в отличие от адсорбции – поглощения вещества поверхностью).

Различают физическую абсорбцию и хемосорбцию. При физической абсорбции процесс поглощения не сопровождается химической реакцией. При хемосорбции абсорбируемый компонент вступает в химическую реакцию с веществом абсорбента.

Вещество, в котором происходит растворение абсорбируемых компонентов, называют растворителем, поглотителем или абсорбентом. Молекулы поглощаемого вещества – абсорбата – удерживаются в объеме поглотителя – абсорбента, равномерно распределяясь среди его молекул вследствие растворения или химической реакции. Вещество, которое содержится в газовой фазе и при абсорбции переходит в жидкую фазу, называют абсорбтивом. Вещество, которое содержится в газовой фазе и при абсорбции не переходит в жидкую фазу, называют газом-носителем. Аппараты, в которых осуществляют процесс абсорбции, называют абсорберы.

Процесс, завершающийся растворением абсорбата в поглотителе, называют физической абсорбцией (в дальнейшем – абсорбция). При физической абсорбции происходит физическое растворение абсорбируемого компонента в растворителе.

Иногда растворяющийся газ вступает в химическую реакцию непосредственно с самим растворителем. Процесс, сопровождающийся химической реакцией между поглощаемым компонентом и абсорбентом, называют химической абсорбцией (в дальнейшем – хемосорбция). При хемосорбции абсорбируемый компонент вступает в химическую реакцию с поглотителем, образуя новые химические соединения в жидкой фазе.

Для многократного использования поглотитель подвергают регенерации; при этом из него извлекают абсорбтив, который реализуют в

виде сырья для других процессов или целевого товарного продукта. Если извлекаемый компонент не представляет ценности или процесс регенерации связан с большими трудностями, то поглотитель используют однократно и после соответствующей обработки сливают в канализацию.

В абсорбционных процессах (абсорбция, десорбция) участвуют две фазы – жидкая и газовая – и происходит переход вещества из газовой фазы в жидкую (при абсорбции) или, наоборот, из жидкой фазы в газовую (при десорбции). Таким образом, абсорбционные процессы являются одним из видов процессов массопередачи.

Растворение газа в жидкости называют абсорбцией газа жидкостью. По своей природе и свойствам растворы газов в жидкости ничем не отличаются от других жидких растворов. Обычно концентрации газов в них незначительны, и растворы являются разбавленными. Исключение составляют системы, в которых растворимость газов весьма значительна вследствие их химического взаимодействия с растворителем, например аммиака или хлористого водорода с водой. Растворимость газов, помимо вида газа и растворителя, в большой степени зависит от температуры и давления. Влияние давления при не слишком высоких его значениях достаточно хорошо выражается законом Генри: при постоянной температуре растворимость газа в растворителе прямо пропорциональна давлению этого газа над раствором.

Как правило, растворение газов в воде происходит с выделением тепла и с уменьшением объема, поэтому в соответствии с принципом Ле Шателье при повышении температуры их растворимость снижается.

Однако в некоторых случаях, когда растворение сопровождается не выделением, а поглощением тепла, возрастание температуры приводит к увеличению растворимости газа.

Явление растворения газов в жидкости используется в различных процессах, в частности в абсорбционных методах очистки отходящих газов промышленных производств, при сатурации и для извлечения отдельных частей газовой смеси жидкими поглотителями (жидкостная хроматография).

Применение абсорбции особенно эффективно при значительных концентрациях газообразных загрязнителей. Однако возможно применение растворителей и при весьма низких концентрациях, когда растворимость газа в жидкости очень высока. Часто в качестве растворителя используется вода. Для поглощения газов, плохо растворимых в воде, можно применять малолетучие растворители с низким давлением пара, например углеводороды.

В качестве абсорбента можно в принципе использовать любую жидкость, которая растворяет извлекаемый компонент. Но для применения в промышленных масштабах абсорбент должен отвечать ряду требований, среди них: необходимая поглотительная способность (абсорбционная ёмкость), высокая селективность (избирательность) по отношению к поглощаемому компоненту, невысокая летучесть, небольшая вязкость, способность к регенерации, термохимическая устойчивость, низкая коррозионная активность, доступность и невысокая стоимость. Желательно, чтобы поглотительный раствор имел более высокую, чем вода, температуру кипения [11].

В качестве абсорбентов применяют воду, растворы аммиака, едких и карбонатных щелочей, солей марганца, этаноламины, масла, суспензии гидроксида кальция, оксидов марганца и магния, сульфат магния и др.

Поскольку абсорбента, соответствующего всем требованиям, нет, останавливаются на поглотителе, удовлетворяющем конкретным условиям.

При физической абсорбции в качестве абсорбента обычно используют воду, а также органические растворители и неорганические, не реагирующие с извлекаемыми компонентами и их водными растворами.

Вода – дешевый и доступный абсорбент для очистки больших объемом газа. В качестве абсорбентов для очистки выбросов на практике используют только капельные жидкости. Выбор абсорбента зависит от ряда факторов; главным среди них является способность поглощать загрязнитель из газовой фазы.

При хемосорбции в качестве абсорбента применяют водные растворы солей, органические вещества и водные суспензии различных веществ. При использовании воды абсорбируемый газ должен достаточно хорошо растворяться в ней при данной температуре в системе газ – жидкость. Для абсорбции газообразных загрязнителей с ограниченной растворимостью в воде, таких, как SO_2 или бензол, необходимы очень большие количества воды. Вода обладает высокой эффективностью при удалении кислых растворимых газов, таких, как HCl , HF и SiF_4 , при использовании слабощелочной воды, для улавливания NH_3 подкисленной водой. Газы с меньшей растворимостью, например SO_2 , Cl_2 и H_2S , легче абсорбируются не чистой водой, а щелочными растворами, в частности разбавленным NaOH или водным раствором (суспензией) извести, т.е. в последнем случае более приемлема хемосорбция.

Нецелесообразно применять воду для очистки выбросов с нерастворимыми в ней органическими примесями. Подобные загрязнители, как правило, хорошо поглощаются органическими жидкостями, среди которых могут использоваться как абсорбенты высококипящие вещества, такие, как этаноламины и тяжелые предельные углеводороды (минеральные масла).

Абсорбция органическим растворителем наиболее эффективна для удаления органических газообразных загрязнителей, поскольку в этом случае обеспечивается хорошая растворимость. В качестве органических жидких абсорбентов применяются диметиланилин, моно-, ди- и триэтаноламин и метилдиэтаноламин. Использование таких абсорбентов ограничено системами, не содержащими твердых частиц, поскольку твердые вещества загрязняют органические жидкости.

До обработки органическим абсорбентом из отбросных газов необходимо удалить дисперсные примеси, иначе абсорбент быстро загрязняется и становится отходом, практически не поддающимся очистке.

Органические абсорбенты должны иметь низкое давление насыщенных паров при температуре процесса. Растворители с недостаточно низкой упругостью паров будут интенсивно испаряться и загрязнять обрабатываемые газы. Кроме того, низкокипящий абсорбент сложно регенерировать, так как извлечь (десорбировать из него) уловленное вещество нагреванием невозможно.

На интенсивность перехода загрязнителя из газовой фазы в жидкую большое влияние оказывают температура и давление процесса, а также способ организации контакта фаз. С ростом давления и снижением температуры скорость абсорбции увеличивается. Абсорбенты, работающие при отрицательных (по Цельсию) температурах, принято называть хладоносителями, а процесс абсорбции, протекающий в таких условиях, – контактной конденсацией. Для более полного извлечения компонента из газовой смеси при физической абсорбции необходимо использовать принцип противотока с непрерывной подачей в абсорбер свежего раствора.

Абсорбция определяется процессами адсорбции, растворимостью абсорбируемого вещества в абсорбенте и диффузией в нём. Согласно закону Генри растворимость газа в жидкости пропорциональна давлению, под которым газ находится, но при условии, что газ при растворении не образует новых соединений и молекулы его не полимеризуются [15]. Скорость абсорбции тем выше, чем выше парциальное давление поглощаемого вещества в газовой смеси и чем ниже температура абсорбента. При повышении температуры поглощённые вещества выделяются из раствора – происходит десорбция. Процессы

абсорбции и десорбции широко используются в химическом производстве.

На практике абсорбции подвергают большей частью не отдельные газы, а газовые смеси, составные части которых (одна или несколько) могут поглощаться данным поглотителем в заметных количествах. Эти составные части называют абсорбируемыми компонентами или просто компонентами, а не поглощаемые составные части – инертным газом.

Жидкая фаза состоит из поглотителя и абсорбируемого компонента. Во многих случаях поглотитель представляет собой раствор активного компонента, вступающего в химическую реакцию с абсорбируемым компонентом; при этом вещество, в котором растворен активный компонент, будем называть растворителем.

Инертный газ и поглотитель являются носителями компонента соответственно в газовой и жидкой фазах. При физической абсорбции инертный газ и поглотитель не расходуются и не участвуют в процессах перехода компонента из одной фазы в другую. При хемосорбции поглотитель может химически взаимодействовать с компонентом.

Протекание абсорбционных процессов характеризуется их статикой и кинетикой.

Абсорбционные методы очистки отходящих газов подразделяются по следующим признакам: 1) по абсорбируемому компоненту; 2) по типу применяемого абсорбента; 3) по характеру процесса – с циркуляцией и без циркуляции газа; 4) по использованию абсорбента – с регенерацией и возвращением его в цикл (циклические) и без регенерации (нециклические); 5) по использованию улавливаемых компонентов – с рекуперацией и без рекуперации; 6) по типу рекуперированного продукта; 7) по организации процесса – периодические и непрерывные; 8) по конструктивным типам абсорбционной аппаратуры.

Разновидности абсорбционных аппаратов и области их применения для очистки промышленных выбросов достаточно велики, и являются едва ли не самыми распространенными.

Абсорбер – это аппарат, который предназначен для изменения концентрации вещества на границе раздела фаз, а также для поглощения газов, паров, для разделения газовой смеси на составные части растворением одного или нескольких компонентов этой смеси в жидкости, называемой абсорбентом (поглотителем).

Абсорбер, как правило, представляет собой колонку с насадкой (подвижной или статической) или тарелками, в нижнюю часть которой подается газ, а в верхнюю – жидкость (абсорбент); газ удаляется из абсорбера сверху, а абсорбент – снизу (рис. 3).

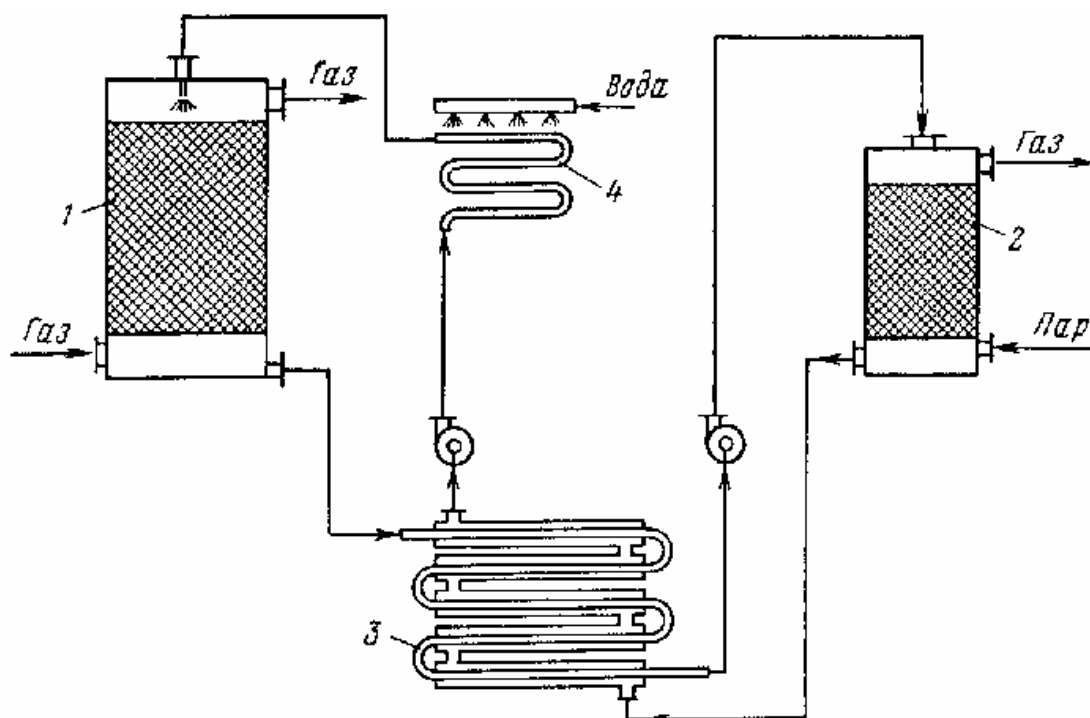


Рис. 3. Схема установки
для абсорбционно-десорбционного метода разделения газов:
1 – абсорбер; 2 – десорбер; 3 – теплообменник; 4 – холодильник

Абсорбер используется в химической, нефтеперерабатывающей, деревоперерабатывающей, литейной и других отраслях промышленности.

Чаще всего для обеспыливания и охлаждения вентвоздуха применяются **полые скрубберы**, представляющие собой вертикальный или горизонтальный канал, который орошается жидкостью с помощью форсунок.

Достоинствами таких аппаратов являются простота и малое гидравлическое сопротивление, однако эффективность их невысока в силу ограниченной площади контакта фаз массообмена.

Ударно-инерционные аппараты могут быть различной конструкции, их общий признак – соударение газового потока о поверхность жидкости. Из широко применяемых в промышленной очистке вентвыбросов можно назвать ротоклоны типа ПВМ и орошаемые циклоны типа СИОТ.

Данные аппараты эффективны для улавливания хорошо смачиваемой и смываемой пыли. Наличие в вентвоздухе волокнистой пыли или смолистых веществ значительно затрудняет эксплуатацию таких аппаратов, а для очистки вентвоздуха от газообразных загрязнителей использование их нецелесообразно из-за малой площади контакта фаз массообмена и, как следствие, низкой эффективности.

К барботажным (пенным) аппаратам можно отнести барботеры и тарельчатые. Простые барботеры редко используются из-за низкой

производительности, однако имеющийся опыт показывает, что данный тип аппаратов достаточно эффективен при улавливании пыли, волокнистых включений, смолистых веществ, особенно при правильном подводе и распределении вентвоздуха по сечению аппарата, а также организации отвода шлама. Тарельчатые аппараты имеют большее применение.

Причем более эффективны и надежны в работе аппараты с проваль-ной тарелкой, так как, по сравнению с переливной, меньше происходит забивание отверстий массообменной решетки различными отложениями. В любом случае эффективность таких аппаратов колеблется значительно (50–90 %) из-за проблем со стабилизацией высоты пенного слоя.

Можно выделить две группы **насадочных абсорберов**, часто применяемых для очистки вентвыбросов: 1) аппараты со стационарной насадкой; 2) аппараты с подвижной насадкой.

Использование насадочных абсорберов позволяет добиться высокой и стабильной эффективности очистки вентвоздуха от всех типов загрязнителей с точки зрения как их агрегатного состояния, так и химического состава.

Эффективный массообмен обеспечивается гарантированно-необходимой площадью контакта фаз и высокой турбулизацией массообменных потоков.

Состав абсорбента можно подобрать под каждый конкретный случай газоочистки и достаточно просто откорректировать при изменении факторов производства.

Недостатком абсорберов со стационарной насадкой является забивание межнасадочного пространства взвешенными и (или) выкристаллизовывающимися веществами.

Аппараты с подвижной насадкой таких недостатков лишены, так как насадочные элементы все время перемешиваются относительно друг друга, опорной массообменной решетки и стенок аппарата. При этом происходят их самоочищение и постоянное обмывание абсорбционным раствором, по сути, имеет место «эффект стиральной машины». Такие аппараты эффективно и надежно работают при наличии любых загрязнителей.

При абсорбции процесс поглощения одного вещества другим не ограничивается поверхностным слоем, а происходит во всем объеме абсорбента. Поэтому абсорберы должны иметь развитую межфазную поверхность. Исходя из способа создания этой поверхности, абсорберы условно делят на три группы: поверхностные; барботажные; распыливающие.

Необходимо отметить, что один и тот же тип аппарата в зависимости от условий работы может работать в разных режимах. Так, например, насадочный колонный абсорбер может работать как в пленочном режиме, так и в барботажном.

Поверхность контакта фаз в **поверхностных абсорберах** создается за счет фиксированной поверхности: либо зеркала жидкости (собственно поверхностные абсорберы), либо текущей пленки жидкости (пленочные абсорберы); то есть поверхность контакта фаз в аппарате в известной степени определяется площадью элемента аппарата (например насадки), хотя обычно и не равна ей. Эти аппараты можно разделить на следующие типы: поверхностные абсорберы с горизонтальным зеркалом жидкости; насадочный абсорбер (с неподвижной насадкой); пленочные абсорберы; механические пленочные абсорберы. Аппараты с подвижной насадкой занимают промежуточное положение между насадочными и барботажными абсорберами и уже рассматривались нами отдельно.

В **барботажных абсорберах** поверхность межфазного контакта развивается потоками газовых струек или пузырьков, распределяющихся по жидкости. Поверхность контакта в таких аппаратах определяется гидродинамическим режимом (расходами газа и жидкости). Многочисленные виды барботажных абсорберов можно разделить на следующие типы: абсорберы со сплошным барботажным слоем, в которых осуществляется непрерывный контакт между фазами; абсорберы тарельчатого типа со ступенчатым контактом между фазами; абсорберы с плавающей (подвижной) насадкой; абсорберы с механическим перемешиванием жидкости.

В **распыливающих абсорберах** поверхности контакта фаз образуются распылением жидкости в объеме газа на мелкие капли. Основным требованием к абсорберу является максимально развитая поверхность контакта фаз. Это необходимо для более полного извлечения компонента из газовой фазы. Таким условиям отвечают абсорберы с подвижной насадкой. Эти абсорберы могут работать при больших нагрузках по температуре и объему газа, а также концентрациям извлекаемых компонентов, характеризуются высокой эффективностью, а также обладают важным свойством – подвижность насадки исключает образование отложений взвешенных частиц и забивание осадками эффективного сечения аппарата. Высокая скорость газа (3–8 м/с) позволяет изготавливать аппараты достаточно компактными.

Для всех мокрых способов очистки вентвоздуха существенным моментом является остаточный каплеунос абсорбента и образование загрязненного стока, содержащего как взвешенные, так и растворенные примеси.

Однако, несмотря на это обстоятельство, следует отметить несомненное преимущество абсорбционного способа перед другими, потому что здесь имеют место поглощение и фиксация загрязняющего вещества жидкой, легко контролируемой фазой с последующей возможностью ее регенерации и минерализации загрязнителей до природных аналогов.

Абсорбционные методы характеризуются непрерывностью и универсальностью процесса, экономичностью и возможностью извлечения больших количеств примесей из газов. Недостаток этого метода в том, что насадочные скрубберы, барботажные и даже пенные аппараты обеспечивают достаточно высокую степень извлечения вредных примесей (до ПДК) и полную регенерацию поглотителей только при большом числе ступеней очистки. Поэтому технологические схемы мокрой очистки, как правило, сложны, многоступенчаты, и очистные реакторы (особенно скрубберы) имеют большие объемы.

Любой процесс мокрой абсорбционной очистки выхлопных газов от газо- и парообразных примесей целесообразен только в случае его цикличности и безотходности. Но и циклические системы мокрой очистки конкурентоспособны только тогда, когда они совмещены с пылеочисткой и охлаждением газа [43].

4.1. Очистка воздуха от паров уксусной кислоты методом абсорбции

Рассмотрим равновесный процесс поглощения паров уксусной кислоты из воздуха с помощью абсорбента, в качестве которого используем воду. Вода достаточно хорошо растворяет полярные вещества и вещества, образующие водородные связи (спирты, кислоты и др.), и только в незначительной степени растворяет воздух. Это является обоснованием для применения воды в качестве абсорбента.

В данном случае система состоит из двух фаз с характеристиками, приведенными на рис. 4, при $T = 298 \text{ K}$.

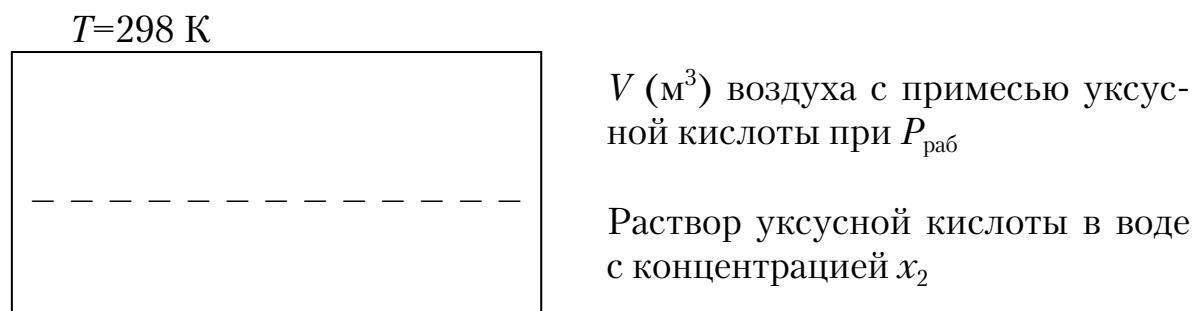


Рис. 4. Абсорбционная система и ее характеристика

Процесс перехода уксусной кислоты из газовой среды в воду будет продолжаться до установленной равновесной концентрации в воздухе P_2 и в растворе x_2 . В приближении предельно разбавленного раствора эти параметры подчиняются закону Генри:

$$P_2 = K_r x_2, \quad (9)$$

где K_r – константа Генри;

P_2 – парциальное давление уксусной кислоты в газовой фазе;

x_2 – мольная доля уксусной кислоты в воде; индекс 2 обозначает поглощаемый компонент (уксусная кислота).

Растворимость уксусной кислоты в воде (x_2) зависит от присутствия растворенных солей, этот факт учитывает уравнение Сеченова:

$$\ln x = \ln x_2 - kC, \quad (10)$$

где C – концентрация солей в воде;

k – эмпирический коэффициент;

x – действительная равновесная концентрация уксусной кислоты в воде с учетом концентрации солей.

В данном случае концентрация уксусной кислоты в воздухе равна $P_{\text{раб}} = 74$ Па (см. табл. 2), $c_0 = 0,02342$ моль/м³ (формула (8)).

Для расчета константы Генри экспериментально измеряют растворимость в воде x_a и x_b при двух парциальных давлениях – P_a и P_b .

Для уксусной кислоты (табл. 7):

$$x_a = 0,01$$

$$x_b = 0,05$$

$$P_a = 1,10$$

$$P_b = 5,51$$

$$k = 8 \cdot 10^{-4} \text{ л/мг}$$

Т а б л и ц а 7

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

Номер варианта	Вещество А	x_A		P , Торр		$k \cdot 10^4$, л/мг
		a	b	P_a	P_b	
1	2	3	4	5	6	7
1	N ₂ H ₄	0,013	0,026	2,0	4,0	3
2	CH ₂ O ₂	0,011	0,045	2,1	8,4	4
3	C ₂ H ₅ NO	0,025	0,075	1,52	4,51	5
4	Масляная кислота C ₄ H ₈ O ₂	0,015	0,038	0,02	0,05	6
5	C ₃ H ₇ NO	0,025	0,101	0,15	0,60	7
6	C ₂ H ₄ O ₂	0,01	0,05	1,10	5,51	8
7	C ₂ H ₆ O	0,01	0,04	2,7	10,8	7

Окончание табл. 7

1	2	3	4	5	6	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
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	$C_4H_8O_2$ Ацетилметилкарбинол	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

Из уравнения (9) получим:

$$K_r = \frac{P_2}{x_2},$$

$$K_r^a = \frac{1,10 \cdot 133}{0,01} = 14630 \text{ Па},$$

$$K_r^e = \frac{5,51 \cdot 133}{0,05} = 14656,6 \text{ Па}.$$

Находим среднее значение коэффициента Генри:

$$K_r = 14643,3 \text{ Па}.$$

Равновесную растворимость уксусной кислоты в чистой воде (например конденсат водяного пара) вычисляем по уравнению (9):

$$x_2 = \frac{P_{\text{раб}}}{K_r},$$

$$x_2 = \frac{124}{14643,3} = 8,47 \cdot 10^{-3}.$$

Если абсорбцию уксусной кислоты проводить артезианской водой с заданным содержанием солей, например 300 мг/л, то, согласно уравнению Сеченова, при $k = 8 \cdot 10^{-4}$ л/мг равновесная концентрация составит:

$$\ln x = \ln x_2 - kC,$$

$$\ln x = \ln 8,47 \cdot 10^{-3} - 8 \cdot 10^{-4} \cdot 300 = -5,01,$$

$$x = 6,67 \cdot 10^{-3}.$$

Таким образом, при очистке газовых выбросов от уксусной кислоты водой получается низкоконцентрированный раствор (принимая плотность раствора $d = 1$ г/см³). Производим расчет:

- мольных долей:

$$x_{a\bar{o}} = 0,847 \% - \text{для обычной воды};$$

$$x = 0,667 \% - \text{для солей артезианской воды};$$

- массовых долей:

$$w_{a\bar{o}} = \frac{x_{a\bar{o}} \cdot M}{x_{a\bar{o}} \cdot M + 0,99 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100 \% ; \quad (11)$$

$$w_{a\bar{o}} = \frac{8,47 \cdot 10^{-3} \cdot 60}{8,47 \cdot 10^{-3} \cdot 60 + 0,99 \cdot 18} \cdot 100 \% = 2,77 \% \text{ масс};$$

- молярности:

$$c_{a\bar{o}} = \frac{x_{a\bar{o}} \cdot 1000}{x_{a\bar{o}} \cdot M + 0,99 \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}} ; \quad (12)$$

$$c_{a\bar{o}} = \frac{8,47 \cdot 10^{-3} \cdot 1000}{8,47 \cdot 10^{-3} \cdot 60 + 0,99 \cdot 18} = 0,46 \text{ моль/л};$$

$$c_{a\bar{o}} = 0,46 \text{ моль/л} \cdot 60 \text{ г/моль} = 27,7 \text{ г/л} = 27,7 \cdot 10^3 \text{ мг/л}.$$

Эти данные позволяют рассчитать теоретический минимальный расход $L_{\min}$ поглотителя (воды) для очистки ГВВ от уксусной кислоты до ПДК ($0,083 \text{ ммоль/м}^3$). Например, при очистке $V = 1000 \text{ м}^3$ воздуха из него необходимо удалить следующее количество уксусной кислоты:

$$G_{\text{ук. к-ты}} = V(C_{\text{раб}} - \text{ПДК}), \quad (13)$$

где $C_{\text{раб}}$ равна c_0 , моль/м^3 , $G_{\text{ук. к-ты}}$ – мольно-объемная концентрация уксусной кислоты, рассчитанная по формуле (8).

$$G_{\text{ук. к-ты}} = 1000(0,04 - 0,083 \cdot 10^{-3}) \approx 40 \text{ моль}.$$

Это количество уксусной кислоты должно быть поглощено (абсорбировано) водой для получения раствора с равновесной концентрацией $c_{\text{аб}} = 0,46 \text{ моль/л}$, тогда

$$G_{\text{ук. к-ты}} = L_{\min} \cdot c_{\text{аб}}, \quad (14)$$

$$L_{\min} = 40/0,46 \approx 87 \text{ л}.$$

Так как концентрация в воде значительно превышает ПДК = 1 мг/л , то раствор необходимо направить на очистку, разделение или концентрирование.

В ы в о д . *Содержание уксусной кислоты в воде превышает ПДК (равное 1 мг/л); поэтому эту воду никуда нельзя сбрасывать, её необходимо ректифицировать и использовать в промышленном производстве.*

4.2. Пример выполнения задания для 2-й части курсового проекта

Абсорбционная очистка газовойоздушных выбросов неизвестного вещества А

С и т у а т и в н а я з а д а ч а

Концентрация паров вредного вещества А в газовойоздушных выбросах (ГВВ) предприятия превышает предельно допустимую в несколько раз. Необходимо в качестве одного из методов очистки выбросов применить абсорбцию водой, рассчитать концентрацию вещества А в воде и оценить ее. Кроме того, нужно предусмотреть способы выделе-

ния вредного вещества A из раствора для предупреждения вторичного загрязнения окружающей среды.

Решение:

1. Очистку ventгазов от вредной примеси будем осуществлять методом абсорбции водой при температуре $T = 298 \text{ К}$ (25°C) и парциальном давлении паров вещества $A - P_{\text{раб}}$, кПа (см. табл. 2).

2. Дадим характеристику процесса абсорбции.

3. Для расчета константы Генри будем использовать концентрации x_a и x_v при парциальных давлениях вещества A , равных P_a и P_v соответственно (см. табл. 7). Рассчитаем равновесную концентрацию абсорбата $x_{\text{раб}}$ при использовании чистой и артезианской воды при содержании солей в ней $C = 300 \text{ мг/л}$. Константа Сеченова k приведена в табл. 7.

4. Приведем примеры очистки сточных вод (ректификация, мембранные процессы и др.).

5. ОЧИСТКА ВОЗДУХА ОТ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ АДСОРБЦИИ

Адсорбция – процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемом фазы.

Адсорбция может наблюдаться в многокомпонентных системах, и при перераспределении в поверхностный слой уходит тот компонент, который сильнее понижает поверхностное натяжение. В однокомпонентной системе при формировании поверхностного слоя происходит изменение его структуры – уплотнение, которое называется автоадсорбцией.

В общем случае адсорбция может происходить не только благодаря стремлению поверхностной энергии к уменьшению, но и за счет химической реакции компонентов с поверхностью вещества. В этом случае поверхностная энергия может даже увеличиваться на фоне снижения энергии всей системы.

Вещество, на поверхности которого происходит адсорбция, называется адсорбентом, а вещество, которое перераспределяется, – адсорбатом.

Обратный процесс перехода вещества с поверхности в объем фазы – десорбция.

Таким образом, **адсорбция** – преимущественное концентрирование молекул газа или растворенного в жидкости вещества (адсорбата) на поверхности жидкости или твердого тела (адсорбента), а также растворенного в жидкости вещества на границе ее раздела с газовой фазой. Частный случай сорбции. Один из важнейших типов поверхностных явлений.

Явление адсорбции связано с тем, что силы межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз не скомпенсированы, и, следовательно, пограничный слой обладает избытком энергии – свободной поверхностной энергией. В результате притяжения поверхностью раздела фаз находящихся вблизи нее молекул адсорбата свободная поверхностная энергия уменьшается, т.е. процессы адсорбции энергетически выгодны.

В зависимости от характера взаимодействия молекул адсорбата и адсорбента различают физическую адсорбцию и хемосорбцию. Физическая адсорбция обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия и не сопровождается существенным изменением электронной структуры молекул адсорбата. Физическая адсорбция может быть как монослойной (с образованием мономолекулярного слоя), так и полимолекулярной (многослойной). При адсорбции электролитов из их

растворов обычно возникает двойной электрический слой. Если жидкий адсорбат смачивает пористый адсорбент, то в порах последнего может происходить капиллярная конденсация. При физической адсорбции адсорбируемые молекулы обычно обладают поверхностной подвижностью.

При хемосорбции между атомами (молекулами) адсорбента и адсорбата образуется химическая связь; таким образом, хемосорбцию можно рассматривать как химическую реакцию, область протекания которой ограничена поверхностным слоем. В некоторых случаях на одной поверхности могут протекать оба типа адсорбции одновременно. В случае не слишком пористых адсорбентов физическая адсорбция имеет место, как правило, при температурах ниже критической температуры конденсации адсорбата; хемосорбция же чаще всего протекает при гораздо более высоких температурах. Однако в некоторых системах физическая адсорбция может протекать при температурах, значительно превышающих критическую температуру конденсации адсорбата. Как и любые химические реакции, процессы хемосорбции носят специфичный характер (т.е. адсорбент хемосорбирует не любые молекулы, а лишь те, которые вступают в реакцию с атомами поверхности); в некоторых случаях специфичность может проявляться и при физической адсорбции.

Для количественного описания адсорбции применяют две величины: первая измеряется числом молей или граммами, приходящимися на единицу поверхности или массы адсорбента: $A = m_1/m_2$ – абсолютная адсорбция, $A = n_i/S$.

Величина, определяемая избытком вещества в поверхностном слое, также отнесенным к единице площади поверхности или массы адсорбента, называется гиббсовской или относительной адсорбцией (Γ).

Поскольку в качестве твердых адсорбентов используют пористые тела, рассмотрим некоторые методы получения твердых тел. Основных методов два.

Первый метод заключается в синтезе гидрозоля, который затем подвергают коагуляции до получения геля. Гель высушивают, частицы в результате этих операций срастаются с образованием твердого каркаса. Так как частицы золя высокодисперсны, то пористый материал получается с большой удельной поверхностью. Для удобства использования комки дробят, таблетуют, гранулируют. Обычно размер зерен адсорбента имеет предел от 0,1 до 7 микрон. Таким образом, получают силикагель и другие адсорбенты.

Второй метод заключается в обработке крупнопористых материалов агрессивными газами или жидкостями. При такой обработке

образуется губчатая структура. Этим методом получают активированный уголь из природных материалов, из которых сначала удаляют летучие вещества при нагревании без доступа воздуха. В результате образуется крупнопористая структура. Затем активируют уголь путем окисления кислородом.

По классификации М.М. Дубинина, за основу принят размер пор и механизм протекающих на них процессов.

1. Макропористые тела. Радиус пор от 100 до 200 нм, $S_{уд} = 0.5...2 \text{ м}^2/\text{г}$. Для этих же адсорбентов пригодна теория адсорбции Ленгмюра. В адсорбентах и катализаторах макропоры выступают в качестве транспортных каналов, и адсорбцией в них можно пренебречь.

2. Переходно-пористые тела. Радиус пор более 2...100 нм, $S_{уд} = 100...500 \text{ м}^2/\text{г}$. Для них характерна полимолекулярная адсорбция, которая с увеличением давления заканчивается капиллярной конденсацией.

3. Микропористые тела. Радиус пор 0,5...2 нм, $S_{уд} = 500...1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Отличительной особенностью этих тел является чрезвычайно близкое расположение противоположных стенок в порах. При этом поля поверхностных сил перекрываются, и они действуют во всем объеме микропор. К ним применима теория объемного заполнения микропор.

Реальные и промышленные адсорбенты имеют набор всех пор, но соотношение пор с разными радиусами различно. Каких пор больше, к такому классу их и относят.

Как уже отмечалось, влияние структуры пористого тела на адсорбцию заметно проявляется уже на переходно-пористых телах. Это обусловлено проявлением капиллярных сил, что связано со сродством адсорбата к адсорбенту. Основываясь на закономерностях капиллярных явлений, можно утверждать, что сродство должно быть достаточным для смачивания поверхности твердого тела жидкостью, появляющейся в результате конденсации в порах. Только в случае смачивания адсорбент будет втягивать в поры адсорбат, увеличивая тем самым адсорбцию. Чем меньше размер пор, тем сильнее капиллярное удерживание адсорбата. Если поверхность не смачивается, то наблюдается явление капиллярного выталкивания; адсорбция в этом случае минимальна и возможна только в крупных порах. Адсорбция в переходно-пористых телах происходит по механизму капиллярной конденсации. Капиллярная конденсация начинает проявляться при определенной степени заполнения адсорбента или при определенном давлении пара, характерном для данной системы. К этому моменту поверхностная энергия адсорбции практически полностью скомпенсирована в результате полимолекулярной адсорбции, а макропоры заполнены ад-

сорбатом. В результате повышения давления пара заполняются конденсатом все крупные поры. Размеры радиусов менисков подчиняются уравнению капиллярной конденсации Томсона (Кельвина) [45].

Пористые структуры разнообразны, однако считается, что их можно смоделировать трех видов: конусообразные; цилиндрические с одним открытым концом; цилиндрические с двумя открытыми концами.

В реальных адсорбентах имеются все виды пор, которые заполняются при разных давлениях.

В первой группе в конусообразных порах конденсация начинается со дна пор, где кривизна наибольшая. По мере заполнения поры радиус мениска увеличивается (уменьшается кривизна), поэтому для дальнейшего заполнения поры необходимо увеличить давление.

Во второй группе конденсация также начинается со дна, где кривизна сферическая и поэтому наибольшая. Так как пора цилиндрическая, то она заполняется целиком при определенном радиусе мениска, что отвечает и определенному давлению пара. Капиллярная конденсация в этих порах также происходит обратимо.

В третьей группе конденсация начинается на стенках пор, имеющих кривизну, в 2 раза меньшую сферы того же радиуса. Поэтому заполнение происходит при больших давлениях пара. Конденсация на стенках приводит к уменьшению радиуса поры и ее мгновенному заполнению при давлении, отвечающем началу конденсации. На концах образуются сферические мениски жидкости. Десорбция может начаться при давлении, соответствующем радиусу кривизны этих менисков. Таким образом, опорожнение происходит при меньшем давлении, чем ее заполнение.

Размеры микропор соизмеримы с размерами адсорбированных молекул. В отличие от ленгмюровского микрослоя в микропорах молекулы расположены в основном вдоль поры и взаимодействуют друг с другом подобно взаимодействию с полимолекулярными слоями преобразования. Но в отличие от последнего большинство молекул находится в непосредственном контакте со стенками пор. Поэтому ни теория БЭТ, ни теория Ленгмюра для процесса адсорбции микропористыми телами неприемлемы. Закономерности заполнения микропор также нельзя описать теорией капиллярной конденсации. Это объясняется перекрыванием полей поверхностных сил в противоположных стенках, что значительно увеличивает энергию адсорбции. Особенность адсорбции на микропористых телах проявляется в их избирательном действии. Это происходит благодаря тому, что большинство адсорбированных молекул взаимодействует непосредственно с поверхностью. Кроме того, у микропор наблюдается так называемый ситовый эффект. Суть его в том, что адсорбируются только те молекулы, размер которых

меньше или равен радиусу пор. Поэтому микропористые адсорбенты часто называют молекулярными ситами. В основе количественных соотношений теории объемного заполнения пор лежит теория Поляни. Утверждается следующее.

В адсорбционном пространстве действуют только дисперсионные силы, которые аддитивны и не зависят от температуры. Т.е. при адсорбции характер взаимодействия между молекулами адсорбата не изменяется, а происходит только увеличение концентрации адсорбируемого вещества на поверхности адсорбента.

Активных центров нет, а есть непрерывное силовое поле.

Адсорбционные силы действуют на расстоянии, большем, чем монослой адсорбата; поэтому говорят об адсорбционном объеме, который заполняется жидким адсорбатом.

Действие адсорбционных сил уменьшается по мере удаления от адсорбента, и на каком-то расстоянии они равны нулю.

Притяжение данной молекулы поверхностного адсорбента не зависит от наличия в адсорбционном пространстве других молекул, вследствие этого возможна полимолекулярная адсорбция.

Адсорбционные силы не зависят от температуры. И, следовательно, с изменением температуры адсорбционный объем не изменяется. Это не противоречит тому, что с увеличением температуры адсорбция уменьшается, а свидетельствует о том, что в результате нагревания и роста интенсивности теплового движения адсорбированных молекул увеличивается десорбция.

Адсорбционные методы применяют для различных технологических целей – разделения парогазовых смесей на компоненты с выделением фракций, осушки газов и санитарной очистки газовых выхлопов. В последнее время адсорбционные методы выходят на первый план, как надежное средство защиты атмосферы от токсичных газообразных веществ, обеспечивающее возможность концентрирования и утилизации этих веществ [21].

Адсорбционные методы основаны на избирательном извлечении из парогазовой смеси определенных компонентов с помощью адсорбентов – твердых высокопористых материалов, обладающих развитой удельной поверхностью $S_{уд}$ ($S_{уд}$ – отношение поверхности к массе, m^2/g). Промышленные адсорбенты, чаще всего применяемые в газоочистке, – это активированный уголь, силикагель, алюмогель, природные и синтетические цеолиты (молекулярные сита). Основные требования к промышленным сорбентам – высокая поглотительная способность, избирательность действия (селективность), термическая устойчивость, длительная служба без изменения структуры и свойств поверхности, возможность легкой регенерации. Чаще всего для санитарной очистки газов

применяют активный уголь благодаря его высокой поглотительной способности и легкости регенерации.

Адсорбцию газовых примесей обычно ведут в полочных реакторах периодического действия без теплообменных устройств; адсорбент расположен на полках реактора. Когда необходим теплообмен (например, требуется получить при регенерации десорбат в концентрированном виде), используют адсорберы с встроенными теплообменными элементами или выполняют реактор в виде трубчатых теплообменников; адсорбент засыпан в трубки, а в межтрубном пространстве циркулирует теплоноситель.

Очищаемый газ проходит адсорбер со скоростью 0,05–0,3 м/с. После очистки адсорбер переключается на регенерацию. Адсорбционная установка, состоящая из нескольких реакторов, работает в целом непрерывно, так как одновременно одни реакторы находятся на стадии очистки, а другие – на стадиях регенерации, охлаждения и др. (рис. 6). Регенерацию проводят нагреванием, например выжиганием органических веществ, пропусканием острого или перегретого пара, воздуха, инертного газа (азота). Иногда адсорбент, потерявший активность (эранированный пылью, смолой), полностью заменяют.

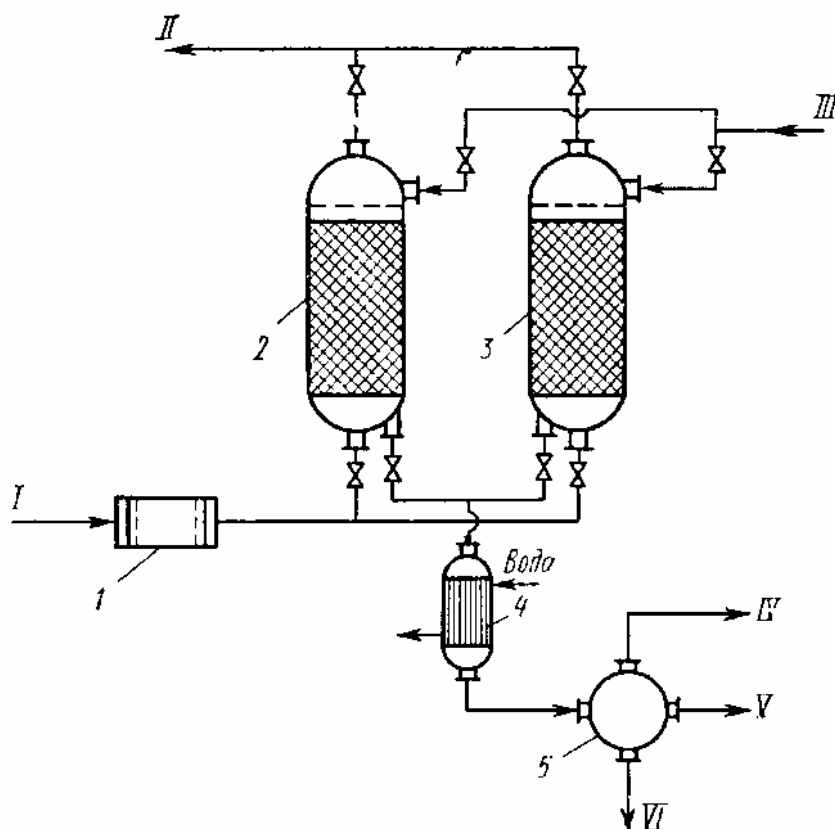


Рис. 6. Схема адсорбционной газоочистной установки:
 1 – фильтр; 2, 3 – адсорбенты; 4 – конденсатор; 5 – сепаратор;
 I – очищаемый газ; II – очищенный газ; III – водяной пар;
 IV – неконденсируемые пары; V – сконденсированный адсорбтив
 в хранилище; VI – водный конденсат

Наиболее перспективны непрерывные циклические процессы адсорбционной очистки газов в реакторах с движущимся или взвешенным слоем адсорбента, которые характеризуются высокими скоростями газового потока (на порядок выше, чем в периодических реакторах), высокой производительностью по газу и интенсивностью работы.

Общие достоинства адсорбционных методов очистки газов:

- 1) глубокая очистка газов от токсичных примесей;
- 2) сравнительная легкость регенерации этих примесей с превращением их в товарный продукт или возвратом в производство; таким образом осуществляется принцип безотходной технологии.

Адсорбционный метод особенно рационален для удаления токсических примесей (органические соединения, пары ртути и др.), содержащихся в малых концентрациях, т.е. как завершающий этап санитарной очистки отходящих газов.

Недостатки большинства адсорбционных установок – периодичность процесса и связанная с этим малая интенсивность реакторов, высокая стоимость периодической регенерации адсорбентов. Применение непрерывных способов очистки в движущемся и кипящем слое адсорбента частично устраняет эти недостатки, но требует высокопрочных промышленных сорбентов, разработка которых для большинства процессов еще не завершена.

Можно выделить следующие основные способы осуществления процессов адсорбционной очистки и использования отработанного адсорбента:

1. После адсорбции проводят десорбцию и извлекают уловленные компоненты для повторного использования. Таким способом улавливают различные растворители, сероуглерод в производстве искусственных волокон и ряд других примесей.
2. После адсорбции примеси не утилизируют, а подвергают термическому или каталитическому дожиганию. Этот способ применяют для очистки отходящих газов химико-фармацевтических и лакокрасочных предприятий, пищевой промышленности и ряда других производств. Данная разновидность адсорбционной очистки экономически оправдана при низких концентрациях загрязняющих веществ и (или) многокомпонентных загрязнителей.
3. После очистки адсорбент не регенерируют, а подвергают, например, захоронению или сжиганию вместе с прочно хемосорбированным загрязнителем. Этот способ пригоден при использовании дешевых адсорбентов.

Адсорбционный метод является одним из самых распространенных средств защиты воздушного бассейна от загрязнений. Основными

промышленными адсорбентами являются активированные угли, сложные оксиды и импрегнированные сорбенты. Импрегнированные сорбенты представляют собой полистирольную (как правило, стиролдвинилбензольную) пористую матрицу, в которую на стадии полимеризации введен, или импрегнирован, селективный экстрагент, распределяемый в сфере матрицы в форме скрученных каналов диаметром 1–100 нм [14].

Активированный уголь (АУ) нейтрален по отношению к полярным и неполярным молекулам адсорбируемых соединений. Он менее селективен, чем многие другие сорбенты, и является одним из немногих, пригодных для работы во влажных газовых потоках. Активированный уголь используют, в частности, для очистки газов от дурно пахнущих веществ, рекуперации растворителей и т.д.

Активные угли – пористые адсорбенты органического происхождения. Их получают из различных видов органического сырья: угля, торфа, дерева, костей животных, скорлупы орехов. При производстве исходный материал подвергают термической обработке без доступа воздуха (600–900 °С), в результате которой из него удаляются летучие вещества. Затем улучшают активацией – обработкой паром, газами или химическими реагентами (активатором). Изменяя температуру, скорость подач активаторов и время активации, можно получать угли с заранее заданными адсорбционно-структурными свойствами.

В зависимости от назначения угли подразделяются на осветляющие (для обесцвечивания растворов), рекуперационные (для улавливания паров легкокипящих растворителей) и газовые (для поглощения газов и паров с малыми размерами молекул и малыми их концентрациями в газовых смесях). В газоочистке наибольшее значение имеют последние два типа.

По размеру и форме частиц активные угли подразделяют на гранулированные и порошкообразные. Гранулированные выпускают в виде цилиндров диаметром 2–5 мм, причем высота всегда больше диаметра. Применяют чаще всего при очистке и разделении газовых потоков. Порошкообразные угли состоят из частиц величиной менее 0,15 мм. Их используют чаще для очистки веществ в жидкой фазе.

Активированный уголь гидрофобен и адсорбирует прежде всего гидрофобные вещества, к числу которых принадлежит большинство органических веществ. Адсорбционная активность возрастает с повышением молекулярного веса и температуры адсорбируемого вещества.

Марки углей указывают на их происхождение и назначение: АУ – активированный уголь; БАУ – березовый активированный уголь; АГ – гранулированный активированный уголь; СКТ – уголь сернисто-

калиевого активирования, торфяной; КАУ – косточковый активный уголь; АР – активированный уголь рекуперационный.

Оксидные адсорбенты (ОА) обладают более высокой селективностью по отношению к полярным молекулам в силу собственного неоднородного распределения электрического потенциала. Их недостатком является снижение эффективности в присутствии влаги. К классу ОА относят силикагели, синтетические цеолиты, оксид алюминия.

В практике используется несколько видов контакта адсорбента с газовой смесью:

1. Сорбент располагается в виде неподвижного мелкозернистого слоя, через который пропускается газ. Слой может быть как горизонтальным, так и вертикальным. Газ предварительно подлежит тщательной очистке от пыли и тумана, поскольку пыль довольно быстро заполняет промежутки между зернами, а туман осаждается на поверхности зерен, перекрывая поры, после чего адсорбент перестает работать. Данный вид контакта применим в основном для активного угля [5].

2. Мелкодисперсный адсорбент находится в восходящем потоке газа в виде кипящего (псевдоожигенного) слоя. Условия контакта улучшают эффективность очистки газа, но адсорбент подвергается механическим воздействиям (истиранию, ударам). Отечественный активный уголь не обладает соответствующими прочностными характеристиками и применяться в псевдоожигенных слоях не может.

3. Пылевидный адсорбент дозируется и вдувается непосредственно в поток газа. Адсорбция происходит быстро благодаря большой удельной поверхности контакта. Насыщенный адсорбент улавливается электрическими или рукавными фильтрами.

4. Пылевидный адсорбент предварительно накапливается в виде равномерного слоя определенной толщины на ткани рукавного фильтра, после чего через фильтр пропускается газ. Насыщенный адсорбент удаляется с рукавов отряхиванием.

5.1. Расчет равновесной адсорбции уксусной кислоты на активированном угле

Вентиляционные газы очищаются от вещества А методом адсорбции при $t = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ (298 К) с использованием активного угля, марка которого указана в табл. 8, там же приведена максимальная (max) t_1 и минимальная (min) t_2 температуры работы адсорбера.

Таблица 8

Условия адсорбционного равновесия

Номер варианта	Марка активного угля	$t_1, ^\circ\text{C}$	$t_2, ^\circ\text{C}$
1	АРТ	0	30
2	АГ-2Б	-15	31
3	АР-А	-10	32
4	АР-Б	-20	33
5	АР-В	-10	34
6	СКТ	-15	35
7	СКТ-3	-10	36
8	АРТ	-20	37
9	АРТ	-5	30
10	СКТ-3	-10	31
11	СКТ-3	-15	34
12	СКТ	-17	36
13	СКТ	-16	38
14	АР-В	-10	40
15	АР-В	-9	42
16	АР-Б	0	30
17	АР-Б	-15	31
18	АРТ	-13	32
19	АРТ	-10	33
20	АР-В	-14	34
21	АР-В	-15	35
22	АГ-2А	-13	36
23	АГ-2Б	-12	37
24	АР-В	-10	38
25	АР-В	-14	39
26	СКТ	-5	40
27	СКТ	-7	41
28	СКТ-3	-10	42
29	АРТ	2	43
30	АРТ	-15	44

Расчет процесса адсорбции

Термическое уравнение объемного заполнения микропор (ТОЗМ) основано на том, что характеристические кривые при сорбции паров микропористыми адсорбентами независимо от природы адсорбата и адсорбента подобны и обладают свойством температурной инвариантности.

Для углеродных микропористых адсорбентов это уравнение можно представить в виде

$$a = \frac{W_0}{V_0 \exp \left[- \left(- \frac{\Delta\mu_1}{\beta E_0} \right)^2 - \alpha (T - T_0) \right]}, \quad (13)$$

где a – величина адсорбции, моль/г;

W_0 – параметр адсорбента – объем микропор, см³/г;

V_0 – мольный объем адсорбента, см³/моль;

E_0 – параметр адсорбента – характеристическая энергия адсорбции бензола;

β – коэффициент подобия;

α – термический коэффициент адсорбции, K⁻¹;

T – температура адсорбции ($T = 298$ K);

$\Delta\mu_1$ – изменение химического потенциала сорбтива при адсорбции,

$$\Delta\mu_1 = RT \ln \frac{P}{P_0}; \quad (14)$$

$T_0 = 298$ K.

Пусть очистку газовой воздушной смеси от паров уксусной кислоты проводят в адсорбере, заполненном микропористым (радиус пор равен $13/E_0 = 13/21,6 = 0,6$ нм) активным углем АРТ; его характеристики приведены в табл. 9 и вынесены на рис. 7. Рабочее давление уксусной кислоты $P_{\text{раб}} = 124$ Па, давление насыщенного пара $P_0 = P_{298}^0 = 26$ Торр = $26 \cdot 133 = 3458$ Па (см. табл. 12). Тогда изменение химического потенциала при адсорбции рассчитываем, используя уравнение (14),

$$\mu_1 = RT \ln \frac{P}{P_0};$$

$$\Delta\mu_1 = 8,314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{124}{3458} = 2477,5 \text{ Дж/моль} = -2,477 \text{ кДж/моль}.$$

$T = 298$ K.

Газовоздушный раствор	Газовоздушный раствор уксусной
	кислоты $P = P_{\text{раб}} = 124$ Па
Уксусная кислота в адсорбенте	уксусной кислоты (ж) в адсорбенте
	АУ-АРТ; a , моль/г;
	$V_0 = 65$ см ³ /моль
	$E_0 = 21,6$ кДж/моль
	$P_{298}^0 = 26$ Торр = 3466 Па

Рис. 7. Адсорбционная система и ее характеристика

Т а б л и ц а 9

Параметры микропористой структуры промышленных марок
активных углей

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

Рассчитаем коэффициент подобия отношения параксисов уксусной кислоты и бензола (табл. 10).

$$\beta = \frac{\Pi}{\Pi_0}, \quad (15)$$

$$\Pi_{0(\text{бензола})} = 205,4,$$

$$\Pi(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) = 2\Pi_c + 3\Pi_{\text{H}(c)} + 1\Pi_{\text{H}(o)} + 2\Pi_o = 2 \cdot 9,2 + 3 \cdot 15,4 + 1 \cdot 10 + 2 \cdot 20 = 114,6,$$

$$\beta = \frac{114,6}{205,4} = 0,558.$$

Т а б л и ц а 10

Параксисы, г^{0,25}·см³/(сек^{0,5}·моль) атомов, групп атомов и связей

Название	Π_i	Название	Π_i
1	2	3	4
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 $205,7 \text{ г}^{0,25} \cdot \text{см}^3 / (\text{сек}^{0,5} \cdot \text{моль})$.

6C..... $9,2 \times 6 = 55,2$.

6H..... $15,4 \times 6 = 92,4$

Двойная связь... $19 \times 3 = 57$

Цикл.....0,8

$P = 205,4$ – расчетная величина.

Парахор – комплексное физико-химическое свойство вещества, связывающее поверхностное натяжение жидкости с плотностью жидкости и пара.

Изначально парахор рассматривался как полуэмпирическая константа, но в последние годы его физический смысл и многие особенности были обоснованы в рамках теории межмолекулярного взаимодействия и модели анизотропной поверхности жидкости [28].

Введение понятия парахора связано с попытками найти такие свойства атомов и химических связей, которые были бы аддитивными, то есть величина такого свойства для молекулы являлась бы суммой соответствующих величин для атомов и химических связей. Предположение, что такой величиной мог бы являться молекулярный объём (то есть он мог бы быть выражен как сумма атомных объёмов), не всегда подтверждалось опытом. В 1924 году Сэмюэль Сегден попытался объяснить это тем, что недостаток аддитивности здесь связан с некоторым неодинаковым для различных веществ «внутренним давлением», действующим на молекулы и проявляющимся в явлениях поверхностного натяжения. В качестве «более аддитивной» альтернативы собственно молекулярному или атомному объёму он предложил парахор – молекулярный или атомный объём, измеренный при постоянном значении поверхностного натяжения, то есть при стандартном внутреннем давлении [9].

Величина парахора практически не зависит от температуры в весьма широких пределах.

Парахор – конститутивная величина, парахор соединения может быть определен по его структурной формуле – исходя из количества атомов, групп, связей и т.п. В некоторых случаях (в зависимости от метода расчета и требуемой точности) может быть достаточно минимума сведений о соединении, что особенно важно при оценке свойств малоизученных веществ.

Парахор в качестве параметра входит во многие уравнения, описывающие свойства жидкости и газа, может быть использован для

прогнозирования свойств веществ, для установления структуры органических соединений.

Термический коэффициент сорбции [22] можно найти по следующей формуле, используя значения для уксусной кислоты (табл. 11) $T_{кр} = 594,6$ К; $T_{кп} = 391$ К; $\rho_{кп} = 0,94$ г/см³; $V = 58$ см³/моль; $P_{кр} = 57,1$ ат:

$$\alpha = \frac{\ln \frac{\rho_{кп}}{\rho_{кр}^*}}{T_{кр} - T_{кп}}, \quad (16)$$

где $\rho_{кп}$, $\rho_{кр}^*$ – плотность жидкой уксусной кислоты при температуре кипения ($T_{кп}$) и критической ($T_{кр}$).

$$P_{кр}^* = 20,8 \frac{T_{кр}}{\left[(0,377T_{кр} + 11)^{1,25} - 8 \right]}, \quad (17)$$

$$P_{кр}^* = 20,8 \frac{594,6}{\left[(0,377 \cdot 114,6 + 11)^{1,25} - 8 \right]} = 102,51 \text{ ат},$$

$$\rho_{кр}^* = M \frac{P_{кр}^*}{10,26 T_{кр}}, \quad (18)$$

$$\rho_{кр}^* = 60 \frac{102,51}{10,26 \cdot 594,6} = 1,008 \text{ г/см}^3,$$

$$\alpha = \frac{\ln \frac{0,94}{1,008}}{594,6 - 391} = -3,43 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}.$$

Используя выражение (13), рассчитываем величину адсорбции при рабочем давлении и $T = 298$ К:

$$a = \frac{W_0}{V_0 \exp \left[- \left(- \frac{\Delta \mu_1}{\beta E_0} \right)^2 - \alpha (T - T_0) \right]},$$

$$a = \frac{0,44}{58 \exp \left[- \left(- \frac{2,477 \cdot 10}{0,5 \cdot 21,45} \right)^2 + 3,43 \cdot 10^{-4} (350 - 298) \right]} = 0,0075 \text{ моль/г},$$

$$a = 0,0075 \cdot 60 \cdot 10^3 \text{ г/кг} = 450 \text{ г/кг}.$$

Т а б л и ц а 11

Критические свойства органических соединений, свойства
при температуре кипения, мольный объем при $T = 298 \text{ К}$

Формула	Название	$T_{\text{кр}}, \text{ К}$	$P_{\text{кр}}, \text{ ат}$	$T_{\text{ки}}, \text{ К}$	$\rho_{\text{ки}}, \text{ г/см}^3$	$V, \text{ см}^3/\text{моль}$
$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$	Н-метилформамид	(580) разл.	*	(410) разл.	(0,85) разл.	65
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$	Акролеин	493	*	325	0,7	67
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Ацетилметил-карбинол	597	*	426	0,9	88
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Ацетон	508,5	46,6	329	0,7	73
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Бутиловый спирт	560	48,6	397	0,75	91
N_2H_4	Гидразин	653	145	387	0,9	32
$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	Диметил-формамид	599	*	428	0,84	78
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Диоксан	585	50,7	374	0,95	85
$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Изобутиловый спирт	538	48	381	0,75	91
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Изопропиловый спирт	508,6	53	366	0,73	75
$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	Лудитин	644	*	417	0,85	115
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Масляная кислота	628	52	437	0,95	175
$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$	Метилвинилкетон	533	40	355	0,75	83
CH_4O	Метиловый спирт	513	78,5	337	0,75	40
CH_2O_2	Муравьиная кислота	543	*	374	0,7	38
$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	Пиколин	654	*	417	0,86	98
$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Пропиловый спирт	537	50,2	371	0,73	75
$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	Пропионовая кислота	612	53	414	0,85	75
$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Уксусная кислота	594,6	57,1	391	0,94	58
$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}$	Циклопентанон	634	*	402	0,85	89
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Этиленглитколь	642	*	470	0,95	56
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$	Этиленхлоргидрин	633	*	402	1,1	66
$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Этиловый спирт	516	63	351	0,75	59

В ы в о д . Величина адсорбции достаточно высокая и превосходит равновесную величину абсорбции ($c_{\text{аб}} = 27,7 \text{ г/л}$); таким образом, очистку вентиляционных выбросов от уксусной кислоты целесообразнее проводить с помощью адсорбции.

5.2. Расчет адсорбции уксусной кислоты на активированном угле при разных температурных условиях

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 ($t = 30 \text{ }^\circ\text{C}$) и зимних ($t = -5 \text{ }^\circ\text{C}$) условиях.

Однако давление насыщенного пара P_0 в уравнении (14) также зависит от температуры. Для его расчета воспользуемся следствием из уравнения Клаузиуса – Клапейрона:

$$\Delta H_{\text{исп}} = \frac{R \ln \frac{P_2}{P_1}}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}, \quad (19)$$

где $\Delta H_{\text{исп}}$ – теплота фазового перехода, энтальпия испарения;

T_1 и T_2 – температуры кипения при давлениях P_1 и P_2 соответственно.

Рассчитав $\Delta H_{\text{исп}}$ по данным, приведенным в табл. 12, можно вычислить давление насыщенного пара при любой температуре (при допущении, что $\Delta H_{\text{исп}}$ не зависит от температуры), $T_1 = 42,4 + 273 = 315,4$ К, $T_2 = 98,1 + 273 = 371,1$ К; $P_1 = 40$ Торр; $P_2 = 400$ Торр.

$$\Delta H_{\text{исп}} = \frac{8,314 \ln \frac{400}{40}}{\frac{1}{315,4} - \frac{1}{371,1}} = 40227,5 \text{ Дж/моль.}$$

Тогда из уравнения (19) вычисляем P_T^0 через $P_{298}^0 = 3458$ Па, а по уравнению (14) – изменение химического потенциала.

$$\ln P_T = \ln P_0 + \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right). \quad (20)$$

Т а б л и ц а 12

Давление пара органических соединений

Формула	Название	Давление, Торр		Температура, °С		P_{298}^0 , Торр
		P_1	P_2	t_1	t_2	
1	2	3	4	5	6	7
$C_5H_{10}O_2$	3-гидрокси-3-метил-2-бутанон	10	40	81,0	108,2	206
C_2H_5NO	N-метилформамид	40	100	135,8	158,0	12,1
C_3H_4O	Акролеин	100	400	86,1	122,0	310
$C_4H_8O_2$	Ацетилметилкарбинол	40	100	77,8	98	85,0

Окончание табл. 12

1	2	3	4	5	6	7
C_3H_6O	Ацетон	100	400	7,7	39,5	259
$C_4H_{10}O$	Бутиловый спирт	100	400	70,1	100,8	8,7
N_2H_4	Гидразин	100	760	61,8	113,6	22,8
C_3H_7NO	Диметил- формаид	40	100	134,8	156,0	3,7
$C_4H_8O_2$	Диоксан	100	400	45,1	81,8	39,0
$C_4H_{10}O$	Изобутиловый спирт	400	760	91,4	108,0	14,4
C_3H_8O	Изопропиловый спирт	400	760	67,8	82,5	40,0
C_7H_9N	Лудитин	58,3	132	69,9	89,8	105
$C_4H_8O_2$	Масляная кислота	10	40	61,5	88,0	1,1
C_4H_6O	Метилвинилкетон	150	743	37,2	81,3	85,0
CH_4O	Метиловый спирт	100	760	21,2	64,7	155,3
CH_2O_2	Муравьиная кислота	100	400	43,8	80,3	43,5
C_6H_7N	Пиколин	40	100	51,2	71,4	137
C_3H_8O	Пропиловый спирт	100	760	52,8	97,8	17,0
$C_3H_6O_2$	Пропионовая кислота	10	40	39,7	65,8	5,0
$C_2H_4O_2$	Уксусная кислота	40	400	42,4	98,1	26,0
C_5H_8O	Циклопентанон	100	400	58,0	96,0	24,0
$C_2H_6O_2$	Этиленгликоль	10	40	92,1	120,0	0,7
C_5H_5OCl	Этиленхлоргидрин	40	400	56,0	110,0	9,0
C_2H_6O	Этиловый спирт	400	760	63,5	78,4	61,3

- Зимние условия:

$$T = -15 + 273 = 258 \text{ К},$$

$$\ln P_T = \ln 3458 + \frac{40227,5}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{258} \right) = 5,63,$$

$$P_T = 278,7 \text{ Па},$$

$$\Delta \mu_1 = 8,314 \cdot 258 \ln \frac{124}{278,7} = -1737,15 \text{ Дж/моль}.$$

- Летние условия:

$$T = 35 + 273 = 308 \text{ К},$$

$$\ln P_T = \ln 3458 + \frac{40227,5}{8,314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{308} \right) = 8,6,$$

$$P_T = 5431,7 \text{ Па},$$

$$\Delta\mu_1 = 8,314 \cdot 308 \ln \frac{124}{5431,7} = -9678,79 \text{ Дж/моль}.$$

Теперь рассчитаем величины адсорбции по уравнению (13):

$$a = \frac{W_0}{V_0 \exp \left[- \left(- \frac{\Delta\mu_1}{\beta E_0} \right)^2 - \alpha (T - T_0) \right]}.$$

- Зимние условия:

$$a = \frac{0,44}{58 \exp \left[- \left(\frac{-1737 \cdot 10^{-3}}{0,5 \cdot 21,45} \right)^2 + 3,43 \cdot 10^{-3} (258 - 298) \right]} = 0,008 \text{ моль/г},$$

$$a = 0,008 \text{ моль/г} \cdot 60 = 0,48 \text{ г/кг}.$$

- Летние условия:

$$a = \frac{0,44}{58 \exp \left[- \left(\frac{9678,8 \cdot 10^{-3}}{0,5 \cdot 21,45} \right)^2 + 3,43 \cdot 10 (308 - 298) \right]} = 0,02 \text{ моль/г},$$

$$a = 0,02 \text{ моль/г} \cdot 60 = 1,2 \text{ г/кг}.$$

После улавливания паров уксусной кислоты активированным углем адсорбат удаляют из угля нагреванием с помощью водяного пара, последний выходит из адсорбера в смеси с парами уксусной кислоты и конденсируется.

Обычно расход водяного пара составляет 2–5 кг на 1 кг адсорбата; концентрацию полученного раствора уксусной кислоты в воде можно увеличить методом ректификации (разделение углеводородной смеси на составляющие её компоненты путем многократного испарения легких и многократной конденсации тяжелых компонентов, находящихся в данной смеси). Например, на ректификацию необходимо подать раствор уксусной кислоты в воде с концентрацией $x_n = 0,6$, т.е.

0,6 моль уксусной кислоты и 0,94 моль H_2O

или

$0,6 \cdot 60 = 3,6$ г уксусной кислоты и $0,94 \cdot 18 = 16,92$ г H_2O

Таким образом, расход динамического пара, т.е. пара, который тратится не на нагревание активированного угля, а на транспортировку уксусной кислоты, в данном случае составит: $\frac{16,92}{3,6} = 4,7 \frac{\text{кг пара}}{\text{кг укс.к-ты}}$, что удовлетворяет практическим рекомендациям.

5.3. Пример выполнения задания для 3-й части курсового проекта

Адсорбционная очистка газовой воздушных выбросов неизвестного вещества А

С и т у а т и в н а я з а д а ч а

Концентрация паров вредного вещества А в газовой воздушных выбросах (ГВВ) предприятия превышает предельно допустимую в несколько раз. Необходимо в качестве одного из методов очистки выбросов применить адсорбцию активным углем, рассчитать величину адсорбции, сравнить эффективность процессов очистки вещества А абсорбцией и адсорбцией.

Адсорбция – это экзотермический процесс; поэтому, чтобы снизить температуру в адсорбере, вентиляционные газы разбавляют воздухом в два раза.

Решение:

1. Очистку вентгазов от вредной примеси будем осуществлять методом адсорбции при температуре $T = 298$ К (25°C) с использованием активного угля, марка которого приведена в табл. 8, там же указаны максимальная t_2 и минимальная t_1 температуры работы адсорбера.

2. Дадим характеристику процесса адсорбции.

3. Рассчитаем процесс адсорбции.

4. Приведем примеры использования активированного угля после очистки вентгазов.

6. ОЧИСТКА ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Каталитические методы очистки газов основаны на реакциях в присутствии твердых катализаторов, т.е. на закономерностях гетерогенного катализа. В результате каталитических реакций примеси, находящиеся в газе, превращаются в другие соединения, т.е. в отличие от рассмотренных методов примеси не извлекаются из газа, а трансформируются в безвредные соединения, присутствие которых допустимо в выхлопном газе, либо в соединения, легкоудаляемые из газового потока. Если образовавшиеся вещества подлежат удалению, то требуются дополнительные операции (например, извлечение жидкими или твердыми сорбентами).

Каталитические методы газоочистки отличаются универсальностью. С их помощью можно освобождать газы от оксидов серы и азота, различных органических соединений, монооксида углерода и других токсичных примесей. Каталитические методы позволяют преобразовывать вредные примеси в безвредные, менее вредные и даже полезные. Они дают возможность перерабатывать многокомпонентные газы с малыми начальными концентрациями вредных примесей, добиваться высоких степеней очистки, вести процесс непрерывно, избегать образования вторичных загрязнителей. Применение каталитических методов чаще всего ограничивается трудностью поиска и изготовления пригодных для длительной эксплуатации и достаточно дешевых катализаторов. Гетерогенно-каталитическое превращение газообразных примесей осуществляют в реакторе, загруженном твердым катализатором в виде пористых гранул, колец, шариков или блоков со структурой, близкой к сотовой. Химическое превращение происходит на развитой внутренней поверхности катализаторов, достигающей $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ [37].

Эффективными катализаторами, находящими применение на практике, служат самые различные вещества – от минералов, которые используются почти без всякой предварительной обработки, и простых массивных металлов до сложных соединений заданного состава и строения. Обычно каталитическую активность проявляют твердые вещества с ионными или металлическими связями, обладающие сильными межатомными полями. Одно из основных требований, предъявляемых к катализатору, – устойчивость его структуры в условиях реакции. Например, металлы не должны в процессе реакции превращаться в неактивные соединения.

Современные катализаторы обезвреживания характеризуются высокой активностью и селективностью, механической прочностью и

устойчивостью к действию ядов и температур. Промышленные катализаторы, изготавливаемые в виде колец и блоков сотовой структуры, обладают малым гидродинамическим сопротивлением и высокой внешней удельной поверхностью.

Наибольшее распространение получили каталитические методы обезвреживания отходящих газов в неподвижном слое катализатора. Можно выделить два принципиально различных метода осуществления процесса газоочистки – в стационарном и в искусственно создаваемом нестационарном режимах.

Преимущество данного способа заключается главным образом в значительном снижении расхода топлива. Недостатки – потребность в специальном катализаторе и необходимость тщательной очистки выбросов от аэрозольных частиц: в противном случае катализатор будет быстро загрязнен, а просветы между зернами заполнятся негорючей пылью. В состав катализаторов часто входят драгоценные металлы, в частности платина, что резко увеличивает их стоимость. Поэтому большинство катализаторов требует бережного к себе отношения [5].

Летучие промышленные выбросы, содержащие горючие компоненты, очень сильно различаются по теплоте сгорания. Часто горючие компоненты выбросов разбавлены большим количеством негорючей смеси. Характерным примером служат выбросы летучих растворителей, концентрация которых исчисляется в граммах на кубический метр выбрасываемой массы газа. Поэтому важно рассчитывать эколого-экономическую эффективность в каждом конкретном случае в учете специфики компонентов – в каких ситуациях следует улавливать и рекуперировать ценные компоненты, а в каких можно пойти на их сжигание. В табл. 13 [5] приведены ориентировочные значения C_0 концентраций распространенных органических растворителей, ниже которых рекуперация путем адсорбции на активном угле становится экономически невыгодной, т.е. когда сжигание предпочтительнее.

Т а б л и ц а 13

Минимальные ориентировочные концентрации органических растворителей в выбросах для их рекуперации на активном угле

№ п/п	Вещество	C_0 , мг/м ³
1	2	3
1	Бутилатетат	1500
2	Трихлорэтилен	1800
3	Этонол	1800
4	Бензин	2000

Окончание табл. 13

1	2	3
5	Бензол	2000
6	Метиленхлорид	2000
7	Толуол	2000
8	Ксилол	2100
9	Метилацетат	2100
10	Этилацетат	2100
11	Ацетон	3000
12	Четыреххлористый углерод	4500
13	Сероуглерод	6000

Оценка результатов термического (термокаталитического) обезвреживания нередко осложняется тем, что в процессе окисления образуются новые токсичные компоненты, т.е. происходит вторичное загрязнение атмосферы. Они возникают за счет сжигания топлива (оксиды углерода, серы, азота и др.)

Информация в периодической печати об использовании данных способов на тех или иных промышленных предприятиях практически отсутствует, в связи с чем нет возможности корректно оценить данный способ. Исходя из анализа состава загрязнителей описанных выбросов, реализация данного способа в производственных условиях реальна лишь с применением предварительной многоступенчатой подготовки вентиляционного потока (обеспыливание, удаление влаги, масла, нагрев потока до 300–400 °С).

Видимо, в силу вышеописанных причин данный способ не нашел широкого распространения.

Термическое дожигание представляет собой метод обезвреживания газов путем термического окисления различных вредных веществ, главным образом органических, в практически безвредные или менее вредные, преимущественно CO_2 и H_2O . Обычные температуры дожигания для большинства соединений лежат в интервале 750–1200 °С. Применение термических методов дожигания позволяет достичь 99 %-й степени очистки газов.

При рассмотрении возможности и целесообразности термического обезвреживания следует учитывать характер образующихся продуктов горения. Продукты сжигания газов, содержащих соединения серы, галогенов, фосфора, могут превосходить по токсичности исходный газовый выброс. В этом случае необходима дополнительная очистка. Термическое дожигание весьма эффективно при обезвреживании газов,

содержащих токсичные вещества в виде твердых включений органического происхождения (сажа, частицы углерода, древесная пыль и т.д.).

Важнейшими факторами, определяющими целесообразность термического обезвреживания, являются затраты энергии (топлива) для обеспечения высоких температур в зоне реакции, калорийность обезвреживаемых примесей, возможность предварительного подогрева очищаемых газов. Повышение концентрации дожигаемых примесей ведет к значительному снижению расхода топлива. В отдельных случаях процесс может протекать в автотермическом режиме, т.е. рабочий режим поддерживается только за счет тепла реакции глубокого окисления вредных примесей и предварительного подогрева исходной смеси отходящими обезвреженными газами.

Принципиальную трудность при использовании термического дожигания создает образование вторичных загрязнителей, таких, как оксиды азота, хлор, SO_2 и др.

Термические методы широко применяются для очистки отходящих газов от токсичных горючих соединений. Разработанные в последние годы установки дожигания отличаются компактностью и низкими энергозатратами. Использование термических методов эффективно для дожигания пыли многокомпонентных и запыленных отходящих газов.

Данный способ, на взгляд многих специалистов, является довольно простым и эффективным решением по обезжириванию вентиляционных выбросов. Однако практика показывает, что если в обезвреживаемом вентиляционном воздухе содержатся взвешенные вещества, маслянистые аэрозоли, продукты возгонки полимерных материалов, то наблюдается следующее:

- абсолютной эффективности не достигается (98–99 %);
- обильное образование пыли и сажи;
- на выходе зарастание воздуховодов пожароопасными отложениями с нередкими периодическими возгораниями;
- высокая температура вентвыброса (500–600 °C);
- значительное увеличение в составе выброса CO , NO_x и SO_2 .

Поэтому для обезвреживания вентвыброса термическим способом требуются предварительное обеспыливание, последующее охлаждение вентвыброса, периодическая профилактическая чистка или замена газоходов, использование дополнительных ступеней пылеочистки и конденсации.

На практике подтверждается мнение многих авторов, что термическое дожигание целесообразно использовать в рецикле вентвыброса в качестве дутья в топки, например в некоторых сушильных камерах или печах, но даже в таком случае образование избыточного вентвыброса неизбежно.

6.1. Каталитическое окисление паров уксусной кислоты в вентиляционных газах

Расчет процесса каталитического окисления

Важнейшими характеристиками процесса термоокисления являются: тепловой эффект и константа равновесия, которые вычисляются через теплоту и энтропию реакции.

Целью рассматриваемого ниже примера расчета является снижение концентрации примесей газовой смеси по сравнению с концентрацией c_0 до значения ПДК в воздухе путем окисления уксусной кислоты до безвредных веществ.

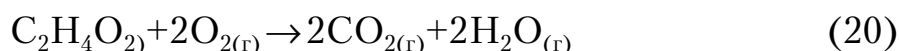
Теплота сгорания паров уксусной кислоты

Первый закон термодинамики позволяет рассчитать теплоту химического процесса:

$$Q_p = \Delta H = \Delta U + \Delta \nu RT, \quad (19)$$
$$\Delta H \text{ и } \Delta U = Q_{LV}.$$

Тепловые эффекты ΔH и $\Delta U = Q_V$ различаются на величину $\Delta \nu RT$, где $\Delta \nu$ – разница стехиометрических коэффициентов газообразных продуктов реакции и исходных веществ.

При составлении уравнения реакции сгорания (окисления) необходимо, чтобы стехиометрический коэффициент у вредного вещества был равен 1.



Дальнейшие расчеты будут отнесены к 1 моль целевого компонента, это упростит материальные балансы процесса.

Таким образом, при сгорании паров уксусной кислоты в реакцию вступают (1+2) моль газов, а получается (2+2) моль, т.е. наша $\Delta \nu = 1$.

Тепловой эффект реакции ΔH и ΔU может быть рассчитан по закону Гесса или через его следствие:

$$\Delta H^0 = \sum \left(\nu_i \Delta H_f^0 \right)_{\text{прод}} - \sum \left(\nu_i \Delta H_f^0 \right)_{\text{исх}}, \quad (21)$$

где ν_i и ΔH_f^0 – соответственно стехиометрические коэффициенты и теплоты образования продуктов реакции (прод.) и исходных веществ (исх.) при температуре $T = 298 \text{ К}$ (табл. 16). В табл. 14 находим термодинамические характеристики участников реакции (20) при температуре $T = 298 \text{ К}$ и сводим данные в табл. 15. Эти данные позволяют рассчитать энтальпию реакции при температуре 298 К по уравнению (21):

$$\Delta H_{298}^0 = (2 \cdot (-394) + 2 \cdot (-242)) - (1 \cdot (-437) + 2 \cdot 0) = -839 \text{ кДж/моль}.$$

Т а б л и ц а 14

Термодинамические свойства веществ

Формула	Название	ΔH_{f298}^0 , кДж/(моль·К)	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	Средняя теплоемкость, Дж/(моль·К), при T		
				600 К	700 К	800 К
1	2	3	4	5	6	7
$C_5H_{10}O_2$	3-гидрокси- 3-метил- 2-бутанон	–490	360	183	200	213
C_2H_5NO	N-метилформамид	–245	270	118	132	140
C_3H_4O	Акролеин	–104	280	126	138	146
$C_4H_8O_2$	Ацетилметил- карбинол	–470	259	180	200	215
C_3H_6O	Ацетон	–216	295	99,8	106,5	112,8
$C_4H_{10}O$	Бутиловый спирт	–325	356	184	202	218
N_2H_4	Гидразин	92,2	240	59	61	63
C_3H_7NO	Диметил- формамид	–270	240	131	140	148
$C_4H_8O_2$	Диоксан	–316	72	182	202	218
$C_4H_{10}O$	Изобутиловый спирт	–274	324	187	205	220
C_3H_8O	Изопропиловый спирт	–275	306	149	164	176
C_7H_9N	Лудитин	61	300	192	203	214
$C_4H_8O_2$	Масляная кислота	–402	300	171	180	189
C_4H_6O	Метилвинилкетон	–238	334	13	179	192
CH_4O	Метиловый спирт	–201	240	56,0	59,6	63,04
CH_2O_2	Муравьиная кислота	–377	252	60,1	63,2	66,0
C_6H_7N	Пиколин	102	324	186	206	222
C_3H_8O	Пропиловый спирт	–260	318	144	159	171
$C_3H_6O_2$	Пропионовая кислота	–490	315	124	134	142
$C_2H_4O_2$	Уксусная кислота	–437	282	86,8	92,5	97,6
C_5H_8O	Циклопентанон	–258	372	202	222	238
$C_2H_6O_2$	Этиленглицоль	–398	324	137	146	154
C_2H_5OCl	Этиленхлоргидрин	–251	305	113	121	130
C_2H_6O	Этиловый спирт	–235	282	94,0	99,9	105,2
N_2	Азот	0	192	30	30	30
H_2O (г)	Вода	–242	189	35	36	36
O_2	Кислород	0	205	31	31	32
CO_2	Углекислый газ	–394	214	43	45	46
HF (г)	Фтористый водород	–269	174	29	29	29
HCl (г)	Хлористый водород	–92	187	29	29	30

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

$$\Delta U_{298}^0 = |\Delta H_{298}^0| - \Delta \nu RT, \quad (22)$$

$$\Delta U_{298}^0 = 839 - 1,8,314 \cdot 298 = -1638,6 \text{ кДж/моль.}$$

В данном случае реакция проводится при нормальном (стандартном, что обозначается у параметров верхним индексом ⁰) давлении ($P = 101 \text{ кПа}$) и при заданной температуре $t = 425 \text{ }^\circ\text{C}$ или $T = 698 \text{ К}$. Чтобы пересчитать тепловой эффект ΔH_{298}^0 к реальным условиям, воспользуемся уравнением Кирхгофа (в приближении $\Delta c = \text{const}$):

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \Delta c_p (T - 298), \quad (23)$$

где Δc_p – изменение теплоемкости в ходе реакции,

$$\Delta c_p = \sum (\nu_i c_{p,i})_{\text{прод}} - \sum (\nu_i c_{p,i})_{\text{исх}}. \quad (24)$$

Т а б л и ц а 15

Термодинамические характеристики изучаемой реакции

Вещество	V_i , кДж/моль	ΔH_{f298}^0 , кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	c_p^{cp} , Дж/(моль·К)
$C_2H_4O_2$	1	−437	282	92,4
O_2	2	0	205	31
CO_2	2	−394	214	44,9
H_2O	2	−242	189	35,9
ΔH_{298}^0 , кДж/моль	−839			
ΔH_T^0 , кДж/моль	−836,04			
ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	114			
ΔS_T^0 , Дж/(моль·К)	120,3			
Δc_p^{cp} , Дж/(моль·К)	7,4			
ΔG_{298}^0 , кДж	−805			
ΔG_T^0 , кДж	−920,01			
$k_p(T)$	10^{65}			

Средние теплоемкости веществ для температуры $T_{\text{ок}} = 698 \text{ К}$ (температура окисления для уксусной кислоты в табл. 16) находим методом

линейной интерполяции из справочных данных (табл. 14 для температур 600 К и 700 К) и заносим в табл. 15.

Т а б л и ц а 1 6

Температура каталитического окисления вещества А

Номер варианта	Вещество А	Название вещества	$t_{ок}, ^\circ\text{C}$
1	2	3	4
1	N_2H_4	Гидрозин	300
2	CH_2O_2	Муравьиная кислота	325
3	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$	Н-метилформамид	350
4	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Масляная кислота	375
5	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	Диметилформамид	400
6	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	Уксусная кислота	425
7	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Этиловый спирт	450
8	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$	Н-метилформамид	475
9	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	Этиленгликоль	500
10	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OCl}$	Этиленхлоргидрин	525
11	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$	Акролеин	520
12	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}$	Пиколлин	510
13	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	Диметилформамид	500
14	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	Ацетон	490
15	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$	Пропионовая кислота	480
16	$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_2$	Лутидин	470
17	$\text{C}_4\text{H}_6\text{O}$	Метилвинилкетон	460
18	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	Диметилформамид	450
19	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Циклопентанон	440
20	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Бутиловый спирт	430
21	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Изопропиловый спирт	420
22	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Диоксан	410
23	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	3-гидрокси-3 метил-2-бутанон	400
24	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Масляная кислота	390
25	$\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$	Диметилформамид	405
26	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	Метилловый спирт	415
27	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	Ацетилметилкарбинол	400
28	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$	Изобутиловый спирт	360
29	N_2H_4	Гидразин	410
30	$\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$	Пропиловый спирт	380

Например, для уксусной кислоты

$$c_p^{\text{cp}}(698 \text{ K}) = 86,8 + \frac{92,5 - 86,8}{100} \cdot 98 = 92,4 \text{ кДж/}(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

Вычисляем $c_p^{\text{cp}}(698 \text{ K})$ для остальных участников реакции:

$$c_p^{\text{cp}}(698 \text{ K})_{\text{O}_2} = 31 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{K}),$$

$$c_p^{\text{cp}}(698 \text{ K})_{\text{CO}_2} = 43 + \frac{45 - 43}{100} \cdot 98 = 44,9 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{K}),$$

$$c_p^{\text{cp}}(698 \text{ K})_{\text{H}_2\text{O}} = 35 + \frac{36 - 35}{100} \cdot 98 = 35,9 \text{ Дж/}(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

Применяя формулу (24), можно рассчитать:

$$\Delta c_p^{\text{cp}} = (2 \cdot 44,9 + 2 \cdot 35,9) - (92,4 + 2 \cdot 31) = -7,4 \text{ кДж/}(\text{моль} \cdot \text{K}),$$

тогда

$$\Delta H_T^0 = -839 + (7,4 \cdot 10^{-3})(698 - 298) = -836,04 \text{ кДж/}(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

Как видно, температурная поправка в данном случае невелика, и сделанное допущение $\Delta c = \text{const}$ правомочно. Полученные данные заносим в табл. 15.

Энтропия реакции сгорания уксусной кислоты

Чтобы проектируемый химический процесс протекал в заданном направлении при обоснованно выбранных условиях (P, V, T) , он должен быть самопроизвольным. Под *самопроизвольным процессом* понимается процесс, который протекает в заданном направлении при заданных технологических параметрах (P, V, T) без введения в него работы; сама же такая система принципиально может производить полезную работу $(A \geq 0)$ [25].

В соответствии с первыми классическими формулировками второго закона термодинамики Р. Клаузиуса (1850 г.) и В. Томпсона (1951 г.): существует функция состояния S , которая называется **энтропией** и изменение которой связано следующим образом с поглощаемой теплотой и температурой системы:

- в самопроизвольном процессе

$$dS > \frac{\delta Q}{T};$$

- в равновесном обратимом процессе

$$dS = \frac{\delta Q}{T};$$

- в несамопроизвольном процессе

$$dS < \frac{\delta Q}{T}.$$

Методы предрасчета работоспособности проектируемого процесса вытекают из второго закона термодинамики, одним из следствий этого закона является количественные критерии химического сродства и равновесия, выраженный через изменение энергии Гиббса в химическом процессе:

$$\begin{aligned} (dG)_{P,T} &\leq 0, \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S, \end{aligned} \quad (25)$$

где знак неравенства отвечает химическому сродству, а равенства – равновесию.

При равновесии энергия Гельмгольца принимает минимальные значения.

Понятие *химического сродства* связывает изменение энергии Гиббса и энергии Гельмгольца, это основано на том, что энергия Гиббса в изобарно-изотермических условиях убывает и принимает минимальное значение, то есть проектируемая система самопроизвольно производит работу, иными словами, система технологически работоспособна.

$$\begin{aligned} -(\Delta G)_{P,T} &= A_{\max}, \\ -(\Delta F)_{T,V} &= A_{\max}. \end{aligned}$$

Таким образом, критерием оценки работоспособности процесса при постоянных P и T является энергия Гиббса $(\Delta G)_{P,T} < 0$. Для ее вычисления необходимо рассчитать изменение энтропии системы. Для участников реакции (20) переносим данные по абсолютной энтропии из табл. 14 в табл. 15.

Энтропия является функцией состояния, следовательно, ее изменение в ходе химического процесса подчиняется закону Гесса:

$$\Delta S = \Sigma(v_i S_i)_{\text{прод}} - \Sigma(v_i S_i)_{\text{исх}}, \quad (26)$$

$$\Delta S^0_{298} = (2 \cdot 214 + 2 \cdot 189) - (282 + 2 \cdot 205) = 114 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Для перехода к технологической температуре $T = 698$ К (см. табл. 16) воспользуемся уравнением типа уравнения Кирхгофа (в приближении $\Delta c_p = \text{const}$):

$$\Delta S^0_T = S^0_{298} + \Delta c_p \ln \frac{T}{298}. \quad (27)$$

Подставляем в уравнение (27) данные из табл. 15:

$$\Delta S^0_T = 114 + 7,4 \ln \frac{698}{298} = 120,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Химическое сродство

При постоянных T и P химическое сродство выражается отрицательным значением энергии Гиббса в химическом процессе

$$(\Delta G)_{P,T} < 0. \quad (28)$$

Справочные данные ($T = 298$ К; $P = 101,13$ кПа) позволяют оценить стандартное химическое сродство по уравнению Гиббса – Гельмгольца

$$\Delta G^0_{298} = \Delta H^0_{298} - 298 \Delta S^0_{298}. \quad (29)$$

Для изучаемой реакции эти данные приведены в табл. 15:

$$\Delta G^0_{298} = -839 \cdot 10^3 - 298 \cdot 114 = -805028 \text{ Дж} = -805 \text{ кДж}.$$

Энергия Гиббса зависит от температуры и давления:

$$dG = -Sdt + VdP. \quad (30)$$

Переход к необходимой технологической температуре осуществляем, интегрируя уравнения (30) и (29) или непосредственно используя уравнение (29) при необходимой температуре $T = 698$ К (данные возьмем из табл. 15)

$$\Delta G^0_T = \Delta H^0_T - T \Delta S^0_T, \quad (31)$$

$$\Delta G^0_T = -836,04 - 698 \cdot 120,3 \cdot 10^{-3} = -920,01 \text{ кДж}.$$

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

Состав паровоздушной смеси в зоне реакции

Окисление вредной примеси происходит в воздухе, при этом в воздухе содержатся компоненты рассматриваемой реакции в следующих примерных объемных или мольных долях:

Т а б л и ц а 17

Усредненное содержание естественных компонентов в воздухе

Компоненты	$y_i, \%$
Кислород O_2	20,8
Углекислый газ CO_2	0,03
Водяной пар H_2O	2

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

$$P_i = Py_i,$$

$$P_i = c_i RT,$$

$$c_i = \frac{P}{RT} y_i. \quad (32)$$

Тогда при атмосферном давлении $P = 101,3$ кПа и $T = 698$ К получим:

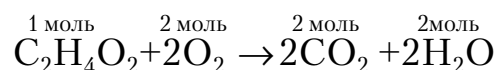
$$c_{O_2} = \frac{101300}{8,314 \cdot 698} 0,208 = 3,64 \text{ моль/м}^3,$$

$$c_{CO_2} = \frac{101300}{8,314 \cdot 698} 0,0003 = 0,0053 \text{ моль/м}^3,$$

$$c_{H_2O} = \frac{101300}{8,314 \cdot 698} 0,02 = 0,35 \text{ моль/м}^3.$$

В ходе реакции окисления состав воздуха будет изменяться, так как O_2 расходуется на окисление, а количество CO_2 и H_2O увеличивается за счет продуктов реакции горения.

Рассчитаем состав реальной газовой фазы при протекании реакции окисления уксусной кислоты:



Стехиометрические количества компонентов в 1 м^3 газа приводим под соответствующими компонентами, исходя из концентрации паров уксусной кислоты при температуре окисления.

$$c = \frac{P_{\text{раб}}}{RT}, \quad (33)$$

$$c_{C_2H_4O_2} = \frac{124}{8,314 \cdot 698} = 0,02 \text{ моль/м}^3,$$

тогда расход остальных компонентов составит:

$$\text{O}_2: \frac{0,02 \cdot 2}{1} = 0,04 \text{ моль/м}^3,$$

$$\text{CO}_2: \frac{0,2 \cdot 2}{1} = 0,04 \text{ моль/м}^3,$$

$$\text{H}_2\text{O}: \frac{0,2 \cdot 2}{1} = 0,04 \text{ моль/м}^3.$$

В результате концентрации веществ в зоне реакции составят (табл. 18):

Т а б л и ц а 18

Концентрация веществ в зоне реакции

Компонент	O ₂	CO ₂	H ₂ O
Концентрация в воздухе, моль/м ³	3,64	0,0053	0,35
Изменение концентрации в воздухе, моль/м ³	3,24	0,4053	0,75
Концентрация в зоне реакции, моль/м ³	−0,4	0,4	0,4
$P_i = c_i RT$, Па	21123,5	30,76	2031,1

Константа равновесия реакции окисления уксусной кислоты

Используя понятие химического потенциала компонентов газовой фазы при условии равновесного химического процесса

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i, \quad (34)$$

для химической реакции получаем выражение для константы равновесия

$$k_p = \frac{P_{\text{CO}_2}^2 P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2} P_{\text{O}_2}^2}. \quad (35)$$

Константа равновесия является важнейшей технологической величиной, так как позволяет определять равновесную концентрацию уксусной кислоты в реальных условиях процесса (T и концентрация компонентов в воздухе).

Рассчитаем константу равновесия из следствия уравнения изотермы химической реакции:

$$\Delta G^0_T = -RT \ln k_p. \quad (36)$$

Величина ΔG^0_T была рассчитана ранее и приведена в табл. 15, тогда

$$\ln k_p = -\frac{\Delta G^0_T}{RT},$$

$$\ln k_p(698 K) = -\frac{-920,01 \cdot 10^3}{8,314 \cdot 698} = 158,5,$$

$$\ln k_p(698 K) = 2,303 \lg k_p = 158,5,$$

$$\lg k_p = \frac{158,5}{2,303} = 68,8 \approx 69,$$

$$k_p = 10^{69}.$$

Такая большая величина константы равновесия k_p говорит о том, что равновесие в реакции окисления уксусной кислоты полностью сдвинуто в сторону продуктов реакции. Определим равновесное давление уксусной кислоты из уравнения (35) при реальных парциальных давлениях компонентов реакции, приведенных в табл. 18. Для этого необходимо перейти от паскалей (Па) к атмосферам (ат) (1 ат = 101,3 кПа = 101300 Па), так как величина энергии Гиббса в уравнении (36) измерена при стандартном давлении, тогда

$$P_{C_2H_4O_2} = \frac{30,76^2 \cdot 2031,3^2}{10^{69} \cdot 21123,5^2} \cdot 101300^{(-2-2+2)} = 0,08 \cdot 10^{-69} \text{ ат} = 0,08 \cdot 10^{-64} \text{ Па}.$$

$$c_{C_2H_4O_2} = P_{C_2H_4O_2} RT = 0,08 \cdot 10^{-69} \cdot 8,314 \cdot 698 = 4,6 \cdot 10^{-66} \text{ моль/м}^3.$$

Чтобы доказать, что эта концентрация значительно ниже ПДК, необходимо концентрацию в моль/м³ перевести в концентрацию в мг/м³. Для этого надо равновесную концентрацию в моль/м³ умножить на молярную массу, то есть на 60 г/моль

$$c_{C_2H_4O_2} = 4,6 \cdot 10^{-66} \cdot 60 = 276 \cdot 10^{-66} \text{ г/м}^3 = 276 \cdot 10^{-69} \text{ мг/м}^3.$$

В ы в о д . Метод каталитического окисления позволяет добиваться высоких степеней очистки вентиляционных газов от токсичных примесей, в том числе и уксусной кислоты, избегая образования вторичных

загрязнителей. Установки каталитической очистки просты в эксплуатации и малогабаритны.

6.2. Пример выполнения задания для 4-й части курсового проекта

Очистка вентиляционных газов от вещества А методом каталитического окисления

С и т у а т и в н а я з а д а ч а

Концентрация паров вредного вещества А в газозоудных выбросах (ГВВ) предприятия превышает предельно допустимую в несколько раз. Необходимо в качестве одного из методов очистки выбросов применить каталитическое окисление, рассчитать величину теплоты сгорания вещества А, сравнить эффективность очистки вещества А методом каталитического окисления с эффективностью очистки газозоудных выбросов другими методами.

1. Произвести очистку вентиляционных газов методом каталитического окисления вещества А при температуре $T_{\text{ок}} = 425\text{ }^{\circ}\text{C} + 273 = 698\text{ K}$ (см. табл. 14).

2. Описать термические методы обезвреживания газовых выбросов, природу катализаторов для процессов окисления [37].

3. Рассчитать константу равновесия k ; исходные данные и промежуточные результаты расчета свести в табл. 14.

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

7. ПРИНЦИПЫ ПРОСТОЙ ПЕРЕГОНКИ И РЕКТИФИКАЦИИ

В технологическом процессе, в средствах обеспечения безопасности окружающей среды в качестве отхода производства, промежуточного продукта могут образовываться растворы из двух летучих жидкостей, взаимно растворимых во всей области концентраций (вода – уксусная кислота, ацетон – вода и др.). Например, такие растворы в процессах абсорбции являются конечным продуктом. Чтобы этот раствор не являлся вторичным загрязнителем, т.е. не создавал новой экологической опасности, его нужно разделить на компоненты, которые затем вернуть в производство.

Обычно состояние технологических систем определяют температурой (T), давлением (P) и концентрацией компонентов. Исходя из этих параметров и условия фазового равновесия, Д. Гиббс (1876 г.) вывел уравнение связи между числом независимых компонентов (K), числом фаз (Φ) и числом степеней свободы (S):

$$S = K + 2 - \Phi. \quad (37)$$

Двойка в уравнении соответствует двум переменным параметрам (T и P).

Таким образом, в данном случае система состоит из двух летучих жидкостей А и В, образующих гомогенные ($\Phi = 1$) растворы во всей области концентраций. Число степеней свободы такой системы при $T = \text{const}$ или

$$P = \text{const}$$

$$S = K + 1 - \Phi = 2 + 1 - \Phi = 3 - \Phi. \quad (38)$$

Если это однофазный раствор, $\Phi = 1$, $S = 2$, т.е. можно произвольно изменять T (или P) и концентрацию без изменения числа и вида фаз. При нагревании раствора при температуре кипения образуется вторая фаза – пар, тогда $S = 3 - 2 = 1$, то есть должна существовать зависимость $T = f(x_i)$ или $P = f(x_i)$. Последние изучают как зависимость давления в системе от составов раствора и пара при постоянной температуре кипения ($T = \text{const}$).

Если $T = \text{const}$ и $P = \text{const}$, то

$$S = K - \Phi. \quad (39)$$

Вариантность системы S уменьшается также в тех случаях, когда концентрация компонента одинакова в двух и более фазах. Еще раз подчеркнем, что число степеней свободы, или вариантность системы, – это максимальное число параметров, которое можно изменить при проектировании системы.

Для идеальных систем зависимость $P = f(x_i, y_i)$ при $T_{\text{кип}} = \text{const}$ может быть рассчитана.

Перегонкой называют процесс, в ходе которого вещество нагревают до кипения, образовавшийся пар отводят и конденсируют. С помощью перегонки осуществляют очистку и разделение летучих веществ, как правило жидкостей. Перегонка применяется лишь тогда, когда перегоняемое вещество устойчиво при температуре кипения. Перегонку проводят как при атмосферном давлении, так и в вакууме.

Очистка органических веществ путем перегонки с водяным паром широко используется как в лаборатории, так и в промышленности. Процесс заключается в перегонке смеси воды и несмешивающейся с нею жидкости. Несмешивающимися называют жидкости, взаимная растворимость которых является незначительной. Перегоняемая с водяным паром жидкость не должна химически взаимодействовать с водой.

Перегонка с паром позволяет выделить высококипящий компонент при атмосферном давлении и температуре ниже $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поэтому такая перегонка применяется для очистки и выделения высококипящих веществ, разлагающихся при температуре кипения или вблизи нее, а также в тех случаях, когда продукт реакции загрязнен большим количеством нелетучих примесей (например смол). В промышленности с помощью перегонки с водяным паром производится выделение анилина, нафталина, эфирных масел (из растительного материала), бензола (из каменноугольной смолы) и др.

Перегонка с водяным паром – частный случай перегонки смеси двух жидкостей, нерастворимых друг в друге. Общее давление насыщенного пара таких несмешивающихся жидкостей P , согласно закону Дальтона, равно сумме парциальных давлений ее компонентов P_1 и P_2 .

Следовательно, общее давление пара над смесью равно сумме упругостей паров компонентов при данной температуре. Это давление не зависит от соотношения компонентов в смеси, поскольку величины P_1 и P_2 не зависят от количеств жидкостей. Когда общее давление станет равным атмосферному давлению, смесь закипает. Температура кипения смеси двух несмешивающихся жидкостей всегда ниже температур кипения каждого из компонентов смеси, так как P больше, чем P_1 и P_2 .

Состав пара над кипящей смесью можно вычислить, учитывая, что число молекул каждого компонента в таком паре пропорционально парциальному давлению компонента при данной температуре (т.е. при температуре кипения смеси).

Если n_1 и n_2 – количества жидкости и воды в молях, содержащиеся в данном объеме пара, то состав пара определяется отношением $n_1/n_2 = P_1/P_2$, где P_1 и P_2 – парциальные давления паров перегоняемой жидкости и воды при температуре кипения смеси. Однако $n_1 = m_1/M_1$ и $n_2 = m_2/M_2$, где m_1 и m_2 – массы жидкости и воды в данном объеме пара; M_1 и M_2 – молекулярные веса (массы) тех же веществ. Отсюда следует, что $m_1/m_2 = M_1P_1/M_2P_2$.

Поскольку относительные веса перегоняемой жидкости и воды в паровой фазе равны их относительным весам в дистилляте, то при перегонке получаем количества жидкости и воды, прямо пропорциональные парциальным давлениям паров указанных веществ и их молекулярным весам. Значит, состав пара не зависит от состава жидкой смеси. Температура кипения смеси остается постоянной до тех пор, пока не исчезнет один из компонентов, после чего она скачком повышается до точки кипения второго компонента.

Выгодность применения перегонки с водяным паром обусловлена малым молекулярным весом M_2 и низким парциальным давлением P_2 водяного пара; из-за малого значения произведения $M_2 \cdot P_2$ значение m_1 увеличивается. Благодаря этому такой метод очистки целесообразно применять к веществам, имеющим большой молекулярный вес M_1 и малую упругость пара p_1 .

Ректификация (от лат. *rectus* – правильный и *facio* – делаю) – разделение смесей жидкостей на практически чистые, различающиеся температурами кипения компоненты, основанное на неоднократном испарении жидкостей и конденсации паров. В этом основное отличие ректификации от дистилляции, при которой в результате однократного цикла происходит частичное испарение – конденсация, т.е. достигается лишь предварительное (грубое) разделение жидких смесей.

При ректификации потоки пара и жидкости, перемещаясь в противоположных направлениях (противотоком), многократно контактируют друг с другом в специальных аппаратах (ректификационных колоннах), причём часть выходящего из аппарата пара (или жидкости) возвращается обратно после конденсации (для пара) или испарения (для жидкости). Такое противоточное движение контактирующих потоков сопровождается процессами теплообмена и массообмена, которые на каждой стадии контакта протекают (в пределе) до состояния равновесия; при этом восходящие потоки пара непрерывно обогащаются более летучими компонентами, а стекающая жидкость – менее летучими. При затрате того же количества тепла, что и при дистилляции, ректификация позволяет достигнуть большего извлечения и обогащения по нужному компоненту или группе компонентов.

Ректификацию широко применяют в промышленности, например для получения спирта-ректификата, с отделением сивушных масел и альдегидных фракций, для выделения бензинов, керосинов и других фракций из нефти, а также получения компонентов воздуха – кислорода, азота, инертных газов.

Ректификация – массообменный процесс, который осуществляется в противоточных колонных аппаратах с контактными элементами (насадки, тарелки). В процессе ректификации происходит непрерывный обмен между жидкой и паровой фазами. Жидкая фаза обогащается более высококипящим компонентом, а паровая фаза – более низкокипящим. Процесс массообмена происходит по всей высоте колонны между стекающей вниз флегмой и поднимающимся вверх паром. Чтобы интенсифицировать процесс массообмена, применяют контактные элементы, что позволяет увеличить поверхность массообмена. В случае использования насадки жидкость стекает тонкой пленкой по ее поверхности, в случае применения тарелок пар проходит через слой жидкости на поверхности тарелок.

Для ректификации обычно используют колонные аппараты (насадочные аппараты, тарельчатые аппараты), называемые ректификационными колоннами, в которых осуществляется многократный контакт между потоками паровой и жидкой фаз. Движущая сила ректификации – разность между фактическими (рабочими) и равновесными концентрациями компонентов в паровой фазе, отвечающими данному составу жидкой фазы. Парожидкостная система стремится к достижению равновесного состояния, в результате чего пар при контакте с жидкостью обогащается легколетучими (низкокипящими) компонентами (ЛЛК), а жидкость – труднолетучими (высококипящими) компонентами (ТЛК). Поскольку жидкость и пар движутся, как правило, противотоком (пар – вверх, жидкость – вниз), при достаточно большой высоте колонны в ее верхней части можно получить практически чистый целевой компонент [23].

Ректификационные колонны состоят из собственно колонны, где осуществляется противоточное контактирование пара и жидкости, и устройств, в которых происходят испарение жидкости и конденсация пара, – куба и дефлегматора. Колонна представляет собой вертикально стоящий полый цилиндр, внутри которого установлены так называемые тарелки (контактные устройства различной конструкции) или помещен фигурный кусковой материал – насадка. Куб и дефлегматор – это обычно кожухотрубные теплообменники (находят применение также трубчатые печи и роторные испарители). Назначение тарелок и

насадки – развитие межфазной поверхности и улучшение контакта между жидкостью и паром.

По способу проведения различают *непрерывную* и *периодическую* ректификацию. В первом случае разделяемая смесь непрерывно подается в ректификационную колонну и из колонны непрерывно отводятся две и большее число фракций, обогащенных одними компонентами и обеднённых другими.

При *периодической* ректификации исходная жидкая смесь одновременно загружается в куб колонны, ёмкость которого соответствует желаемой производительности. Пары из куба поступают в колонну и поднимаются к дефлегматору, где происходит их конденсация. В начальный период весь конденсат возвращается в колонну, что отвечает так называемому режиму полного орошения. Затем конденсат делится на флегму и дистиллят. По мере отбора дистиллята (либо при постоянном флегмовом числе, либо с его изменением) из колонны выводятся сначала легколетучие компоненты, затем среднелетучие и т.д. Нужную фракцию (или фракции) отбирают в соответствующий сборник. Операция продолжается до полной переработки первоначально загруженной смеси.

В зависимости от температур кипения разделяемых жидкостей ректификацию проводят под различным давлением: атмосферным (т. кип. 30–150 °С), выше атмосферного (при разделении жидкостей с низкими температурами кипения, например сжиженных газов), в вакууме (при разделении высококипящих жидкостей для снижения их температур кипения). Ректификацию можно осуществлять непрерывно или периодически. Для непрерывной ректификации применяют колонны, состоящие из двух ступеней: верхней – укрепляющей (в ней пар укрепляется, т.е. обогащается ЛЛК) и нижней – исчерпывающей (где происходит исчерпывание жидкой смеси, т.е. извлечение ЛЛК и обогащение ее ТЛК). При периодической ректификации в колонне производится только укрепление пара. Различают ректификацию бинарных (двухкомпонентных) и многокомпонентных смесей.

Основные области промышленного применения ректификации – получение отдельных фракций и индивидуальных углеводородов из нефтяного сырья в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности, получение окиси этилена, акрилонитрила, капролактама, алкилхлорсиланов – в химической промышленности. Ректификация широко используется и в других отраслях народного хозяйства: цветной металлургии, коксохимической, лесохимической, пищевой, химико-фармацевтической промышленности.

Таким образом, ректификация широко применяется как в промышленном, так и в препаративном и лабораторном масштабах, часто в комплексе с другими процессами разделения, такими, как абсорбция, экстракция и кристаллизация.

7.1. Ректификация гидразина в воде после абсорбции

Десорбция вещества A водяным паром позволила получить раствор с концентрацией X_n в количестве G_n (табл. 17). Методом ректификации при давлении P получены дистиллят и кубовый остаток с концентрациями X_d и X_k (табл.19, извлечение из табл. 20).

Т а б л и ц а 19

Исходные данные для метода ректификации

Вариант	X_n	G_n	X_d	X_k	P , Торр
1	0,09	200	0,01	0,5	760

Т а б л и ц а 20

Параметры процесса ректификации

Номер варианта	Вещество A	x_n	G_n , кг	x_d	x_k	P , Торр
1	2	3	4	5	6	7
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
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	0,12	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

Окончание табл. 20

1	2	3	4	5	6	7
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	0,15	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	0,40	2000	0,24	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

В нашем варианте на разделение поступает $G_n = 200$ кг раствора. Так как концентрация выражена в мольных долях, целесообразно массу раствора выразить в молях – для этого рассчитываем среднюю молекулярную массу раствора.

$$M_{\text{ср}} = 0,09 \cdot M_{N_2H_4} + (1 - 0,09) M_{H_2O},$$

$$M_{\text{ср}} = 0,09 \cdot 32 + 0,88 \cdot 18 = 18,72 \text{ моль/Г},$$

$$G_n = 200 \cdot 10^3 / 18,72 = 10684 \text{ моль}.$$

Схема материальных потоков приведена на рис. 8.

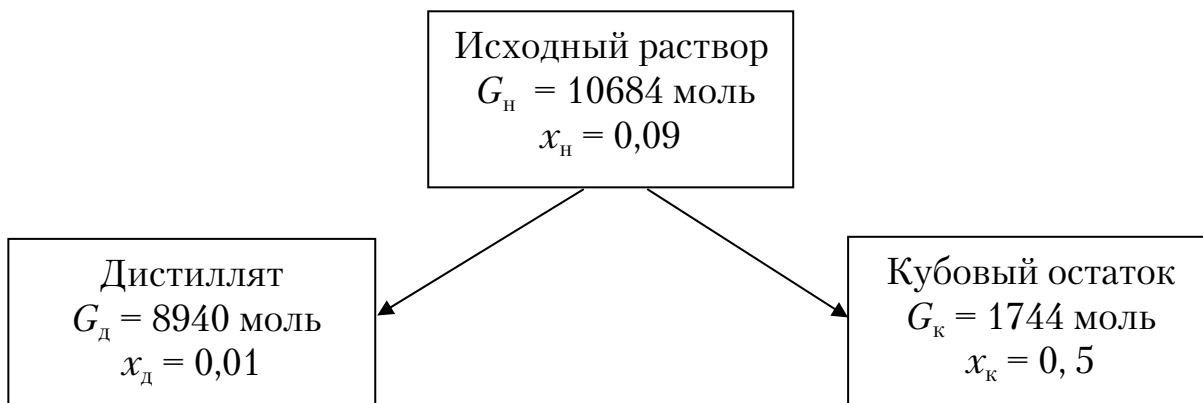


Рис. 8. Схема материального баланса процесса ректификации

Тогда общий баланс:

$$G_{\text{н}} = G_{\text{д}} + G_{\text{к}}, \quad (40)$$

Баланс по гидразину:

$$G_{\text{н}} \cdot x_{\text{н}} = G_{\text{к}} \cdot x_{\text{д}} + G_{\text{к}} \cdot x_{\text{к}}. \quad (41)$$

Решая систему уравнений (40) и (41), получаем:

$$G_{\text{д}} = G_{\text{н}} \frac{x_{\text{н}} + x_{\text{к}}}{x_{\text{д}} - x_{\text{к}}},$$

$$G_{\text{д}} = 10684 \frac{0,09 - 0,5}{0,01 - 0,5} = 8940 \text{ моль},$$

$$G_{\text{к}} = G_{\text{н}} - G_{\text{д}},$$

$$G_{\text{к}} = 10684 - 8940 = 1744 \text{ моль}.$$

Таким образом, в результате разделения получили концентрированный раствор гидразина $x_{\text{д}} = 44,5 \%$, который, если не может быть использован в производстве, должен быть направлен на дальнейшее разделение специальными методами ректификации и экстракции.

0,5 моль гидразина 1 моль воды

0,5...32 г гидразина 1...18г воды

$$C = \frac{0,5 \cdot 32 \cdot 1000}{18} = 889 \text{ г/л} = 0,9 \text{ мг/л},$$

что существенно превышает ПДК в воде = 0,01 мг/л.

В ы в о д . Метод ректификации не эффективен для очистки сточной воды от гидразина. Поэтому необходимо сделать дальнейший расчет с помощью гидромеханических, физико-химических, химических, биохимических, термических методов очистки сточных вод и сравнить полученные концентрации с ПДК.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА И КРАТКИЕ ПОЯСНЕНИЯ К НИМ

ВОПРОС 1

Укажите основные методы, применяемые для обезвреживания газовых выбросов от примесей.

ОТВЕТ

Под обезвреживанием газовых выбросов понимают отделение от газа или превращение в безвредное состояние загрязняющих примесей.

Для обезвреживания аэрозолей (пылей и туманов) используют сухие, мокрые и электрические методы.

Для обезвреживания отходящих газов от газо- и парообразных токсичных веществ применяют абсорбционные, адсорбционные, каталитические, термические и конденсационные методы.

ВОПРОС 2

Укажите основные механизмы, лежащие в основе обезвреживания газовых выбросов от газообразных примесей.

ОТВЕТ

Абсорбционные методы основаны на поглощении газов или паров жидкими поглотителями. Адсорбционные методы основаны на поглощении примесей твердыми пористыми телами. Каталитические методы очистки основаны на химических превращениях токсичных примесей в нетоксичные на поверхности твердых катализаторов. Термические методы основаны на сжигании горючих вредных примесей. В основе конденсационных методов лежит явление уменьшения давления насыщенного пара растворителя при понижении температуры.

ВОПРОС 3

Укажите принцип абсорбционных методов очистки от газообразных примесей.

Опишите основные схемы абсорбционных установок, их характеристики, достоинства и недостатки.

ОТВЕТ

Абсорбция относится к процессам физико-химической очистки отходящих газов. При абсорбции происходит взаимодействие между газом и раствором, в котором содержится вещество, реагирующее с этим газом.

При проведении физической абсорбции в качестве абсорбентов применяют воду, органические растворители, не вступающие в реакцию с извлекаемым газом, и водные растворы этих веществ. При хемосорбции, когда газ вступает в реакцию, в качестве абсорбента используют водные растворы солей, органические вещества и водные суспензии различных веществ. К абсорбентам предъявляются определенные требования. Они должны иметь возможно бóльшую абсорбционную емкость, высокую селективность, невысокое давление насыщенных паров и небольшую вязкость, быть термо- и химически устойчивыми, не проявлять коррозионную активность, легко регенерироваться, быть доступными и иметь низкую стоимость.

ВОПРОС 4

Опишите равновесие абсорбционных процессов.

ОТВЕТ:

Зависимость между растворимостью газа x в мольных долях и его парциальным давлением p для разбавленных растворов характеризуется законом Генри

$$x = \frac{p}{E},$$

где E – коэффициент Генри.

С повышением давления и понижением температуры растворимость газа в жидкости повышается.

Используя закон Дальтона $p = P_{\text{общ}} \cdot y$ и закон Генри, находят уравнение линии равновесия

$$y = \frac{E}{P_{\text{общ}}} \cdot x = m \cdot x,$$

где $m = \frac{E}{P_{\text{общ}}}$ – константа фазового равновесия.

ВОПРОС 5

Использование уравнения материального баланса процесса абсорбции.

ОТВЕТ

Из материального баланса процесса абсорбции определяют расход абсорбента L и получают уравнение рабочей линии процесса:

$$L = G \cdot \frac{Y_{\text{н}} - Y_{\text{к}}}{X_{\text{к}} - X_{\text{н}}},$$

где G – количество газа-носителя, кг/с;

$Y_{\text{н}}$ и $Y_{\text{к}}$ – концентрация поглощаемого компонента в газе в начале и конце процесса, кг/кг;

$X_{\text{к}}$ и $X_{\text{н}}$ – концентрация компонента в абсорбенте в конце и начале процесса, кг/кг.

Уравнение рабочей линии процесса абсорбции

$$Y = Y_{\text{к}} + \frac{L}{G}(X - X_{\text{н}}).$$

ВОПРОС 6

Какими уравнениями описывается кинетика абсорбционных процессов?

ОТВЕТ

Кинетика абсорбции соответствует общему уравнению массопередачи

$$M = K_y \cdot \Delta Y_{\text{ср}} \cdot F \text{ или } M = K_x \cdot \Delta X_{\text{ср}} \cdot F,$$

где коэффициенты массопередачи K_y и K_x связаны с коэффициентами массоотдачи β_y и β_x

$$K_y = \frac{1}{\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}}; \quad K_x = \frac{1}{\frac{1}{m \cdot \beta_y} + \frac{1}{\beta_x}};$$

где $\Delta Y_{\text{ср}}$ и $\Delta X_{\text{ср}}$ – средние движущие силы, выраженные через концентрации в газовой и жидкой фазах;

F – площадь поверхности контакта фаз.

ВОПРОС 7

Охарактеризуйте основные схемы абсорбционных установок.

ОТВЕТ

Используют следующие принципиальные схемы абсорбционных установок: противоточные, прямоточные с рециркуляцией жидкости и газа, одноступенчатые и многоступенчатые.

Противоточный процесс обеспечивает более высокую концентрацию поглощаемого вещества в абсорбенте и меньший расход абсорбента, чем в прямоточной абсорбции. Вместе с тем в прямоточной схеме абсорбции движущая сила процесса больше и при прочих равных условиях необходимая поверхность контакта фаз и размеры абсорбера будут меньше. В схемах с рециркуляцией абсорбента или газа повышается коэффициент массопередачи с некоторым уменьшением движущей силы процесса. Многоступенчатые схемы с рециркуляцией обеспечивают большую движущую силу процесса.

ВОПРОС 8

Охарактеризуйте принцип процесса адсорбции.

ОТВЕТ

Адсорбция представляет собой процесс поглощения газов, паров или жидкостей поверхностью пористых твердых тел-адсорбентов. Процессы адсорбции являются избирательными и обратимыми.

Механизм адсорбции определяется молекулярными силами притяжения, электрическими и химическими силами взаимодействия молекул адсорбента и поглощаемого вещества.

ВОПРОС 9

Какие факторы влияют на равновесие при адсорбции?

ОТВЕТ

Адсорбционное равновесие при определенной температуре характеризуется изотермой адсорбции, при этом устанавливается определенная зависимость между концентрацией адсорбированного вещества и его концентрацией в фазе, соприкасающейся с адсорбентом. Основными факторами, влияющими на протекание процесса адсорбции, являются свойства адсорбента, температура, давление, свойства поглощаемых веществ и состав фазы, из которой они адсорбируются.

ВОПРОС 10

Опишите механизм протекания адсорбции.

ОТВЕТ

Процесс адсорбции складывается из последовательно протекающих стадий диффузии молекул поглощаемого вещества из потока газа к внешней поверхности адсорбента, проникновения молекул внутри пористого поглотителя и сорбции молекул на внутренней поверхности пор.

Для санитарной очистки газа характерна нестационарная диффузия, которая описывается вторым законом Фика. При прохождении

потока газа через адсорбент сначала участвует в работе слой, в котором начальная концентрация извлекаемого вещества в газе снижается до нуля. Затем происходит последовательное насыщение слоев адсорбента до момента проскока молекул загрязнителя за слоем адсорбента.

ВОПРОС 11

Что такое активность адсорбента?

ОТВЕТ

Различают статическую активность адсорбента, т.е. количество компонента, которое поглощается до момента достижения равновесия, и динамическую активность, определяемую количеством поглощенного компонента до начала проскока сорбента, содержащегося в газеносителе. По динамической активности адсорбента определяют необходимое количество адсорбента.

ВОПРОС 12

Что такое время защитного действия слоя адсорбента?

ОТВЕТ

Слой адсорбента характеризуется временем защитного действия слоя, в течение которого процесс адсорбции протекает при постоянном значении степени поглощения адсорбируемого вещества до момента проскока поглощаемого вещества за слоем адсорбента.

Связь времени защитного действия слоя с толщиной слоя H определяется по уравнению Шилова

$$\tau = KH - \tau_0 = K(H - h),$$

где K – коэффициент защитного действия слоя;

τ_0 – время потери защитного действия слоя;

h – высота неиспользуемой емкости адсорбента.

ВОПРОС 13

Как определяется необходимая толщина слоя адсорбента?

ОТВЕТ

Необходимую толщину слоя адсорбента определяют с помощью общего уравнения массопередачи

$$H = h_{\text{э}} \cdot N_0,$$

где $h_{\text{э}}$ – эквивалентная высота единицы переноса;

N_0 – число единиц переноса.

ВОПРОС 14

Укажите основные требования, предъявляемые к адсорбентам.

ОТВЕТ

В качестве адсорбентов используют синтетические или природные пористые материалы с высокоразвитой внутренней поверхностью.

Адсорбенты должны удовлетворять следующим требованиям: иметь большую адсорбционную способность при поглощении компонентов при их небольших концентрациях, обладать высокой селективностью, иметь высокую механическую прочность, обладать способностью к регенерации и иметь низкую стоимость.

ВОПРОС 15

Охарактеризуйте методы регенерации адсорбентов.

ОТВЕТ

Периодическая регенерация насыщенных поглотителей осуществляется в процессе десорбции (извлечение адсорбированного вещества из адсорбента). Процесс десорбции проводится путем повышения температуры (термическая десорбция), вытеснения поглощаемого компонента веществом, обладающим лучшей сорбирующей способностью (вытеснительная десорбция), снижением давления или комбинацией этих способов.

ВОПРОС 16

Опишите достоинства и недостатки каталитических методов газоочистки.

ОТВЕТ

Каталитические методы газоочистки отличаются универсальностью. С их помощью можно освобождать газы от оксидов серы и азота, различных органических соединений, монооксида углерода и других токсичных примесей. Каталитические методы позволяют преобразовывать вредные примеси в безвредные, менее вредные и даже полезные. Они дают возможность перерабатывать многокомпонентные газы с малыми начальными концентрациями вредных примесей, добиваться высоких степеней очистки, вести процесс непрерывно, избегать образования вторичных загрязнителей. Применение каталитических методов чаще всего ограничивается трудностью поиска и изготовления пригодных для длительной эксплуатации и достаточно дешевых катализаторов.

ВОПРОС 17

В каких случаях применяют каталитическое термообезвреживание?

ОТВЕТ

Обычно каталитическое термообезвреживание применяют тогда, когда содержание горючих органических продуктов в отходящих газах мало и не выгодно использовать для их обезвреживания метод прямого сжигания.

ВОПРОС 18

В каком температурном интервале осуществляется каталитическое термообезвреживание?

ОТВЕТ

При температуре 200–300 °С.

ВОПРОС 19

Представьте схему процесса каталитического термообезвреживания для газовой реакции $A + B \rightarrow C$ в присутствии катализатора К.

ОТВЕТ

Схема может быть представлена в виде:



где $K[AB]$ – активированное промежуточное соединение на поверхности катализатора.

ВОПРОС 20

Какие вещества относятся к каталитическим ядам?

ОТВЕТ

К ним относятся соединения мышьяка, ртути, свинца, цианиды, отравляющие, например, платиновые катализаторы.

ВОПРОС 21

Какие вещества относятся к промоторам?

ОТВЕТ:

Алюминий, железо.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Увеличение производственных мощностей и повышение качества выпускаемой продукции в современных условиях возможно лишь за счет применения передовых технологий и новых, как правило, синтетических материалов органического происхождения.

Технологии переработки таких материалов сопровождаются значительными выделениями побочных продуктов в окружающую среду, прежде всего газовыделениями в воздух рабочей зоны. Данное обстоятельство предопределяет использование средств локализации газовыделений (вентукрытия различных конструкций) и систем приточно-вытяжной вентиляции.

При этом обеспечение санитарно-гигиенических условий труда приводит к загрязнению вентвоздуха вытяжных вентсистем веществами различного класса опасности и в концентрациях, значительно превышающих нормативные значения предельно допустимых концентраций (ПДВ, ПДК), а следовательно, и загрязнению окружающей среды.

Очистку промышленных вентвыбросов проводят различными способами, чему есть достаточное количество примеров использования тех или иных методов и аппаратов газоочистки. Всем методам очистки присущи как достоинства, так и недостатки.

Выбор метода – это поиск оптимального сочетания эффективности, экономичности, экологичности показателей конструкторских, технологических решений, а также рационально выбранного аппаратурного оформления.

В любом случае выбор метода должен основываться на тщательном анализе как состава и количества загрязнителей вентвоздуха, так и физико-химических возможностей и особенностей технологии газоочистки.

В публикациях периодической печати авторами разработок представляются, как правило, возможности и достоинства способа и аппарата без учета особенностей и факторов производственных выбросов, что часто приводит к неправильному выбору и, как следствие, к неудовлетворительным результатам использования газоочистных установок, а именно: быстрой потере эффективности, малому сроку службы, неудобствам в обслуживании, повышенной потребности в расходных материалах, запасных частях, образованию вторичных отходов и др.

Автором данного пособия были проведены многочисленные расчеты и проанализирован значительный теоретический материал, касающийся реально действующих производств с точки зрения как состава и количества вентвыбросов, так и опыта эксплуатации пылегазоочистных установок, в которых использовались различные физико-химические способы очистки газообразных выбросов. Был проведен анализ факторов и результатов, влияющих на работу газоочистных аппаратов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аверкин, А.И. Аппараты для физико-химической очистки воздуха [Текст] / А.И. Аверкин. – А.И. Пенза: ПГУАС, 2000.
2. Альперт, Л.З. Основы проектирования химических установок [Текст] / Л.З. Альперт. – М.: Высшая школа, 1989.
3. Барковский, В.Ф. Основы физико-химических методов анализа [Текст] / В.Ф. Барковский, Т.Б. Городенцева, И.Б. Топорова. – М.: Высшая школа, 1983. – 247 с.
4. Бацанов, С.С. Структурная рефрактометрия [Текст]: учеб. пособие для вузов / С.С. Бацанов. – 2-е изд, перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1976. – 304 с.
5. Белевицкий, А.М. Проектирование газоочистных сооружений [Текст] / А.М. Белевицкий. – Л.: Химия, 1990.
6. Бобков, Ю.Г. Государственная фармакопея СССР [Текст]: одиннадцатое издание. Вып. 1. Общие методы анализа / Ю.Г. Бобков [и др.]. – М.: Медицина, 1987. – 208 с.
7. Большой энциклопедический политехнический словарь [Текст]. – М.: Мультиплайер, 2004.
8. Борн, М. Основы оптики [Текст] / М. Борн, Э. Вольф. – М.: Наука, 1973. – 730 с.
9. Васильев, В.П. Аналитическая химия. Ч.2. Физико-химические методы анализ [Текст] / В.П. Васильев. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
10. Ветошкин, А.Г. Процессы и аппараты защиты окружающей среды [Текст]: учеб. пособие для вузов / А.Г. Ветошкин. – М.: Высшая школа, 2008. – 639 с.
11. Ветошкин, А.Г. Теоретические основы защиты окружающей среды [Текст] / А.Г. Ветошкин. – Пенза: ПГУАС, 2005.
12. Волькенштейн, М.В. Строение и физические свойства молекулы [Текст] / М.В. Волькенштейн. – М.-Л.: АН СССР, 1955.
13. Вредные вещества в промышленности [Текст]: справочник для химиков, инженеров и врачей: в 3 т. Т. I. Органические вещества / под ред. засл. деят. науки проф. Н.В. Лазарева и д.м.н. Э.Н. Левиной. – 7-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1976.
14. Гедгагов, Э.И. Гидрометаллургические технологии разделения близких по свойствам металлов (молибден – вольфрам, тантал – ниобий, цирконий – гафний, кобальт – никель и др.) с использованием импрегнированных сорбентов (импрегнанты – селективные к извлекаемому иону экстрагенты), относящиеся по структуре к наноматериалам [Текст] / Э.И. Гедгагов. – Режим доступа: www.ginsvetmet.ru.
15. Гребенников, С.Ф. Теоретические основы расчета локальных средств защиты окружающей среды: учеб. пособие для экологических

специальностей технических вузов [Текст] / С.Ф. Гребенников, А.Т. Кынин, Г.К. Ивахнюк. – СПб.: Изд-во «Иван Федоров», 2004. – 208 с.

16. Грушко, Я.М. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу [Текст]: справочник / Я.М. Грушко. – Л.: Химия, 1986. – 207 с.

17. Гончаров, А.Э. Технологии очистки вредных атмосферных выбросов [Текст] / А.Э. Гончаров // Экология и промышленность России. – 2012. – №11. – С. 51–55.

18. Дорохова, Е.Н. Задачи и вопросы по аналитической химии [Текст] / Е.Н. Дорохова, Г.В. Пророхова. – М.: Мир, 2001.

19. Защита атмосферы от промышленных загрязнений: справ. изд. [Текст]: в 2 ч. / под ред. С. Калверта, Г.М. Инглунда. – М.: Металлургия, 1988.

20. Иоффе, В.В. Рефрактометрические методы химии [Текст] / В.В. Иоффе. – Л., 1983.

21. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии [Текст] / А.Г. Касаткин. – 9-е изд. М.: Химия, 1973.

22. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники [Текст] / Н.В. Кельцев. – 2-е изд. – М.: Химия, 1984.

23. Киреев, В.А. Курс физической химии [Текст] / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1975.

24. Лопатин, Б.А. Теоретические основы электрохимических методов анализа [Текст] / Б.А. Лопатин. – М.: Высшая школа, 1975.

25. Мануйлов А.В. Основы химии: [Электронный ресурс] электрон. учебник / А.В. Мануйлов, И.В. Родионов. – Режим доступа: <http://www.hemi.nsu.ru/>

26. Морачевский, А.Г. Физико-химические свойства молекулярных неорганических соединений (экспериментальные данные и методы расчета) [Текст]: справ. изд. / А.Г. Морачевский, И.Б. Сладков. – 2-е изд., перераб. и доп. – СПб.: Химия, 1996. – 312 с.

27. Мухина, Е.А. Физико-химические методы анализа [Текст] / Е.А. Мухина. – М.: Химия, 1995.

28. Петрухина, О.М. Практикум по физико-химическим методам анализа [Текст] / О.М. Петрухина [и др.]. – М.: Химия, 1987г.

29. Практикум по физической химии [Текст] / под ред. Н.К. Воробьева, В.В. Буданова. – М., Химия, 1986.

30. Практические работы по физической химии [Текст] / под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – 5-е изд., 1990. – 400 с.

31. Пушкарева, А.Е. Методы математического моделирования в оптике биоткани [Текст]: учеб. пособие / А.Е. Пушкарева. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2008. – 103 с.

32. Оборудование для санитарной очистки газов [Текст] / под ред. И.Е. Кузнецова. – Киев: Тэхника, 1989.

33. Оборудование, сооружения, основы проектирования химико-технологических процессов защиты биосферы от промышленных выбросов [Текст] / А.И. Родионов, Ю.П. Кузнецов, В.В. Зенков, Г.С. Соловьев. – М.: Химия, 1985.

34. Охрана окружающей среды / под ред. С.В. Белова. – 2-е изд. – М.: Высш. шк., 1991.

35. Очистка технологических газов [Текст] / под ред. Т.А. Семенов, И.Л. Лейтеса. – 2-е изд. – М.: Химия, 1977.

36. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник [Текст] / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. – Л.: Химия, 1977

37. Родионов, А.И. Техника защиты окружающей среды [Текст] / А.И. Родионов [и др.]. – 2-е изд. – М.: Химия, 1989.

38. Родионов, А.И. [Технологические процессы экологической безопасности (Основы энвайронменталистики) [Текст] / А.И. Родионов [и др.] – 3-е изд. – Калуга: Изд-во Н. Бочкаревой, 2000.

39. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии: пособие для вузов [Текст] / Н.Н. Артемьева [и др.]; под ред. Н.А. Тюкавкиной. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Дрофа, 2002. – 384 с.: ил. (Высшее образование: Современный учебник).

40. СанПиН №4630–88. Санитарные нормы и правила охраны поверхностных вод от загрязнения / Министерство здравоохранения. – М., 1988.

41. Сборник ГОСТов. Охрана природы. Атмосфера. – М.: Изд-во стандартов, 1998.

42. Столяров Б.В. Руководство к практическим работам по газовой хроматографии [Текст] / Б.В. Столяров, И.М. Савинов, А.Г. Витенберг. – Л., Химия, 1988.

43. Техника защиты окружающей среды [Текст] / А.И. Родионов [и др.]. – М.: Высшая школа, 1989.

44. Тищенко, Н.Ф. Охрана атмосферного воздуха. Расчет содержания вредных веществ и их распределение в воздухе [Текст] / Н.Ф. Тищенко. – М.: Химия, 1991.

45. Толмачев, А.М. Описание адсорбционных равновесий [Текст] / А.М. Толмачев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009 – Т.9, вып. 1. – С.5–32.

46. Физический энциклопедический словарь. [Текст] / гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Советская энциклопедия. 1983.

47. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии [Текст] / Д.А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1974.

48. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы [Текст] / Ю.Г. Фролов. – М.:Химия,1989.

49. Штокман, Е.А. Очистка воздуха [Текст] / Е.А. Штокман. – М.: Изд-во АСВ, 1998.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А

Ориентировочные рекомендации для оценки курсового проекта по дисциплине «Расчет и проектирование систем обеспечения безопасности»

К защите допускаются проекты, выполненные в соответствии с требованиями данного учебного пособия, оформленные на листах А4 в виде пояснительной записки объемом 25–40 страниц и листах А1 или А2 с соответствующей рамкой чертежа установки по очистке газовой воздушной смеси.

Для оценки знаний студентов на «удовлетворительно» необходимо знать основные методы очистки газовой воздушных выбросов и сбросов сточных вод от примесей, основы очистки воздуха от пыли, газов от вредных примесей, сточных вод от твердых и растворимых загрязнений.

Для оценки знаний на «хорошо» необходимо знать механизмы пылегазовой очистки, теоретические основы процессов абсорбции и адсорбции, механических и физико-химических методов очистки сточных вод от примесей, термической обработки газовых выбросов и жидкостных сбросов, биохимической очистки сточных вод, основы защиты литосферы.

Знания студентов оцениваются на «отлично», если экзаменуемые показали глубокие и устойчивые знания по теории механических, физико-химических и массообменных процессов очистки газовой воздушных выбросов и жидкостных сбросов, хорошо и уверенно владеют всеми разделами дисциплины, дают исчерпывающие ответы на все дополнительные вопросы, активно и творчески участвовали во всех видах учебных занятий, показали творческие способности при изучении дисциплины, проявляли самостоятельность суждений, участвовали в студенческой научной работе и в проведении олимпиад по дисциплине и специальности, проявляли инициативу и самостоятельность при решении научных задач.

Составитель, к.т.н., доцент

Н.В. Озерова

Пример оформления титульного листа

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования

«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
АРХИТЕКТУРЫ И СТРОИТЕЛЬСТВА»

Институт инженерной экологии

Кафедра «Инженерная экология»

пояснительная записка к курсовому проекту
по дисциплине «Расчет и проектирование систем обеспечения
безопасности»
на тему:

**«ОЧИСТКА ВЕНТИЛЯЦИОННЫХ ГАЗОВ ОТ ПАРОВ
ЭТИЛОВОГО СПИРТА»
(ВАРИАНТ 8)**

Автор курсовой работы:	Демидова В.О.
Обозначение:	280700
Направление:	«Техносферная безопасность»
Группа	ТБ-11м
Руководитель курсового проекта:	к.т.н., доцент Озерова Н.В.
Курсовой проект защищен_____	Оценка _____

ПЕНЗА 2013

Приложение В

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Пензенский государственный университет архитектуры и строительства»
ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ
Кафедра инженерной экологии

ЗАДАНИЕ

на курсовой проект
по дисциплине «Расчет и проектирование систем обеспечения безопасности»

для студента группы ТБ-11м _____

Тема: Очистка вентиляционных газов от паров органического вещества
(№ варианта) _____

Исходные данные: t , °С; P , кПа; $P_{\text{раб}}$, Па; RP

Цель проекта: Обосновать с помощью расчетов эколого-экономическую эффективность выбранного метода очистки газовых выбросов в атмосферный воздух.

СОДЕРЖАНИЕ РАСЧЕТНО-ПОЯСНИТЕЛЬНОЙ ЗАПИСКИ

Введение.

1. Идентификация неизвестного вещества в газо-воздушных выбросах и расчет их параметров.

1.1. Определение молекулярной массы и структурной формулы неизвестного вещества

1.2. Расчет параметров вентиляционных газов.

1.3. Токсикологическая характеристика вещества.

2. Абсорбционная очистка газо-воздушных выбросов неизвестного вещества А.

3. Адсорбционная очистка газо-воздушных выбросов неизвестного вещества А.

4. Каталитическое окисление газо-воздушных выбросов.

5. Ректификация водного раствора.

6. Обоснование выбранного метода очистки воздуха (оборудование, технологическая схема).

Выводы и заключение.

Список использованных источников (библиографический список) (не менее 5 источников).

К защите представлять:

1. Пояснительная записка объемом 25–35 страниц.

2. Чертеж

Срок представления проекта к защите – « ____ » _____ 2013 г.

Окончание прил. В

Список используемой литературы:

1. Ветошкин А.Г. Процессы и аппараты защиты окружающей среды: Учеб. пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 2008 – 639 с.: ил.
2. Вальдберг А.Ю., Николайкина Н.Е.. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Защита атмосферы: М.: Дрофа, 2008.
3. Озерова Н.В. Расчет и проектирование систем обеспечения безопасности: учебное пособие по выполнению курсового проекта – Пенза: ПГУАС, 2013.

Задание выдал:

Научный руководитель,

к.т.н., доцент _____ Н.В. Озерова «__» _____ 2013 г.

Задание принял:

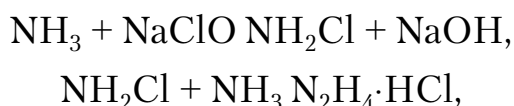
студент группы ТБ-11м _____ «__» _____ 2013 г.

Некоторые свойства идентифицируемых веществ

1. Гидразин (диамид) $\text{H}_2\text{N}\cdot\text{NH}_2$ – бесцветная, сильно гигроскопическая жидкость с неприятным запахом. Температура кипения $T_{\text{кип}} = 113,5^\circ\text{C}$. Давление пара 18,6 кПа (25°C).

Применение: гидразин широко применяется в качестве восстановителей золота, серебра, платиновых металлов из разбавленных растворов их солей. Кроме того, используется в качестве топлива в гидразин-воздушных низкотемпературных топливных элементах. Нитрат и перхлорат гидразина применяются в качестве очень мощных взрывчатых веществ – разных сортов астралита.

Получение: гидразин получают окислением аммиака NH_3 или мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ гипохлоритом натрия NaClO :



реакция проводится при температуре 160°C и давлении 2,5–3,0 МПа.

Синтез гидразина, осуществляемый окислением мочевины гипохлоритом, по механизму аналогичен синтезу аминов из амидов по Гофману:



реакция проводится при температуре $\sim 100^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении.

Токсическое действие: гидразин и его производные чрезвычайно токсичные соединения по отношению к различным видам животных и растительных организмов. Разбавленные растворы сульфата гидразина губительно действуют на семена, морские водоросли, одноклеточные и простейшие организмы. У млекопитающих гидразин вызывает судороги. В животный организм гидразин и его производные могут проникать любыми путями: при вдыхании паров продукта, через кожу, через пищеварительный тракт. Для человека степень токсичности гидразина не определена. Опасной концентрацией следует считать 0,4 мг/л. Ch. Comstock с сотрудниками полагает, что предельно допустимая концентрация не должна превышать 0,006 мг/л. Согласно более поздним американским данным, эта концентрация при 8-часовой экспозиции снижена до 0,0013 мг/л. Важно отметить при этом, что порог обонятельного ощущения гидразина человеком значительно превышает указанные числа и равен 0,014–0,030 мг/л. Существенным в этой связи является и тот факт, что характерный запах ряда гидразинопроводных ощущается лишь в первые минуты контакта с ними. В дальнейшем вследствие адаптации органов обоняния, это ощущение исчезает, и человек, не замечая того, может длительное время находиться в зараженной атмосфере, содержащей токсические концентрации названного вещества.

2. Муравьиная кислота (метановая кислота) – первый представитель в ряду насыщенных одноосновных карбоновых кислот.

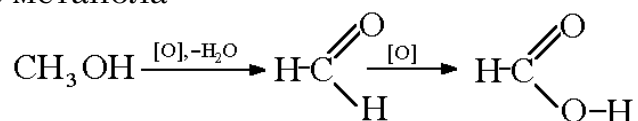
Формула: HCOOH.

Физические свойства: при нормальных условиях муравьиная кислота представляет собой бесцветную жидкость

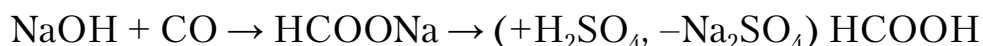
Получение:

1. Как побочный продукт в производстве уксусной кислоты жидкофазным окислением бутана.

2. Окисление метанола



3. Реакцией монооксида углерода с гидроксидом натрия

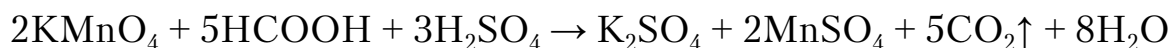


Это основной промышленный метод, который осуществляют в две стадии: на первой стадии монооксид углерода под давлением 0,6–0,8 МПа пропускают через нагретый до 120–130 °С гидроксид натрия; на второй стадии проводят обработку формиата натрия серной кислотой и вакуумную перегонку продукта.

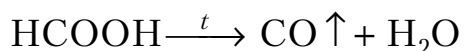
4. Разложением щавелевых эфиров глицерина. Для этого нагревают безводный глицерин со щавелевой кислотой, при этом отгоняется вода и образуются щавелевые эфиры. При дальнейшем нагревании эфиры разлагаются, выделяя углекислый газ, причём образуются муравьиные эфиры, которые после разложения водой дают муравьиную кислоту и глицерин.

Химические свойства: константа диссоциации $1,772 \cdot 10^{-4}$.

Муравьиная кислота кроме кислотных свойств проявляет также некоторые свойства альдегидов, в частности восстановительные. При этом она окисляется до углекислого газа. Например:



При нагревании с сильными водоотнимающими средствами (H_2SO_4 (конц.) или P_4O_{10}) превращается в угарный газ:



Применение: используют в протравном крашении шерсти, для получения лекарственных средств, пестицидов, растворителей, как консервант фруктовых соков и силоса, как отбеливатель при дублении кожи и для дезинфекции ёмкостей в пищевой промышленности.

Токсическое действие: муравьиная кислота – самая опасная из жирных кислот! В отличие от неорганических кислот вроде серной, легко проникает через жировой слой кожи, промывание поражённого участка раствором соды необходимо произвести немедленно!

Муравьиная кислота при попадании даже небольшого её количества на кожу причиняет очень сильную боль, поражённый участок сначала белеет, как бы покрываясь инеем, потом становится похожим на воск, вокруг него появляется красная кайма. Через некоторое время боль спадает. Поражённые ткани превращаются в корку толщиной до нескольких миллиметров, заживление наступает лишь через несколько недель.

Пары даже от нескольких разлитых капель муравьиной кислоты могут вызвать сильное раздражение глаз и органов дыхания.

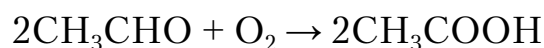
3. Уксусная кислота (этановая кислота) CH_3COOH – предельная одноосновная карбоновая кислота.

Применение: 70–80 % водный раствор уксусной кислоты называют уксусной эссенцией, а 3–6 % – уксусом. Водные растворы уксусной кислоты широко используются в пищевой промышленности (пищевая добавка E260) и бытовой кулинарии, а также в консервировании.

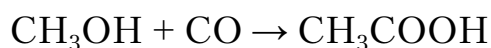
Уксусную кислоту применяют для получения лекарственных и душистых веществ, как растворитель (например, в производстве ацетилцеллюлозы).

Физические свойства: уксусная кислота представляет собой бесцветную жидкость с характерным резким запахом и кислым вкусом. Температура плавления – 16,75 °С, кипения – 118,1 °С. Неограниченно растворима в воде.

Получение: уксусную кислоту можно получить окислением ацетальдегида кислородом воздуха. Процесс проводят в присутствии катализатора – ацетата марганца(II) $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ – при температуре 50–60 °С:



В промышленности её получают из метанола и оксида углерода(II) в присутствии катализатора по реакции

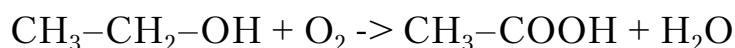


По другому методу уксусную кислоту получают при окислении н-бутана при температуре 200 °С и давлении 50 атм в присутствии кобальтового катализатора:



Старые способы – карбонилирование метанола на кобальтовых катализаторах, парциальное окисление бутана или этилена (Wacker) – вытеснены как неконкурентоспособные.

Биохимическое производство уксусной кислоты осуществляется брожением (уксуснокислое брожение). В качестве сырья используются этанолсодержащие жидкости (вино, забродившие соки), а также кислород, в качестве вспомогательных веществ – ферменты уксуснокислых бактерий. В этом процессе этанол биокаталитически окисляется до уксусной кислоты:



4. Пропионовая кислота (пропановая кислота, метилуксусная кислота, консервант E280) – бесцветная едкая жидкость с резким запахом. Пропионовая кислота (с греческого «protos» – первый, «rion» – жир) названа так потому, что она является наименьшей $\text{H}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ кислотой, проявляющей свойства жирных кислот. По химическим свойствам – типичный представитель насыщенных карбоновых кислот; образует эфиры, амиды, галогенангидриды и т.д.

Химическая формула: $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$. Молярная масса 74,08 г/моль.

Физические свойства: температура плавления 22 °С. Температура кипения 141,1 °С. Температура самовоспламенения 440 °С. Смешивается с водой и органическими растворителями.

Получение: в природе пропионовая кислота найдена в нефти, образуется при брожении углеводов. В промышленности её получают карбонилированием этилена по реакции Реппе; каталитическим окислением пропионового альдегида в присутствии кобальта или ионов марганца; как побочный продукт при парофазном окислении углеводородов $\text{C}_4\text{...C}_{10}$. Большое количество пропионовой кислоты раньше получали как побочный продукт при производстве уксусной кислоты, но современные способы получения уксусной кислоты сделали этот метод второстепенным источником пропионовой кислоты.

Пропионовую кислоту также получают биологически при метаболическом разложении жирных кислот, содержащих нечётное число атомов углерода, и при разложении некоторых аминокислот. Бактерии рода *Propionibacterium* производят пропионовую кислоту как конечный продукт своего анаэробного метаболизма. Эти бактерии часто встречаются в желудке жвачных животных, и, отчасти, из-за их деятельности швейцарский сыр имеет свой аромат.

Токсическое действие: основная опасность пропионовой кислоты – это химические ожоги, которые могут произойти при контакте с концентрированной кислотой. В исследованиях на лабораторных животных единственным неблагоприятным эффектом, связанным с длительным употреблением небольшого количества пропионовой кислоты, было образование язв в пищеводе и желудке из-за разъедающих свойств вещества. При исследованиях не было обнаружено, что пропионовая кислота токсична, мутагенна, канцерогенна или негативно влияет на репродуктивные органы. В организме пропионовая кислота быстро окисляется, метаболизируется и выводится из организма как углекислый газ в цикле Кребса, не накапливаясь в организме.

5. N-Метилформамид (метиламид муравьиной кислоты, формил-метиламин).

Формула: C_2H_5ON

Применение: используется в качестве растворителя при получении синтетических волокон.

Получение: получают при взаимодействии метиламида с муравьиной кислотой.

Физические свойства: жидкость с температурой кипения 180–185 °С, растворяется в воде, спирте, не растворяется в эфире.

Токсическое действие: описан случай острой интоксикации человека при приеме внутрь 50 мл N-метилформамида. Преимущественно действие яда сказалось на печени. Клиническая картина выражалась в расстройствах пищеварения, болях и желтухе.

6. Этиленгликóль (гликоль; 1,2-диоксиэтан; 1,2-этандиол), $HO-CH_2-CH_2-OH$ – простейший представитель многоатомных спиртов.

В очищенном виде представляет собой прозрачную бесцветную жидкость слегка маслянистой консистенции. Вещество не имеет запаха и обладает сладковатым вкусом. Употребление этиленгликоля внутрь приводит к летальному исходу.

Применение: важным свойством этиленгликоля является способность понижать температуру замерзания воды; поэтому вещество нашло широкое применения как компонент автомобильных антифризов и тормозных жидкостей. Также используется в производстве целлофана, полиуретанов и ряда других продуктов.

7. Масляная кислота (бутановая кислота, этилуксусная кислота)

Формула: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

Физические свойства: молярная масса 88,11 г/моль; бесцветная жидкость с запахом прогорклого масла. Температура плавления – 5,26 °С, температура кипения 163,5 °С, растворима в воде, смешивается с органическими растворителями [36].

Получение: в промышленности получают каталитическим окислением изомасляного альдегида или бутанола, а также сбраживанием сельскохозяйственных отходов, содержащих крахмал (масляно-кислое брожение). Образует азеотропную смесь с водой (т. кип. 99,3 °С, ~20 % по массе И. к.). Содержится в корнях арники и нефти.

Применение: масляную кислоту используют в качестве экстрагента щелочезаменительных элементов (Ca, Sr, Mg, Ba) при очистке от них, для обеззоливания (удаление солей Ca), например при декальцинировании кож; в синтезе душистых веществ для парфюмерии (например, геранилбутирата, цитронеллилбутирата), ароматизирующих веществ в пищевой промышленности (метилбутират имеет запах яблок, изоамилбутират – запах груш), пластификаторов для лаков на основе эфиров целлюлозы (например, глицерилтрибутират), эмульгаторов (например 2-гидроксиэтилбутират), ацетобутирата целлюлозы, служащего основой для атмосфероустойчивых покрытий, бутирилхолингалогенидов (субстраты для выявления холинэстеразы).

8. Бутиловый спирт (бутанол) $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ – бесцветная жидкость с характерным запахом сивушного масла, ядовит.

Производство: в промышленности бутанол получают оксосинтезом из пропилена с использованием никель-кобальтовых катализаторов при температуре 130–150 °С и давлении 20–35 МПа.

Бутанол начали производить в 10-х годах XX века с использованием бактерии *Clostridia acetobutylicum*. Сырьём для получения могут быть сахарный тростник, свекла, кукуруза, пшеница, маниока, а в будущем и целлюлоза.

В 1950-х годах из-за падения цен на нефть начал производиться из нефтепродуктов.

В США ежегодно выпускают около 1,39 млрд литров бутанола.

Применение: бутанол применяют как растворитель в лакокрасочной промышленности, в производстве смол и пластификаторов, в синтезе многих органических соединений. Бутанол может использоваться в топливных элементах, как сырьё для производства водорода.

9. Изопропиловый спирт, пропанол-2, изопропанол, диметилкарбинол – простейший вторичный спирт алифатического ряда.

Химические свойства: химическая формула изопропилового спирта: $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$.

Изопропанол обладает всеми свойствами вторичных спиртов жирного ряда. Реагирует с сильными окислителями. Агрессивен в отношении некоторых видов пластика и резины.

Физические свойства: пропанол-2 – бесцветная жидкость с характерным запахом этилового спирта, температура плавления – $89,5^\circ\text{C}$, температура кипения $82,4^\circ\text{C}$, плотность $0,7851 \text{ г/см}^3$ (при 20°C), температура вспышки $11,7^\circ\text{C}$. Нижний предел взрываемости в воздухе 2,5 % по объёму (при 25°C). Температура самовоспламенения 456°C .

Пар хорошо смешивается с воздухом, легко образует взрывчатые смеси. Давление паров – 4,4 кПа (при 20°C). Относительная плотность пара – 2 г/см^3 , относительная плотность смеси пар/воздух – 1,05 г/см^3 (при 20°C).

Изопропиловый спирт смешивается с водой и органическими растворителями во всех соотношениях, образует с водой азеотропную смесь (87,9 % изопропилового спирта, температура кипения $83,38^\circ\text{C}$).

Получение: в промышленности изопропиловый спирт получают в основном сернокислотной или прямой гидратацией пропилена ($\text{CH}_3\text{CHCH}_2 + \text{H}_2\text{O}$). В качестве сырья используют пропан-пропиленовую фракцию газов крекинга, а также пропиленовую фракцию газов пиролиза нефти.

Применение: изопропиловый спирт используют для получения: ацетона (дегидрированием или неполным окислением), пероксида водорода, метилизобутилкетона, изопропилацетата, изопропиламина.

По причине особого государственного регулирования этанола, изопропиловый спирт часто является его заменителем во многих областях его применения. Так, изопропанол входит в состав: косметики, бытовой химии, дезинфицирующих средств, средств для автомобилей (антифриз, растворитель в зимних стеклоомывателях), репеллентов.

Токсическое действие: вещество раздражает глаза и дыхательные пути. Может оказывать действие на центральную нервную систему, приводя к депрессии. Воздействие на уровне, значительно превышающем ПДК, может вызвать потерю сознания. Изопропанол метаболизируется в печени с образованием ацетона. Как правило, для здорового взрослого человека серьёзное токсическое воздействие при пероральном употреблении проявляется в дозах порядка 50 мл и более.

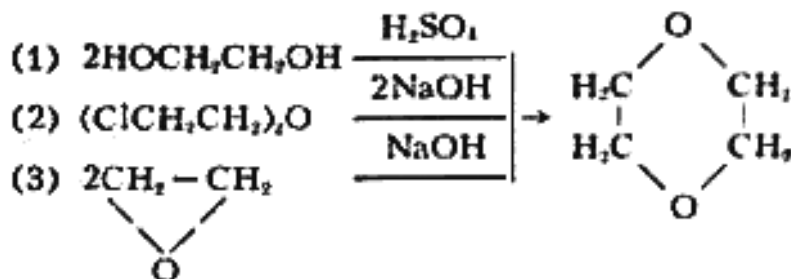
10. Диоксан, диэтилендиоксид, циклический простой эфир;

Свойства: Бесцветная подвижная жидкость с эфирным запахом; $t_{\text{пл}} = 11,8\text{ }^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип}} = 101,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, плотность $1,03375\text{ г/см}^3$; $t_{\text{всп}} 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ (в закрытой чашке); пределы взрываемости в воздухе 1,97–22,5 % (по объёму). Диоксан смешивается с водой, спиртом, эфиром; образует с водой азеотропную смесь ($t_{\text{кип}} = 87,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 81,6 % диоксана).

Применение: диоксан используют во многих производствах как хороший растворитель, например для ацетилцеллюлозы, минеральных и растительных масел, красок.

Токсическое действие: диоксан сравнительно токсичен. Предельно допустимая концентрация его в воздухе 0,01 мг/л.

Получение: в промышленности диоксан получают из этиленгликоля (1), из хлорекса (2) и из окиси этилена (3):



11. Акролеин (лат. acris – острый, едкий + oleum – масло) (пропеналь) – $\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CHO}$, альдегид акриловой кислоты, простейший ненасыщенный альдегид. Бесцветная легколетучая слезоточивая жидкость с резким запахом. Карбонильная группа акролеина находится в сопряжении с двойной связью, что обуславливает его высокую реакционную способность по отношению к нуклеофилам. Вследствие своей высокой реакционной способности акролеин является токсичным, сильно раздражающим слизистые оболочки глаз и дыхательных путей соединением. Предельно допустимая концентрация в воздухе 0,2 мг/м³.

Свойства: молекулярная масса 56,06 г/мол. Плотность 0,843 г/см³. Температура плавления – 87 °С. Температура кипения – 52,7 °С.

Получение: в лаборатории акролеин получают дегидратацией глицерина в присутствии гидросульфата калия.

В качестве демонстрации часто проводят такой простейший опыт. Помещают в пробирку малое количество масла или кусочек жира и быстро нагревают его на сильном пламени бунзеновской горелки. При этом образуется желтовато-белый дым. Если осторожно понюхать пробирку, то чувствуется в носу раздражение, а глаза начинают слезиться. Это объясняется тем, что при разложении глицерина образуется акролеин. Запах акролеина хорошо знаком многим хозяйкам, у которых пригорало жаркое.

В промышленности акролеин получают каталитическим окислением пропилена над оксидным и висмут-молибденовыми катализаторами или оксидом меди. Ранее в промышленности был распространён процесс парофазной кротоновой конденсации ацетальдегида с формальдегидом (устаревший метод).

Применение: для синтеза акрилонитрила, глицерина, пиридина, β -пиколина, аминокислот (метионина, протеина), этилвиниловых эфиров, глутарового альдегида, полиакролеина. Также используется в производстве лекарственных препаратов.

12. Диметилформамид (ДМФА) $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$ – бесцветная подвижная жидкость со слабым специфическим запахом.

Применение: в качестве растворителя при производстве полиакрилонитрильного волокна (нитрона), для растворения красителей при крашении кожи, бумаги, древесины, вискозы и др., для абсорбции HCl , SO_2 и других кислотных газов.

Кроме того, ДМФА, наряду с ацетонитрилом, является часто употребляемым растворителем в спектроскопии ЭПР (электронного парамагнитного резонанса).

13. Этиловый спирт (этанол, винный спирт).

Формула: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Свойства: бесцветная подвижная жидкость с характерным запахом и жгучим вкусом; $t_{\text{пл}} = 114,15^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 78,39^\circ\text{C}$, плотность $0,794 \text{ г/см}^3$; смешивается с водой, эфиром, ацетоном и многими другими органическими растворителями; легко воспламеняется (температура вспышки 14°C), с воздухом образует взрывоопасные смеси (3,28–18,95 % по объему). Этиловый спирт обладает всеми характерными для одноатомных спиртов химическими свойствами, например: со щелочными и щелочно-земельными металлами образует алкоголяты, с кислотами – сложные эфиры, при окислении – ацетальдегид, при дегидратации – этилен и этиловый эфир. При хлорировании этилового спирта образуется хлораль.

Получение: основной современный способ – одностадийная (прямая) гидратация этилена ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), осуществляемая на фосфорно-кислотном катализаторе при $280\text{--}300^\circ\text{C}$ и $7,2\text{--}8,3 \text{ МН/м}^2$ ($72\text{--}83 \text{ кгс/см}^2$).

Этиловый спирт получают также двухстадийной (сернокислотной) гидратацией этилена: при 75–80 °С и 2,48 МН/м² (24,8 кгс/см³) этилен взаимодействует с концентрированной серной кислотой с образованием смеси моно- и диэтилсульфатов ($C_2H_5OSO_2OH$ и $(C_2H_5O)_2SO_2$), которые затем, гидролизуясь при 100 °С и 0,3–0,4 МН/м² (3–4 кгс/см³), дают этиловый спирт и H_2SO_4 . В ряде стран этиловый спирт получают также сбраживанием продуктов гидролиза растительных материалов и сульфитных щелоков.

Токсическое действие: этиловый спирт – наркотическое вещество, вызывает характерное алкогольное возбуждение; в больших дозах угнетает функции центральной нервной системы. В медицине применяют главным образом как наружное антисептическое и раздражающее средство для обтираний, компрессов и т. п., а также для приготовления настоек, экстрактов и других лекарственных форм.

14. Этиленхлоргидрин (2-хлорэтанол, -хлорэтиловый спирт, хлоргидрин этиленгликоля).

Формула: $HOCH_2CH_2Cl$

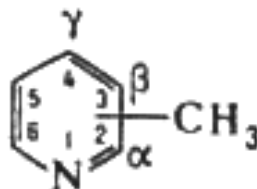
Свойства: молярная масса – 80,51; бесцветная малоподвижная жидкость с приятным эфирным запахом; температура плавления 67,5 °С, температура кипения 128,7 °С; смешивается с водой, спиртами, эфирами в любых соотношениях, с водой образует азеотропную смесь (42,3 % по массе этиленхлоргидрин, температура кипения 97,8 °С).

Взрыво- и пожароопасный продукт, температура вспышки 55 °С, температура воспламенения (в закрытом приборе) 58,9 °С, температура самовоспламенения 425 °С; КПВ 4,9–15,9 % (по объему).

Получение: этиленхлоргидрин может быть получен взаимодействием этиленгликоля с HCl или S_2C_{12} либо реакцией этиленоксида с HCl .

Применение: водный раствор этиленхлоргидрина – антифриз; безводный этиленхлоргидрин – растворитель эфиров целлюлозы, применяемых в лакокрасочной и других отраслях промышленности. Этиленхлоргидрин может использоваться для получения этиленгликоля и его производных, этаноламинов.

Токсическое действие: сильно действует на нервную систему и обмен веществ, раздражает слизистые оболочки. ПДК в воздухе рабочей зоны 0,5 мг/м³.

15. Пиколин (монометилпиридин).Формула: C_6H_7N 

Свойства: бесцветная жидкость с пиридиноподобным запахом; хорошо растворимая в воде и органических растворителях. С водой образует азеотропные смеси, содержащие пиколин, например, 52 % по массе (температура кипения 93,50 °С), 39 % по массе (температура кипения 96,20 °С).

Пиколин по химическим свойствам подобен пиридину: с сильными кислотами и алкилгалогенидами образуют соли, надуксусной кислотой легко окисляются в N-оксиды, восстанавливаются водородом (катализатор – Pt) или Na в спиртах в производные пиперидина. Под действием $KMnO_4$, HNO_3 и O_2 воздуха в присутствии V_2O_5 окисляются соответственно до пикотиновой, никотиновой и изоникотиновой кислот; окислительный аммонолиз пикотина приводит к нитрилам этих кислот, окисление в присутствии SeO_2 – к соответствующим альдегидам. Может подвергаться дейтерообмену по атомам водорода группы CH_3 , при действии $NaNH_2$ и C_6H_5Li образовывать металлоорганические производные, взаимодействие которых с алкилгалогенидами приводит к гомологам пиридина, конденсироваться с альдегидами, кетонами, нитрозопроизводными и др.

Получение: в промышленности пиколин выделяют из смолы или горючих сланцев в смеси с другими пиридиновыми основаниями с последующей ректификацией смеси; а-пиколин отделяется при перегонке, b- и g-пиколин входят вместе с 2,6-лутидином в состав b-пикотиновой фракции, из которой b-пиколин выделяют в виде комплекса с $CuCl$, g-пиколин – в виде комплекса с $NiCl_2$ (с последующей доочисткой основания в виде комплекса с $CaCl_2$). Синтезируют пиколин конденсацией NH_3 с CH_3CHO (реакция Чичибабина), а также термическим разложением солей N-алкилпиридиния (реакция Жа-денбурга). А-пиколин с хорошим выходом образуется также при взаимодействии пиридина с диазометаном, b-пиколин – при взаимодействии аммиака (NH_3) с акролеином.

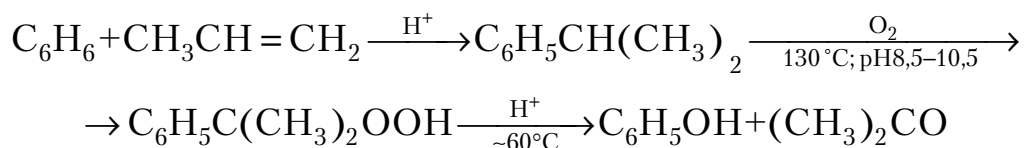
Применение: А-пиколлин используют для получения а-винилпиридина и пестицидов, Ь-пиколлин – для получения никотиновой кислоты, г-пиколлин – в производстве изоникотиновой кислоты и лекарственных препаратов на ее основе.

16. Ацетон (от лат. acetum – уксус) (2-пропанон, диметилкетон)

Формула: CH_3COCH_3

Свойства: молярная масса 58,079; летучая бесцветная жидкость с характерным запахом; температура плавления – 94,6 °С, температура кипения 56,1 °С. Смешивается с водой и органическими растворителями, например эфиром, метанолом, этанолом, сложными эфирами. Для ацетона температура воспламенения – 20 °С, температура самовоспламенения 500 °С.

Получение: в промышленности ацетон получают преимущественно так называемым кумольным способом одновременно с фенолом из бензола и пропилена через изопропилбензол (кумол) по схеме:



Применение: ацетон – широко применяемый растворитель органических веществ, в первую очередь нитратов и ацетатов целлюлозы; благодаря сравнительно малой токсичности он используется также в пищевой и фармацевтической отраслях промышленности; ацетон служит также сырьем для синтеза уксусного ангидрида, кетена, диацетонного спирта, окиси мезитила, метилизобутилкетона, метилметакрилата, дифенилолпропана, изофорона и многих других соединений.

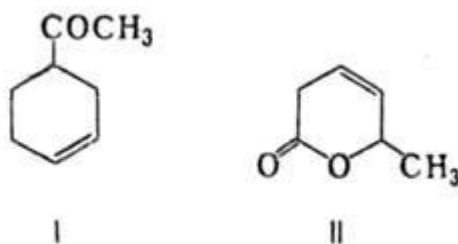
Токсическое действие: ацетон при вдыхании накапливается в организме. Так как выводится из организма медленно, возможно хроническое отравление. ПДК = 200 мг/м³.

17. Метилвинилкетон (3-бутен-2-он)

Формула: $\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$

Свойства: молярная масса 70,09; бесцветная жидкость с раздражающим запахом; температура кипения 81,4 °С; растворим в воде, этаноле, ацетоне, CH_3COOH ; образует азеотропную смесь с водой (температура кипения 75 °С, 88 % метилвинилкетон) и тройную азеотропную смесь с водой и ацетоном (температура кипения 73–74 °С). Метилвинилкетон присоединяет по двойной связи галогеноводороды, спирты, тиолы, малоновый, ацетоуксусный, цианоуксусный эфиры.

Получение: в промышленности метилвинилкетон получают гидратацией винилацетилена и конденсацией ацетона с формальдегидометилвинилкетон, также может быть получен окислением 1-бутена или метилвинилкарбинола, дегидрохлорированием 3-хлор-2-бутанона, перегонкой 4-гидрокси-2-бутанона в присутствии глинозема и др.



Применение: метилвинилкетон используют для модификации полимеров и получения сополимеров. Полимеры метилвинилкетона – прозрачные эластичные массы.

Токсическое действие: метилвинилкетон обладает бактерицидным и фунгицидным действием, раздражает кожу.

18. Метиловый спирт (метанол, карбинол, древесный спирт)

Формула: CH_3OH

Свойства: молярная масса 32,04. Метиловый спирт – бесцветная, легкоподвижная жидкость с запахом, аналогичным запаху этилового спирта; температура плавления – $93,9^\circ\text{C}$, температура кипения $64,509^\circ\text{C}$.

Получение: в промышленности метиловый спирт получают главным образом каталитической реакцией из синтез-газа.

Применение: метиловый спирт используют для производства формальдегида, а также для получения метилметакрилата, метиламинов, диметилтерефталата, метилформиата, метилхлорида, уксусной кислоты, лекарственных веществ и др., как добавку к бензину (обладает высоким октановым числом) и для получения бензина в целях экономии нефтяного сырья. Разрабатываются процессы получения из метилового спирта уксусного ангидрида, винилацетата, этанола, ацетальдегида, этиленгликоля и других многотоннажных нефтехимических продуктов.

Токсическое действие: метиловый спирт – сильный яд, преимущественно воздействующий на нервную и сердечно-сосудистую системы с резко выраженным кумулятивным действием; отравление наступает при приеме внутрь (смертельная доза для человека 30 г, а 5–10 г могут вызвать тяжелое отравление), вдыхании паров и проникновении через кожу. ПДК 5 мг/м^3 .

19. Пропиловый спирт (1-пропанол)*Формула:* $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

Свойства: молярная масса 60,09; бесцветная жидкость со спиртовым запахом; температура плавления – 127 °С, температура кипения 97,4 °С; смешивается с водой во всех соотношениях, растворим в этаноле, диэтиловом эфире, ацетоне, бензоле; образует с водой азеотропную смесь (температура кипения 87,5–88,0 °С; 71,7 % по массе пропиловый спирт). Пропиловый спирт обладает всеми свойствами одноатомных спиртов.

Получение: в промышленности пропиловый спирт получают гидроформилированием этилена в присутствии карбониллов Со или Rh с последующим гидрированием:

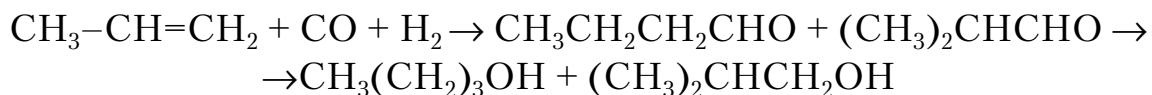


Применение: используют пропиловый спирт в качестве растворителя для восков, полиамидных чернил, природных и синтетических смол, полиакрилонитрила; в производстве полиэтилена низкого давления; для получения карбометоксицеллюлозы; как обезжириватель металлов; сорастворитель поливинилхлоридных адгезивов; желатинирующий и пластифицирующий агент целлюлозно-ацетатных пленок; алкилирующий агент. Его используют также для синтеза пропионовой кислоты, пропионового альдегида, про-пилацетата, пропиламина, ПАВ, пестицидов, некоторых фармацевтических препаратов.

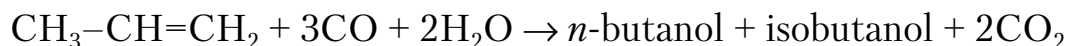
20. Изобутиловый спирт (изобутанол-2-метил-1-пропанол)*Формула:* $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$

Свойства: изобутанол – бесцветная жидкость с сильным запахом спирта, смешивается со многими органическими растворителями. Ограниченно растворим в воде, образует с ней азеотропную смесь (26,8 % H_2O по массе, температура кипения 87,0 °С). По химическим свойствам изобутанол – типичный алифатический спирт.

Получение: основной промышленный метод получения изобутанола – оксосинтез из пропилена при 120–160 °С и 20–35 МПа (совместно с н-бутанолом):



из пропилена с использованием синтеза Реппе под давлением 1,0–1,5 МПа:



Применение: изобутанол используют как растворитель в лакокрасочной промышленности; модификатор мочевино- и меламино-формальдегидных смол; исходное вещество при производстве пластификаторов (фталатов, себацинатов и пр.); сырье для синтеза изобутилацетата, изобутилксантогената калия (компонент присадок к смазочным маслам); интермедиат в получении пестицидов, душистых веществ, пищевых эссенций, лекарственных средств.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ И ЗАЩИТЕ КУРСОВОГО ПРОЕКТА.....	6
2. СТРУКТУРА КУРСОВОГО ПРОЕКТА И ЕГО ОФОРМЛЕНИЕ	8
3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ ФОРМУЛЫ ВЕЩЕСТВА И ЕГО СВОЙСТВ	16
3.1. Определение показателя преломления	18
3.2. Расчет молекулярной массы неизвестного вещества	21
3.3. Идентификация неизвестного вещества в газозоудных выбросах.....	23
3.4. Расчет некоторых параметров газозоудных выбросов.....	27
3.5. Пример выполнения задания для 1-й части курсового проекта.....	29
4. ОЧИСТКА ВОЗДУХА ОТ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ АБСОРБЦИИ.....	33
4.1. Очистка воздуха от паров уксусной кислоты методом абсорбции	41
4.2. Пример выполнения задания для 2-й части курсового проекта.....	45
5. ОЧИСТКА ВОЗДУХА ОТ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ АДСОРБЦИИ.....	47
5.1. Расчет равновесной адсорбции уксусной кислоты на активированном угле.....	55
5.2. Расчет адсорбции уксусной кислоты на активированном угле при разных температурных условиях.....	61
5.3. Пример выполнения задания для 3-й части курсового проекта.....	65
6. ОЧИСТКА ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ.....	66
6.1. Каталитическое окисление паров уксусной кислоты в вентиляционных газах	70
6.2. Пример выполнения задания для 4-й части курсового проекта.....	80
7. ПРИНЦИПЫ ПРОСТОЙ ПЕРЕГОНКИ И РЕКТИФИКАЦИИ	81
7.1. Ректификация гидразина в воде после абсорбции.....	86
ВОПРОСЫ ДЛЯ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА И КРАТКИЕ ПОЯСНЕНИЯ К НИМ.....	89
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	96
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	97
ПРИЛОЖЕНИЯ	100

Учебное издание

Озерова Наталья Викторовна

**РАСЧЕТ И ПРОЕКТИРОВАНИЕ СИСТЕМ
ОБЕСПЕЧЕНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ**
Учебное пособие

Редактор М.А. Сухова
Верстка Т.А. Лильп

Подписано в печать 12.04.13. Формат 60×84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл.печ.л. 6,98. Уч.-изд.л. 7,5. Тираж 80 экз.
Заказ № 91.



Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.