

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»
Институт гражданской защиты
Кафедра защиты в чрезвычайных ситуациях и управления рисками

ПРАКТИКУМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОСФЕРЕ»



Ижевск
2020

УДК 502/504(075.8)

ББК 20.1я73

П691

Рекомендовано к изданию Учебно-методическим советом УдГУ

Рецензенты: д.х.н., профессор кафедры фундаментальной и прикладной химии
института естественных наук УдГУ С.М. Решетников;

Составители: Л.Г. Макарова, Д.Ф. Метлушина, С.Г. Шуклин

П691 Практикум по дисциплине «Физико-химические процессы в техносфере» / сост. Л. Г. Макарова, Д. Ф. Метлушина, С. Г. Шуклин. Ижевск: Изд. центр «Удмуртский университет», 2020. - 64 с.

ISBN 978-5-4312-0842-3

Практикум содержит методические указания по проведению лабораторных и практических занятий с краткой теорией в соответствии с рабочей программой дисциплины «Физико-химические процессы в техносфере», приведены примеры решения задач и задания для самостоятельного решения, планы семинарских занятий, в заключительной части располагаются контрольные вопросы по дисциплине.

Практикум предназначен для студентов бакалавриата направления «Техносферная безопасность».

УДК 502/504(075.8)

ББК 20.1я73

ISBN 978-5-4312-0842-3

© Л. Г. Макарова, Д.Ф. Метлушина,
С.Г. Шуклин, сост., 2020
© ФГБОУ ВО «Удмуртский
государственный университет», 2020

СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
ВВЕДЕНИЕ	4
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ	
Лабораторная работа №1 «Свойства, состав и строение атмосферы»	5
Лабораторная работа №2 «Расчет выбросов газообразных веществ при аварийных ситуациях»	14
Лабораторная работа №3 «Содержание атомарного кислорода в атмосфере и опасность фреонов для озонового слоя земли»	20
Лабораторная работа №4 «Поступление оксидов азота и серы с выбросами тепловых электростанций, работающих на угле»	24
Лабораторная работа №5 «Расчет времени полувыведения оксидов азота»	28
Лабораторная работа №6 «Расчет скорости выведения из атмосферы углеводородов по радикальному механизму»	32
Лабораторная работа №7 «Изучение состава природных вод»	37
Лабораторная работа №8 «Кислотно-основное равновесие в природных водоемах»	39
Лабораторная работа №9 «Расчет загрязнения почвы при ее удобрении»	49
ПРАКТИЧЕСКИЕ (СЕМИНАРСКИЕ) ЗАНЯТИЯ	
Методические указания и рекомендации к практическим (семинарским) занятиям	52
Планы практических (семинарских) занятий	56
КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ	62
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	63

ВВЕДЕНИЕ

Учебное издание позволяет дополнить методическое обеспечение практических и лабораторных занятий, самостоятельной работы студентов по дисциплине «Физико-химические процессы в техносфере». Дисциплина входит в вариативную часть ОП бакалавриата направления 20.03.01 Техносферная безопасность.

В ходе освоения дисциплины формируются универсальные компетенции, направленные на реализацию системного и критического мышления, а также общепрофессиональные компетенции, обеспечивающие безопасность человека и сохранение окружающей среды, основываясь на принципах культуры безопасности и концепции риск-ориентированного мышления.

Целью освоения дисциплины «Физико-химические процессы в техносфере» является формирование представлений об основных физико-химических процессах, происходящих в биосфере и техносфере.

Задачами освоения дисциплины являются: приобретение знаний об основных физико-химических процессах, происходящих в биосфере и техносфере; приобретение знаний о законах миграции химических элементов, глобальных биогеохимических циклах; приобретение знаний по проблемам химического загрязнения биосферы; обучение химическому контролю объектов окружающей природной среды.

Практикум по дисциплине «Физико-химические процессы в техносфере» составлено на основе учебного пособия «Физико-химические процессы в техносфере» авторов С.А. Медведева, С.С. Тимофеева с добавлением справочной информации, и представляет собой учебное издание, содержащее методические рекомендации обучающимся и преподавателям по подготовке и проведению лабораторных и практических занятий по дисциплине «Физико-химические процессы в техносфере». В пособии изложены краткие теоретические сведения, дополняющие лекционный материал, также приведены тексты практических работ с примерами и задачами для самостоятельного решения; приведены планы практических (семинарских) занятий; контрольные вопросы по дисциплине.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Лабораторный практикум предусмотрен учебным планом направления подготовки 20.03.01 «Техносферная безопасность». Лабораторные занятия предполагают проведение занятий в форме ознакомления с теоретическим материалом по обозначенной теме, разбором примеров решения практических задач и набором задач для самостоятельного решения.

Лабораторный практикум содержит девять лабораторных работ согласно учебному графику.

Лабораторная работа №1

СВОЙСТВА, СОСТАВ И СТРОЕНИЕ АТМОСФЕРЫ

Цель работы: научиться осуществлять перевод температурных шкал, рассчитывать температуру, давление и состав атмосферы, рассчитывать перепад давления с высотой атмосферы и тепловой баланс системы "поверхность Земли – атмосфера".

Общие положения

Техногенное воздействие на природную среду приводит к существенному изменению состояния атмосферного воздуха, хотя атмосфера, по сравнению с другими оболочками Земли, отличается высокой подвижностью и изменчивостью физико-химических процессов. Состояние атмосферы определяет тепловой режим поверхности Земли, ее озоновый слой защищает живые организмы от жесткого ультрафиолетового излучения. Распределение тепла и влаги в атмосфере обеспечивает существование природных зон на Земле, определяющих состояние почвенно-растительного покрова и формирование рельефа.

Физико-химические превращения компонентов атмосферы оказывают существенное влияние на все стороны человеческой деятельности, на биоту и материальные ценности, созданные человеком в ходе техногенеза.

1.1. Состав и строение атмосферы

Атмосферой называется газовая оболочка Земли, вращающаяся вместе с нею. Общая масса земной атмосферы составляет примерно $5,15 \cdot 10^{15}$ т. Более 99 % массы атмосферы сосредоточено в нижнем слое толщиной 40 км (50 % в слое толщиной 5,5 км).

Атмосфера имеет сложное строение. Она состоит из ряда оболочек (слоев), которые различаются в зависимости от высоты расположения, прежде всего, температурой, давлением и степенью ионизации молекул: это тропосфера, стратосфера, мезосфера, термосфера (ионосфера), экзосфера (межпланетное пространство). В приземном слое по объему воздух состоит в основном из азота (78 %), кислорода (21 %), аргона (0,9 %). На долю углекислого газа приходится 0,038 %, а на долю воды – 0,5-4 %.

Пример 1.1.1.

Определить среднее время пребывания паров воды в атмосфере. Если по оценкам специалистов в атмосфере находится 12900 км^3 воды, а на поверхность суши и океанов выпадает в виде атмосферных осадков в среднем $577 \cdot 10^{12} \text{ м}^3$ воды в год.

Решение

Среднее время пребывания компонентов в атмосфере в условиях динамического равновесия можно определить из уравнения:

$$\tau = A/Q, \quad (1.1)$$

где τ – время пребывания вещества в атмосфере, в единицах времени;

A – количество вещества в атмосфере, в единицах массы;

Q – скорость поступления или вывода вещества из атмосферы, в единицах массы на единицу времени.

Имеющиеся данные подставляем в уравнение:

$$\tau = 12900 \cdot 10^9 / (577 \cdot 10^{12}) = 2,23 \cdot 10^{-2} \text{ года} = 8,2 \text{ дня}$$

10^9 – коэффициент перевода км^3 в м^3 .

Ответ: среднее время пребывания воды в атмосфере составляет 8,2 дня.

Пример 1.1.2.

Определить количество кислорода в атмосфере в кг, если масса атмосферы оценивается величиной $5 \cdot 10^{15}$ т. Принять, что атмосфера состоит только из таких «квазипостоянных» компонентов как азот, кислород и аргон, а их объемная концентрация соответствует значениям, характерным для приземного слоя атмосферы (конц. об. O_2 - 20,95; N_2 - 78,11; Ar - 0,934).

Решение

На первом этапе необходимо определить среднюю молекулярную массу смеси газов, то есть среднюю молекулярную массу воздуха:

$$M_{\text{ВОЗД}} = M_{\text{АЗОТ}} \cdot A_{\text{АЗОТ}} + M_{\text{КИСЛ}} \cdot A_{\text{КИСЛ}} + M_{\text{АРГ}} \cdot A_{\text{АРГ}}, \quad (1.2)$$

где M – молярная масса каждого газа,
 A – их объемные доли в воздухе соответственно

$$M_{\text{ВОЗД}} = 28,01 \cdot 0,7810 + 32,00 \cdot 0,2095 + 39 \cdot 0,0095 = 28,96 \text{ (г/моль)}.$$

Зная общую массу атмосферы Q (г) и среднюю молекулярную массу воздуха $M_{\text{ВОЗД}}$ (г/моль), определим общее количество условных молей воздуха в атмосфере ($N_{\text{ВОЗД}}$):

$$N_{\text{ВОЗД}} = Q / M_{\text{ВОЗД}}; \quad (1.3)$$

$$N_{\text{ВОЗД}} = 5 \cdot 10^{15} \cdot 10^6 / 28,96 = 1,7 \cdot 10^{20} \text{ (моль)},$$

где 10^6 – коэффициент перевода тонн в граммы.

Поскольку мольные и объемные доли газов в смеси равны между собой, можно найти количество молей кислорода в атмосфере:

$$N_{\text{КИСЛ}} = N_{\text{ВОЗД}} \cdot A_{\text{КИСЛ}} = 1,7 \cdot 10^{20} \cdot 0,2095 = 3,6 \cdot 10^{19} \text{ (моль)}.$$

Теперь находим массу кислорода в атмосфере:

$$Q_{\text{КИСЛ}} = N_{\text{КИСЛ}} \cdot M_{\text{КИСЛ}} = 3,6 \cdot 10^{19} \cdot 32 = 11,5 \cdot 10^{20} \text{ (г)} = 12 \cdot 10^{17} \text{ (кг)}$$

Ответ: масса кислорода в атмосфере равна $12 \cdot 10^{17}$ кг.

1.2. Свойства атмосферы

Свойства атмосферы, как и любого газового тела, определяются значениями трех параметров: давления (P), объема (V) и температуры (T). Эти параметры закономерно взаимосвязаны друг с другом так, что изменение одного из них приводит к изменению других. Эту связь можно записать в виде функции:

$$F(P, V, T) = 0 \quad (1.4)$$

Опыты показывают, что реальные газы при не слишком низких температурах и достаточно малых давлениях по своим свойствам близки к идеальным газам. Идеальным называется газ, между молекулами которого

отсутствуют силы взаимного притяжения. Принимается, что молекулы такого газа при соударении ведут себя как абсолютно идеальные шарики исчезающе малых размеров. Эти условия являются критериями идеального газа.

Например, водород, и в особенности гелий, уже при атмосферном давлении и комнатной температуре ведут себя как идеальные газы. Рассмотрим основные параметры состояния газа.

Объем (V). Объем газа (m^3) всегда совпадает с объемом сосуда, в котором он находится.

Температура. Температура характеризует степень нагретости тела. В разделе физики обычно пользуются *абсолютной термодинамической температурной шкалой*, в которой температура измеряется в Кельвинах (К) и обозначается Т. Связь между абсолютной температурой Т и температурой t по стоградусной шкале (шкале Цельсия – $^{\circ}C$) имеет вид:

$$T = t + 273,15 \quad (1.5)$$

$$t = T - 273,15 \quad (1.6)$$

200 лет назад было замечено, что при охлаждении газа (определенного количества) его объем уменьшается. Предположили, что при дальнейшем охлаждении объем будет уменьшаться и станет равным нулю при $-273^{\circ}C$ (точнее при $-273,15^{\circ}C$). Эта минимальная температура была принята за абсолютный нуль. Британский физик Кельвин предложил шкалу температур, ведущую отсчет от абсолютного нуля (шкала Кельвина). То есть за абсолютный нуль принят 0 К, а тройная точка воды (температура, при которой жидкая вода, лед и пар находятся в равновесии) принята равной 273,15 К. Тогда

точка кипения воды при давлении 1 атм	373,15 К,
точка замерзания	273,15 К.

Таким образом, температура по Кельвину выше, чем по Цельсию, на 273,15.

В США широко пользуются *шкалой Фаренгейта ($^{\circ}F$)*. Один градус по Фаренгейту равен $5/9$ (0,55) градуса по Цельсию. Перевод $^{\circ}C$ в $^{\circ}F$ можно осуществлять по формуле:

$$t^{\circ}C / 100 = (t^{\circ}F - 32) / 180 \quad (1.7)$$

Некоторые сравнительные температуры для воды по Фаренгейту, Цельсию и Кельвину представлены ниже:

Точка кипения	212 $^{\circ}F$	100 $^{\circ}C$	373 К
---------------	-----------------	-----------------	-------

Точка замерзания 32 °F 0 °C 273 К

Абсолютный нуль -459 °F -273 °C 0 К

Пример 1.2.1.

Температуру в аудитории поддерживают равной 68 °F. Выразить ее в °C и К.

Решение

Температуру по Фаренгейту необходимо привести к 0 по Цельсию:

$$68 - 32 = 36 \text{ } ^\circ\text{F}.$$

Температуру 36 °F, полученную при пересчете к 0 по Цельсию, переводим в шкалу Цельсия. Так как 1 °F составляет 5/9 по Цельсию, то:

$$36 * 5/9 = 20 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Расчет можно осуществить и по формуле (1.7), подставив в нее значение температуры по Фаренгейту:

$$t \text{ } ^\circ\text{C} / 100 = (68 - 32) / 180.$$

Решив это уравнение, также получаем $t \text{ } ^\circ\text{C} = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Температуру по Кельвину рассчитываем по формуле (1.2):

$$T = 20 + 273,15 = 293,15 \text{ К}.$$

Ответ: температура в классе поддерживается по Цельсию 20 °C, по Кельвину -293,15 К.

Пример 1.2.2. Ртуть замерзает приблизительно при -40 °C. Выразить эту температуру в К и °F.

Решение

Температуру замерзания ртути в К определяем по формуле (1.5):

$$T = (-40 + 273,15) = 233,15 \text{ К};$$

по Фаренгейту по формуле (1.4):

$$(-40) / 100 = (t \text{ } ^\circ\text{F} - 32) / 180, t \text{ } ^\circ\text{F} = -40 \text{ } ^\circ\text{F}$$

Ответ: Ртуть замерзает при 233,15 К или при -40 °F.

Давление (P). Давлением называется физическая величина, численно равная силе, действующей на единицу площади поверхности

перпендикулярно к ней. Единицами давления в системе СИ является Паскаль (Па).

При небольших плотностях газы с хорошей точностью подчиняются уравнению Менделеева-Клапейрона:

$$P \cdot V = R \cdot T, \quad (1.8)$$

где P – давление, Н/м²;

V – объем газа, м³;

R – универсальная газовая постоянная, равная 8,31 Дж / (моль*К);

T – температура, К.

Если объем газа V выразить через плотность ($V = M / \rho$), подставить в формулу (1.8) ($P \cdot M / \rho = R \cdot T$), тогда можно выразить давление и плотность соответствующими формулами:

$$P = \rho \cdot R \cdot T / M; \quad (1.9)$$

$$\rho = P \cdot M / (R \cdot T), \quad (1.10)$$

где ρ – плотность газа, кг/м³;

M – средняя молекулярная масса газа, кг/моль;

R – универсальная газовая постоянная (8,31 Дж / моль*К).

В ходе какого-либо процесса газ, кроме уравнения состояния (1.8), подчиняется дополнительному условию, определяемому характером процесса. Так, в ходе процесса, называемого изобарическим, выполняется условие $P = \text{const}$. При изохорическом процессе $V = \text{const}$. При изотермическом $T = \text{const}$. Эти три процесса описываются известными законами Гей-Люссака, Шарля и Бойля-Мариотта.

Давление в атмосфере равномерно уменьшается с высотой. При нормальных условиях газы, входящие в состав атмосферы, мало отличаются по своему поведению от идеального газа. Поэтому для описания поведения атмосферных газов в первом приближении может быть использовано уравнение состояния идеального газа.

Справочные данные. Для перевода единиц, в которых выражается величина давления, нужно использовать следующие соотношения:

$$1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2 = 0,102 \text{ кгс/м}^2$$

$$1 \text{ ат} = 1,01 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

$$1 \text{ ат} = 760 \text{ мм рт. ст.}$$

1 мм. рт. ст. = 133,322 Па

При 0 °С давление воздуха над уровнем моря 101325 Па (это 1 ат. или 760 мм рт. ст.).

Средняя молекулярная масса воздуха 29 г/моль

Масса 1 л воздуха в нормальных условиях 1,2928 г

1.3. Солнечная радиация. Тепловой баланс атмосферы и подстилающей поверхности

Источником почти всей энергии на Земле служит Солнце. *Солнечная постоянная* – полный поток радиации, поступающей за 1 мин на 1 см² площади, перпендикулярной к направлению солнечных лучей, за пределами атмосферы. Она равна 8,2 Дж / (см²*мин) или приблизительно 1370 Вт/м².

При поглощении солнечной радиации подстилающая поверхность (суша, поверхность океанов) нагревается и, как всякое нагретое тело, в свою очередь излучает в инфракрасном диапазоне. Интенсивность (I) уходящего излучения определяется законом Стефана – Больцмана для абсолютно черного тела:

$$I = \sigma * T^4 \quad (1.11)$$

где σ - универсальная постоянная Стефана, равна $5,67 * 10^{-8}$ Вт/(м²*К⁴).

Пример 1.3.1.

Какой была бы средняя глобальная температура Земли в случае, если бы единственным источником тепла являлось излучение Солнца, при отсутствии «парниковых» газов в атмосфере?

Решение

В условиях постоянства средней глобальной температуры должен соблюдаться баланс между потоками энергии – поступающими от Солнца и излучаемыми Землей в космическое пространство:

$$Q_{np} = Q_{расх}, \quad (1.12)$$

где Q_{np} – количество энергии поступающее от Солнца (приход);

$Q_{расх}$ – количество энергии, излучаемое Землей (расход).

Количество энергии, поступающее на планету, можно определить по уравнению:

$$Q_{np} = I * S_{np} (1 - A), \quad (1.13)$$

где I – интенсивность Солнечного излучения, поступающего на Землю, солнечная постоянная (1370 Вт/м^2);

S_{np} – площадь проекции поверхности Земли, обращенной к Солнцу:

$$S_{np} = \pi \cdot R_3^2; \quad (1.14)$$

R_3 – средний радиус Земли (6367 км);

A – альbedo Земли – коэффициент, характеризующий долю излучения, отраженного поверхностью Земли ($0,33$).

Количество энергии, излучаемое планетой, по закону Стефана-Больцмана составит:

$$Q_{\text{рас}} = S_3 \cdot \sigma \cdot T^4, \quad (1.15)$$

где S_3 – площадь поверхности Земли ($S_3 = 4\pi \cdot R_3^2$);

σ – постоянная Стефана - Больцмана ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/(м}^2 \cdot \text{К}^4)$);

T – средняя глобальная температура, К.

Подставим выражения для значений приходящей и излучаемой энергии в уравнение радиационного баланса:

$$I \cdot \pi \cdot R_3^2 (1-A) = 4\pi \cdot R_3^2 \cdot \sigma \cdot T^4. \quad (1.16)$$

Выразим значение температуры Земли:

$$T = [I \cdot (1-A) / 4\sigma]^{1/4}. \quad (1.17)$$

В результате решения этого уравнения получаем:

$$T = [1370 \cdot (1 - 0,33) / (4 \cdot 5,67 \cdot 10^{-8})]^{1/4} = 252 \text{ (К)}$$

Ответ: если солнечное излучение принять за единственный источник поступления энергии, то в случае отсутствия «парниковых» газов в атмосфере средняя глобальная температура на Земле составляла бы 252 К или $-21 \text{ }^\circ\text{C}$.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 1.1 Используя алгоритм решения примера 1.1.1, определить время пребывания метана в приземном слое атмосферы, если принять, что в других частях атмосферы он отсутствует. Принять, что количество метана, поступающего ежегодно с поверхности Земли в атмосферу, составляет 550 млн. т. Среднее содержание метана в слое атмосферы, на который приходится 90% ее массы, составляет $1,7 \text{ млн}^{-1}$. Количество молей воздуха в атмосфере принять равным $1,7 \cdot 10^{20}$.

Задача 1.2 Используя условия, приведенные в примере 1.1.2. и алгоритм его решения, определить массу азота и аргона в атмосфере.

Задача 1.3 Температура кипения диэтилового эфира 309 К. Выразить эту температуру в $^{\circ}\text{C}$ и $^{\circ}\text{F}$.

Задача 1.4 Температура плавления молекулярного азота $-209,86^{\circ}\text{C}$, а температура кипения $-195,8^{\circ}\text{C}$. Выразить эти температуры в К и $^{\circ}\text{F}$.

Задача 1.5 Эффективная температура поверхности (фотосферы) Солнца 5770 К. Выразить температуру в $^{\circ}\text{C}$ и $^{\circ}\text{F}$.

Задача 1.6 Температура у поверхности Венеры около 750 К. Выразить температуру в $^{\circ}\text{C}$ и $^{\circ}\text{F}$.

Задача 1.7 Средняя температура на Марсе значительно ниже, чем на Земле -40°C . Летом на дневной половине планеты воздух может прогреваться даже до 20°C . Однако зимней ночью мороз может достигать -125°C . Выразить температурные вариации на Марсе в К и $^{\circ}\text{F}$.

Задача 1.8 Рассчитать плотность воздуха на высоте 10 км, если давление воздуха на этой высоте приблизительно 10^4 Па, а температура $\sim 220\text{K}$. Для решения использовать формулу (1.10).

Задача 1.9 На сколько градусов может измениться средняя глобальная температура атмосферы, если при прочих равных условиях (пример 1.3.1.) в результате антропогенной деятельности среднее значение альбедо Земли изменится (увеличится и уменьшится) на 20%?

Лабораторная работа №2

РАСЧЕТ ВЫБРОСОВ ГАЗООБРАЗНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЯХ

Цель работы: Научиться рассчитывать превышение ПДК газообразных веществ при аварийных ситуациях на предприятиях.

Общие положения

При аварийных (нештатных) ситуациях в атмосферу могут поступать газообразные вещества, значительно превышающие ПДК и способные вызвать острые отравления. Пользуясь физическими законами атмосферы, можно рассчитывать возможные штатные ситуации.

Пример 2.1.

На складе произошла авария (разбилась бутылка) и установилось динамическое равновесие между парами и жидкой уксусной кислотой? Парциальное давление паров уксусной кислоты принять равным 3 Па. Атмосферное давление равно 101,3 кПа, температура 25 °С.

Определить во сколько раз будет превышение значения максимально разовой ПДК для уксусной кислоты, равное 0,2 мг/м³.

Решение

Для решения задачи найденную концентрацию уксусной кислоты в воздухе и ПДК_{м.р.} необходимо выразить в одних и тех же единицах измерения и определить их отношение. Определим концентрацию уксусной кислоты в воздухе, сделав допущение о том, что пары уксусной кислоты являются идеальным газом. Поскольку известно, что уравнение состояния идеального газа применительно к смеси так же, как и к индивидуальным газам, то можно записать:

$$C = n / V = p / RT, \quad (2.1)$$

где C – концентрация паров уксусной кислоты, моль/л;

n – количество молей уксусной кислоты в объеме V ;

p – парциальное давление паров уксусной кислоты, кПа;

R – универсальная газовая постоянная, $R = 8,31$ Дж / моль*К ;

T – температура воздуха, К.

$$C = 3 \cdot 10^{-3} / 8,31 \cdot 298 = 1,21 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}$$

Выразим полученное значение концентрации в $\text{мг}/\text{м}^3$ (C'):

$$C' (\text{мг}/\text{м}^3) = C (\text{моль}/\text{л}) * M * 10^3 * 10^3,$$

где: M – молярная масса, $\text{г}/\text{моль}$ (для уксусной кислоты $M = 60 \text{ г}/\text{моль}$);
 10^3 – коэффициент перевода литров в кубические метры:

$$C' = 1,21 * 10^{-6} * 60 * 10^6 = 72,6 (\text{мг}/\text{м}^3)$$

Определим отношение концентрации уксусной кислоты в воздухе и $\text{ПДК}_{\text{м.р.}}$:

$$\alpha = C' / \text{ПДК}_{\text{м.р.}} = 72,6 / 0,2 = 363.$$

Ответ: концентрация паров уксусной кислоты превысит $\text{ПДК}_{\text{м.р.}}$ в 363 раз.

РАСЧЕТ ЧИСЛА МОЛЕКУЛ ТОКСИЧНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ

Как известно, в ходе технологических операций могут возникнуть ситуации, приводящие к поступлению в рабочее помещение токсичных веществ (разрывы оборудования, образование течи, ошибки операторов и т.д.), когда существенно превышает $\text{ПДК}_{\text{м.р.}}$. Подобные ситуации можно просчитать, используя алгоритм, приведенный в примере.

Пример 2.2. На предприятии произошла утечка из технологического оборудования формальдегида и его концентрация достигла значения $\text{ПДК}_{\text{м.р.}}$, равного $0,035 \text{ мг}/\text{м}^3$. Определить сколько молекул формальдегида присутствует в каждом кубическом сантиметре воздуха при нормальных условиях.

Решение

Определим число молей формальдегида в кубическом метре воздуха:

$$C = C' / (M * 10^3), \quad (2.2)$$

где C и C' – концентрации формальдегида в воздухе, выраженная в $\text{моль}/\text{м}^3$ и $\text{мг}/\text{м}^3$ соответственно;

M – молярная масса формальдегида ($30 \text{ г}/\text{моль}$);

10^3 – коэффициент перевода граммов в миллиграммы.

Число молей формальдегида в 1 м^3 воздуха при концентрации, равной $\text{ПДК}_{\text{м.р.}}$ составит:

$$C = \frac{0,035}{30 \cdot 10^3} = 1,17 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/м}^3\text{)}$$

Число молекул формальдегида в кубическом сантиметре воздуха – N (см^{-3}) – можно определить по уравнению:

$$N = C \cdot 10^{-6} \cdot N_A, \quad (2.3)$$

где: C – концентрация формальдегида в воздухе, моль/ м^3 ;

N_A – число Авогадро, моль $^{-1}$;

10^{-6} – коэффициент перевода м^3 в см^3 .

$$N = 1,17 \cdot 10^{-6} \cdot 10^{-6} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} = 7,0 \cdot 10^{11} \text{ (см}^{-3}\text{)}$$

В размерности N (мол/ см^3) слово "молекула" ("мол") обычно опускается, и размерность записывается как см^{-3} .

Ответ: при концентрации формальдегида, равной ПДК_{м.р.}, в каждом кубическом сантиметре воздуха присутствует $7,0 \cdot 10^{11}$ молекул формальдегида.

РАСЧЕТ ЧИСЛА ЧАСТИЦ ПЫЛИ В ВОЗДУХЕ РАБОЧЕЙ ЗОНЫ В ШТАТНОМ РЕЖИМЕ РАБОТЫ ПРЕДПРИЯТИЯ

В условиях производства идет постоянный процесс выделения мелкодисперсных частиц в атмосферу рабочего помещения. В зависимости от вида обрабатываемого материала, используемого оборудования, эффективности вентиляционных систем в атмосфере накапливаются аэрозоли, которые могут длительное время находиться во взвешенном состоянии при соблюдении норм предельно допустимых концентраций.

Пример 2.3. На предприятии в воздухе рабочей зоны при работе в штатном режиме присутствует силикатная пыль. Её ПДК 6 мг/м^3 , диаметр частицы $0,7 \text{ мкм}$, все частицы сферической формы.

Рассчитать, сколько частиц силикатной пыли присутствует в каждом кубическом сантиметре рабочей зоны при концентрации, равной ПДК.

Решение

По условию задачи в каждом кубическом метре воздуха рабочей зоны содержится 6 мг пыли, состоящей из одинаковых сферических частиц. Поэтому для решения задачи необходимо разделить общую массу пыли, содержащейся в 1 м^3 на массу одной частицы. Массу одной частицы можно найти, зная объем частицы V и плотность ρ :

$$m_r = V \cdot \rho \quad (2.4)$$

Значение ρ для силикатной пыли - $4 \cdot 10^{-6}$ г/м³

Для частиц сферической формы:

$$V = \frac{\pi d^3}{6}, \quad (2.5)$$

где: d – диаметр частицы силикатной пыли $0,7 \cdot 10^{-6}$ м.

$$\text{Тогда } m_r = \frac{\pi d^3 \rho}{6}$$

$$\begin{aligned} m_r &= \frac{3,14 \cdot (0,7 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 4 \cdot 10^{-6}}{6} = \frac{3,14 \cdot 0,343 \cdot 10^{-18} \cdot 4 \cdot 10^{-6}}{6} \text{ (г)} \\ &= \frac{4,31 \cdot 10^{-24}}{6} = 0,72 \cdot 10^{-24} \text{ (г)} = 0,72 \cdot 10^{-21} \text{ (мг)} \end{aligned}$$

Количество частиц в кубическом метре воздуха составляет:

$$n_r = \frac{C}{m_r}, \quad (2.6)$$

где: C – концентрация частиц, мг/м³.

По условию задачи $C = \text{ПДК}_{\text{р.з.}} = 6$ мг/м³,

$$n_r = 6 / 0,72 \cdot 10^{-21} = 8 \cdot 10^{21} \text{ (частиц в м}^3\text{)}$$

Ответ: в кубическом метре воздуха содержится $8 \cdot 10^{21}$ частиц силикатной пыли.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 2.1 Просчитать аварийные ситуации при разливе серной кислоты; азотной кислоты, аммиака, ацетона, бензола.

Для расчета принять условия, приведенные в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Исходные данные к задаче 2.1

Соединение	М, г/моль	ПДК _{м.р.} , мг/м ³	p , Па
Серная кислота (H ₂ SO ₄)	98	0,3	0,2
Азотная кислота (HNO ₃)	63	0,4	2,5
Аммиак (NH ₃)	17	0,2	3,0
Ацетон (C ₃ H ₆ O)	58	0,35	4,0
Бензол (C ₆ H ₆)	78	1,5	1,5

Задача 2.2 На предприятии возникла аварийная ситуация с выбросом токсичных веществ, концентрация которых превышает в 1,5 и 2 раза значения ПДК_{м.р.}

Определить, сколько молекул токсичных веществ присутствует в кубическом сантиметре воздуха для следующих веществ: фенол; ацетальдегид; сероводород; метилмеркаптан.

Сделать вывод: количество молекул какого вещества максимально при заданных условиях.

Для расчета принять условия, приведенные в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Исходные данные к задаче 2.2

Вещество	М, г/моль	ПДК _{м.р.} , мг/м ³
Фенол (C ₆ H ₅ OH)	94,11	0,01
Ацетальдегид (C ₂ H ₄ O)	44,05	0,01
Сероводород (H ₂ S)	34	0,008
Метилмеркаптан (CH ₄ S)	48,11	9*10 ⁻⁶
Озон (O ₃)	48	0,16
Этилен (C ₂ H ₄)	28	0,001

Задача 2.3 Используя алгоритм решения, приведенный в примере 2.3, определить содержание частиц в воздухе рабочей зоны в цехах промышленных предприятий при следующих технологических процессах:

- Приготовление и подача угольной пыли каменноугольной смолы.
- Процесс резки металлов сваркой.
- Загрузка поливинилхлорида в бункер.
- При резке бумаги в типографии.
- При приготовлении никелевого концентрата.
- При приготовлении бетонной смеси.

Для расчета взять данные, приведенные в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Исходные данные к задаче 2.3

N	Объект	d*10 ⁻⁶ , м	ρ*10 ⁻⁶ , г/м ³
1.	Угольная пыль	0,08	1,2
2.	Резка металлов сваркой	0,4	6,0
3.	Поливинилхлорид загрузка	0,5	2,0
4.	Резка бумаги	0,3	0,5
5.	Никелевый концентрат	0,6	4,0
6.	Бетонная смесь	0,07	3,0

Для частиц принять сферическую форму.

Сделать вывод, какой их технологических процессов обеспечивает наибольшее число пылинок в атмосфере при штатных режимах работы.

Справочные данные к задаче 2.3:

1. Угольная пыль.

Предельно допустимые концентрации (ПДК) угольной пыли:

- 1) пыль, содержание от 10% до 70% двуокиси кремния - 2 мг/м³;*
- 2) пыль, содержание от 2% до 10% двуокиси кремния - 4 мг/м³;*
- 3) пыль, содержание менее 2% двуокиси кремния - 10 мг/м³.*

2. Резка металлов сваркой.

Предельно допустимые концентрации (ПДК):

- 1) Пыль, содержащая более 70% SiO₂ в ее кристаллической модификации (кварц и др.) - 0,51 мг/м³;*
- 2) Пыль, содержащая более 10% и до 70% свободной SiO₂ - 2 мг/м³.*

3. Загрузка поливинилхлорида в бункер.

Предельно допустимая концентрация аэрозоля поливинилхлорида 6 мг/м³.

4. Резка бумаги.

Пыль бумажная (с примесью диоксида кремния менее 2%) - 6 мг/м³. (СанПиН 2.2.2.1332-03 Гигиенические требования к организации работы на копировально-множительной технике).

5. Приготовление никелевого концентрата.

Никель, никеля оксиды, сульфиды и смеси соединений никеля (файништейн, никелевый концентрат и агломерат, оборотная пыль очистных устройств (по Ni) - 0,05 мг/м³. ("Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. ГОСТ 12.1.005-88" (утв. Постановлением Госстандарта СССР ОТ 29.09.88 N 3388) (ред. от 01.06.2000)).

6. Приготовление бетонной смеси.

Дополнение № 7 к ГН 2.2.5.1313-03 "Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны".

Высокоглинозёмистая огнеупорная глина, цемент, оливин, апатит, глина, шамот каолиновый - 8 мг/м³.

Лабораторная работа №3

СОДЕРЖАНИЕ АТОМАРНОГО КИСЛОРОДА В АТМОСФЕРЕ И ОПАСНОСТЬ ФРЕОНОВ ДЛЯ ОЗОнового СЛОЯ ЗЕМЛИ

Цель работы: освоить методики расчета изменения содержания атомарного кислорода и опасность фреонов для озонового слоя Земли.

Общие положения

Продолжающийся с середины прошлого века рост производства галогенорганических соединений, широко используемых в промышленности, привел к тому, что их содержание в атмосфере значительно выросло. Этим объясняют наметившуюся тенденцию уменьшения количества озона в атмосфере. Ежегодное уменьшение содержания озона составляет примерно 0,3%. Это создает серьезные проблемы защиты человека от жесткого ультрафиолетового излучения, т.к. атмосферный кислород участвует в синтезе озона, а при наличии загрязнителей типа фреонов расходуется на их окисление.

Процесс синтеза и разложения озона в атмосфере весьма динамичен, попытаемся научиться рассчитывать процесс образования и гибели озона в реакциях связывания.

Пример 3.1.

Исходные данные: Концентрация озона в приземном слое воздуха составляет $4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$. Константа скорости реакции образования озона $K_{\text{обр}} = 6,9 \cdot 10^{-34} \text{ см}^{-6} \cdot \text{с}^{-1}$; если третье тело – молекула кислорода. Константа скорости процесса разрушения озона при взаимодействии с атомарным кислородом $K_{\text{гиб}} = 8,4 \cdot 10^{-15} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Оценить, во сколько раз скорость связывания атомарного кислорода в реакции синтеза озона выше, чем в реакции разрушения озона, когда эти процессы протекают при нормальном атмосферном давлении у поверхности Земли.

Решение

Процессы образования и гибели озона в реакциях связывания атомарного кислорода можно представить следующими уравнениями:



где: $O(^3P)$ – атомы кислорода в невозбужденном состоянии;

M – третье тело, участвующее в реакции образования озона.

Скорости процессов образования и гибели озона по реакциям (3.3) и (3.4) можно выразить уравнениями:

$$v_{обр} = K_{обр}[O(^3P)][O_2][M] \quad (3.3)$$

$$v_{гиб} = K_{гиб}[O(^3P)][O_3] \quad (3.4)$$

Отношение скоростей образования и гибели озона можно определить, как:

$$\frac{v_{обр}}{v_{гиб}} = \frac{K_{обр}[O(^3P)][O_2][M]}{K_{гиб}[O(^3P)][O_3]},$$

Проводим сокращение и уравнение приобретает вид:

$$\frac{v_{обр}}{v_{гиб}} = \frac{K_{обр}[O_2]^2}{K_{гиб}[O_3]},$$

Таким образом, для решения задачи необходимо найти содержание молекул кислорода в кубическом сантиметре воздуха.

Среднее значение температуры приземного воздуха соответствует средней температуре нижней границы тропосферы и равно 15 °С. При нормальном атмосферном давлении концентрация молекул кислорода составит:

$$N = \frac{N_a \cdot T_0 \cdot C_k}{V_m \cdot T_1} = \frac{6,02 \cdot 10^{23} \cdot 273 \cdot 0,2095}{22,4 \cdot 10^3 \cdot 288} = 5,34 \cdot 10^{18} \text{ (см}^{-3}\text{)},$$

где N_a – число Авогадро, $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹,

T_0 – абсолютная температура, 273К,

C_k – объемная доля кислорода в воздухе,

V_m – молярный объём, $22,4 \cdot 10^3$ см³,

T_1 – среднее значение температуры приземного воздуха, К.

Количество молекул кислорода, содержащихся в 1 см³ воздуха находится следующим расчетом.

1. Рассчитывается количество молекул, содержащихся в 1 см³ воздуха по формуле

$$n = N_a T_0 P_1 / T_1 P_0 V_m, \quad (3.5)$$

где N_a – число Авогадро $6,022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹,

V_m – $22,4 \cdot 10^3$ см³,

$P_0 T_0$ и $P_1 T_1$ – температура и давление при стандартных условиях и в опыте.

Давление у поверхности Земли (на уровне моря) при нормальных условиях равно давлению при стандартных условиях ($P_0 = P_1$). Средняя температура воздуха у поверхности Земли (на уровне моря) равна 288 К. В этом случае количество молекул газов в кубическом сантиметре воздуха составит:

$$n_{в.з} = 6,022 \cdot 10^{23} \cdot 273 / (288 \cdot 22,4 \cdot 10^3) = 2,55 \cdot 10^{19} (\text{см}^{-3})$$

2. Количество молекул кислорода в кубическом сантиметре воздуха (n_k) можно определить, зная его среднее содержание в воздухе:

$$n_k = n_{в.з} C_k, \quad (3.6)$$

где C_k – объемная доля кислорода в воздухе.

Тогда количество кислорода в кубическом сантиметре воздуха у поверхности Земли (на уровне моря) при нормальном атмосферном давлении, средней температуре у поверхности и концентрации кислорода в приземном слое атмосферы, равной среднему значению, составит:

$$n_{к.з} = n_{в.з} C_k^1, \quad (3.7)$$

где C_k^1 – среднее значение концентрации кислорода в приземном слое воздуха, выраженное в объемных долях:

$$n_{к.з} = 2,55 \cdot 10^{19} \cdot 0,2095 = 5,34 \cdot 10^{18} (\text{см}^{-3}).$$

В результате отношение скорости реакций (5.3) и (5.4) составит:

$$\frac{v_{обр}}{v_{гиб}} = \frac{6,9 \cdot 10^{-34} \cdot (5,34 \cdot 10^{18})^2}{8,4 \cdot 10^{-15} \cdot 4 \cdot 10^{11}} = 5,9 \cdot 10^6.$$

Ответ: скорость связывания атмосферного кислорода в реакции образования озона в $5,9 \cdot 10^6$ раз больше, чем в реакции гибели.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 3.1. Просчитайте соотношение скорости образования и гибели озона, если в атмосфере присутствуют в качестве третьего тела фреоны Ф-11, содержащие три атома хлора в каждой молекуле и фреон Ф-152, молекулы которого не содержат хлора. Концентрация фреонов составляет $\frac{1}{4}$ от концентрации атомарного кислорода.

Задача 3.2. В стратосфере в процессах разрушения озона участвуют оксид азота и атомарный кислород. На высоте 30 км их концентрации составляют:

$$[O_3] = 5,9 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}, \quad [NO] = 5 \text{ млрд}^{-1}, \quad [O(^3P)] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-3}.$$

Константы скоростей соответствующих реакций равны:

$$K_{\text{NO}} = 3,6 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-1560/T) \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1},$$

где T – температура реакции, и

$$K_{\text{O}(^3\text{P})} = 1,8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}.$$

Определить соотношение скоростей реакций выведения озона при взаимодействии с NO и O(³P).

Задача 3.3. Определить какой из фреонов Ф-11 и Ф-152 более опасен для озонового слоя.

При решении использовать следующую информацию.

В соответствии с системой, разработанной специалистами фирмы "Дюпон" и получившей широкое распространение, при классификации фреонов цифрами обозначается разность между числом, в котором записанные подряд цифры означают количество атомов углерода и водорода и фтора в молекулярной формуле хлорфторуглеводорода, и некоторым "кодовым" числом, которое равно 90. Например, запись Ф-11 будет означать: $11+90=101$, т.е. в состав соединения входит один атом углерода, 0 атомов водорода и 1 атом фтора. Поскольку углерод в органических соединениях всегда имеет валентность, равную 4, в состав молекулы фреона Ф-11 должно входить 3 атома хлора. Поэтому молекулярная формула Ф-11 отвечает соединению CFCl_3 .

В случае фреона фторхлоруглеводорода Ф-152 имеем $152 + 90 = 242$, т.е. в состав фреона входит 2 атома углерода, 4 атома водорода и 2 атома фтора. Атомы углерода в фторуглеводороде, если это не оговаривается особо, связаны между собой одинарной связью, поэтому в данном соединении может быть только 6 неуглеродных атомов. Все "вакантные" места заняты атомами водорода и фтора. Его молекулярная формула имеет вид $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$.

Задача 3.4. Напишите формулы фторхлоруглеводородов Ф-133, Ф-141, Ф-142, Ф -143. Определите, какой из фреонов CF_2Cl_2 или CHF_2Cl более опасны для озонового слоя. Представьте кодовые формулы соответствующих фреонов.

Лабораторная работа №4

ПОСТУПЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА И СЕРЫ С ВЫБРОСАМИ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ, РАБОТАЮЩИХ НА УГЛЕ

Цель работы: научиться рассчитывать массу оксидов серы и азота, поступающие в атмосферу с выбросами тепловой электростанции, работающей на угле.

Общие положения

Одним из основных источников образования оксида азота является окисление азота воздуха, сопровождающее все процессы горения, в которых в качестве окисления используют воздух. С повышением температуры увеличивается равновесное количество оксида азота в воздухе. Процессы сжигания ископаемого топлива на тепловых электростанциях и сжигание топлива в двигателях внутреннего сгорания являются основными источниками загрязнения атмосферы.

В таблице 4.1 приведены данные по содержанию токсичных компонентов в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания работающих на разных топливах.

Таблица 4.1

Содержание токсичных компонентов в выхлопных газах ДВС

Вид топлива	Содержание, %				
	СО	C _n H _m	NO _x	Сажа	Бенз(а)пирен
Бензин	30	100	100	Нет	100
Дизтопливо	10	10	50-80	100	50
Пропанбутан	10-20	50-70	30-80	Нет	3-10

В выбросах тепловых электростанций содержатся оксиды азота и серы. Их содержание зависит от вида топлива, условий сжигания.

В настоящее время имеется множество методик расчета выбросов оксидов азота и серы, твердых частиц при сжигании топлива. Используя эти методики, рассчитывают проекты нормативов предельно допустимых выбросов.

В настоящей работе выполним расчеты общей массы оксидов серы и азота, поступающих в атмосферу в сутки при сжигании угля с содержанием серы 1,5%.

Пример 4.1. Оценить мольное соотношение и общую массу диоксида серы и оксида азота, поступающих в атмосферу в течение суток с выбросами тепловой электростанции, работающей на угле.

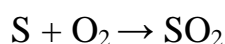
Исходные данные: Содержание серы в угле 1,5 % (масс.). Расход топлива в сутки 10000 т. Концентрация оксида азота в газовых выбросах 150 млн^{-1} .

Для сжигания угля используется стехиометрически необходимое количество воздуха.

При оценке принять допущение, что уголь содержит в качестве примеси только серу.

Решение

Появление диоксида серы в выбросах отходящих газов при сжигании топлива связано с процессом окисления соединений серы, присутствующих в исходном топливе. В рассматриваемом случае процесс можно представить уравнением:



Количество серы, сжигаемое на станции за сутки, составит:

$$m(\text{S}) = m(\text{угля}) \cdot \alpha(\text{S}), \quad (4.1)$$

где: $m(\text{S})$ и $m(\text{угля})$ – массы серы и угля, сжигаемого на станции в сутки;
 $\alpha(\text{S})$ – массовая доля серы в угле.

$$m(\text{S}) = 10000 \cdot 0,015 = 150 \text{ (т/сут.)}$$

Количество молей диоксида серы, образующегося в процессе горения угля, равное количеству молей серы, содержащейся в угле, составит:

$$N(\text{SO}_2) = N(\text{S}) = m(\text{S}) / M(\text{S}), \quad (4.2)$$

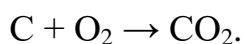
где: $M(\text{S})$ – молярная масса серы, г/моль;

$$N(\text{SO}_2) = 150 \cdot 10^6 / 32 = 4,69 \cdot 10^6 \text{ (моль/сут.)}$$

Для вычисления количества молей оксида азота, образующегося в процессе горения угля, необходимо найти общее количество молей газов, содержащееся в отходящих продуктах ($N_{\text{общ}}$). Эта величина будет определяться количеством молей азота, содержащегося в воздухе, необходимом для окисления углерода и серы из угля, – $N(\text{N}_2)$, количеством молей диоксида углерода, образующегося при горении углерода, $N(\text{CO}_2)$ и количеством молей образующегося диоксида серы – $N(\text{SO}_2)$:

$$N_{\text{общ}} = N(\text{N}_2) + N(\text{CO}_2) + N(\text{SO}_2) \quad (4.3)$$

Процесс окисления углерода можно представить уравнением:



Каждые сутки на станции сжигается 10000 т угля, которые по условию задачи содержат 150 т серы и 9850 т углерода. Количество молей углерода, сжигаемого на станции в сутки, составит:

$$N(C) = m(C) / M(C), \quad (4.4)$$

где: $M(C)$ – молярная масса углерода, г/моль;

$$N(CO_2) = 9850 \cdot 10^6 / 12 = 8,21 \cdot 10^8 \text{ (моль/сут.)}.$$

На каждый моль углерода образуется моль диоксида углерода и расходуется, как и при окислении серы, один моль кислорода из воздуха. Поэтому количество молей диоксида углерода, образовавшегося в процессе горения угля, составит:

$$N(CO_2) = N(C) = 8,21 \cdot 10^8 \text{ (моль/сут.)}.$$

Общее количество молей кислорода, необходимое для окисления серы и углерода, содержащихся в угле, составит:

$$\begin{aligned} N(O_2) &= N(O_2 \text{ на окисление серы}) + N(O_2 \text{ на окисление углерода}); \\ N(O_2) &= 4,69 \cdot 10^6 + 8,21 \cdot 10^8 = 8,26 \cdot 10^8 \text{ (моль/сут.)}. \end{aligned}$$

Поскольку в процессе сжигания угля используется воздух, кислород из которого по условию задачи будет полностью израсходован на окисление серы и углерода, в отходящих газах останется лишь азот, если не принимать во внимание другие инертные газы и процесс окисления самого азота. Содержание азота можно определить, зная средний состав воздуха:

$$N(N_2) = N(O_2) \cdot \alpha(N_2) / \alpha(O_2), \quad (4.5)$$

где: $\alpha(N_2)$ и $\alpha(O_2)$ — содержание азота и кислорода в воздухе соответственно;

$$N(N_2) = 8,26 \cdot 10^8 \cdot 78,11 / 20,95 = 3,08 \cdot 10^8 \text{ (моль/сут.)}.$$

Общее количество молей газов, содержащихся в отходящих продуктах сжигания угля, составит:

$$N_{\text{общ}} = 3,08 \cdot 10^8 + 8,21 \cdot 10^8 + 4,69 \cdot 10^6 = 11,34 \cdot 10^8 \text{ (моль/сут.)}.$$

Количество молей оксида азота в отходящих газах составит:

$$N(NO) = \alpha(NO) \cdot N_{\text{общ}} \quad (4.6)$$

где: $\alpha(NO)$ – объемная доля оксида азота в отходящих газах, по условию задачи равна $150 \cdot 10^{-6}$.

$$N(\text{NO}) = 150 * 10^{-6} * 11,34 * 10^8 = 1,70 * 10^5 \text{ (моль/сут.)}$$

Мольное соотношение диоксида серы и оксида азота в отходящих газах составит:

$$n = N(\text{SO}_2) / N(\text{NO}) = 4,69 * 10^6 / (1,70 * 10^5) = 27,6 \approx 28$$

Массы диоксида серы и оксида азота, поступающие в атмосферу в процессе сжигания угля, можно определить по уравнению:

$$m = N * M, \quad (4.7)$$

где: m – масса газа, г;

N – содержание соответствующего газа в отходящих газах, моль/сут.;

M – молярная масса соответствующего газа, г/моль;

$$m(\text{SO}_2) = 4,69 * 10^6 * 64 = 300 * 10^6 \text{ (г/сут.)} = 300 \text{ (т/сут.)}$$

$$m(\text{NO}) = 1,70 * 10^5 * 30 = 51 * 10^5 \text{ (г/сут.)} = 5,1 \text{ (т/сут.)}$$

Ответ: с отходящими газами тепловой станции в сутки в атмосферу поступает 300 т диоксида серы и 5,1 т оксида азота; мольное соотношение диоксида серы и оксида азота примерно равно 28.

Задача для самостоятельного решения

Задача 4.1. Рассчитать массы оксида азота и диоксида серы, поступающие в атмосферу при сжигании угля:

- Забитуйского месторождения с содержанием серы 4,1%; зольность 23%. Расход угля 400 т в сутки.

- Гусиноозерского месторождения с содержанием серы 0,7%; зольность 16,9%. Расход угля 250 т в сутки.

- Ирша-Бородинского месторождения с содержанием серы 0,2%; зольность 6,2%. Расход 20000 т в сутки.

В расчете принять, что уголь состоит из углерода, серы и зольных элементов.

Пересчитать массу угля с учетом зольности.

Рассчитать массу образующихся при сжигании диоксида серы и азота.

Определить мольное соотношение между оксидами азота и серы.

Сделать вывод, какой из углей является наибольшим поставщиком оксидов серы и азота.

Лабораторная работа №5

РАСЧЕТ ВРЕМЕНИ ПОЛУВЫВЕДЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА

Цель работы: научиться рассчитывать время полувыведения оксидов азота, поступающего в атмосферу при технологических процессах производства тепловой энергии.

Общие положения

При сжигании всех видов топлива поступают в атмосферу загрязняющие вещества, прежде всего оксиды азота и серы. Они претерпевают в атмосфере химические превращения, окисляются, потребляя кислород и озон, и образуются азотные кислоты, нитраты.

Соединения азота в атмосфере в основном представлены оксидами азота, аммиаком и солями аммония, а также азотной кислотой и нитратами.

Среди оксидов азота выделяют:

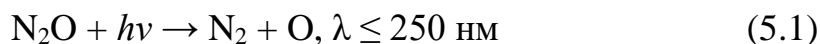
- гемоксид N_2O ;
- оксид NO ;
- диоксид NO_2 .

Другие соединения азота с кислородом (NO_3 , N_2O_3 ; N_2O_4 , N_2O_5) в условиях тропосферы являются неустойчивыми.

Общее количество гемоксида азота в атмосфере незначительно меняется с высотой над уровнем моря и географической широтой и составляет в среднем по данным различных авторов 0,26 или 0,33 млн⁻¹.

Общее количество N_2O , поступающего в атмосферу за счет естественных микробиологических процессов денитрификации, составляет ~100 млн т в год. Общее количество N_2O в атмосфере оценивается ~2000 млн т, следовательно, общее время пребывания молекул N_2O в атмосфере приблизительно 20 лет.

Основные процессы вывода N_2O из атмосферы происходят путем фотодиссоциации:



или взаимодействием с синглетно возбужденным атомом кислорода:

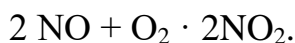


или



Константы скорости реакций (5.2) и (5.3) при 298 К равны $7,4 \cdot 10^{-11}$ и $8,6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Оксид и диоксид азота в тропосфере подвергаются взаимным превращениям



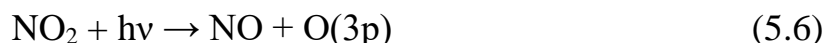
Основным природным источником оксидов азота являются процессы денитрификации, окисление аммиака и азота при разрядах молний. В этих процессах поступает от 21 до 90 млн т NO_2 в пересчете на элементный азот. В результате антропогенных воздействий в атмосферу поступает еще около 20 млн т оксидов азота. Как природные, так и антропогенные выбросы преимущественно содержат оксид азота NO .

В атмосфере NO подвергается следующим химическим преобразованиям:



Константы скорости реакций (5.4) и (5.5) при 298 К равны соответственно $8,4 \cdot 10^{-12}$ и $1,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$.

Диоксид азота в тропосфере в присутствии излучений длиной волны $f < 398 \text{ нм}$ разлагается с образованием оксида азота и атома кислорода:



Образовавшийся оксид азота вновь подвергается процессу окисления, а атомарный кислород приводит к появлению в тропосфере озона.

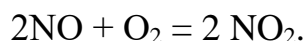
Пример 5.1.

Определить период полувыведения оксида азота при взаимодействии с молекулярным кислородом и озоном.

Исходные данные: Содержание оксида азота в воздухе $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$. Концентрация озона 15 млрд.⁻¹. Константа скорости окисления N_2O кислородом $1,93 \cdot 10^{-38} \text{ см}^6 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Константа скорости окисления озоном $1,8 \cdot 10^{-11} \text{ см}^3 \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура воздуха 15 °С, давление 101 кПа.

Решение

Определим время полувыведения оксида азота из воздуха при его взаимодействии с молекулярным кислородом. Процесс окисления в рассматриваемом случае описывается уравнением:



Скорость процесса окисления NO равна:

$$v_{\text{NO}} = k_{\text{к}} [\text{O}_2][\text{NO}]^2, \quad (5.7)$$

где: v_{NO} – скорость процесса окисления NO , $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$;

$k_{\text{к}}$ – константа скорости реакции третьего порядка, $\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1}$;

$[O_2]$ и $[NO]$ – концентрация кислорода и оксида азота в воздухе, $см^{-3}$.

Концентрация молекул кислорода в приземном слое воздуха равна 20,95% (об.), что составляет:

$$[O_2] = 2,55 \cdot 10^{19} \cdot 20,95/100 = 5,34 \cdot 10^{18} (см^{-3}).$$

Поскольку количество молекул кислорода в воздухе значительно превосходит количество молекул оксида азота, можно считать, что концентрация O_2 в процессе окисления NO практически не изменяется. Поэтому скорость реакции окисления оксида азота можно представить как скорость реакции псевдвторого порядка уравнением:

$$v_{NO} = k'_k [NO]^2, \quad (5.8)$$

где: k'_k – константа скорости реакции псевдвторого порядка, $см^3 \cdot мол^{-1} \cdot с^{-1}$.

$$k'_k = k_k [O_2] = 1,93 \cdot 10^{-38} \cdot 5,34 \cdot 10^{18} = 10,31 \cdot 10^{-20} (см^{-3} \cdot с^{-1}).$$

Для реакций второго порядка время (период) полувыведения, т.е. время, за которое концентрация исходных реагентов снизится вдвое, при условии равенства исходных концентраций реагентов определяется по уравнению:

$$t_{1/2} = 1 / (kC), \quad (5.9)$$

где: k – константа скорости реакции второго порядка, $см^{-3} \cdot с^{-1}$;

C – концентрация исходного реагента, $см^{-1}$.

В рассматриваемом случае для реакции псевдвторого порядка имеем:

$$t_{1/2} = 1 / (k'_k [NO]), \quad (5.10)$$

$$t_{1/2} = 1 / (10,31 \cdot 10^{-20} \cdot 2 \cdot 10^9) = 4,8 \cdot 10^9 (с) = 150 (лет).$$

Определим время полувыведения оксида азота из приземного слоя воздуха при его взаимодействии с озоном. В этом случае уравнение реакции окисления NO имеет следующий вид:



Скорость реакции можно рассчитать по уравнению:

$$v'_{NO} = k_0 [NO][O_3], \quad (5.11)$$

где: v'_{NO} – скорость процесса окисления оксида азота озоном, $см^{-3} \cdot с^{-1}$;

k_0 – константа скорости реакции второго порядка, $см^3 \cdot с^{-1}$;

$[NO]$ и $[O_3]$ – концентрация оксида азота и озона в воздухе, $см^{-3}$.

По условию задачи, концентрация молекул озона в приземном воздухе равна 15 млрд.⁻¹; в $см^{-3}$ это составит:

$$[O_3] = 2,55 \cdot 10^{19} \cdot 15 \cdot 10^{-9} = 3,82 \cdot 10^{11} (см^{-3}),$$

где: 10^{-9} – перевода млрд⁻¹ в объемные доли.

Поскольку концентрация озона более чем в сто раз превышает концентрацию оксида азота, можно принять, что в процессе окисления NO значение концентрации озона практически не изменится. В этом случае скорость реакции можно представить как скорость реакции псевдопервого порядка:

$$v'_{\text{NO}} = k'_0 [\text{NO}], \quad (5.12)$$

где: k'_0 – константа скорости псевдопервого порядка.

$$k'_0 = k_0 [\text{O}_3] = 1,8 \cdot 10^{-14} \cdot 3,82 \cdot 10^{11} = 6,88 \cdot 10^{-3} \text{ (с}^{-1}\text{)}.$$

Для реакций первого порядка время полувыведения реагента определяется по уравнению:

$$t_{1/2} = 0,693/k, \quad (5.13)$$

где: k – константа скорости реакции первого порядка.

В рассматриваемом случае для реакции псевдопервого порядка имеем:

$$t_{1/2} = 0,693/k = 0,693/(6,88 \cdot 10^{-3}) = 100 \text{ (с)} = 1,7 \text{ (мин)}.$$

Время полувыведения оксида азота в процессе взаимодействия с кислородом воздуха значительно больше, чем при взаимодействии NO с озоном, и не соответствует реально наблюдаемым в приземном воздухе процессам превращения оксида и диоксида азота. В атмосферном воздухе время полувыведения оксида азота обычно составляет несколько минут. Поэтому можно утверждать, что в приземном слое воздуха процесс окисления оксида азота связан, в основном, с взаимодействием с озоном.

Ответ: время полувыведения оксида азота при его взаимодействии с кислородом и озоном составляет 150 лет и 1,7 мин соответственно, в приземном воздухе процесс окисления NO в основном протекает при участии озона.

Задача для самостоятельного решения

Задача 5.1. Просчитать время полувыведения оксида азота при сжигании 20 т/сутки каменного угля в котельной.

Условия по углю принять как в практической работе №4.

Лабораторная работа №6

РАСЧЕТ СКОРОСТИ ВЫВЕДЕНИЯ ИЗ АТМОСФЕРЫ УГЛЕВОДОРОДОВ ПО РАДИКАЛЬНОМУ МЕХАНИЗМУ

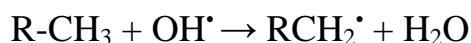
Цель работы: Научиться рассчитывать скорости выведения из атмосферы углеводородов по радикальному механизму.

Общие положения

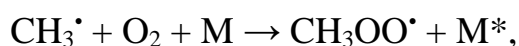
В тропосферу – нижний непосредственно соприкасающийся с земной поверхностью слой атмосферы, поступают органические соединения, и, прежде всего, углеводороды, имеющие природное и антропогенное происхождение.

Метан и его гомологи в тропосфере подвергаются фотохимическому окислению преимущественно по радикальному механизму.

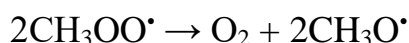
Окисление происходит согласно следующей схеме:



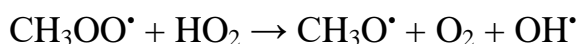
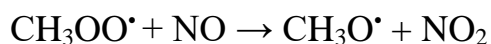
В случае метана образовавшийся на первой стадии метильный радикал при столкновении с молекулой кислорода в присутствии третьего тела дает другую неустойчивую частицу – метилпероксидный радикал:



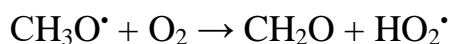
который далее разлагается по реакции:



Возможны взаимодействия с оксидом азота и гидропероксидным радикалом:

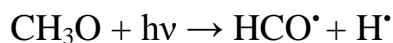


Далее возможно взаимодействие метоксильного радикала с кислородом с образованием формальдегида:

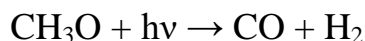


Молекулы формальдегида значительно более устойчивы в атмосфере и являются промежуточным продуктом окисления метана, как соответствующие альдегиды, образующие при окислении его гомологов.

Молекулы формальдегида могут подвергнуться фотолизу при поглощении света в ближней УФ-области.

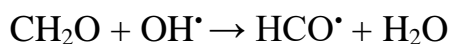


или

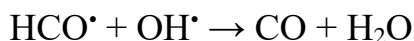


Сумма квантовых выходов обеих реакций близка к единице при облучении светом длиной волны короче 350 нм.

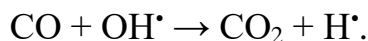
Формильный радикал (HCO) образуется также при взаимодействии формальдегида с гидроксидным радикалом:



Реагируя с OH-радикалом формильный радикал образует оксид углерода, который является еще одним устойчивым промежуточным продуктом окисления метана и его гомологов:



Оксид углерода при взаимодействии с OH-радикалом образует диоксид углерода, который является конечной стадией окисления метана и его гомологов в атмосфере:



Окисление органических веществ в атмосфере протекает через ряд последовательных стадий, происходит образование органических радикалов, отличающихся высокой реакционной способностью и малым временем жизни в атмосфере и значительно более токсичных соединений, чем исходные вещества.

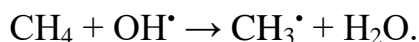
Пример 6.1. Определить и сравнить скорости выведения из атмосферы молекул метана при их взаимодействии с гидроксидными радикалами на высоте 5 и 35 км.

Исходные данные: концентрация метана на высоте 5 км – 2 млн⁻¹; на высоте 35 км – 0,6 млн⁻¹.

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции взаимодействия метана с OH-радикалом равны 14,1 кДж/моль и 2,3 см³с⁻¹ соответственно. Концентрации гидроксидных радикалов соответствуют средним для этих высот значениям: [OH]₅ = 8,5*10⁵ см⁻³ и [OH]₃₅ = 3*10⁷ см⁻³.

Решение

В процессе взаимодействия молекул метана с гидроксидным радикалом происходит образование воды и метильного радикала:



Скорость реакции можно определить из уравнения:

$$v_{\text{H}} = k_{\text{H}} * [\text{CH}_4]_{\text{H}} * [\text{OH}]_{\text{H}}, \quad (6.1)$$

где: v_{H} и k_{H} – скорость и константа скорости реакции для условий, характерных для атмосферного воздуха на высоте H ;

$[\text{CH}_4]$ и $[\text{OH}]$ – концентрации молекул метана и гидроксидного радикала на высоте H .

В соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости химической реакции зависит от температуры:

$$k = A * e^{-E/RT}, \quad (6.2)$$

где: k – константа скорости химической реакции (размерность определяется единицами измерения концентрации и времени, а также порядком химической реакции);

A – предэкспоненциальный множитель (имеет размерность константы скорости реакции);

E – энергия активации реакции, Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль*К); 8,31 Дж/(моль*К);

T – температура реакции, К.

В рассматриваемом случае скорость химической реакции будет определяться значениями концентраций реагентов и температурой воздуха на заданных высотах.

Температура воздуха на высоте 5 км составляет:

$$T_5 = 288 + (-6,5 * 5) = 256 \text{ (K)}$$

На высоте 35 км она равна:

$$T_{35} = 217 + (35 - 11) * 1,38 = 250 \text{ (K)}.$$

Константа скорости реакции на высоте 5 км составляет:

$$k_5 = 2,3 * \exp[-14,1 * 10^3 / (8,31 * 256)] = 3,04 * 10^{-3} \text{ (см}^3\text{с}^{-1}\text{)},$$

а на высоте 35 км она равна:

$$k_{35} = 2,3 * \exp[-14,1 * 10^3 / (8,31 * 250)] = 2,59 * 10^{-3} \text{ (см}^3\text{с}^{-1}\text{)}.$$

Для расчета скорости химической реакции необходимо привести значения концентраций реагентов и константы скорости к одинаковым единицам измерения.

Переведем заданные в условиях задачи значения концентраций метана в см^{-3} :

$$[\text{CH}_4]_{\text{H}} = C_{\text{H}}(\text{млн.}^{-1}) * N_{\text{H}}(\text{см}^{-3}) * 10^{-6},$$

где: 10^{-6} – коэффициент пересчета концентрации, выраженной в млн.^{-1} в объемные доли;

N_{H} – количество молекул в см^3 воздуха на заданной высоте.

Количество молекул в см^3 воздуха на высоте 5 км можно определить по уравнению:

$$N_5 = 2,55 * 10^{19} * \exp[M * g * 5000 / (R * 256)],$$

где: $2,55 * 10^{19}$ – количество молекул в кубическом сантиметре воздуха на уровне моря, см^{-3} ;

M – средняя молярная масса воздуха, равна $28,96 * 10^{-3}$ кг/моль;

g – ускорение свободного падения, равно $9,8$ м/с²;

5000 – высота над уровнем моря, м;

R – универсальная газовая постоянная, равна $8,31$ Дж/(моль*К);

256 – температура воздуха на высоте 5 км, К.

$$\begin{aligned} N_5 &= 2,55 * 10^{19} * \exp[-28,96 * 10^{-3} * 9,8 * 5000 / (8,31 * 256)] = \\ &= 1,31 * 10^{19} \text{ (см}^{-3}\text{)}. \end{aligned}$$

Количество молекул в см^3 воздуха на высоте 35 км составит:

$$\begin{aligned} N_{35} &= 2,55 * 10^{19} * \exp[-29 * 10^{-3} * 9,8 * 35000 / (8,31 * 250)] = \\ &= 2,12 * 10^{17} \text{ (см}^{-3}\text{)}. \end{aligned}$$

Количество молекул метана в см^3 на высоте 5 км составит:

$$[\text{CH}_4]_5 = 2 * 1,31 * 10^{19} * 10^{-6} = 2,62 * 10^{13} \text{ (см}^{-3}\text{)},$$

а высоте 35 км:

$$[\text{CH}_4]_{35} = 0,6 * 2,12 * 10^{17} * 10^{-6} = 1,27 * 10^{11} \text{ (см}^{-3}\text{)}.$$

Скорость химической реакции на высоте 5 км составит:

$$v_5 = 3,04 * 10^{-3} * 2,62 * 10^{13} * 8,5 * 10^5 = 6,77 * 10^{16} \text{ (см}^{-3}\text{с}^{-1}\text{)},$$

а на высоте 35 км:

$$v_{35} = 2,59 * 10^{-3} * 1,27 * 10^{11} * 3 * 10^7 = 9,86 * 10^{15} \text{ (см}^{-3}\text{с}^{-1}\text{)}.$$

Отношение скоростей химических реакций взаимодействия метана с гидроксидным радикалом составит:

$$v_5 / v_{35} = 1,27 * 10^{16} / (9,86 * 10^{15}) = 12,88 \approx 13.$$

Ответ: скорость процесса вывода метана из атмосферы при его взаимодействии с гидроксидным радикалом на высоте 5 км в 13 раз выше, чем на высоте 35 км.

Задача для самостоятельного решения

Задача 6.1. Рассчитать скорость выведения из атмосферы метана, поступающего из угольных шахт через систему вентиляции. Содержание метана в выбросах составляет 2 тыс.⁻¹, при подъеме на высоту 3 км достигает 125 млн⁻¹, 13 км - 7 млн⁻¹. Концентрацию гидроксидных радикалов принять равной 5*10³ см³ и 2*10⁶ см⁻³ соответственно. Сравнить скорости выведения метана на разных высотах.

Лабораторная работа №7

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ПРИРОДНЫХ ВОД

Цель работы: научиться рассчитывать состав природных вод.

Общие положения

Состав природных вод разнообразен, и главными природными соединениями, его определяющими, являются: галит – NaCl , гипс – $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; кальцит – CaCO_3 и доломит – $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, и зависит от пород, с которыми вода контактирует.

При контакте природной воды с галитом в раствор переходят катионы натрия в раствор переходят катионы натрия и анионы хлора. При этом резко увеличивается общее солесодержание. В некоторых случаях в подземных водах обнаруживается до 400 г/л NaCl .

При контакте с гипсом в природных водах появляются ионы кальция и сульфаты. Общее солесодержание может достигать 2 – 3 г/л.

При растворении имеющих широкое распространение в природе карбоната кальция и доломита в воде накапливаются ионы кальция, магния и гидрокарбоната.

Поскольку основное количество воды на Земле содержится в Мировом океане, средний состав природных вод – растворов – близок к составу океанических вод.

Пример 7.1.

Рассчитать содержание поваренной соли (NaCl) в 1 кг морской воды, отобранной в одном из заливов Охотского моря, если ее хлорность равна 15%.

Решение

Для оценки содержания хлорида натрия в морской воде можно воспользоваться законом Дитмара. В соответствии с законом Дитмара соблюдается равенство отношения концентраций ионов натрия и хлора для среднего состава воды и воды из залива Охотского моря:

$$C_{\text{Na}}/C_{\text{Cl}} = C''_{\text{Na}}/C''_{\text{Cl}},$$

где: C_{Na} , C''_{Na} и C_{Cl} , C''_{Cl} - концентрации (%) ионов натрия и хлора для среднего состава морской воды и воды залива соответственно.

Отсюда легко определить содержания ионов натрия в воде (C''_{Na}), принимая значения хлорности этой воды и концентрации ионов натрия и хлора, равными значениям для среднего состава морской воды (табл. 7.1)

Содержание ионов в морской воде

Компоненты	Содержание в морской воде			
	млн ⁻¹	%	ммоль/л	г/л
Катионы				
Na ⁺	10560	10,56	459,1	10,00
Mg ²⁺	1270	1,27	52,3	2,50
Cu ²⁺	400	0,40	10,0	0,40
K ⁺	380	0,38	9,7	0,39
Сумма				13,80
Анионы				
Cl ⁻	18980	18,98	534,6	18,98
SO ₄ ²⁻	2650	2,65	27,6	2,65
HCO ₃ ⁻	140	0,14	2,3	0,14
Сумма				21,77

$$C''_{Na} = C_{Na} \cdot C''_{Cl}/C_{Cl} = 10,56 \cdot 15/18,98 = 8,34 (\%),$$

Следовательно, в 1 кг воды из залива Охотского моря содержится 8,34 катионов натрия. Зная молярную массу NaCl, найдем массу поваренной соли, содержащейся в 1 кг воды залива.

$$m_{NaCl} = M_{NaCl} \cdot C''_{Na}/M_{Na} = 58,5 \cdot 8,34/23,0 = 21 \text{ г/кг.}$$

Ответ: в 1 кг воды залива Охотского моря содержится 21 г NaCl.

Задача для самостоятельного решения

Задача 7.1

1. Рассчитать содержание поваренной соли в водах эстуариев, если содержание катионов натрия составляет 5%. Объем воды 10 кг.

2. Рассчитать содержание поваренной соли в морской воде при хлорности 32% в расчете на 1 кг.

Лабораторная работа №8

КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ РАВНОВЕСИЕ В ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМАХ

Цель работы: научиться рассчитывать кислотность и щелочность природных вод.

Общие положения

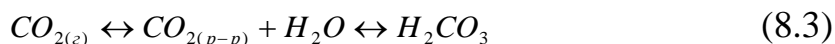
В соответствии с необходимостью соблюдения электронейтральности растворов в природных поверхностных водах выполняется равенство:

$$[Na^+] + [K^+] + 2[Ca^{2+}] + 2[Mg^{2+}] + [H^+] = [Cl^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + 2[SO_4^{2-}] \quad (8.1)$$

Кислотно-основное равновесие в природных водах определяется присутствием ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} поэтому для большинства природных вод концентрации ионов водорода определяется содержанием гидрокарбонат и карбонат-ионов. В этих растворах при $pH=7$ будет соблюдаться равенство:

$$[H^+] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]. \quad (8.2)$$

При постоянном контакте воды с атмосферой диоксид углерода растворяется в ней до наступления равновесия:



Угольная кислота диссоциирует на первой ступени с образованием ионов водорода и гидрокарбоната:



Константа равновесия этого процесса равна:

$$K_1 = a_{H^+} + a_{HCO_3^-} / a_{H_2CO_3} \quad (8.5)$$

Диссоциация угольной кислоты на второй степени имеет вид:

$$K_2 = a_{H^+} + a_{CO_3^{2-}} / a_{HCO_3^-} \quad (8.6)$$

Из уравнений (8.1) - (8.6), описывающих процесс растворения диоксида углерода в воде, можно вывести уравнение зависимости концентрации ионов водорода от парциального давления диоксида углерода в воздухе в соответствии с законом Генри.

$$[CO_2]_{(p-p)} = K_{z(CO_2)} \cdot P_{CO_2}, \quad (8.7)$$

где: $[CO_2]_{p-p}$ - концентрация растворенного диоксида углерода, моль/л;
 $K_{z(CO_2)}$ - константа Генри для углекислого газа, моль/(л*Па) или моль/(л*атм);

P_{CO_2} - парциальное давление диоксида углерода в воздухе (Па или атм).

Зависимость концентрации ионов водорода в растворе от парциального давления диоксида углерода в атмосферном воздухе имеет вид:

$$[H^+] = (K_1 \cdot K_{z(CO_2)} \cdot P_{CO_2})^{1/2} \quad (8.8)$$

Отсюда, рН природной воды, находящейся в контакте с воздухом, содержащем диоксид углерода:

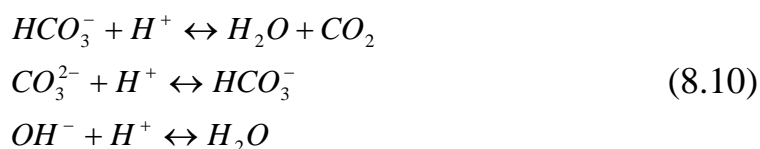
$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(K_1 \cdot K_{z(CO_2)} \cdot P_{CO_2})^{1/2} \quad (8.9)$$

Это уравнение применимо к атмосферным осадкам.

Одним из важнейших свойств большинства природных вод является способность нейтрализовать ионы водорода. Эта способность называется *щелочностью* воды и определяется экспериментально при титровании пробы воды сильной кислотой, обычно HCl, в присутствии фенолфталеина (рН перехода окраски - 4,5).

Основными компонентами, ответственными за процессы связывания ионов водорода, в большинстве природных вод являются HCO_3^- , CO_3^{2-} и OH^- . Другие ионы, источниками которых могут служить органические кислоты, фосфаты, бораты и т.д., вносят лишь незначительный вклад в процессы нейтрализации ионов водорода и начинают играть определяющую роль лишь после связывания гидрокарбонат-ионов.

Основные химические реакции, протекающие в водоеме при нейтрализации ионов водорода, можно представить следующими уравнениями:



При экспериментальном определении щелочности на первом этапе (до рН перехода 8,3) связываются все ионы гидроксида, а практически все ионы карбоната переходят в HCO_3^- . Израсходованное при этом количество кислоты соответствует *карбонатной щелочности* воды.

В дальнейшем при титровании пробы (до рН перехода 4,5) связываются практически все гидрокарбонат-ионы. Поэтому суммарный расход кислоты (израсходованной до рН 4,5) эквивалентен содержанию ионов HCO_3^- , CO_3^{2-} и OH^- и представляет *общую щелочность* воды. Таким образом, численное значение щелочности можно определить как сумму концентраций ионов HCO_3^- и OH^- и удвоенной концентрации ионов CO_3^{2-} .

$$\text{Щ} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-]. \quad (8.11)$$

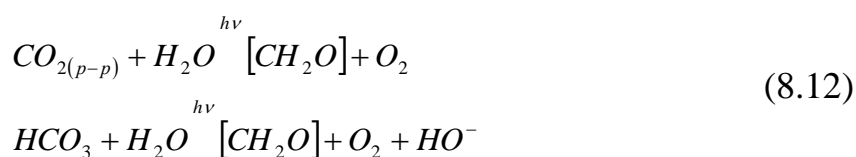
где: Щ - общая щелочность воды, моль/л.

Если рН водной пробы еще до титрования ниже 4,5, то о такой воде говорят как о воде с нулевой щелочностью.

Необходимо четко представлять себе разницу между основностью и щелочностью раствора.

Основность раствора характеризует лишь концентрацию ионов гидроксида в данный момент времени. *Щелочность* же показывает, как бы резервную емкость воды, способность нейтрализовать определенное количество ионов водорода. Так, например, раствор, содержащий 0,001 моль/л NaOH будет иметь рН 11 и общую щелочность, равную концентрации OH-ионов Щ = 0,001 моль/л. NaHCO₃, будет иметь более низкое значение рН (рН 8,3), но его щелочность, которая будет определяться, в основном, концентрацией гидрокарбонат-ионов будет в 100 раз больше, чем из раствора NaOH с концентрацией 0,001 моль/л.

Величина щелочности природных вод имеет большое значение в процессе фотосинтеза, протекающего в водоемах. Фотосинтез в упрощенном виде можно представить:



Следовательно, при связывании углерода и синтезе органических соединений в случае отсутствия дополнительного поступления диоксида углерода возрастает рН раствора, а количество синтезируемых соединений зависит от содержания CO₂ и HCO₃⁻ в растворе, или его щелочности.

Иногда в природных водоемах в связи с бурным протеканием процесса фотосинтеза и недостаточной скоростью поступления CO₂ рН поднимается до 10 и выше. Такие высокие значения рН, как и закисление отрицательно влияют на развитие водных экосистем.

Выпадение атмосферных осадков с повышенным содержанием ионов водорода по отношению к равновесному может привести к закислению.

В процессе закисления выделяют три стадии.

1. В нормальном водоеме, несмотря на поступление кислых осадков, рН практически не меняется. Гидрокарбонатионов, присутствующих в воде, успевают полностью нейтрализовать поступающие ионы H^+ :



Так продолжается до тех пор, пока общая целостность воды в водоеме не упадет примерно в 10 раз до величины, менее 0,1 ммоль/л. Это может произойти, например, при нарушении контакта данной воды с карбонатными породами. Такой водоем находится на первой стадии закисления.

На второй стадии закисления водоема рН воды обычно не поднимается выше 5,5 в течение всего года (отсутствует контакт с карбонатными породами), о таких водоемах говорят, как об умеренно кислых. На этой стадии закисления происходят значительные изменения в видовом составе живых организмов.

На третьей стадии закисления рН водоемов стабилизируется значением $pH < 5$ (обычно $pH 4,5$), даже если атмосферные осадки имеют более высокие значения рН. Это связано с присутствием гуминовых веществ и соединений алюминия в водоемах и почвенном слое.

Пример 8.1.

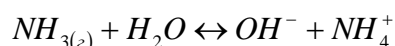
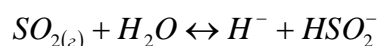
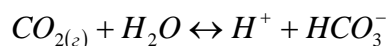
Рассчитать, какое значение рН будет иметь дождевая вода, находящаяся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащим 0,035% (об.) CO_2 , 1 млрд⁻¹ SO_2 и 1 млрд⁻¹ аммиака.

Температура воздуха 298 К, давление 101,3 кПа, парциальное давление паров воды принять равным 3,16 кПа.

Определить, какой вклад (%) вносят эти примеси в закисление дождевой воды.

Решение

Процессы растворения в дождевой воде CO_2 , SO_2 и NH_3 можно представить следующими уравнениями:



Для этих процессов можно рассчитать концентрацию образующихся ионов водорода (гидроксила - для случая аммиака).

$$[H^+] = (K_{li} K_{zi} P_i)^{1/2}$$

Или при растворении аммиака:

$$[OH^-] = (K_{NH_4OH} K_{zNH_3} P_{NH_3})^{1/2}$$

где: K_{li} и K_{NH_4OH} - константа диссоциации угольной или сернистой кислоты до первой ступени и гидроксида аммония соответственно;

K_{zi} и K_{zNH_3} константа Генри для диоксида углерода или диоксида серы и аммиака соответственно P_i и P_{NH_3} - парциальные давления CO_2 , SO_2 и NH_3 соответственно.

Значение констант диссоциации кислот и гидроксида аммония, а также значения соответствующих констант Генри приводятся в справочной литературе:

$$K_{1(H_2CO_3)} = 4,45 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$K_{1(H_2SO_4)} = 2,27 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$K_{NH_2OH} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

$$K_{z(CO_2)} = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/(л \cdot атм)}$$

$$K_{z(SO_2)} = 5,34 \text{ моль/(л \cdot атм)}$$

$$K_{z(NH_3)} = 89,1 \text{ моль/(л \cdot атм)}$$

Парциальное давление соответствующих примесей можно рассчитать, зная их концентрацию, общее давление и давление паров воды в воздухе, приведя все значения к одинаковым размерностям.

Парциальное давление соответствующих примесей в воздухе составит:

$$P_i = (P_{\text{общ}} - P_{H_2O}) \cdot \alpha$$

$$P_{CO_3} = (101,3 - 3,16) \cdot 0,035 \cdot 10^{-2} / 101,3 = 33,9 \cdot 10^{-5} (\text{атм})$$

$$P_{SO_2} = (101,3 - 3,16) \cdot 1 \cdot 10^{-9} / 101,3 = 9,69 \cdot 10^{-10} (\text{атм})$$

$$P_{NH_2} = (101,3 - 3,16) \cdot 1 \cdot 10^{-9} / 101,3 = 9,69 \cdot 10^{-10} (\text{атм})$$

Концентрация ионов водорода, образующихся при растворении CO_2 и SO_2 составляет:

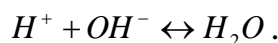
$$[H^+]_{H_2CO_3} = (4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 33,9 \cdot 10^{-5})^{1/2} = 2,23 \cdot 10^{-6} (\text{моль/л})$$

$$[H^+]_{H_2SO_3} = (2,27 \cdot 10^{-2} \cdot 5,34 \cdot 9,69 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,08 \cdot 10^{-5} (\text{моль/л})$$

Концентрация ионов гидроксила, образующихся при растворении аммиака, составляет:

$$[OH^-]_{NH_4OH} = (1,6 \cdot 10^{-5} \cdot 89,1 \cdot 9,69 \cdot 10^{-10})^{1/2} = 1,17 \cdot 10^{-6} \text{ (моль/л)}$$

Ионы гидроксида, образующиеся при растворении аммиака, могут связывать ионы водорода с образованием воды:



Поэтому при определении концентрации ионов водорода в растворе следует сложить концентрации ионов H^+ , образующихся при растворении CO_2 и SO_2 , и вычесть концентрацию ионов гидроксида, образующего при растворении NH_3 общее содержание ионов водорода в растворе составит:

$$\begin{aligned} [H^+]_{общ} &= [H^+]_{H_2CO_3} + [H^+]_{H_2SO_3} - [OH^-]_{NH_4OH} \\ [H^+]_{общ} &= 2,23 \cdot 10^{-6} + 1,08 \cdot 10^{-5} - 1,17 \cdot 10^{-6} = 1,186 \cdot 10^{-5} \end{aligned}$$

Значение рН составит:

$$pH = -\lg[H^+]_{общ} = 4,9$$

Вклад каждой из примесей в процессе закисления природной воды можно определить по их процентной доле в общей концентрации ионов водорода, взятой с соответствующим знаком:

$$\begin{aligned} \alpha_i &= \pm [H]_i \cdot 100 / [H^+]_{общ} (\%) \\ \alpha_{CO_2} &= 2,23 \cdot 10^{-6} \cdot 100 / 1,186 \cdot 10^{-5} = +18,8\% \\ \alpha_{SO_2} &= 1,08 \cdot 10^{-5} \cdot 100 / 1,186 \cdot 10^{-5} = +91\% \\ \alpha_{NH_3} &= [1,17 \cdot 10^{-6} \cdot 100 / (1,186 \cdot 10^{-5})] = -9,9\% \end{aligned}$$

Ответ: раствор будет иметь значение рН = 4,9, вклад примесей в процесс давления составит CO_2 - +18,8%; SO_2 - +91%; аммиака - -9,9%.

Пример 8.2.

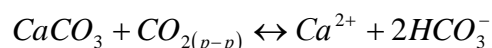
Определить щелочность и жесткость поверхности вод, находящихся в равновесии с атмосферным *воздухом*, в котором присутствует только CO_2 , и карбонатными породами кальцита ($CaCO_3$). Концентрация CO_2 в воздухе 0,035% (общ), температура 298 К, давление — 101,3 кПа, парциальное давление паров воды 3160 Па.

При расчете принять коэффициент активности воды равным 1.

Решение

Процесс растворения карбоната кальция в присутствии CO_2 протекает

по уравнению:



$$[H^+] = \left(\frac{P_{CO_2}^2 \cdot K_1^2 \cdot K_{z(CO_2)}^2 \cdot K_2}{2K_{CaCO_3}} \right)^{1/3}$$

где: $[H^+]$ - концентрация ионов водорода, моль;

P_{CO_2} - парциальное давление CO_2 в воздухе, Па;

K_1 и K_2 - константы диссоциации угольной кислоты на первой и второй ступени соответственно;

$K_{z(CO_2)}$ - константа Генри для CO_2 ;

K_{CaCO_3} - константа равновесия кальцита при отсутствии контакта с CO_2 .

Парциальное давление CO_2 можно найти по общему давлению в системе и концентрации CO_2 .

$$P_{CO_2} = (P_{общ} - P_{H_2O}) \cdot C_{CO_2} \cdot [\%общ] / 100 = (101,3 - 3,16) \cdot 0,035 / 100 = 3,43 \cdot 10^{-2} \text{ кПа} = 3,39 \cdot 10^{-4} \text{ атм}$$

Значение констант диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступени и константы Генри берётся из справочной литературы:

$$K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

$$K_{z(CO_2)}^2 = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/(л} \cdot \text{атм)}$$

Процесс растворения кальцита можно представить:

$$K_{CaCO_3} = \alpha_{Ca^{2+}} / \alpha_{CO_3^{2-}}$$

Численное значение этой константы можно определить из значения энергии Гиббса процесса растворения кальцита:

$$\lg K_{реакц}^0 = \Delta G_{реакц}^0 / (2,3RT_0)$$

Значение $\Delta G_{реакц}^0$ можно определить из выражения:

$$\Delta G_{реакц}^0 = \Delta G_{проз}^0 - \Delta G_{реакц}^0$$

$$\Delta G_{реакц}^0 = \Delta G_{общ}^0 (Ca^{2+}) + \Delta G_{обр}^0 (CO_3^{2-}) - \Delta G_{обр}^0 CaCO_3$$

Численные значения Гиббса для этих ионов и кальцита принимают по справочным данным. Подставив необходимые данные в выражение для энергии Гиббса процесса растворения кальцита, получим:

$$\Delta G_{реакц}^0 = (-552,7) + (-527,6) - (1128,4) = 48,1 (\text{кДж/моль}) = 48,1 \cdot 10^3 \text{ Дж/моль}.$$

Значение логарифма константы равновесия составит:

$$\lg K_{реакц}^0 = 48,1 \cdot 10^3 / (2,3 \cdot 8,31 \cdot 298) = 8,41$$

Значение константы равновесия составит:

$$K_{реакц}^0 = K_{CaCO_3}^0 = 3,9 \cdot 10^{-9}$$

Подставив найденные в справочной литературе и рассчитанные для условий задачи значения соответствующих констант и парциального давления CO_2 в уравнение зависимости концентрации ионов водорода в растворе от парциального давления CO_2 , получим:

$$[H^+] = \left(\frac{(3,39 \cdot 10^{-4})^2 (4,45 \cdot 10^{-7})^2 (3,3 \cdot 10^{-2})^2 \cdot 4,69 \cdot 10^{-11}}{2 \cdot 3,9 \cdot 10^{-9}} \right)^{1/3} = 5,3 \cdot 10^{-9} \text{ (моль/л)}$$

Такая концентрация ионов водорода соответствует рН:

$$pH = -\lg[H^+] = 8,3$$

Установив, что рН образующегося раствора равна 8,3. При этих значениях рН основной вклад в щелочность раствора вносит HCO_3^- . Поэтому щелочность раствора будет равна концентрации гидрокарбонат-ионов. Основным источником этих ионов является процесс растворения карбоната кальция в присутствии CO_2 , при этом на один ион кальция образуется два HCO_3^- - иона. Поэтому можно принять, что щелочность в данном случае будет равна:

$$Щ = [HCO_3^-] = 2[Ca]$$

Значение жесткости поверхностных вод в рассматриваемом случае будет определяться лишь концентрацией ионов кальция в растворе, так как по условию задачи вода находится в контакте только с кальцитом и атмосферным воздухом.

Жесткость равна:

$$Ж = [Ca^{2+}] / (M_{Ca^{2+}} f_{Ca^{2+}}) = [Ca^{2+}] / 20,04$$

где: $Ж$ - жесткость воды, моль/м ;

$[Ca^{2+}]$ - концентрация ионов кальция, мг/л;

$f_{Ca^{2+}}$ - фактор эквивалентности ионов кальция ($f_{Ca^{2+}} = 1/2$);

$M_{Ca^{2+}}$ - молекулярная масса ионов кальция ($M_{Ca^{2+}} = 40,08$).

В случае, если концентрацию ионов кальция выражать в моль/г, жесткость можно определить по уравнению:

$$Ж = [Ca^{2+}] \cdot f \cdot 10^3 = 2 \cdot [Ca^{2+}] \cdot 10^3 \text{ (моль/м}^3\text{)}$$

где: $[Ca^{2+}]$ - концентрация ионов кальция в растворе, моль/л.

Таким образом, для определения жесткости и щелочности раствора, находящегося в равновесии с карбонатными породами и атмосферным воздухом, необходимо определить равновесное значение концентрации ионов кальция.

Концентрация ионов кальция в растворе карбоната кальция, находящегося в равновесии с воздухом, зависит от температуры парциального давления CO_2 в воздухе:

$$[Ca^{2+}] (\text{моль/л}) = \left(\frac{P_{CO_2} \cdot K_{z(CO_2)} \cdot K_{CaCO_3}}{4K_2} \right)^{1/3}$$

Как уже определено выше:

$$K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$$

$$K_2 = 4,69 \cdot 10^{-11} \text{ моль/л}$$

$$K_{z(CO_2)}^2 = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/(л} \cdot \text{атм)}$$

$$P_{CO_2}^* = 3,39 \cdot 10^{-4}$$

$$K_{CaCO_3} = 3,9 \cdot 10^{-9}$$

$$[Ca^{2+}] = \left(\frac{3,39 \cdot 10^{-4} \cdot 4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 3,9 \cdot 10^{-9}}{4 \cdot 4,69 \cdot 10^{-11}} \right) = 4,69 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}$$

Щелочь поверхностных вод будет составлять:

$$Щ = 2 \cdot 4,69 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л} = \text{ммоль/л)}$$

Жесткость поверхностных вод будет равна:

$$Ж = 2[Ca^{2+}] \cdot 10^3 = 1 \text{ моль/л}$$

Ответ: при равновесии с кальцитом и атмосферным воздухом поверхностные воды будут иметь жесткость $Ж = 1$ моль/л и щелочность $Щ = 1$ ммоль/л.

Задачи для самостоятельного решения

Задача 8.1. Рассчитать, какое значение рН наблюдалось в дождевой воде, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащем только CO_2 , в эпоху оледенения, если его содержание в приземном слое составляло 200 млн.^{-1} . На сколько единиц изменился рН к настоящему времени при содержании CO_2 в атмосферном воздухе $0,035\%$. Принять температуру воздуха 298 К , давление $101,3 \text{ кПа}$, парциальное давление паров воды $0,031 \text{ атм}$.

Задача 8.2. Рассчитать рН дождевой воды, находящейся в равновесии с

атмосферным воздухом, содержащим $1,5 \text{ млрд.}^{-1} \text{ SO}_2$; $1,2 \text{ млрд.}^{-1} \text{ NH}_4$ и $0,035\%$ (общ) CO_2 . Температура воздуха 298 K , давление $101,3 \text{ кПа}$, парциальное давление паров воды принят $3,16 \text{ кПа}$. Определить, какой вклад (%) вносят примеси в процесс окисления дождевой воды.

Задача 8.3. Рассчитать какую жесткость и щелочность будут иметь поверхностные воды, находящиеся в равновесии с атмосферным воздухом, в котором присутствует CO_2 , и карбонатными породами - кальцитом. Концентрация CO_2 в воздухе 600 млн.^{-1} , температура равна 268 K , общее давление воздуха $101,3 \text{ кПа}$, парциальное давление паров воды 3160 Па .

При оценке принять, что коэффициенты активности всех компонентов равны единице.

Лабораторная работа №9

РАСЧЕТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЫ ПРИ ЕЕ УДОБРЕНИИ

Цель работы: Научится определять массу и объем осадка, образовавшегося после очистки сточных вод, который допустимо использовать в качестве удобрения для сельскохозяйственного объекта.

Общие положения

1. Уравнение материального баланса при условии равномерного смешивания осадка с плодородным слоем почвы:

$$C_{\phi} \cdot M + C_{oc} \cdot t = C_{см} \cdot (M + t), \quad (9.1)$$

где C_{ϕ} - фоновая концентрация X -вещества в почве, мг/кг почвы;

M - масса плодородного слоя почвы, кг;

C_{oc} - концентрация X -вещества в осадке, мг/кг осадка;

t - масса осадка, кг;

$C_{см}$ - концентрация X -вещества в почве после смешивания ее с осадком, мг/кг почвы.

Для того чтобы осадок можно было использовать в качестве удобрения, необходимо соблюдение следующего основного условия:

$$C_{см} \leq \text{ПДК},$$

где ПДК – предельно-допустимая концентрация X -вещества в почве, мг/кг почвы.

2. Определение объема и массы плодородного слоя почвы на участке проводят по формулам:

$$V = h \cdot S, \quad (9.2)$$

где h - мощность почвенного слоя, м;

S - площадь сельскохозяйственного объекта, м²;

$$M = V \cdot \rho_{п}, \quad (9.3)$$

где $\rho_{п}$ - плотность почвы, т/м³.

3. Используя вышеперечисленные формулы, масса осадка t , подлежащего размещению на сельскохозяйственном участке, определяется по преобразованной формуле материального баланса:

$$m = \frac{M \cdot (C_{\text{см}} - C_{\text{ф}})}{C_{\text{ос}} - C_{\text{см}}} \quad (9.4)$$

4. Максимальный объем осадка $V_{\text{ос}}$, предназначенного для размещения на участке, составит:

$$V_{\text{ос}} = \frac{m}{\rho_{\text{ос}}}, \quad (9.5)$$

где $\rho_{\text{ос}}$ - плотность осадка, т/м³.

5. Высота осадка будет равна:

$$h_{\text{ос}} = \frac{V_{\text{ос}}}{S} \quad (9.6)$$

Задание для самостоятельного решения

Рассчитать массу, объем и высоту осадка, образовавшегося при очистке сточных вод, который можно использовать в качестве удобрения сельскохозяйственного объекта, учитывая ПДК загрязнителей: медь (Cu), марганец (Mn) и ванадий (V).

Номер варианта выбирается по таблице 9.1 по последней цифре шифра.

Таблица 9.1

Номер варианта (последняя цифра шифра студента)

Данные	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$S, \text{ м}^2$	1000	2000	3000	4000	5000	6000	7000	8000	9000	10000
$h, \text{ м}$	0,2	0,2	0,3	0,3	0,3	0,25	0,25	0,3	0,3	0,2
$\rho_{\text{п}}, \text{ т/м}^3$	1,51	1,52	1,53	1,55	1,6	1,62	1,63	1,65	1,6	1,55
$C_{\text{ф}}^{\text{Cu}}, \text{ мг/кг}$	0,3	0,2	0,4	0,3	0,2	0,6	0,8	0,7	0,6	0,5
$C_{\text{ф}}^{\text{Mn}}, \text{ мг/кг}$	300	200	250	300	250	500	400	370	450	400
$C_{\text{ф}}^{\text{V}}, \text{ мг/кг}$	60	50	55	60	50	100	120	140	100	120
$\rho_{\text{ос}}, \text{ т/м}^3$	1,2	1,22	1,25	1,3	1,35	1,4	1,42	1,3	1,25	1,35
$C_{\text{ос}}^{\text{Cu}}, \text{ г/м}^3$	14	15	18	14	20	30	35	40	35	30
$C_{\text{ос}}^{\text{Mn}}, \text{ г/м}^3$	1800	1600	2000	1800	1600	3000	2800	3200	3000	2800
$C_{\text{ос}}^{\text{V}}, \text{ г/м}^3$	700	650	600	500	550	1300	1400	1500	1600	1200

1. Осадок, образовавшийся при очистке сточных вод, содержит металлы (Cu, Mn, V) в концентрациях C_{oc} , г/м³ переводят в мг/м³. Плотность осадка равна ρ_{oc} , т/м³ переводят в кг/м³.

$$C_{oc}(\text{мг/кг осадка}) = C_{oc}(\text{мг/м}^3) : \rho_{oc}(\text{кг/м}^3) \quad (9.7)$$

2. Плодородный слой участка представлен серыми лесными почвами с мощностью h (м) и плотностью $\rho_{п}$ (т/м³). Площадь участка S , м².

Объем V и масса M плодородного слоя почвы на участке с площадью S вычисляем по формулам (9.2) и (9.3) соответственно, массу перевести из т в кг.

3. Фоновая концентрация каждого металла в почве по данным санитарно-эпидемиологической службы составляет $C_{ф}$, мг/кг почвы. Предельно-допустимые концентрации металлов в почве приведены в таблице 9.2.

Таблица 9.2

ПДК основных загрязнителей почвы

Наименование вещества	ПДК, мг/кг почвы
Ацетальдегид	10,0
Бензол	0,3
Ванадий	150
Кобальт	5,0
Марганец	1000
Медь	3,0

4. Для того чтобы осадок сточных вод можно было использовать для удобрения почвы, концентрация металлов в почве после смешивания с осадком не должна превышать $C_{см}$ (ПДК), мг/кг почвы.
5. Определить массу осадка, подлежащего размещению на данном участке, можно по вышеприведенному уравнению материального баланса (9.4).
6. Максимальный объем осадка, который может быть размещен на данной площади, определяется по формуле (9.5), высота осадка – по формуле (9.6).

Методические указания и рекомендации к практическим (семинарским) занятиям

Практические занятия проходят в форме семинаров по заранее определенным темам курса.

Семинарские занятия способствуют развитию их умений, навыков и профессиональных компетенций и являются одним из способов проверки знаний студентов.

На семинарах студенты учатся логично формулировать свои мысли, говорить аргументировано, убежденно отстаивать свою точку зрения, делать выводы. Во время семинарских занятий приобретаются навыки устных выступлений перед аудиторией. Чтобы активно участвовать в работе семинара, к нему необходимо тщательно готовиться, используя методические рекомендации.

Цель семинарских занятий – научить студентов самостоятельно анализировать учебную и научную литературу и вырабатывать у них опыт самостоятельного мышления по проблемам курса.

Семинарские занятия могут проходить в различных формах: собеседование (коллоквиум), защита проектов, организация «круглого стола», использование докладной системы и творческих дискуссий.

В основе **метода проектов** лежит развитие познавательных навыков учащихся, умений самостоятельно конструировать свои знания, ориентироваться в информационном пространстве, развитие критического и творческого мышления.

Проекты могут быть индивидуальными и групповыми.

В процессе проектной деятельности формируются следующие компетенции:

1. Рефлексивные умения.
2. Поисковые (исследовательские) умения.
3. Умения и навыки работы в сотрудничестве.
4. Управленческие умения и навыки.
5. Коммуникативные умения.
6. Презентационные умения.

Круглый стол - это метод активного обучения, одна из организационных форм познавательной деятельности учащихся, позволяющая закрепить полученные ранее знания, восполнить недостающую информацию, сформировать умения решать проблемы, укрепить позиции, научить культуре ведения дискуссии. Характерной чертой «круглого стола»

является сочетание тематической дискуссии с групповой консультацией.

Основной целью проведения «круглого стола» является выработка у учащихся профессиональных умений излагать мысли, аргументировать свои соображения, обосновывать предлагаемые решения и отстаивать свои убеждения. При этом происходит закрепление информации и самостоятельной работы с дополнительным материалом, а также выявление проблем и вопросов для обсуждения.

Важной задачей при организации «круглого стола» является:

- обсуждение в ходе дискуссии одной-двух проблемных, острых ситуаций по данной теме;
- иллюстрация мнений, положений с использованием различных наглядных материалов (схемы, диаграммы, графики, аудио-, видеозаписи, фото-, кинодокументы);
- тщательная подготовка основных выступающих (не ограничиваться докладами, обзорами, а высказывать свое мнение, доказательства, аргументы).

«Круглый стол» целесообразно организовать следующим образом:

- 1) преподавателем формулируются (рекомендуется привлечь и самих студентов) вопросы, обсуждение которых позволит всесторонне рассмотреть проблему;
- 2) вопросы распределяются по подгруппам и раздаются участникам для целенаправленной подготовки;
- 3) в ходе занятия вопросы раскрываются в определенной последовательности.

Выступления специально подготовленных студентов обсуждаются и дополняются. Задаются вопросы, студенты высказывают свои мнения, спорят, обосновывают свою точку зрения.

Семинарские занятия могут проводиться в форме беседы со всеми студентами группы или с отдельными студентами. Этот вид семинара называется *коллоквиумом (собеседование)*. Коллоквиумы проводятся по конкретным вопросам дисциплины. От семинара коллоквиум отличается, в первую очередь тем, что во время этого занятия могут быть опрошены все студенты или значительная часть студентов группы.

В ходе коллоквиума выясняется степень усвоения студентами понятий и терминов по важнейшим темам, умение студентов применять полученные знания для решения конкретных практических задач.

Для подготовки к коллоквиуму студенты заранее получают у преподавателя перечень вопросов. В процессе подготовки изучают рекомендованные преподавателем источники литературы, а также

самостоятельно осуществляют поиск релевантной информации, а также могут собрать практический материал. Коллоквиум может проходить также в форме ответов студентов на вопросы билета, обсуждения сообщений студентов, форму выбирает преподаватель.

В процессе семинарских занятий студент должен:

- закрепить знания, усвоенные на лекциях и в процессе самостоятельной работы;
- организовать самоконтроль по усвоению основных теоретических положений исторической науки, фактов, понятий, терминов, имен исторических деятелей;
- выработать умение использовать понятийный аппарат исторической науки при анализе событий, процессов прошлого и настоящего;
- развить навыки анализа исторических источников и литературы, участия в дискуссиях, выступлениях с докладами, рефератами, сообщениями.

Студенту рекомендуется следующая схема подготовки к семинарскому занятию:

- проработать конспект лекций;
- прочитать основную и дополнительную литературу, рекомендованную по изучаемому разделу;
- ответить на вопросы плана семинарского занятия;
- при затруднениях сформулировать вопросы к преподавателю.

При подготовке к семинарским занятиям следует использовать основную и дополнительную литературу, а также руководствоваться приведенными указаниями и рекомендациями.

Работа с литературой требует от студента, в первую очередь, овладения навыками библиографической работы. Необходимо научиться самостоятельно находить и использовать нужную по теме книгу, пользоваться библиотечным каталогом.

Прочитанный и хорошо осмысленный материал можно записать в форме развёрнутого плана, тезисов, выписок или конспекта.

Семинарское занятие начинается с вводного слова преподавателя, который определяет цель, задачи и порядок его проведения.

Преподаватель может спрашивать студентов по желанию или вызывать по списку. Каждый присутствующий должен быть готов к ответу. Особенность устного выступления состоит в том, что студенту приходится не только проработать разные источники, отобрать материал, уложить его в определенную форму, но и уметь «преподнести» материал в ходе устного

выступления, ответить на вопросы аудитории. При методичной подготовке студента к семинарским занятиям, у него вырабатываются важные навыки деловой культуры, необходимые для профессиональной деятельности, будущего карьерного роста: умение держаться на аудитории, оппонировать, аргументировать.

По основным вопросам рекомендуется отвечать стоя, выступления строить на 10-15 минут по заранее составленному плану, излагая свои мысли чётко, ясно, аргументировано. При этом можно пользоваться конспектами изучаемой литературы, но не читать их.

Выступление должно быть построено по следующему плану: вступление; основная часть; заключение (выводы по теме, собственное мнение).

На семинаре необходимо избегать выступлений по написанному тексту. Важно самостоятельно формулировать мысли, свободно оперировать данными (фактами, цифрами и др.). Это прививает умение не только излагать материал своими словами, но и вырабатывает навыки публичного выступления.

Слушая выступавшего, остальные студенты замечают возможные ошибки, упущения, неточности, чтобы потом поправить выступающего, дополнить, уточнить, задать вопрос.

После выступления студента преподаватель спрашивает у присутствующих, есть ли вопросы к выступающему. В ходе обсуждения студенты выступают с дополнениями, отвечают на дополнительные вопросы. При этом важно не повторяться и не уходить в сторону от изучаемой проблемы, уметь связывать изучаемый материал с современностью. После подведения преподавателем итога по обсуждаемому вопросу, студенты переходят к рассмотрению следующего вопроса.

ПЛАНЫ ПРАКТИЧЕСКИХ (СЕМИНАРСКИХ) ЗАНЯТИЙ

Тема 1. Глобальный экологический кризис

«Круглый стол»

Проанализировав информацию из литературы и интернет-источников, подготовить краткие сообщения по вопросам семинарского занятия.

Перечень вопросов, выносимых на семинарское занятие:

1. Как соотносятся результаты изменения окружающей среды, вызванные, с одной стороны, деятельностью человека, а с другой – естественными причинами?
2. Какие основные компоненты составляют глобальный экологический кризис?
3. Глобальное загрязнение Земли.
4. Появление аномальных явлений, таких как кислотные дожди, парниковый эффект, озоновые дыры, загрязнение поверхности планеты супертоксичными продуктами.
5. Изменение климата на Земле.

Тема 2. Основные типы процессов в атмосфере

«Круглый стол»

Проанализировав информацию из литературы и интернет-источников, подготовить краткие сообщения по вопросам семинарского занятия.

Перечень вопросов, выносимых на занятие:

1. Фотохимические реакции: источники протекания фотохимических реакций.
2. Основные типы фотохимических реакций:
 - фотоионизация;
 - фотодиссоциация;
 - преддиссоциация;
 - распад;
 - окислительно-восстановительные реакции.
3. Вещества - фотосенсибилизаторы.
4. Свободные радикалы: определение, свойства, образование в атмосфере.

5. Фотохимические реакции кислорода. Озон. Проблема заменителей фреонов.

Тема 3. Климат и парниковый эффект. Фотохимический смог. Кислотные дожди

Метод проектов

Проанализировав всестороннюю информацию из литературы и интернет-источников, разработать исследовательский проект. Подготовить доклад и презентацию.

Перечень тем, выносимых на семинарское занятие:

1. Изменение климата: теории и реальность.
2. Причины возникновения парникового эффекта на планете Земля.
3. Фотохимический смог. Причины и условия образования фотохимического смога. Инициаторы фотохимического смога: оксиды азота, монооксид углерода, полиядерные ароматические углеводороды.
4. Влияние выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания на образование смога.
5. Сравнение лондонского и лос-анджелесского типов смогов.
6. Кислотные дожди. Источники и механизм образования кислотных дождей. Влияние кислотных дождей на природу, здания, памятники и технику.

Тема 4. Физико-химические процессы в атмосфере

Коллоквиум №1 (контроль знаний)

Подготовиться по всему перечню вопросов, проработав конспекты и рекомендованную литературу.

Вопросы к коллоквиуму №1:

1. Основные компоненты глобального экологического кризиса.
2. Состав, строение и свойства атмосферы.
3. Классификация основных видов загрязнений атмосферы по фазовому принципу, по химическому составу.
4. Основные типы распределения частиц в тропосфере (фоновое, океаническое, континентальное).
5. Аэрозоли: размеры, классификация. Источники аэрозолей.
6. Пыли и аэрозоли в нижних слоях атмосферы.

7. Механизм образования аэрозолей. Пути удаления аэрозолей из атмосферы.
8. Газы. Изменение температуры и химического состава атмосферы с высотой.
9. Основные типы процессов в атмосфере. Фотохимические реакции.
10. Свободные радикалы. Образование их в атмосфере.
11. Свойства молекулярного кислорода. Фотохимические реакции кислорода.

Тема 5. Физико-химические процессы в гидросфере

«Круглый стол»

Проанализировав информацию из литературы и интернет-источников, подготовить краткие сообщения по вопросам семинарского занятия.

Перечень вопросов, заданий, выносимых на семинарское занятие:

1. Вода и ее роль в жизни Земли.
2. Процессы самоочищения водоемов.
3. Буферная емкость пресноводных водоемов.

Тема 6. Физико-химические процессы в гидросфере

Коллоквиум №2 (контроль знаний)

Подготовиться по всему перечню вопросов, проработав конспекты и рекомендованную литературу.

Вопросы к коллоквиуму №2:

1. Озон. Образование озона. Химические свойства.
2. Кинетика процессов образования и разложения озона по модели С.Чепмена.
3. Химия озонового слоя. Истощение озонового экрана Земли и уровень ультрафиолетовой радиации.
4. Озоновый кризис. Фреоны. Озоновые дыры.
5. Климат и парниковый эффект.
6. Парниковые газы.
7. Проблема ухудшения качества природных вод и состояния водных систем.
8. Процессы самоочищения водоемов.
9. Буферная емкость пресноводных водоемов.

10. Формирование состава грунтовых, речных и морских вод.
11. Классификация загрязнений вод по фазово-дисперсному состоянию.
12. Оценка загрязненности воды. БПК.

Тема 7. Загрязнение водоемов веществами органического характера

«Круглый стол»

Проанализировав информацию из литературы и интернет-источников, подготовить краткие сообщения по вопросам семинарского занятия.

Перечень вопросов, заданий, выносимых на семинарское занятие:

1. Формирование состава грунтовых, речных и морских вод;
2. Классификация загрязнений вод по фазово-дисперсному состоянию;
3. Оценка загрязненности воды.
4. Поведение соединений азота и фосфора в поверхностных водоемах.
5. Загрязнение водоемов веществами органического характера.

Тема 8. Физико-химические процессы в почве

«Круглый стол»

Проанализировав информацию из литературы и интернет-источников, подготовить краткие сообщения по вопросам семинарского занятия.

Перечень вопросов, заданий, выносимых на семинарское занятие:

1. Основные физико-химические процессы, протекающие в почвах;
2. Поведение тяжелых металлов и их соединений в почвах;
3. Поведение пестицидов в почвах.

Тема 9. Ионизирующее излучение и окружающая среда

«Круглый стол»

Проанализировав информацию из литературы и интернет-источников, подготовить краткие сообщения по вопросам семинарского занятия.

Перечень вопросов, заданий, выносимых на семинарское занятие:

1. Естественные и техногенные радионуклиды;
2. Взаимодействие ионизирующего излучения с веществом;
3. Взаимодействие ионизирующего излучения с компонентами атмосферы;

4. Действие ионизирующих излучений на воду и водные растворы;
5. Радиационно-химические процессы в твердой фазе;
6. Взаимодействие ионизирующего излучения с живыми организмами.

Перечень основной и дополнительной учебной литературы для подготовки к семинарским занятиям

Основная литература:

1. Трифонов К.И., Девисиллов В.А. Физико-химические процессы в техносфере: Учебник. – М.: ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. – 239с.;
2. Медведева С.А. Физико-химические процессы в техносфере. – М.: Инфра-Инженерия, 2017. - Режим доступа : <http://www.iprbookshop.ru/69019.html> .
3. Хаханина Т.И. Химия окружающей среды. - М.: Издательство Юрайт, 2017. - 3-е издание. - Режим доступа: <http://www.biblio-online.ru/book/94BE66ED-555C-4A30-9910-6899BFDC6301> .

Дополнительная литература:

1. Акинин Н.И. Промышленная экология: принципы, подходы, технические решения : учеб. пособие для вузов по спец. 280200 "Охрана окружающей среды и рациональн. использ. природных ресурсов" / Н. И. Акинин. - 2-е изд., испр. и доп. - Долгопрудный : Интеллект, 2011. – 310с.;
2. Бринкман Э. Физические проблемы экологии: [учеб. пособие] / Э. Бринкман ; пер. с англ. А. Д. Калашникова. - Долгопрудный: Интеллект, 2012. - 287 с.;
3. Голдовская Л.Ф. Химия окружающей среды. – М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2008. – 294с.;
4. Степанова Е.В. Введение в химию природной среды. Учебное пособие для вузов – СПб.: РГГМУ, 2006. – 122с.;
5. Химия окружающей среды / под ред.: Д. О. Бокриса, А. П. Цыганкова ; пер. с англ. : О. Г. Скотниковой, А. Г. Тетерина. - М. : Химия, 1982. – 670с.;
6. Данилов-Данильян В. И. Потребление воды : экологические, социальные и политические аспекты. Институт водных проблем РАН. - М.: Наука, 2006.
7. Химия окружающей среды / О. В. Топалова, Л. А. Пимнева. – М.: Лань, 2016. - Рекомендовано УМО РАЕ по классическому университетскому и техническому образованию в качестве учебного пособия для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки «Техносферная безопасность» (профили «Безопасность технологических процессов», «Инженерная защита

окружающей среды») и специальности «Охрана окружающей среды». - Режим доступа : http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=79332 .

Периодические издания:

1. Безопасность окружающей среды.
2. Вода и экология: проблемы и решения. – Режим доступа: <http://wemag.ru>.
3. Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – Режим доступа: <https://www.waterjournal.ru>.
4. Водные ресурсы. – Режим доступа: <https://sciencejournals.ru/journal/vodres>.
5. Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. – Режим доступа: <http://www.vniioeng.ru/inform/green>
6. Земля и вселенная. – Режим доступа: <http://ziv.telescopes.ru>.
7. Известия РАН. Физика атмосферы и океана. – Режим доступа: <https://sciencejournals.ru/journal/fizatm>
8. Использование и охрана природных ресурсов в России. – Режим доступа: <http://priroda.ru/bulletin> .
9. Метеорология и гидрология. – Режим доступа: <http://www.mig-journal.ru>
10. Наука и жизнь. – Режим доступа: <http://www.nkj.ru>.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ПО ДИСЦИПЛИНЕ

1. Какие соединения называют «ксенобиотики»?
2. В чем состоит опасность уничтожения отходов на мусоросжигательных заводах (МСЗ)?
3. Почему отслужившие свой срок изделия из ПВХ не следует сжигать на костре?
4. Как образуются диоксины? В чем проявляется их негативное воздействие на живые организмы?
5. В чем опасность влияния на организм человека полихлорированных углеводородов?
6. Загрязнители атмосферы. Химические реакции, приводящие к разрушению озонового слоя.
7. Образование кислотных дождей. Зимний смог лондонского типа.
8. Фотохимический или «летний» смог лос-анджелесского типа.
9. Круговорот азота и его соединений в техносфере.
10. Круговорот фосфора и его соединений в техносфере.
11. Рассчитайте жесткость природной воды, если в 1л ее содержится 100 мг гидрокарбоната кальция и 100 мг гидрокарбоната магния.
12. Каков механизм адсорбции газов водной поверхностью?
13. Какими факторами определяется растворимость газов в воде?
14. Что влияет на миграцию тяжелых металлов в водных системах?
15. Опишите основные процессы деградации почв. Какие физические и химические процессы при этом происходят?
16. Опишите техногенные процессы, приводящие к опустыниванию земель.
17. Опишите техногенные процессы, приводящие к засолению почв.
18. Загрязнение водоемов ПАВ. Классификация ПАВ. Биоразлагаемые ПАВ.
19. Что такое пестициды? Их классификация и химическая природа.
20. Какие процессы определяют поведение тяжелых металлов в почве?

Библиографический список

1. Махнин А.А. Физико-химические процессы в техносфере. Задание на контрольную работу с методическими указаниями для студентов III курса специальности 280101 Безопасность жизнедеятельности в техносфере / А.А. Махнин, Н.В. Хлесткова. – М.: РГОТУПС, 2008. – 20 с. – Текст : непосредственный;
2. Махнин А.А. Физико-химические процессы в техносфере. Руководство к выполнению лабораторных работ для студентов III курса специальности 280101 Безопасность жизнедеятельности в техносфере / А.А. Махнин, М.Ю. Втулкин, Н.В. Хлесткова. – М.: РГОТУПС, 2005. – 16 с. – Текст : непосредственный;
3. Медведева, С. А. Физико-химические процессы в техносфере : учебно-практическое пособие / С. А. Медведева, С. С. Тимофеева. — 2-е изд. — Москва, Вологда : Инфра-Инженерия, 2020. — 224 с. — ISBN 978-5-9729-0408-2. — Текст : электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS : [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/98399.html>;
4. Физико-химические процессы в техносфере : учеб. для вузов по спец. «Безопасность жизнедеятельности в техносфере» рек. МО РФ / К. И. Трифонов, В. А. Девисилов. – М. : ФОРУМ : ИНФРА-М, 2007. – 239 с. – ISBN 5-91134-081-X (Форум). – 5-16-002822-6 (Инфра-М). – Текст : непосредственный.

Учебное издание

Составители:

Макарова Людмила Геннадьевна,
Метлушина Диляра Фаизовна,
Шуклин Сергей Григорьевич

**ПРАКТИКУМ ПО ДИСЦИПЛИНЕ
«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТЕХНОСФЕРЕ»**

Авторская редакция

Подписано в печать __. __. 20. Формат 60 x 84 ¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. печ. л. __ Уч.-изд. л. ____
Тираж 30 экз. Заказ № ____

Издательский центр «Удмуртский университет»
426034, Ижевск, ул. Университетская, д. 1, корп. 4, к.207
Тел./факс: +7 (3412) 500-295