

УДК 661.2/8:541(075.8)

АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ УДАЛЕНИЯ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ ЭНТАЛЬПИЙНЫМ МЕТОДОМ РАСЧЕТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПРИЛОЖЕНИЯ EXCEL

Куликова М.В., Прокудин И.А., Буллер А.И., Косинцев В.И.,
Сечин А.И., Бордунов С.В.

*Томский политехнический университет, Томск,
e-mail: m.kulickowa2011@yandex.ru*

В результате кинетических и термодинамических расчетов установлена вероятность протекания возможных независимых реакций удаления солей жесткости с применением щелочного раствора. Для ускорения процесса вычислений термодинамических параметров составлена программа в редакторе Excel. Предложена методика расчета аппарата удаления солей жесткости с применением щелочного раствора при интенсивном перемешивании.

Ключевые слова: энтальпия, энергия Гиббса, константа равновесия, соли жесткости, щелочной раствор, интенсивность перемешивания

Конечной целью любого исследования является реализация в металле опытного образца (изделия), которое дало бы ожидаемый конечный результат, то есть получение качественного продукта. А для разработки опытного образца необходимы исходные данные, которые бы послужили основой для проектирования химического производства. Как показывает практика, основные сложности возникают при анализе физико-химических основ химических процессов. Для этого необходимо определить из множества химических реакций действительно независимые и для них произвести термодинамические расчеты: рассчитать их ΔH (энтальпия), ΔG (энергия Гиббса), $\lg K_p$ (логарифм константы равновесия) в зависимости от температуры [1-3].

Нередко вычисление термодинамических параметров связано со сложными вспомогательными расчетами, занимающими много времени и труда. Расчет термодинамических параметров можно ускорить при использовании приложения Excel. Программа «Расчет равновесия химических реакций в широком интервале

температур энтальпийным методом» (на программу расчета получено Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2009611006) предназначена для расчета термодинамических параметров химических процессов при постоянном давлении и может применяться при определении возможности протекания процесса, моделировании химического процесса с последующей постановкой эксперимента для определения исходных данных при проектировании аппаратов.

В статье рассмотрен расчет физико-химических параметров процесса удаления солей жесткости с использованием щелочного раствора при использовании энтальпийного метода расчета в редакторе Excel. Процесс удаления солей жесткости необходим как в промышленности, так и в быту, поскольку высокая жесткость ухудшает органолептические свойства воды, придавая ей горьковатый вкус, и отрицательно сказывается на здоровье человека, а также на теплообменном и массообменном оборудовании. В России, согласно СанПиН, норматив жесткости воды – 7,0 мг-экв/л.

По американской классификации (для питьевой воды) при содержании солей жесткости менее 2 мг-экв/л вода считается мягкой, от 2 до 4 мг-экв/л – нормальной (для пищевых целей), от 4 до 6 мг-экв/л – жесткой, а свыше 6 мг-экв/л – очень жесткой.

Таким образом, прежде чем заняться решением проблемы, необходимо рассчитать теоретически, будет ли равновесие реакций удаления солей жесткости с применением щелочной загрузки сдвинуто в сторону образования нерастворимого осадка.

При расчетах термодинамических параметров необходимо знать термодинамические свойства простых веществ каждого участвующего во взаимодействии вещества.

В процессе удаления солей жесткости рассмотрены возможные реакции взаимодействия, и с помощью определителя Грамма установлены независимые реакции:



Методика расчета

Остановимся подробнее на методе расчета равновесия, учитывающем зависимость $\Delta H = f(T)$, с помощью которого были введены уравнения $\lg K_p = f(T)$, и считаны ΔH , $\lg K_p$ в интервале температур.

Влияние температуры на константу равновесия описывается уравнением Вант-Гоффа [1].

$$\frac{d \lg K_p}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}, \quad (1)$$

где ΔH^0 – стандартный тепловой эффект реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – температура в °К; K_p – константа равновесия.

В случае точного расчета учитывается зависимость теплового эффекта реакции от температуры. Для этого используется уравнение Кирхгофа [1]:

$$\left(\frac{d(\Delta H)}{dT} \right)_p = \Delta C_p, \quad (2)$$

$$\text{где } C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2 + \Delta c' \cdot T^{-2}. \quad (3)$$

Таким образом, получим $\Delta H = f(T)$ в конечной формуле:

$$\Delta H = \Delta H^0 + \Delta a \cdot T + \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot T^2 + \frac{1}{3} \cdot \Delta c \cdot T^3 - \frac{\Delta c'}{T}. \quad (4)$$

Сочетая уравнение (1) с уравнением (4), получим:

$$\lg K_p = -\frac{\Delta H^0}{2,303 \cdot R \cdot T} + \frac{\Delta a}{R} \cdot \lg T + \frac{\Delta b}{2,303 \cdot 2 \cdot R} \cdot T + \frac{\Delta c}{2,303 \cdot 6 \cdot R} \cdot T^2 + \frac{\Delta c'}{2,303 \cdot 2 \cdot R} \cdot T^{-2} + J''.$$

В соответствии с уравнением изобары химической реакции:

$$\Delta G_0 = -R \cdot T \cdot \ln K_p;$$

$$\Delta G_0 = \Delta H^0 - \Delta a \cdot T \cdot \ln T - \frac{1}{2} \Delta b \cdot T^2 - \frac{1}{6} \Delta c \cdot T^3 - \frac{1}{2} \Delta c' \cdot T^{-1} + J \cdot T, \quad (5)$$

где $J = 4,575 \cdot J''$. в уравнениях 3-5 неиз- $\Delta c', \Delta H_{298}, \Delta G_{298}, \Delta H^0, J$, которые находятся вестными величинами являются $\Delta a, \Delta b, \Delta c,$ в соответствии с уравнениями (2):

$$\Delta H_{298} = \sum \Delta H_{298(\text{прод})} - \sum \Delta H_{298(\text{исх})}; \quad (6)$$

$$\Delta G_{298} = \sum \Delta G_{298(\text{прод})} - \sum \Delta G_{298(\text{исх})}; \quad (7)$$

$$\Delta a = \sum \Delta a_{(\text{прод})} - \sum \Delta a_{(\text{исх})}; \quad (8)$$

$$\Delta b = \sum \Delta b_{(\text{прод})} - \sum \Delta b_{(\text{исх})}; \quad (9)$$

$$\Delta c = \sum \Delta c_{(\text{прод})} - \sum \Delta c_{(\text{исх})}; \quad (10)$$

$$\Delta c' = \sum \Delta c'_{(\text{прод})} - \sum \Delta c'_{(\text{исх})}. \quad (11)$$

Для нахождения ΔH_0 , которые являются экстрополяционной константой, подставим в уравнение (4) значения $\Delta a, \Delta b, \Delta c, \Delta c'$ при $T = 298$ °К и ΔH_{298} получим в случае высоких температур:

$$\Delta H_0 = \Delta H_{298} - \left(\Delta a \cdot 298 + \frac{\Delta b}{2} \cdot 298^2 + \frac{\Delta c}{3} \cdot 298^3 - \frac{\Delta c'}{298} \right). \quad (12)$$

Для нахождения J подставим значения $\Delta H_0, \Delta G_{298}$ и $T = 298$ °К в уравнение (5), получим:

$$J = \frac{(\Delta G_{298} - \Delta H_0)}{T} + \Delta a \cdot \ln T + \frac{1}{2} \Delta b \cdot T + \frac{1}{6} \Delta c \cdot T^2 + \frac{1}{2} \Delta c' \cdot T^{-2}. \quad (13)$$

На основе проведенных преобразований определяем логарифм константы равновесия:

$$\lg Kp = -\frac{\Delta H^0}{T \cdot 2,303 \cdot R} + \frac{\Delta a \cdot 2,3 \cdot \lg T + \frac{1}{2} \cdot \Delta b \cdot T + \frac{1}{6} \cdot \Delta c \cdot T^2 + \frac{1}{2} \cdot \Delta c' \cdot T^{-2} + J''}{2,303 \cdot R}. \quad (14)$$

В результате расчетов определены термодинамические параметры, характеризующие направление процесса, т.е. ΔH (энтальпия), ΔG (энергия Гиббса), $\lg Kp$ (логарифм константы равновесия) в зависимости от температуры. Результаты расчета представлены в таблицу 1.

Таблица 1
Результаты термодинамических расчетов для реакций процесса удаления солей временной жесткости

Реакция	ΔH^{288} кДж/моль	ΔG^{288} кДж/моль	$\lg Kp^{288}$	ΔH^{298} кДж/моль	ΔG^{298} кДж/моль	$\lg Kp^{298}$
1) $2\text{HCO}_3^{3-} \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-664,7	-703,6	127,59	-664,8	-705,0	123,55
2) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_3$	72,2	61,8	-11,21	72,2	61,5	-10,77
3) $2\text{HCO}_3^{3-} + \text{NH}_4^+ + 2\text{Ca}^{+2} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow 2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$	29,5	-71,2	12,90	29,5	-74,6	13,08

При комнатной температуре процесса для реакций (1), (3) значения ΔG имеют отрицательные значения, что свидетельствует о возможности протекания процесса. Осуществление процесса, протекающего по реакции (2), невозможно. Значения $\lg Kp$ в этом же температурном интервале для реакции 1 и 3 указывают на то, что равновесие химических реакций сдвинуто в сторону образования продуктов реакции (солей жесткости).

Термодинамика указывает на возможность протекания химической реакции, а кинетика – их реальное олицетворение.

Исследование кинетики процесса удаления солей жесткости с применением

щелочного раствора при интенсивном перемешивании проводилось с помощью уравнения Казеева-Ерофеева с поправкой Саковича и полученных экспериментальных данных (табл. 2):

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau^n}, \quad (15)$$

где α – степень превращения вещества; k – постоянная, определяющая константу скорости реакции, константа скорости реакции, согласно поправке Саковича $K = n \cdot k^{1/n}$; n – порядок реакции; τ – время контакта.

Таблица 2

Результаты обработки опытных данных по уравнению Казеева – Ерофеева

t °C	T °K	τ	α	$(1-\alpha)$	$\lg(1-\alpha)$	$\lg[-\lg(1-\alpha)]$	$\frac{1}{T} \cdot 10^{-3}$	$\lg \tau$
15	288	15	0,65	0,35	-0,4559	-0,341	3,472	1,18
		20	0,61	0,28	-0,5528	-0,2574		1,30
		45	0,72	0,39	-0,4089	-0,3883		1,65
		60	0,63	0,37	-0,4318	-0,3647		1,78
40	313	15	0,72	0,28	-0,5528	-0,2574	3,195	
		20	0,69	0,31	-0,5086	-0,2936		
		45	0,76	0,24	-0,6198	-0,2077		
		60	0,69	0,31	-0,5086	-0,2936		

Учитывая максимальную степень умягчения воды 72% (полученную опытным путем), определен порядок реакции, что говорит о протекании процесса в диффузионной области.

Согласно уравнению Аррениуса (16) проведен расчет энергии активации процесса удаления солей жесткости для процессов интенсивного перемешивания с добавлением щелочного раствора:

$$K = K_0 \cdot e^{-E/RT}, \quad (16)$$

где E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; $E = 29,5$ кДж/моль.

На основе полученных данных предложена методика расчета аппарата в зависимости от интенсивности перемешивания. Схема установки по очистке воды от солей жесткости с применением щелочного раствора и интенсивного перемешивания представлена на рисунке.

В камеру смешения (1) поступает раствор водопроводной воды и из дозатора (2) подается необходимое количество щелочного раствора. Полученный раствор поступает в аппарат интенсивного перемешивания (3), где происходит обработка воды в течение

45 секунд. Затем раствор поступает в камеру отстаивания обработанной воды (4), после чего для удаления образовавшегося осадка раствор проходит через волокнистый полимерный фильтр из полипропилена (5) (ТУ 9081-001-46632946-00), который является хорошим сорбентом для углеводо-

родов, взвешенных веществ, применяется для обезжелезивания, имеет плотность, в 3 раза меньшую, чем песчано-гравийные загрузки, и высокую химическую стойкость. Завершающей стадией является снижение концентрации щелочной загрузки при прохождении раствора через цеолит.

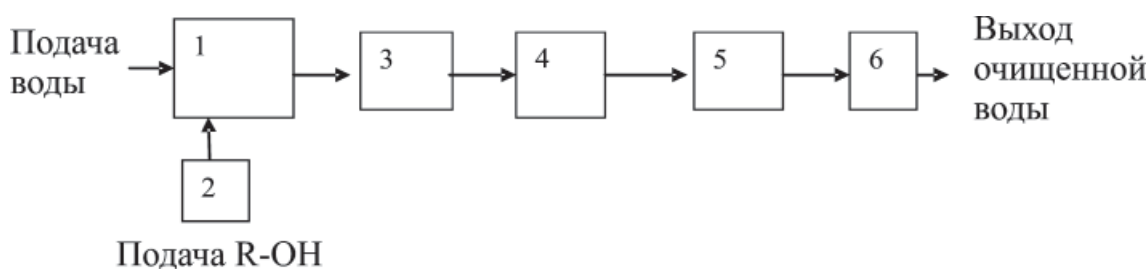


Схема очистки воды от солей жесткости

При реализации в металле опытного образца применим метод геометрического подобия. Для этого используют ряд геометрически комплексов. В случае механического перемешивания в жидкой среде применяется критерий Рейнольдса. В рассматриваемом варианте критерий Рейнольдса находится в диапазоне чисел от 57976 до 597323.

В табл. 3 представлена характеристика аппарата интенсивного перемешивания с лопастной мешалкой для аппаратов по удалению солей жесткости с использованием щелочной загрузки.

Таблица 3
Характеристика аппарата интенсивного перемешивания

Тип мешалки	Характеристика мешалки			
	D/d	H/D	b/d	S/d
Шестилопастная	2,02	0,3	0,12	0,4

Примечание: D – диаметр сосуда; d – диаметр мешалки; H – высота слоя жидкости в мешалки; b – ширина лопасти мешалки; S – шаг винта

В результате проведенных исследований снижение жесткости водопроводной

воды происходит на 56-72% с остаточным содержанием солей жесткости в пределах 1,5-2 мг-экв/л (мягкая вода) при исходной жесткости водопроводной воды 6,27-6,32 мг-экв/л.

Выводы

В результате проведенных вычислений определены независимые реакции и установлена возможность протекания процесса при заданной температуре. Вследствие проведенных вычислений установлены характеристики аппарата интенсивного перемешивания для удаления солей жесткости с применением щелочной загрузки. Установлены критерии, необходимые для снижения солей жесткости на 72% и соответствующие параметрам мягкой воды.

Список литературы:

1. Карпетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – М.: Госхимиздат, 1953. – 611 с.
2. Мухленов И.П. Расчеты химико-технологических процессов. – М.: Химия, 1982. – 248 с.

Рецензент:

Федорчук Ю.М., д.т.н., профессор кафедры ЭБЖ Института неразрушающегося контроля Томского политехнического университета.

THE ANALYSIS OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES OF HARDNESS SALTS REMOVAL BY ENTHALPY METHOD OF CALCULATION WITH APPLICATION OF EXCEL

**Kulikova M.V., Prokudin I.A., Buller A.I., Kosintsev V.I.,
Sechin A.I., Bordunov S.V.**

Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: m.kulickowa2011@yandex.ru

As a result of kinetic and thermodynamic calculations the probability of course of possible independent reactions of hardness salts removal with alkaline solution application is established. For speeding-up of process thermodynamic parameters calculations the program in editor Excel is made. In a consequence of it the design procedure of the device of hardness salts removal with of alkaline solution application at intensive mixing is offered.

Keywords: enthalpy, Gibbs free energy, equilibrium constant, hardness salts, alkaline solution, intensity of mixing