

При работе станции дистилляции на дигидратном режиме трубопровод практически не зарастает. В этом случае дистиллерную суспензию можно транспортировать по трубопроводу при температурах, имеющих место на содовых заводах.

При дигидратном режиме дистилляции перекачивание неразбавленной дистиллерной суспензии сопровождается образованием ангидритных инкрустаций, скорость роста которых тем больше, чем выше температура жидкости. Скорость кристаллизации ангидрита из неразбавленной дистиллерной суспензии резко уменьшается при понижении температуры до 90 °С и уменьшении молярной концентрации эквивалента  $\text{CaSO}_4$  в растворе до (0,32 - 0,34) н.д. При понижении температуры жидкости ниже 90 °С, скорость инкрустирования ангидритом будет меньше 0,05 мм/сутки. Таким образом, полное предотвращение образования в трубопроводе гипсовых отложений может быть достигнуто при дигидратном режиме дистилляции и незначительном разбавлении дистиллерной суспензии водой.

При полугидратном режиме дистилляции скорость образования ангидритных инкрустаций в трубопроводе при перекачке дистиллерной суспензии примерно в 3 раза меньше, чем в случае дигидратного режима. Образование полугидратных инкрустаций исключается. Инкрустации из дигидрата кальция сульфата могут иметь место на тех участках трубопровода, где температура жидкости падает ниже 74 °С.

Для подавления инкрустирования трубопровода ангидритом следует охлаждать дистиллерную жидкость в испарителях второй ступени до 90 °С. Такой способ экономически более выгоден, чем применяющееся на практике охлаждение дистиллерной жидкости холодной водой, объемная доля которой обычно составляет до 15 % от объема суспензии.

### Литература

1. Овечкин Е.К. Образование инкрустаций в дистилляционной колонне содового производства. / Е.К. Овечкин, Н.Н. Дрозин, М.И. Куцына и др. // Журнал прикладной химии, 1961. – Т. XXXIV. – С.1987 – 1995.
2. Исследование возможности получения ангидритного режима на дистилляции содового производства / Е.Н. Михайлова // Сборник научных трудов НИОХИМ. – Харьков, 2005. – Т. 74. – С. 18 – 21.

УДК 541.8:532.77.2:531.756

*Л.З. Васерман; Н.М. Воробьева (ГУ «НИОХИМ»)*

### СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ПЛОТНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НАТРИЯ И КАЛИЯ ХЛОРИДА, НАТРИЯ И МАГНИЯ СУЛЬФАТА

*Розрахунок щільності водних розчинів натрію і калію хлориду, а також натрію і магнію сульфату в широкому діапазоні концентрацій і температур з використанням чотирьох відомих методів показав, що жоден з них не має явних переваг перед іншими відносно адекватності експериментальним даним і, тим більше, не є універсальним. Перед використанням того або іншого методу, щоб уникнути грубих помилок, доцільно здійснити перевірку його ефективності порівняно із вже наявними або спеціально отриманими експериментальними даними для досліджуваної системи, діапазону концентрацій і температур.*

*Расчет плотности водных растворов натрия и калия хлорида, а также натрия и магния сульфата в широком диапазоне концентраций и температур с использованием четырех известных методов показал, что ни один из них не имеет явных преимуществ перед другими в отношении адекватности экспериментальным данным и, тем более, не является универсальным. Перед использованием того или иного метода, во избежание грубых ошибок, целесообразно осуществить проверку его эффективности в сравнении с уже имеющимися или специально полученными экспериментальными данными для исследуемой системы, диапазона концентраций и температур.*

*Calculation of density of sodium and potassium chloride and sodium and magnesium sulfate water solutions within wide concentrations and temperatures range using four methods showed that neither of them has obvious advantages over others regarding correspondence to experimental data, and can not be considered universal. Prior to the use of any of these methods its efficacy should be compared to available or specially obtained experimental data for the studied system, concentrations or temperatures range in order to avoid harsh mistakes.*

Ключевые слова: смешанные водные растворы, растворы натрия и калия хлорида, растворы натрия и магния сульфата, плотность растворов, расчетный метод.

Keywords: mixed water solutions, sodium and potassium chloride solutions, sodium and magnesium sulfate solutions, solutions density, calculation method.

Значения плотности многокомпонентных водных растворов часто используются в практике технологических расчетов. Вследствие ограниченности экспериментальных данных для оценки плотности применяют различные численные методы, дающие отличающиеся результаты, в связи с чем возникла необходимость сопоставления их эффективности в сравнении с экспериментальными справочными данными. С этой целью были выбраны растворы галургических систем  $\text{NaCl-KCl-H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , для которых имеются значительные массивы экспериментальных значений плотности в большом диапазоне значений концентраций и температур.

В качестве расчетных методов плотности приняты следующие:

- метод коэффициентов Эзрохи [1]
- модифицированный метод Эзрохи [2]
- унифицированный метод [3]
- метод аддитивности [4]

Ниже данные методы изложены более подробно.

#### **Метод коэффициентов Эзрохи**

Данный метод разработан специально для так называемых галургических растворов, к числу которых относятся и выбранные нами для данного исследования.

Оценка значений плотности по методу коэффициентов Эзрохи выполняется по расчетной формуле:

$$\lg \rho = \lg \rho_0 \sum A_i P_i, \quad (1)$$

где  $\rho$  и  $\rho_0$  – значение плотности соответственно водно-солевого раствора и воды при данной температуре,  $\text{кг/м}^3$ ;  $A_i$  – значение индивидуального коэффициента для  $i$ -ой растворенной соли при расчетной температуре;  $P_i$  – массовая доля  $i$ -ой соли в растворе, %. Численные значения  $A_i$  при различных температурах приведены в [1].

### Модифицированный метод Эзрохи

Данный метод разработан в развитие собственно метода коэффициентов Эзрохи с целью его распространения на широкий круг водных растворов электролитов.

Оценка значений плотности смешанных водно-солевых растворов по модифицированному методу Эзрохи выполняется по следующей расчетной формуле:

$$\lg \rho = \lg \rho_0 + \sum A_i c_i \quad (2)$$

где  $\rho$  – искомое значение плотности многокомпонентного раствора, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_0$  – плотность воды кг/м<sup>3</sup>. Плотность воды вычисляется по формуле, приведенной в [2];  $A_i$  – значения индивидуальных коэффициентов для  $i$ -ого растворенного компонента при расчетной температуре;  $c_i$  – массовая доля  $i$ -ого компонента в растворе, %.

В свою очередь значения  $A_i$  находят по формуле:

$$A_i = a_{0i} + a_{1i}t + a_{2i}t^2 \quad (3)$$

Где  $t$  – принятое для расчетов значение температуры раствора, °С. Значения коэффициентов  $a_i$  приведены в [2].

### Унифицированный метод

Данный метод разработан с целью повышения точности расчетов сравнительно с модифицированным методом Эзрохи.

Оценка значений плотности многокомпонентных растворов по унифицированному методу выполняется по расчетной формуле:

$$\rho = \rho_0 + \sum_{i=1}^h c_i (A_{i1} + A_{i2}t + A_{i3}c_i) \quad (4)$$

где  $\rho$  – искомая оценка значения плотности многокомпонентного раствора, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_0$  – плотность воды, кг/м<sup>3</sup>. Плотность воды вычисляется по формуле, приведенной в [3];  $h$  – число растворенных компонентов;  $c_i$  – массовая доля  $i$ -го компонента в растворе, %;  $A_{ij}$  – значения индивидуальных коэффициентов для  $i$ -го растворенного компонента;  $t$  – принятая для расчета плотности значение температуры раствора, °С.

Коэффициенты  $A_i$  табулированы в [3].

Каждый их всех трех выше рассмотренных метода является моновариантным и не допускает многовариантной трактовки.

### Метод аддитивности

Данный метод основан на неучете сжатия смешанного раствора сравнительно с суммой объемов составляющих его растворов отдельных компонентов. В отличие от трех предыдущих методов он принципиально многовариантен, так как один и тот же состав смешанного раствора может быть получен из индивидуальных растворов с различным содержанием растворенных компонентов, но взятых в определенном объемном отношении.

В данной работе для оценки значений плотности выбранных для исследования растворов принят вариант метода аддитивности, описываемый следующей расчетной формулой и показавший свою весьма удовлетворительную эффективность для расчета значений плотности растворов системы Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> – NaHCO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O [4]:

$$\rho_i = (C_{1i}/C_{1max}) \cdot \rho_{1max} + (C_{2i}/C_{2max}) \cdot \rho_{2max} + (1 - C_{1i}/C_{1max} - C_{2i}/C_{2max}) \cdot \rho_0 \quad (5)$$

где  $\rho_i$  – оценка плотности трехкомпонентного водного раствора, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_0$  – справочное значение плотности воды при расчетной температуре, кг/м<sup>3</sup>;  $C_{1i}$  и  $C_{2i}$  – массовая доля соответствующих компонентов в смешанном водном растворе, %;  $C_{1max}$  и  $C_{2max}$  – наибольшие значения массовой доли компонентов в индивидуальных растворах, %, для которых в справочном издании [2] имеются данные по плотности соответственно  $\rho_{1max}$  и  $\rho_{2max}$  при расчетной температуре.

Сравнительный анализ расчетных методов определения плотности выполнен для всех 177 наборов экспериментальных значений плотности смешанных водных растворов хлоридов натрия и калия в диапазоне температур от 10 °С до 100 °С и для 149 наборов экспериментальных значений смешанных водных растворов сульфатов натрия и магния в диапазоне температур от 15 °С до 97 °С, приведенных в [5].

Результаты выполненных расчетов для системы NaCl-KCl-H<sub>2</sub>O приведены на диаграммах рассеяния в координатах  $\Delta\rho - \rho$  (рисунки 1 - 4), где  $\Delta\rho$  – отклонение расчетного значения плотности от экспериментального. Кроме того, для сравнения в таблице 1 для каждого метода расчета приведены средние арифметические значения отклонений расчетных и экспериментальных оценок значений плотности ( $\Delta\rho_{cp.}$ ) и соответствующие среднеквадратичные отклонения ( $\sigma_{cp.}$ ).

Из результатов расчета следует, что из четырех рассмотренных методов наилучшее приближение ко всей совокупности экспериментальных данных обеспечивают метод коэффициентов Эзрохи и модифицированный метод Эзрохи.

С целью повышения точности расчетов весь диапазон расчетных значений плотности был разделен на два интервала – от 1060 кг/м<sup>3</sup> до 1164 кг/м<sup>3</sup> и от 1165 кг/м<sup>3</sup> до 1250 кг/м<sup>3</sup>, для которых были найдены новые оценки среднеарифметических и среднеквадратичных значений для каждого метода (таблица 1).

В первом интервале наилучшее приближение к экспериментальным значениям показал унифицированный метод (среднее арифметическое отклонение – 1 кг/м<sup>3</sup>, среднеквадратическое отклонение – 2 кг/м<sup>3</sup>), который оказался наиболее адекватным всей совокупности экспериментальных данных в рассматриваемом интервале.

В интервале расчетных значений плотности от 1165 кг/м<sup>3</sup> до 1250 кг/м<sup>3</sup> наименьшие значения среднего арифметического отклонения и среднего квадратичного отклонения получены по модифицированному методу Эзрохи - соответственно 0 кг/м<sup>3</sup> и 7 кг/м<sup>3</sup>.

Из приведенных результатов может быть сделан вывод, что из всех рассмотренных методов для повышения точности расчетов плотности смешанных водных растворов хлорида натрия и калия наиболее целесообразно применять различные методы: в интервале расчетных оценок от 1060 кг/м<sup>3</sup> до 1164 кг/м<sup>3</sup> – унифицированный метод, а в интервале от 1165 кг/м<sup>3</sup> до 1250 кг/м<sup>3</sup> – модифицированный метод Эзрохи.

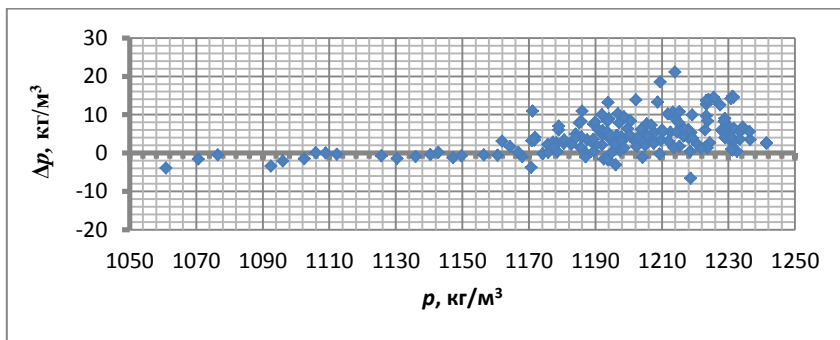


Рис. 1 Диаграмма рассеяния отклонений расчетных значений плотности по методу коэффициентов Эзрохи от экспериментальных значений для смешанных водных растворов натрия и калия хлорида

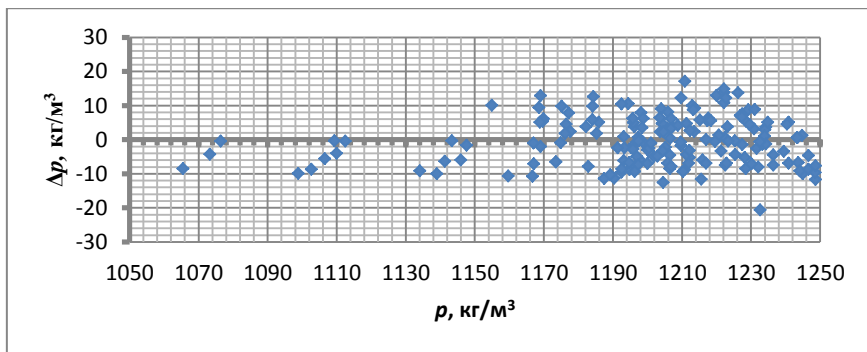


Рис. 2 Диаграмма рассеяния отклонений расчетных значений плотности по модифицированному методу Эзрохи от экспериментальных значений для смешанных водных растворов натрия и калия хлорида

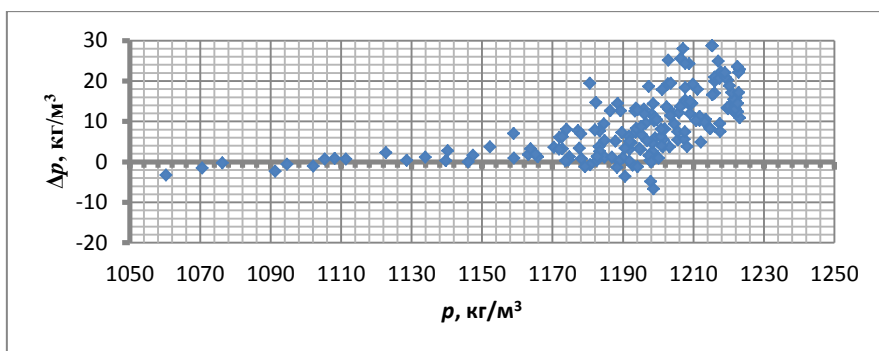


Рис. 3 Диаграмма рассеяния отклонений расчетных значений плотности по унифицированному методу от экспериментальных значений для смешанных водных растворов натрия и калия хлорида

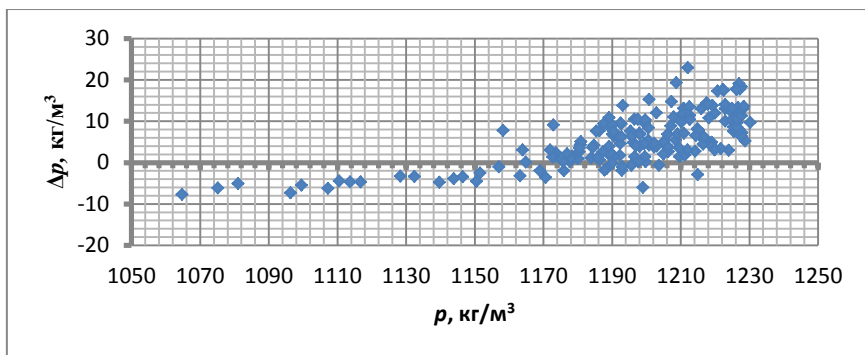


Рис. 4 Диаграмма рассеяния отклонений расчетных значений плотности по методу аддитивности от экспериментальных значений для смешанных водных растворов натрия и калия хлорида

Оценки среднеарифметических и среднеквадратичных отклонений расчетных значений плотности от экспериментальных значений для смешанных водных растворов NaCl–KCl–H<sub>2</sub>O при использовании различных расчетных методов

Метод расчета	Диапазон расчетных значений плотности, кг/м <sup>3</sup>					
	1060 – 1250		1060 – 1164		1165 – 1250	
	$\Delta\rho_{\text{ср.}}$	$\sigma\rho_{\text{ср.}}$	$\Delta\rho_{\text{ср.}}$	$\sigma\rho_{\text{ср.}}$	$\Delta\rho_{\text{ср.}}$	$\sigma\rho_{\text{ср.}}$
Метод коэффициентов Эзрохи	4	6	-1	6	5	7
Модифицированный метод Эзрохи	0	7	-4	7	0	7
Унифицированный метод	9	12	1	2	10	13
Метод аддитивности	6	8	-4	5	7	9

Результаты расчетов для растворов системы Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>–MgSO<sub>4</sub>–H<sub>2</sub>O помещены на диаграммы рассеяния (рисунки 5 – 8) и в таблице 2. В целом они оказались значительно менее близки к экспериментальным данным, чем для смешанных растворов натрия хлорида и калия хлорида. Наилучшее приближение к экспериментальным данным обеспечивает модифицированный метод Эзрохи ( $\Delta\rho_{\text{ср.}} = 2$ ,  $\sigma\rho_{\text{ср.}} = 13$ ). В диапазоне расчетных значений плотности от 1105 кг/м<sup>3</sup> до 1295 кг/м<sup>3</sup> наилучшее приближение показал метод аддитивности ( $\Delta\rho_{\text{ср.}} = 1$ ,  $\sigma\rho_{\text{ср.}} = 10$ ). В диапазоне расчетных значений плотности от 1295 кг/м<sup>3</sup> до 1450 кг/м<sup>3</sup> наименьшие значения среднего арифметического отклонения и среднего квадратичного отклонения получены по модифицированному методу Эзрохи - соответственно 2 кг/м<sup>3</sup> и 13 кг/м<sup>3</sup>.

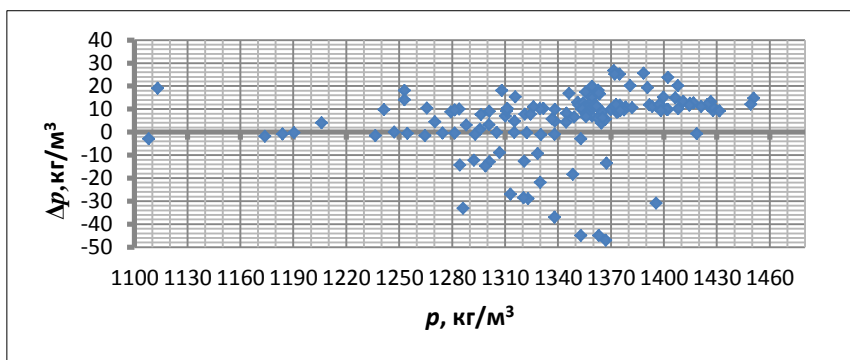


Рис. 5 Диаграмма рассеяния отклонений расчетных значений плотности по методу коэффициентов Эзрохи от экспериментальных значений для смешанных растворов натрия и магния сульфата

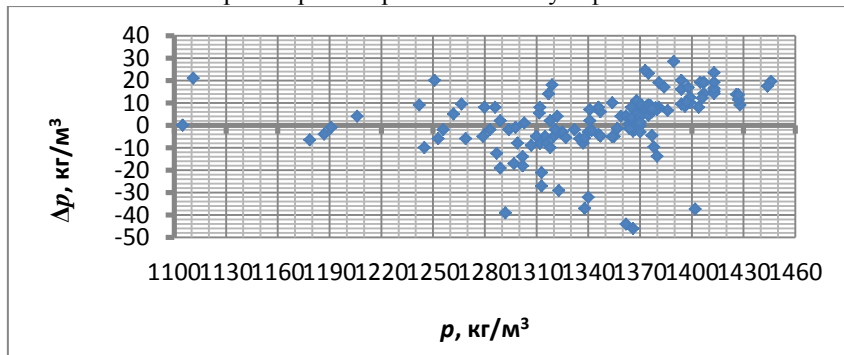


Рис. 6 Диаграмма рассеяния отклонений расчетных значений плотности по модифицированному методу Эзрохи от экспериментальных значений для смешанных растворов натрия и магния сульфата

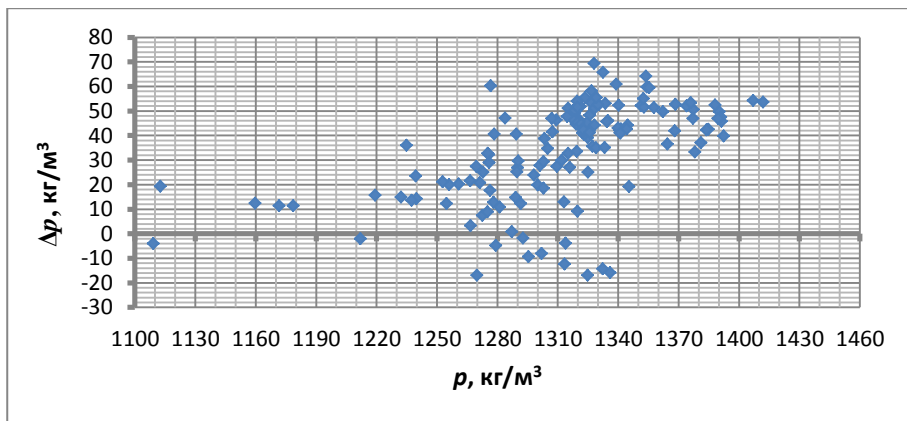


Рис. 7 Диаграмма рассеяния отклонений расчетных значений плотности по унифицированному методу от экспериментальных значений для смешанных растворов натрия и магния сульфата

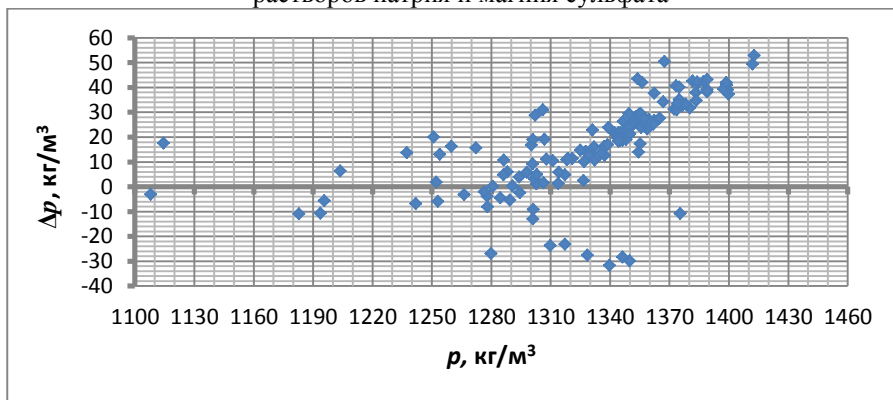


Рис. 8 Диаграмма рассеяния отклонений расчетных значений плотности по методу аддитивности от экспериментальных значений для смешанных растворов натрия и магния сульфата

Таблица 2

Оценки среднеарифметических и среднеквадратичных отклонений расчетных значений плотности от экспериментальных значений для смешанных водных растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-MgSO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при использовании различных расчетных методов

Метод расчета	Диапазон расчетных значений плотности, $\text{кг/м}^3$					
	1100 – 1450		1100 – 1295		1295 – 1450	
	$\Delta\rho_{\text{ср.}}$	$\sigma\rho_{\text{ср.}}$	$\Delta\rho_{\text{ср.}}$	$\sigma\rho_{\text{ср.}}$	$\Delta\rho_{\text{ср.}}$	$\sigma\rho_{\text{ср.}}$
Метод коэффициентов Эзрохи	5	14	2	11	6	15
Модифицированный метод Эзрохи	2	13	-1	12	2	13
Унифицированный метод	34	40	19	24	40	44
Метод аддитивности	17	24	1	10	21	27

Сравнительный анализ расчетных оценок плотности на примере смешанных водных растворов хлоридов натрия и калия и водных растворов натрия и магния сульфата показывает, что ни один из рассмотренных методов расчета нельзя считать универсальным или имеющим явные преимущества перед другими. В каждом конкретном случае наиболее адекватный метод расчета

должен быть выбран путем сравнения получаемых расчетных оценок с известными экспериментальными данными.

### Литература

1. Эзрохи Л.Л. Метод расчета плотности сложных солевых растворов / Л.Л. Эзрохи // Тр. Всесоюзного научно-исследовательского института галургии. – Л.; ГНТИ хим. литературы, 1959, – № 36. – С. 16 – 17
2. Зайцев И.Д. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ / И.Д. Зайцев, Г.Г. Асеев. – М.: Химия, 1988, – 416 с.
3. Aseev G.G. Electrolytes supramolecular interactions and non-equilibrium phenomena in concentrated solutions / G.G. Aseev by Taylor & Francis Group, LLC CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, an Informa business, 2015, – p.p. 345.
4. Васерман Л.З. Сравнительная оценка значений плотности, рассчитанных различными методами для смешанных водных растворов карбоната и гидрокарбоната натрия / Л.З. Васерман, Н.М. Воробьева, И.С. Тулупов // Сборник научных трудов ГУ «НИОХИМ». – Харьков, 2016, – Т. 78 – С.
5. Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем / Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт галургии (ВНИИГ). – Л., «Химия», 1973. – Т. 1. – 568 с.

УДК 541.123.7:123.22

*В.А. Панасенко, докт. техн. наук; (ГУ "НИОХИМ");  
А.В. Кобзев, канд. техн. наук (НТУ "ХПИ")*

### ПОВЕРХНОСТЬ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ // $\text{HCO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ – $\text{H}_2\text{O}$

*Запропонована система координат і встановлено межкі координат, для яких вони мають фізичний зміст, придатні для побудови поверхні кристалізації солей в четверній взаємній системі  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$  та різноманітних четверних взаємних водно-солевих систем евтонічного типу, що не ускладнені процесами утворення твердих розчинів, подвійних сполук, кристалогідратів.*

*Предложена система координат и установлены границы координат, при которых они имеют физический смысл, пригодные для построения поверхности кристаллизации солей в четверной взаимной системе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$  и разнообразных четверных взаимных водно-солевых систем эвтонического типа, не осложненных процессами образования твердых растворов, двойных соединений, кристаллогидратов.*

*Coordinates system has been proposed and coordinates limits have been established where they have physical sense, fit for construction of salts crystallization surface in quaternary mutual system  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$  and various quaternary mutual water and salt eutonic type systems not complicated by processes of solid solutions, double compounds, crystallohydrates formation.*

Ключевые слова: сода кальцинированная, четверные системы, поверхность кристаллизации, моделирование.

Keywords: soda ash, quaternary systems, crystallization surface, modeling.