

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 Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O

Запропонована система координат і встановлено межкі координат, для яких вони мають фізичний зміст, придатні для побудови поверхні кристалізації солей в четверній взаємній системі Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O та різноманітних четверних взаємних водно-солевих систем евтонічного типу, що не ускладнені процесами утворення твердих розчинів, подвійних сполук, кристалогідратів.

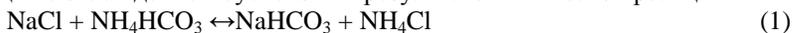
Предложена система координат и установлены границы координат, при которых они имеют физический смысл, пригодные для построения поверхности кристаллизации солей в четверной взаимной системе Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O и разнообразных четверных взаимных водно-солевых систем эвтонического типа, 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 Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O 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.

Расчеты и моделирование одновременных процессов абсорбции диоксида углерода, высаливания натрия гидрокарбоната, направленная его кристаллизация с охлаждением суспензии в результате химической реакции



взаимосвязаны с построением поверхности кристаллизации и солей в четверной взаимной системе Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O , лежащей в основе технологии производства кальцинированной соды аммиачным методом [1 – 4].

Традиционным способом математического описания поверхности кристаллизации солей является метод полиномов [5], дающий полиномиальные зависимости второго и больших порядков. Известны попытки [6, 7] математического моделирования поверхности кристаллизации солей многокомпонентных водно-солевых систем. Авторы этих работ признают, что получаемые модели на проверку не всегда следует считать удовлетворительными, так как рассчитанные по ним составы содержат экстремумы, не имеющие физико-химического обоснования. При этом выведенные расчетные формулы громоздки, неточны и малопригодны для практического использования.

Одной из важных задач для построения поверхности кристаллизации солей и математического моделирования растворимости является выбор единой системы координат и установление границ значений координат, при которых они имеют физический смысл, что и стало целью настоящих исследований.

На рисунке изображена пространственная пирамида состава четверной взаимной водно-солевой системы Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O . Вершина пирамиды состава отвечает чистой воде, а основание (квадрат) – солевому составу системы. Четыре угла основания отображают составы взаимных пар солей. Боковые грани пирамиды представляют собой равносторонние треугольники. На ребрах пирамиды, сходящихся у вершины, отложены составы двойных систем из соответствующих солей и воды.

При построении поверхности кристаллизации солей использовали следующую систему координат. В качестве начала координат выбирали любую солевую вершину, например NaCl , и откладывали в виде векторов содержание ионов, которые не входят в состав соли, вершина которой выбрана в качестве начала координат, и эквивалентный процент воды. Причем $[\text{NH}_4^+]$ откладывали в сторону вершины NH_4Cl , а $[\text{HCO}_3^-]$ – в сторону вершины NaHCO_3 (именно в этих направлениях происходит увеличение содержания данных ионов). Векторы складывали с помощью правила параллелепипеда, конец суммарного вектора будет иметь координаты искомой точки состава (F).

Обычно состав на солевой проекции диаграммы растворимости принято откладывать в эквивалентных процентах солевых компонентов. Предложено вместо содержания солевых компонентов использовать ион-эквивалентные проценты. Такой способ, является универсальным в том смысле, что позволяет отложить любую точку внутри диаграммы вне зависимости от того, в какой из четверных простых подсистем она находится [8].

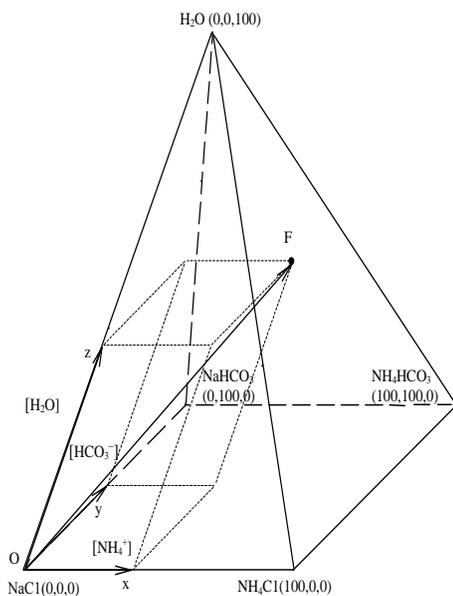


Рисунок.
Пространственная пирамида состава солей в четверной взаимной системе Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$

Ион-эквивалентные проценты определяли, зная эквивалентные проценты солевых компонентов, по следующим уравнениям:

$$\begin{cases} [\text{Na}^+] = [\text{NaHCO}_3] + [\text{NaCl}] \\ [\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_4\text{HCO}_3] + [\text{NH}_4\text{Cl}] \\ [\text{HCO}_3^-] = [\text{NaHCO}_3] + [\text{NH}_4\text{HCO}_3] \\ [\text{Cl}^-] = [\text{NaCl}] + [\text{NH}_4\text{Cl}] \end{cases}, \quad (2)$$

где $[\text{Na}^+]$, $[\text{NH}_4^+]$, $[\text{HCO}_3^-]$ и $[\text{Cl}^-]$ – ион-эквивалентные проценты Na^+ , NH_4^+ , HCO_3^- и Cl^- соответственно; $[\text{NaHCO}_3]$, $[\text{NaCl}]$, $[\text{NH}_4\text{Cl}]$ и $[\text{NH}_4\text{HCO}_3]$ – эквивалентные проценты соответствующих солей.

При моделировании использовали объемную диаграмму растворимости системы, в которой состав откладывается в эквивалентных процентах. Эквивалентные проценты ионов и солевых компонентов в этом случае также связаны уравнением (1). В свою очередь эквивалентные проценты всех компонентов связаны между собой соотношением

$$[\text{NaCl}] + [\text{NH}_4\text{Cl}] + [\text{NaHCO}_3] + [\text{NH}_4\text{HCO}_3] + [\text{H}_2\text{O}] = 100, \quad (3)$$

а ион-эквивалентные проценты катионов и анионов

$$[\text{Na}^+] + [\text{NH}_4^+] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{Cl}^-] = 100 - [\text{H}_2\text{O}]. \quad (4)$$

В четверной взаимной системе Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , $\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ имеется стабильная пара солей NaHCO_3 и NH_4Cl и по этой паре ее триангулировали на две подсистемы $\text{NaCl} - \text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ или $\text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$. Причем условием попадания в первую из них будет $[\text{Na}^+] - [\text{HCO}_3^-] \geq 0$ [4, 9].

Если $[\text{Na}^+]$ больше $[\text{HCO}_3^-]$, то солевые компоненты рассчитывали по следующим уравнениям

$$\begin{cases} [\text{NaCl}] = [\text{Na}^+] - [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{NaHCO}_3] = [\text{HCO}_3^-] \\ [\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{NH}_4^+] \\ [\text{NH}_4\text{HCO}_3] = 0 \end{cases} \quad (5)$$

и получали:

$$\begin{cases} [\text{NaCl}] = 0 \\ [\text{NaHCO}_3] = [\text{Na}^+] \\ [\text{NH}_4\text{Cl}] = [\text{Cl}^-] \\ [\text{NH}_4\text{HCO}_3] = [\text{HCO}_3^-] - [\text{Na}^+]. \end{cases} \quad (6)$$

По оси $0x$ откладывали $[\text{NH}_4^+]$, по оси $0y$ – $[\text{HCO}_3^-]$, по оси $0z$ – эквивалентный процент воды. В результате получается пирамида, вершины которой имеют следующие координаты: NaCl (0, 0, 0); NH_4Cl (100, 0, 0); NaHCO_3 (0, 100, 0); NH_4HCO_3 (100, 100, 0); H_2O (0, 0, 100). Состав исходной смеси NaCl и NH_4HCO_3 для взаимной нестабильной пары солей, между которыми протекает реакция (1) соответствует фигуративной точке F с координатами (x, y, z) внутри пирамиды, где

$$x = [\text{NH}_4^+]; y = [\text{HCO}_3^-]; z = [\text{H}_2\text{O}].$$

Исходя из выражений 2 – 9, можно установить границы значений координат, при которых они имеют физический смысл.

$$\begin{cases} 0 \leq x \leq 100 \\ 0 \leq y \leq 100 \\ 0 \leq z \leq 100 \\ 0 \leq x + y + z + 2z \leq 200 \end{cases} \quad (7)$$

Точка F попадает в систему $\text{NaCl} - \text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$, если выполняется условие $100 - z - x - y \geq 0$. Содержание компонентов рассчитывали по следующим уравнениям:

$$\begin{cases} [\text{NaCl}] = 100 - x - y - z \\ [\text{NaHCO}_3] = y \\ [\text{NH}_4\text{Cl}] = x \\ [\text{NH}_4\text{HCO}_3] = 0 \\ [\text{H}_2\text{O}] = z. \end{cases} \quad (8)$$

В случае если условие $100 - z - x - y \geq 0$ ложно, вычисления эквивалентных процентов компонентов проводили по приведенным ниже уравнениям:

$$\begin{cases} [\text{NaCl}] = 0 \\ [\text{NaHCO}_3] = 100 - x - z \\ [\text{NH}_4\text{Cl}] = 100 - y - z \\ [\text{NH}_4\text{HCO}_3] = x + y + z - 100 \\ [\text{H}_2\text{O}] = z. \end{cases} \quad (9)$$

Исходными данными для построения поверхности кристаллизации солей в четверной взаимной водно-солевой системе $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+/\text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ являются: растворимость солевых компонентов NaCl , NaHCO_3 , NH_4HCO_3 и NH_4Cl ; состав двойных эвтонических растворов в тройных оконтуривающих системах $\text{NaCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ и $\text{NaHCO}_3 - \text{NaCl} -$

H_2O ; состав тройных эвтонических растворов насыщенных относительно $NaCl$, NH_4Cl , $NaHCO_3$ и $NaHCO_3$, NH_4HCO_3 , NH_4Cl ; состав насыщенных растворов на линиях моновариантных равновесий в системах $NaCl - NH_4Cl - H_2O$, $NH_4Cl - NH_4HCO_3 - H_2O$, $NH_4HCO_3 - NaHCO_3 - H_2O$ и $NaCl - NaHCO_3 - H_2O$; состав насыщенных растворов на поверхности кристаллизации компонентов $NaCl$, NH_4Cl , $NaHCO_3$ или NH_4HCO_3 , взятые при исследовании разрезов систем.

Предложенные подходы пригодны для разнообразных четверных взаимных водно-солевых систем эвтонического типа, не осложненных процессами образования твердых растворов, двойных соединений, кристаллогидратов.

Полученные результаты дополняют знания о пространственном изображении поверхности кристаллизации солей в системе Na^+ , $NH_4^+ / HCO_3^-, Cl^- - H_2O$, расширяют возможности ее математического моделирования и, как следствие, позволяют с большей эффективностью использовать в технологических исследованиях и практике содового производства.

Выводы

Предложена система координат и установлены границы координат, при которых они имеют физический смысл, пригодные для построения поверхности кристаллизации солей в четверной взаимной системе Na^+ , $NH_4^+ // HCO_3^-, Cl^- - H_2O$ и разнообразных четверных взаимных водно-солевых систем эвтонического типа, не осложненных процессами образования твердых растворов, двойных соединений, кристаллогидратов.

Литература

1. Rant Z. Die Erzeugung von Soda nach dem Solvau Verfahren.– Sarajevo: Forschungsinstitut für Bergbau und Chemische Technologie Tuzla, 1968. – 543 s.
2. Ткач Г.А. Производство соды по малоотходной технологии / Г.А. Ткач, В.П. Шапоров, В.М. Титов. – Харьков: ХГПУ, 1999. – 429 с.
3. Панасенко В.А. О построении математической модели растворимости солей в четверной взаимной водно – солевой системе Na^+ , $NH_4^+ // HCO_3^-, Cl^- - H_2O$ с использованием ион – эквивалентных процентов / В.А. Панасенко // Анотації доповідей XII Міжнародної науково – практичної конференції «Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я». – Харків: НТУ «ХПІ», 2004. – 880 с.
4. Панасенко В.А. Определение соотношения между ионами и соевыми компонентами в пятерной взаимной системе Na^+ , $NH_4^+ // HCO_3^-, CO_3^{2-}, Cl^- - H_2O$ / В.А. Панасенко // Сборник научных трудов «Химия и технология производств основной химической промышленности». – Харьков: ГУ «НИОХИМ», 2013. – Т. 77. – С. 38 – 42.
5. Кафаров, В.В. Программирование и вычислительные методы в химии и химической технологии / В.В. Кафаров, В.Н. Ветехин, А.И. Бояринов. – М.: Химия, 1985. – 512 с.
6. Козуб П.А. Математическая модель политермы растворимости 2-х компонентных смесей / А.П. Козуб, В.А. Панасенко, И.П. Бондаренко, Г.И. Гринь // Сборник трудов Харьковского государственного политехнического университета. Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье. – Харьков: ХГПУ, 1998. – Вып. 6. – С. 107 – 110.
7. Панасенко В.А. О построении изотерм растворимости солей / В.А. Панасенко, Г.И. Гринь, С.А. Мазунин, Н.П. Шульгина, Ю.А. Щуров, А.Р. Вайсброд, И.В. Бондаренко // Труды международной научно – технической конференции "Информационные технологии: наука, техника, технология, образование, здоровье". – Харьков: ХГПУ, 1996. – Ч.1. – С. 145.

8. Аносов В.Я. Основные начала физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 503 с.
9. Панасенко В.А. Растворимость солей и плотность растворов в четверной взаимной системе Na^+ , NH_4^+ // HCO_3^- , Cl^- – H_2O при 30 °С в области составов с наибольшим выходом натрия и содержанием связанного аммиака / В.А. Панасенко // Сборник научных трудов НИОХИМ «Химия и технология производств основной химической промышленности». – Харьков, 2005. – Т. 74. – С. 126 – 135.

УДК 541.8:532.77.2:531.756

Л.З. Васерман; Н.М. Воробьева, И.С. Тулунов (ГУ «НИОХИМ»)

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ЗНАЧЕНИЙ ПЛОТНОСТИ, РАССЧИТАННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ ДЛЯ СМЕШАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НАТРИЯ КАРБОНАТА И ГИДРОКАРБОНАТА

Трьома різними методами виконаний розрахунок значень щільності змішаних водних розчинів натрію карбонату і гідрокарбонату, їх зіставлення з довідковими експериментальними даними. Приведені рекомендовані значення щільності згаданих розчинів в широкому діапазоні концентрацій при температурі 25 °С, 50 °С і 75 °С, розраховані методом аддитивності.

Тремя различными методами выполнен расчет значений плотности смешанных водных растворов натрия карбоната и гидрокарбоната, их сопоставление со справочными экспериментальными данными. Приведены рекомендуемые значения плотности упомянутых растворов в широком диапазоне концентраций при температуре 25 °С, 50 °С и 75 °С, рассчитанные методом аддитивности.

Density values of sodium carbonate and hydrocarbonate mixed water solutions calculated by three different methods, their comparison to reference experimental data. Recommended density values for the said solutions within wide concentrations range at temperatures 25°C, 50 °C and 75°C calculated by additivity method.

Ключевые слова: смешанные водные растворы, растворы натрия карбоната и гидрокарбоната, плотность растворов, расчетный метод.

Keywords: mixed water solutions, sodium carbonate and hydrocarbonate solutions, solutions density, calculation method.

Значения плотности смешанных водных растворов натрия карбоната и гидрокарбоната весьма важны. В частности, они используются при выполнении технологических расчетов производства натрия двууглекислого.

Ввиду ограниченности экспериментальных данных для нахождения приближенных оценок плотности многокомпонентных водных растворов электролитов обычно применяют эмпирические расчетные методы, которые, однако, дают отличающиеся результаты. В связи с этим возникла необходимость сравнения их эффективности применительно к содо-бикарбонатным растворам. Одним из них является, так называемый, модифицированный метод Эзрохи [1] с расчетной формулой:

$$\lg \rho = \lg \rho_0 + \sum A_i c_i \quad (1)$$

где ρ – искомое значение плотности многокомпонентного раствора, кг/м³;