

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ УСТРАНЕНИЯ СОЛЕЙ ВРЕМЕННОЙ ЖЕСТКОСТИ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ ЖИДКОФАЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Маланова Н. В., Косинцев В. И., Сечин А. И.

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, Россия (634050, Томск, пр. Ленина, 30), e-mail: malanova.nat@yandex.ru

В статье представлен анализ физико-химических основ устранения солей временной жесткости при применении жидкофазного катализатора (водного раствора аммиака). Рассчитаны ионные подвижности в водных растворах, пересыщенных по гидрокарбонату кальция. Определены линейно независимые реакции удаления солей временной жесткости при применении жидкого катализатора. Рассчитаны термодинамические параметры образования карбоната кальция в интервале температур от 15⁰С до 90⁰С энтропийным методом. Рассчитаны равновесные концентрации ионов. Экспериментально определена концентрация ионов кальция в водных растворах после введения катализатора. Теоретическая и экспериментальная степени извлечения ионов Ca²⁺ в твердую фазу составили, соответственно, 98,67 % и 92,11 %.

Ключевые слова: временная жесткость, жидкий катализатор, константа равновесия, равновесная концентрация, раствор аммиака, энергия Гиббса.

THE PHYSICOCHEMICAL BASES OF REMOVING SALTS TEMPORARY HARDNESS SALTS REMOVAL WITH APPLICATION OF LIQUID-PHASE CATALYST

Malanova N. V., Kosintcev V. I., Sechin A. I.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, e-mail: malanova.nat@yandex.ru

In article the analysis of physicochemical bases of temporary hardness salts removal at use of the liquid-phase catalyst (water solution of ammonia) is presented. Ionic mobility in supersaturated on a calcium hydrocarbonate water solutions are calculated. Linearly independent reactions of temporary hardness salts removal at use of the liquid-phase catalyst are defined. Thermodynamic parameters of calcium carbonate formation in the range of temperatures from 15⁰C to 90⁰C are calculated by an enthalpy method. Equilibrium concentration of ions are calculated. Concentration of calcium ions in water solutions after adding of catalyst is experimentally defined. Theoretical and experimental extraction degree of ions of Ca²⁺ in solid phase are 98,67 % and 92,11 % accordingly.

Key words: ammonia solution, equilibrium concentration, equilibrium constant, Gibbs energy, liquid catalyst temporary hardness.

При содержании в воде солей кальция и магния, обуславливающих жесткость выше норматива (7⁰Ж) [10], требуется умягчение. Оно может быть осуществлено методом ионного обмена, мембранными технологиями, с применением осмоса. Все эти методы являются трудоемкими и ресурсо-затратными, на практике чаще применяют ионный обмен и реагентное умягчение, причем главным образом – при подготовке воды для производственного использования. Поэтому для удаления солей временной жесткости из водных растворов был предложен метод с использованием жидкого катализатора.

Эффективное решение проблемы устранения солей жесткости при применении жидкого катализатора возможно лишь на базе тщательного изучения физико-химических основ данного процесса.

Метод физико-химических расчетов – это метод исследования природных и экспериментальных физико-химических процессов путем приложения аппарата расчетных методов физической химии и термодинамики. Расчеты химических равновесий являются важнейшим этапом рассмотрения любых массообменных процессов, осложненных химической реакцией. На основе физико-химических параметров простых веществ и соединений, а именно на основе зависимости теплоемкости от температуры, давления и т.д., т. е. энтальпийным методом, можно произвести расчет энергии Гиббса с последующим определением константы равновесия различных химических превращений. Знание этих величин позволяет определить направления реакций, их тепловой эффект, рассчитать состав равновесной системы, а также установить взаимосвязь изменения всех этих характеристик от внешних параметров, то есть подобрать оптимальные условия проведения процесса.

В данной работе рассмотрен процесс удаления солей временной жесткости, а именно гидрокарбоната кальция, с применением жидкого катализатора. При введении в водные растворы жидкого катализатора растворимый гидрокарбонат кальция переходит в нерастворимый углекислый кальций.

Для умягчения воды используют такие реагенты, как $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Na}(\text{OH})$, Na_2CO_3 . В данной работе предложено применение водного раствора аммиака в качестве жидкого катализатора. Как известно, реакционная способность системы зависит от ионной подвижности.

Таблица 1. Ионные электропроводимости (подвижности ионов) λ_+ и λ_- в разбавленных водных растворах при 25 °С [в $\text{см}^2/(\text{Ом}\cdot\text{г}\cdot\text{экв})$] [9].

Катион	λ_+	Анион	λ_-
H^+	349,82	OH^-	197,6
K^+	73,55	Cl^-	76,34
NH_4^+	73,7	NO_3^-	71,44
Ag^+	61,92	ClO_4^-	67,31
Na^+	50,11	HCO_3^-	44,48
$1/2\text{Ba}^{2+}$	63,64	$1/2\text{CO}_3^{2-}$	69,3
$1/2\text{Ca}^{2+}$	59,50	$1/2\text{SO}_4^{2-}$	80,0

Определим ионные подвижности в в следующих системах: « $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 - \text{H}_2\text{O}$ », « $\text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ », « $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ », « $\text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ », « $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ »; « $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ » « $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{NaOH} - \text{H}_2\text{O}$ »; « $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ »; « $\text{CaCl}_2 - \text{NaHCO}_3 - \text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$ ». Методика расчета описана в работе [1]. Данные расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значения ионных подвижностей в различных системах

Система	Ионная подвижность, см ² /(Ом/г-экв)
«Ca(HCO ₃) ₂ - H ₂ O»	1106,50
«NH ₄ OH - H ₂ O»	1611,80
«NaOH - H ₂ O»	1062,78
«Na ₂ CO ₃ - H ₂ O»	1136,70
«CaCl ₂ - NaHCO ₃ - NH ₄ OH - H ₂ O»	1496,03
«CaCl ₂ - NaHCO ₃ - NaOH - H ₂ O»	1412,58
«CaCl ₂ - NaHCO ₃ - Na ₂ CO ₃ - H ₂ O»	1700,80
«CaCl ₂ - NaHCO ₃ - Ca(OH) ₂ - H ₂ O»	1761,30
«CaCl ₂ - NaHCO ₃ - Ca(OH) ₂ - H ₂ O»	1761,30
«Ca(HCO ₃) ₂ - Ca(OH) ₂ - H ₂ O - NH ₄ OH»	1893,95

Из представленных расчетов можно сделать вывод, что введение раствора аммиака в систему, состоящую из CaCl₂, NaHCO₃, Ca(OH)₂, H₂O, увеличивает электропроводность системы на 7 %. Незначительное изменение величины ионной подвижности можно объяснить тем, что не было учтено влияние иона H₃O⁺ и аминных групп.

После расчета подвижности ионов проведем термодинамический анализ, который покажет вероятность образования CaCO₃ для каждой из этих систем в состоянии термодинамического равновесия в широком интервале температур от 15 до 90 °С.

Исходя из данных расчетов ионной подвижности водных растворов, для изучения термодинамики образования карбоната кальция использовали модельный раствор с содержанием ионов кальция 76,15 мг/дм³, гидрокарбонат-ионов 240,27 мг/дм³ при pH раствора 7,88. Для приготовления модельного раствора использовали CaCl₂, NaHCO₃ квалификации ч.д.а., дистиллированную воду с величиной удельной электропроводности не более 5 мкСм/см.

Термодинамика определяет условия, при которых данный процесс становится возможным, устойчивым в тех или иных условиях, выясняет возможность уменьшения или предотвращения получения образующихся в реакциях веществ. Речь идет об ускорении или подавлении побочных реакций [7].

Химическая термодинамика рассматривает взаимосвязи между работой и энергией применительно к химическим превращениям. Поскольку химическое превращение обычно сопровождается высвобождением или поглощением определенного количества теплоты, оно подчиняется фундаментальным принципам (началам) термодинамики. Химическая

термодинамика определяет, в первую очередь, условия (такие, как температура и давление) протекания химических реакций и равновесных состояний, которых они достигают [4–6].

С помощью программы «Расчет равновесия химических реакций в широком интервале температур энтальпийным методом» [8] определяем величины энергии Гиббса (изобарно-изотермического потенциала) и констант равновесия (изобарно-изотермического потенциала), которые указывают на вероятность протекания процесса в прямом направлении. Исходные данные для термодинамических расчетов представлены в таблице 3.

Таблица 3. Исходные данные термодинамических расчетов [11]

Соединение	ΔH_{298} , кДж/моль	ΔG_{298} , кДж/моль	S_{298} , Дж/моль·К
Ca^{2+}	-542,66	-522,7	-55,23
HCO_3^-	-691,28	-586,56	92,57
$\text{CaCO}_{3(\text{т})}$	-1206,83	-1128,35	91,71
H_2O	-285,83	-237,23	69,65
CO_2	-393,51	-394,37	213,66
NH_4^+	-132,80	-79,52	112,84
OH^-	-230,02	-157,35	-10,71
Na^+	-240,03	-261,90	58,41
CO_3^{2-}	-674,64	-527,60	-56,04

Результаты термодинамических расчетов представлены в таблице 4.

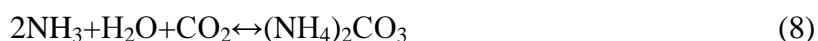
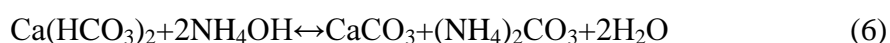
Таблица 4. Данные термодинамических расчетов

Реакция	ΔG_{298} , Дж/моль	$\lg K_{p298}$	K_{p298}
$\text{CaCl}_2 + 2\text{NaHCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{OH}$ $\text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (1)	-89831	16,01	$10^{16,01}$
$\text{CaCl}_2 + 2\text{NaHCO}_3 + 2\text{NaOH} \rightarrow$ $\text{CaCO}_3 + 2\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (2)	-89831	16,01	$10^{16,01}$
$\text{CaCl}_2 + 2\text{NaHCO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$ $2\text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ (3)	-136353	24,30	$10^{24,30}$
$\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + 2\text{NaCl}$ (4)	407245	-72,59	$10^{-72,59}$
$2\text{CaCl}_2 + 4\text{NaHCO}_3 + 2\text{NH}_4\text{OH} + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow$ $3\text{CaCO}_3 + 4\text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ (5)	-226184	40,32	$10^{40,32}$

Численные значения констант равновесия указывают на возможность протекания химических реакций. Из выше приведенных реакций наиболее вероятно протекают реакции 1–3, 5.

Учитывая данные по инверсии пирамидального азота в аммиаке [3], в качестве жидкого катализатора для удаления солей временной жесткости был выбран водный раствор аммиака.

С помощью определителя Грама [2] определены следующие независимые реакции для процесса образования углекислого кальция с применением аммиачного раствора:



Были рассчитаны термодинамические параметры для указанных химических реакций. Результаты расчетов представлены в таблице 5.

Таблица 5. Результаты термодинамических расчетов для реакций процесса кристаллизации карбоната кальция

Реакция	ΔH_{298} , кДж/моль	ΔG_{298} , кДж/моль	$\lg K_{p298}$	K_p
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + 2\text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	-69,49	-120,39	15,80	$10^{15,80}$
$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{OH} \leftrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	701,00	-80,97	8,88	$10^{8,88}$
$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	-185,00	-81,04	14,24	$10^{14,24}$
$2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \leftrightarrow \text{NH}_4\text{HCO}_3$	-98,28	-18	3,19	$10^{3,19}$

Значения констант равновесия и изобарно-изотермического потенциала данных реакций ($\Delta G < 0$, $\lg K_p > 0$) свидетельствуют о возможности протекания процесса в прямом направлении для всех четырех реакций. Сравнивая константы равновесия реакций 6–9 (таблица 2), можно предположить, что наиболее вероятно протекание реакции (6).

Константы равновесия для реакций 6–9 можно представить в следующем виде:

$$K_{c6} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+]^2}{[\text{HNC}_3^-]^2 \cdot [\text{Ca}^{2+}]} \quad K_{c7} = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}^+]^2 \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{OO}^-]}{[\text{HNC}_3^-] \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{NH}_4^+]} \quad K_{c8} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{NH}_4^+]^2}{[\text{OO}^-] \cdot [\text{H}^+] \cdot [\text{NH}_3]^2 \cdot [\text{CO}_2]}$$

$$K_{c9} = \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{NH}_4^+]}{[\text{OO}^-] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{NH}_3] \cdot [\text{CO}_2]} \quad K_p = K_c (\text{RT})^{\Delta n},$$

где Δn – изменение молей газов в результате реакции.

Таким образом, используя значения констант равновесия с учетом закона постоянства атомов, были определены равновесные концентрации ионов. Были получены экспериментальные данные изменения концентрации ионов кальция в растворе в зависимости от концентрации ионов аммония. Далее были определены значения теоретических и экспериментальных данных по изменению концентрации ионов кальция в водном растворе. Результаты представлены на рисунке.

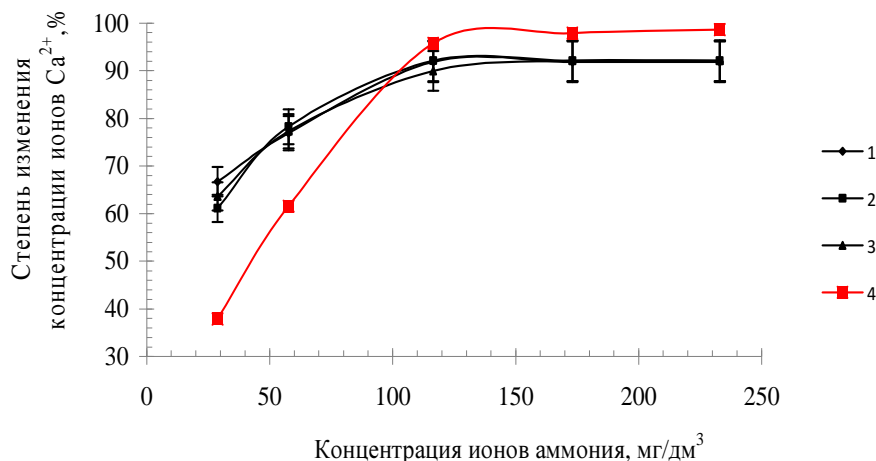


Рис. Зависимость степени изменения концентрации ионов кальция от исходной концентрации ионов аммония при различных температурах обрабатываемой воды: 1 – при температуре 40 °С, 2 – при температуре 20 °С, 3 – при температуре 30 °С, 4 – линия равновесных концентраций

Выводы

1. Установлено, что при введении в пересыщенный раствор гидрокарбоната кальция водного раствора аммиака увеличивается подвижность ионов на 7 %, за счет чего и интенсифицируется процесс образования кристаллов CaCO₃;
2. Определены термодинамические параметры процесса образования карбоната кальция в интервале температур от 15 °С до 90 °С, а именно константы равновесия, энергия Гиббса, равновесные концентрации.
3. Впервые установлены равновесные и рабочие концентрации ионов Ca²⁺, которые определяют движущую силу процесса кристаллизации карбоната кальция, что позволит рассчитать коэффициент массопередачи в дальнейшем;
4. Теоретическая и экспериментальная степени извлечения ионов Ca²⁺ в твердую фазу составили, соответственно, 98,67 % и 92,11%.

Работа выполнена в рамках ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы"
(государственный контракт №11.519.11.5025 от 12.03.2012 г.).

Список литературы

1. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия: учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 1984. – 518 с.
2. Безденежных А. А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант. – Л.: Химия, 1973. – 256 с.
3. Дмитриев И.С. Электрон глазами химика. – Л.: Химия, 1983 – 232 с.
4. Закгейм А. Ю. Введение в моделирование химико-технологических процессов. Математическое описание процессов. – М.: Химия, 1973. – 224 с.
5. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г., Либрович В. Математическая теория горения и взрыва. – М.: Наука, 1980. – 478 с.
6. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. – М.: Госхимиздат, 1953. – 612 с.
7. Косинцев В. И., Михайличенко А. И., Крашенинникова Н. С., Миронов В. М., Сутягин В. М. Основы проектирования химических производств: Учебник для вузов / Под ред. А. И. Михайличенко. – М.: ИКЦ «Академкнига» 2010. – 371 с.
8. Куликова М. В. Устранение временной жесткости воды аммиачным способом в аппаратах интенсивного перемешивания: Автореферат. дис... канд. техн. наук. – Томск, 2011. – 19 с.
9. Кузнецов В. В. Физическая и коллоидная химия. – М: Изд. «Высшая школа», 1964. – 385с.
10. Лукашевич О. Д. Совершенствование хозяйственно-питьевого водопользования для повышения уровня его экологической безопасности (на примере районов Западной Сибири). – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2006. – 350 с.
11. Равдель А. А. Пономарева А. М. Краткий справочник физико-химических величин. – М.: ТИД "Аз-book", 2009. – 239 с.

Рецензенты: Иванчина Эмилия Дмитриевна, доктор технических наук, профессор, Федеральное агентство по образованию, ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Лотов Василий Агафонович, доктор технических наук, профессор, Федеральное агентство по образованию, ГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.