

МАТЕРАЛЬНИЙ ТА ТЕПЛОВИЙ БАЛАНС ВИРОБНИЦТВА АЛЮМІНІЙ СУЛЬФАТУ – КОАГУЛЯНТУ ОЧИЩЕННЯ ПРИРОДНИХ ТА СТИЧНИХ ВОД

Супрунчук В.І., Іванюк О.В.

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»
пр. Берестейський, 37, 03056, м. Київ
olenavanyuk@ukr.net

Розроблено новий алгоритм розрахунку матеріального та теплового балансу процесу виробництва коагулянту алюмінію сульфат-гідрату який широко застосовується для очищення стічних та природних вод. Методологічним підґрунтям є використання бруто-формули частково гідролізованого коагулянту $Al_2(OH)_n(SO_4)_{3-n}$, який дозволяє виконати розрахунки з врахуванням проблем різного походження: хімічної концепції і проблем експлуатації та зберігання коагулянту очищення стічних вод. Хімічна концепція методу включає, окрім реакції нейтралізації алюмінію гідроксиду сульфатною кислотою, також ступінь гідролізу готового продукту, який регулюється зменшенням значення дози сульфатної кислоти відносно реакції нейтралізації. Доза сульфатної кислоти може задаватися в широкому інтервалі значень (1–0.666), включно до утворення дигідроксо-сульфату алюмінію (ДГСА) $Al_2(OH)_2(SO_4)_2$. Це дозволяє використовувати запропонований алгоритм для розрахунку матеріального балансу ДГСА. Проблеми злежування та зберігання коагулянту, які на виробництві вирішуються зменшенням вмісту кристалізаційної води в коагулянті (що тестується вмістом Al_2O_3 в коагулянті), в алгоритмі розрахунку вирішуються встановленням необхідного значення $\omega(Al_2O_3)$ в коагулянті, але впливає за методологією алгоритму розрахунку на кількість кристалізаційної води в продукті. Новим є те, що для розрахунку теплового балансу використано дані теплового та застосовано поняття фізичної теплоти та теплових ефектів реакцій і теплових ефектів утворення розчинів, пароутворення та інших процесів, які спостерігаються в технологічному процесі виробництва. Наведено приклад розрахунку матеріального та теплового балансу виробництва коагулянту алюмінію сульфат-гідрату. *Ключові слова:* стічні води, коагулянт, технологічний процес, матеріальний баланс, тепловий баланс, бруто-формула, теплові ефекти, приклад розрахунку.

Material and heat balance of the production of aluminum sulfat-hydrate – a coagulant for native and waster water treatment. Suprunchuk V., Ivaniuk O.

A new algorithm for calculating the material and heat balance of the aluminum sulfate-hydrate coagulant production process, which is widely used for wastewater and natural water treatment, has been developed. The methodological basis is the use of the gross formula of the partially hydrolyzed coagulant $Al_2(OH)_n(SO_4)_{3-n}$, which allows you to perform calculations taking into account problems of various origins: the chemical concept and the problems of operation and storage of the coagulant for wastewater treatment. The chemical concept of the method includes, in addition to the neutralization reaction of aluminum hydroxide with sulfuric acid, also the degree of hydrolysis of the finished product, which is regulated by decreasing the dose of sulfuric acid relative to the neutralization reaction. The dose of sulfuric acid can be set in a wide range of values (1–0.666), including the formation of dihydroxo-aluminum sulfate (DHSA) $Al_2(OH)_2(SO_4)_2$. This makes it possible to use the proposed algorithm for calculating the material balance of the DHSA. Coagulant coagulation and storage problems, which are solved in production by reducing the content of crystallization water in the coagulant (which is tested by the content of Al_2O_3 in the coagulant), which is taken into account in the calculation algorithm by setting the required value

$\omega(Al_2O_3)$ in the coagulant, but it affects the amount of water of crystallization in the product according to the methodology of the calculation algorithm. What is new is that for the calculation of the heat balance, thermal data were used and the concepts of physical heat and thermal effects of reactions and thermal effects of solution formation, vaporization and other processes observed in the technological process of production were applied. An example of calculating the material and heat balances for the production of aluminum sulfate hydrate coagulant is given. *Key words:* wastewater, coagulant, technological process, material balance, heat balance, brutto-formula, thermal effects, calculation example.

Постановка проблеми. Коагулянт алюмінію сульфат гідрат широко використовується при очищенні питної води та стічних вод від завислих домішок. Алюміній сульфат гідрат утворений катіоном слабкої основи, яка при збільшенні рН розчину послідовно утворює гідроксокомплекс. Переважне існування гідролізованих форм катіону алюмінію можна представити як: $Al(OH)^{2+}$ – (рН = 3.8–4.9); $Al(OH)_2^+$ – (рН = 5.0–5.6); $Al(OH)_3$ – (рН = 7.2–7.6); $Al(OH)_4^-$ – (рН > 7.6).

У водних розчинах ця сіль алюмінію частково гідролізує в основному за першою стадією у відповідності з реакцією:



це призводить до підкислення розчинів алюмінію сульфату, що збільшує їх корозійну активність. Зменшуючи дозу сульфатної кислоти при розчиненні алюмінію гідроксиду коагулянт містить групу $Al(OH)^{2+}$, яка при виготовленні робочого розчину

нейтралізує кислотний гідроген-йон, що утворюється при гідролізі, зменшуючи таким чином корозійну активність робочого розчину коагулянту.

Новизна. Промисловий коагулянт алюмінію сульфат-гідрат виробляється у вигляді кусків невизначеної форми або гранул. Якщо вміст Al_2O_3 в коагулянті менший за 15%, то при зберіганні такий коагулянт злежується. Для запобігання процесу злежування в готовому продукті необхідно зменшувати кількість кристалізаційної води на стадії розбавлення концентрованої сульфатної кислоти до концентрації робочого розчину [1, 2]. Таким чином аналіз процесу виробництва коагулянту свідчить, що виробництво коагулянту стандартизованої якості впливає не тільки хімічна концепція методу, а й умови експлуатації та збереження алюмінію сульфату-гідрату. Цю взаємозалежність основних стадій виробництва необхідно врахувати при розробці алгоритму розрахунку матеріального та теплового балансу процесу.

В роботі представлено новий алгоритм розрахунку матеріального та теплового балансу виробництва коагулянту алюміній сульфат-гідрату з використанням бруто-формули коагулянту; такий методологічний підхід дозволяє врахувати взаємозв'язок стадій виробництва і виконати обчислення технологічних параметрів процесу що визначає наукову новизну алгоритму розрахунку.

Аналіз джерел та останніх досліджень. Публікацій в науково-технічній та періодичній літературі на цю тему не виявлено.

Зв'язок авторського доробку з важливими науковими та практичними завданнями. Розрахунки за розробленим алгоритмом вказують актуальність запропонованого методу обчислень, який полягає в пришвидшенні процесу проєктування нових локальних регіональних виробництв коагулянту та при реконструкції діючих виробництв спрямованих на виготовлення дигідро-оксосульфату алюмінію.

Метою статті є: розробка алгоритму розрахунку матеріального та теплового балансу виробництва коагулянту алюміній сульфат-гідрату, який би цілісно поєднував вирішення проблем різного генезису, тобто проблеми хімічної концепції методу та проблеми експлуатації та зберігання коагулянту.

Методологічне та загальнонаукове значення. Для розрахунку матеріального балансу методологічним підґрунтям є системне використання поняття бруто-формули частково гідролізованого коагулянту за рахунок зменшення дози сульфатної кислоти відносно стехіометрії реакції нейтралізації алюмінію гідроксиду. Це дозволяє врахувати взаємозв'язок окремих стадій виробництва та зберігання коагулянту і виконати обчислення технологічних параметрів процесу та використання цих даних для теплового балансу, методологічною основою розрахунку якого є використання поняття фізичної теплоти речовини та теплових ефектів процесів, що мають місце в технологічному процесі (теплові

ефекти хімічної реакції, приготування розчину, пароутворення тощо).

Виклад основного матеріалу. Вихідні данні:

- вміст Al_2O_3 в коагулянті $\omega_1 \geq 15.3\%$ для запобігання злежуваності коагулянта;
- вологий $Al(OH)_3$ ($M(Al(OH)_3) = 78$ г/моль = 0.078 кг/моль) з вмістом води $\omega_2 = 12\%$;
- сульфатна кислота ($M(H_2SO_4) = 98$ г/моль = 0.098 кг/моль) концентрована $\omega_3 = 92.2\%$;
- доза сульфатної кислоти відносно реакції нейтралізації алюмінію гідроксиду $D(H_2SO_4) = 0.98$ для підвищення рН коагуляційного очищення води та зменшення корозійної активності розчину коагулянту відносно технологічного обладнання;
- температура ведення процесу нейтралізації $t \leq 120$ °C обмежена температурою кипіння сульфатної кислоти та технологічних розчинів в реакторі нейтралізації;
- обчислення виконати відносно 1000 кг коагулянту з наступним масштабуванням у відповідності з потужністю виробництва.

1. Обчислення проводимо з використанням бруто-формули алюмінію сульфату, яка формується при дозі сульфатної кислоти $D(H_2SO_4) = 0.98$;

- бруто-формула алюмінію сульфату безводного: $Al_2(OH)_{0.12}(SO_4)_{2.94}$;
- молярна маса бруто-формули алюмінію сульфату безводного: $M(Al_2(OH)_{0.12}(SO_4)_{2.94}) = 338.28$ г/моль;
- масова частка Al_2O_3 в алюміній сульфаті безводному:

$$\begin{aligned} \omega(Al_2O_3) &= \frac{M(Al_2O_3)}{M(Al_2(OH)_{0.12}(SO_4)_{2.94})} \cdot 100 = \\ &= \frac{102.0}{338.28} \cdot 100 = 30.15\% \end{aligned}$$

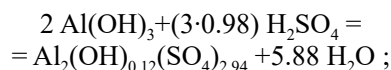
- молярна маса бруто-формули коагулянту кристалогідрату у відповідності з заданим у вихідних даних вмістом Al_2O_3 ($\omega_1 \geq 15.3\%$):

$$\begin{aligned} M(Al_2(OH)_{0.12}(SO_4)_{2.94} \cdot n(H_2O)) &= \\ &= \frac{338.28 \cdot 30.15}{15.3} = 666.6 \text{ г/моль} = 0.6666 \text{ кг/моль}; \end{aligned}$$

- кількість моль H_2O в коагулянті:

$$n(H_2O) = \frac{666.6 - 338.28}{18} = 18.24 \text{ моль}$$

- відповідно бруто-формула коагулянту набуває вигляд: $Al_2(OH)_{0.12}(SO_4)_{2.94} \cdot 18.24(H_2O)$;
- рівняння бруто-реакції утворення коагулянту алюмінію сульфату без врахування концентрації сульфатної кислоти та вологості $Al(OH)_3$ при дозі $D(H_2SO_4) = 0.98$:



– кількість моль H_2O , яку необхідно внести в реакційну суміш для отримання коагулянту з брутто-формулою $Al_2(OH)_{0,12}(SO_4)_{2,94} \cdot 18,24(H_2O)$. Ця кількість води окрім H_2O , яка утворюється за реакцією нейтралізації, вноситься також з вологим $Al(OH)_3$ та з сульфатною кислотою $\omega_3=92,2\%$ і технологічною водою;

– кількість H_2O , яка вноситься з вологим $Al(OH)_3$:

$$2 Al(OH)_3=156 \text{ г} \rightarrow \text{вологий } Al(OH)_3=177 \text{ г} \rightarrow \\ \rightarrow m(H_2O)=21,3 \text{ г} \rightarrow n(H_2O)=1,18 \text{ моль};$$

– кількість H_2O , яка вноситься з вихідною сульфатною кислотою $\omega_3=92,2\%$:

$$2,94 H_2SO_4=288,12 \text{ г} \rightarrow m(H_2SO_4, \omega_3=92,2\%) = \\ = 312,49 \text{ г} \rightarrow m(H_2O) = 24,37 \text{ г} = 1,35 \text{ моль};$$

– кількість води, яка необхідна для забезпечення брутто-формули коагулянта $Al_2(OH)_{0,12}(SO_4)_{2,94} \cdot 18,24(H_2O)$ і вноситься в реакційну суміш як технологічна вода:

$$n(H_2O) = 18,24 - 5,88 - 1,18 - 1,35 = 9,83 \text{ моль}.$$

2. Матеріальний баланс виробництва коагулянту алюмінію сульфату в розрахунку на 1000 кг коагулянта.

– маса технологічної води, яку необхідно внести в реакційну суміш в розрахунку на 1000 кг коагулянта:

$$m(H_2O) = \frac{10000 \cdot 0,189 \cdot 83}{0,6666} = 265,4 \text{ кг};$$

– маса вологого $Al(OH)_3$:

$$m(Al(OH)_3 \cdot n(H_2O)) = \frac{1000 \cdot 20,078}{0,66660,88} = 266,0 \text{ кг};$$

– маса сульфатної кислоти $\omega_3=92,2\%$:

$$m(H_2SO_4 \cdot n(H_2O)) = \frac{1000 \cdot 2,940 \cdot 0,98}{0,66660,922} = 469,0 \text{ кг}.$$

– Концентрація технологічного робочого розчину сульфатної кислоти:

$$\omega_4(H_2SO_4) = \frac{469 \cdot 0,922}{(469 \cdot 0,922) + (469 \cdot 0,078) + (266 \cdot 0,12) + 265,4} \cdot 100 = 56,5\%$$

Результати розрахунків внесемо в табл. 1.

3. Тепловий баланс процесу виробництва коагулянту алюмінію сульфату гідрату (в розрахунку на 1000 кг продукту в розчиненому вигляді)

Прихідна складова теплового балансу формується:

– фізичними теплотами вихідних компонентів, обчислених за температури навколишнього середовища вихідних компонентів, наведених в табл. 1 матеріального балансу. Температура навколишнього середовища зазвичай приймає значення $t_n=(15-20) \text{ }^\circ\text{C}$;

– тепловими ефектами розведення вихідної сульфатної кислоти $\omega_3=92,2\%$ до робочої концентрації $\omega_2=56,4\%$;

– тепловим ефектом реакції нейтралізації алюмінію гідроксиду сульфатною кислотою.

Обчислимо зазначені компоненти теплового балансу:

– фізична теплота $Al(OH)_3$:

$$Q_1 = C_p \cdot m \cdot (t_n - 0) = 1,19 \cdot 234,1 \cdot 15 = 4280,5 \text{ кДж};$$

– фізична теплота сульфатної кислоти $\omega_2=56,4\%$:

$$Q_1 = C_p \cdot m \cdot (t_n - 0) = 2,37 \cdot 766,3 \cdot 15 = 27242,0 \text{ кДж};$$

– тепловий ефект розведення вихідної сульфатної кислоти до робочої концентрації $\omega_2=56,4\%$ за температури реакційного середовища $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Визначається як різниця ентальпій робочого розчину сульфатної кислоти та вихідної сульфатної кислоти $\omega_3=92,2\%$:

$$Q_p = H_p - H_b = H_p \cdot m_p - H_b \cdot m_b,$$

де H_p, H_b – довідкові значення ентальпій робочого та вихідного розчинів сульфатної кислоти, кДж/кг;

m_p, m_b – маси робочого та вихідного розчинів сульфатної кислоти, кг.

$$Q_p = 303,0 \cdot 766,3 - 201,8 \cdot 469,0 = 137544,7 \text{ кДж}.$$

Таблиця 1

Матеріальний баланс виробництва коагулянту алюмінію сульфату гідрату (в розрахунку на 1000 кг коагулянту)

прихід				витрати		
№	компонент	маса, кг	%	компонент	маса, кг	%
1	$Al(OH)_3$ вологий, в т.ч. H_2O	266,0	26,6	$Al_2(OH)_{0,12}(SO_4)_{2,94} \cdot 18,24H_2O$	1000,0	100
		31,9				
2	H_2SO_4 , $\omega_3=92,2\%$ в т.ч. H_2O	469,0	46,9			
		36,6				
3	H_2O		26,5			
	Разом	1000,4	100	Разом	1000,0	100

– Тепловий ефект реакції нейтралізації алюміній гідроксиду сульфатною кислотою:

$$-\sum(n\Delta H)_e = \sum(2(\Delta H(\text{Al}(\text{OH})_3)) + 3(\Delta H(\text{H}_2\text{SO}_4))) = \\ = 2(-1282.6) + 3(-811.3) = -4999.2 \text{ кДж};$$

$$\sum(n\Delta H)_k = \sum(1 \cdot \Delta H(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) + 6\Delta H(\text{H}_2\text{O})_p) = \\ = -3431.8 + 6 \cdot (-285.5) = -5144.8 \text{ кДж};$$

$$\Delta_r H = -5144.8 - (-4999.2) = -145.6 \text{ кДж.}$$

$$Q_{r1} = -\Delta_r H = 145.6 \text{ кДж.}$$

Це значення теплового ефекту відноситься згідно стехіометричного рівняння реакції нейтралізації до 156 г $\text{Al}(\text{OH})_3$, яке необхідно переобчислити на 234.1 кг (табл. матеріального балансу 1)

$$Q_{r2} = \frac{145.6 \cdot 1000 \cdot 234.1}{156} = 218485.5 \text{ кДж.}$$

Значення прихідної складової в розрахунку на 1000 кг коагулянту:

$$Q_{\text{п}} = Q_1 + Q_2 + Q_p + Q_r = 4280.5 + 27242.0 + \\ + 137544.7 + 218485.5 = 384523.7 \text{ кДж.}$$

Витратна складова теплового балансу формується з:

– фізичної теплоти для підігріву $\text{Al}(\text{OH})_3$ від температури навколишнього середовища 15°C до 120°C ;

– фізичною теплою підігріву робочого розчину сульфатної кислоти $\omega_2=56.4\%$ від 15°C до 120°C робочої температури процесу.

Проведемо обчислення зазначених теплот:

– фізична теплота підігріву $\text{Al}(\text{OH})_3$:

$$Q_3 = C_p \cdot m \cdot \Delta t = 1.19 \cdot 234.1 \cdot (120-15) = 29250.8 \text{ кДж};$$

– фізична теплота для підігріву робочого розчину сульфатної кислоти $\omega_2=56.4\%$:

$$Q_4 = C_p \cdot m \cdot \Delta t = 2.37 \cdot 766.3 \cdot (120-15) = 190693.8 \text{ кДж};$$

Значення витратної складової теплового балансу в розрахунку на 1000 кг коагулянту:

$$Q_b = 29250.8 + 190693.8 = 219944.6 \text{ кДж.}$$

Результати обчислень внесено в табл. 2.

Як видно з табл. 2, прихідна складова теплового балансу суттєво перевищує витратну складову. Надлишок теплоти використовується в технологічному процесі, до прикладу, для підігріву води, яка очищується методом коагуляції, що сприяє якості очищення. В крупнотоннажних виробництвах надлишок теплоти витрачається на підігрів повітря, при барботажному перемішуванні реакційного середовища – суспензії $\text{Al}(\text{OH})_3$ в сульфатній кислоті, тощо.

Головні висновки. Розроблено новий алгоритм розрахунку матеріального балансу виробництва коагулянту алюмінію сульфату-гідрату з використанням поняття бруто-формули коагулянту, який дозволяє обчислити, який дозволяє обчислити витратні коефіцієнти продукування стандартизованого коагулянту з врахуванням взаємозв'язку хімічної концепції методу з вимогами умов експлуатації та зберігання коагулянту. Визначено алгоритм розрахунку теплового балансу, який ґрунтується на використанні понять фізичної теплоти речовини та теплового ефекту реакції нейтралізації алюміній гідроксиду сульфатною кислотою і теплового ефекту утворення робочого розчину сульфатної кислоти при розбавленні концентрованої.

Перспективи використання результатів дослідження. Запропоновані алгоритми розрахунку матеріального та теплового балансів виробництва алюміній сульфат-гідрату – коагулянту очищення стічних та промислових стічних вод, перспективні щодо використання при проектуванні нових локальних і більш потужних виробництв коагулянту та при реконструкції діючих.

Таблиця 2

Тепловий баланс виробництва коагулянту алюмінію сульфату гідрату (в розрахунку на 1000 кг коагулянту)

№	прихід			витрати		
	компонент	значення, кДж	%	компонент	значення, кДж	%
1	Фізична теплота $\text{Al}(\text{OH})_3$	4280.5	11.0	Фізична теплота підігріву $\text{Al}(\text{OH})_3$	29250.8	13.3
2	Фізична теплота робочого розчину H_2SO_4 , $\omega_3=56.4\%$	27242.0	7.0	Фізична теплота підігріву розчину H_2SO_4 , $\omega_3=56.4\%$	190693.8	86.7
3	Тепловий ефект розведення вихідної H_2SO_4 до концентрації робочого розчину	137544.7	35.5			
4	Тепловий ефект реакції нейтралізації $\text{Al}(\text{OH})_3$	218485.5	56.4			
	Разом:	387552.7	100	Разом:	219944.6	100

Література

1. А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін та ін. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: Підручник. К.: Лібра, 2000. 552 с.
2. Загальна хімічна технологія / Яворський В.Т., Перекупко Т.В., Знак З.О., Савчук Л.В. Львів: Львівська політехніка, 2005. 552 с.