

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«ПЕРМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

**С. А. Мазунин**

**КАРБОНИЗАЦИЯ  
В АММИАЧНО-СОДОВОМ ПРОЦЕССЕ:  
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ,  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ,  
СТАТИСТИКА**

МОНОГРАФИЯ



Пермь 2019

УДК 541.123  
ББК 24.6  
М139

**Мазунин С. А.**

М139 Карбонизация в аммиачно-содовом процессе: физико-химический анализ, экспериментальные данные, статистика: монография / С. А. Мазунин; Перм. гос. нац. исслед. ун-т. – Пермь, 2019. – 108 с.

ISBN 978-5-7944-3345-6

Излагается материал для спецкурсов «Основы физико-химического анализа», «Физико-химический анализ», «Физико-химический анализ многокомпонентных систем», «Теоретические основы синтеза неорганических веществ и новых материалов», «Химическая технология важнейших производств», «Химическая технология неорганических веществ», «Планирование химического эксперимента». Приводятся многочисленные экспериментальные данные, алгоритмы оптимального проведения исследований и численные способы обработки экспериментальных данных.

Предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки бакалавров, специалистов, магистров и аспирантов химических и химико-технологических факультетов университетов, а также преподавателей, инженеров, научных работников и всех, изучающих технологию аммиачного производства соды и физико-химический анализ, использующих его в своей деятельности.

**УДК 541.123**  
**ББК 24.6**

*Печатается по решению кафедры неорганической химии,  
химической технологии и техносферной безопасности  
Пермского государственного национального исследовательского университета*

*Рецензенты:* д-р хим. наук, профессор кафедры «Охрана окружающей среды» ПНИПУ **А. А. Кетов**;  
кафедра «Химическая технология» ПНИПУ (зав. кафедрой, канд. техн. наук, доцент **А. Р. Кобелева**)

ISBN 978-5-7944-3345-6

© Мазунин С. А., 2019  
© ПГНИУ, 2019

## Содержание

|   |    |
|---|----|
| Введение  | 6  |
| 1. Литературный обзор   | 7  |
| 1.1. Получение карбоната натрия   | 7  |
| 2. Исследования фазовых равновесий в четверной взаимной системе $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ // $\text{HCO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ – $\text{H}_2\text{O}$ при 15, 20, 25 и 30°C  | 12 |
| 2.1. Задачи и объекты исследований  | 12 |
| 2.2. Метод исследования   | 12 |
| 2.3. Построение произвольных проекций водных систем с любым количеством компонентов   | 14 |
| 2.4. Использование статистического метода главных компонент для обработки экспериментальных данных и изображения многокомпонентных систем   | 16 |
| 2.5. Аналитические методики определения содержания ионов в насыщенных растворах   | 18 |
| 2.6. Растворимость в четверной взаимной системе $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ // $\text{HCO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ – $\text{H}_2\text{O}$ при 15, 20, 25 и 30°C  | 21 |
| 2.6.1. Теоретический анализ   | 22 |
| 2.6.2. Методика исследования растворимости  | 26 |
| 2.6.3. Двойные оконтуривающие системы   | 27 |
| 2.6.4. Тройные оконтуривающие системы и диагональный разрез. Система $\text{NaCl}$ – $\text{NaHCO}_3$ – $\text{H}_2\text{O}$  | 29 |
| 2.6.5. Система $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ – $\text{H}_2\text{O}$  | 29 |
| 2.6.6. Система $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ – $\text{NaHCO}_3$ – $\text{H}_2\text{O}$  | 29 |
| 2.6.7. Система $\text{NaCl}$ – $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $\text{H}_2\text{O}$  | 35 |
| 2.6.8. Система $\text{NH}_4\text{Cl}$ – $\text{NaHCO}_3$ – $\text{H}_2\text{O}$   | 35 |
| 2.7. Система $\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ // $\text{HCO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ – $\text{H}_2\text{O}$   | 41 |
| 2.8. Результаты статистической обработки данных о моновариантных и невариантных фазовых равновесиях в четверной взаимной системе $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ // $\text{HCO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ – $\text{H}_2\text{O}$ при 15, 20, 25 и 30°C | 50 |
| 2.9. Использование данных о фазовых равновесиях в четверной взаимной системе $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ // $\text{HCO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ – $\text{H}_2\text{O}$ для технологии производства соды  | 51 |
| 2.9.1. Влияние температуры на процесс карбонизации  | 51 |
| 2.9.2. Влияние концентраций ионов   | 53 |
| 3. Лабораторные исследования процесса карбонизации  | 55 |
| 3.1. Методика проведения опытов   | 55 |

|   |    |
|---|----|
| 3.2. Одноместный ввод предкарбонизованной жидкости в лабораторную колонну   | 57 |
| 3.2.1. Классический способ получения гидрокарбоната натрия  | 57 |
| 3.2.2. Получение гидрокарбоната натрия на лабораторной колонне при подаче всей предкарбонизованной жидкости во вторую секцию абсорбционной зоны                     | 57 |
| 3.2.3. Получение гидрокарбоната натрия на лабораторной колонне при подаче всей предкарбонизованной жидкости в третью секцию абсорбционной зоны                      | 58 |
| 3.2.4. Получение гидрокарбоната натрия на лабораторной колонне при подаче всей предкарбонизованной жидкости в четвертую секцию абсорбционной зоны                   | 58 |
| 3.3. Получение гидрокарбоната натрия в лабораторной колонне с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости по высоте абсорбционной зоны                     | 59 |
| 3.3.1. Первая группа ( $V_1+V_2>V_3+V_4$ ) опытов по получению гидрокарбоната натрия в лабораторной колонне при рассредоточенном вводе предкарбонизованной жидкости | 59 |
| 3.3.2. Вторая группа ( $V_1+V_2=V_3+V_4$ ) опытов по получению гидрокарбоната натрия в лабораторной колонне при рассредоточенном вводе предкарбонизованной жидкости | 60 |
| 3.3.3. Третья группа опытов ( $V_1+V_2<V_3+V_4$ ) по получению гидрокарбоната натрия в лабораторной колонне при рассредоточенном вводе предкарбонизованной жидкости | 60 |
| 3.4. Получение гидрокарбоната натрия из очищенного рассола хлорида натрия при одновременном проведении процессов аммонизации и карбонизации в лабораторной колонне  | 61 |
| 3.4.1. Получение гидрокарбоната натрия при подаче аммиака в две точки абсорбционной зоны лабораторной колонны   | 62 |
| 3.4.2. Получение гидрокарбоната натрия при подаче аммиака в три точки абсорбционной зоны лабораторной колонны   | 62 |
| 3.4.3. Получение гидрокарбоната натрия при подаче аммиака в четыре точки абсорбционной зоны лабораторной колонны  | 63 |
| 4. <i>Статистическая обработка результатов внедрения рассредоточенного ввода жидкостей в отделения абсорбции и карбонизации производства соды</i>                   | 64 |
| 4.1. Статистические методы анализа одномерных выборок   | 65 |
| 4.2. Выборочные числовые характеристики   | 65 |
| 4.3. Построение гистограмм  | 66 |
| 4.4. Проверка гипотезы о нормальности распределения   | 66 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.5. Доверительные интервалы в случае, когда случайная величина имеет нормальное распределение _____  | 67  |
| 4.6. Доверительные интервалы в случае, когда распределение случайной величины неизвестно _____  | 67  |
| 4.7. Толерантный интервал для функции распределения _____   | 68  |
| 4.8. Применение используемых статистических методов для сравнения одномерных выборок _____  | 68  |
| 5. <i>Результаты статистической обработки результатов внедрения рассредоточенного ввода жидкостей в аппараты отделения абсорбции и карбонизации</i> _____ | 69  |
| 5.1. Содержание хлорид-ионов в очищенном рассоле _____  | 69  |
| 5.2. Содержание хлорид-ионов в аммонизированном рассоле _____   | 70  |
| 5.3. Прямой титр аммонизированного рассола _____  | 72  |
| 5.4. Содержание карбонат-ионов в аммонизированном рассоле _____   | 75  |
| 5.5. Содержание хлорид-ионов в жидкости колонн _____  | 78  |
| 5.6. Прямой титр жидкости колонн _____  | 80  |
| 5.7. Общий аммиак жидкости колонн _____   | 83  |
| 5.8. Связанный аммиак жидкости колонн _____   | 86  |
| 5.9. Температура верха карбонизационных колонн _____  | 89  |
| 5.10. Температура середины карбонизационных колонн _____  | 92  |
| 5.11. Температура низа карбонизационных колонн _____  | 95  |
| 5.12. Обсуждение результатов внедрения рассредоточенной подачи жидкостей в аппараты отделения абсорбции и карбонизации _____                              | 98  |
| <i>Заключение</i> _____   | 102 |
| <i>Список использованных источников</i> _____   | 104 |

## ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные водно-солевые системы, лежащие в основе реальных технологий, часто осложнены процессами гидролиза и диссипации газообразных компонентов. При исследовании таких осложнённых систем возникают дополнительные проблемы по выбору методики проведения экспериментов, по триангуляции систем и планированию их изучения, по способу изображения полученных данных и др. Способы решения этих проблем практически не разработаны в теории физико-химического анализа.

В данной работе на примере исследования растворимости в четверной взаимной системе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при 15, 20, 25 и 30°C, в которой протекают процессы гидролиза и декарбонизации, показаны пути решения некоторых из указанных выше проблем. Кроме того, изотерма растворимости данной взаимной системы является теоретическим фундаментом классического способа получения кальцинированной соды из хлорида натрия, аммиака, воды и диоксида углерода.

Новый подход, учитывающий протекание процессов гидролиза и декарбонизации, к исследованию оконтуривающей четверной взаимной системы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$ , лежащей в основе аммиачного способа производства кальцинированной соды, позволил выявить влияние карбонат-ионов на растворимость в системе при 15, 20, 25 и 30°C, определить составы растворов, образующихся из рассола хлорида натрия промышленной концентрации (305 г/л) и вычислить коэффициенты использования ионов натрия этих растворов, определить, что эти растворы насыщены относительно гидрокарбонатов натрия и аммония, найти и внедрить новый способ ведения процесса карбонизации в производство соды, что сократило количество отходов, уменьшило расход материальных и энергетических ресурсов.

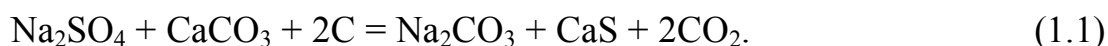
Лабораторное моделирование процесса карбонизации позволило определить оптимальный способ ввода предкарбонизованной жидкости в карбоколонну, исследовать возможность ведения процесса карбонизации с использованием аммиака и очищенного рассола хлорида натрия, предложить для промышленного использования полученных результатов исследования, проанализировать статистическими методами результаты работы промышленных карбоколонн до и после внедрения рассредоточенного ввода предкарбонизованной жидкости.

# 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

## 1.1. Получение карбоната натрия

С древности карбонат натрия добывали из естественных содовых озёр, а также из золы морских и солончаковых растений. Однако к концу восемнадцатого века эти источники уже не могли удовлетворять потребность в соде. Возникло фабричное производство искусственной соды по способу французского фармацевта Леблана, предложившего получать её прокаливанием смеси сульфата натрия, измельчённого мела или известняка и угля [1-4].

Основной процесс может быть описан следующим уравнением:



Сульфат натрия получали из хлорида натрия и серной кислоты:



Сама сода и её щёлочка служили для производства многих натрийсодержащих продуктов: гидрокарбоната натрия, гидроксида натрия, сульфита натрия и др. Отходы производства – хлороводород и сульфид кальция – перерабатывали на хлор, хлоропродукты (белильную известь, бертолетову соль) и серу.

В период активного использования (на рубеже последней четверти XIX века) леблановский содовый процесс превратился из изолированного содового производства в комбинированное с почти замкнутой технологической схемой. Комплекс леблановских производств в то время можно разбить на четыре основных звена:

- \* – содовое звено;
- \* – каустическое звено;
- \* – хлорное звено;
- \* – серное звено.

К коренным недостаткам леблановского способа производства соды следует отнести высокую энергоёмкость и низкую производительность используемой аппаратуры, что и определяло высокую дороговизну выпускаемой продукции. С началом промышленного электролизного способа получения хлора в 1890 г. производство соды по способу Леблана постепенно прекратилось [1-4].

В 1838 и 1840 гг. англичане Гаррисон Грей-Дьюар и Джон Хемминг взяли патенты на производство соды по аммиачному методу, в которых описали все основные стадии современного аммиачного способа производства соды. Однако попытка практического использования данной схемы провалилась после двух лет работы завода, построенного по их схеме.

В основе способа лежит обменная реакция хлорида натрия и гидрокарбоната аммония, но на содовых заводах гидрокарбонат аммония получают непосредственно из аммиака и диоксида углерода в водных растворах хлорида натрия:



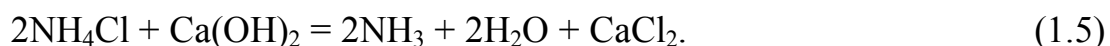
Так как диоксид углерода плохо растворяется в рассоле хлорида натрия, то практически рассол сначала насыщают аммиаком (стадия абсорбции), а затем уже полученный аммонизированный рассол насыщают диоксидом углерода (стадия карбонизации).

Выпавший в процессе карбонизации осадок гидрокарбоната натрия отфильтровывают, промывают и прокаливают (стадия кальцинации):



Выделяющийся диоксид углерода используют на стадии карбонизации.

Аммиак, содержащийся в хлориде аммония, регенерируют известковым молоком (стадия дистилляции) и возвращают на стадию абсорбции:



Известь и диоксид углерода получают из карбонатного сырья (мел, известняк) обжигом и гашением образующегося оксида кальция водой:



В 1861 г. к работам по практическому осуществлению аммиачно-содового процесса приступил бельгийский инженер Сольве. В 1863 г. он взял первый патент, построил небольшой содовый завод и в течение целого десятилетия упорно совершенствовал аппаратное оформление схемы. В 1872 г. Сольве взял второй патент, где дал описание карбонизационной колонны. Введение в схему аммиачно-содового производства аппаратов колонного типа обеспечило непрерывность производства, позволило значительно сократить потери аммиака. Все это, в конечном счёте, обеспечило высокую экономичность и жизнеспособность схемы Сольве.

Если в области организации технологического процесса с его непрерывностью, высокой степенью механизации и автоматизации аммиачный метод по праву считается одним из самых совершенных в современной химической промышленности, то с точки зрения использования исходного сырья он может быть отнесён к весьма несовершенным химическим процессам – 65 % исходных веществ переходит в отвалы, образуется огромное количество твёрдых и жидких отходов.

При производстве 1 т соды получается приблизительно 10 м<sup>3</sup> дистиллерной жидкости, содержащей около 1 т хлорида кальция и 0,5 т хлорида натрия, а также 200 кг дистиллерного шлама. Все отходы направляются в отстойники-шламонакопители («Белые моря»), увеличивающиеся размеры которых оказывают отрицательное влияние на развитие этого способа [1-4].

В настоящее время все более увеличивается производство соды из природного сырья. Это связано с открытием в 1938 году в США богатейших залежей троны. На долю этого метода приходится 26-28% мирового производства соды [2-4].



Другим способом получения кальцинированной соды является карбонизация раствора каустической соды, который не получил широкого распространения.

Комплексная переработка нефелинового сырья, позволяет наряду с содой получать поташ, глинозём, цемент и редкий металл галлий. Достоинствами этого метода является отсутствие отходов и экономичность процесса. Однако производимые этим методом сода и поташ содержат значительные количества примесей [2].

### 1.2. Процесс карбонизации аммиачного способа производства соды

Технологическая схема, параметры процесса карбонизации аммиачного способа производства соды, влияние различных физико-химических факторов на этот процесс, диаграммы растворимости, лежащие в основе процесса карбонизации и др. – все это хорошо описано в монографиях, посвящённых производству кальцинированной соды [2-4].

В данном разделе автором ставится задача выделить некоторые стороны процесса карбонизации, технические решения, идеи, которые вплотную подходят к предложенным ниже изменениям процесса карбонизации.

Приводимые в литературе данные по производству соды не всегда содержат сведения о плотности растворов и, как правило, концентрации компонентов приводятся в нормальных делениях (н. д.). Причём: 20 н. д. = 1 г-экв/л данного иона или компонента. Такой способ выражения составов растворов принят в содовой промышленности.

Количество абсорбированного диоксида углерода в содовом производстве принято характеризовать коэффициентом карбонизации системы, который определяется отношением всего поглощённого диоксида углерода, находящегося как в жидкой ( $CO_2$  общ.), так и в донной фазе ( $2NH_3$  связ.), к общему содержанию аммиака в жидкой фазе ( $NH_3$  общ.) выраженным в %:

$$R_C = \frac{[CO_2 \text{ общ.}] + 2[NH_3 \text{ связ.}]}{[NH_3 \text{ общ.}]} \cdot 100. \quad (1.8)$$

Концентрации веществ в формуле (1. 6) выражены в н.д., поэтому при пересчёте содержания хлорида аммония ( $NH_3$  связ.) на диоксид углерода, связанный в виде гидрокарбоната натрия, содержание связанного аммиака ( $NH_3$  связ.) увеличивается вдвое. При  $R_C = 200\%$  (т.е. когда на 1 н.д.  $NH_3$  приходится 2 н.д.  $CO_2$ ) все углекислые соли в системе существуют в виде гидрокарбонатов.

В условиях производства обычно достигаемая величина  $R_C$  составляет 187-193 %. Это означает, что в маточных растворах всегда присутствует смесь карбонат- и гидрокарбонат-ионов.

Процесс кристаллизации начинается чаще всего при степени карбонизации равной 90-100 %. По мнению автора [5], решающим фактором для получения качественных кристаллов гидрокарбоната натрия является не степень карбонизации в период появления кристаллических зародышей, а концентрация гидрокарбонат-ионов. Концентрация гидрокарбонат-ионов увеличивается при

повышении давления карбонизирующего газа и при возрастании температуры начала процесса зародышеобразования. Механизм образования гидрокарбонат-ионов рассмотрен в статье [8].

Влияние карбамата натрия, выделяющегося в донную фазу совместно с гидрокарбонатом натрия в начале процесса и гидролизующегося при его дальнейшем течении, на качество образующихся кристаллов гидрокарбоната натрия рассмотрено в работе [9]. Превращение карбамата натрия влечёт за собой снижение механической прочности частиц гидрокарбоната натрия, а в большинстве случаев – их дробление.

Определение карбамата натрия осуществлялось ИК-спектроскопическим методом. Установлено, что в промышленных условиях максимальное количество карбамата натрия соосаждается с гидрокарбонатом натрия при степени карбонизации 110-120 %. Для уменьшения количества карбамата натрия и получения кристаллов гидрокарбоната натрия лучшего качества авторы [9] предложили увеличить температуру суспензии или подщелачивать её гидроксидом натрия при степени карбонизации 110-150 %.

Классический способ ввода всего потока предкарбонизованной жидкости в верхнюю часть карбонизационной колонны приводит к значительному выдуванию аммиака, в результате чего в колонной жидкости содержание ионов натрия иногда превосходит содержание ионов аммония. Это приводит к прямым потерям ионов натрия. Кроме того, температура предкарбонизованной жидкости, вводимой в колонну, имеет температуру 40-42°C, а оптимальная температура проведения процесса карбонизации – 62-65°C. Таким образом часть реакционного объёма карбоколонны теряется, в этом объёме происходит разогрев предкарбонизованной жидкости.

Для улучшения температурного режима в верхней и средней части колонны, уменьшения выдувания аммиака и увеличения его содержания в жидкости нижней части карбоколонны, улучшения качества получаемых кристаллов гидрокарбоната натрия в работе [10] предлагается поступать следующим образом.

В карбонизационную колонну насосом подаётся из резервуара большее количество жидкости против того, которое соответствует газовой нагрузке. Вся избыточная жидкость отбирается из середины колонны и по трубопроводу возвращается обратно в резервуар. Температура предкарбонизованной жидкости в резервуаре поддерживается в интервале 50-55°C, а степень карбонизации её равна 70-75%.

В изобретении [11] для улучшения качества кристаллов предлагается от 10 до 20 % предкарбонизованной жидкости подавать в первую холодильную бочку карбонизационной колонны.

Материалы, изложенные в литературном обзоре, позволяют сделать следующие выводы.

При описании изотерм растворимости многокомпонентных водно-солевых систем основное внимание уделяется на способы установление границ фа-

зовых равновесий, на способы изображения систем, на описание изотерм растворимости и их прикладного значения. Вопросы же по планированию исследований, по построению единой математической модели всех фазовых областей изученных систем оказываются вне рамок исследований. Не обнаружена в доступной нам литературе и методология исследований изотерм растворимости многокомпонентных водно-солевых систем, осложнённых процессами гидролиза и диссипации газообразных компонентов, не описаны характерные особенности таких систем, не решены вопросы по способам их изучения, триангуляции и представлению экспериментальных данных.

Физико-химические основы процесса карбонизации аммиачного способа производства соды изучены недостаточно полно. Во всех исследованиях отмечается, что в маточных растворах никогда не достигается 200 %-ная степень карбонизации, всегда присутствует смесь карбонат- и гидрокарбонат-ионов. Влияние же карбонатов натрия и аммония на растворимость в четверной взаимной системе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$  никем не изучалось.

Классический способ ввода предкарбонизованной жидкости сверху карбонизационной колонны не является оптимальным и не позволяет полностью использовать возможности колонны по достижению равновесия и получению качественных кристаллов гидрокарбоната натрия.

## 2. ИССЛЕДОВАНИЯ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ЧЕТВЕРНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЕ $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ // $\text{HCO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ – $\text{H}_2\text{O}$ при 15, 20, 25 и 30°C

### 2.1. Задачи и объекты исследований

Объектами исследований являются многокомпонентные водно-солевые системы, содержащие ионы натрия, аммония, анионы хлора, гидрокарбонат-ионы и процесс карбонизации аммиачного способа производства соды.

К основным задачам данной работы относятся исследование растворимости в четырёхкомпонентной взаимной системе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при 15, 20, 25 и 30°C; разработка эффективных методик планирования исследований; лабораторное моделирование процесса карбонизации и поиск его эффективного осуществления; статистические доказательства эффективности работы производственных карбонизационных колонн с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости.

### 2.2. Метод исследования

Основным методом изучения растворимости в многокомпонентных водно-солевых системах являлся видоизменённый метод остатков. Сущность видоизменения заключалась в использовании того свойства состава исходной реакционной смеси, что она, как и остаток, лежит на одной прямой, соединяющей составы насыщенного раствора и равновесной твёрдой фазы.

Нанося на график составы насыщенного раствора и исходной реакционной смеси, соединяя их прямой линией и продолжая прямую до пересечения с координатными осями, можно определить состав равновесной твёрдой фазы, не анализируя остаток. Эту же операцию можно выполнить математическими вычислениями по разработанной программе.

Ключевым моментом данного метода является выбор состава исходной реакционной смеси на основе прогноза состава равновесной жидкой фазы и оптимального соотношения предполагаемых твёрдых фаз, поэтому данный метод можно назвать «прогностическим».

Оптимальный состав исходной реакционной смеси должен соответствовать следующим условиям:

1. Находиться в исследуемой фазовой области системы.
2. В процессе термостатирования распадаться на жидкие и твёрдые фазы в количествах, позволяющих легко производить перемешивание (15-30 % твёрдых веществ) и вычислять состав твёрдой фазы.
3. Количества твёрдых фаз должны быть приблизительно одинаковыми.

Определение таких оптимальных составов исходных реакционных смесей поддаётся математическому вычислению.

Например, оптимальный план изучения простой четверной системы будет следующим. Сначала изучаются оконтуривающие системы и определяются составы двойных эвтоник. Из трёх двойных эвтоник выбираются две с максимальным содержанием высаливающего компонента.

Для вычисления предполагаемого состава тройного эвтонического раствора можно решить следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} x/x_1 = y/y_1 = w/w_1 \\ x/x_2 = y/y_2 \\ x + y + z + w = 1 \end{cases}, \quad (2.1)$$

где:

$x_1, y_1, z_1, w_1$  – содержание солевых компонентов и воды в первом двойном эвтоническом растворе;

$x_2, y_2, z_2$  – содержание солевых компонентов во втором двойном эвтоническом растворе;

$x, y, z, w$  – содержание солевых компонентов и воды в предполагаемом составе тройного эвтонического раствора.

Кроме того, предполагаемый состав тройного эвтонического раствора можно определить и не решая систему (2. 1). В качестве предполагаемого состава тройного эвтонического раствора можно выбрать такой состав, содержание солевых компонентов в котором равно максимальному количеству соответствующего компонента в одном из двух двойных эвтонических растворов с максимальным содержанием высаливателя или минимальным содержанием воды. В математических терминах этот состав ( $x, y, z, w$ ) может быть записан следующим образом:  $x = x_1$  (если  $x_1 > x_2$ );

$$y = y_2 \text{ (} y_2 > y_1 \text{); } z = z_1 \text{ (} z_1 > z_2 \text{); } w = 100 - x - y - z.$$

Оптимальный состав исходной реакционной смеси должен находиться на прямой, проходящей через фигуративные точки предполагаемого состава тройного эвтонического раствора и оптимального соотношения твёрдых фаз (по 33.33% каждой), кроме того, соотношение жидкой и твёрдой фаз должно быть не более 4:1. Все это позволяет вычислить состав исходной смеси по уравнению прямой в многомерном пространстве:

$$\frac{x - x_1}{x_2 - x_1} = \frac{y - y_1}{y_2 - y_1} = \frac{z - z_1}{z_2 - z_1} = \dots = k. \quad (2.2)$$

Таким образом, содержание любого компонента в оптимальном составе исходной реакционной смеси ( $x_{СИРС}$ ) можно вычислить по следующей формуле:

$$x_{СИРС} = x \cdot (1 - k) + k \cdot X_{мф}, \quad (2.3)$$

где:

$x$  – содержание компонента в предполагаемом составе эвтонического раствора, массовые доли;

$x_{ТФ}$  – содержание компонента в донной фазе, массовые доли;

$k$  – коэффициент, показывающий соотношение твёрдой и жидкой фаз в исходной реакционной смеси. В наших опытах его значение принимали в интервале  $0.15 \div 0.30$ .

С целью подтверждения невариантного характера тройного эвтонического раствора проделывали повторный опыт. Состав исходной реакционной смеси рассчитывали по уравнению (2.3), где в качестве предполагаемого состава

ва использовали состав насыщенного раствора, полученный в первом опыте или сразу проводили несколько опытов с различными оптимальными составами исходных реакционных смесей, отличающимися соотношениями твёрдых и жидких фаз. Если после проведения опытов полученные таким образом составы насыщенных растворов отличаются друг от друга не более, чем в пределах ошибок определения компонентов, то это означает, что состав эвтонического раствора определён.

Далее изучали линии моновариантного равновесия. Составы предполагаемых растворов ( $x$ ) рассчитывали по уравнению прямой, соединяющей соответствующие двойные и тройную эвтоники системы:

$$x = x_1 \cdot (1-k) + k \cdot x_2, \quad (2.4)$$

где:

$x_1$  – содержание компонента в первом насыщенном растворе;

$x_2$  – содержание компонента во втором насыщенном растворе.

Коэффициент ( $k$ ) в уравнении (2.4) задавался в соответствии с количеством фигуративных точек, которые необходимо получить между двумя известными составами неинвариантных насыщенных растворов. Он вычисляется по формуле:  $k = n/(N + 1)$ , где  $N$  – необходимое количество точек, а  $n$  – целое число, изменяющееся от 1 до  $N$ .

Составы исходных реакционных смесей при исследовании линий моновариантного равновесия также должны находиться на прямой, соединяющей предполагаемый состав насыщенного раствора и оптимальный состав твёрдой фазы. Эти составы могут быть вычислены по уравнению (2.3).

Для изучения поверхности кристаллизации какого-либо солевого компонента (дивариантное равновесие) в четверной системе исследовали разрезы через вершины воды, этого компонента и точку с заданным соотношением двух других солевых компонентов. В разрезе с появлением дополнительного условия вариантность равновесий системы уменьшается на единицу и поверхность кристаллизации вырождается в линию. Построенные таким образом разрезы пересекают линии двойного насыщения, которые проецируются на разрез в виде неинвариантных точек.

Расчёт предполагаемых составов насыщенных растворов в разрезах осуществляли по той же формуле (2.4), что и для линий моновариантного равновесия в системах, образованных чистыми компонентами, а составы исходных реакционных смесей вычисляли по уравнению (2.3). При этом составами насыщенных растворов, между которыми проводится прямая линия предполагаемых составов насыщенных растворов, являются растворимость компонента и точка пересечения разреза с линией двойного насыщения в четверной системе, а оптимальным составом твёрдой фазы является чистый компонент.

### *2.3. Построение произвольных проекций водных систем с любым количеством компонентов*

Задача построения проекции многокомпонентной системы на плоскость рисунка возникает уже для четверных систем и ещё более усложняется для чет-

верных взаимных, пяти- и более компонентных систем. Предлагаемого ниже простого, универсального, пригодного для любых проекций и систем в литературе не найдено. Для построения проекции на плоскость в виде любой подходящей фигуры [12, 13] с произвольным расположением вершин предлагается алгоритм, который иллюстрирует рис. 2.1.

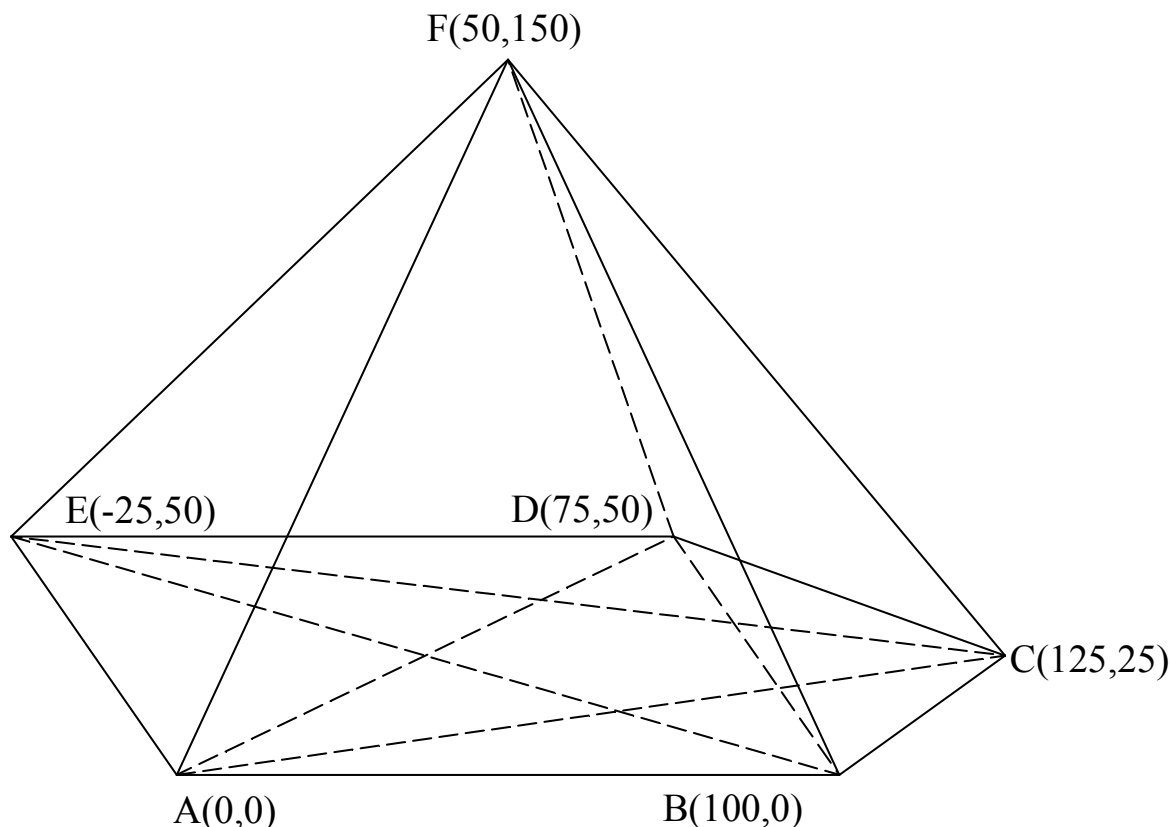


Рис. 2.1. Желаемые координаты вершин на проекции многокомпонентной системы

Закрепим координаты вершин желаемой произвольной фигуры на плоскости изображения. Обозначим:  $x_A, \dots, x_F, y_A, \dots, y_F$  – координаты вершин компонентов на рис. 2. 1;  $a, b, c, d, e, f$  – содержание (% мас.) компонентов А, В, С, D, Е и F соответственно в составе смеси.

Введём коэффициенты, произведения которых на содержание соответствующих компонентов в вершинах концентрационной фигуры (100 % мас.) дают координаты вершин на рис. 2. 1:  $m_A=100/x_A; \dots m_F=100/x_F; n_A=100/y_A; \dots n_F=100/y_F$ .

Вычислим значения коэффициентов:  $m_A= 0; m_B= 1; m_C= 1,25; m_D=0,75; m_E= -0,25; m_F= 0,5; n_A=n_B= 0; n_C= 0,25; n_D=n_E= 0,5; n_F= 1,5$ .

Запишем систему уравнений для вычисления координат любой произвольной смеси на данной проекции:

$$\begin{cases} x = 1b + 1,25c + 0,75d - 0,25e + 0,5f \\ y = 0,25c + 0,5d + 0,5e + 1,5f \end{cases} \quad (2.5)$$

Предложенные подходы для отображения экспериментальных результатов проверены на значительном количестве многокомпонентных систем [14-29] и описаны в статье [30].

#### 2.4. Использование статистического метода главных компонент для обработки экспериментальных данных и изображения многокомпонентных систем

Математический метод главных компонент показал свою эффективную применимость для обработки результатов исследований в многокомпонентных водных системах: позволил быстро определять находятся ли координаты реперных точек на гранях нонвариантных областей и истинный характер использованных концентраций; вычислять координаты и строить проекции систем, развернутых ортогонально к плоскости звезды, используя результаты вычисления собственных векторов; выполнять прогнозирование эвтоник четверных- и более-компонентных водных систем по составам эвтоник оконтуривающих систем, с высокой степенью точности, которой достаточно для эффективного планирования экспериментов.

Отклонения линий моновариантных равновесий от плоскости, построенной методом главных компонент, показывает наличие в системе эффектов всаливания, высаливания или индифферентного поведения. Сохранение свойства «плоскостности» при добавлении к координатам составов, выраженных в % мас., физических параметров этих растворов (плотности, показателя преломления и т. п.), гипотетически объясняемое преимущественно физическим характером взаимодействия компонентов в них, указывает на наличие общей закономерности теории растворимости.

Свойство плоскостности составов насыщенных растворов, находящихся в нонвариантных и моновариантных равновесиях с двумя и более твердыми фазами в многокомпонентных водных системах, выраженных в % мас., описано в [31], тщательно проверено на данных по системам с исключительно ионными растворами [32–34], ионно-молекулярными растворами [35]. Показано, что свойство плоскостности сохраняется при добавлении к этим составам данных по физическим параметрам растворов (плотность, показатель преломления, вязкости, рН) [36], [37]. Свойство плоскостности использовано для прогнозирования составов эвтонических растворов многокомпонентных водных систем [34, с. 91–105].

Под понятием «плоскостность» подразумевается расположение составов растворов вблизи одной плоскости, в данной работе такими растворами являются только составы, выраженные в % мас., находящиеся в нонвариантных и моновариантных равновесиях с двумя и более твердыми фазами в многокомпонентных водных системах.

Количественно свойство плоскостности выражается мерой неплоскостности набора соответствующих экспериментальных данных, выраженной относительной долей дисперсии, полученной статистическим методом главных компонент. Такой статистический подход к обработке экспериментальных результатов исследований многокомпонентных водных систем применён авторами впервые.



Работа [40] завершает цикл статистических исследований составов насыщенных растворов, выраженных в % мас., находящихся в невариантных и моновариантных равновесиях с двумя и более твёрдыми фазами в многокомпонентных водных системах, с растворами различного типа. В доступной литературе сведений о применении подобных статистических подходов к обработке экспериментальных данных не обнаружено. Целью работы [40] была проверка указанной закономерности для систем с растворами молекулярного характера и обобщение выявленных закономерностей.

Для обработки данных применяется «метод главных компонент»<sup>1</sup> [38], обычно применяемый для сокращения размерности анализируемых массивов данных, схематично заключающийся в следующем. Пусть дана исходная матрица  $R$  данных о составах насыщенных растворов, участвующих в невариантных и моновариантных равновесиях с двумя и более твердыми фазами, в многокомпонентной системе  $S$ , матрица  $R$  размерности  $n \times m$ , где  $n$  – число компонентов и физических параметров (столбцов) в многокомпонентной системе  $S$ ,  $m$  – число (строк) точек не- и моновариантных равновесий, подлежащих анализу.

Для матрицы  $R$  строится корреляционная матрица  $K$ , размерности  $n \times n$ , корреляции столбцов между собой вычисляются стандартным методом [39], или методом не требующим вычисления средних. Для матрицы  $K$  стандартными вычислительными методами находятся собственные значения  $\lambda_i$  ( $i=1, n$ ), а также соответствующие им собственные вектора  $v_i$  ( $i=1, n$ ) [41]<sup>2</sup>.

Собственные вектора – это новые ортогональные координаты точек исходной системы  $S$ , такие, что вдоль первого вектора  $v_1$  располагается наибольший по величине разброс (дисперсия) точек системы  $S$  (по относительной величине равный отношению первого собственного значения матрицы  $K$  к сумме всех ( $n$ ) собственных значений  $q_1 = \lambda_1 / \sum_{j=1, n} \lambda_j$ ), и так далее для всех остальных векторов. Первые два собственных вектора по определению образуют плоскость  $P$ , относительная неплоскостность координат  $R$  системы  $S$  определяется как сумма остальных относительных разбросов

$$q_{\text{непл. R}} (\%) = \sum_{i=3, n} (\lambda_i / \sum_{j=1, n} \lambda_j) \cdot 100, \quad (2.6)$$

называется коэффициентом неплоскостности системы.

В новых координатах можно построить на плоскости вид системы  $S$  такой, что плоскость первых двух собственных векторов  $P$  видна с торца (т. е. вырождена в прямую линию). Таким образом, систему  $S$  строят в новых координатах 1-й и 3-й или 2-й и 3-й главных компонент ( $g_1 - g_3$ ) пересчитываемых из исходной матрицы  $R$  по формулам, представляющим собой суммы произведений элементов строк старых координат  $r_{k, i}$  на соответствующие значения координат собственных векторов  $v_{1, i}, v_{2, i}, v_{3, i}$

<sup>1</sup> В данном случае «компонент» – это математический термин, не путать с химическими компонентами системы.

<sup>2</sup> Поскольку матрица  $K$  диагонально-симметричная, то собственные значения и собственные вектора – вещественнозначны.

Для улучшения восприятия результатов предложено вычислять координаты вершин исходных компонентов. Матрица  $R$  дополняется снизу строками с координатами исходных компонентов, получается расширенная матрица  $R^*$ , содержащая  $m+n$  строк, для матрицы  $R^*$  и её столбцов  $g_1 - g_3$  формулы таковы:

$$g_{1,k} = \sum_{i=1,n} r_{k,i}^* \cdot v_{1,i}, \quad (2.7)$$

$$g_{2,k} = \sum_{i=1,n} r_{k,i}^* \cdot v_{2,i},$$

$$g_{3,k} = \sum_{i=1,n} r_{k,i}^* \cdot v_{3,i},$$

где  $k$  – номер строки данных матрицы  $R^*$ ,  $k=1, (n+m)$ .

Таким образом, для новых координат проекции системы  $S$ , включая координаты вершин, получаются три изображения, для построения которых берутся столбцы данных  $g_1$  и  $g_2$  (вид сверху на плоскость  $P$ , координаты  $x-y$ ),  $g_1$  и  $g_3$  (вид сбоку на плоскость  $P$ , координаты  $x-z$ ) или  $g_2$  и  $g_3$  (вид сбоку на плоскость  $P$ , координаты  $y-z$ ).

Для удобства восприятия, также предложено поворачивать рисунок для получения горизонтальности одной из сторон фигуры состава. Пусть эта сторона  $A-B$ , точка  $A$  имеет координаты на плоскости рисунка  $A(a_1, a_3)$ , точка  $B(b_1, b_3)$  в осях  $g_1$  и  $g_3$ , принимаем точку  $A$  за начало отсчёта, тогда координаты на плоскости (для примера пусть это столбцы  $g_1$  и  $g_3$ ) преобразуются двумя преобразованиями:

$$1) \text{ из них вычитаются координаты точки } A, \\ g_{1,k}^* = g_{1,k} - a_1, g_{3,k}^* = g_{3,k} - a_3 \quad (2.8)$$

$$b_1^* = b_1 - a_1, b_3^* = b_3 - a_3 \text{ (новые координаты точки } B)$$

2) и поворот оси  $A-B$  до горизонтального состояния, предполагающий вычисление радиус-вектора  $r_k$  от точек до начала координат  $A$

$$r_k = (g_{1,k}^{*2} + g_{3,k}^{*2})^{0,5}, \varphi_k = \arctg(g_{1,k}^* / g_{3,k}^*), \varphi_b = \arctg(b_1^* / b_3^*) \quad (2.9)$$

где  $k$  номер строки. Новые координаты  $x, y$  для построения рисунка на плоскости вычисляются как результат поворота относительно точки  $A$  на угол  $\varphi_b$ :

$$x_k = r_k \cdot \cos(\varphi_k - \varphi_b), y_k = r_k \cdot \sin(\varphi_k - \varphi_b). \quad (2.10)$$

При необходимости координаты могут быть отображены справа налево заменой знака столбца данных  $x$  или сверху вниз – заменой знака  $y$ .

Способы изображения многокомпонентных систем описаны в [13, 42–44].

### *2.5. Аналитические методики определения содержания ионов в насыщенных растворах*

Определение ионов натрия и калия проводили пламенно-фотометрическим методом на фотометре фирмы Zeiss. В качестве регистратора использовался цифровой прибор Ф-30.

Практически определение проводили следующим образом. Три различные навески отобранной после термостатирования жидкой фазы помещали в мерные колбы на 100 мл и доводили дистиллированной водой до метки. Затем проводили определение интенсивности пламени во всех трёх колбах. После определения интенсивности пламени в анализируемых пробах измеряли интенсивность 3 ÷ 5 стандартных (калибровочных) растворов. При анализе ионов  $Na^+$

применяли калибровочные растворы NaCl с концентрациями от 0.0001 до 0.1 моль/л, приготовленные из фиксаля.

При определении концентрации ионов натрия или калия использовалась линейная зависимость интенсивности пламени от логарифма концентрации.

Мольные концентрации ионов натрия и калия (моль/кг) в навесках рассчитывали по формуле:

$$[Kat^+] = \frac{e^{\ln C_{Kat^+}} \cdot V_{mk} \cdot R}{m}, \quad (2.11)$$

где:

$\ln C_{Kat^+}$  – логарифм молярной концентрации катионов натрия или калия в колбе, определенный путем линейной интерполяции (моль/л);

$m$  – масса навески (г);

$V_{mk}$  – объем мерной колбы (мл);

$R$  – разбавление раствора.

Из трех полученных значений концентраций ионов натрия или калия выбирали медиану в качестве искомой величины.

Определение содержания хлорид-ионов проводили аргентометрическим титрованием. Эквивалентную точку определяли по функциональной зависимости потенциала серебряного электрода от количества добавленного раствора нитрата серебра. В качестве электрода сравнения использовался стеклянный электрод. Пробу подкисляли 1 мл 85%-ной фосфорной кислоты. Измерение потенциала серебряного электрода во время титрования проводили на иономере ЭВ-74.

Мольную концентрацию (моль/кг) хлорид-ионов определяли по следующей формуле:

$$[Cl^-] = \frac{V_{AgNO_3} \cdot C_{AgNO_3} \cdot K_{AgNO_3} \cdot R}{m}, \quad (2.12)$$

где:

$V_{AgNO_3}$  – объем раствора нитрата серебра, израсходованный на титрование (мл);

$C_{AgNO_3}$  – концентрация раствора  $AgNO_3$  (титровали 0.05М раствором);

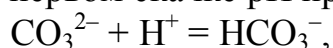
$K_{AgNO_3}$  – коэффициент поправки раствора нитрата серебра;

$R$  – разбавление (часть навески, взятая на титрование);

$m$  – масса навески, (г).

Определение содержания карбонат- и гидрокарбонат-ионов осуществляли прямым потенциометрическим ацидометрическим титрованием. Функциональная зависимость рН титруемого раствора от количества добавленного раствора кислоты имеет два скачка рН, если в растворе находятся ионы  $CO_3^{2-}$  и  $HCO_3^-$ . Титрование проводили на автотитраторе Т-108, определяя объёмы 0,1 М раствора HCl, пошедшего на титрование до первой и второй эквивалентных точек. Измерение рН раствора проводили на приборе рН-121.

Если в растворе содержатся ионы  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  или только ионы  $\text{CO}_3^{2-}$ , то при первом скачке рН происходит следующая реакция:



а при втором скачке рН:



Содержание карбонат- и гидрокарбонат-ионов (моль/кг) в навеске вычисляли по формулам:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{V_1 \cdot C \cdot K \cdot R}{m}, \quad (2.13)$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{(V_2 - 2 \cdot V_1) \cdot C \cdot K \cdot R}{m}, \quad (2.14)$$

где:

$V_1$  и  $V_2$  – объёмы раствора соляной кислоты, пошедшего на титрование до первой и второй эквивалентных точек соответственно (мл);

$C$  – молярная концентрация титранта (моль/л);

$K$  – коэффициент поправки раствора титранта;

$R$  – разбавление;

$m$  – масса навески (г).

Определение содержания ионов аммония проводилось формальдегидным методом. Для этого аликвоту задачи помещали в стакан и оттитровывали 0.1 М соляной кислотой карбонат- и гидрокарбонат-ионы. Затем добавляли 1 – 2 мл избытка кислоты, доводили до кипения для удаления из раствора диоксида углерода, охлаждали до комнатной температуры. Избыточные ионы водорода оттитровывали 0.1 М раствором гидроксида натрия.

Затем добавляли 5мл 35%-ного раствора формальдегида, в результате чего протекала реакция:



Выделившиеся ионы водорода оттитровывали 0, 1М раствором гидроксида натрия. Концентрацию ионов аммония в навеске (моль/кг) рассчитывали по формуле:

$$[\text{NH}_4^+] = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C \cdot K \cdot R}{m}, \quad (2.15)$$

где:

$V_1$  – количество щелочи, пошедшее на титрование избытка соляной кислоты (мл);

$V_2$  – количество щелочи, пошедшее на титрование избытка соляной кислоты и ионов водорода, выделившихся после добавления формалина (мл);

$m$  – масса навески (г);

$K$  – коэффициент поправки раствора титранта;

$R$  – разбавление.

В заключение необходимо отметить, что применение прогностического метода плодотворно для любого изотермического способа исследований водно-солевых систем. Так, например, использование предполагаемого состава тройного эвтонического раствора в четверной водно-солевой системе позволяет вычислять структуру фазовых областей любых разрезов, использующихся в методе сечений для исследования изотермы растворимости. Предполагаемая структура фазовых областей таких разрезов позволяет выбрать минимальное число оптимальных сечений, которые позволяют определить фазовые границы невариантных областей.

Прогностический метод показывает, что для вычисления состава тройного эвтонического раствора четверной водно-солевой системы необходимо исследовать всего два оптимальных сечения, содержащих от 14 до 20 исходных реакционных смесей-навесок, в которых после термостатирования необходимо измерить показатель преломления жидкой фазы. Поскольку метод сечений в данном исследовании не использовался, постольку в более подробном обсуждении расположения оптимальных сечений особой необходимости нет.

#### *2.6. Растворимость в четверной взаимной системе $Na^+$ , $NH_4^+$ // $HCO_3^-$ , $Cl^-$ – $H_2O$ при 15, 20, 25 и 30°C*

Фазовые равновесия в данной системе являются физико-химическим фундаментом аммиачно-содового процесса, известного в России с начала века под именем метода Сольве (Solvey).

Изучением растворимости в четверной взаимной системе занимались Шрайб (Schreib) [45], Тедеско (Tedesco) [46], Федотьев [47], Ле-Шателье и Топореску (Le Chatelier et Toporescu) [48], Нейман и Домке (Neumann u. Domke) [49].

Шрайб исследовал процесс карбонизации аммиачно-солевых растворов при 18°C и атмосферном давлении диоксида углерода. Он впервые показал, что растворимость хлорида натрия в присутствии аммиака сильно понижается, нашел, что добавление хлорида натрия к фильтровой жидкости приводит к выделению в осадок хлорида аммония и растворению хлорида натрия, что при аммонизации и карбонизации полученного раствора, а также при его охлаждении, происходит дальнейшее выделение в осадок хлорида аммония и растворение хлорида натрия.

Тедеско изучал процесс карбонизации аммонизированных растворов каменной соли при 30°C и увеличенном в 1.8 раза по отношению к атмосферному давлению диоксида углерода. Сведения о растворимости в системе, приводимые в работе, неполны и отрывочны.

Федотьев впервые осуществил основательную проработку процесса карбонизации с точки зрения правила фаз и в своём исследовании, ставшем классическим для аммиачно-содового метода, он не только изучил равновесия в четверной взаимной системе при 0 и 15°C, но и определил в общих чертах ра-

бочую программу для всех последователей. Он заметил, что в системе протекает процесс декарбонизации, использовал составы насыщенных растворов и исходных реакционных смесей для вычисления составов равновесных твёрдых фаз.

Замечания Федотьева о том, что «изучение какого-либо технического процесса сводится вообще к определению наивыгоднейших условий для получения максимального выхода продукта; затем к изучению влияния различных факторов на этот выход: концентрации растворов, температуры, давления», что «реакцию обменного разложения ... можно изучать и в прямом, и в обратном направлении и последнее ... оказывается гораздо более удобным», что «одно из существенных вспомогательных средств, при изучении реакций обменного разложения ... представляет графическое изображение экспериментальных данных», что при изучении растворимости в данной системе необходимо «пользоваться наиболее быстро выполнимыми способами (анализа), так как ... склянка, при раскупоривании не обладающая почти никаким запахом, через 15-20 минут обнаруживает резкий запах аммиака», не потеряли своей актуальности и в настоящее время.

Ле-Шателье и Топореску также исследовали метод с точки зрения правила фаз и графически представили свои результаты в четырёхугольной диаграмме. Они ещё раз исследовали диаграмму, построенную Федотьевым при 15°C, хотя менее основательно, чем последний. Опыты производились также при 35 и 50°C.

Нейман и Домке изучили растворимость в четверной взаимной системе при давлении диоксида углерода превышающем атмосферное в 1.2 раза. Кроме того, определили составы тройных эвтонических растворов при повышенном в 2.5 раза давлении диоксида углерода при температурах 20, 30 и 40°C.

Все цитируемые выше работы можно с уверенностью отнести к классическим. Экспериментальные данные, приведённые в этих работах, вошли в справочники по растворимости [50, 51]. Другие экспериментальные данные в доступных нам литературных источниках обнаружены не были. К сожалению, содержание карбонат-ионов в насыщенных растворах в статьях и справочниках не приводится.

### 2.6.1. Теоретический анализ

При получении гидрокарбоната натрия из хлорида натрия, аммиака и диоксида углерода соли в идеале образуют следующую четверную взаимную систему:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$ . Но в результате протекания в системе процесса декарбонизации в составах насыщенных растворов присутствуют карбонат-ионы. Возникает вопрос, с каким катионом связать карбонат-ионы при вычислении составов насыщенных растворов, выраженных в солях? Для корректного ответа на этот вопрос нужно провести триангуляцию пятерной взаимной водно-солевой системы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$ .

Пятерная взаимная водно-солевая система  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$  содержит три оконтуривающие четверные взаимные системы:

$\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, - \text{H}_2\text{O}$ ;  
 две простые четверные системы:  
 $\text{Na}^+ // \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ .

Для проведения триангуляции необходимо знать стабильные пары солей во всех оконтуривающих четверных взаимных водно-солевых системах. В экспериментальном исследовании всех этих систем необходимости нет. Достаточно определить наименьшее произведение растворимости диагональных пар солей, пользуясь данными, приведёнными в табл. 2. 1 [50, 51].

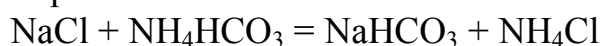
Таблица 2.1

Растворимость солей в воде при 25°C

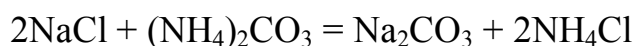
| Содержание соли в насыщенном растворе, моль/кг |                    |                    |                                  |                                 |   |
|--|--------------------|--------------------|----------------------------------|---------------------------------|---|
| NaCl   | NH <sub>4</sub> Cl | NaHCO <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> |
| 4.51   | 5.27               | 1.09*              | 2.53*                            | 2.14                            | 6.00  |

\* – вычислены экстраполяцией данных в соответствующих тройных системах

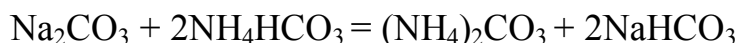
Ниже приведены уравнения реакций, связывающие взаимные солевые пары системы, а также вычисленные значения произведения растворимости. Уравнения записаны таким образом, что слева находится нестабильная солевая пара, а справа – стабильная.



$$4.51 \cdot 2.53 = 11.4103 \quad 1.09 \cdot 5.27 = 5.74$$

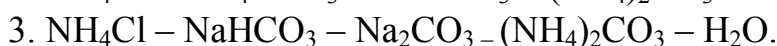
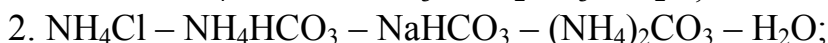


$$4.51^4 \cdot 6.00^3 = 89363 \quad 2.14^3 \cdot 5.27^4 = 7559$$

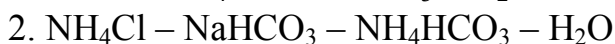
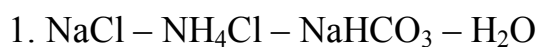


$$2.14^3 \cdot 2.53^4 = 401.5 \quad 6.00^3 \cdot 1.09^4 = 304.9$$

Определение стабильных пар солей (на рис. 2. 2 они соединены штрихпунктирными линиями) позволило триангулировать пятерную взаимную систему  $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  на три простые пятерные системы:



Исследуемая четверная взаимная система  $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  триангулируется в исследованном интервале температур на две простые четверные системы:



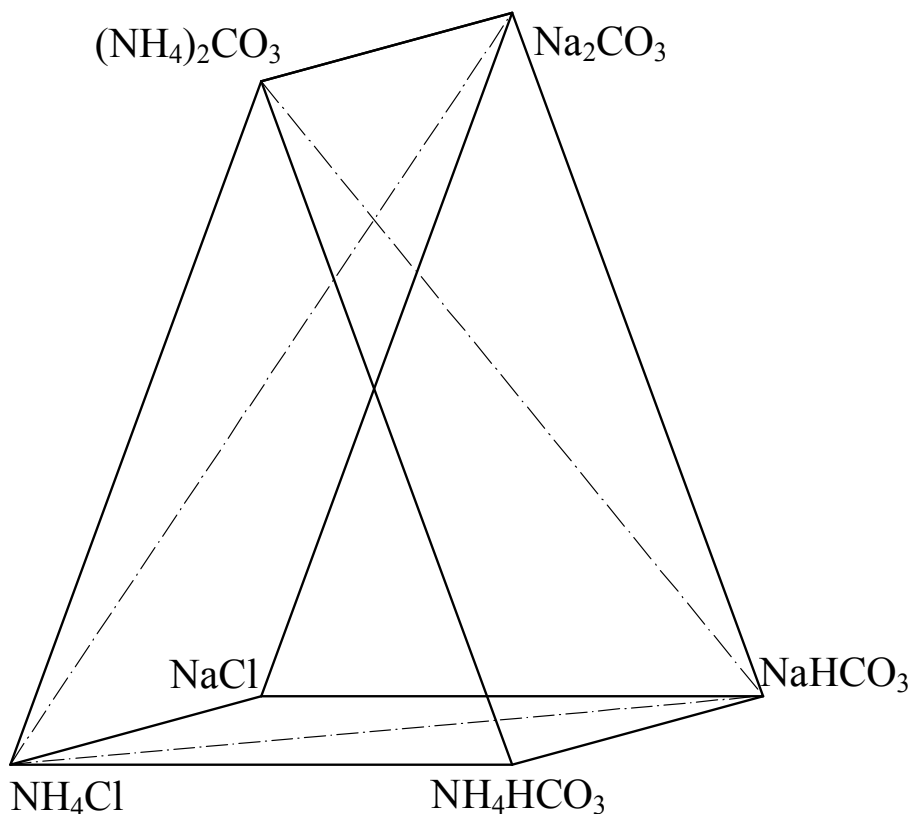


Рис. 2.2. Солевая призма пятерной взаимной системы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$

Первая из полученных четверных систем входит в состав первой простой пятерной системы, вторая четверная система входит в состав второй пятерной системы, а тройная система  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ , представляющая диагональный разрез по стабильной паре солей, входит в составы второй и третьей пятерных систем.

Другими словами, при пересчёте ионных составов насыщенных растворов исследуемой четверной взаимной системы на солевые компоненты в случае, когда содержание ионов хлора больше, чем содержание ионов аммония, карбонат-ионы должны быть связаны с ионами натрия. Если же содержание ионов хлора меньше или равно содержанию ионов аммония, то карбонат-ионы в первую очередь должны быть связаны с ионами аммония и с ионами натрия во вторую.

При графическом представлении экспериментальных данных возникает проблема, заключающаяся в том, что в составах насыщенных растворов содержатся компоненты, образующиеся в результате процесса декарбонизации, которых нет на квадрате состава.

В классических работах по исследованию равновесий аммиачного способа получения гидрокарбоната натрия данное затруднение решалось в неявном виде, когда сумма эквивалентов карбонат- и гидрокарбонат-ионов, выражаемая понятием прямой титр, приписывалась гидрокарбонат-ионам [2-4, 47] и коэф-



фициенты использования натрия, вычисляемые по изменённым составам насыщенных растворов, оставались прежними. Однако положение точек на солевой проекции при этом менялось очень сильно, что приводило к неверным выводам о типе водно-солевой системы и об оптимальных условиях выделения гидрокарбоната натрия в кристаллическом виде.

Так, например, вычисленные по прямому титру солевые составы тройных эвтонических растворов, насыщенных относительно гидрокарбонатов натрия и аммония и хлорида аммония при 25 и 30°C, оказались бы не на диагонали солевого квадрата, а в треугольнике, составленном хлоридом, гидрокарбонатом аммония и гидрокарбонатом натрия. Это, в свою очередь, привело бы к выводу о том, что в системе появилась стабильная диагональ.

Другим классическим способом решения указанной проблемы является построение перспективной проекции. Применение этого способа не изменяет тип водно-солевой системы, но меняет коэффициент использования натрия, вычисленный по составу раствора после проецирования.

Мы в своей работе использовали комбинированный вариант. По отношению к карбонату аммония применялось перспективное проецирование, а примесь карбоната натрия пересчитывались на эквивалентное количество гидрокарбоната натрия. При таком подходе не изменяется тип водно-солевой системы и не меняется коэффициент использования натрия проецированного состава раствора.

Кроме того, для наглядности на проекциях изотерм растворимости отображено содержание примесных компонентов в составах насыщенных растворов. Причём содержание карбоната натрия отложено штрихом вверх от точки проекции, а карбоната аммония – вниз.

Диаграммы растворимости солей отображают возможность получения соответствующих солей в равновесных условиях, но не содержат прямой информации о технологических показателях, которые, однако, могут быть рассчитаны на основании данных о составах жидких фаз. С другой стороны, информация технологического характера, представляемая на практике обычно в виде номограмм и графиков, имеет сложный вид и не включает сведений о растворимости в системах, являющихся базовыми для используемых процессов.

Графическое представление изолиний коэффициента использования натрия на изотерме растворимости четверной взаимной системы необходимо для технологического анализа полученных данных.

Для вывода зависимости коэффициента использования ионов натрия ( $U_{Na^+}$ ) от состава воспользуемся формулой Федотьева:

$$U_{Na^+} (\%) = \frac{[Cl^-] - [Na^+]}{[Cl^-]} \cdot 100. \quad (2.16)$$

В четверной системе  $NH_4Cl - NaHCO_3 - NH_4HCO_3 - H_2O$  общее содержание ионов хлора равно молярной концентрации хлорида аммония, концентрация ионов натрия равна молярной концентрации гидрокарбоната натрия в

насыщенном растворе. Формулу для определения коэффициента использования натрия выразим через мольное содержание компонентов:

$$U_{Na^+}(\%) = \frac{[NH_4Cl] - [NaHCO_3]}{[NH_4Cl]} \cdot 100. \quad (2.17)$$

Из формулы (2.17) получаем:

$$[NaHCO_3] = \frac{100 - U_{Na^+}}{100} \cdot [NH_4Cl]. \quad (2.18)$$

Из уравнения (2.18) следует, что изолинии коэффициентов использования натрия представляют собой прямые линии, исходящие из вершины солевого треугольника состава, отвечающей гидрокарбонату аммония.

Для вывода уравнения изолиний коэффициента использования натрия в четверной системе  $NaCl - NH_4Cl - NaHCO_3 - H_2O$ , в формулу (2.16) подставим содержания ионов натрия и хлора, выраженные через молярные концентрации компонентов:

$$U_{Na^+}(\%) = \frac{[NH_4Cl] + [NaCl] - [NaHCO_3] - [NaCl]}{[NaCl] + [NH_4Cl]} \cdot 100. \quad (2.19)$$

Преобразовав уравнение (2.19), получим:

$$[NaHCO_3] = \frac{100}{100 - U_{Na^+}} \cdot [NH_4Cl] - \frac{100U_{Na^+}}{100 - U_{Na^+}}. \quad (2.20)$$

Уравнение (2.20) также отображает линейную зависимость концентрации гидрокарбоната натрия от концентрации хлорида аммония на изолинии коэффициента использования натрия.

В разрезе, представленном стабильной парой солей, формулы (2.18) и (2.20) идентичны. Следовательно, изолинии коэффициента использования иона натрия в системе  $NaCl - NH_4Cl - NaHCO_3 - H_2O$  выходят из тех же точек на диагонали, в которых заканчиваются в системе  $NH_4Cl - NaHCO_3 - NH_4HCO_3 - H_2O$ .

Совместное изображение изотермы растворимости и сетки изолиний коэффициента использования иона натрия позволяет легко графически определить солевые составы насыщенных растворов с максимальным выходом гидрокарбоната натрия в кристаллическом виде.

### 2.6.2. Методика исследования растворимости

Поскольку в процессе насыщения гидрокарбонаты натрия и аммония в растворе подвергаются частичной декарбонизации, опыты производили в токе диоксида углерода. Исходную навеску помещали в сосуд, снабжённый термостатируемой рубашкой, механической мешалкой и приспособлением для барботирования диоксида углерода.

С целью наиболее быстрого установления равновесия (2-3 часа) компоненты исходной реакционной смеси, представляющие собой продукты реакции

и одно из исходных веществ, смешивали в следующей последовательности: сначала вода и наименее растворимый компонент термостатировались при перемешивании в сосуде в течение 3-5 минут, затем добавляли более растворимую соль и снова термостатировали с той же продолжительностью, самой последней добавлялась наиболее растворимая соль и смесь термостатировали до полного установления равновесия.

Установление равновесия определяли по постоянству трёх измерений показателя преломления насыщенного раствора, производимых через 30 минут. Измерения начинали производить после полутора часов от начала опыта. После установления равновесия перемешивание прекращали, давали раствору осветлиться и отбирали калиброванной пипеткой образцы жидкой фазы на анализ в мерные колбы с дистиллированной водой. Для лучшей оценки плотности раствора отбор и взвешивание образца жидкой фазы производили несколько раз и вычисляли среднее значение. Разброс экспериментальных значений плотностей насыщенных растворов не превышал 0.005 г/мл.

С целью уменьшения затрат времени на определение составов эвтонических растворов, линий моновариантных равновесий на изотермах четверной взаимной системы проводили планирование эксперимента (см. выше).

При вычислениях составов исследуемых жидких фаз использовали уравнение ионного баланса для определения содержания наименее точно определяемых ионов натрия.

### 2.6.3. Двойные оконтуривающие системы

Система  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ . Экспериментальное исследование растворимости хлорида натрия при 15, 20, 25 и 30°C проводили с целью калибровки пипетки для отбора проб жидкой фазы и для проверки аналитических методик определения ионов хлора и натрия. Политерма растворимости изображена на рис. 2. 3 по данным [52].

Система  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ . Все сказанное выше о хлориде натрия относится и к хлориду аммония. Политерма растворимости приведена на рис. 2. 4 [52].

Система  $\text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Гидрокарбонат натрия при растворении в воде декарбонизируется, в результате чего в насыщенных растворах содержатся различные количества карбоната натрия. Прямое экспериментальное определение растворимости этой соли в воде невозможно. Для вычисления растворимости гидрокарбоната натрия при различных температурах мы обработали методом наименьших квадратов экспериментальные данные, приведённые в справочнике [50-52], для ветвей растворимости гидрокарбоната натрия в тройной системе  $\text{NaHCO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при различных температурах. Получили коэффициенты зависимостей содержания гидрокарбоната натрия от карбоната натрия в насыщенных растворах и экстраполяцией определили растворимость гидрокарбоната натрия при соответствующих температурах.

Система  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Гидрокарбонат аммония, относительно устойчивый в кристаллическом виде, при растворении в воде декарбонизируется ещё сильнее, чем гидрокарбонат натрия. Экспериментальное определение раство-

римости также невозможно. Для экстраполяции использовались экспериментальные данные для ветвей растворимости гидрокарбоната аммония в тройной системе  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 - (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при различных температурах, приведённые в справочниках [50-52]. Процедуры обработки данных были идентичны таковым для гидрокарбоната натрия.

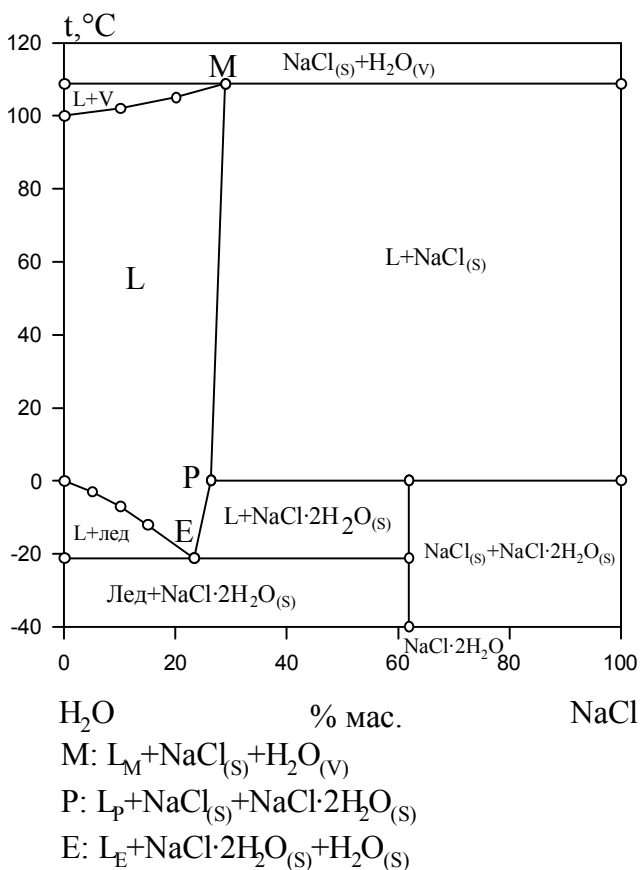


Рис. 2.3. Система  $\text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$

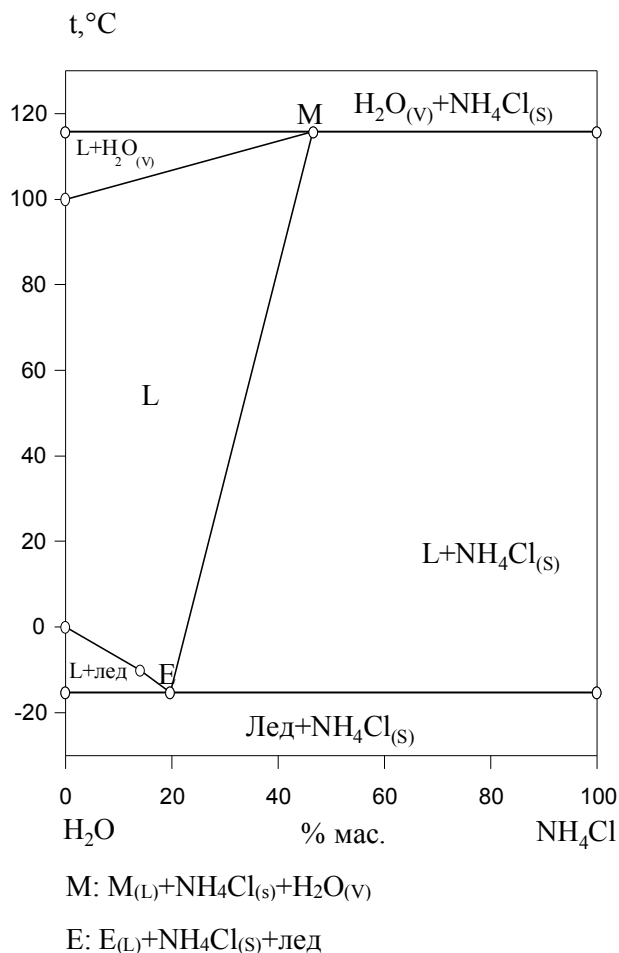


Рис. 2.4. Система  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$

Вычисленные значения растворимости гидрокарбоната аммония при различных температурах также сведены в табл. 1.

Системы  $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ . Сведения о растворимости карбоната натрия при различных температурах взятые из источников [51, 52] противоречат друг другу, когда речь идёт о кристаллизации  $\alpha$ - и  $\beta$ -формам гептагидрата карбоната натрия. По данным [51] растворимость  $\beta$ -гептагидрата карбоната натрия ниже, чем его  $\alpha$ -формы, и в водных растворах он должен быть более устойчивым. В источнике [52] приводятся противоположное утверждение.

О поведении карбоната аммония при растворении в воде в справочнике [51, Т.1] приведены противоречивые сведения. По данным Тереса (E. Terres) [51, Т.1, с.609] карбонат аммония присутствует в донной фазе в системе  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$  от 0 до 33°C. Растворим инконгруэнтно. Образует с гидрокарбонатом аммония при температурах ниже 33°C двойную соль

$2\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а при более высоких температурах в системе появляется другое двойное соединение:  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{CO}_2\text{NH}_2$ . По мнению Енеке (E. Janeske) [51, Т.1, с. 615], карбонат аммония также растворим инкон-груэнтно и обнаруживается в донной фазе в системе  $\text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при температурах ниже  $43^\circ\text{C}$  в виде моногидрата. Двойная соль  $2\text{NH}_4\text{HCO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  обнаруживается в донной фазе при температуре  $85^\circ\text{C}$  и ниже.

Для оценки произведений растворимости мы вычисляли содержание карбоната аммония в насыщенных растворах при различных температурах экстраполяцией данных источника [51] с использованием метода наименьших квадратов по процедуре описанной выше.

#### **2.6.4. Тройные оконтуривающие системы и диагональный разрез.**

##### **Система $\text{NaCl} - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$**

Система изучалась с целью определения содержания карбоната натрия в насыщенных растворах. В доступных нам литературных источниках этих сведений не обнаружено, хотя растворимость в данной системе привлекала внимание многих исследователей [50, 51]. Данные о растворимости в системе, полученные нами при  $15, 20, 25$  и  $30^\circ\text{C}$ , приведены в табл. 2. 2 и изображены на рис. 2.5-8.

Сведения о содержании карбоната натрия в насыщенных растворах свидетельствуют о том, что процесс декарбонизации начинает проявлять себя при температурах выше  $15^\circ\text{C}$  в растворах, содержащих значительные количества гидрокарбоната натрия. Хлорид натрия высаливает гидрокарбонат натрия и заметно подавляет процесс декарбонизации.

Все изотермы растворимости имеют простой эвтонический тип. Выявлены поля кристаллизации исходных солей, совместной кристаллизации хлорида и гидрокарбоната натрия, а также поле ненасыщенных растворов.

##### **2.6.5. Система $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$**

Приведённые в литературных источниках данные не содержат сведений о содержании карбоната аммония в насыщенных растворах. Полученные нами результаты исследований растворимости в системе при  $15, 20, 25$  и  $30^\circ\text{C}$  сведены в табл. 2. 3 и изображены в виде перспективных проекций на рис. 2.9-2.12.

Обнаружено, что процесс декарбонизации в значительной мере протекает уже при  $15^\circ\text{C}$ . Хлорид аммония, высаливая гидрокарбонат аммония, несколько снижает содержание карбоната аммония в насыщенных растворах. Все изотермы растворимости имеют простой эвтонический тип.

##### **2.6.6. Система $\text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$**

Данные о содержании карбонатов натрия и аммония в насыщенных растворах системы в доступных нам литературных источниках также не найдены. Полученные нами экспериментальные данные сведены в табл. 2.4 и изображены в виде перспективных проекций на рис. 2.13-2.16.

Таблица 2.2

Растворимость в системе NaCl – NaHCO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O при различных температурах

| N<br>п/п | Тем-<br>пера-<br>тура,<br>°С | Плот-<br>ность,<br>г/мл | Состав насыщенного раствора, % мас. |                    |                                 |                  | Донная<br>фаза           |
|----------|------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|--------------------|---------------------------------|------------------|--------------------------|
|          |                              |                         | NaCl                                | NaHCO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O |                          |
| 1        | 15                           | 1.058                   | –                                   | 8.1                | 0.0                             | 91.9             | NaHCO <sub>3</sub>       |
| 2        |                              | 1.079                   | 7.0                                 | 4.1                | 0.0                             | 88.9             | –»–                      |
| 3        |                              | 1.134                   | 13.8                                | 2.3                | 0.0                             | 83.9             | –»–                      |
| 4        |                              | 1.160                   | 20.6                                | 1.3                | 0.0                             | 78.1             | –»–                      |
| 5        |                              | 1.190                   | 25.6                                | 0.8                | 0.0                             | 73.6             | NaHCO <sub>3</sub> +NaCl |
| 6        |                              | 1.201                   | 26.3                                | –                  | –                               | 73.8             | NaCl                     |
| 7        | 20                           | 1.051                   | –                                   | 8.2                | 0.4                             | 91.4             | NaHCO <sub>3</sub>       |
| 8        |                              | 1.066                   | 7.0                                 | 4.6                | 0.0                             | 88.4             | –»–                      |
| 9        |                              | 1.121                   | 13.8                                | 2.5                | 0.0                             | 83.7             | –»–                      |
| 10       |                              | 1.173                   | 20.5                                | 1.5                | 0.0                             | 78.0             | –»–                      |
| 11       |                              | 1.195                   | 25.9                                | 0.9                | 0.0                             | 73.2             | NaHCO <sub>3</sub> +NaCl |
| 12       |                              | 1.196                   | 26.4                                | –                  | –                               | 74.0             | NaCl                     |
| 13       | 25                           | 1.056                   | –                                   | 8.7                | 0.3                             | 91.0             | NaHCO <sub>3</sub>       |
| 14       |                              | 1.075                   | 9.2                                 | 4.2                | 0.0                             | 86.6             | –»–                      |
| 15       |                              | 1.161                   | 14.4                                | 2.6                | 0.0                             | 83.0             | –»–                      |
| 16       |                              | 1.178                   | 23.4                                | 1.2                | 0.0                             | 75.4             | –»–                      |
| 17       |                              | 1.187                   | 25.8                                | 0.9                | 0.1                             | 73.2             | NaHCO <sub>3</sub> +NaCl |
| 18       |                              | 1.172                   | 26.4                                | –                  | –                               | 73.9             | NaCl                     |
| 19       | 30                           | 1.061                   | –                                   | 8.1                | 1.1                             | 90.8             | NaHCO <sub>3</sub>       |
| 20       |                              | 1.104                   | 8.8                                 | 4.3                | 0.2                             | 86.7             | –»–                      |
| 21       |                              | 1.131                   | 14.1                                | 3.0                | 0.0                             | 82.9             | –»–                      |
| 22       |                              | 1.191                   | 23.2                                | 1.4                | 0.0                             | 75.4             | –»–                      |
| 23       |                              | 1.202                   | 26.1                                | 1.1                | 0.0                             | 72.8             | NaCl+NaHCO <sub>3</sub>  |
| 24       |                              | 1.197                   | 26.5                                | –                  | –                               | 73.5             | NaCl                     |

Полученные нами результаты показывают, что уже при 15°C в насыщенных растворах системы содержатся значительные количества карбоната аммония и с увеличением температуры эти величины возрастают. Максимальные концентрации карбоната аммония наблюдаются в насыщенных растворах гидрокарбоната аммония и двойных эвтонических растворах, насыщенных относительно гидрокарбонатов натрия и аммония.

Все изотермы растворимости имеют простой эвтонический тип.

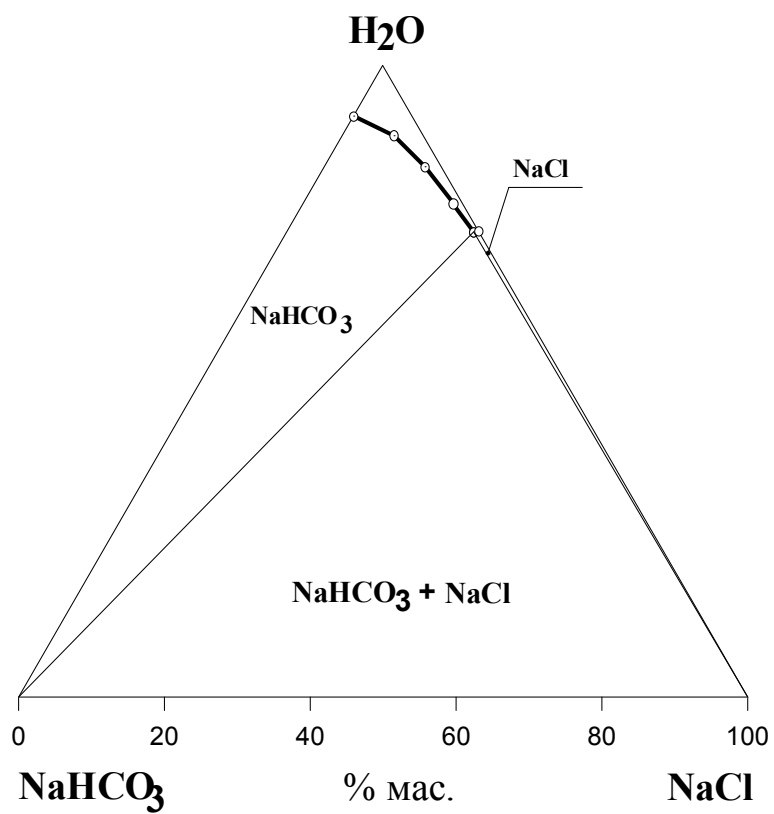


Рис. 2.5. Проекция изотермы растворимости системы NaCl – NaHCO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O при 15°C

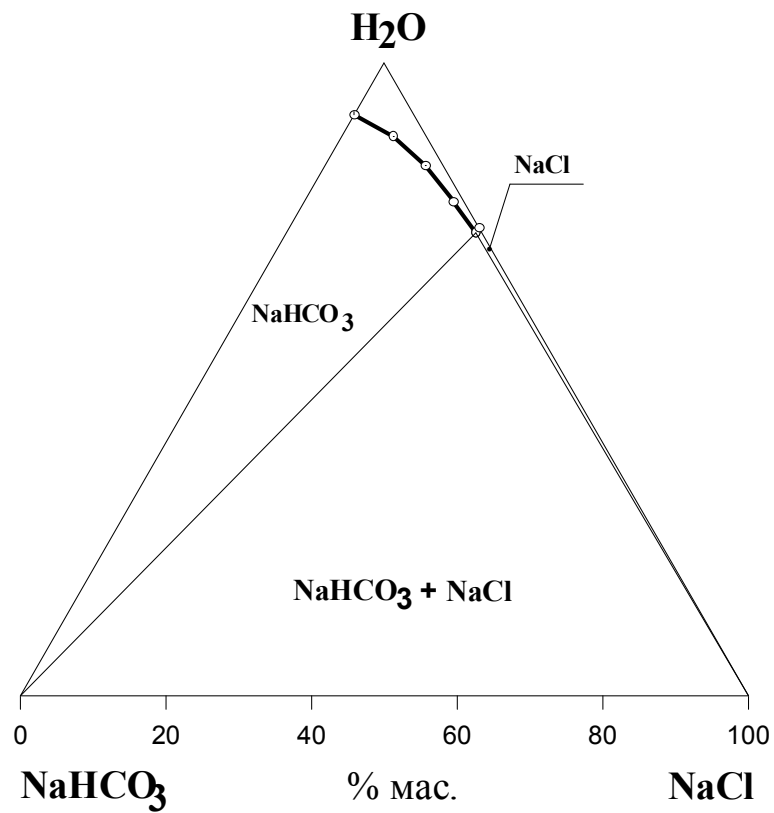


Рис. 2.6. Проекция изотермы растворимости системы NaCl – NaHCO<sub>3</sub> – H<sub>2</sub>O при 20°C

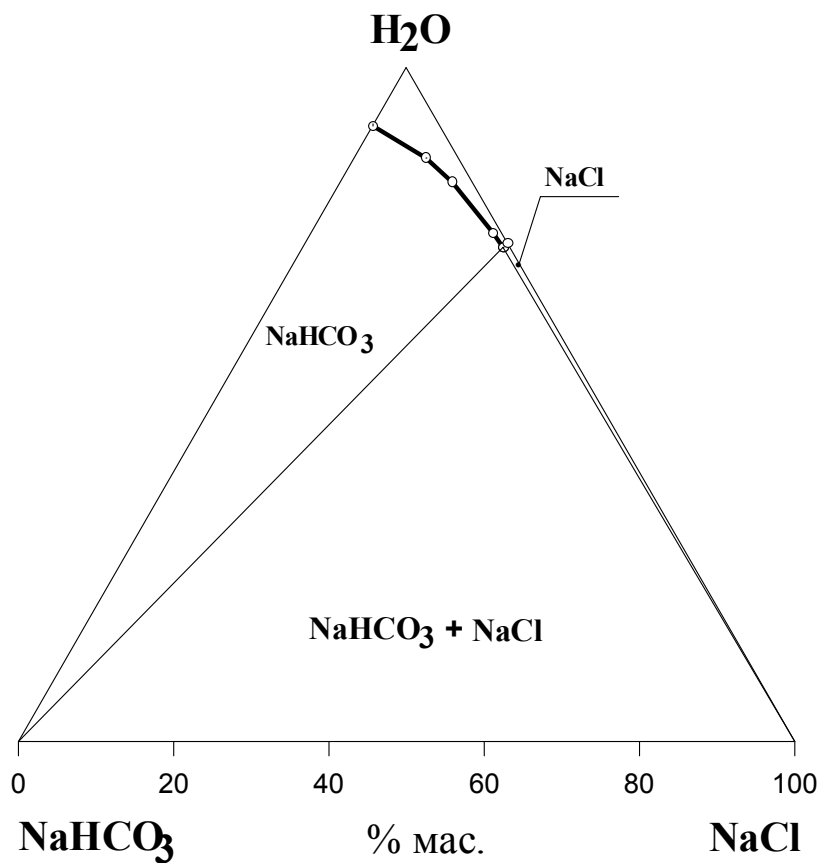


Рис. 2.7. Проекция изотермы растворимости системы  $\text{NaCl} - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

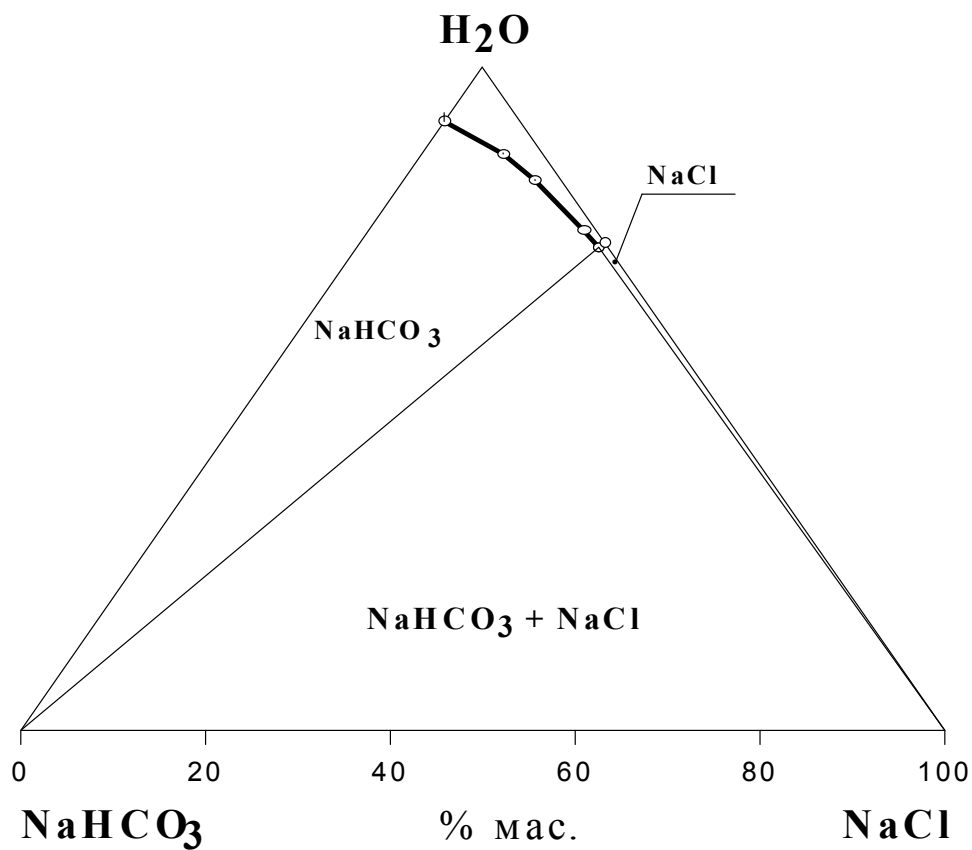


Рис. 2.8. Проекция изотермы растворимости системы  $\text{NaCl} - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$



Растворимость в системе  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$   
при различных температурах

| № п/п | Температура, °С | Плотность, г/мл | Состав насыщенного раствора, % мас. |                           |                              |                      | Донная фаза                                      |
|-------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|---------------------------|------------------------------|----------------------|--|
|       |                 |                 | $\text{NH}_4\text{Cl}$              | $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | $\text{H}_2\text{O}$ |  |
| 1     | 15              | 1.069           | 26.4                                | -                         | -                            | 73.6                 | $\text{NH}_4\text{Cl}$                           |
| 2     |                 | 1.067           | 25.1                                | 2.9                       | -                            | 72.0                 | ->-  |
| 3     |                 | 1.088           | 24.5                                | 4.1                       | 1.1                          | 70.3                 | $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ |
| 4     |                 | 1.055           | 18.3                                | 5.7                       | 1.9                          | 74.1                 | $\text{NH}_4\text{HCO}_3$                        |
| 5     |                 | 1.064           | 9.3                                 | 8.5                       | 1.3                          | 80.9                 | ->-  |
| 6     |                 | 1.073           | -                                   | 12.4                      | 4.1                          | 83.5                 | ->-  |
| 7     | 20              | 1.079           | 27.5                                | -                         | -                            | 72.5                 | $\text{NH}_4\text{Cl}$                           |
| 8     |                 | 1.086           | 26.4                                | 2.9                       | 0.0                          | 70.7                 | ->-  |
| 9     |                 | 1.090           | 25.4                                | 2.8                       | 2.0                          | 69.8                 | $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ |
| 10    |                 | 1.080           | 17.9                                | 6.2                       | 1.1                          | 74.8                 | $\text{NH}_4\text{HCO}_3$                        |
| 11    |                 | 1.088           | 9.0                                 | 8.2                       | 3.3                          | 79.5                 | ->-  |
| 12    |                 | 1.047           | -                                   | 14.0                      | 2.9                          | 83.1                 | ->-  |
| 13    | 25              | 1.066           | 28.4                                | -                         | -                            | 71.6                 | $\text{NH}_4\text{Cl}$                           |
| 14    |                 | 1.088           | 27.0                                | 4.0                       | 0.0                          | 69.0                 | ->-  |
| 15    |                 | 1.097           | 25.8                                | 4.8                       | 1.6                          | 67.8                 | $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ |
| 16    |                 | 1.087           | 19.7                                | 5.9                       | 1.8                          | 72.6                 | $\text{NH}_4\text{HCO}_3$                        |
| 17    |                 | 1.070           | 12.6                                | 7.4                       | 3.0                          | 77.0                 | ->-  |
| 18    |                 | 1.081           | 6.9                                 | 9.8                       | 5.0                          | 78.3                 | ->-  |
| 19    |                 | 1.073           | -                                   | 14.3                      | 4.7                          | 81.0                 | ->-  |
| 20    | 30              | 1.079           | 29.7                                | -                         | -                            | 70.3                 | $\text{NH}_4\text{Cl}$                           |
| 21    |                 | 1.105           | 25.9                                | 4.4                       | 4.9                          | 64.8                 | $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ |
| 22    |                 | 1.089           | 19.5                                | 6.3                       | 3.2                          | 71.0                 | $\text{NH}_4\text{HCO}_3$                        |
| 23    |                 | 1.083           | 11.2                                | 7.4                       | 5.3                          | 76.1                 | ->-  |
| 24    |                 | 1.087           | 6.5                                 | 11.5                      | 5.1                          | 76.9                 | ->-  |
| 25    |                 | 1.082           | -                                   | 14.0                      | 9.5                          | 76.5                 | ->-  |

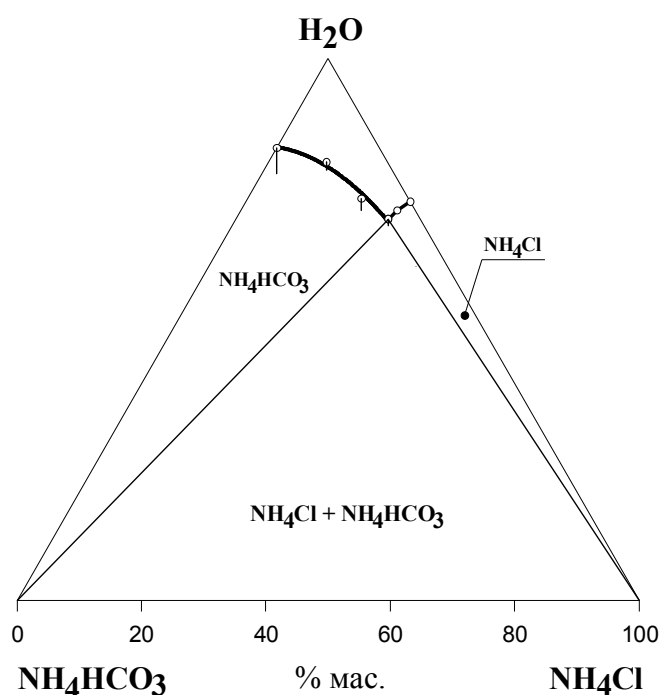


Рис. 2.9. Проекция изотермы растворимости системы  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $15^\circ\text{C}$

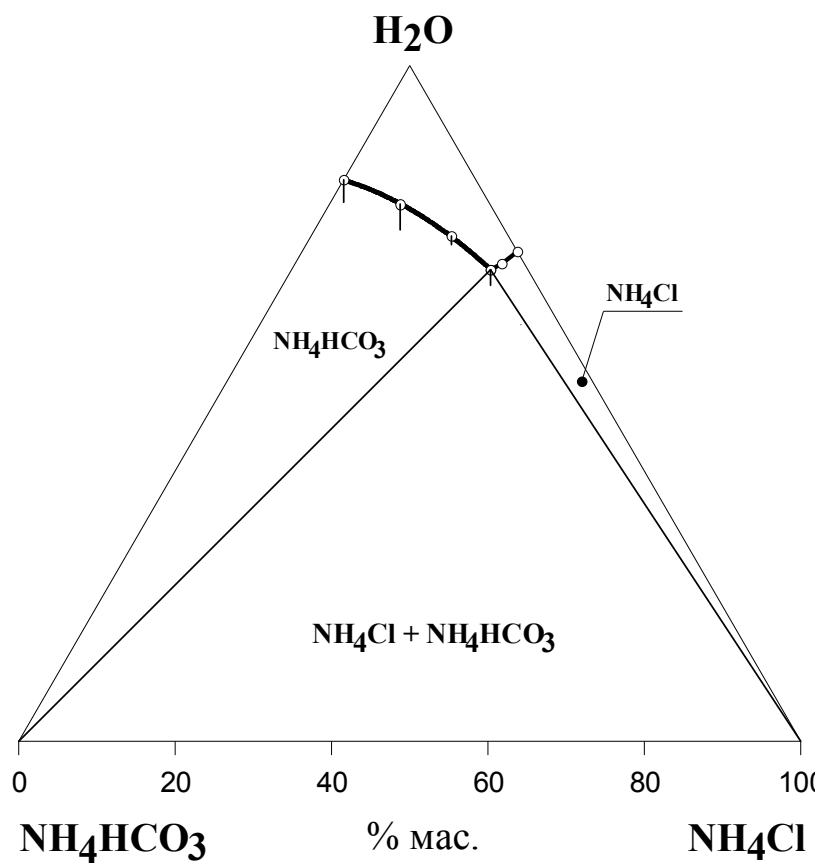


Рис. 2.10. Проекция изотермы растворимости системы  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$

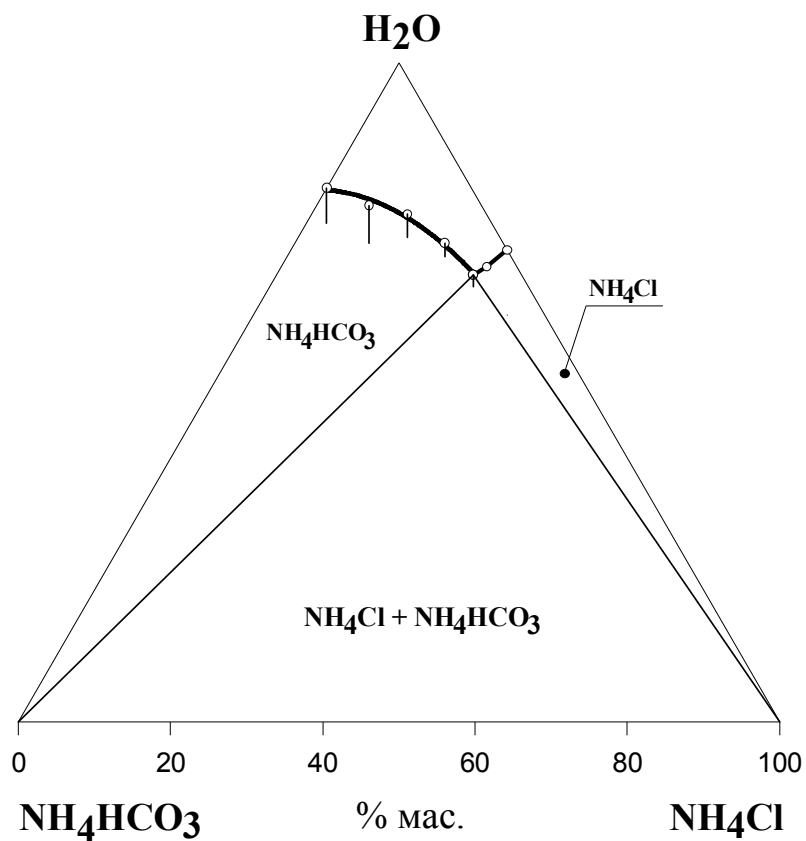


Рис. 2.11. Проекция изотермы растворимости системы  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

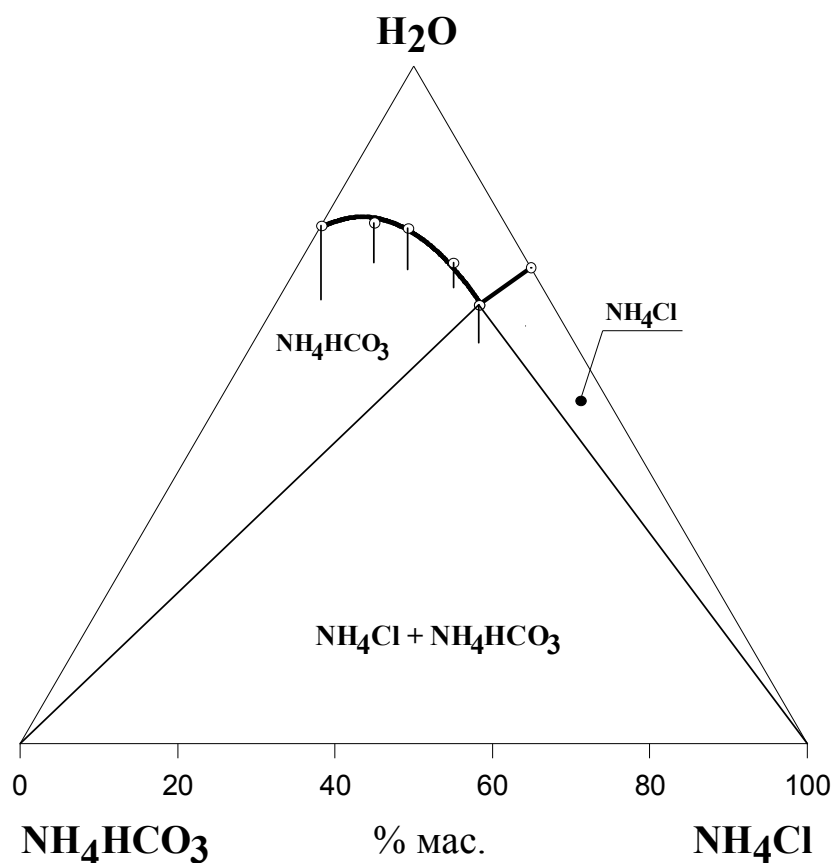


Рис. 2.12. Проекция изотермы растворимости системы  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$

#### 2.6.7. Система $\text{NaCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$

Растворимость в данной системе хорошо описана в литературе при всех интересующих нас температурах [50, 51]. Все изотермы растворимости имеют простой эвтонический тип. Данные о составах эвтонических растворов, полученные нами, приведены в табл. 2.6.

#### 2.6.8. Система $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Система является диагональным разрезом четверной взаимной системы, составленной ионами натрия, аммония, хлора, гидрокарбонат-ионами и водой, по стабильной паре солей. Данных о растворимости в системе в доступной нам литературе не обнаружено.

Исследование системы позволяет ответить на вопрос о стабильном характере диагонального разреза системы и имеет большое прикладное значение, так как позволяет рассчитывать равновесный коэффициент использования иона натрия при получении гидрокарбоната натрия со стехиометрическим соотношением исходных компонентов и различных способах синтеза. Позволяет, например, утверждать, что при использовании хлорида натрия, загрязнённого хлоридом аммония, равновесный коэффициент использования иона натрия незначительно возрастает, а не уменьшается. Данные о растворимости в системе при  $15, 20, 25$  и  $30^\circ\text{C}$  изображены в виде комбинированной проекции на рис. 2.17-2.20 и приведены в табл. 2.4.

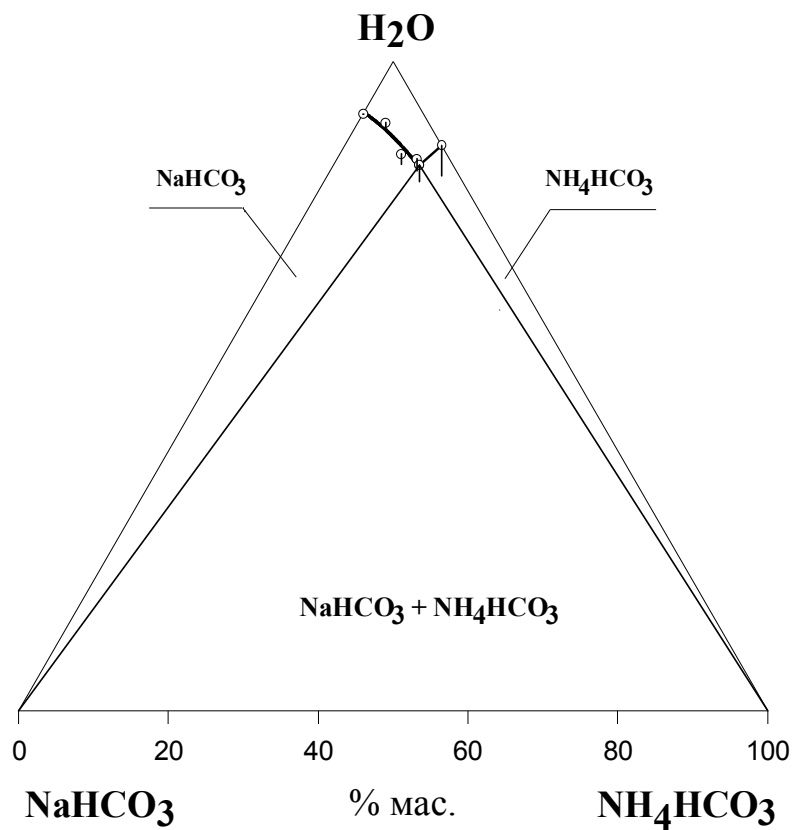


Рис. 2.13. Проекция изотермы растворимости системы  $\text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $15^\circ\text{C}$

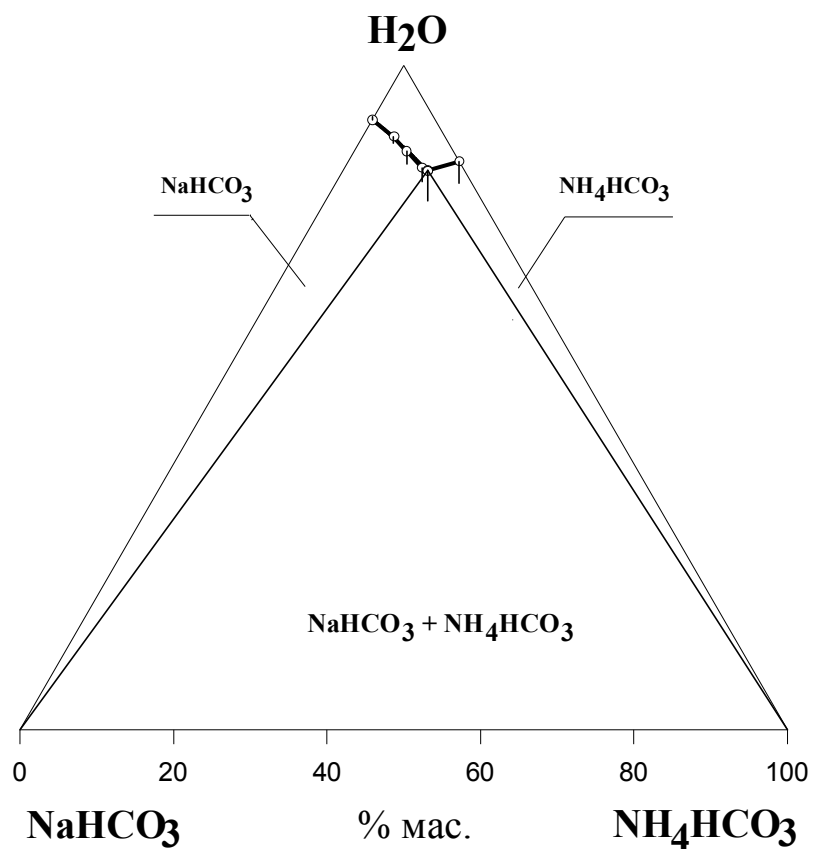


Рис. 2.14. Проекция изотермы растворимости системы  $\text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$

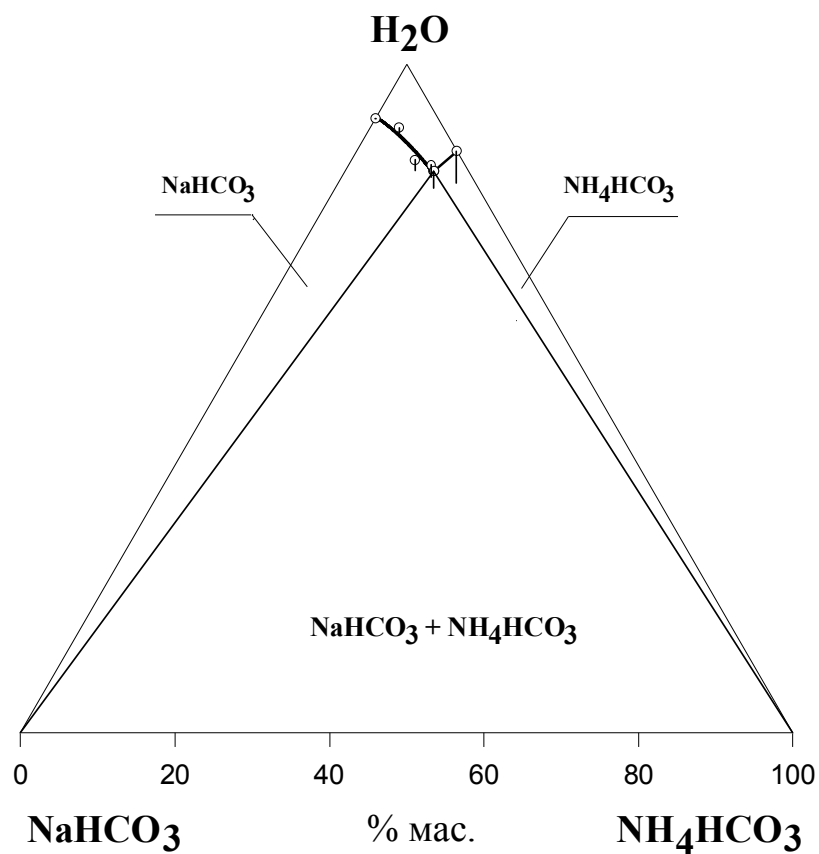


Рис. 2.15. Проекция изотермы растворимости системы  $\text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

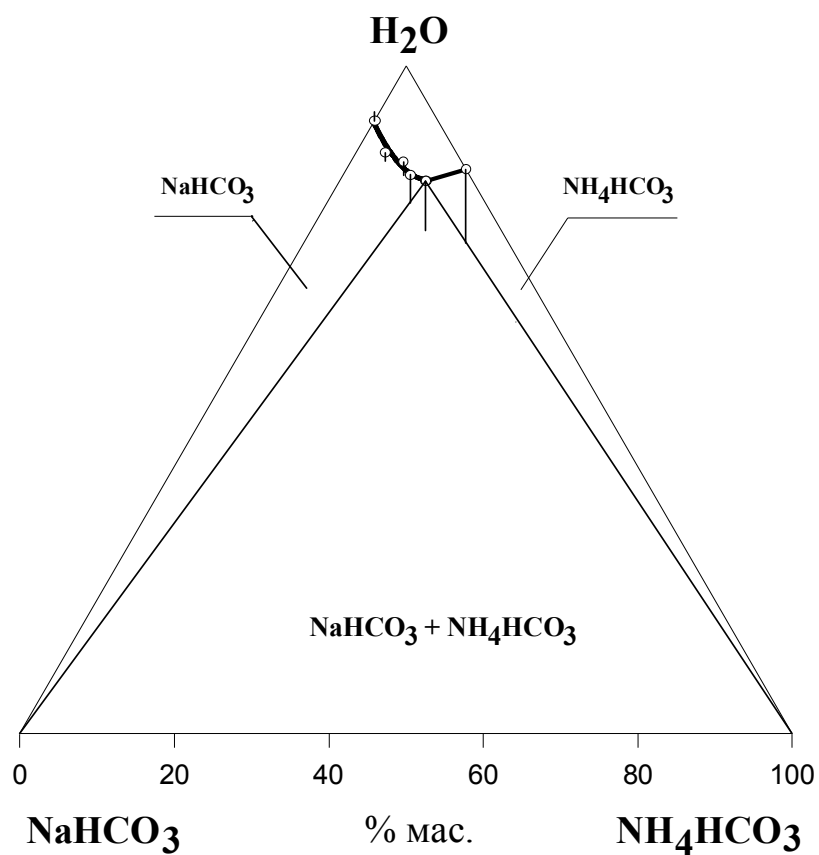


Рис. 2.16. Проекция изотермы растворимости системы  $\text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{HCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$

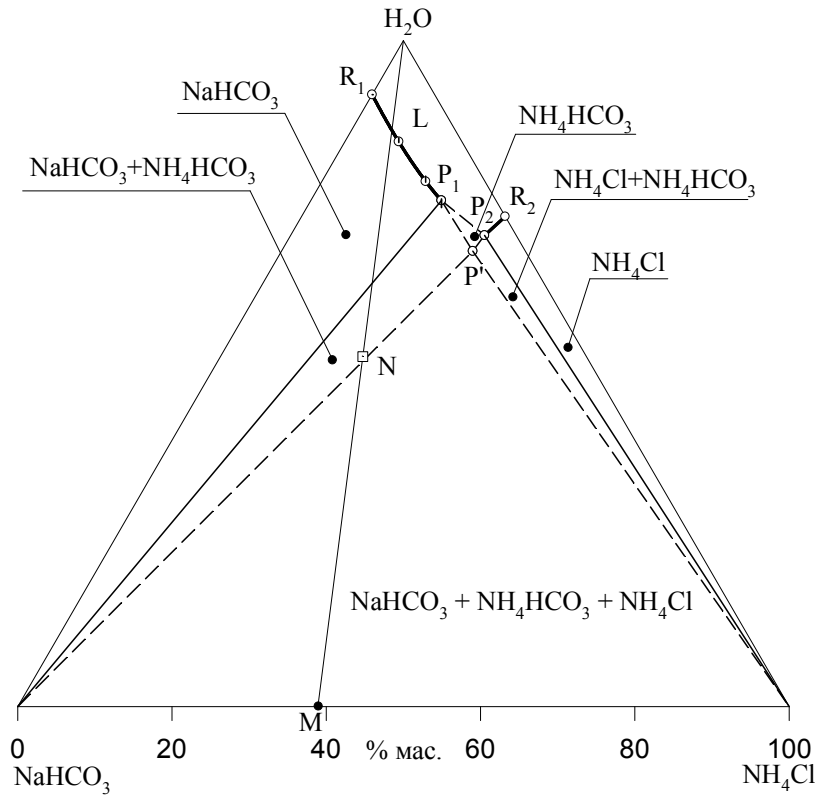


Рис. 2.17. Комбинированная проекция изотермы растворимости системы  $\text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $15^\circ\text{C}$

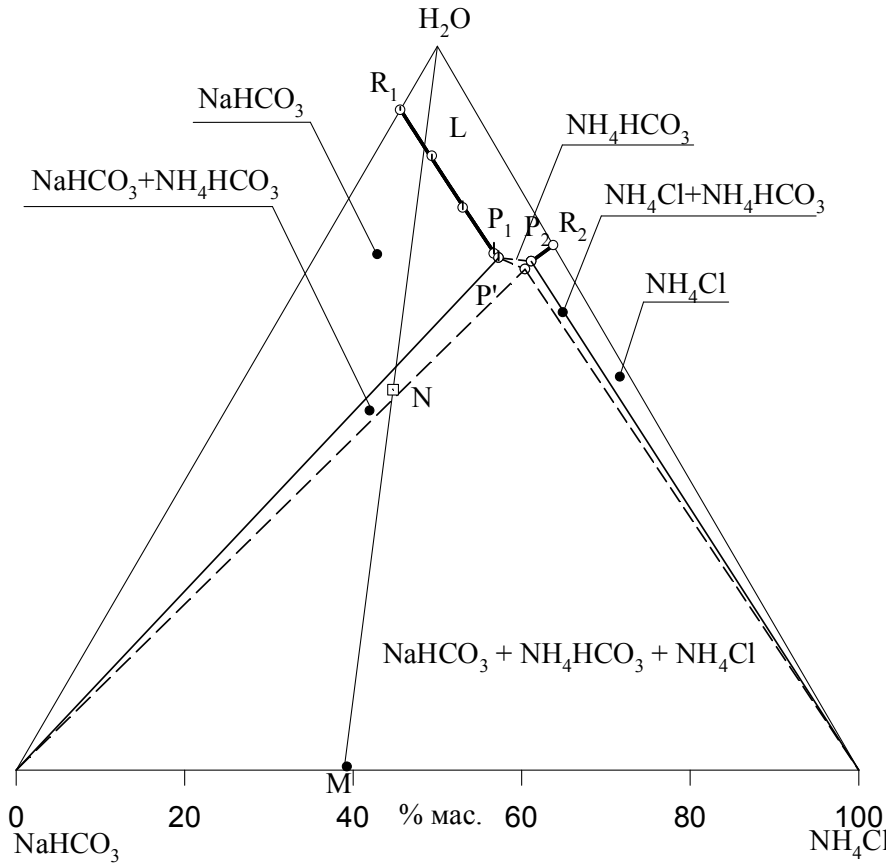


Рис. 2.18. Комбинированная проекция изотермы растворимости системы  $\text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$

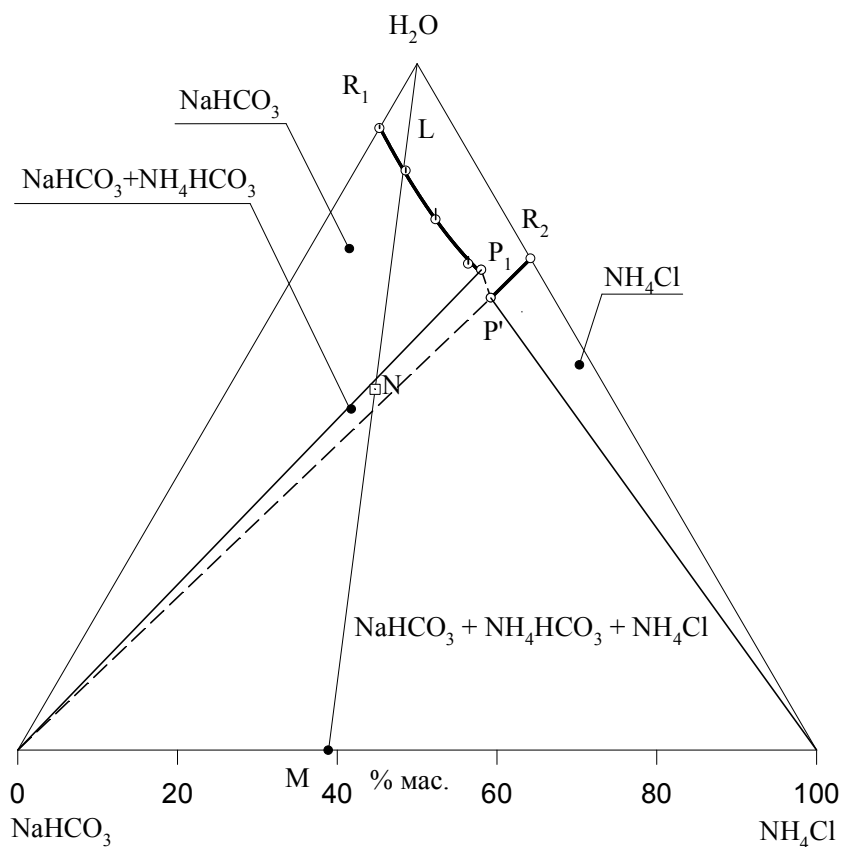


Рис. 2.19. Комбинированная проекция изотермы растворимости системы  $\text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

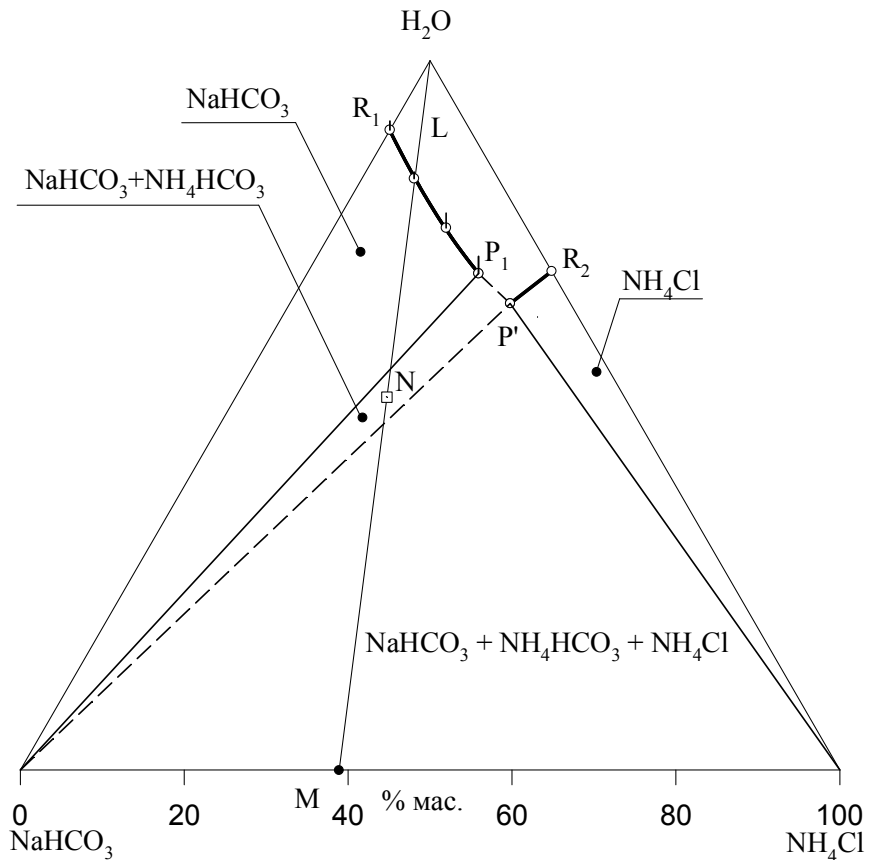


Рис. 2.20. Комбинированная проекция изотермы растворимости системы  $\text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$

Таблица 2.4

Растворимость в системе  $\text{NaHCO}_3\text{-NH}_4\text{HCO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при различных температурах

| № п/п | Температура, °С | Плотность, г/мл | Состав насыщенного раствора, % мас. |                          |                           |                              |                      | Донная фаза   |
|-------|-----------------|-----------------|-------------------------------------|--------------------------|---------------------------|------------------------------|----------------------|---|
|       |                 |                 | $\text{NaHCO}_3$                    | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | $\text{H}_2\text{O}$ |   |
| 1     | 15              | 1.057           | 8.1                                 | 0.0                      | -                         | -                            | 91.9                 | $\text{NaHCO}_3$                                      |
| 2     |                 | 1.059           | 5.7                                 | -                        | 3.7                       | 0.7                          | 89.9                 | ->-   |
| 3     |                 | 1.076           | 6.0                                 | -                        | 8.1                       | 1.4                          | 84.5                 | ->-   |
| 4     |                 | 1.077           | 4.4                                 | -                        | 11.2                      | 2.2                          | 82.2                 | $\text{NaHCO}_3\text{+}$<br>$\text{NH}_4\text{HCO}_3$ |
| 5     |                 | 1.088           | 4.3                                 | -                        | 10.5                      | 1.6                          | 83.6                 | $\text{NH}_4\text{HCO}_3$                             |
| 6     |                 | 1.074           | -                                   | -                        | 12.4                      | 4.1                          | 83.5                 | ->-   |
| 7     | 20              | 1.051           | 8.2                                 | 0.4                      | -                         | -                            | 91.4                 | $\text{NaHCO}_3$                                      |
| 8     |                 | 1.064           | 6.6                                 | 0.0                      | 4.0                       | 0.8                          | 88.6                 | ->-   |
| 9     |                 | 1.077           | 6.0                                 | 0.0                      | 6.7                       | 1.6                          | 85.7                 | ->-   |
| 10    |                 | 1.088           | 5.2                                 | 0.0                      | 9.9                       | 1.8                          | 83.1                 | ->-   |
| 11    |                 | 1.085           | 4.6                                 | 0.0                      | 10.6                      | 3.9                          | 80.9                 | $\text{NaHCO}_3\text{+}$<br>$\text{NH}_4\text{HCO}_3$ |
| 12    |                 | 1.049           | -                                   | -                        | 14.0                      | 2.9                          | 83.1                 | $\text{NH}_4\text{HCO}_3$                             |
| 13    | 25              | 1.064           | 8.8                                 | 0.4                      | -                         | -                            | 90.8                 | $\text{NaHCO}_3$                                      |
| 14    |                 | 1.070           | 7.3                                 | -                        | 3.6                       | 1.1                          | 88.0                 | ->-   |
| 15    |                 | 1.078           | 6.5                                 | -                        | 7.1                       | 1.7                          | 84.7                 | ->-   |
| 16    |                 | 1.093           | 5.5                                 | -                        | 9.5                       | 3.6                          | 81.4                 | ->-   |
| 17    |                 | 1.124           | 5.6                                 | -                        | 10.0                      | 7.0                          | 77.4                 | $\text{NaHCO}_3\text{+}$<br>$\text{NH}_4\text{HCO}_3$ |
| 18    |                 | 1.073           | -                                   | -                        | 14.3                      | 4.7                          | 81.0                 | $\text{NH}_4\text{HCO}_3$                             |
| 19    | 30              | 1.061           | 8.1                                 | 1.1                      | -                         | -                            | 90.8                 | $\text{NaHCO}_3$                                      |
| 20    |                 | 1.070           | 9.1                                 | 0.0                      | 3.7                       | 1.1                          | 86.1                 | ->-   |
| 21    |                 | 1.080           | 7.4                                 | 0.0                      | 6.7                       | 1.8                          | 84.1                 | ->-   |
| 22    |                 | 1.097           | 7.3                                 | 0.0                      | 8.4                       | 3.6                          | 80.7                 | ->-   |
| 23    |                 | 1.114           | 5.7                                 | 0.0                      | 10.4                      | 6.4                          | 77.5                 | $\text{NaHCO}_3\text{+}$<br>$\text{NH}_4\text{HCO}_3$ |
| 24    |                 | 1.082           | -                                   | -                        | 14.0                      | 9.5                          | 76.5                 | $\text{NH}_4\text{HCO}_3$                             |

Важно отметить, что на всех изотермах растворимости системы  $\text{NH}_4\text{Cl} - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  при 15, 20, 25 и 30°C, выявлены посторонние фазовые области. Данный факт свидетельствует о нестабильном характере диагонали при всех температурах исследований. Кроме того, составы насыщенных растворов, образующихся из исходных реакционных смесей, лежащих в посторонних фазовых областях, не могут быть определены графически на данной диаграмме, так как эти растворы находятся вне плоскости данной системы. Для таких исходных реакционных смесей, используя диаграмму растворимости, можно прогнозировать лишь состав твёрдой фазы.

К посторонним фазовым областям относятся: поле кристаллизации гидрокарбоната аммония; поле совместной кристаллизации гидрокарбонатов аммония и натрия; поле совместной кристаллизации хлорида и гидрокарбоната



аммония; поле совместной кристаллизации хлорида аммония, гидрокарбоната натрия и гидрокарбоната аммония.

Кроме посторонних фазовых областей на всех изотермах растворимости выявлены поля кристаллизации гидрокарбоната натрия и хлорида аммония. Исходные реакционные смеси, лежащие в этих фазовых областях, после проведения термостатирования распадаются на насыщенные растворы и твёрдые фазы, составы которых могут быть определены графически при использовании диаграмм соответствующих изотерм растворимости.

На комбинированных проекциях изотерм растворимости изображён состав М (эквимольной смеси хлорида аммония и гидрокарбоната натрия), луч М–Н<sub>2</sub>О отображает все возможные составы ИСК, образующиеся по обменной реакции из нестабильных солевых компонентов при их стехиометрическом соотношении. Точка N представляет состав, который получается из рассола хлорида натрия, содержащего 305 г/л. Этот состав при всех температурах находится в инконгруэнтной области совместной кристаллизации гидрокарбонатов натрия и аммония. С точки зрения прикладного значения данной системы этот факт означает, что в равновесных условиях из рассола хлорида натрия, содержащего 305 г/л, образуется смесь кристаллов гидрокарбонатов натрия и аммония.

### 2.7. Система $\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ // $\text{HCO}_3^-$ , $\text{Cl}^-$ – $\text{H}_2\text{O}$

В составах насыщенных растворов четверной взаимной системы имеются карбонат-ионы, содержание которых, в полном соответствии с теорией, возрастает в присутствии гидрокарбоната аммония – соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой, и уменьшается в присутствии хлорида натрия – соли, образованной сильным основанием и сильной кислотой.

Наличие карбонат-ионов в насыщенных растворах увеличивает вариантность всех фазовых равновесий на единицу, а система становится пятерной взаимной:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$ . Увеличение вариантности фазовых равновесий делает необходимым приведение в итоговой таблице в качестве составов эвтонических растворов не средних, а экспериментально полученных составов с минимальным содержанием карбонат-ионов. Повышенный разброс экспериментальных данных на линиях моновариантного равновесия также объясняется увеличением вариантности равновесий.

Цифровой материал по растворимости в четверной взаимной системе при 15, 20, 25 и 30°C сведён в табл. 2.6, 7 и изображён на рис. 2. 21-24 совместно с изолиниями коэффициента использования иона натрия.

Все изотермы растворимости четверной взаимной системы не имеют стабильной диагонали. Первые тройные эвтонические растворы, насыщенные относительно хлорида аммония, гидрокарбоната аммония и гидрокарбоната натрия, являются инконгруэнтными (точки Р на рисунках). Вторые тройные эвтонические растворы, насыщенные относительно хлорида натрия, хлорида аммония и гидрокарбоната натрия, имеют конгруэнтный характер (точки Е на рисунках).

Таблица 2.5

Растворимость в системе  $\text{NaHCO}_3 - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при различных температурах

| №<br>п/п | Темпе-<br>ратура,<br>°С | Плот-<br>ность,<br>г/мл | Состав насыщенного раствора,<br>% мас. |               |                  |                          |                              |                      | Донная<br>фаза  |
|----------|-------------------------|-------------------------|--|---------------|------------------|--------------------------|------------------------------|----------------------|---|
|          |                         |                         | $\text{NH}_4\text{Cl}$                 | $\text{NaCl}$ | $\text{NaHCO}_3$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | $\text{H}_2\text{O}$ |   |
| 1        | 15                      | 1.058                   | -                                      | -             | 8.1              | -                        | -                            | 91.9                 | $\text{NaHCO}_3$  |
| 4        | -»-                     | -                       | 16.8                                   | -             | 6.7              | 0.2                      | 0.9                          | 75.4                 | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$                        |
| 5        | -»-                     | -                       | 24.8                                   | -             | 6.8              | -                        | -                            | 68.4                 | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ |
| 6        | -»-                     | -                       | 25.0                                   | -             | 3.6              | 0.3                      | 0.7                          | 70.4                 | $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$                  |
| 7        | -»-                     | 1.069                   | 26.4                                   | -             | -                | -                        | -                            | 73.6                 | $\text{NH}_4\text{Cl}$  |
| 8        | 20                      | 1.051                   | -                                      | -             | 8.2              | 0.4                      | -                            | 91.4                 | $\text{NaHCO}_3$  |
| 9        | -»-                     | -                       | 21.9                                   | -             | 6.1              | 0.8                      | 0.3                          | 70.9                 | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$                        |
| 10       | -»-                     | -                       | 25.8                                   | -             | 5.0              | -                        | -                            | 69.2                 | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ |
| 11       | -»-                     | -                       | 25.9                                   | -             | 3.7              | -                        | -                            | 70.4                 | $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$                  |
| 12       | -»-                     | 1.079                   | 27.5                                   | -             | -                | -                        | -                            | 72.5                 | $\text{NH}_4\text{Cl}$  |
| 13       | 25                      | 1.064                   | -                                      | -             | 8.8              | 0.4                      | -                            | 90.8                 | $\text{NaHCO}_3$  |
| 14       | -»-                     | 1.118                   | 22.7                                   | -             | 6.4              | 0.3                      | 1.8                          | 68.8                 | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$                        |
| 15       | -»-                     | 1.125                   | 26.4                                   | -             | 5.8              | 1.3                      | 0.4                          | 66.1                 | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ |
| 16       | -»-                     | 1.066                   | 28.4                                   | -             | -                | -                        | -                            | 71.6                 | $\text{NH}_4\text{Cl}$  |
| 17       | 30                      | 1.061                   | -                                      | -             | 8.1              | 1.1                      | -                            | 90.8                 | $\text{NaHCO}_3$  |
| 18       | -»-                     | 1.113                   | 21.2                                   | 0.2           | 5.6              | 2.1                      | 0.0                          | 70.9                 | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$                        |
| 19       | -»-                     | 1.132                   | 26.4                                   | 0.0           | 5.3              | 1.2                      | 2.6                          | 64.5                 | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ |
| 20       | -»-                     | 1.079                   | 29.7                                   | -             | -                | -                        | -                            | 70.3                 | $\text{NH}_4\text{Cl}$  |

Таблица 2.6

Растворимость в системе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при различных температурах

| №<br>п/п | Темпе-<br>ратура,<br>°С | Плот-<br>ность,<br>г/мл | Состав насыщенного раствора, % мас. |               |                  |                           |                          |                              |                      | Донная фаза   |
|----------|-------------------------|-------------------------|-------------------------------------|---------------|------------------|---------------------------|--------------------------|------------------------------|----------------------|---|
|          |                         |                         | $\text{NH}_4\text{Cl}$              | $\text{NaCl}$ | $\text{NaHCO}_3$ | $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ | $\text{Na}_2\text{CO}_3$ | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | $\text{H}_2\text{O}$ |   |
| 1        | 15                      | 1.082                   | -                                   | -             | 4.9              | 10.0                      | -                        | 3.9                          | 81.2                 | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$                        |
| 2        | ->>-                    | 1.086                   | 8.8                                 | -             | 5.8              | 4.4                       | 0.0                      | 1.4                          | 79.6                 | ->>-  |
| 3        | ->>-                    | 1.091                   | 13.0                                | -             | 6.6              | 1.5                       | 0.0                      | 1.0                          | 77.9                 | ->>-  |
| 4        | ->>-                    | 1.100                   | 16.8                                | -             | 6.7              | 0.0                       | 0.2                      | 0.9                          | 75.4                 | ->>-  |
| 5        | ->>-                    | 1.115                   | 23.5                                | 2.0           | 4.1              | -                         | 0.9                      | 0.0                          | 69.5                 | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ |
| 5        | ->>-                    | ->>-                    | 23.46                               | 1.96          | 4.08             | ->>-                      | 0.89                     | ->>-                         | 69.61                | ->>-  |
| 5a       | ->>-                    | ->>-                    | 23.76                               | 1.63          | 4.18             | ->>-                      | 1.02                     | ->>-                         | 69.41                | ->>-  |
| 5б       | ->>-                    | ->>-                    | 24.23                               | 0.91          | 3.37             | ->>-                      | 2.61                     | ->>-                         | 68.88                | ->>-  |
| 6        | ->>-                    | 1.122                   | 21.3                                | 5.8           | 2.4              | -                         | 0.6                      | -                            | 69.9                 | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$                           |
| 7        | ->>-                    | 1.142                   | 18.8                                | 10.0          | 0.8              | -                         | 0.9                      | -                            | 69.5                 | ->>-  |
| 8        | ->>-                    | 1.179                   | 14.1                                | 17.3          | 0.9              | -                         | 0.1                      | -                            | 67.6                 | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$             |
| 9        | ->>-                    | 1.190                   | -                                   | 25.6          | 0.8              | -                         | -                        | -                            | 73.6                 | $\text{NaHCO}_3 + \text{NaCl}$                                    |
| 10       | ->>-                    | 1.100                   | 25.0                                | -             | 3.6              | 0.0                       | 0.3                      | 0.7                          | 70.4                 | $\text{NH}_4\text{HCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$                  |
| 11       | ->>-                    | 1.089                   | 24.5                                | -             | -                | 4.1                       | -                        | 1.1                          | 70.3                 | ->>-  |
| 12       | ->>-                    | 1.174                   | 13.6                                | 18.3          | -                | -                         | -                        | -                            | 68.1                 | $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$                              |
| 13       | 20                      | 1.085                   | -                                   | -             | 4.6              | 10.6                      | -                        | 3.9                          | 80.9                 | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$                        |
| 14       | ->>-                    | 1.098                   | -                                   | -             | 4.3              | 13.5                      | -                        | 2.0                          | 80.2                 | ->>-  |
| 15       | ->>-                    | 1.094                   | 1.7                                 | -             | 5.1              | 10.4                      | -                        | 2.7                          | 80.1                 | ->>-  |
| 16       | ->>-                    | 1.098                   | 3.7                                 | -             | 4.7              | 9.4                       | -                        | 2.2                          | 80.0                 | ->>-  |
| 17       | ->>-                    | 1.096                   | 8.1                                 | -             | 5.9              | 4.8                       | -                        | 2.4                          | 78.8                 | ->>-  |
| 18       | ->>-                    | 1.097                   | 8.6                                 | -             | 5.2              | 6.1                       | -                        | 1.9                          | 78.2                 | ->>-  |
| 19       | ->>-                    | 1.098                   | 11.7                                | -             | 6.4              | 2.7                       | -                        | 2.0                          | 77.2                 | ->>-  |
| 20       | ->>-                    | 1.102                   | 15.7                                | -             | 5.5              | -                         | 0.8                      | 1.7                          | 76.3                 | ->>-  |
| 21       | ->>-                    | 1.104                   | 16.8                                | -             | 7.0              | 0.6                       | -                        | 1.5                          | 74.1                 | ->>-  |

| №  | Температура, | Плотность, | Состав насыщенного раствора, % мас. |      |      |                    |      |                    |                                  | Донная фаза   |
|----|--------------|------------|-------------------------------------|------|------|--------------------|------|--------------------|----------------------------------|---|
|    |              |            | п/п                                 | °С   | г/мл | NH <sub>4</sub> Cl | NaCl | NaHCO <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> |   |
| 22 | 20           | 1.110      | 20.3                                | -    | 5.5  | -                  | 1.2  | 0.6                | 72.4                             | NaHCO <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>                          |
| 23 | ->>          | 1.110      | 21.9                                | -    | 6.1  | 0.0                | 0.8  | 0.3                | 70.9                             | ->>   |
| 24 | ->>          | 1.122      | 25.2                                | 0.6  | 4.7  | -                  | 1.5  | -                  | 68.0                             | NaHCO <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> +<br>+NH <sub>4</sub> Cl |
| 25 | ->>          | 1.089      | 27.7                                | -    | -    | 4.3                | -    | 1.0                | 67.0                             | NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> Cl                          |
| 26 | ->>          | 1.090      | 25.0                                | -    | -    | 3.0                | -    | 1.7                | 70.3                             | ->>   |
| 27 | ->>          | 1.100      | 25.3                                | -    | 2.7  | 0.7                | -    | 1.9                | 69.4                             | ->>   |
| 28 | ->>          | 1.128      | 22.8                                | 4.1  | 2.9  | -                  | 1.5  | -                  | 68.7                             | NaHCO <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> Cl  |
| 29 | ->>          | 1.127      | 22.2                                | 5.5  | 2.6  | -                  | 0.8  | -                  | 68.9                             | ->>   |
| 30 | ->>          | 1.135      | 20.3                                | 8.1  | 2.2  | -                  | 0.4  | -                  | 69.0                             | ->>   |
| 31 | ->>          | 1.141      | 19.4                                | 9.9  | 1.6  | -                  | 0.8  | -                  | 68.3                             | ->>   |
| 32 | ->>          | 1.149      | 17.7                                | 12.2 | 1.5  | -                  | 0.3  | -                  | 68.3                             | ->>   |
| 33 | ->>          | 1.179      | 15.1                                | 16.5 | 1.1  | -                  | 0.1  | -                  | 67.2                             | NaHCO <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> Cl+NaCl                                   |
| 34 | ->>          | 1.168      | 14.6                                | 17.5 | -    | -                  | -    | -                  | 67.9                             | NH <sub>4</sub> Cl+NaCl   |
| 35 | ->>          | 1.172      | 14.6                                | 17.5 | -    | -                  | -    | -                  | 67.9                             | ->>   |
| 36 | ->>          | 1.181      | 11.2                                | 18.9 | 0.9  | -                  | 0.2  | -                  | 67.8                             | NaHCO <sub>3</sub> +NaCl  |
| 37 | ->>          | 1.187      | 7.1                                 | 20.1 | 0.8  | -                  | 0.1  | -                  | 71.9                             | ->>   |
| 38 | ->>          | 1.194      | 3.5                                 | 23.7 | 0.7  | -                  | 0.1  | -                  | 72.0                             | ->>   |
| 39 | ->>          | 1.195      | -                                   | 26.1 | 1.0  | -                  | -    | -                  | 72.9                             | ->>   |
| 40 | ->>          | 1.184      | -                                   | 25.9 | 0.9  | -                  | -    | -                  | 73.2                             | ->>   |
| 41 | 25           | 1.124      | -                                   | -    | 5.6  | 10.0               | -    | 7.0                | 77.4                             | NaHCO <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>                          |
| 42 | ->>          | 1.108      | 9.2                                 | -    | 5.8  | 5.8                | -    | 3.2                | 76.0                             | ->>   |
| 43 | ->>          | 1.110      | 18.5                                | -    | 7.0  | 0.1                | -    | 2.3                | 72.1                             | ->>   |
| 44 | ->>          | 1.118      | 22.7                                | -    | 6.4  | -                  | 0.2  | 1.8                | 68.9                             | ->>   |
| 45 | ->>          | 1.126      | 26.4                                | -    | 5.8  | -                  | 1.3  | 0.4                | 66.1                             | NaHCO <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> +<br>+NH <sub>4</sub> Cl |

| №  | Температура,<br>°С | Плотность,<br>г/мл | Состав насыщенного раствора, % мас. |      |                    |                                  |                                 |   |                  | Донная фаза  |
|----|--------------------|--------------------|-------------------------------------|------|--------------------|----------------------------------|---------------------------------|---|------------------|--|
|    |                    |                    | NH <sub>4</sub> Cl                  | NaCl | NaHCO <sub>3</sub> | NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | H <sub>2</sub> O |  |
| 46 | 30                 | 1.130              | 23.9                                | 4.4  | 3.2                | -                                | 1.1                             | -   | 67.4             | NaHCO <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> Cl                                       |
| 47 |                    | 1.139              | 21.3                                | 7.9  | 2.1                | -                                | 0.8                             | -   | 67.9             | -»-  |
| 48 |                    | 1.167              | 17.4                                | 14.8 | 1.0                | -                                | 0.4                             | -   | 66.4             | NaHCO <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> Cl+<br>+NaCl                             |
| 49 |                    | 1.109              | 25.9                                | -    | 3.4                | 1.2                              | -                               | 2.0   | 67.5             | NH <sub>4</sub> Cl+NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>                          |
| 50 |                    | 1.093              | 25.9                                | -    | -                  | 4.7                              | -                               | 1.8   | 67.6             | -»-  |
| 51 |                    | 1.187              | -                                   | 25.8 | 0.9                | -                                | 0.1                             | -   | 73.2             | NaHCO <sub>3</sub> +NaCl   |
| 52 |                    | 1.171              | 16.1                                | 16.9 | -                  | -                                | -                               | -   | 67.0             | NH <sub>4</sub> Cl+NaCl  |
| 53 |                    | 1.105              | 25.9                                | -    | -                  | 4.4                              | -                               | 4.9   | 64.8             | NH <sub>4</sub> Cl+NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>                          |
| 54 |                    | 1.114              | -                                   | -    | 5.7                | 10.4                             | 0.0                             | 6.4   | 77.5             | NaHCO <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>                         |
| 55 |                    | 1.116              | 9.0                                 | -    | 5.9                | 6.4                              | -                               | 5.1   | 73.6             | -»-  |
| 56 |                    | 1.114              | 14.0                                | -    | 7.1                | 3.1                              | -                               | 4.1   | 71.7             | -»-  |
| 57 |                    | 1.119              | 18.3                                | -    | 7.0                | 0.5                              | -                               | 4.1   | 70.1             | -»-  |
| 58 |                    | 1.132              | 26.4                                | -    | 5.3                | -                                | 1.2                             | 2.6   | 64.5             | NH <sub>4</sub> Cl+NaHCO <sub>3</sub> +<br>+NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> |
| 59 |                    | 1.133              | 24.6                                | 4.6  | 2.9                | -                                | 1.3                             | -   | 66.6             | NaHCO <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> Cl                                       |
| 60 |                    | 1.142              | 22.3                                | 8.2  | 2.0                | -                                | 1.1                             | -   | 66.4             | -»-  |
| 61 |                    | 1.161              | 18.5                                | 13.9 | 1.1                | -                                | 0.6                             | -   | 65.9             | NaHCO <sub>3</sub> +NaCl+<br>+NH <sub>4</sub> Cl                             |
| 62 |                    | 1.170              | 17.5                                | 16.5 | -                  | -                                | -                               | -   | 66.0             | NaCl+NH <sub>4</sub> Cl  |
| 63 |                    | 1.202              | -                                   | 26.1 | 1.1                | -                                | -                               | -   | 72.8             | NaHCO <sub>3</sub> +NaCl   |

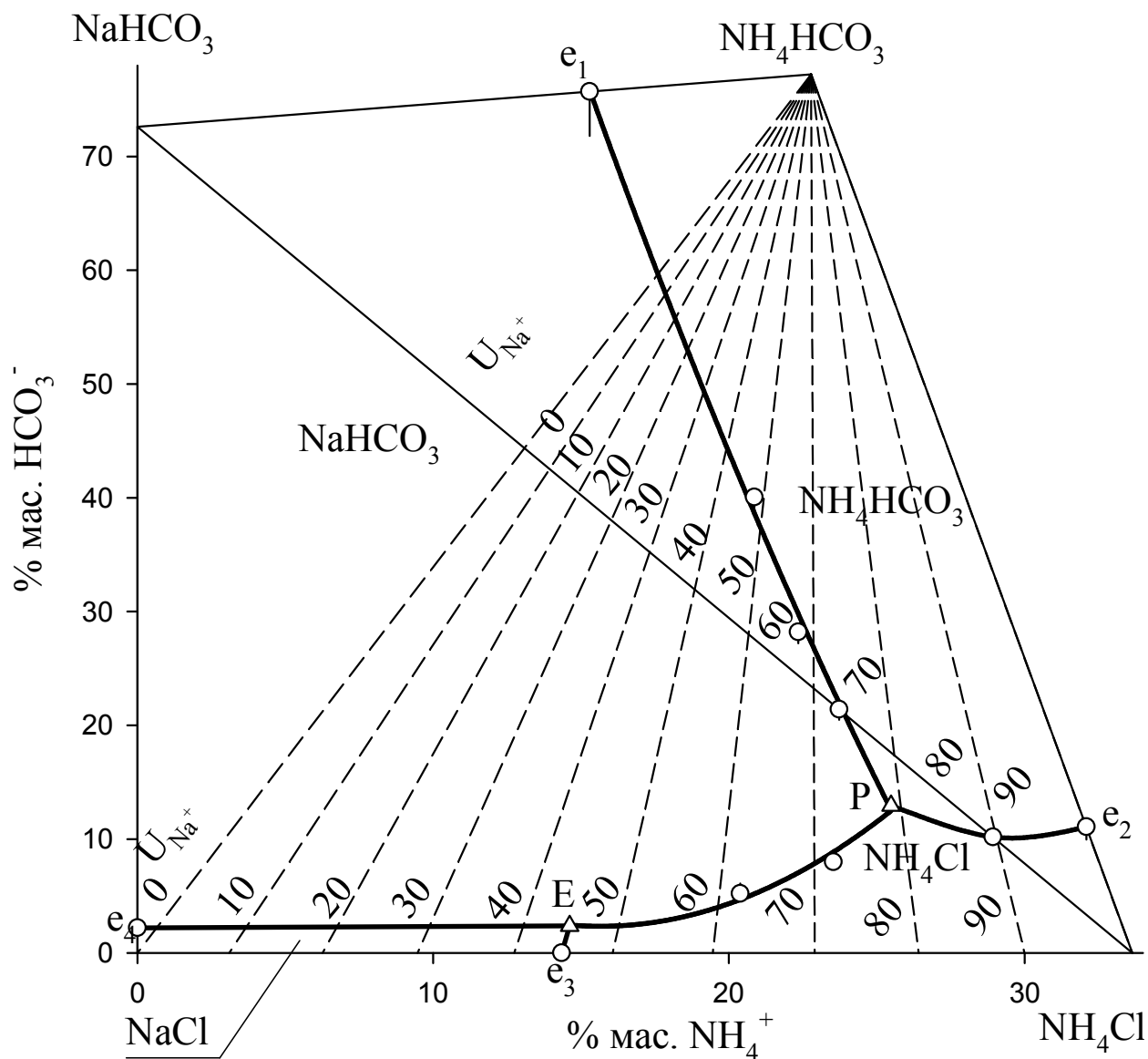


Рис. 2.21. Комбинированная проекция изотермы растворимости системы  $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  при  $15^\circ\text{C}$

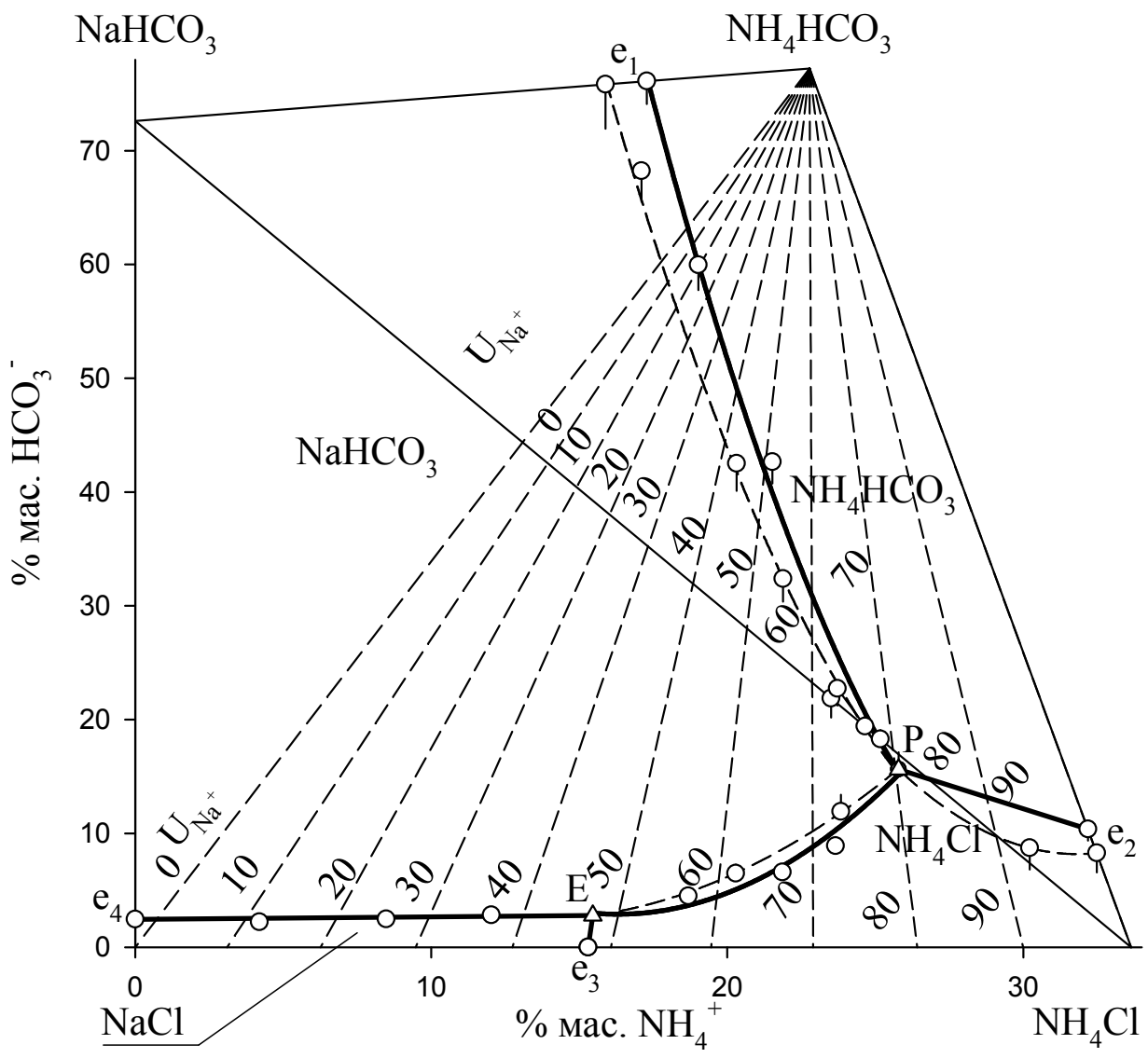


Рис. 2.22. Комбинированная проекция изотермы растворимости системы  $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  при  $20^\circ\text{C}$

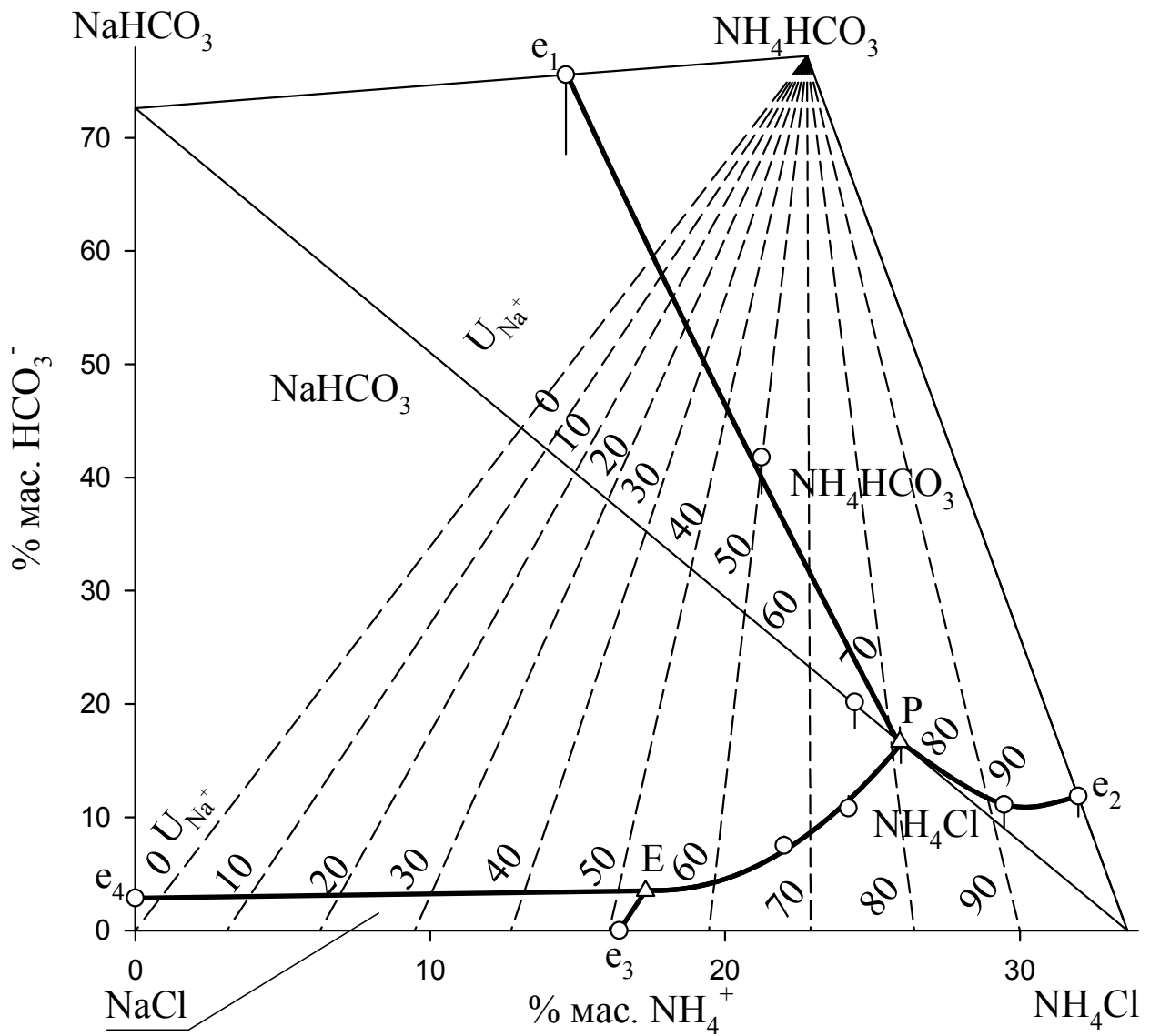


Рис. 2.23. Комбинированная проекция изотермы растворимости системы  $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$



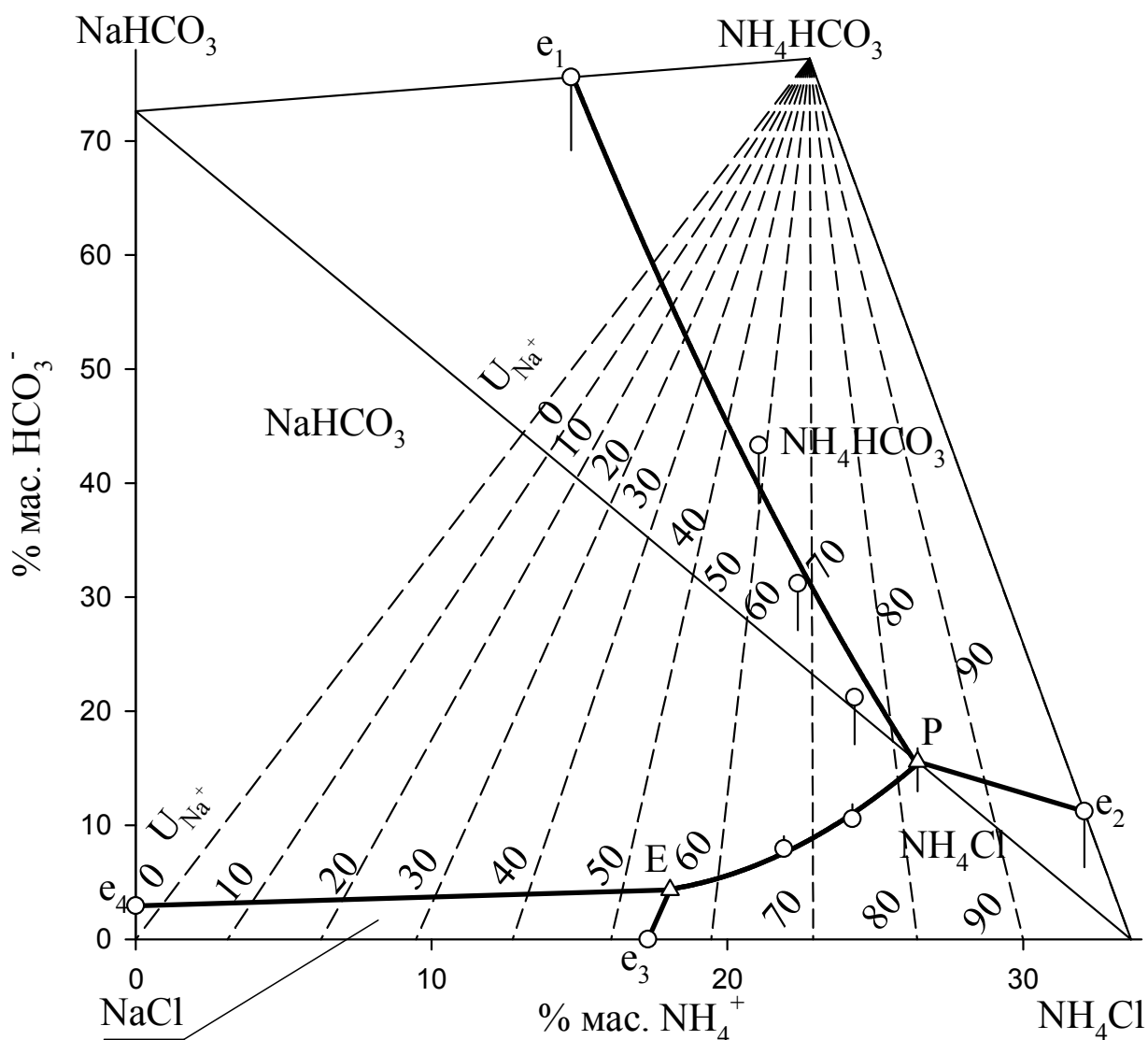


Рис. 2.24. Комбинированная проекция изотермы растворимости системы  $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+ // \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$  при  $30^\circ\text{C}$

В составах тройных перитонических растворов (P) содержатся значительные количества карбонат-ионов и отчётливо заметно увеличение вариантиности четырёхфазных равновесий и превращение невариантных точек в отрезки линий моновариантного равновесия. При температурах  $15$  и  $20^\circ\text{C}$  прослеживается обратно пропорциональное влияние карбоната натрия на содержание хлорида натрия в тройных эвтонических растворах.

Так, например, используя данные о содержании хлорида и карбоната натрия в эвтонических растворах при  $15^\circ\text{C}$  (см. точки 5, 5а, 5б в табл. 2.6), и содержание хлорида натрия, приводимое Федотьевым, можно вычислить содержание карбоната натрия в его растворе и восстановить полный состав эвтонического раствора, насыщенного относительно гидрокарбоната аммония, хлорида аммония и гидрокарбоната натрия [47]. Этот состав оказался следующим (% мас.): 23.3 –  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ; 2.0 –  $\text{NaCl}$ ; 4.7 –  $\text{NaHCO}_3$ ; 0.5 –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ; 69.5 –  $\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, карбонат натрия, содержащийся в первых (инконгруэнтных) эвтонических растворах, является источником экстраполяционной

ошибки определения Федотьевым температуры, при которой состав эвтонического раствора должен был бы оказаться на диагонали состава четверной взаимной системы, и выше которой она становится стабильной.

Вторые эвтонические растворы (Е), в отличие от первых, содержат значительно меньше карбонат-ионов. Их составы в различных сериях опытов воспроизводятся с точностью до десятых долей процента.

На линиях  $e_1P$ ,  $e_2P$ ,  $PE$ ,  $e_3E$  и  $e_4E$  находятся составы растворов, насыщенных относительно двух солей: гидрокарбоната натрия и гидрокарбоната аммония; гидрокарбоната аммония и хлорида аммония; гидрокарбоната натрия и хлорида аммония; хлорида натрия и хлорида аммония; гидрокарбоната натрия и хлорида натрия соответственно. Наличие в растворе карбонат-ионов приводит к превращению линий в куски поверхностей. Особенно хорошо это заметно на рис. 2.22. Пунктиром на этом рисунке обозначены границы двояконасыщенных растворов с большим содержанием карбонат-ионов.

Внутри фигур  $NaHCO_3-e_1P-E-e_4-NaHCO_3$ ,  $NH_4HCO_3-e_1P-e_2-NH_4HCO_3$ ,  $NH_4Cl-e_2P-E-e_3-NH_4Cl$ ,  $NaCl-e_3-E-e_4-NaCl$  располагаются составы растворов, насыщенных относительно одной соли – гидрокарбоната натрия, гидрокарбоната аммония, хлорида аммония, хлорида натрия соответственно. Эти фигуры также называются полями кристаллизации. Наличие в насыщенных растворах карбонат-ионов приводит к уменьшению поля кристаллизации гидрокарбоната натрия.

### *2.8. Результаты статистической обработки данных о моновариантных и невариантных фазовых равновесиях в четверной взаимной системе $Na^+$ , $NH_4^+$ // $HCO_3^-$ , $Cl^-$ - $H_2O$ при 15, 20, 25 и 30°C*

Математический метод главных компонент показал свою эффективную применимость для обработки результатов исследований в многокомпонентных водных системах, образованных компонентами всех типов.

Проверка плоскостности линий моновариантных равновесий и невариантных точек в данной четверной взаимной системе во всём температурном диапазоне показала следующие результаты. Перитоническая совокупность точек (линии моновариантных равновесий двояконасыщенных растворов относительно гидрокарбонатов аммония и натрия; хлорида и гидрокарбоната аммония и перитонический трояконасыщенный раствор) при 15, 20, 25 и 30°C имеет следующие значения неплоскостности соответственно (без учёта содержания карбонат-ионов и в круглых скобках с их учётом, %): 1.49 (9.80); 1.89 (7.12); 1.53 (3.35); 0.62 (1.03). Эвтоническая совокупность точек (линии моновариантных равновесий двояконасыщенных растворов относительно гидрокарбоната и хлорида натрия; хлоридов натрия и аммония и эвтонический трояконасыщенный раствор) при 15, 20, 25 и 30°C (%): 3.73 (9.48); 2.58 (5.95); 0.95 (0.72); 30°C 0.29 (0.52).

Превышение неплоскостности данных с учётом содержания карбонат-ионов подтверждает увеличение вариантности равновесий при переходе в пяттерную взаимную систему, а малые её значения подтверждают расположение

линий моновариантного равновесия и нонвариантных точек вблизи соответствующей плоскости.

### 2.9. Использование данных о фазовых равновесиях в четверной взаимной системе $Na^+$ , $NH_4^+$ // $HCO_3^-$ , $Cl^-$ - $H_2O$ для технологии производства соды

Прежде чем начинать рассматривать практические следствия, вытекающие из представленных равновесных данных о растворимости в четверной взаимной системе, необходимо соотнести их с результатами работы промышленных карбонизационных колонн. Приводимые в литературе данные не всегда содержат сведения о плотности растворов и, как правило, концентрации компонентов приводятся в нормальных делениях (н. д.), принятых в содовой промышленности. Причём: 1 н. д. = 1/20 г-экв/л данного иона или компонента.

Приведённые в табл. 2.7 и 2.8 данные показывают, что при исследовании растворимости в воде слагающих систему солей в токе диоксида углерода получаются насыщенные растворы лишь с немногим большими степенями карбонизации, чем растворы, образующиеся в промышленных карбонизационных колоннах. Следовательно, полученные данные могут служить равновесной моделью реального производства.

Таблица 2.7

Вычисленные составы маточных растворов, получаемых из рассола, содержащего 305 г/л NaCl

| Температура,<br>°С | Плотность,<br>г/мл | Состав насыщенного раствора,<br>н.д. |                              |                 |                               |                               | $U_{Na^+}$ ,<br>% | $U_{NH_4^+}$ ,<br>% | Донная фаза  |
|--------------------|--------------------|--------------------------------------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|---------------------|--|
|                    |                    | Cl <sup>-</sup>                      | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> |                   |                     |  |
| 15                 | 1.114              | 101.7                                | 95.6                         | 21.5            | 12.2                          | 3.3                           | 78.8              | 83.8                | NaHCO <sub>3</sub> +NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub> |
| 20                 | 1.117              | 101.1                                | 100.2                        | 20.6            | 14.0                          | 5.8                           | 79.6              | 80.2                | ->-  |
| 25                 | 1.121              | 100.2                                | 106.2                        | 19.2            | 17.9                          | 7.3                           | 80.8              | 76.3                | ->-  |
| 30                 | 1.126              | 99.1                                 | 114.3                        | 19.0            | 16.7                          | 17.5                          | 80.9              | 70.1                | ->-  |

#### 2.9.1. Влияние температуры на процесс карбонизации

Данные, представленные в табл. 2.7 и 2.8, показывают, что температура влияет противоречиво на равновесие процесса получения гидрокарбоната натрия. С одной стороны – неуклонно увеличивается растворимость хлорида аммония и его содержание в первом тройном эвтоническом растворе, насыщенном относительно гидрокарбоната натрия, хлорида и гидрокарбоната аммония, увеличивается при этом и максимальный равновесный коэффициент использования иона натрия. С другой стороны – увеличивается степень гидролиза карбонатов аммония и парциальная упругость аммиака и диоксида углерода в газовой фазе. При этом возрастает содержание карбонатов натрия и аммония в жидкой фазе, уменьшается степень карбонизации системы и снижается коэффициент использования иона натрия маточных растворов, получаемых в реальных аппаратах.

Таблица 2.8

Составы насыщенных растворов системы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  -  $\text{H}_2\text{O}$  и некоторые технологические параметры маточной жидкости процесса карбонизации при различных температурах.

| № п/п | Температура, °С | Плотность, г/мл | Содержание ионов в насыщенном растворе (н.д.) |               |                  |                    |            | Кэф, карбонизации, % | $U_{\text{Na}^+}$ , % | $U_{\text{NH}_4^+}$ , % | Донная фаза |   |   |
|-------|-----------------|-----------------|---|---------------|------------------|--------------------|------------|----------------------|-----------------------|-------------------------|-------------|---|---|
|       |                 |                 | $\text{Cl}^-$                                 | $\text{Na}^+$ | $\text{HCO}_3^-$ | $\text{CO}_3^{2-}$ | П, Т, общ, |                      |                       |                         |             | $\text{NH}_3$ , связ,   | $\text{NH}_3$ , своб,   |
| 1     | 15              | 1,086           | 35,6  | 14,8          | 28,3             | 4,8                | 33,2       | 54,0                 | 20,9                  | 61,5                    | 191,0       | 38,6  | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$                        |
| 2     |                 | 1,091           | 53,1  | 17,0          | 21,6             | 4,4                | 26,0       | 62,1                 | 36,1                  | 47,6                    | 192,8       | 58,1  | -"  |
| 3     |                 | 1,100           | 69,1  | 17,5          | 18,3             | 3,8                | 22,2       | 73,7                 | 51,5                  | 40,5                    | 194,8       | 69,9  | -"  |
| 4     |                 | 1,115           | 105,3   | 22,0          | 11,5             | 3,2                | 14,7       | 98,0                 | 83,3                  | 26,2                    | 196,7       | 79,1  | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ |
| 5     |                 | 1,122           | 111,3   | 31,0          | 7,2              | 1,6                | 8,9        | 89,2                 | 80,3                  | 16,1                    | 198,2       | 72,1  | $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$                           |
| 6     |                 | 1,142           | 119,3   | 45,2          | 2,6              | 3,4                | 6,0        | 80,1                 | 74,1                  | 8,6                     | 195,8       | 62,1  | -"  |
| 7     |                 | 1,179           | 131,9   | 72,7          | 2,4              | 0,6                | 3,0        | 62,3                 | 59,2                  | 5,5                     | 199,0       | 44,9  | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$             |
| 8     |                 | 1,097           | 35,4  | 13,7          | 30,6             | 8,5                | 39,1       | 60,9                 | 21,8                  | 69,7                    | 186,0       | 61,4  | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$                        |
| 9     |                 | 1,104           | 69,4  | 18,3          | 19,9             | 7,1                | 27,0       | 78,0                 | 51,1                  | 46,9                    | 190,9       | 73,6  | -"  |
| 10    |                 | 1,110           | 90,8  | 19,7          | 16,2             | 4,9                | 21,1       | 92,2                 | 71,1                  | 37,2                    | 194,7       | 78,3  | -"  |
| 11    | 1,122           | 108,1           | 108,1   | 12,5          | 6,4              | 18,9               | 05,7       | 86,8                 | 31,4                  | 194,0                   | 80,3        | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ |   |
| 12    | 1,127           | 114,8           | 114,8   | 32,1          | 7,1              | 3,2                | 10,3       | 93,0                 | 82,7                  | 17,4                    | 72,0        | $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$                           |   |
| 13    | 1,135           | 117,7           | 117,7   | 39,2          | 5,8              | 1,9                | 7,7        | 86,2                 | 78,5                  | 13,5                    | 197,8       | 66,7  | -"  |
| 14    | 1,141           | 121,5           | 121,5   | 47,4          | 5,5              | 3,2                | 8,7        | 82,9                 | 74,1                  | 14,2                    | 196,1       | 91,1  | -"  |
| 15    | 1,149           | 123,6           | 123,6   | 53,0          | 4,1              | 1,2                | 5,3        | 75,8                 | 70,6                  | 9,3                     | 198,4       | 89,5  | -"  |
| 16    | 1,179           | 132,9           | 132,9   | 70,0          | 2,6              | 1,0                | 3,6        | 66,5                 | 62,9                  | 6,3                     | 198,5       | 47,3  | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$             |
| 17    | 1,175           | 132,8           | 132,8   | 71,6          | 2,6              | 1,4                | 4,1        | 65,2                 | 61,2                  | 6,7                     | 197,8       | 46,1  | -"  |
| 18    | 1,108           | 38,1            | 15,1  | 33,7          | 2,9              | 46,6               | 69,6       | 23,0                 | 80,3                  | 181,5                   | 33,0        | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$                        |   |
| 19    | 1,110           | 76,8            | 18,8  | 20,9          | 8,9              | 29,8               | 87,7       | 57,9                 | 50,7                  | 189,9                   | 75,5        | -"  |   |
| 20    | 1,118           | 94,8            | 18,4  | 17,6          | 8,7              | 26,3               | 02,7       | 76,4                 | 43,9                  | 191,5                   | 80,6        | -"  |   |
| 21    | 1,126           | 111,1           | 20,9  | 18,6          | 4,4              | 23,0               | 13,3       | 90,2                 | 41,7                  | 196,1                   | 81,2        | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ |   |
| 22    | 1,130           | 117,6           | 29,8  | 8,2           | 4,8              | 13,1               | 00,9       | 87,8                 | 21,3                  | 195,2                   | 74,7        | $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$                           |   |
| 23    | 1,139           | 121,4           | 39,5  | 5,4           | 3,5              | 8,9                | 90,8       | 81,9                 | 14,4                  | 196,2                   | 67,4        | $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$                           |   |
| 24    | 1,167           | 134,9           | 63,7  | 2,6           | 2,0              | 4,6                | 75,8       | 71,3                 | 7,2                   | 197,3                   | 52,8        | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$             |   |
| 25    | 1,116           | 37,5            | 16,0  | 34,6          | 2,6              | 57,2               | 78,7       | 21,5                 | 91,8                  | 171,3                   | 57,4        | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{HCO}_3$                        |   |
| 26    | 1,114           | 57,3            | 17,1  | 28,1          | 8,6              | 46,7               | 86,9       | 40,2                 | 74,8                  | 178,6                   | 70,2        | -"  |   |
| 27    | 1,119           | 76,4            | 18,6  | 21,2          | 7,8              | 38,9               | 96,7       | 57,8                 | 60,1                  | 181,6                   | 75,7        | -"  |   |
| 28    | 1,132           | 111,5           | 19,2  | 14,3          | 7,4              | 31,7               | 24,0       | 92,3                 | 45,9                  | 186,0                   | 82,8        | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3$ |   |
| 29    | 1,133           | 121,7           | 31,7  | 8,7           | 4,6              | 13,3               | 03,3       | 90,0                 | 22,0                  | 195,5                   | 73,9        | $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$                           |   |
| 30    | 1,142           | 127,0           | 41,9  | 5,7           | 4,0              | 9,8                | 95,0       | 85,2                 | 15,5                  | 195,7                   | 67,0        | -"  |   |
| 31    | 1,161           | 135,2           | 60,8  | 3,6           | 2,0              | 5,6                | 80,1       | 74,5                 | 9,2                   | 197,5                   | 55,1        | $\text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl}$             |   |

Проведённые нами исследования равновесий в системе при 25 и 30°C показали, что составы первых тройных эвтонических растворов не находятся в плоскости диагональных разрезов квадрата состава и не будут находиться там при 32°C. Следовательно, вывод Федотьева, основанный на экстраполяции экспериментальных данных, не учитывающих содержания карбонатов натрия и аммония в жидкой фазе, о том, что температура, равная 32°C, является оптимальной с точки зрения равновесных составов насыщенных растворов для получения гидрокарбоната натрия, является необоснованным.

Выбор температуры окончания процесса получения гидрокарбоната натрия в карбонизационных колоннах не является однозначным, эта температура зависит от конкретных условий процесса карбонизации, конструктивных особенностей колонны, концентрации питающего колонну диоксида углерода, газовой и жидкостной нагрузок и т. д. По-видимому, оптимальными условиями можно считать такую температуру, при которой коэффициенты использования ионов натрия и аммония равны, а качество кристаллов удовлетворительно.

### 2.9.2. Влияние концентраций ионов

Вычисленные составы и плотности насыщенных растворов относительно гидрокарбонатов натрия и аммония при различных температурах, получаемые из рассола, содержащего 305 г/л хлорида натрия, приведены в табл. 2.7 и изображены на рис. 2.25.

Рассматривая данные, приведённые в табл. 4. 8, отметим, что при увеличение температуры жидкости колонн от 25° до 30°C наблюдается резкое увеличение содержания карбонат-ионов (на 10.2 н.д.) и замедление возрастания равновесного коэффициента использования иона натрия (на 0.1 %), неуклонное уменьшение коэффициента использования ионов аммония (на 6.2 %), а также что превышение на 15.2 н.д. концентрации ионов аммония по отношению к ионам хлора при 30°C практически не меняет содержания ионов натрия. Следует, наверное, сделать вывод, что дальнейшее увеличение температуры и увеличение избытка аммиака по отношению к хлориду натрия нецелесообразно без значительного повышения парциальной упругости диоксида углерода. Избыток ионов аммония по отношению к анионам хлора приводит к образованию в жидкой фазе карбоната аммония, который не содержит одноименного иона  $\text{HCO}_3^-$  и не высаливает гидрокарбоната натрия.

Используя соотношения концентраций ионов натрия и гидрокарбонат-ионов в вычисленных равновесных насыщенных растворах, при получении гидрокарбоната натрия из рассола, содержащего 305 г/л хлорида натрия, можно показать (н.д.):

$$[\text{NH}_4^+] - [\text{Cl}^-] = 2[\text{П.Т.}] - [\text{CO}_2] = [\text{CO}_3^{2-}]. \quad (2.21)$$

Анализируя уравнение (2.21), приходим к выводу о том, что весь избыток ионов аммония по отношению к анионам хлора идёт на образование карбоната аммония в насыщенном растворе.

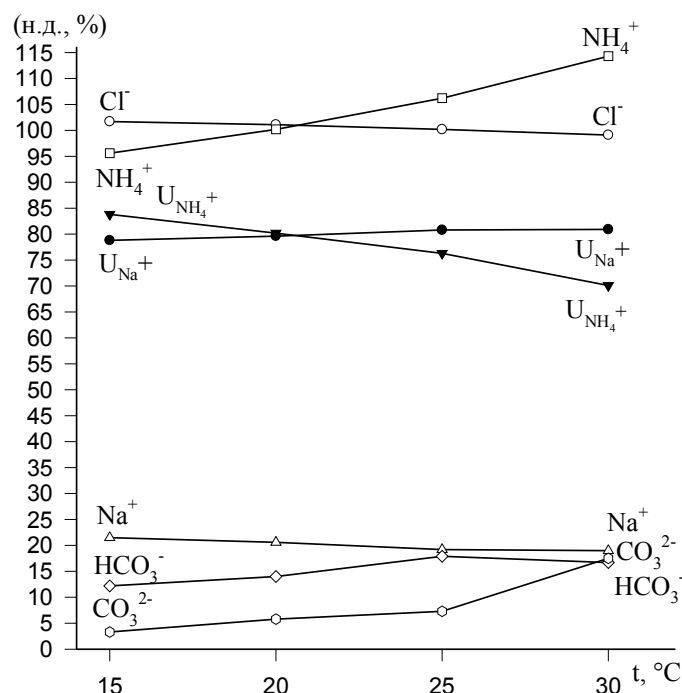


Рис. 4.1. Вычисленные составы равновесных насыщенных растворов, коэффициенты использования ионов натрия и аммония этих растворов при получении гидрокарбоната натрия из рассола, содержащего 305 г/л хлорида натрия

Таким образом, изучение растворимости в четверной взаимной системе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при 15, 20, 25 и 30°C, определение содержания карбонат-ионов в насыщенных растворах оконтуривающих систем, на линиях моновариантного равновесия и эвтонических растворах системы показало, что в изученном интервале температур система не имеет стабильной диагонали.

Оказалось, что исторически сложившаяся традиция вычисления содержания гидрокарбонат-ионов по прямому титру приводит к грубому искажению диаграммы состава и неверным выводам. Предложен новый способ построения безводной проекции, который не искажает тип изотермы растворимости и не изменяет вычисленное значение коэффициента использования иона натрия раствора, снятого с диаграммы после проецирования.

Выведены уравнения изолиний коэффициента использования иона натрия для четверной взаимной системы. Совместное изображение изолиний использования иона натрия и безводной проекции взаимной системы позволяет легко увидеть составы насыщенных растворов с максимальным коэффициентом использования иона натрия, которые и должны быть получены при синтезе гидрокарбоната натрия из хлорида натрия, аммиака и диоксида углерода.

Показано, что насыщенные растворы, полученные при термостатировании исходных реакционных смесей в токе диоксида углерода при исследовании фазовых равновесий, имеют практически такую же степень карбонизации, что и маточная жидкость карбонизационных колонн, и могут быть использованы для моделирования производственных процессов.

Вычислено, что маточные растворы, получаемые из рассола хлорида натрия промышленных концентраций, являются двояконасыщенными, гидрокарбонат аммония выделяется в донную фазу.

### 3. ЛАБОРАТОРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ

#### 3.1. Методика проведения опытов

Для исследования процесса карбонизации в условиях максимально приближенных к заводским была разработана установка, схема которой представлена на рис. 3.1. Верхняя абсорбционная часть колонны (2) присоединена к каплеуловителю (1) и собрана из четырёх термостатируемых секций, заполненных мелкой насадкой из обрезков хлорвиниловой трубки и снабжённых штуцерами для ввода предкарбонизованной жидкости. Холодильная часть колонны собрана из секций (3 и 4), охлаждаемых воздухом и водой из термостата. Секция (3) заполнена насадкой из обрезков фторопластовых трубок. В низу колонны выполнена разводка для регулировки подачи диоксида углерода и отбора суспензии.

Предкарбонизованную жидкость или рассол вводили в колонну перистальтическим насосом (6) с постоянной скоростью 8 мл/мин через теплообменники (7). Теплообменники (7) и рубашки абсорбционной зоны (2) были подключены к ультратермостату U-10.

Ввод газа в колонну осуществлялся через ротаметр с постоянной скоростью 1 л/мин. Высота установки 3 метра, объем 900 мл. Объем абсорбционной зоны равен 200 мл, холодильной – 700 мл, а объем прогазованной жидкости в колонне – 400 мл.

Методика исследования процесса карбонизации на лабораторной колонне была следующей.

Перед началом опыта колонну заполняли отработанной суспензией предыдущих опытов, выводили на температурный режим при барботировании диоксида углерода до постоянной температуры в средней части колонны при заданной температуре в термостате.

Предкарбонизованную жидкость в колонну подавали с суммарной скоростью 8 мл/мин в одну или несколько секций (секции абсорбционной зоны лабораторной колонны нумеруются далее в тексте сверху вниз). После того, как из колонны выпускали 600 мл суспензии, которые отбрасывали, начинали отбор проб суспензии для анализов. Отбирали три пробы по 200-250 мл.

Далее меняли способ ввода предкарбонизованной жидкости, отбрасывали 600 мл суспензии и снова начинали отбор проб. Температура суспензии на выходе из колонны поддерживалась равной 25°C.

Отобранные пробы на следующий день фильтровали. Осадок гидрокарбоната натрия промывали спиртом, сушили и проводили ситовой анализ. Маточный раствор анализировали на содержание ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  и по результатам анализов рассчитывали параметры процессов: утилизацию ионов натрия ( $U_{\text{Na}^+}$ ), степень карбонизации системы ( $K_{\text{карб.}}$ ), коэффициент выдувания аммиака ( $K_{\text{выд.ам.}}$ ). Средний коэффициент выдувания аммиака в некоторых случаях определялся экспериментально.

Во всех опытах использовалась заводская предкарбонизованная жидкость.

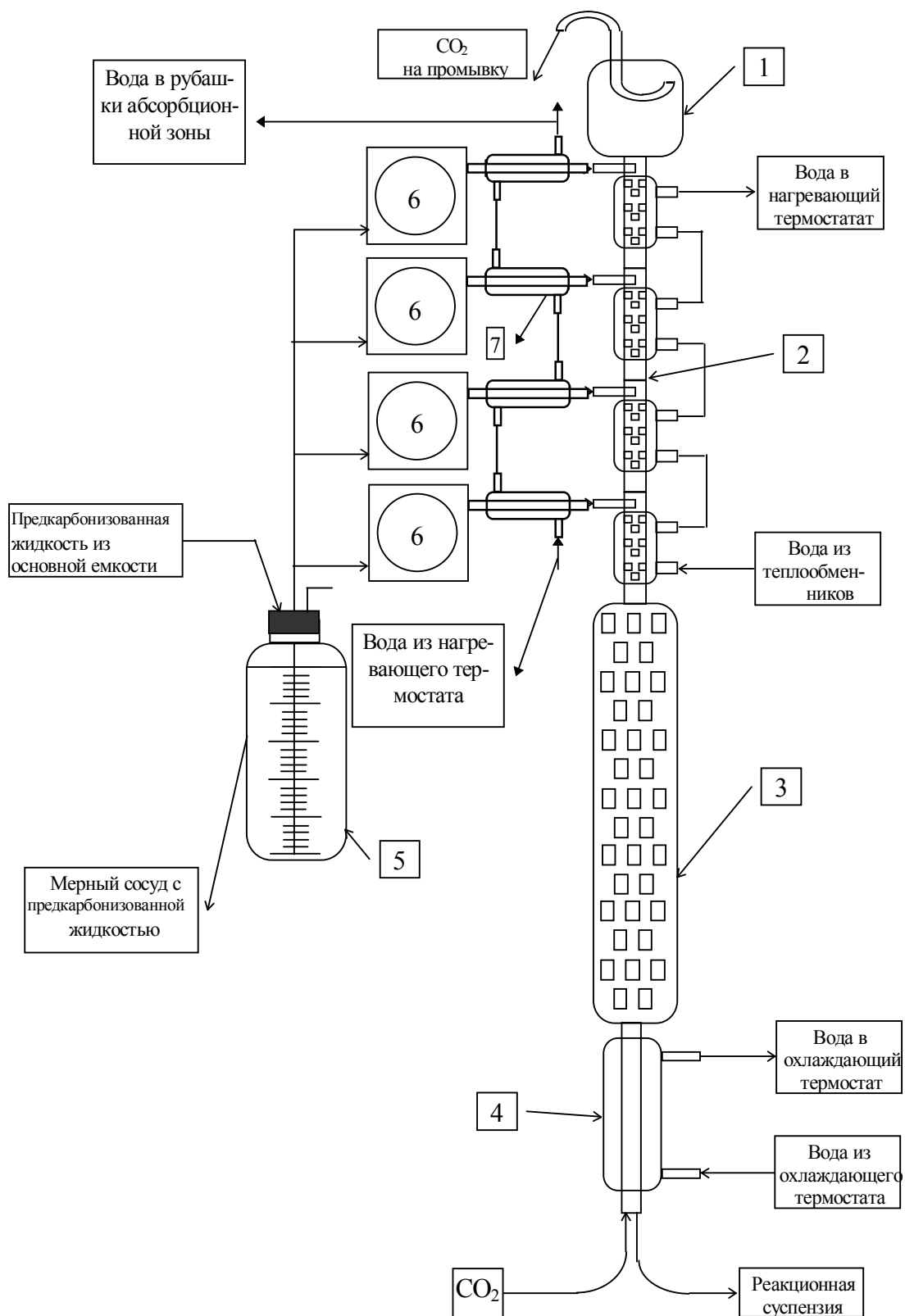


Рис. 3.1. Схема лабораторной установки для исследования процесса карбонизации

Ситовой анализ кристаллов гидрокарбоната натрия производили стандартным образом с помощью набора сит с размером ячеек 400, 160, 100, 71, 50 мкм и механического встряхивания. Отсев проводили в течении 12 минут.



Фракция крупнее 400 мкм отбрасывалась. Средневзвешенный размер частиц (R) вычисляли по уравнению (мкм):

$$R=(400-160)/2 \cdot \Phi_1+(160-100)/2 \cdot \Phi_2+(100-71)/2 \cdot \Phi_3+(71-50)/2 \cdot \Phi_4+50/2 \cdot \Phi_5, \quad (3.1)$$

где: R – средневзвешенный размер частиц (мкм);  $\Phi_1 \dots \Phi_5$  – массовая доля фракции кристаллов гидрокарбоната натрия, прошедшая через верхнее сито и оставшаяся на нижнем сите или поддоне.

### 3.2. Одноместный ввод предкарбонизованной жидкости в лабораторную колонну

#### 3.2.1. Классический способ получения гидрокарбоната натрия

Классический способ получения гидрокарбоната натрия моделировался при вводе всей предкарбонизованной жидкости в первую секцию абсорбционной зоны колонны.

В данной работе использован устойчивый статистический метод оценки данных [53, 54]. Вместо вычисления среднего по выборке используется медиана данной выборки; вместо выборочной дисперсии используются медианные отклонения; доверительные интервалы построены с вероятностью 95%.

Статистически обработанные результаты получения гидрокарбоната натрия на лабораторной колонне классическим способом приведены в табл. 3.1. Эти данные служат базой для сравнения со всеми другими результатами работы колонны с различными способами ввода предкарбонизованной жидкости.

Таблица 3.1

Получение гидрокарбоната натрия на лабораторной колонне классическим способом

| Плотность, г/мл | Состав насыщенного раствора, н.д. |                 |                               |                               |      |                 | Параметры процесса   |                        |                          |                    |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|------|-----------------|----------------------|------------------------|--------------------------|--------------------|
|                 | Na <sup>+</sup>                   | Cl <sup>-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | П.Т. | CO <sub>2</sub> | U <sub>Na+</sub> , % | K <sub>карб.</sub> , % | K <sub>выд.ам.</sub> , % | Размер частиц, мкм |
| 1.134           | 28.6                              | 97.4            | 4.8                           | 19.8                          | 24.6 | 29.4            | 70.6                 | 178.8                  | 8.5                      | 82.0               |
| ±0.002          | ±1.6                              | ±0.6            | ±2.1                          | ±1.9                          | ±1.5 | ±1.4            | ±2.5                 | ±1.6                   | ±1.8                     | ±5.7               |

#### 3.2.2. Получение гидрокарбоната натрия на лабораторной колонне при подаче всей предкарбонизованной жидкости во вторую секцию абсорбционной зоны

Статистически обработанные результаты исследования процесса получения гидрокарбоната натрия на лабораторной колонне при подаче всего предкарбонизованной жидкости во вторую секцию абсорбционной зоны приведены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

**Получение гидрокарбоната натрия на лабораторной колонне при подаче  
всей предкарбонизованной жидкости во вторую секцию  
абсорбционной зоны лабораторной колонны**

| Плотность, г/мл | Состав насыщенного раствора, н.д. |                 |                               |                               |              |                 | Параметры процесса   |                        |                          |                    |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------|-----------------|----------------------|------------------------|--------------------------|--------------------|
|                 | Na <sup>+</sup>                   | Cl <sup>-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | П.Т.         | CO <sub>2</sub> | U <sub>Na+</sub> , % | K <sub>карб.</sub> , % | K <sub>выд.ам.</sub> , % | Размер частиц, мкм |
| 1.132<br>±0.001 | 26.7<br>±1.0                      | 97.8<br>±1.4    | 4.1<br>±1.1                   | 25.6<br>±1.4                  | 29.7<br>±2.9 | 33.8<br>±4.0    | 72.7<br>±2.7         | 174.6<br>±3.2          | 4.3<br>±3.3              | 82.1<br>±12.9      |

**3.2.3. Получение гидрокарбоната натрия на лабораторной колонне  
при подаче всей предкарбонизованной жидкости в третью секцию  
абсорбционной зоны**

Статистически обработанные результаты исследования процесса получения гидрокарбоната натрия на лабораторной колонне при подаче всего предкарбонизованной жидкости в третью секцию абсорбционной зоны приведены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

**Получение гидрокарбоната натрия на лабораторной колонне при подаче всего  
предкарбонизованного рассола в третью секцию абсорбционной зоны**

| Плотность, г/мл | Состав насыщенного раствора, н.д. |                 |                               |                               |              |                 | Параметры процесса   |                        |                          |                    |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------|-----------------|----------------------|------------------------|--------------------------|--------------------|
|                 | Na <sup>+</sup>                   | Cl <sup>-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | П.Т.         | CO <sub>2</sub> | U <sub>Na+</sub> , % | K <sub>карб.</sub> , % | K <sub>выд.ам.</sub> , % | Размер частиц, мкм |
| 1.135<br>±0.002 | 28.6±<br>3.3                      | 96.8±<br>3.0    | 6.0<br>±1.7                   | 22.1<br>±2.0                  | 28.1±<br>1.8 | 34.1±<br>2.2    | 70.5±<br>2.3         | 177.1<br>±2.0          | 5.6<br>±2.7              | 85.5<br>±8.0       |

**3.2.4. Получение гидрокарбоната натрия на лабораторной колонне  
при подаче всей предкарбонизованной жидкости  
в четвертую секцию абсорбционной зоны**

Статистически обработанные результаты исследования процесса получения гидрокарбоната натрия на лабораторной колонне при подаче всего предкарбонизованной жидкости в четвертую секцию абсорбционной зоны приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Получение гидрокарбоната натрия на лабораторной колонне при подаче всего предкарбонизованного рассола в четвертую секцию абсорбционной зоны лабораторной колонны

| Плотность, г/мл | Состав насыщенного раствора, н.д. |                 |                               |                               |              |                 | Параметры процесса   |                        |                          |                    |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------------|-----------------|----------------------|------------------------|--------------------------|--------------------|
|                 | Na <sup>+</sup>                   | Cl <sup>-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> | П.Т.         | CO <sub>2</sub> | U <sub>Na+</sub> , % | K <sub>карб.</sub> , % | K <sub>выд.ам.</sub> , % | Размер частиц, мкм |
| 1.135<br>±0.003 | 25.6±<br>6.5                      | 95.0±<br>6.8    | 5.1<br>±0.9                   | 24.2<br>±0.4                  | 29.3±<br>1.6 | 34.4±<br>1.1    | 73.0±<br>4.8         | 175.5<br>±0.7          | 4.4<br>±7.9              | 94.5<br>±16.3      |

Результаты исследований, приведённые в табл. 3.1-3.4, свидетельствуют о том, что классический ввод предкарбонизованной жидкости в верхнюю секцию абсорбционной зоны лабораторной колонны уступает по основным параметрам другим способам одноместных вводов, лежащих ниже.

### *3.3. Получение гидрокарбоната натрия в лабораторной колонне с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости по высоте абсорбционной зоны*

Параметры проведения процесса карбонизации с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости были теми же, что и в классическом варианте. Расход предкарбонизованной жидкости составлял 8 мл/мин, диоксида углерода – 1 л/мин, температура воды в термостатах, питающих рубашки абсорбционной и холодильной зон колонны соответственно равнялась 80 и 25°C.

Отбор проб и их обработка в классическом варианте и при всех рассредоточенных вводах предкарбонизованной жидкости были одинаковыми. Отличие заключалось лишь в том, что поток предкарбонизованной жидкости дробился на 2-4 части, и эти дробные потоки вводились в разные части абсорбционной зоны колонны. Соотношение количеств предкарбонизованной жидкости в дробных потоках варьировалось, суммарный же поток оставался постоянным.

После обработки экспериментальных данных они были разделены на три большие группы. Первая группа ( $V_1+V_2>V_3+V_4$ ) – опыты, в которых в верхнюю часть абсорбционной зоны вводилось больше предкарбонизованной жидкости, чем в нижнюю. Вторая группа ( $V_1+V_2=V_3+V_4$ ) – это опыты, в которых аммонизированный рассол вводился равномерно в верхнюю и нижнюю часть абсорбционной зоны. Третья группа ( $V_1+V_2<V_3+V_4$ ) – опыты, в которых в нижнюю часть абсорбционной зоны вводилось больше предкарбонизованной жидкости, чем в верхнюю. В таком порядке ниже описываются результаты исследований.

#### **3.3.1. Первая группа ( $V_1+V_2>V_3+V_4$ ) опытов по получению гидрокарбоната натрия в лабораторной колонне при рассредоточенном вводе предкарбонизованной жидкости**

Статистически обработанные экспериментальные данные о различных способах получения гидрокарбоната натрия, в которых в верхнюю часть абсорбционной зоны лабораторной колонны подавалось больше предкарбонизованной жидкости, чем в нижнюю, приведены в табл. 3.5.

Таблица 3.5

Первая группа опытов ( $V_1+V_2>V_3+V_4$ ) по получению гидрокарбоната натрия в лабораторной колонне при рассредоточенном вводе предкарбонизованной жидкости

| Состав жидкой фазы, н.д. |                 |      |                 | Параметры процесса              |                        |                          |                    |
|--------------------------|-----------------|------|-----------------|---------------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------|
| Na <sup>+</sup>          | Cl <sup>-</sup> | П.Т. | CO <sub>2</sub> | U <sub>Na<sup>+</sup></sub> , % | K <sub>карб.</sub> , % | K <sub>выд.ам.</sub> , % | Размер частиц, мкм |
| 30.0                     | 98.9            | 27.3 | 33.2            | 69.7                            | 177.7                  | 7.6                      | 84.0               |
| ±1.1                     | ±1.0            | ±1.4 | ±2.8            | ±0.7                            | ±1.4                   | ±2.0                     | ±5.7               |

### 3.3.2. Вторая группа ( $V_1+V_2=V_3+V_4$ ) опытов по получению гидрокарбоната натрия в лабораторной колонне при рассредоточенном вводе предкарбонизованной жидкости

Во второй группе опытов сведены различные способы рассредоточенной подачи предкарбонизованной жидкости, в которых в верхнюю и в нижнюю часть абсорбционной зоны подавалось приблизительно одинаковое количество рассола. Статистически обработанные экспериментальные данные приведены в табл. 3. 6.

Таблица 3.6

Вторая группа опытов ( $V_1+V_2=V_3+V_4$ ) по получению гидрокарбоната натрия в лабораторной колонне при рассредоточенном вводе предкарбонизованной жидкости

| Состав жидкой фазы, н.д. |                 |      |                 | Параметры процесса              |                        |                          |                    |
|--------------------------|-----------------|------|-----------------|---------------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------|
| Na <sup>+</sup>          | Cl <sup>-</sup> | П.Т. | CO <sub>2</sub> | U <sub>Na<sup>+</sup></sub> , % | K <sub>карб.</sub> , % | K <sub>выд.ам.</sub> , % | Размер частиц, мкм |
| 27.4                     | 96.8            | 28.7 | 35.7            | 71.7                            | 177.9                  | 2.3                      | 85.5               |
| ±0.7                     | ±0.3            | ±1.0 | ±1.7            | ±0.7                            | ±1.2                   | ±1.3                     | ±3.9               |

### 3.3.3. Третья группа опытов ( $V_1+V_2<V_3+V_4$ ) по получению гидрокарбоната натрия в лабораторной колонне при рассредоточенном вводе предкарбонизованной жидкости

Статистически обработанные экспериментальные данные о различных способах получения гидрокарбоната натрия, в которых в нижнюю часть абсорбционной зоны колонны подавалось больше предкарбонизованной жидкости, чем в верхнюю, приведены табл. 3.7.

Таблица 3.7

Третья группа опытов ( $V_1+V_2 < V_3+V_4$ ) по получению гидрокарбоната натрия в лабораторной колонне при рассредоточенном вводе предкарбонизованной жидкости

| Состав жидкой фазы, н.д. |                 |          |                 | Параметры процесса              |                        |                          |                    |
|--------------------------|-----------------|----------|-----------------|---------------------------------|------------------------|--------------------------|--------------------|
| Na <sup>+</sup>          | Cl <sup>-</sup> | П.Т.     | CO <sub>2</sub> | U <sub>Na<sup>+</sup></sub> , % | K <sub>карб.</sub> , % | K <sub>выд.ам.</sub> , % | Размер частиц, мкм |
| 27.2±0.8                 | 97.3±0.6        | 27.0±3.1 | 32.2±3.3        | 72.0±0.9                        | 177.5±2.4              | 4.9±3.7                  | 85.0±2.4           |

Сопоставление результатов исследований различных рассредоточенных вводов предкарбонизованной жидкости в абсорбционную зону лабораторной колонны, приведены в табл. 3.5-3.7 и классического ввода предкарбонизованной жидкости, приведённых в табл. 3.1, позволяет сделать следующие заключения.

Равномерный рассредоточенный и неравномерный, когда в нижнюю часть абсорбционной зоны вводится больше предкарбонизованной жидкости, вводы по основным параметрам превосходят классический и неравномерный рассредоточенный, когда в верхнюю часть абсорбционной зоны вводится больше предкарбонизованной жидкости, чем в нижнюю.

Для внедрения наиболее подходящим является равномерный рассредоточенный ввод предкарбонизованной жидкости в абсорбционную зону колонны, что приведёт к увеличению выхода гидрокарбоната натрия, улучшению качества его кристаллов и снижению выдувания аммиака из колонны.

#### *3.4. Получение гидрокарбоната натрия из очищенного рассола хлорида натрия при одновременном проведении процессов аммонизации и карбонизации в лабораторной колонне*

Методика проведения опытов по получению гидрокарбоната натрия из рассола хлорида натрия, содержащего 305 г/л соли, при одновременной подаче аммиака и углекислого газа в лабораторную колонну была следующей.

Перед началом опыта колонну заполняли отработанной суспензией предыдущих опытов. Затем начинали подачу рассола хлорида натрия сверху колонны со скоростью 8 мл/мин., аммиак при этом подводился в различные секции абсорбционной зоны колонны, нагреваемые водой из термостата с температурой 80°C, диоксид углерода подавался снизу колонны. Выходящий из колонны газ промывался большим количеством дистиллированной воды, что после окончания опыта позволяло определить суммарный коэффициент выдувания аммиака.

После того, как из колонны выпускали 600 мл суспензии, которые отбрасывали, начинали отбор проб суспензии для анализов. Отбирали три пробы по 200–250 мл. Далее меняли способ ввода аммиака, отбрасывали 600 мл суспензии и снова начинали отбор проб. Температура суспензии на выходе из колонны поддерживалась равной 25°C.

Отобранные пробы на следующий день фильтровали. Осадок гидрокарбоната натрия промывали спиртом, сушили и проводили ситовой анализ. Маточный раствор анализировали на содержание ионов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$  и по результатам анализов рассчитывали параметры процессов: утилизацию натрия ( $U_{\text{Na}^+}$ ), коэффициент карбонизации системы ( $K_{\text{карб.}}$ ), коэффициент выдувания аммиака ( $K_{\text{выд.ам.}}$ ).

### 3.4.1. Получение гидрокарбоната натрия при подаче аммиака в две точки абсорбционной зоны лабораторной колонны

Из всех возможных двухместных способов ввода аммиака в две части абсорбционной зоны, работоспособным оказался только один – подача аммиака в две нижние (3-ю и 4-ю) части абсорбционной зоны. Другие способы ввода приводили к образованию мелкокристаллической суспензии гидрокарбоната натрия и аварийной остановке колонны.

Экспериментальные данные по получению гидрокарбоната натрия из очищенного рассола, совместной аммонизации и карбонизации и при введении аммиака в 3-ю и 4-ю секции абсорбционной зоны лабораторной колонны статистически обработаны и сведены в табл. 3.8.

Таблица 3.8

Получение гидрокарбоната натрия на лабораторной колонне при двухместном вводе аммиака в 3-ю и 4-ю секции абсорбционной зоны

| Состав жидкой фазы, н.д. |               |          |               | Параметры процесса    |                        |                          |
|--------------------------|---------------|----------|---------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| $\text{Na}^+$            | $\text{Cl}^-$ | П.Т.     | $\text{CO}_2$ | $U_{\text{Na}^+}$ , % | $K_{\text{карб.}}$ , % | $K_{\text{выд.ам.}}$ , % |
| 28,8±4,4                 | 97,6±0,7      | 32,2±3,5 | 38,5±5,6      | 70,5±4,5              | 174,4±0,4              | 1,0±0,7                  |

Приведённые в табл. 3.8 данные практически идентичны результатам получения гидрокарбоната натрия из аммонизированного раствора классическим способом, сведёнными в табл. 3.1.

Значительное уменьшение коэффициента выдувания аммиака при большем содержании его в фильтровой жидкости выгодно отличает данный способ от классического.

### 3.4.2. Получение гидрокарбоната натрия при подаче аммиака в три точки абсорбционной зоны лабораторной колонны

Из всех возможных трёхместных способов ввода аммиака, работоспособным оказался только один – подача аммиака в три нижние секции абсорбционной зоны колонны (2, 3 и 4-ю).

Экспериментальные данные по получению гидрокарбоната натрия из очищенного рассола, совместной аммонизации и карбонизации и при введении аммиака во 2, 3 и 4-ю секции абсорбционной зоны лабораторной колонны статистически обработаны и сведены в табл. 3.9.

Приведённые в табл. 3.9 данные близки к результатам получения гидрокарбоната натрия при рассредоточенном вводе предкарбонизованной жидкости по высоте абсорбционной зоны лабораторной колонны, сведённым в табл. 3.6, 3.7.

Значительное снижение коэффициента выдувания аммиака при большем его содержании в фильтровой жидкости выгодно отличает трёхместный ввод аммиака от рассредоточенного ввода предкарбонизованной жидкости при проведении процесса карбонизации, в том числе и с точки зрения увеличения экологической безопасности способа.

Таблица 3.9

Получение гидрокарбоната натрия на лабораторной колонне при трёхместном вводе аммиака во 2, 3 и 4-ю секции абсорбционной зоны

| Состав жидкой фазы, н.д. |                 |          |                 | Параметры процесса              |                        |                          |
|--------------------------|-----------------|----------|-----------------|---------------------------------|------------------------|--------------------------|
| Na <sup>+</sup>          | Cl <sup>-</sup> | П.Т.     | CO <sub>2</sub> | U <sub>Na<sup>+</sup></sub> , % | K <sub>карб.</sub> , % | K <sub>выд.ам.</sub> , % |
| 27,0±1,8                 | 98,6±1,4        | 31,5±5,3 | 41,2±6,0        | 72,6±1,6                        | 178,8±3,1              | 1,0±2,0                  |

### 3.4.3. Получение гидрокарбоната натрия при подаче аммиака в четыре точки абсорбционной зоны лабораторной колонны

Обработанные экспериментальные данные по получению гидрокарбоната натрия из очищенного рассола при одновременном проведении процессов аммонизации и карбонизации и четырёхместном вводе аммиака в абсорбционную зону лабораторной колонны приведены в табл. 3.10.

Таблица 3.10

Получение гидрокарбоната натрия на лабораторной колонне при четырёхместном вводе аммиака в 1, 2, 3 и 4-ю секции абсорбционной зоны

| Состав жидкой фазы, н.д. |                 |           |                 | Параметры процесса              |                        |                          |
|--------------------------|-----------------|-----------|-----------------|---------------------------------|------------------------|--------------------------|
| Na <sup>+</sup>          | Cl <sup>-</sup> | П.Т.      | CO <sub>2</sub> | U <sub>Na<sup>+</sup></sub> , % | K <sub>карб.</sub> , % | K <sub>выд.ам.</sub> , % |
| 24,3±1,3                 | 98,2±2,0        | 29,2±10,2 | 34,3±11,4       | 75,2±1,1                        | 176,6±6,3              | 2,0±1,1                  |

Проведённые исследования показывают, что данный способ ведения процесса по всем показателям превосходит все другие способы получения гидрокарбоната натрия на лабораторной колонне и является оптимальным. Однако, внедрение его в производство затруднено значительным изменением технологической схемы.

#### 4. СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ВНЕДРЕНИЯ РАССРЕДОТОЧЕННОГО ВВОДА ЖИДКОСТЕЙ В ОТДЕЛЕНИЯ АБСОРБЦИИ И КАРБОНИЗАЦИИ ПРОИЗВОДСТВА СОДЫ

Процесс карбонизации осуществляется в колонне предварительной карбонизации (КЛПК); в первом промывателе газа колонн (ПГКЛ-1); в осадительной карбонизационной колонне (КЛ). Все аппараты переоборудованы для рассредоточенной подачи жидкости [56, 57].

Аммонизированный рассол с температурой 40-50°C поступает КЛПК рассредоточенным потоком по высоте абсорбционной зоны по четырём вводам в 14, 16, 18 и 20 бочки через ограничительные шайбы. В нижнюю часть колонны подаётся газ известково-обжигательных печей. С переходом на модернизированную схему удалось значительно сократить подачу газа, добиваясь при этом высокой предкарбонизации жидкости (70-80 н.д.), что стало возможным благодаря увеличению температуры аммонизированного рассола. Выдувание аммиака при этом значительно сократилось (до 0-3 н.д.).

Выходящий из КЛПК рассол попадает рассредоточенным по высоте аппарата потоком в ПГКЛ-1, где встречается с выхлопными газами карбонизационных колонн. На ранее действующей схеме предусматривалась возможность подачи в ПГКЛ-1 газа известково-обжигательных печей, при переходе на новую схему необходимость в подаче этих газов отпала.

В осадительную колонну предкарбонизованная жидкость подаётся с температурой 45-50°C рассредоточенным потоком по высоте абсорбционной зоны колонны в 14, 16, 18 и 20 бочки через ограничительные шайбы. Навстречу потоку жидкости в нижнюю и среднюю часть колонны подаётся соответственно смешанный газ 1-го ввода и газ известково-обжигательных печей – 2-го ввода. Регулировка отбора реакционной суспензии ведётся по температуре 14-й бочки.

Внедрение схемы рассредоточенного ввода жидкостей в аппараты абсорбции позволило убрать дорогостоящие пластинчатые теплообменники. Повышение температуры аммонизированного рассола предотвратило зарастание коллекторов и линий предкарбонизованного аммонизированного рассола и отходящих газов из карбоколонны. Значительно сократилось время промывки колонн и ввода карбоколонн в рабочий режим. Межпромывочный пробег карбонизационных колонн увеличился до 120 часов.

Ниже приводятся результаты статистической обработки данных работы к/ц № 2 БПО «Сода» в период с августа 1991 г. по июнь 1992 г. (классический ввод предкарбонизованной жидкости), взятые в качестве базы сравнения, и в период с августа 1992 г. по июнь 1993 г. (рассредоточенный ввод предкарбонизованной жидкости).

Проверка месячных массивов сопоставляемых величин на однородность показала, что они являются неоднородными как при сравнении соответствующих периодов классического и рассредоточенного способов ведения процесса карбонизации, так и при сравнении разных месяцев работы по классической схеме, а также по модернизированной схеме, между собой. Полученные резуль-



таты свидетельствуют о невозможности разбиения годовых выборок на месячные и необходимости статистической обработки их целиком.

#### 4.1. Статистические методы анализа одномерных выборок

Предполагается, что имеется  $n$  различных измерений  $x_1, x_2, \dots, x_n$  одномерной непрерывной случайной величины  $X$ .

#### 4.2. Выборочные числовые характеристики

Вычисляются следующие величины:

- выборочное среднее  $\bar{x}$ ;
- выборочная дисперсия  $S^2$ ;
- выборочное среднеквадратическое отклонение  $S$ ;
- выборочные коэффициенты асимметрии  $g_1^*$ ;
- эксцесса  $g_2^*$ ;
- вариации  $g_3^*$  (в процентах);
- наименьшая и наибольшая порядковые статистики  $x_{\min}^*$  и  $x_{\max}^*$ ;
- выборочная медиана  $x_{med}^*$ ;
- размах  $W^*$ ;
- выборочное среднее абсолютное значение отклонения  $g_4^*$ ;
- нормальное среднее абсолютное отклонение  $d^*$ ;
- выборочные центральные моменты  $m_i, i=2, 3, 4$ .

Вычислительные формулы:

- $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$
- $S^2 = \frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$
- $S = (S^2)^{1/2}$ ;
- $g_1^* = \frac{1}{nS^3} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3$
- $g_2^* = \frac{1}{nS^4} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4 - 3$
- $g_3^* = \frac{\bar{x}}{S} 100\%$
- $x_{\min}^* = x_1$
- $x_{\max}^* = x_n$
- $W^* = x_{\max}^* - x_{\min}^*$
- $g_4^* = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|$

- $d^* = \frac{g_4^*}{S}$
- $x_{med}^* = \begin{cases} x_{((n+1)/2)}, & n - \text{нечетное} \\ (x_{(n/2)} + x_{(n/2+1)})/2, & n - \text{четное} \end{cases}$

Здесь  $x_{(i)}$  –  $i$ -я порядковая статистика ( $i$ -й элемент вариационного ряда).

### 4.3. Построение гистограмм

Используются интервалы равной длины. Вычисляются характеристики каждого столбца гистограммы.

### 4.4. Проверка гипотезы о нормальности распределения

При заданном уровне значимости  $\alpha$  проверяется гипотеза о том, что случайная величина  $X$  имеет нормальное распределение. Для проверки этой гипотезы используется статистика критерия согласия  $\chi^2$  с поправками в случае неизвестных параметров:

$$Y^2 = \begin{cases} \chi^2, & \mu \text{ и } \sigma^2 \text{ известны} \\ \chi^2 + \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^k \varepsilon_i v_i \right)^2, & \mu \text{ неизвестно, } \sigma^2 \text{ известно} \\ \chi^2 + \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^k \varpi_i v_i \right)^2, & \mu \text{ известно, } \sigma^2 \text{ неизвестно} \\ \chi^2 + \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^k \varepsilon_i v_i \right)^2 + \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^k \varpi_i v_i \right)^2, & \mu \text{ и } \sigma^2 \text{ неизвестны} \end{cases}$$

где  $\mu$  и  $\sigma^2$  – среднее и дисперсия нормального распределения соответственно;

$$\chi^2 = \frac{k}{n} \left( \sum_{i=1}^n v_i \right)^2 - n, \quad \varepsilon_i = ka_i / \sqrt{\lambda_1}, \quad \varpi_i = kb_i / \sqrt{\lambda_2}, \quad i = \overline{1, k};$$

$$a_i = \varphi(y_i) - \varphi(y_{i-1}), \quad b_i = \varphi'(y_i) - \varphi'(y_{i-1}), \quad i = \overline{1, k};$$

$$\lambda_1 = 1 - k \sum_{i=1}^k a_i^2, \quad \lambda_2 = 2 - k \sum_{i=1}^k b_i^2;$$

$k$  – число равновероятностных интервалов  $(z_{i-1}, z_i)$ ,  $i = \overline{1, k}$ ;

$$z_0 = -\infty, \quad z_k = +\infty, \quad z_i = \mu + \sigma y_i; \quad y_i = \Phi^{-1}(i/k), \quad i = \overline{1, k-1};$$

$$\varphi(x) = f_{\text{норм.}}(x; 0, 1), \quad \Phi(x) = F_{\text{норм.}}(x; 0, 1);$$

$V_i$  – число наблюдений, попавших в  $i$ -й интервал;

$$\hat{\mu} = \begin{cases} \mu, & \mu \text{ известно} \\ \bar{x}, & \mu \text{ неизвестно} \end{cases}$$

$$\hat{\sigma} = \begin{cases} \sigma, & \sigma \text{ известно} \\ \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \hat{\mu})^2}, & \sigma \text{ неизвестно.} \end{cases}$$

По величинам  $\alpha$  и  $(k-1)$  находится критическое значение (квантиль порядка  $\alpha$  с  $k-1$  степенью свободы)  $\chi_{крит.}^2 = \chi_{k-1}^2(\alpha)$ .

Если  $Y^2 > \chi^2$ , то гипотеза отвергается, в противном случае гипотеза принимается.

#### 4.5. Доверительные интервалы в случае, когда случайная величина имеет нормальное распределение

Прогнозирующий симметричный доверительный интервал для  $X$  с уровнем доверия  $\gamma$ :

$$\hat{\mu} - c_n \phi_{(1-\gamma)/2, n} \leq x \leq \hat{\mu} + c_n \phi_{(1+\gamma)/2, n};$$

$$c_n = \begin{cases} \sigma, & \mu \text{ и } \sigma \text{ известны} \\ \sigma \sqrt{(n+1)/n}, & \mu \text{ неизвестно, } \sigma \text{ известно} \\ S_n(\mu), & \mu \text{ известно, } \sigma \text{ неизвестно} \\ S_n(\mu) \sqrt{(n+1)/n}, & \mu \text{ и } \sigma \text{ неизвестны} \end{cases}$$

$$\phi_{p, n} = \begin{cases} u_p, & \sigma \text{ известно} \\ t_p, & \mu \text{ известно, } \sigma \text{ неизвестно} \\ t_{p, n-1}, & \mu \text{ и } \sigma \text{ неизвестны.} \end{cases}$$

Здесь

$$S_n(\mu) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \hat{\mu})^2};$$

$u_p$  – квантиль порядка  $p$  нормального распределения со средним 0 и дисперсией 1;

$t_{p, k}$  – квантиль порядка  $p$  распределения Стьюдента с  $k$  степенями свободы.

Доверительные интервалы для параметров при неизвестной дисперсии:

$$\bar{x} - \frac{S}{\sqrt{n}} t_{\gamma, n-1} < \mu < \bar{x} + \frac{S}{\sqrt{n}} t_{\gamma, n-1}.$$

Доверительные интервалы для параметров при неизвестном  $\mu$ :

$$\frac{(n-1)S^2}{\chi_{(1+\gamma)/2, n-1}^2} \leq \sigma^2 \leq \frac{(n-1)S^2}{\chi_{(1-\gamma)/2, n-1}^2}$$

Формулы пунктов 4.5.1-4. взяты из отчета о НИР [55], выполненной для Березниковского ПО «Сода» в ЕНИ при ПГУ.

#### 4.6. Доверительные интервалы в случае, когда распределение случайной величины неизвестно

Асимптотический интервал для медианы вычисляется следующим образом:

$$\frac{-R_{(1+\gamma)/2}(0.5)}{\sqrt{n}} q(0.5) + \tilde{Q}(0.5) \leq x_{мед.} \leq \frac{R_{(1+\gamma)/2}(0.5)}{\sqrt{n}} q(0.5) + \tilde{Q}(0.5)$$

где:

$\gamma$  – уровень доверия;

$R_{(1+\gamma)/2}(0.5)$  – квантиль порядка  $(1+\gamma)/2$  нормального распределения со средним 0 и дисперсией 0.25;

$$q(0.5) = 2(\check{Q}(0.75) - \check{Q}(0.25));$$

$\check{Q}(u)$  – выборочная функция квантилей (см. /133/, с.188-206/):

$$\check{Q}(u) = n(u - \frac{2j-1}{2n})x_{(j+1)} + n(\frac{2j+1}{2n} - u)x_{(j)}, \quad \frac{2j-1}{2n} \leq u \leq \frac{2j+1}{2n}, \quad j = \overline{1, n}.$$

#### 4.7. Толерантный интервал для функции распределения

Граница  $x_T$  нижнего толерантного интервала находится как максимальная порядковая статистика, удовлетворяющая неравенству:

$$P\left(\int_{x_T}^{\infty} dF(x) \geq \beta\right) \geq \gamma$$

где  $\beta$  – доля вероятностной меры,  $F(x)$  – неизвестная функция распределения. Метод вычисления  $x_T$  см. [58, 59, с. 667-668].

#### 4.8. Применение используемых статистических методов для сравнения одномерных выборок

Поскольку гистограмма является непараметрической оценкой плотности распределения, то гистограммы двух выборок, построенные в одинаковом масштабе и при одинаковом числе интервалов, позволяют сделать неформальное заключение об однородности этих выборок или отличии их только в сдвиге при условии малых геометрических различий. Гистограмма даёт также хорошее представление о симметричности распределения, его одномодальности.

Разность медиан двух выборок при условии отличия соответствующих функций распределения только в сдвиге служит устойчивой оценкой этого сдвига [60].

Разность границ нижних толерантных интервалов, вычисленных для двух различных выборок одинакового объёма при одной и той же доле вероятностной меры и одной и той же доверительной вероятности характеризует сдвиг вероятностной меры, то есть в зависимости от знака этой разности уменьшение или увеличение доли наблюдений, попавших в соответствующий интервал.

Для корректного сравнения нижних толерантных интервалов в случае выборок разного объёма необходимо:

1) вычислить нижний толерантный интервал для первой выборки при некоторых значениях доли вероятностной меры и доверительной вероятности (при этом помимо границы выдаётся и фактическое значение доверительной вероятности);

2) при расчёте нижнего толерантного интервала для второй выборки нужно взять ту же самую долю вероятностной меры и фактическую доверительную вероятность, полученную при расчёте нижнего толерантного интервала для первой выборки. Такая процедура необходима, так как в качестве значений границы нижнего толерантного интервала могут браться только элементы соответствующей выборки.

## 5. РЕЗУЛЬТАТЫ СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ ВНЕДРЕНИЯ РАССРЕДОТОЧЕННОГО ВВОДА ЖИДКОСТЕЙ В АППАРАТЫ ОТДЕЛЕНИЯ АБСОРБЦИИ И КАРБОНИЗАЦИИ

### 5.1. Содержание хлорид-ионов в очищенном рассоле

Данные статистической обработки содержания ионов хлора в очищенном рассоле приведены в табл. 5.1, а вариационные ряды в табл. 5.2. Гистограммы массивов изображены на рис. 5.1.

Таблица 5.1

#### Результаты статистической обработки массивов содержания ионов хлора в очищенном рассоле (н.д.)

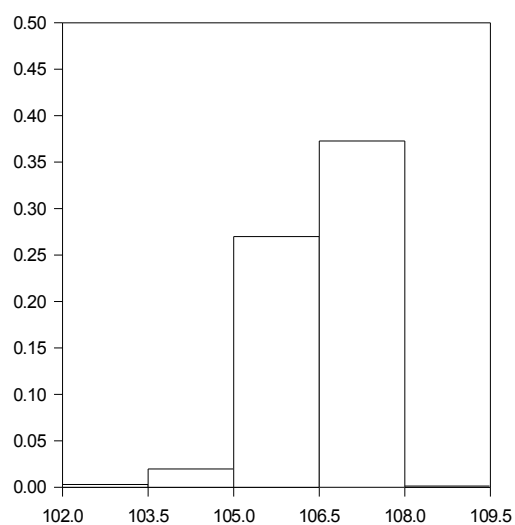
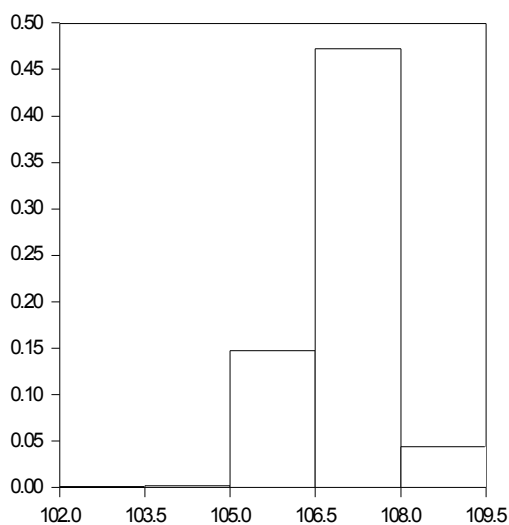
| ДАННЫЕ (08.91-05.92)<br>Классический ввод. Очищенный рассол. СГ. |          |          |      |         |          | ДАННЫЕ (08.92-05.93)<br>Рассредоточенный ввод. Очищенный рассол. СГ. |          |          |      |         |          |
|--|----------|----------|------|---------|----------|--|----------|----------|------|---------|----------|
| <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b>                                 |          |          |      |         |          | <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b>                                     |          |          |      |         |          |
| число измерений = 1161   |          |          |      |         |          | число измерений = 1561   |          |          |      |         |          |
| минимальное значение = 1.03E+2                                   |          |          |      |         |          | минимальное значение = 1.02E+2                                       |          |          |      |         |          |
| максимальное значение = 1.08E+2                                  |          |          |      |         |          | максимальное значение = 1.09500E+2                                   |          |          |      |         |          |
| размах = 5.00E+0   |          |          |      |         |          | размах = 7.50E+0   |          |          |      |         |          |
| среднее = 1.06767873E+2  |          |          |      |         |          | среднее = 1.06642281E+2  |          |          |      |         |          |
| дисперсия = 4.88958315E-1  |          |          |      |         |          | дисперсия = 4.02121462E-1  |          |          |      |         |          |
| среднее квадратическое = 6.99255543E-1                           |          |          |      |         |          | среднее квадратическое = 6.34130477E-1                               |          |          |      |         |          |
| коэффициент асимметрии = -7.19532563E-001                        |          |          |      |         |          | коэффициент асимметрии = -1.53245925E+0                              |          |          |      |         |          |
| коэффициент эксцесса = 1.51861637E+0                             |          |          |      |         |          | коэффициент эксцесса = 6.56317647E+0                                 |          |          |      |         |          |
| коэффициент вариации(%) = 1.527E+4                               |          |          |      |         |          | коэффициент вариации(%) = 1.68170880E+4                              |          |          |      |         |          |
| среднее абсолютное откл. = 5.54491695E-1                         |          |          |      |         |          | среднее абсолютное откл. = 4.86178352E-1                             |          |          |      |         |          |
| нормир. сред. абс. откл. = 7.92974329E-1                         |          |          |      |         |          | нормир. сред. абс. откл. = 7.66685043E-1                             |          |          |      |         |          |
| медиана = 1.07E+2  |          |          |      |         |          | медиана = 1.07E+2  |          |          |      |         |          |
| <b>ГИСТОГРАММА</b>   |          |          |      |         |          | <b>ГИСТОГРАММА</b>   |          |          |      |         |          |
| N  | Начало   | Конец    | Час- | Час-    | Высота   | N  | Начало   | Конец    | Час- | Час-    | Высота   |
| инт.   | интер-   | интер-   | тота | тость   | столбца  | инт.   | интер-   | интер-   | тота | тость   | столбца  |
| вала   | вала     |          |      |         |          | вала   | вала     |          |      |         |          |
| 1  | 1.020E+2 | 1.035E+2 | 2    | 0.00172 | 1.148E-3 | 1  | 1.020E+2 | 1.035E+2 | 7    | 0.00448 | 2.990E-3 |
| 2  | 1.035E+2 | 1.050E+2 | 4    | 0.00345 | 2.297E-3 | 2  | 1.035E+2 | 1.050E+2 | 46   | 0.02947 | 1.965E-2 |
| 3  | 1.050E+2 | 1.065E+2 | 257  | 0.22136 | 1.476E-1 | 3  | 1.050E+2 | 1.065E+2 | 632  | 0.40487 | 2.699E-1 |
| 4  | 1.065E+2 | 1.080E+2 | 822  | 0.70801 | 4.720E-1 | 4  | 1.065E+2 | 1.080E+2 | 873  | 0.55926 | 3.728E-1 |
| 5  | 1.080E+2 | 1.095E+2 | 76   | 0.06546 | 4.364E-2 | 5  | 1.080E+2 | 1.095E+2 | 3    | 0.00192 | 1.281E-3 |
| <b>ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ</b>  |          |          |      |         |          | <b>ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ</b>  |          |          |      |         |          |
| Гипотеза о нормальности  |          |          |      |         |          | Гипотеза о нормальности  |          |          |      |         |          |
| критерий Хи-квадрат:   |          |          |      |         |          | критерий Хи-квадрат:   |          |          |      |         |          |
| параметр сдвига(оценка)= 1.06767873E+2                           |          |          |      |         |          | параметр сдвига(оценка)= 1.06642281E+2                               |          |          |      |         |          |
| параметр масштаба(оценка)= 6.98954335E-1                         |          |          |      |         |          | параметр масштаба(оценка)= 6.33927328E-1                             |          |          |      |         |          |
| уровень значимости=0.050   |          |          |      |         |          | уровень значимости=0.050   |          |          |      |         |          |
| число степеней свободы= 4  |          |          |      |         |          | число степеней свободы= 4  |          |          |      |         |          |
| критическое значение= 9.488E+0                                   |          |          |      |         |          | критическое значение= 9.488E+0                                       |          |          |      |         |          |
| статистика= 4.961E+2   |          |          |      |         |          | статистика= 1.155E+3   |          |          |      |         |          |
| Гипотеза отвергается   |          |          |      |         |          | Гипотеза отвергается   |          |          |      |         |          |
| <b>ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ</b>                                   |          |          |      |         |          | <b>ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ</b>                                       |          |          |      |         |          |
| (НЕИЗВЕСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ)                                      |          |          |      |         |          | (НЕИЗВЕСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ)  |          |          |      |         |          |
| Асимптотический интервал для медианы:                            |          |          |      |         |          | Асимптотический интервал для медианы:                                |          |          |      |         |          |
| Хмед.выб.= 1.07E+2   |          |          |      |         |          | Хмед.выб.= 1.07E+2   |          |          |      |         |          |
| P(1.070E+002=<Xмед.теор.<=1.070E+002)=0.95                       |          |          |      |         |          | P(1.069E+2=<Xмед.теор.<=1.071E+2)=0.954                              |          |          |      |         |          |
| Толерантный интервал для функции распределения:                  |          |          |      |         |          | Толерантный интервал для функции распределения:                      |          |          |      |         |          |
| номинальная доверительная вероятность=0.950                      |          |          |      |         |          | номинальная доверительная вероятность=0.954                          |          |          |      |         |          |
| конец интервала=Xвар.[46]=1.05500E+2                             |          |          |      |         |          | конец интервала=Xвар.[64]= 1.05500E+2                                |          |          |      |         |          |
| P(P(1.05500E+2<=X)=0.950)=0.958                                  |          |          |      |         |          | P(P(1.05500E+2<=X)=0.950)=0.958                                      |          |          |      |         |          |

Медианы содержания хлорид-ионов за годовой период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости равны между собой и составляют 107 н.д., границы нижних толерантных интервалов также равны (105.5 н.д.), средние значения соответственно составляют (н.д.): 106.8 и 106.6. Другими словами, содержание ионов хлора в исходном очищенном рассоле практически одинаковое в периоды работы по классической и модернизированной схеме.

Таблица 5.2

Вариационные ряды исходных массивов содержания ионов хлора в очищенном рассоле (н.д.)

| Классический ввод (08.91-05.92) |          |      |       |          |      | Рассредоточенный ввод (08.92-05.93) |          |      |       |          |      |       |          |      |
|---------------------------------|----------|------|-------|----------|------|-------------------------------------|----------|------|-------|----------|------|-------|----------|------|
| N п/п                           | Величина | К-во | N п/п | Величина | К-во | N п/п                               | Величина | К-во | N п/п | Величина | К-во | N п/п | Величина | К-во |
| 1                               | 103.0    | 2    | 6     | 106.0    | 191  | 1                                   | 102.0    | 1    | 6     | 104.5    | 3    | 11    | 107.0    | 766  |
| 2                               | 104.0    | 2    | 7     | 106.5    | 220  | 2                                   | 102.5    | 1    | 7     | 105.0    | 38   | 12    | 107.5    | 95   |
| 3                               | 104.5    | 2    | 8     | 107.0    | 425  | 3                                   | 103.0    | 3    | 8     | 105.5    | 25   | 13    | 108.0    | 12   |
| 4                               | 105.0    | 30   | 9     | 107.5    | 177  | 4                                   | 103.5    | 2    | 9     | 106.0    | 313  | 14    | 108.6    | 1    |
| 5                               | 105.5    | 36   | 10    | 108.0    | 76   | 5                                   | 104.0    | 5    | 10    | 106.5    | 294  | 15    | 109.5    | 2    |



Классический ввод (08.91-05.92). Рассредоточенный ввод (08.92-05.93).

Рис. 5.1. Гистограммы массивов содержания ионов хлора в очищенном рассоле

### 5.2. Содержание хлорид-ионов в аммонизированном рассоле

Для улучшения параметров процесса абсорбции промыватель газа колонн-1 был переоборудован для рассредоточенного ввода аммонизированного рассола, промывка колонн велась с рассредоточенным вводом жидкости при повышенной температуре. Сравнение производится с классическими способами ведения процессов абсорбции и предкарбонизации.

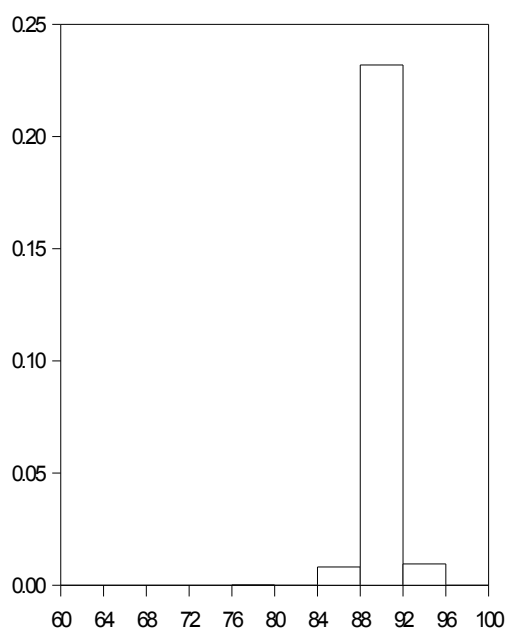
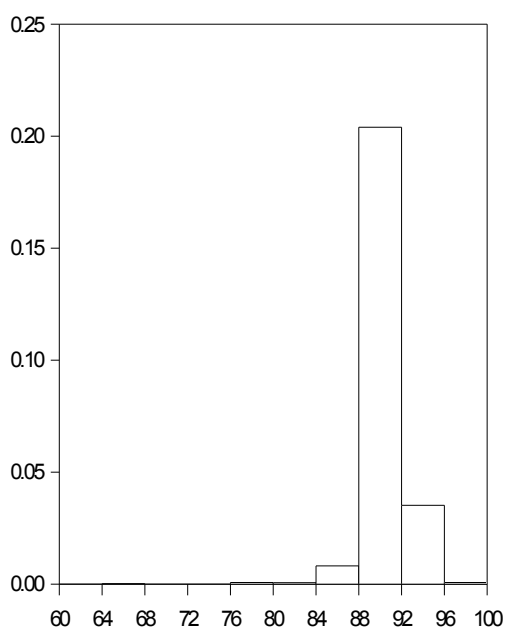
Вариационные ряды исходных массивов данных обработки содержания ионов хлора в аммонизированном рассоле приведены в табл. 5.3. Гистограммы массивов изображены на рис. 5.2.

Медианы содержания хлорид-ионов в аммонизированном рассоле за период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом аммонизированных жидкостей равны между собой и составляют 90 н.д., границы нижних толерантных интервалы также равны (88 н.д.), средние значения соответственно составляют (н.д.): 90.1 и 89.9. Содержание хлорид-ионов существенно не изменилось.

Таблица 5.3

Вариационные ряды исходных массивов содержания ионов хлора в аммонизированном рассоле (н.д.)

| Классический ввод<br>(08.91-05.92) |               |                 | Рассредоточенный ввод<br>(08.92-05.93) |               |                 |
|------------------------------------|---------------|-----------------|--|---------------|-----------------|
| №<br>п/п                           | Вели-<br>чина | Коли-<br>чество | №<br>п/п                               | Вели-<br>чина | Коли-<br>чество |
| 1                                  | 64.00         | 1               | 1                                      | 60.00         | 1               |
| 2                                  | 66.00         | 1               | 2                                      | 72.50         | 1               |
| 3                                  | 76.00         | 1               | 3                                      | 78.00         | 2               |
| 4                                  | 76.50         | 1               | 4                                      | 80.50         | 1               |
| 5                                  | 77.00         | 2               | 5                                      | 84.00         | 3               |
| 6                                  | 78.00         | 2               | 6                                      | 84.50         | 1               |
| 7                                  | 80.00         | 1               | 7                                      | 85.00         | 2               |
| 8                                  | 81.00         | 1               | 8                                      | 85.50         | 2               |
| 9                                  | 81.50         | 1               | 9                                      | 86.00         | 19              |
| 10                                 | 83.00         | 1               | 10                                     | 86.50         | 5               |
| 11                                 | 83.50         | 1               | 11                                     | 87.00         | 44              |
| 12                                 | 84.00         | 5               | 12                                     | 87.50         | 23              |
| 13                                 | 85.00         | 5               | 13                                     | 88.00         | 114             |
| 14                                 | 85.50         | 4               | 14                                     | 88.50         | 23              |
| 15                                 | 86.00         | 18              | 15                                     | 89.00         | 635             |
| 16                                 | 86.50         | 4               | 16                                     | 89.50         | 242             |
| 17                                 | 87.00         | 21              | 17                                     | 90.00         | 941             |
| 18                                 | 87.50         | 9               | 18                                     | 90.50         | 279             |
| 19                                 | 88.00         | 80              | 19                                     | 91.00         | 477             |
| 20                                 | 88.50         | 9               | 20                                     | 91.50         | 106             |
| 21                                 | 89.00         | 437             | 21                                     | 92.00         | 77              |
| 22                                 | 89.50         | 97              | 22                                     | 92.50         | 6               |
| 23                                 | 90.00         | 601             | 23                                     | 93.00         | 26              |
| 24                                 | 90.50         | 91              | 24                                     | 93.50         | 1               |
| 25                                 | 91.00         | 280             | 25                                     | 94.00         | 4               |
| 26                                 | 91.50         | 61              | 26                                     | 95.50         | 1               |
| 27                                 | 92.00         | 159             | 27                                     | 96.00         | 1               |
| 28                                 | 92.50         | 19              |  |               |                 |
| 29                                 | 93.00         | 57              |  |               |                 |
| 30                                 | 93.50         | 8               |  |               |                 |
| 31                                 | 94.00         | 26              |  |               |                 |
| 32                                 | 94.50         | 4               |  |               |                 |
| 33                                 | 95.00         | 11              |  |               |                 |
| 34                                 | 95.50         | 1               |  |               |                 |
| 35                                 | 96.00         | 4               |  |               |                 |



Классический ввод (08.91-05.92)

Рассредоточенный ввод (08.92-05.93)

Рис. 5.2. Гистограммы массивов содержания ионов хлора в аммонизированном рассоле (н.д.)

### 5.3. Прямой титр аммонизированного рассола

Данные статистической обработки величин прямого титра в аммонизированном рассоле приведены в табл. 5.4, а вариационные ряды исходных массивов данных – в табл. 5.5. Гистограммы массивов данных величин прямого титра аммонизированного рассола, полученного в периоды работы цеха по классической схеме и с рассредоточенной подачей жидкостей в аппараты абсорбции изображены на рис. 5.3.

Медианы величин прямого титра за годовой период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом аммонизированных жидкостей равны соответственно 104 и 104.8 н.д., средние значения равны 103.0 и 104.5 н.д., границы нижних толерантных интервалов 92.8 и 97.6 н.д.

Среднее значение прямого титра аммонизированного рассола увеличилось на 1.5 н.д.



Таблица 5.4

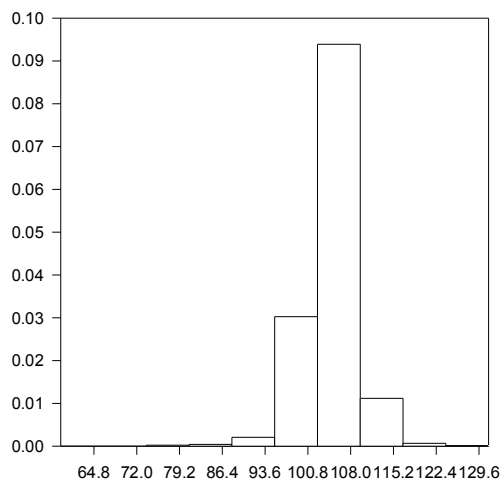
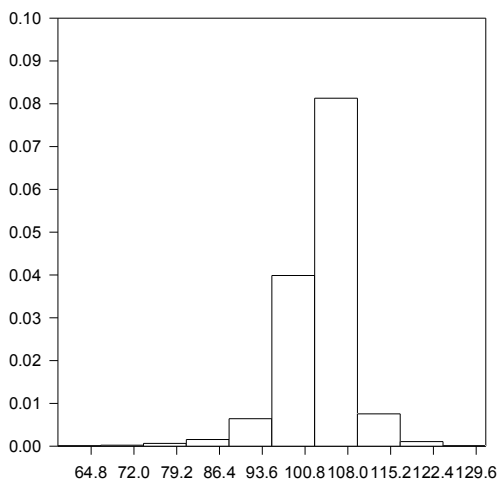
**Результаты статистической обработки массивов прямого титра  
аммонизированного рассола (н.д.)**

| ДАННЫЕ (08.91-05.92)<br>Классический ввод. Сборник амрассола. П.Т.  |          |          |      |         |          | ДАННЫЕ (08.92-05.93)<br>Рассредоточенный ввод. Сборник амрассола. П.Т.  |          |          |      |         |          |
|---|----------|----------|------|---------|----------|---|----------|----------|------|---------|----------|
| <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b><br>число измерений =2320<br>минимальное значение = 5.92E+1<br>максимальное значение = 1.24E+2<br>размах = 6.48E+1<br>среднее = 1.03002414E+2<br>дисперсия = 3.07642891E+1<br>среднее квадратическое = 5.54655651E+0<br>коэффициент асимметрии =-1.48682612E+0<br>коэффициент эксцесса = 7.66940502E+0<br>коэффициент вариации(%) = 1.85705155E+3<br>среднее абсолютное откл.= 3.69945511E+0<br>нормир. сред. абс. откл.= 6.66982317E-1<br>медиана = 1.04E+2<br>центральные моменты: m2= 3.07510287E+1<br>m3=-2.53705866E+2 m4= 1.00979675E+4 |          |          |      |         |          | <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b><br>число измерений =3072<br>минимальное значение = 6.40E+1<br>максимальное значение = 1.30400E+2<br>размах = 6.64E+1<br>среднее = 1.04536458E+2<br>дисперсия = 1.77930044E+1<br>среднее квадратическое = 4.21817549E+0<br>коэффициент асимметрии =-8.01655614E-1<br>коэффициент эксцесса = 7.40611243E+0<br>коэффициент вариации(%) = 2.47823872E+3<br>среднее абсолютное откл.= 2.97170071E+0<br>нормир. сред. абс. откл.= 7.04499070E-1<br>медиана = 1.04800E+2<br>центральные моменты: m2= 1.77872125E+1<br>m3=-6.01674727E+1 m4= 3.29448162E+3 |          |          |      |         |          |
| <b>.ГИСТОГРАММА</b>   |          |          |      |         |          | <b>.ГИСТОГРАММА</b>   |          |          |      |         |          |
| N   | Начало   | Конец    | Час- | Час-    | Высота   | N   | Начало   | Конец    | Час- | Час-    | Высота   |
| инт.  | интер-   | интер-   | тока | тость   | столбца  | инт.  | интер-   | интер-   | тока | тость   | столбца  |
|   | вала     | вала     |      |         |          |   | вала     | вала     |      |         |          |
| 1   | 5.920E+1 | 6.640E+1 | 2    | 0.00086 | 1.197E-4 | 1   | 5.920E+1 | 6.640E+1 | 1    | 0.00033 | 4.521E-5 |
| 2   | 6.640E+1 | 7.360E+1 | 4    | 0.00172 | 2.395E-4 | 2   | 6.640E+1 | 7.360E+1 | 0    | 0.00    | 0.E+0    |
| 3   | 7.360E+1 | 8.080E+1 | 11   | 0.00474 | 6.585E-4 | 3   | 7.360E+1 | 8.080E+1 | 5    | 0.00163 | 2.261E-4 |
| 4   | 8.080E+1 | 8.800E+1 | 26   | 0.01121 | 1.557E-3 | 4   | 8.080E+1 | 8.800E+1 | 9    | 0.00293 | 4.069E-4 |
| 5   | 8.800E+1 | 9.520E+1 | 107  | 0.04612 | 6.406E-3 | 5   | 8.800E+1 | 9.520E+1 | 46   | 0.01497 | 2.080E-3 |
| 6   | 9.520E+1 | 1.024E+2 | 666  | 0.28707 | 3.987E-2 | 6   | 9.520E+1 | 1.024E+2 | 669  | 0.21777 | 3.025E-2 |
| 7   | 1.024E+2 | 1.096E+2 | 1358 | 0.58534 | 8.130E-2 | 7   | 1.024E+2 | 1.096E+2 | 2077 | 0.67611 | 9.390E-2 |
| 8   | 1.096E+2 | 1.168E+2 | 126  | 0.05431 | 7.543E-3 | 8   | 1.096E+2 | 1.168E+2 | 247  | 0.08040 | 1.117E-2 |
| 9   | 1.168E+2 | 1.240E+2 | 18   | 0.00776 | 1.078E-3 | 9   | 1.168E+2 | 1.240E+2 | 15   | 0.00488 | 6.782E-4 |
| 10  | 1.240E+2 | 1.312E+2 | 2    | 0.00086 | 1.197E-4 | 10  | 1.240E+2 | 1.312E+2 | 3    | 0.00098 | 1.356E-4 |
| <b>ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ</b>   |          |          |      |         |          | <b>ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ</b>   |          |          |      |         |          |
| Гипотеза о нормальности критерий Хи-квадрат:  |          |          |      |         |          | Гипотеза о нормальности критерий Хи-квадрат:  |          |          |      |         |          |
| параметр сдвига(оценка)= 1.03002414E+2  |          |          |      |         |          | параметр сдвига(оценка)= 1.04536458E+2  |          |          |      |         |          |
| параметр масштаба(оценка)= 5.54536100E+0  |          |          |      |         |          | параметр масштаба(оценка)= 4.21748888E+0  |          |          |      |         |          |
| уровень значимости=0.050  |          |          |      |         |          | уровень значимости=0.050  |          |          |      |         |          |
| число степеней свободы= 9   |          |          |      |         |          | число степеней свободы= 9   |          |          |      |         |          |
| критическое значение= 1.692E+1  |          |          |      |         |          | критическое значение= 1.692E+1  |          |          |      |         |          |
| статистика= 9.785E+2  |          |          |      |         |          | статистика= 6.937E+2  |          |          |      |         |          |
| Гипотеза отвергается  |          |          |      |         |          | Гипотеза отвергается  |          |          |      |         |          |
| <b>ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ</b>  |          |          |      |         |          | <b>ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ</b>  |          |          |      |         |          |
| <b>(НЕИЗВЕСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ)</b>  |          |          |      |         |          | <b>(НЕИЗВЕСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ)</b>  |          |          |      |         |          |
| Асимптотический интервал для медианы:   |          |          |      |         |          | Асимптотический интервал для медианы:   |          |          |      |         |          |
| Хмед.выб.= 1.04E+2  |          |          |      |         |          | Хмед.выб.= 1.04800E+2   |          |          |      |         |          |
| P( 1.038E+2=<Xмед.теор.<= 1.042E+2)=0.945   |          |          |      |         |          | P( 1.046E+2=<Xмед.теор.<= 1.050E+2)=0.952   |          |          |      |         |          |
| Толерантный интервал для функции распределения:   |          |          |      |         |          | Толерантный интервал для функции распределения:   |          |          |      |         |          |
| номинальная доверительная вероятность=0.945   |          |          |      |         |          | номинальная доверительная вероятность=0.952   |          |          |      |         |          |
| конец интервала=Xвар.[99]= 9.28E+1  |          |          |      |         |          | конец интервала=Xвар.[134]= 9.76E+1   |          |          |      |         |          |
| P(P( 9.28E+1<=X)=0.950)=0.955   |          |          |      |         |          | P(P( 9.76E+1<=X)=0.950)=0.954   |          |          |      |         |          |

Таблица 5.5

Вариационные ряды исходных массивов прямого титра  
аммонизированного рассола (н.д.)

| №<br>п/п | Классический ввод (08.91-05.92) |      |          |                   |      |          | Рассредоточенный ввод (08.92-05.93) |      |          |                   |      |          |                   |      |
|----------|---------------------------------|------|----------|-------------------|------|----------|-------------------------------------|------|----------|-------------------|------|----------|-------------------|------|
|          | Вели<br>-<br>чина               | К-во | №<br>п/п | Вели<br>-<br>чина | К-во | №<br>п/п | Вели<br>-<br>чина                   | К-во | №<br>п/п | Вели<br>-<br>чина | К-во | №<br>п/п | Вели<br>-<br>чина | К-во |
| 1        | 59.2                            | 1    | 51       | 97.6              | 29   | 101      | 118.0                               | 2    | 1        | 64.0              | 1    | 51       | 104.4             | 130  |
| 2        | 64.8                            | 1    | 52       | 98.0              | 21   | 102      | 118.4                               | 1    | 2        | 76.8              | 1    | 52       | 104.8             | 161  |
| 3        | 68.4                            | 1    | 53       | 98.4              | 24   | 103      | 118.8                               | 2    | 3        | 78.4              | 2    | 53       | 105.2             | 133  |
| 4        | 69.2                            | 1    | 54       | 98.8              | 34   | 104      | 119.2                               | 2    | 4        | 79.6              | 1    | 54       | 105.6             | 120  |
| 5        | 71.6                            | 1    | 55       | 99.2              | 45   | 105      | 119.6                               | 1    | 5        | 80.0              | 1    | 55       | 106.0             | 338  |
| 6        | 72.0                            | 1    | 56       | 99.6              | 27   | 106      | 120.4                               | 1    | 6        | 83.2              | 1    | 56       | 106.4             | 38   |
| 7        | 73.6                            | 1    | 57       | 100.0             | 46   | 107      | 121.2                               | 2    | 7        | 84.0              | 2    | 57       | 106.8             | 66   |
| 8        | 75.6                            | 1    | 58       | 100.4             | 8    | 108      | 122.0                               | 1    | 8        | 84.4              | 1    | 58       | 107.2             | 100  |
| 9        | 76.0                            | 1    | 59       | 100.8             | 1    | 109      | 123.6                               | 2    | 9        | 85.6              | 2    | 59       | 107.6             | 65   |
| 10       | 77.2                            | 1    | 60       | 101.2             | 142  | 110      | 124.0                               | 2    | 10       | 86.0              | 1    | 60       | 108.0             | 123  |
| 11       | 78.8                            | 4    | 61       | 101.6             | 92   |          |                                     |      | 11       | 87.2              | 1    | 61       | 108.4             | 49   |
| 12       | 80.0                            | 2    | 62       | 102.0             | 92   |          |                                     |      | 12       | 87.6              | 1    | 62       | 108.8             | 54   |
| 13       | 80.4                            | 1    | 63       | 102.4             | 83   |          |                                     |      | 13       | 88.8              | 2    | 63       | 109.2             | 67   |
| 14       | 80.8                            | 2    | 64       | 102.8             | 82   |          |                                     |      | 14       | 89.6              | 1    | 64       | 109.6             | 28   |
| 15       | 81.2                            | 1    | 65       | 103.2             | 80   |          |                                     |      | 15       | 90.0              | 1    | 65       | 110.0             | 70   |
| 16       | 82.0                            | 3    | 66       | 103.6             | 91   |          |                                     |      | 16       | 90.4              | 1    | 66       | 110.4             | 11   |
| 17       | 83.2                            | 2    | 67       | 104.0             | 142  |          |                                     |      | 17       | 90.8              | 1    | 67       | 110.8             | 11   |
| 18       | 83.6                            | 3    | 68       | 104.4             | 105  |          |                                     |      | 18       | 91.2              | 3    | 68       | 111.2             | 25   |
| 19       | 84.0                            | 4    | 69       | 104.8             | 113  |          |                                     |      | 19       | 91.6              | 4    | 69       | 111.6             | 19   |
| 20       | 84.8                            | 2    | 70       | 105.2             | 96   |          |                                     |      | 20       | 92.0              | 4    | 70       | 112.0             | 26   |
| 21       | 85.2                            | 2    | 71       | 105.6             | 112  |          |                                     |      | 21       | 92.4              | 2    | 71       | 112.4             | 9    |
| 22       | 86.0                            | 1    | 72       | 106.0             | 244  |          |                                     |      | 22       | 92.8              | 1    | 72       | 112.8             | 8    |
| 23       | 86.4                            | 2    | 73       | 106.8             | 5    |          |                                     |      | 23       | 93.2              | 4    | 73       | 113.2             | 10   |
| 24       | 86.8                            | 1    | 74       | 107.2             | 42   |          |                                     |      | 24       | 93.6              | 5    | 74       | 113.6             | 2    |
| 25       | 87.2                            | 1    | 75       | 107.6             | 29   |          |                                     |      | 25       | 94.0              | 7    | 75       | 114.0             | 7    |
| 26       | 87.6                            | 2    | 76       | 108.0             | 64   |          |                                     |      | 26       | 94.4              | 3    | 76       | 114.4             | 4    |
| 27       | 88.0                            | 6    | 77       | 108.4             | 31   |          |                                     |      | 27       | 94.8              | 7    | 77       | 114.8             | 2    |
| 28       | 88.4                            | 3    | 78       | 108.8             | 23   |          |                                     |      | 28       | 95.2              | 6    | 78       | 115.2             | 6    |
| 29       | 88.8                            | 2    | 79       | 109.2             | 16   |          |                                     |      | 29       | 95.6              | 6    | 79       | 115.6             | 1    |
| 30       | 89.2                            | 2    | 80       | 109.6             | 11   |          |                                     |      | 30       | 96.0              | 22   | 80       | 116.0             | 5    |
| 31       | 89.6                            | 1    | 81       | 110.0             | 21   |          |                                     |      | 31       | 96.4              | 4    | 81       | 116.4             | 3    |
| 32       | 90.0                            | 6    | 82       | 110.4             | 15   |          |                                     |      | 32       | 96.8              | 12   | 82       | 116.8             | 3    |
| 33       | 90.4                            | 4    | 83       | 110.8             | 7    |          |                                     |      | 33       | 97.2              | 15   | 83       | 117.2             | 2    |
| 34       | 90.8                            | 4    | 84       | 111.2             | 13   |          |                                     |      | 34       | 97.6              | 10   | 84       | 117.6             | 1    |
| 35       | 91.2                            | 7    | 85       | 111.6             | 7    |          |                                     |      | 35       | 98.0              | 28   | 85       | 118.0             | 1    |
| 36       | 91.6                            | 4    | 86       | 112.0             | 9    |          |                                     |      | 36       | 98.4              | 21   | 86       | 118.4             | 1    |
| 37       | 92.0                            | 5    | 87       | 112.4             | 5    |          |                                     |      | 37       | 98.8              | 32   | 87       | 119.2             | 2    |
| 38       | 92.4                            | 9    | 88       | 112.8             | 9    |          |                                     |      | 38       | 99.2              | 30   | 88       | 120.0             | 2    |
| 39       | 92.8                            | 6    | 89       | 113.2             | 4    |          |                                     |      | 39       | 99.6              | 23   | 89       | 120.4             | 1    |
| 40       | 93.2                            | 6    | 90       | 113.6             | 2    |          |                                     |      | 40       | 100.0             | 62   | 90       | 120.8             | 1    |
| 41       | 93.6                            | 7    | 91       | 114.0             | 5    |          |                                     |      | 41       | 100.4             | 16   | 91       | 122.4             | 1    |
| 42       | 94.0                            | 9    | 92       | 114.4             | 4    |          |                                     |      | 42       | 100.8             | 6    | 92       | 124.0             | 1    |
| 43       | 94.4                            | 11   | 93       | 114.8             | 2    |          |                                     |      | 43       | 101.2             | 201  | 93       | 126.0             | 1    |
| 44       | 94.8                            | 15   | 94       | 115.2             | 2    |          |                                     |      | 44       | 101.6             | 74   | 94       | 130.4             | 1    |
| 45       | 95.2                            | 10   | 95       | 115.6             | 1    |          |                                     |      | 45       | 102.0             | 101  |          |                   |      |
| 46       | 95.6                            | 8    | 96       | 116.0             | 7    |          |                                     |      | 46       | 102.4             | 104  |          |                   |      |
| 47       | 96.0                            | 24   | 97       | 116.4             | 2    |          |                                     |      | 47       | 102.8             | 100  |          |                   |      |
| 48       | 96.4                            | 12   | 98       | 116.8             | 1    |          |                                     |      | 48       | 103.2             | 128  |          |                   |      |
| 49       | 96.8                            | 21   | 99       | 117.2             | 1    |          |                                     |      | 49       | 103.6             | 127  |          |                   |      |
| 50       | 97.2                            | 30   | 100      | 117.6             | 2    |          |                                     |      | 50       | 104.0             | 174  |          |                   |      |



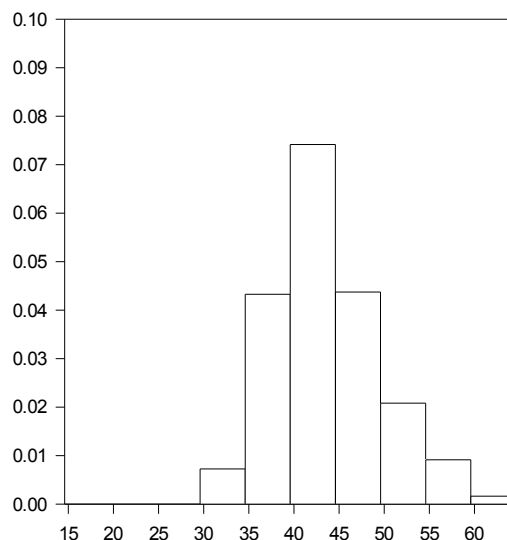
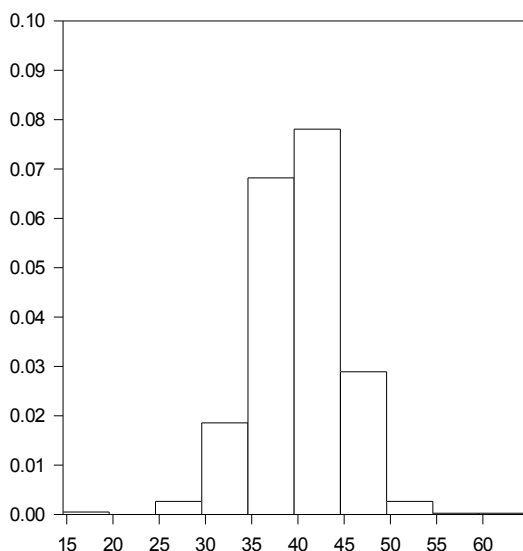
Классический ввод (08.91-05.92)

Рассредоточенный ввод (08.92-05.93)

Рис. 5.3. Гистограммы массивов прямого титра аммонизированного рассола (н.д.)

#### 5.4. Содержание карбонат-ионов в аммонизированном рассоле

Гистограммы массивов величин содержания карбонат-ионов в аммонизированном рассоле изображены на рис. 5.4. Данные статистической обработки приведены в табл. 5. 6, вариационные ряды исходных массивов данных сведены в табл. 5.7.



Классический ввод (08.91-05.92).

Рассредоточенный ввод (08.92-05.93).

Рис. 5.4. Гистограммы массивов содержания карбонат-ионов в аммонизированном рассоле (н.д.)

Таблица 5.6

**Результаты статистической обработки массивов содержания карбонат-ионов  
в аммонизированном рассоле (н.д.)**

| Классический ввод (08.91-05.92).<br>Сборник амрассола. CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> |         |         |      |         |          | Рассредоточенный ввод (08.92-05.93).<br>Сборник амрассола. CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> |         |         |      |         |          |
|--|---------|---------|------|---------|----------|--|---------|---------|------|---------|----------|
| <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b>   |         |         |      |         |          | <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b>   |         |         |      |         |          |
| число измерений = 830  |         |         |      |         |          | число измерений = 855  |         |         |      |         |          |
| минимальное значение = 1.46E+1   |         |         |      |         |          | минимальное значение = 3.090E+1  |         |         |      |         |          |
| максимальное значение = 6.27E+1  |         |         |      |         |          | максимальное значение = 6.430E+1   |         |         |      |         |          |
| размах = 4.810E+1  |         |         |      |         |          | размах = 3.340E+1  |         |         |      |         |          |
| среднее = 4.003E+1   |         |         |      |         |          | среднее = 4.361E+1   |         |         |      |         |          |
| дисперсия = 2.261E+1   |         |         |      |         |          | дисперсия = 3.474E+1   |         |         |      |         |          |
| среднее квадратическое = 4.755E+0  |         |         |      |         |          | среднее квадратическое = 5.894E+0  |         |         |      |         |          |
| коэффициент асимметрии = -2.081E-1   |         |         |      |         |          | коэффициент асимметрии = 6.012E-1  |         |         |      |         |          |
| коэффициент эксцесса = 1.983E+0  |         |         |      |         |          | коэффициент эксцесса = 1.229E-1  |         |         |      |         |          |
| коэффициент вариации(%) = 8.420E+2   |         |         |      |         |          | коэффициент вариации(%) = 7.398E+2   |         |         |      |         |          |
| среднее абсолютное откл.= 3.583E+0   |         |         |      |         |          | среднее абсолютное откл.= 4.702E+0   |         |         |      |         |          |
| нормир. сред. абс. откл.= 7.536E-1   |         |         |      |         |          | нормир. сред. абс. откл.= 7.977E-1   |         |         |      |         |          |
| медиана = 4.0E+1   |         |         |      |         |          | медиана = 4.260E+1   |         |         |      |         |          |
| центральные моменты: m2= 2.258E+1  |         |         |      |         |          | центральные моменты: m2= 3.470E+1  |         |         |      |         |          |
| m3= -2.237E+1 m4= 2.546E+3   |         |         |      |         |          | m3= 1.231E+2 m4= 3.770E+3  |         |         |      |         |          |
| <b>.ГИСТОГРАММА</b>  |         |         |      |         |          | <b>.ГИСТОГРАММА</b>  |         |         |      |         |          |
| N  | Начало  | Конец   | Час- | Час-    | Высота   | N  | Начало  | Конец   | Час- | Час-    | Высота   |
| инт.   | интер-  | интер-  | тока | тость   | столбца  | инт.   | интер-  | интер-  | тока | тость   | столбца  |
|  | вала    | вала    |      |         |          |  | вала    | вала    |      |         |          |
| 1  | 1.46E+1 | 1.96E+1 | 2    | 0.00241 | 4.82E-4  | 1  | 1.46E+1 | 1.96E+1 | 0    | 0.00000 | 0.0E+0   |
| 2  | 1.96E+1 | 2.46E+1 | 0    | 0.00000 | 0        | 2  | 1.96E+1 | 2.46E+1 | 0    | 0.00000 | 0.0E+0   |
| 3  | 2.46E+1 | 2.96E+1 | 11   | 0.01325 | 2.651E-3 | 3  | 2.46E+1 | 2.96E+1 | 0    | 0.00000 | 0.0E+0   |
| 4  | 2.96E+1 | 3.46E+1 | 77   | 0.09277 | 1.855E-2 | 4  | 2.96E+1 | 3.46E+1 | 31   | 0.03626 | 7.251E-3 |
| 5  | 3.46E+1 | 3.96E+1 | 283  | 0.34096 | 6.819E-2 | 5  | 3.46E+1 | 3.96E+1 | 185  | 0.21637 | 4.327E-2 |
| 6  | 3.96E+1 | 4.46E+1 | 324  | 0.39036 | 7.807E-2 | 6  | 3.96E+1 | 4.46E+1 | 317  | 0.37076 | 7.415E-2 |
| 7  | 4.46E+1 | 4.96E+1 | 120  | 0.14458 | 2.892E-2 | 7  | 4.46E+1 | 4.96E+1 | 187  | 0.21871 | 4.374E-2 |
| 8  | 4.96E+1 | 5.46E+1 | 11   | 0.01325 | 2.651E-3 | 8  | 4.96E+1 | 5.46E+1 | 89   | 0.10409 | 2.082E-2 |
| 9  | 5.46E+1 | 5.96E+1 | 1    | 0.00120 | 2.41E-4  | 9  | 5.46E+1 | 5.96E+1 | 39   | 0.04561 | 9.123E-3 |
| 10   | 5.96E+1 | 6.46E+1 | 1    | 0.00120 | 2.41E-4  | 10   | 5.96E+1 | 6.46E+1 | 7    | 0.00819 | 1.637E-3 |
| <b>ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ</b>  |         |         |      |         |          | <b>ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ</b>  |         |         |      |         |          |
| Гипотеза о нормальности  |         |         |      |         |          | Гипотеза о нормальности  |         |         |      |         |          |
| критерий Хи-квадрат:   |         |         |      |         |          | критерий Хи-квадрат:   |         |         |      |         |          |
| параметр сдвига(оценка)= 4.003E+1  |         |         |      |         |          | параметр сдвига(оценка)= 4.361E+1  |         |         |      |         |          |
| параметр масштаба(оценка)= 4.752E+0  |         |         |      |         |          | параметр масштаба(оценка)= 5.891E+0  |         |         |      |         |          |
| уровень значимости=0.050   |         |         |      |         |          | уровень значимости=0.05  |         |         |      |         |          |
| число степеней свободы= 9  |         |         |      |         |          | число степеней свободы= 9  |         |         |      |         |          |
| критическое значение= 1.692E+1   |         |         |      |         |          | критическое значение= 1.692E+1   |         |         |      |         |          |
| статистика= 5.408E+1   |         |         |      |         |          | статистика= 7.976E+1   |         |         |      |         |          |
| Гипотеза отвергается   |         |         |      |         |          | Гипотеза отвергается   |         |         |      |         |          |
| <b>ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ</b>   |         |         |      |         |          | <b>ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ</b>   |         |         |      |         |          |
| <b>(НЕИЗВЕСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ)</b>   |         |         |      |         |          | <b>(НЕИЗВЕСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ)</b>   |         |         |      |         |          |
| Асимптотический интервал для медианы:  |         |         |      |         |          | Асимптотический интервал для медианы:  |         |         |      |         |          |
| Хмед.выб.= 4.0E+1  |         |         |      |         |          | Хмед.выб.= 4.26E+1   |         |         |      |         |          |
| P(3.962E+1=<Xмед.теор.<= 4.038E+1)=0.95  |         |         |      |         |          | P( 4.206E+1=<Xмед.теор.<= 4.314E+1)=0.960  |         |         |      |         |          |
| Толерантный интервал для функции распределения:                                      |         |         |      |         |          | Толерантный интервал для функции распределения:  |         |         |      |         |          |
| номинальная доверительная вероятность=0.95   |         |         |      |         |          | номинальная доверительная вероятность=0.96   |         |         |      |         |          |
| конец интервала=Xвар.[31]= 3.2E+1  |         |         |      |         |          | конец интервала=Xвар.[32]= 3.47E+1   |         |         |      |         |          |
| P(P( 3.2E+1<=X)=0.95)=0.965  |         |         |      |         |          | P(P( 3.47E+1<=X)=0.95)=0.966   |         |         |      |         |          |

Таблица 5.7

Вариационные ряды исходных массивов величин содержания карбонат-ионов  
в аммонизированном рассоле (н.д.)

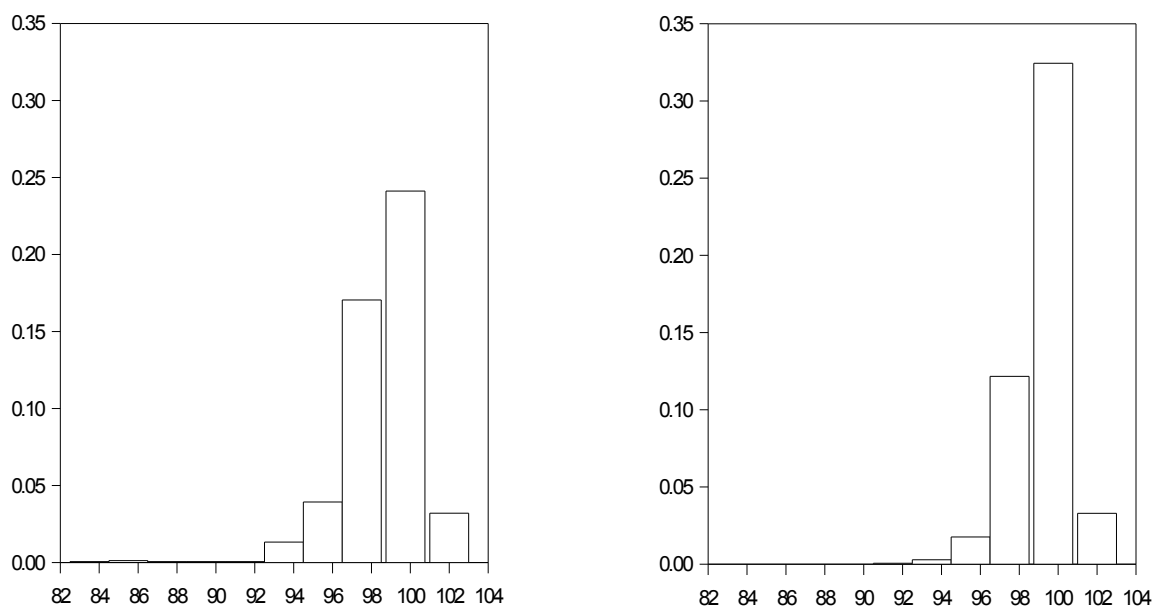
| Классический ввод (08.91-05.92) |          |      |       |          |      |       |          |      | Рассредоточенный ввод (08.92-05.93). |          |      |       |          |      |       |          |      |
|---------------------------------|----------|------|-------|----------|------|-------|----------|------|--------------------------------------|----------|------|-------|----------|------|-------|----------|------|
| № п/п                           | Величина | К-во | № п/п | Величина | К-во | № п/п | Величина | К-во | № п/п                                | Величина | К-во | № п/п | Величина | К-во | № п/п | Величина | К-во |
| 1                               | 14.6     | 1    | 58    | 37.4     | 1    | 115   | 45.4     | 1    | 1                                    | 30.9     | 2    | 58    | 40.5     | 7    | 115   | 48.6     | 2    |
| 2                               | 18.4     | 1    | 59    | 37.6     | 23   | 116   | 45.6     | 12   | 2                                    | 31.2     | 1    | 59    | 40.6     | 5    | 116   | 48.8     | 9    |
| 3                               | 24.8     | 1    | 60    | 37.8     | 6    | 117   | 45.8     | 2    | 3                                    | 31.5     | 1    | 60    | 40.8     | 20   | 117   | 49.0     | 4    |
| 4                               | 25.0     | 1    | 61    | 37.9     | 5    | 118   | 45.9     | 4    | 4                                    | 31.8     | 2    | 61    | 41.0     | 12   | 118   | 49.1     | 2    |
| 5                               | 26.0     | 1    | 62    | 38.0     | 1    | 119   | 46.0     | 3    | 5                                    | 32.0     | 2    | 62    | 41.1     | 3    | 119   | 49.3     | 3    |
| 6                               | 26.4     | 1    | 63    | 38.1     | 6    | 120   | 46.1     | 6    | 6                                    | 32.3     | 1    | 63    | 41.3     | 4    | 120   | 49.4     | 3    |
| 7                               | 26.7     | 1    | 64    | 38.4     | 29   | 121   | 46.2     | 1    | 7                                    | 32.6     | 1    | 64    | 41.4     | 7    | 121   | 49.6     | 17   |
| 8                               | 26.9     | 1    | 65    | 38.6     | 9    | 122   | 46.4     | 7    | 8                                    | 32.8     | 1    | 65    | 41.6     | 17   | 122   | 49.8     | 4    |
| 9                               | 27.2     | 1    | 66    | 38.7     | 9    | 123   | 46.6     | 1    | 9                                    | 33.0     | 1    | 66    | 41.8     | 3    | 123   | 49.9     | 3    |
| 10                              | 27.4     | 1    | 67    | 38.8     | 1    | 124   | 46.7     | 1    | 10                                   | 33.4     | 2    | 67    | 41.9     | 10   | 124   | 50.0     | 3    |
| 11                              | 28.0     | 1    | 68    | 38.9     | 14   | 125   | 46.9     | 3    | 11                                   | 33.6     | 8    | 68    | 42.0     | 6    | 125   | 50.1     | 5    |
| 12                              | 28.8     | 1    | 69    | 39.0     | 3    | 126   | 47.0     | 3    | 12                                   | 33.8     | 2    | 69    | 42.1     | 9    | 126   | 50.2     | 1    |
| 13                              | 29.2     | 1    | 70    | 39.2     | 29   | 127   | 47.2     | 7    | 13                                   | 33.9     | 1    | 70    | 42.2     | 7    | 127   | 50.4     | 5    |
| 14                              | 29.6     | 2    | 71    | 39.3     | 1    | 128   | 47.4     | 3    | 14                                   | 34.2     | 2    | 71    | 42.4     | 22   | 128   | 50.6     | 6    |
| 15                              | 29.9     | 1    | 72    | 39.4     | 5    | 129   | 47.7     | 1    | 15                                   | 34.4     | 3    | 72    | 42.6     | 8    | 129   | 50.7     | 2    |
| 16                              | 30.0     | 1    | 73    | 39.5     | 10   | 130   | 48.0     | 12   | 16                                   | 34.6     | 1    | 73    | 42.7     | 6    | 130   | 50.9     | 4    |
| 17                              | 30.2     | 1    | 74    | 39.6     | 1    | 131   | 48.2     | 1    | 17                                   | 34.7     | 2    | 74    | 42.8     | 2    | 131   | 51.2     | 9    |
| 18                              | 30.4     | 4    | 75    | 39.7     | 5    | 132   | 48.3     | 1    | 18                                   | 34.8     | 1    | 75    | 42.9     | 3    | 132   | 51.4     | 2    |
| 19                              | 30.8     | 1    | 76    | 39.8     | 7    | 133   | 48.4     | 1    | 19                                   | 34.9     | 2    | 76    | 43.0     | 5    | 133   | 51.5     | 3    |
| 20                              | 31.2     | 4    | 77    | 39.9     | 1    | 134   | 48.5     | 2    | 20                                   | 35.2     | 10   | 77    | 43.2     | 24   | 134   | 51.7     | 1    |
| 21                              | 31.4     | 1    | 78    | 40.0     | 47   | 135   | 48.6     | 3    | 21                                   | 35.4     | 3    | 78    | 43.4     | 7    | 135   | 51.8     | 2    |
| 22                              | 32.0     | 13   | 79    | 40.2     | 10   | 136   | 48.8     | 2    | 22                                   | 35.5     | 1    | 79    | 43.5     | 4    | 136   | 52.0     | 5    |
| 23                              | 32.2     | 1    | 80    | 40.3     | 10   | 137   | 49.0     | 1    | 23                                   | 35.7     | 3    | 80    | 43.6     | 1    | 137   | 52.1     | 1    |
| 24                              | 32.3     | 2    | 81    | 40.5     | 7    | 138   | 49.1     | 3    | 24                                   | 35.8     | 4    | 81    | 43.7     | 8    | 138   | 52.2     | 1    |
| 25                              | 32.4     | 1    | 82    | 40.6     | 4    | 139   | 49.4     | 1    | 25                                   | 36.0     | 8    | 82    | 43.8     | 5    | 139   | 52.3     | 2    |
| 26                              | 32.8     | 6    | 83    | 40.8     | 32   | 140   | 49.6     | 4    | 26                                   | 36.2     | 7    | 83    | 43.9     | 1    | 140   | 52.6     | 2    |
| 27                              | 33.0     | 1    | 84    | 41.0     | 9    | 141   | 49.8     | 1    | 27                                   | 36.3     | 3    | 84    | 44.0     | 15   | 141   | 52.8     | 10   |
| 28                              | 33.1     | 2    | 85    | 41.1     | 11   | 142   | 50.1     | 1    | 28                                   | 36.4     | 2    | 85    | 44.2     | 7    | 142   | 53.0     | 1    |
| 29                              | 33.4     | 1    | 86    | 41.2     | 3    | 143   | 50.6     | 1    | 29                                   | 36.5     | 1    | 86    | 44.3     | 5    | 143   | 53.1     | 1    |
| 30                              | 33.6     | 9    | 87    | 41.3     | 2    | 144   | 50.7     | 1    | 30                                   | 36.6     | 3    | 87    | 44.5     | 6    | 144   | 53.3     | 1    |
| 31                              | 33.8     | 4    | 88    | 41.4     | 7    | 145   | 51.2     | 1    | 31                                   | 36.8     | 12   | 88    | 44.6     | 4    | 145   | 53.6     | 6    |
| 32                              | 33.9     | 5    | 89    | 41.6     | 23   | 146   | 52.0     | 1    | 32                                   | 37.0     | 3    | 89    | 44.8     | 10   | 146   | 53.8     | 1    |
| 33                              | 34.0     | 1    | 90    | 41.8     | 8    | 147   | 52.2     | 1    | 33                                   | 37.1     | 6    | 90    | 45.0     | 8    | 147   | 54.1     | 1    |
| 34                              | 34.1     | 2    | 91    | 41.9     | 5    | 148   | 52.5     | 1    | 34                                   | 37.3     | 6    | 91    | 45.1     | 8    | 148   | 54.2     | 1    |
| 35                              | 34.2     | 2    | 92    | 42.0     | 1    | 149   | 52.8     | 1    | 35                                   | 37.4     | 2    | 92    | 45.2     | 1    | 149   | 54.4     | 6    |
| 36                              | 34.4     | 11   | 93    | 42.1     | 4    | 150   | 53.1     | 1    | 36                                   | 37.5     | 1    | 3     | 45.3     | 6    | 150   | 54.7     | 1    |
| 37                              | 34.6     | 1    | 94    | 42.2     | 10   | 151   | 53.6     | 1    | 37                                   | 37.6     | 10   | 94    | 45.4     | 5    | 151   | 54.9     | 2    |
| 38                              | 34.8     | 1    | 95    | 42.4     | 30   | 152   | 55.0     | 1    | 38                                   | 37.8     | 8    | 95    | 45.6     | 13   | 152   | 55.0     | 1    |
| 39                              | 34.9     | 5    | 96    | 42.6     | 8    | 153   | 62.7     | 1    | 39                                   | 37.9     | 4    | 96    | 45.7     | 2    | 153   | 55.2     | 9    |
| 40                              | 35.0     | 3    | 97    | 42.7     | 6    |       |          |      | 40                                   | 38.0     | 1    | 97    | 45.8     | 5    | 154   | 55.7     | 1    |
| 41                              | 35.2     | 18   | 98    | 42.9     | 3    |       |          |      | 41                                   | 38.1     | 7    | 98    | 45.9     | 7    | 155   | 56.0     | 8    |
| 42                              | 35.4     | 6    | 99    | 43.0     | 2    |       |          |      | 42                                   | 38.2     | 4    | 99    | 46.1     | 1    | 156   | 56.3     | 2    |
| 43                              | 35.5     | 3    | 100   | 43.2     | 9    |       |          |      | 43                                   | 38.4     | 17   | 100   | 46.2     | 6    | 157   | 56.7     | 1    |
| 44                              | 35.7     | 4    | 101   | 43.4     | 6    |       |          |      | 44                                   | 38.6     | 1    | 101   | 46.4     | 19   | 158   | 57.1     | 2    |
| 45                              | 35.8     | 4    | 102   | 43.5     | 9    |       |          |      | 45                                   | 38.7     | 3    | 102   | 46.6     | 2    | 159   | 57.4     | 1    |
| 46                              | 35.9     | 1    | 103   | 43.7     | 10   |       |          |      | 46                                   | 38.8     | 2    | 103   | 46.7     | 4    | 160   | 57.6     | 1    |
| 47                              | 36.0     | 31   | 104   | 43.8     | 5    |       |          |      | 47                                   | 38.9     | 3    | 104   | 46.9     | 4    | 161   | 57.9     | 4    |
| 48                              | 36.2     | 3    | 105   | 43.9     | 1    |       |          |      | 48                                   | 39.0     | 12   | 105   | 47.0     | 2    | 162   | 58.7     | 1    |
| 49                              | 36.3     | 1    | 106   | 44.0     | 15   |       |          |      | 49                                   | 39.2     | 17   | 106   | 47.2     | 12   | 163   | 59.5     | 5    |
| 50                              | 36.4     | 1    | 107   | 44.2     | 4    |       |          |      | 50                                   | 39.4     | 6    | 107   | 47.4     | 4    | 164   | 60.3     | 2    |
| 51                              | 36.5     | 4    | 108   | 44.3     | 6    |       |          |      | 51                                   | 39.5     | 8    | 108   | 47.5     | 3    | 165   | 60.8     | 1    |
| 52                              | 36.6     | 3    | 109   | 44.5     | 2    |       |          |      | 52                                   | 39.6     | 2    | 109   | 47.7     | 3    | 166   | 61.0     | 1    |
| 53                              | 36.8     | 19   | 110   | 44.6     | 2    |       |          |      | 53                                   | 39.7     | 7    | 110   | 47.8     | 1    | 167   | 61.9     | 1    |
| 54                              | 37.0     | 8    | 111   | 44.8     | 20   |       |          |      | 54                                   | 39.8     | 6    | 111   | 48.0     | 13   | 168   | 62.7     | 1    |
| 55                              | 37.1     | 6    | 112   | 45.0     | 4    |       |          |      | 55                                   | 40.0     | 43   | 112   | 48.2     | 1    | 169   | 64.3     | 1    |
| 56                              | 37.2     | 1    | 113   | 45.1     | 5    |       |          |      | 56                                   | 40.2     | 11   | 113   | 48.3     | 2    |       |          |      |
| 57                              | 37.3     | 8    | 114   | 45.3     | 5    |       |          |      | 57                                   | 40.3     | 7    | 114   | 48.5     | 5    |       |          |      |

Медианы величин содержания карбонат-ионов за период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом аммонизированных жидкостей равны соответственно 40.0 и 42.6 н.д., средние значения равны 40.0 и 43.6 н.д., границы нижних толерантных интервалов 32.0 и 34.7 н.д.

Среднее содержание карбонат-ионов в аммонизированном рассоле увеличилось на 3.6 н.д. Стабилизировалась работа КЛПК и ПГКЛ-1 по поглощению диоксида углерода.

### 5.5. Содержание хлорид-ионов в жидкости колонн

Гистограммы массивов величин содержания ионов хлора в жидкости колонн изображены на рис. 5.5. Данные статистической обработки приведены в табл. 5.8, вариационные ряды исходных массивов данных сведены в табл. 5.9.



Классический ввод (08.91-05.92)

Рассредоточенный ввод(08.92-05.93)

Рис. 5.5. Гистограммы массивов содержания ионов хлора в жидкости колонн (н.д.)

Медианы содержания хлорид-ионов за период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости равны между собой и составляют 99.0 н.д., средние значения соответственно равны 98.5 и 98.9 н.д., границы нижних толерантных интервалов 95.0 и 96.0 н.д.

Таблица 5.8

**Результаты статистической обработки массивов содержания ионов хлора  
в жидкости колонн (н.д.)**

| ДАННЫЕ (08.91-05.92)<br>Классический ввод. СГ КЛ.  |  |  |  |  |  | ДАННЫЕ (08.92-05.93)<br>Рассредоточенный ввод. СГ КЛ.   |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|---|--|--|--|--|--|
| <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b><br>число измерений = 827<br>минимальное значение = 8.30E+1<br>максимальное значение = 1.025E+2<br>размах = 1.95E+1<br>среднее = 9.845E+1<br>дисперсия = 3.326E+0<br>среднее квадратическое = 1.824E+0<br>коэффициент асимметрии = -2.287E+0<br>коэффициент эксцесса = 1.265E+1<br>коэффициент вариации(%) = 5.398E+3<br>среднее абсолютное откл. = 1.275E+0<br>нормир. сред. абс. откл. = 6.990E-1<br>медиана = 9.90E+1   |  |  |  |  |  | <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b><br>число измерений = 880<br>минимальное значение = 9.05E+1<br>максимальное значение = 1.020E+2<br>размах = 1.15E+1<br>среднее = 9.891E+1<br>дисперсия = 1.649E+0<br>среднее квадратическое = 1.284E+0<br>коэффициент асимметрии = -1.217E+0<br>коэффициент эксцесса = 3.224E+0<br>коэффициент вариации(%) = 7.702E+3<br>среднее абсолютное откл. = 9.587E-1<br>нормир. сред. абс. откл. = 7.465E-1<br>медиана = 9.90E+1  |  |  |  |  |  |
| <b>.ГИСТОГРАММА</b><br>N    Начало    Конец    Час-    Час-    Высота<br>инт.   интер-   интер-   тота    тость    столбца<br>вала        вала<br>1    8.25E+1   8.45E+1   1    0.00121   6.046E-4<br>2    8.45E+1   8.65E+1   2    0.00242   1.209E-3<br>3    8.65E+1   8.85E+1   1    0.00121   6.046E-4<br>4    8.85E+1   9.05E+1   1    0.00121   6.046E-4<br>5    9.05E+1   9.25E+1   1    0.00121   6.046E-4<br>6    9.25E+1   9.45E+1   22   0.02660   1.33E-2<br>7    9.45E+1   9.65E+1   65   0.07860   3.93E-2<br>8    9.65E+1   9.85E+1   282   0.34099   1.705E-1<br>9    9.85E+1   1.01E+2   399   0.48247   2.412E-1<br>10   1.01E+2   1.03E+2   53   0.06409   3.204E-2 |  |  |  |  |  | <b>.ГИСТОГРАММА</b><br>N    Начало    Конец    Час-    Частость    Высота<br>инт.   интер-   интер-   тота            столбца<br>вала        вала<br>1    8.25E+1   8.45E+1   0    0.0    0<br>2    8.45E+1   8.65E+1   0    0.0    0<br>3    8.65E+1   8.85E+1   0    0.0    0<br>4    8.85E+1   9.05E+1   0    0.0    0<br>5    9.05E+1   9.25E+1   1    0.00114   5.682E-4<br>6    9.25E+1   9.45E+1   5    0.00568   2.841E-3<br>7    9.45E+1   9.65E+1   31   0.03523   1.761E-2<br>8    9.65E+1   9.85E+1   214   0.24318   1.216E-1<br>9    9.85E+1   1.01E+2   571   0.64886   3.244E-1<br>10   1.01E+2   1.03E+2   58   0.06591   3.295E-2 |  |  |  |  |  |
| <b>ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ</b><br>Гипотеза о нормальности<br>критерий Хи-квадрат:<br>параметр сдвига(оценка) = 9.845E+1<br>параметр масштаба(оценка) = 1.823E+0<br>уровень значимости = 0.050<br>число степеней свободы = 9<br>критическое значение = 1.692E+1<br>статистика = 1.066E+3<br>Гипотеза отвергается   |  |  |  |  |  | <b>ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ</b><br>Гипотеза о нормальности<br>критерий Хи-квадрат:<br>параметр сдвига(оценка) = 9.891+1<br>параметр масштаба(оценка) = 1.284E+0<br>уровень значимости = 0.050<br>число степеней свободы = 9<br>критическое значение = 1.692E+1<br>статистика = 1.033E+3<br>Гипотеза отвергается   |  |  |  |  |  |
| <b>ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ<br/>(НЕИЗВЕСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ)</b><br>Асимптотический интервал для медианы:<br>Хмед.выб. = 9.90E+1<br>P( 9.890E+1 =<= Xмед.теор. <= 9.910E+1) = 0.950<br>Толерантный интервал для функции распределения:<br>номинальная доверительная вероятность = 0.950<br>конец интервала = Хвар.[31] = 9.50E+1<br>P(P( 9.50E+1 <= X) = 0.950) = 0.963  |  |  |  |  |  | <b>ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ<br/>(НЕИЗВЕСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ)</b><br>Асимптотический интервал для медианы:<br>Хмед.выб. = 9.90E+1<br>P( 9.886E+1 =<= Xмед.теор. <= 9.914E+1) = 0.963<br>Толерантный интервал для функции<br>распределения:<br>номинальная доверительная вероятность = 0.963<br>конец интервала = Хвар.[33] = 9.60E+1<br>P(P( 9.60E+1 <= X) = 0.950) = 0.967  |  |  |  |  |  |

Таблица 5.9

Вариационные ряды исходных массивов величин содержания хлорид-ионов  
в жидкости колонн (н.д.)

| Классический ввод<br>(08.91-05.92) |               |                 | Рассредоточенный ввод<br>(08.92-05.93) |               |                 |
|------------------------------------|---------------|-----------------|--|---------------|-----------------|
| №<br>п/п                           | Вели-<br>чина | Коли-<br>чество | №<br>п/п                               | Вели-<br>чина | Коли-<br>чество |
| 1                                  | 83.0          | 1               | 1                                      | 90.5          | 1               |
| 2                                  | 85.5          | 1               | 2                                      | 93.0          | 1               |
| 3                                  | 86.0          | 1               | 3                                      | 94.0          | 4               |
| 4                                  | 88.5          | 1               | 4                                      | 95.0          | 9               |
| 5                                  | 90.5          | 1               | 5                                      | 95.5          | 1               |
| 6                                  | 92.0          | 1               | 6                                      | 96.0          | 21              |
| 7                                  | 93.0          | 2               | 7                                      | 96.5          | 10              |
| 8                                  | 93.5          | 3               | 8                                      | 97.0          | 53              |
| 9                                  | 94.0          | 16              | 9                                      | 97.5          | 20              |
| 10                                 | 94.5          | 1               | 10                                     | 98.0          | 131             |
| 11                                 | 95.0          | 13              | 11                                     | 98.5          | 37              |
| 12                                 | 95.5          | 5               | 12                                     | 99.0          | 228             |
| 13                                 | 96.0          | 40              | 13                                     | 99.5          | 83              |
| 14                                 | 96.5          | 7               | 14                                     | 100.0         | 223             |
| 15                                 | 97.0          | 65              | 15                                     | 100.5         | 34              |
| 16                                 | 97.5          | 19              | 16                                     | 101.0         | 18              |
| 17                                 | 98.0          | 170             | 17                                     | 101.5         | 1               |
| 18                                 | 98.5          | 28              | 18                                     | 102.0         | 5               |
| 19                                 | 99.0          | 226             |  |               |                 |
| 20                                 | 99.5          | 29              |  |               |                 |
| 21                                 | 100.0         | 135             |  |               |                 |
| 22                                 | 100.5         | 9               |  |               |                 |
| 23                                 | 101.0         | 40              |  |               |                 |
| 24                                 | 101.5         | 8               |  |               |                 |
| 25                                 | 102.0         | 4               |  |               |                 |
| 26                                 | 102.5         | 1               |  |               |                 |

### 5.6. Прямой титр жидкости колонн

Данные статистической обработки величин прямого титра в жидкости колонн приведены в табл. 5.10, а вариационные массивы данных в табл. 5.11. Гистограммы массивов данных изображены на рис. 5.6.



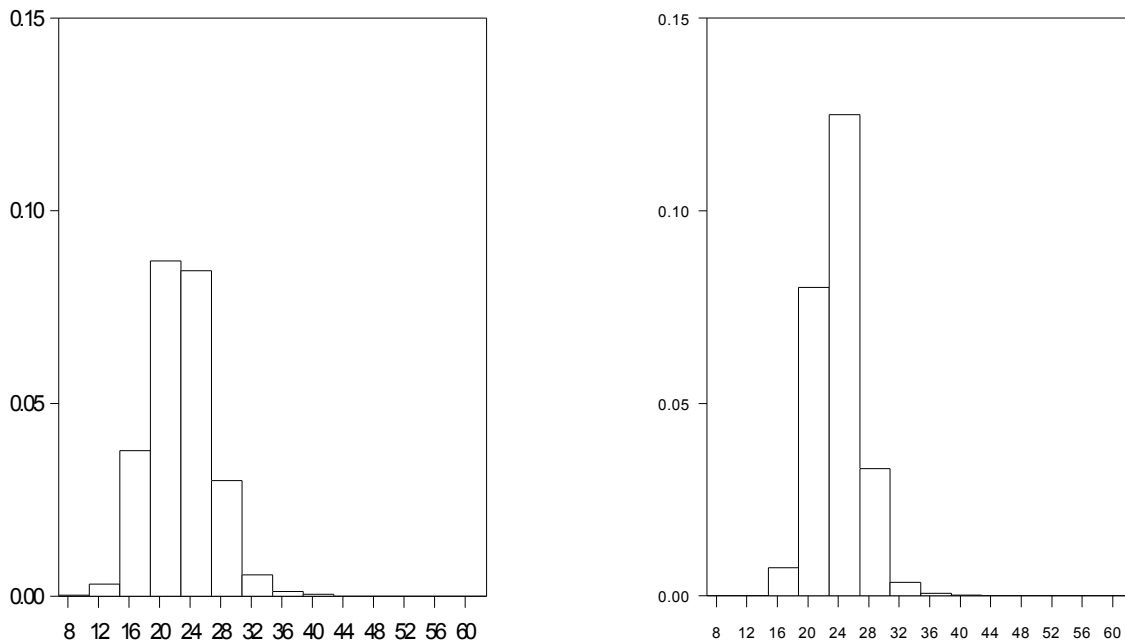
Таблица 5.10

**Результаты статистической обработки массивов величин прямого титра  
жидкости колонн (н.д.)**

| ДАННЫЕ (08.91-05.92) Классический ввод. П.Т.           |         |         |      |         |          | ДАННЫЕ (08.92-05.93) Рассредоточенный ввод..           |         |         |      |         |          |
|--|---------|---------|------|---------|----------|--|---------|---------|------|---------|----------|
| <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b>                       |         |         |      |         |          | <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b>                       |         |         |      |         |          |
| число измерений =5960                                  |         |         |      |         |          | число измерений =8259                                  |         |         |      |         |          |
| минимальное значение = 8.0E+0                          |         |         |      |         |          | минимальное значение = 1.40E+1                         |         |         |      |         |          |
| максимальное значение = 5.36E+1                        |         |         |      |         |          | максимальное значение = 6.28E+1                        |         |         |      |         |          |
| размах = 4.56E+1                                       |         |         |      |         |          | размах = 4.88E+1                                       |         |         |      |         |          |
| среднее = 2.299E+1                                     |         |         |      |         |          | среднее = 2.421E+1                                     |         |         |      |         |          |
| дисперсия = 1.707E+1                                   |         |         |      |         |          | дисперсия = 9.225                                      |         |         |      |         |          |
| среднее квадратическое = 4.132E+0                      |         |         |      |         |          | среднее квадратическое = 3.037                         |         |         |      |         |          |
| коэффициент асимметрии = 5.021E-1                      |         |         |      |         |          | коэффициент асимметрии = 1.202                         |         |         |      |         |          |
| коэффициент эксцесса = 1.749E+0                        |         |         |      |         |          | коэффициент эксцесса = 8.90                            |         |         |      |         |          |
| коэффициент вариации(%) = 5.565E+2                     |         |         |      |         |          | коэффициент вариации(%) = 7.970E+2                     |         |         |      |         |          |
| среднее абсолютное откл.= 3.201E+0                     |         |         |      |         |          | среднее абсолютное откл.= 2.285E+0000                  |         |         |      |         |          |
| нормир. сред. абс. откл.= 7.746E-1                     |         |         |      |         |          | нормир. сред. абс. откл.= 7.522E-1                     |         |         |      |         |          |
| медиана = 2.28E+1                                      |         |         |      |         |          | медиана = 2.40E+1                                      |         |         |      |         |          |
| <b>.ГИСТОГРАММА</b>                                    |         |         |      |         |          | <b>.ГИСТОГРАММА</b>                                    |         |         |      |         |          |
| N  | Начало  | Конец   | Час- | Час-    | Высота   | N  | Начало  | Конец   | Час- | Час-    | Высота   |
| инт.   | интер-  | интер-  | тока | тость   | столбца  | инт.   | интер-  | интер-  | тока | тость   | столбца  |
|  | вала    | вала    |      |         |          |  | вала    | вала    |      |         |          |
| 1  | 6.8E+0  | 1.08E+1 | 6    | 0.00101 | 2.517E-4 | 1  | 6.8     | 1.08E+1 | 0    | 0       | 0        |
| 2  | 1.08E+1 | 1.48E+1 | 75   | 0.01258 | 3.146E-3 | 2  | 1.08E+1 | 1.48E+1 | 2    | 0.00024 | 6.054E-5 |
| 3  | 1.48E+1 | 1.88E+1 | 900  | 0.15101 | 3.775E-2 | 3  | 1.48E+1 | 1.88E+1 | 241  | 0.02918 | 7.295E-3 |
| 4  | 1.88E+1 | 2.28E+1 | 2074 | 0.34799 | 8.7E-2   | 4  | 1.88E+1 | 2.28E+1 | 2648 | 0.32062 | 8.015E-2 |
| 5  | 2.28E+1 | 2.68E+1 | 2013 | 0.33775 | 8.444E-2 | 5  | 2.28E+1 | 2.68E+1 | 4126 | 0.49958 | 1.249E-1 |
| 6  | 2.68E+1 | 3.08E+1 | 715  | 0.11997 | 2.999E-2 | 6  | 2.68E+1 | 3.08E+1 | 1092 | 0.13222 | 3.305E-2 |
| 7  | 3.08E+1 | 3.48E+1 | 132  | 0.02215 | 5.537E-3 | 7  | 3.08E+1 | 3.48E+1 | 115  | 0.01392 | 3.481E-3 |
| 8  | 3.48E+1 | 3.88E+1 | 29   | 0.00487 | 1.216E-3 | 8  | 3.48E+1 | 3.88E+1 | 22   | 0.00266 | 6.659E-4 |
| 9  | 3.88E+1 | 4.28E+1 | 12   | 0.00201 | 5.034E-4 | 9  | 3.88E+1 | 4.28E+1 | 8    | 0.00097 | 2.422E-4 |
| 10   | 4.28E+1 | 4.68E+1 | 2    | 0.00034 | 8.389E-5 | 10   | 4.28E+1 | 4.68E+1 | 2    | 0.00024 | 6.054E-5 |
| 11   | 4.68E+1 | 5.08E+1 | 1    | 0.00017 | 4.195E-5 | 11   | 4.68E+1 | 5.08E+1 | 0    | 0       | 0        |
| 12   | 5.08E+1 | 5.48E+1 | 1    | 0.00017 | 4.195E-5 | 12   | 5.08E+1 | 5.48E+1 | 0    | 0       | 0        |
| 13   | 5.48E+1 | 5.88E+1 | 0    | 0       | 0        | 13   | 5.48E+1 | 5.88E+1 | 1    | 0.00012 | 3.027E-5 |
| 14   | 5.88E+1 | 6.28E+1 | 0    | 0       | 0        | 14   | 5.88E+1 | 6.28E+1 | 2    | 0.00024 | 6.054E-5 |
| <b>ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ</b>                                |         |         |      |         |          | <b>ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ</b>                                |         |         |      |         |          |
| Гипотеза о нормальности                                |         |         |      |         |          | Гипотеза о нормальности                                |         |         |      |         |          |
| критерий Хи-квадрат:                                   |         |         |      |         |          | критерий Хи-квадрат:                                   |         |         |      |         |          |
| параметр сдвига(оценка)= 2.299E+1                      |         |         |      |         |          | параметр сдвига(оценка)= 2.421E+1                      |         |         |      |         |          |
| параметр масштаба(оценка)= 4.132                       |         |         |      |         |          | параметр масштаба(оценка)= 3.037                       |         |         |      |         |          |
| уровень значимости=0.050                               |         |         |      |         |          | уровень значимости=0.050                               |         |         |      |         |          |
| число степеней свободы=13                              |         |         |      |         |          | число степеней свободы=13                              |         |         |      |         |          |
| критическое значение= 2.236E+1                         |         |         |      |         |          | критическое значение= 2.236E+1                         |         |         |      |         |          |
| статистика= 2.428E+2                                   |         |         |      |         |          | статистика= 9.783E+2                                   |         |         |      |         |          |
| Гипотеза отвергается                                   |         |         |      |         |          | Гипотеза отвергается                                   |         |         |      |         |          |
| <b>.ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ</b>                        |         |         |      |         |          | <b>.ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ</b>                        |         |         |      |         |          |
| <b>(НЕИЗВЕСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ)</b>                     |         |         |      |         |          | <b>(НЕИЗВЕСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ)</b>                     |         |         |      |         |          |
| Асимптотический интервал для медианы:                  |         |         |      |         |          | Асимптотический интервал для медианы:                  |         |         |      |         |          |
| X <sub>мед.выб.</sub> = 2.28E+1                        |         |         |      |         |          | X <sub>мед.выб.</sub> = 2.40000000E+0001               |         |         |      |         |          |
| P( 2.267E+1=<X <sub>мед.теор.</sub> <= 2.293E+1)=0.950 |         |         |      |         |          | P( 2.392E+1=<X <sub>мед.теор.</sub> <= 2.408E+1)=0.951 |         |         |      |         |          |
| Толерантный интервал для функции распределения:        |         |         |      |         |          | Толерантный интервал для функции распределения:        |         |         |      |         |          |
| номинальная доверительная вероятность=0.950            |         |         |      |         |          | номинальная доверительная вероятность=0.951            |         |         |      |         |          |
| конец интервала=Xвар.[271]= 1.64E+1                    |         |         |      |         |          | конец интервала=Xвар.[380]= 1.96E+1                    |         |         |      |         |          |
| P(P( 1.64E+1<=X)=0.950)=0.951                          |         |         |      |         |          | P(P( 1.96E+1<=X)=0.950)=0.956                          |         |         |      |         |          |

**Вариационные ряды исходных массивов величин прямого титра  
жидкости колонн (н.д.)**

| Классический ввод (08.91-05.92) |               |      |          |               |      | Рассредоточенный ввод (08.92-05.93). |               |      |          |               |      |
|---------------------------------|---------------|------|----------|---------------|------|--------------------------------------|---------------|------|----------|---------------|------|
| №<br>п/п                        | Вели-<br>чина | К-во | №<br>п/п | Вели-<br>чина | К-во | №<br>п/п                             | Вели-<br>чина | К-во | №<br>п/п | Вели-<br>чина | К-во |
| 1                               | 8.0           | 1    | 51       | 30.0          | 50   | 1                                    | 14.0          | 1    | 51       | 34.4          | 6    |
| 2                               | 8.8           | 2    | 52       | 30.4          | 26   | 2                                    | 14.4          | 1    | 52       | 34.8          | 6    |
| 3                               | 9.2           | 1    | 53       | 30.8          | 29   | 3                                    | 15.2          | 1    | 53       | 35.2          | 3    |
| 4                               | 10.4          | 2    | 54       | 31.2          | 13   | 4                                    | 15.6          | 1    | 54       | 35.6          | 1    |
| 5                               | 11.6          | 2    | 55       | 31.6          | 11   | 5                                    | 16.0          | 3    | 55       | 36.0          | 3    |
| 6                               | 12.0          | 3    | 56       | 32.0          | 23   | 6                                    | 16.4          | 5    | 56       | 36.4          | 3    |
| 7                               | 12.4          | 8    | 57       | 32.4          | 17   | 7                                    | 16.8          | 6    | 57       | 36.8          | 1    |
| 8                               | 12.8          | 6    | 58       | 32.8          | 20   | 8                                    | 17.2          | 14   | 58       | 37.2          | 3    |
| 9                               | 13.2          | 4    | 59       | 33.2          | 7    | 9                                    | 17.6          | 38   | 59       | 37.6          | 2    |
| 10                              | 13.6          | 9    | 60       | 33.6          | 13   | 10                                   | 18.0          | 43   | 60       | 38.0          | 1    |
| 11                              | 14.0          | 18   | 61       | 34.0          | 12   | 11                                   | 18.4          | 59   | 61       | 38.4          | 2    |
| 12                              | 14.4          | 25   | 62       | 34.4          | 8    | 12                                   | 18.8          | 71   | 62       | 38.8          | 3    |
| 13                              | 14.8          | 35   | 63       | 34.8          | 8    | 13                                   | 19.2          | 93   | 63       | 39.6          | 2    |
| 14                              | 15.2          | 50   | 65       | 35.6          | 3    | 14                                   | 19.6          | 101  | 64       | 40.4          | 2    |
| 15                              | 15.6          | 36   | 66       | 36.0          | 8    | 15                                   | 20.0          | 169  | 65       | 40.8          | 1    |
| 16                              | 16.0          | 52   | 67       | 36.4          | 3    | 16                                   | 20.4          | 204  | 66       | 41.2          | 1    |
| 17                              | 16.4          | 47   | 68       | 36.8          | 2    | 17                                   | 20.8          | 211  | 67       | 42.4          | 1    |
| 18                              | 16.8          | 57   | 69       | 37.2          | 3    | 18                                   | 21.2          | 296  | 68       | 42.8          | 1    |
| 19                              | 17.2          | 77   | 70       | 37.6          | 1    | 19                                   | 21.6          | 312  | 69       | 43.2          | 1    |
| 20                              | 17.6          | 87   | 71       | 38.0          | 3    | 20                                   | 22.0          | 402  | 70       | 46.4          | 1    |
| 21                              | 18.0          | 153  | 72       | 38.4          | 1    | 21                                   | 22.4          | 430  | 71       | 55.2          | 1    |
| 22                              | 18.4          | 149  | 73       | 38.8          | 1    | 22                                   | 22.8          | 430  | 72       | 61.2          | 1    |
| 23                              | 18.8          | 157  | 74       | 39.2          | 1    | 23                                   | 23.2          | 477  | 73       | 62.8          | 1    |
| 24                              | 19.2          | 141  | 75       | 40.0          | 3    | 24                                   | 23.6          | 416  |          |               |      |
| 25                              | 19.6          | 147  | 76       | 40.4          | 1    | 25                                   | 24.0          | 533  |          |               |      |
| 26                              | 20.0          | 211  | 77       | 40.8          | 2    | 26                                   | 24.4          | 505  |          |               |      |
| 27                              | 20.4          | 194  | 78       | 41.2          | 2    | 27                                   | 24.8          | 437  |          |               |      |
| 28                              | 20.8          | 219  | 79       | 41.6          | 1    | 28                                   | 25.2          | 437  |          |               |      |
| 29                              | 21.2          | 187  | 80       | 42.0          | 1    | 29                                   | 25.6          | 365  |          |               |      |
| 30                              | 21.6          | 244  | 81       | 42.8          | 1    | 30                                   | 26.0          | 358  |          |               |      |
| 31                              | 22.0          | 253  | 82       | 43.6          | 1    | 31                                   | 26.4          | 311  |          |               |      |
| 32                              | 22.4          | 234  | 83       | 45.2          | 1    | 32                                   | 26.8          | 287  |          |               |      |
| 33                              | 22.8          | 244  | 84       | 50.0          | 1    | 33                                   | 27.2          | 216  |          |               |      |
| 34                              | 23.2          | 244  | 85       | 53.6          | 1    | 34                                   | 27.6          | 159  |          |               |      |
| 35                              | 23.6          | 208  |          |               |      | 35                                   | 28.0          | 196  |          |               |      |
| 36                              | 24.0          | 279  |          |               |      | 36                                   | 28.4          | 131  |          |               |      |
| 37                              | 24.4          | 220  |          |               |      | 37                                   | 28.8          | 112  |          |               |      |
| 38                              | 24.8          | 246  |          |               |      | 38                                   | 29.2          | 82   |          |               |      |
| 39                              | 25.2          | 165  |          |               |      | 39                                   | 29.6          | 58   |          |               |      |
| 40                              | 25.6          | 162  |          |               |      | 40                                   | 30.0          | 64   |          |               |      |
| 41                              | 26.0          | 191  |          |               |      | 41                                   | 30.4          | 37   |          |               |      |
| 42                              | 26.4          | 169  |          |               |      | 42                                   | 30.8          | 37   |          |               |      |
| 43                              | 26.8          | 129  |          |               |      | 43                                   | 31.2          | 23   |          |               |      |
| 44                              | 27.2          | 118  |          |               |      | 44                                   | 31.6          | 16   |          |               |      |
| 45                              | 27.6          | 103  |          |               |      | 45                                   | 32.0          | 26   |          |               |      |
| 46                              | 28.0          | 146  |          |               |      | 46                                   | 32.4          | 12   |          |               |      |
| 47                              | 28.4          | 73   |          |               |      | 47                                   | 32.8          | 8    |          |               |      |
| 48                              | 28.8          | 83   |          |               |      | 48                                   | 33.2          | 10   |          |               |      |
| 49                              | 29.2          | 53   |          |               |      | 49                                   | 33.6          | 5    |          |               |      |
| 50                              | 29.6          | 34   |          |               |      | 50                                   | 34.0          | 3    |          |               |      |



Классический ввод (08.91-05.92)

Рассредоточенный ввод (08.92-05.93)

Рис. 5.6. Гистограммы массивов величин прямого титра жидкости колонн (н.д.)

Медианы величин прямого титра за период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости равны соответственно 22.8 и 24.0 н.д., средние значения равны 23.0 и 24.2 н.д., границы нижних толерантных интервалов 16.4 и 19.6 н.д.

Среднее значение прямого титра жидкости колонн увеличилось на 1.2 н.д.

### 5.7. Общий аммиак жидкости колонн

Данные статистической обработки величин общего аммиака в жидкости колонн приведены в табл. 5.12, а вариационные массивы исходных данных – в табл. 5.13. Гистограммы изображены на рис. 5.7.

Медианы величин общего аммиака за годовой период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом аммонизированных жидкостей равны соответственно 90.0 и 94.0 н.д., средние значения равны 89.3 и 93.8 н.д., толерантные интервалы 78.0 и 88.0 н.д.

Среднее значение общего аммиака жидкости колонн увеличилось на 4.5 н.д.

Таблица 5.12

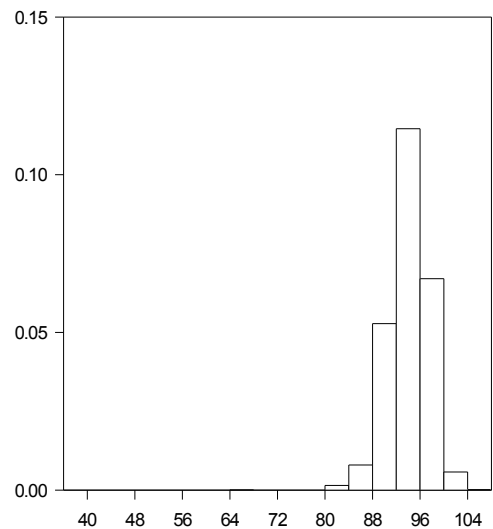
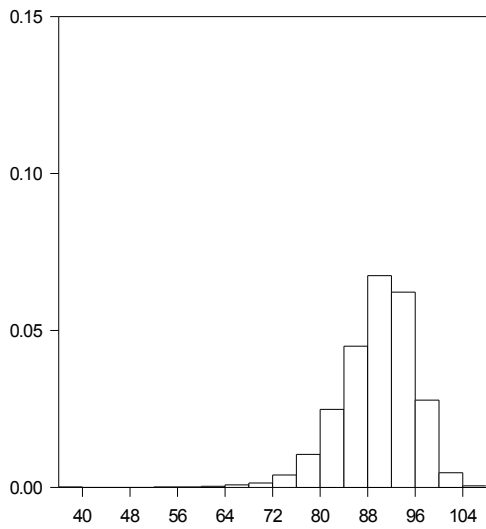
**Результаты статистической обработки массивов величин общего аммиака  
жидкости колонн (н.д.)**

| ДАННЫЕ (08.91-05.92)<br>Классический ввод. NH <sub>3</sub> sum.   |                          |                         |              |               |                   | ДАННЫЕ (08.92-05.93)<br>Рассредоточенный ввод. NH <sub>3</sub> sum.   |                      |                         |              |               |                   |
|---|--------------------------|-------------------------|--------------|---------------|-------------------|---|----------------------|-------------------------|--------------|---------------|-------------------|
| <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b><br>число измерений =5963<br>минимальное значение = 3.880E+1<br>максимальное значение = 1.080E+2<br>размах = 6.920E+1<br>среднее = 8.930E+1<br>дисперсия = 4.062E+1<br>среднее квадратическое = 6.373<br>коэффициент асимметрии = -1.133<br>коэффициент эксцесса = 4.020<br>коэффициент вариации(%) = 1.401E+3<br>среднее абсолютное откл.= 4.862<br>нормир. сред. абс. откл.= 7.628E-1<br>медиана = 9.0E+1 |                          |                         |              |               |                   | <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b><br>число измерений =8258<br>минимальное значение = 6.120E+1<br>максимальное значение = 1.056E+2<br>размах = 4.440E+1<br>среднее = 9.383E+1<br>дисперсия = 1.153E+1<br>среднее квадратическое = 3.396<br>коэффициент асимметрии =-8.317E-1<br>коэффициент эксцесса = 4.294<br>коэффициент вариации(%) = 2.763E+3<br>среднее абсолютное откл.= 2.622<br>нормир. сред. абс. откл.= 7.721E-1<br>медиана = 9.4E+1 |                      |                         |              |               |                   |
| <b>.ГИСТОГРАММА</b>   |                          |                         |              |               |                   | <b>.ГИСТОГРАММА</b>   |                      |                         |              |               |                   |
| N<br>инт.   | Начало<br>интер-<br>вала | Конец<br>интер-<br>вала | Час-<br>тота | Час-<br>тость | Высота<br>столбца | N<br>инт.   | Начало<br>интер-вала | Конец<br>интер-<br>вала | Час-<br>тота | Час-<br>тость | Высота<br>столбца |
| 1   | 3.6E+1                   | 4.0E+1                  | 3            | 0.00050       | 1.258E-4          | 1   | 3.6E+1               | 4.0E+1                  | 0            | 0             | 0                 |
| 2   | 4.0E+1                   | 4.4E+1                  | 0            | 0             | 0                 | 2   | 4.0E+1               | 4.4E+1                  | 0            | 0             | 0                 |
| 3   | 4.4E+1                   | 4.8E+1                  | 2            | 0.00034       | 8.385E-5          | 3   | 4.4E+1               | 4.8E+1                  | 0            | 0             | 0                 |
| 4   | 4.8E+1                   | 5.2E+1                  | 1            | 0.00017       | 4.193E-5          | 4   | 4.8E+1               | 5.2E+1                  | 0            | 0             | 0                 |
| 5   | 5.2E+1                   | 5.6E+1                  | 3            | 0.00050       | 1.258E-4          | 5   | 5.2E+1               | 5.6E+1                  | 0            | 0             | 0                 |
| 6   | 5.6E+1                   | 6.0E+1                  | 3            | 0.00050       | 1.258E-4          | 6   | 5.6E+1               | 6.0E+1                  | 0            | 0             | 0                 |
| 7   | 6.0E+1                   | 6.4E+1                  | 8            | 0.00134       | 3.354E-4          | 7   | 6.0E+1               | 6.4E+1                  | 2            | 0.00024       | 6.055E-5          |
| 8   | 6.4E+1                   | 6.8E+1                  | 19           | 0.00319       | 7.966E-4          | 8   | 6.4E+1               | 6.8E+1                  | 3            | 0.00036       | 9.082E-5          |
| 9   | 6.8E+1                   | 7.2E+1                  | 33           | 0.00553       | 1.384E-3          | 9   | 6.8E+1               | 7.2E+1                  | 1            | 0.00012       | 3.027E-5          |
| 10  | 7.2E+1                   | 7.6E+1                  | 94           | 0.01576       | 3.941E-3          | 10  | 7.2E+1               | 7.6E+1                  | 1            | 0.00012       | 3.027E-5          |
| 11  | 7.6E+1                   | 8.0E+1                  | 251          | 0.04209       | 1.052E-2          | 11  | 7.6E+1               | 8.0E+1                  | 1            | 0.00012       | 3.027E-5          |
| 12  | 8.0E+1                   | 8.4E+1                  | 593          | 0.09945       | 2.486E-2          | 12  | 8.0E+1               | 8.4E+1                  | 49           | 0.00593       | 1.483E-3          |
| 13  | 8.4E+1                   | 8.8E+1                  | 1073         | 0.17994       | 4.499E-2          | 13  | 8.4E+1               | 8.8E+1                  | 263          | 0.03185       | 7.962E-3          |
| 14  | 8.8E+1                   | 9.2E+1                  | 1609         | 0.26983       | 6.746E-2          | 14  | 8.8E+1               | 9.2E+1                  | 1744         | 0.21119       | 5.280E-2          |
| 15  | 9.2E+1                   | 9.6E+1                  | 1484         | 0.24887       | 6.222E-2          | 15  | 9.2E+1               | 9.6E+1                  | 3785         | 0.45834       | 1.146E-1          |
| 16  | 9.6E+1                   | 1.0E+2                  | 663          | 0.11119       | 2.78E-2           | 16  | 9.6E+1               | 1.0E+2                  | 2214         | 0.26810       | 6.703E-2          |
| 17  | 1.0E+2                   | 1.04E+2                 | 111          | 0.01861       | 4.654E-3          | 17  | 1.0E+2               | 1.040E+2                | 190          | 0.02301       | 5.752E-3          |
| 18  | 1.04E+2                  | 1.08E+2                 | 12           | 0.00201       | 5.031E-4          | 18  | 1.040E+2             | 1.080E+2                | 5            | 0.00061       | 1.514E-4          |
| <b>ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ</b><br>Гипотеза о нормальности<br>критерий Хи-квадрат:<br>параметр сдвига(оценка) = 8.930E+1<br>параметр масштаба(оценка) = 6.373<br>уровень значимости=0.050<br>число степеней свободы=17<br>критическое значение= 2.759E+1<br>статистика= 1.018E+3<br>Гипотеза отвергается  |                          |                         |              |               |                   | <b>ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ</b><br>Гипотеза о нормальности<br>критерий Хи-квадрат:<br>параметр сдвига(оценка)= 9.38341487E+1<br>параметр масштаба(оценка)= 3.39609940E+0<br>уровень значимости=0.050<br>число степеней свободы=17<br>критическое значение= 2.759E+1<br>статистика= 1.181E+3<br>Гипотеза отвергается   |                      |                         |              |               |                   |
| <b>ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ<br/>(НЕИЗВЕСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ)</b><br>Асимптотический интервал для медианы:<br>Xмед.выб.= 9.0E+1<br>P( 8.981E+1=<Xмед.теор.<= 9.019E+1)=0.950<br>Толерантный интервал для функции распределения:<br>номинальная доверительная вероятность=0.950<br>конец интервала=Xвар.[271]= 7.8E+1<br>P(P( 7.8E+1<=X)=0.950)=0.951   |                          |                         |              |               |                   | <b>ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ<br/>(НЕИЗВЕСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ)</b><br>Асимптотический интервал для медианы:<br>Xмед.выб.= 9.40E+1<br>P( 9.39133487E+1=<Xмед.теор.<= 9.40866513E+1)=0.951<br>Толерантный интервал для функции распределения:<br>номинальная доверительная вероятность=0.951<br>конец интервала=Xвар.[380]= 8.80E+1<br>P(P( 8.80E+1<=X)=0.950)=0.955  |                      |                         |              |               |                   |

Таблица 5.13

**Вариационные ряды исходных массивов величин общего аммиака  
жидкости колонн (н.д.)**

| Классический ввод (08.91-05.92) |       |      |     |       |      | Рассредоточенный ввод (08.92-05.93) |       |      |     |       |      |    |        |     |
|---------------------------------|-------|------|-----|-------|------|-------------------------------------|-------|------|-----|-------|------|----|--------|-----|
| №                               | Вели- | К-во | №   | Вели- | К-во | №                                   | Вели- | К-во | №   | Вели- | К-во |    |        |     |
| п/п                             | чина  |      | п/п | чина  |      | п/п                                 | чина  |      | п/п | чина  |      |    |        |     |
| 1                               | 38.8  | 1    | 51  | 78.4  | 27   | 101                                 | 98.0  | 87   | 1   | 61.20 | 1    | 51 | 96.80  | 276 |
| 2                               | 39.2  | 1    | 52  | 78.8  | 27   | 102                                 | 98.4  | 41   | 2   | 62.80 | 1    | 52 | 97.20  | 242 |
| 3                               | 39.6  | 1    | 53  | 79.2  | 28   | 103                                 | 98.8  | 41   | 3   | 64.40 | 1    | 53 | 97.60  | 211 |
| 4                               | 44.8  | 1    | 54  | 79.6  | 37   | 104                                 | 99.2  | 36   | 4   | 64.80 | 1    | 54 | 98.00  | 234 |
| 5                               | 47.6  | 1    | 55  | 80.0  | 61   | 105                                 | 99.6  | 40   | 5   | 67.60 | 1    | 55 | 98.40  | 153 |
| 6                               | 48.4  | 1    | 56  | 80.4  | 51   | 106                                 | 100.0 | 41   | 6   | 68.40 | 1    | 56 | 98.80  | 143 |
| 7                               | 52.0  | 1    | 57  | 80.8  | 46   | 107                                 | 100.4 | 23   | 7   | 75.60 | 1    | 57 | 99.20  | 99  |
| 8                               | 52.4  | 1    | 58  | 81.2  | 48   | 108                                 | 100.8 | 13   | 8   | 77.20 | 1    | 58 | 99.60  | 85  |
| 9                               | 54.4  | 1    | 59  | 81.6  | 53   | 109                                 | 101.2 | 12   | 9   | 80.00 | 2    | 59 | 100.00 | 67  |
| 10                              | 56.4  | 1    | 60  | 82.0  | 90   | 110                                 | 101.6 | 7    | 10  | 80.40 | 3    | 60 | 100.40 | 38  |
| 11                              | 58.4  | 1    | 61  | 82.4  | 62   | 111                                 | 102.0 | 10   | 11  | 80.80 | 2    | 61 | 100.80 | 34  |
| 12                              | 58.8  | 1    | 62  | 82.8  | 55   | 112                                 | 102.4 | 1    | 12  | 81.20 | 5    | 62 | 101.20 | 13  |
| 13                              | 60.0  | 1    | 63  | 83.2  | 68   | 113                                 | 102.8 | 1    | 13  | 81.60 | 6    | 63 | 101.60 | 8   |
| 14                              | 62.0  | 2    | 64  | 83.6  | 59   | 114                                 | 103.2 | 2    | 14  | 82.00 | 6    | 64 | 102.00 | 15  |
| 15                              | 62.8  | 2    | 65  | 84.0  | 111  | 115                                 | 103.6 | 1    | 15  | 82.40 | 6    | 65 | 102.40 | 5   |
| 16                              | 63.2  | 1    | 66  | 84.4  | 91   | 116                                 | 104.0 | 7    | 16  | 82.80 | 5    | 66 | 102.80 | 6   |
| 17                              | 63.6  | 2    | 67  | 84.8  | 81   | 117                                 | 104.8 | 4    | 17  | 83.20 | 2    | 67 | 103.20 | 3   |
| 18                              | 64.0  | 1    | 68  | 85.2  | 82   | 118                                 | 106.0 | 1    | 18  | 83.60 | 12   | 68 | 103.60 | 1   |
| 19                              | 64.8  | 1    | 69  | 85.6  | 97   | 119                                 | 108.0 | 1    | 19  | 84.00 | 13   | 69 | 104.00 | 3   |
| 20                              | 65.2  | 1    | 70  | 86.0  | 138  |                                     |       |      | 20  | 84.40 | 14   | 70 | 104.40 | 1   |
| 21                              | 65.6  | 4    | 71  | 86.4  | 125  |                                     |       |      | 21  | 84.80 | 13   | 71 | 105.60 | 1   |
| 22                              | 66.0  | 1    | 72  | 86.8  | 102  |                                     |       |      | 22  | 85.20 | 13   |    |        |     |
| 23                              | 66.4  | 2    | 73  | 87.2  | 117  |                                     |       |      | 23  | 85.60 | 20   |    |        |     |
| 24                              | 66.8  | 3    | 74  | 87.6  | 129  |                                     |       |      | 24  | 86.00 | 31   |    |        |     |
| 25                              | 67.2  | 2    | 75  | 88.0  | 184  |                                     |       |      | 25  | 86.40 | 26   |    |        |     |
| 26                              | 67.6  | 4    | 76  | 88.4  | 113  |                                     |       |      | 26  | 86.80 | 34   |    |        |     |
| 27                              | 68.4  | 3    | 77  | 88.8  | 179  |                                     |       |      | 27  | 87.20 | 49   |    |        |     |
| 28                              | 68.8  | 2    | 78  | 89.2  | 104  |                                     |       |      | 28  | 87.60 | 50   |    |        |     |
| 29                              | 69.6  | 3    | 79  | 89.6  | 156  |                                     |       |      | 29  | 88.00 | 80   |    |        |     |
| 30                              | 70.0  | 1    | 80  | 90.0  | 202  |                                     |       |      | 30  | 88.40 | 91   |    |        |     |
| 31                              | 70.4  | 3    | 81  | 90.4  | 178  |                                     |       |      | 31  | 88.80 | 111  |    |        |     |
| 32                              | 70.8  | 6    | 82  | 90.8  | 148  |                                     |       |      | 32  | 89.20 | 133  |    |        |     |
| 33                              | 71.2  | 5    | 83  | 91.2  | 175  |                                     |       |      | 33  | 89.60 | 144  |    |        |     |
| 34                              | 71.6  | 10   | 84  | 91.6  | 170  |                                     |       |      | 34  | 90.00 | 203  |    |        |     |
| 35                              | 72.0  | 8    | 85  | 92.0  | 199  |                                     |       |      | 35  | 90.40 | 231  |    |        |     |
| 36                              | 72.4  | 9    | 86  | 92.0  | 1    |                                     |       |      | 36  | 90.80 | 218  |    |        |     |
| 37                              | 72.8  | 7    | 87  | 92.4  | 172  |                                     |       |      | 37  | 91.20 | 235  |    |        |     |
| 38                              | 73.2  | 6    | 88  | 92.8  | 176  |                                     |       |      | 38  | 91.60 | 298  |    |        |     |
| 39                              | 73.6  | 9    | 89  | 93.2  | 143  |                                     |       |      | 39  | 92.00 | 312  |    |        |     |
| 40                              | 74.0  | 9    | 90  | 93.6  | 153  |                                     |       |      | 40  | 92.40 | 380  |    |        |     |
| 41                              | 74.4  | 9    | 91  | 94.0  | 183  |                                     |       |      | 41  | 92.80 | 364  |    |        |     |
| 42                              | 74.8  | 14   | 92  | 94.4  | 126  |                                     |       |      | 42  | 93.20 | 365  |    |        |     |
| 43                              | 75.2  | 11   | 93  | 94.8  | 132  |                                     |       |      | 43  | 93.60 | 400  |    |        |     |
| 44                              | 75.6  | 12   | 94  | 95.2  | 95   |                                     |       |      | 44  | 94.00 | 447  |    |        |     |
| 45                              | 76.0  | 19   | 95  | 95.6  | 104  |                                     |       |      | 45  | 94.40 | 388  |    |        |     |
| 46                              | 76.4  | 19   | 96  | 96.0  | 138  |                                     |       |      | 46  | 94.80 | 402  |    |        |     |
| 47                              | 76.8  | 20   | 97  | 96.4  | 84   |                                     |       |      | 47  | 95.20 | 355  |    |        |     |
| 48                              | 77.2  | 22   | 98  | 96.8  | 70   |                                     |       |      | 48  | 95.60 | 372  |    |        |     |
| 49                              | 77.6  | 19   | 99  | 97.2  | 65   |                                     |       |      | 49  | 96.00 | 436  |    |        |     |
| 50                              | 78.0  | 33   | 100 | 97.6  | 61   |                                     |       |      | 50  | 96.40 | 335  |    |        |     |

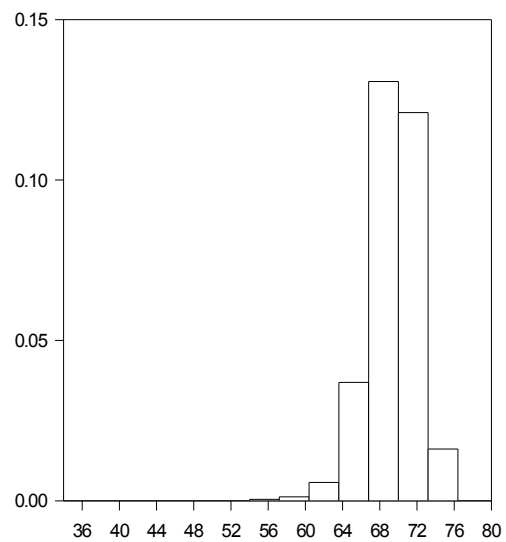
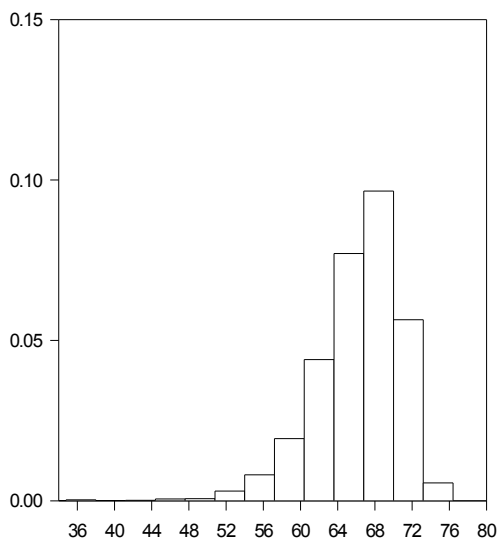


Классический ввод (08.91-05.92)      Рассредоточенный ввод (08.92-05.93).

Рис. 5.7. Гистограмма массивов величин общего аммиака жидкости колонн (н.д.)

### 5.8. Связанный аммиак жидкости колонн

Гистограммы массивов величин связанного аммиака в жидкости колонн изображены на рис. 5.8. Данные статистической обработки приведены в табл. 5.14, а вариационные массивы данных – в табл. 5.15.



Классический ввод (08.91-05.92).      Рассредоточенный ввод (08.92-05.93).

Рис. 5.8. Гистограмма массивов величин связанного аммиака жидкости колонн (н.д.)

Таблица 5.14

Результаты статистической обработки массивов величин  
связанного аммиака жидкости колонн (н.д.)

| ДАННЫЕ (08.91-05.92)<br>Классический ввод. NH <sub>3</sub> <sub>связ.</sub> (н.д.).  |  |  |  |  |  | ДАННЫЕ (08.92-05.93)<br>Рассредоточенный ввод. NH <sub>3</sub> <sub>связ.</sub> (н.д.)  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|--|---|--|--|--|--|--|
| <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b><br>число измерений = 5962<br>минимальное значение = 6.00E+0<br>максимальное значение = 7.60E+1<br>размах = 7.00E+1<br>среднее = 6.63554512E+1<br>дисперсия = 2.34319892E+1<br>среднее квадратическое = 4.84066E+0<br>коэффициент асимметрии = -2.11734138E+0<br>коэффициент эксцесса = 1.41460504E+1<br>коэффициент вариации(%) = 1.37079347E+3<br>среднее абсолютное откл. = 3.57562431E+0<br>нормир. сред. абс. откл. = 7.38664626E-1<br>медиана = 6.72E+1  |  |  |  |  |  | <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b><br>число измерений = 8254<br>минимальное значение = 3.60E+1<br>максимальное значение = 7.64E+1<br>размах = 4.04E+1<br>среднее = 6.96503029E+1<br>дисперсия = 7.13657509E+0<br>среднее квадратическое = 2.67143690E+0<br>коэффициент асимметрии = -1.20978945E+0<br>коэффициент эксцесса = 6.32572472E+0<br>коэффициент вариации(%) = 2.60722247E+3<br>среднее абсолютное откл. = 2.03237469E+0<br>нормир. сред. абс. откл. = 7.60779600E-1<br>медиана = 7.00E+1  |  |  |  |  |  |
| <b>ГИСТОГРАММА</b><br>N    Начало    Конец    Час-    Час-    Высота<br>инт.   интер-   интер-   тота    тость    столбца<br>вала        вала<br>1    6.E+0    9.200E+0    2    0.34    1.048E-4<br>2    9.200E+0    1.240E+1    0    0.00    0.E+0<br>3    1.240E+1    1.560E+1    0    0.00    0.E+0<br>4    1.560E+1    1.880E+1    1    0.00017    5.242E-5<br>5    1.880E+1    2.200E+1    1    0.00017    5.242E-5<br>6    2.200E+1    2.520E+1    1    0.00017    5.242E-5<br>7    2.520E+1    2.840E+1    0    0.00    0.E+0<br>8    2.840E+1    3.160E+1    0    0.00    0.E+0<br>9    3.160E+1    3.480E+1    2    0.00034    1.048E-4<br>10    3.480E+1    3.800E+1    6    0.00101    3.145E-4<br>11    3.800E+1    4.120E+1    2    0.00034    1.048E-4<br>12    4.120E+1    4.440E+1    3    0.00050    1.572E-4<br>13    4.440E+1    4.760E+1    11    0.00185    5.766E-4<br>14    4.760E+1    5.080E+1    13    0.00218    6.814E-4<br>15    5.080E+1    5.400E+1    58    0.00973    3.040E-3<br>16    5.400E+1    5.720E+1    155    0.02600    8.124E-3<br>17    5.720E+1    6.040E+1    370    0.06206    1.939E-2<br>18    6.040E+1    6.360E+1    840    0.14089    4.403E-2<br>19    6.360E+1    6.680E+1    1471    0.24673    7.710E-2<br>20    6.680E+1    7.E+1    1842    0.30896    9.655E-2<br>21    7.E+1    7.320E+1    1077    0.18064    5.645E-2<br>22    7.320E+1    7.640E+1    107    0.01795    5.608E-3 |  |  |  |  |  | <b>ГИСТОГРАММА</b><br>N    Начало    Конец    Час-    Час-    Высота<br>инт.   интер-   интер-   тота    тость    столбца<br>вала        вала<br>1    6.E+0    9.200E+0    0    0.00    0.E+0<br>2    9.200E+0    1.240E+1    0    0.00    0.E+0<br>3    1.240E+1    1.560E+1    0    0.00    0.E+0<br>4    1.560E+1    1.880E+1    0    0.00    0.E+0<br>5    1.880E+1    2.200E+1    0    0.00    0.E+0<br>6    2.200E+1    2.520E+1    0    0.00    0.E+0<br>7    2.520E+1    2.840E+1    0    0.00    0.E+0<br>8    2.840E+1    3.160E+1    0    0.00    0.E+0<br>9    3.160E+1    3.480E+1    0    0.00    0.E+0<br>10    3.480E+1    3.800E+1    1    0.00012    3.786E-5<br>11    3.800E+1    4.120E+1    0    0.00    0.E+0<br>12    4.120E+1    4.440E+1    1    0.00012    3.786E-5<br>13    4.440E+1    4.760E+1    0    0.00    0.E+0<br>14    4.760E+1    5.080E+1    1    0.00012    3.786E-5<br>15    5.080E+1    5.400E+1    2    0.00024    7.572E-5<br>16    5.400E+1    5.720E+1    12    0.00145    4.543E-4<br>17    5.720E+1    6.040E+1    33    0.00400    1.249E-3<br>18    6.040E+1    6.360E+1    152    0.01842    5.755E-3<br>19    6.360E+1    6.680E+1    975    0.11812    3.691E-2<br>20    6.680E+1    7.E+1    3452    0.41822    1.307E-1<br>21    7.E+1    7.320E+1    3197    0.38733    1.210E-1<br>22    7.320E+1    7.640E+1    427    0.05173    1.617E-2 |  |  |  |  |  |
| Гипотеза о нормальности критерий Хи-квадрат:<br>параметр сдвига(оценка) = 6.63554512E+1<br>параметр масштаба(оценка) = 4.84025402E+0<br>уровень значимости = 0.050<br>число степеней свободы = 21<br>критическое значение = 3.267E+1<br>статистика = 2.954E+3<br>Гипотеза отвергается  |  |  |  |  |  | Гипотеза о нормальности критерий Хи-квадрат:<br>параметр сдвига(оценка) = 6.96503029E+1<br>параметр масштаба(оценка) = 2.67127506E+0<br>уровень значимости = 0.050<br>число степеней свободы = 21<br>критическое значение = 3.267E+1<br>статистика = 3.035E+3<br>Гипотеза отвергается   |  |  |  |  |  |
| Асимптотический интервал для медианы:<br>Хмед.выб. = 6.72E+1<br>P( 6.70477E+1 <= Xмед.теор. <= 6.73523E+1 ) = 0.950<br>Толерантный интервал для функции распределения:<br>номинальная доверительная вероятность = 0.950<br>конец интервала = Xвар.[271] = 5.76E+1<br>P(P( 5.76E+1 <= X ) = 0.950) = 0.951  |  |  |  |  |  | Асимптотический интервал для медианы:<br>Хмед.выб. = 7.00E+1<br>P( 6.99219949E+1 <= Xмед.теор. <= 7.00780051E+1 ) = 0.951<br>Толерантный интервал для функции распределения:<br>номинальная доверительная вероятность = 0.951<br>конец интервала = Xвар.[380] = 6.48E+1<br>P(P( 6.48E+1 <= X ) = 0.950) = 0.955   |  |  |  |  |  |

**Вариационные ряды исходных массивов величин связанного аммиака  
жидкости колонн (н.д.)**

| Классический ввод (08.91-05.92) |       |      |      |       |      | Рассредоточенный ввод (08.92-05.93) |       |      |      |       |      |
|---------------------------------|-------|------|------|-------|------|-------------------------------------|-------|------|------|-------|------|
| №                               | Вели- | К-во | №    | Вели- | К-во | №                                   | Вели- | К-во | №    | Вели- | К-во |
| п/п                             | чина  | п/п  | чина | п/п   | чина | п/п                                 | чина  | п/п  | чина | п/п   | чина |
| 1                               | 6.0   | 1    | 51   | 60.4  | 60   | 1                                   | 36.0  | 1    | 51   | 73.6  | 166  |
| 2                               | 8.4   | 1    | 52   | 60.8  | 57   | 2                                   | 42.0  | 1    | 52   | 74.0  | 98   |
| 3                               | 16.0  | 1    | 53   | 61.2  | 74   | 3                                   | 50.8  | 1    | 53   | 74.4  | 80   |
| 4                               | 21.6  | 1    | 54   | 61.6  | 75   | 4                                   | 54.0  | 2    | 54   | 74.8  | 40   |
| 5                               | 23.2  | 1    | 55   | 62.0  | 117  | 5                                   | 54.4  | 1    | 55   | 75.2  | 27   |
| 6                               | 34.8  | 2    | 56   | 62.4  | 123  | 6                                   | 54.8  | 4    | 56   | 75.6  | 14   |
| 7                               | 35.6  | 2    | 57   | 62.8  | 115  | 7                                   | 55.6  | 1    | 57   | 76.0  | 2    |
| 8                               | 36.4  | 2    | 58   | 63.2  | 145  | 8                                   | 56.0  | 1    | 58   | 76.4  | 1    |
| 9                               | 36.8  | 1    | 59   | 63.6  | 134  | 9                                   | 56.8  | 2    |      |       |      |
| 10                              | 38.0  | 1    | 60   | 64.0  | 156  | 10                                  | 57.2  | 3    |      |       |      |
| 11                              | 40.4  | 1    | 61   | 64.4  | 137  | 11                                  | 57.6  | 3    |      |       |      |
| 12                              | 40.8  | 1    | 62   | 64.8  | 155  | 12                                  | 58.0  | 4    |      |       |      |
| 13                              | 44.0  | 2    | 63   | 65.2  | 199  | 13                                  | 58.4  | 2    |      |       |      |
| 14                              | 44.4  | 1    | 64   | 65.6  | 175  | 14                                  | 58.8  | 1    |      |       |      |
| 15                              | 44.8  | 1    | 65   | 66.0  | 242  | 15                                  | 59.2  | 3    |      |       |      |
| 16                              | 45.6  | 2    | 66   | 66.4  | 192  | 16                                  | 59.6  | 3    |      |       |      |
| 17                              | 46.0  | 4    | 67   | 66.8  | 215  | 17                                  | 60.0  | 8    |      |       |      |
| 18                              | 46.4  | 2    | 68   | 67.2  | 217  | 18                                  | 60.4  | 9    |      |       |      |
| 19                              | 47.2  | 1    | 69   | 67.6  | 207  | 19                                  | 60.8  | 2    |      |       |      |
| 20                              | 47.6  | 1    | 70   | 68.0  | 256  | 20                                  | 61.2  | 12   |      |       |      |
| 21                              | 48.0  | 1    | 71   | 68.4  | 209  | 21                                  | 61.6  | 13   |      |       |      |
| 22                              | 48.4  | 1    | 72   | 68.8  | 226  | 22                                  | 62.0  | 12   |      |       |      |
| 23                              | 48.8  | 1    | 73   | 69.2  | 221  | 23                                  | 62.4  | 14   |      |       |      |
| 24                              | 49.6  | 3    | 74   | 69.6  | 98   | 24                                  | 62.8  | 31   |      |       |      |
| 25                              | 50.0  | 5    | 75   | 70.0  | 408  | 25                                  | 63.2  | 36   |      |       |      |
| 26                              | 50.4  | 1    | 76   | 70.4  | 226  | 26                                  | 63.6  | 32   |      |       |      |
| 27                              | 50.8  | 1    | 77   | 70.8  | 196  | 27                                  | 64.0  | 53   |      |       |      |
| 28                              | 51.2  | 3    | 78   | 71.2  | 172  | 28                                  | 64.4  | 53   |      |       |      |
| 29                              | 51.6  | 8    | 79   | 71.6  | 131  | 29                                  | 64.8  | 79   |      |       |      |
| 30                              | 52.0  | 4    | 80   | 72.0  | 140  | 30                                  | 65.2  | 106  |      |       |      |
| 31                              | 52.4  | 5    | 81   | 72.4  | 86   | 31                                  | 65.6  | 125  |      |       |      |
| 32                              | 52.8  | 7    | 82   | 72.8  | 75   | 32                                  | 66.0  | 175  |      |       |      |
| 33                              | 53.2  | 5    | 83   | 73.2  | 51   | 33                                  | 66.4  | 195  |      |       |      |
| 34                              | 53.6  | 14   | 84   | 73.6  | 41   | 34                                  | 66.8  | 189  |      |       |      |
| 35                              | 54.0  | 12   | 85   | 74.0  | 26   | 35                                  | 67.2  | 258  |      |       |      |
| 36                              | 54.4  | 13   | 86   | 74.4  | 22   | 36                                  | 67.6  | 298  |      |       |      |
| 37                              | 54.8  | 11   | 87   | 74.8  | 8    | 37                                  | 68.0  | 425  |      |       |      |
| 38                              | 55.2  | 19   | 88   | 75.2  | 4    | 38                                  | 68.4  | 373  |      |       |      |
| 39                              | 55.6  | 11   | 89   | 75.6  | 5    | 39                                  | 68.8  | 309  |      |       |      |
| 40                              | 56.0  | 25   | 90   | 76.0  | 1    | 40                                  | 69.2  | 630  |      |       |      |
| 41                              | 56.4  | 23   |      |       |      | 41                                  | 69.6  | 196  |      |       |      |
| 42                              | 56.8  | 22   |      |       |      | 42                                  | 70.0  | 963  |      |       |      |
| 43                              | 57.2  | 31   |      |       |      | 43                                  | 70.4  | 512  |      |       |      |
| 44                              | 57.6  | 31   |      |       |      | 44                                  | 70.8  | 479  |      |       |      |
| 45                              | 58.0  | 33   |      |       |      | 45                                  | 71.2  | 521  |      |       |      |
| 46                              | 58.4  | 27   |      |       |      | 46                                  | 71.6  | 428  |      |       |      |
| 47                              | 58.8  | 39   |      |       |      | 47                                  | 72.0  | 441  |      |       |      |
| 48                              | 59.2  | 53   |      |       |      | 48                                  | 72.4  | 336  |      |       |      |
| 49                              | 59.6  | 44   |      |       |      | 49                                  | 72.8  | 275  |      |       |      |
| 50                              | 60.0  | 83   |      |       |      | 50                                  | 73.2  | 205  |      |       |      |

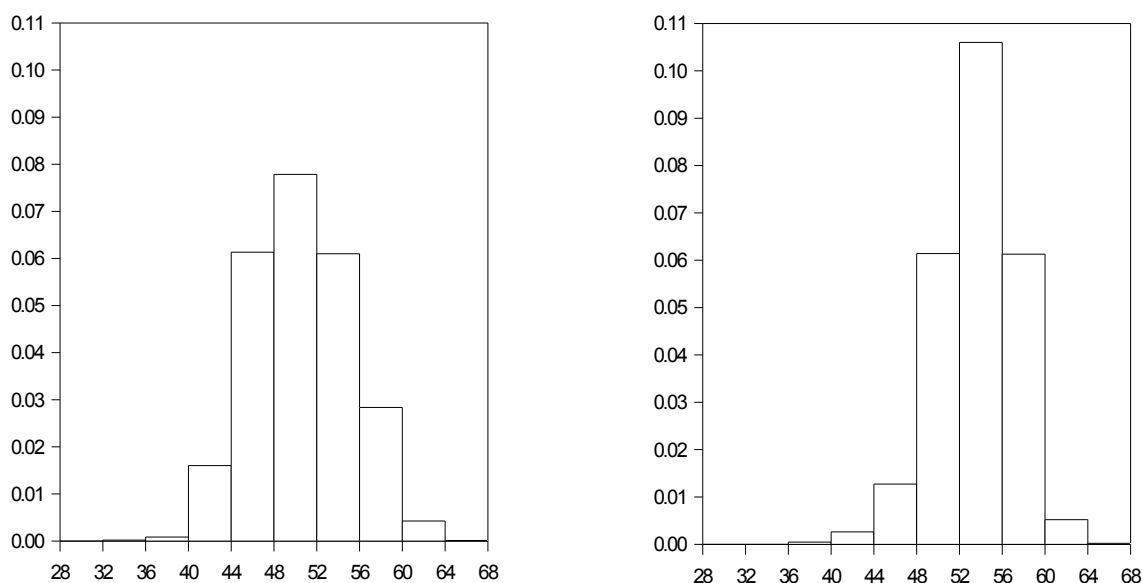


Медианы величин связанного аммиака за годовой период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом аммонизированных жидкостей равны соответственно  $67.2 \pm 0.2$  и  $70.0 \pm 0.1$  н.д. при 95 % вероятности попадания в доверительный интервал, средние значения равны 66.4 и 69.7 н.д., границы нижних толерантных интервалов 57.6 и 64.8 н.д.

Изменение среднего значения связанного аммиака жидкости колонн составило 3.3 н.д. При содержании ионов хлора в жидкости колонн равном 99 н.д. увеличение выхода гидрокарбоната натрия в процессе карбонизации составляет 3.3 %.

### 5.9. Температура верха карбонизационных колонн

Гистограммы массивов данных температуры верха карбонизационных колонн, работавших по классической схеме подачи предкарбонизованной жидкости и с рассредоточенным вводом этой жидкости, изображены на рис. 5.9. Данные статистической обработки приведены в табл. 5.16, а вариационные ряды исходных массивов данных в табл. 5.17.



Классический ввод (08.91-05.92)

Рассредоточенный ввод (08.92-05.93)

Рис. 5.9. Гистограмма массивов величин температуры верха колонн (°C)

Медианы температур верха колонн за годовой период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости составляют 50 и 54°C, средние значения соответственно равны 50.0 и 54.3°C, границы нижних толерантных интервалов 42.0 и 48.0°C.

Таблица 5.16

**Результаты статистической обработки массивов величин  
температуры верха карбонизационных колонн (°C)**

| ДАнные (08.91-05.92)<br>Классический ввод. Т верха КЛ |          |          |      |         |          | ДАнные (08.92-05.93)<br>Рассредоточенный ввод. Т верха КЛ |          |          |      |         |          |
|---|----------|----------|------|---------|----------|---|----------|----------|------|---------|----------|
| <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b>                      |          |          |      |         |          | <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b>                          |          |          |      |         |          |
| число измерений =5976                                 |          |          |      |         |          | число измерений =8060                                     |          |          |      |         |          |
| минимальное значение = 3.40E+1                        |          |          |      |         |          | минимальное значение = 3.80E+1                            |          |          |      |         |          |
| максимальное значение = 6.60E+1                       |          |          |      |         |          | максимальное значение = 6.80E+1                           |          |          |      |         |          |
| размах = 3.20E+1                                      |          |          |      |         |          | размах = 3.00E+1  |          |          |      |         |          |
| среднее = 4.99807564E+1                               |          |          |      |         |          | среднее = 5.42881514E+1                                   |          |          |      |         |          |
| дисперсия = 2.15753618E+1                             |          |          |      |         |          | дисперсия = 1.34974586E+1                                 |          |          |      |         |          |
| среднее квадратическое = 4.64492861E+0                |          |          |      |         |          | среднее квадратическое = 3.67388875E+0                    |          |          |      |         |          |
| коэффициент асимметрии = 1.03068933E-1                |          |          |      |         |          | коэффициент асимметрии =-4.62357566E-1                    |          |          |      |         |          |
| коэффициент эксцесса =-4.53215842E-1                  |          |          |      |         |          | коэффициент эксцесса = 5.42728556E-1                      |          |          |      |         |          |
| коэффициент вариации(%) = 1.07602851E+3               |          |          |      |         |          | коэффициент вариации(%) = 1.47767543E+3                   |          |          |      |         |          |
| среднее абсолютное откл.= 3.79576035E+0               |          |          |      |         |          | среднее абсолютное откл.= 2.90800918E+0                   |          |          |      |         |          |
| нормир. сред. абс. откл.= 8.17183785E-1               |          |          |      |         |          | нормир. сред. абс. откл.= 7.91534360E-1                   |          |          |      |         |          |
| медиана = 5.00E+1                                     |          |          |      |         |          | медиана = 5.40E+1   |          |          |      |         |          |
| центральные моменты: m2= 2.15717515E+1                |          |          |      |         |          | центральные моменты: m2= 1.34957839E+1                    |          |          |      |         |          |
| m3= 1.03291578E+1 m4= 1.18551845E+3                   |          |          |      |         |          | m3=-2.29274615E+1 m4= 6.45419204E+2                       |          |          |      |         |          |
| <b>.ГИСТОГРАММА</b>                                   |          |          |      |         |          | <b>.ГИСТОГРАММА</b>                                       |          |          |      |         |          |
| N   | Начало   | Конец    | Час- | Час-    | Высота   | N   | Начало   | Конец    | Час- | Час-    | Высота   |
| инт.  | интер-   | интер-   | тока | тость   | столбца  | инт.  | интер-   | интер-   | тока | тость   | столбца  |
|   | вала     | вала     |      |         |          |   | вала     | вала     |      |         |          |
| 1   | 2.800E+1 | 3.200E+1 | 0    | 0.00    | 0.E+0    | 1   | 2.800E+1 | 3.200E+1 | 0    | 0.00    | 0.E+0    |
| 2   | 3.200E+1 | 3.600E+1 | 5    | 0.00084 | 2.092E-4 | 2   | 3.200E+1 | 3.600E+1 | 0    | 0.00    | 0.E+0    |
| 3   | 3.600E+1 | 4.E+1    | 20   | 0.00335 | 8.367E-4 | 3   | 3.600E+1 | 4.E+1    | 15   | 0.00186 | 4.653E-4 |
| 4   | 4.E+1    | 4.400E+1 | 383  | 0.06409 | 1.602E-2 | 4   | 4.E+1    | 4.400E+1 | 85   | 0.01055 | 2.636E-3 |
| 5   | 4.400E+1 | 4.800E+1 | 1466 | 0.24531 | 6.133E-2 | 5   | 4.400E+1 | 4.800E+1 | 410  | 0.05087 | 1.272E-2 |
| 6   | 4.800E+1 | 5.200E+1 | 1861 | 0.31141 | 7.785E-2 | 6   | 4.800E+1 | 5.200E+1 | 1980 | 0.24566 | 6.141E-2 |
| 7   | 5.200E+1 | 5.600E+1 | 1458 | 0.24398 | 6.099E-2 | 7   | 5.200E+1 | 5.600E+1 | 3419 | 0.42419 | 1.060E-1 |
| 8   | 5.600E+1 | 6.E+1    | 678  | 0.11345 | 2.836E-2 | 8   | 5.600E+1 | 6.E+1    | 1976 | 0.24516 | 6.129E-2 |
| 9   | 6.E+1    | 6.400E+1 | 102  | 0.01707 | 4.267E-3 | 9   | 6.E+1    | 6.400E+1 | 168  | 0.02084 | 5.211E-3 |
| 10  | 6.400E+1 | 6.800E+1 | 3    | 0.00050 | 1.255E-4 | 10  | 6.400E+1 | 6.800E+1 | 7    | 0.00087 | 2.171E-4 |
| <b>ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ</b>                               |          |          |      |         |          | <b>ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ</b>                                   |          |          |      |         |          |
| Гипотеза о нормальности                               |          |          |      |         |          | Гипотеза о нормальности                                   |          |          |      |         |          |
| критерий Хи-квадрат:                                  |          |          |      |         |          | критерий Хи-квадрат:                                      |          |          |      |         |          |
| параметр сдвига(оценка)= 4.99807564E+1                |          |          |      |         |          | параметр сдвига(оценка)= 5.42881514E+1                    |          |          |      |         |          |
| параметр масштаба(оценка)= 4.64453997E+0              |          |          |      |         |          | параметр масштаба(оценка)= 3.67366084E+0                  |          |          |      |         |          |
| уровень значимости=0.050                              |          |          |      |         |          | уровень значимости=0.050                                  |          |          |      |         |          |
| число степеней свободы=49                             |          |          |      |         |          | число степеней свободы=49                                 |          |          |      |         |          |
| критическое значение= 6.634E+1                        |          |          |      |         |          | критическое значение= 6.634E+1                            |          |          |      |         |          |
| статистика= 1.140E+4                                  |          |          |      |         |          | статистика= 2.860E+4                                      |          |          |      |         |          |
| Гипотеза отвергается                                  |          |          |      |         |          | Гипотеза отвергается                                      |          |          |      |         |          |
| <b>ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ</b>                        |          |          |      |         |          | <b>ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ</b>                            |          |          |      |         |          |
| <b>(НЕИЗВЕСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ)</b>                    |          |          |      |         |          | <b>(НЕИЗВЕСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ)</b>                        |          |          |      |         |          |
| Асимптотический интервал для медианы:                 |          |          |      |         |          | Асимптотический интервал для медианы:                     |          |          |      |         |          |
| Хмед.выб.= 5.00E+1                                    |          |          |      |         |          | Хмед.выб.= 5.40E+1  |          |          |      |         |          |
| P( 4.97971713E+1<=Хмед.теор.<=                        |          |          |      |         |          | P( 5.38883548E+1<=Хмед.теор.<=                            |          |          |      |         |          |
| 5.02028287E+1)=0.950                                  |          |          |      |         |          | 5.41116452E+1)=0.955                                      |          |          |      |         |          |
| Толерантный интервал для функции распределения:       |          |          |      |         |          | Толерантный интервал для функции распределения:           |          |          |      |         |          |
| номинальная доверительная вероятность=0.950           |          |          |      |         |          | номинальная доверительная вероятность=0.955               |          |          |      |         |          |
| конец интервала=Хвар.[271]= 4.20E+1                   |          |          |      |         |          | конец интервала=Хвар.[370]= 4.80E+1                       |          |          |      |         |          |
| P(P( 4.20E+1<=X)=0.950)=0.955                         |          |          |      |         |          | P(P( 4.80E+1<=X)=0.950)=0.958                             |          |          |      |         |          |

Таблица 5.17

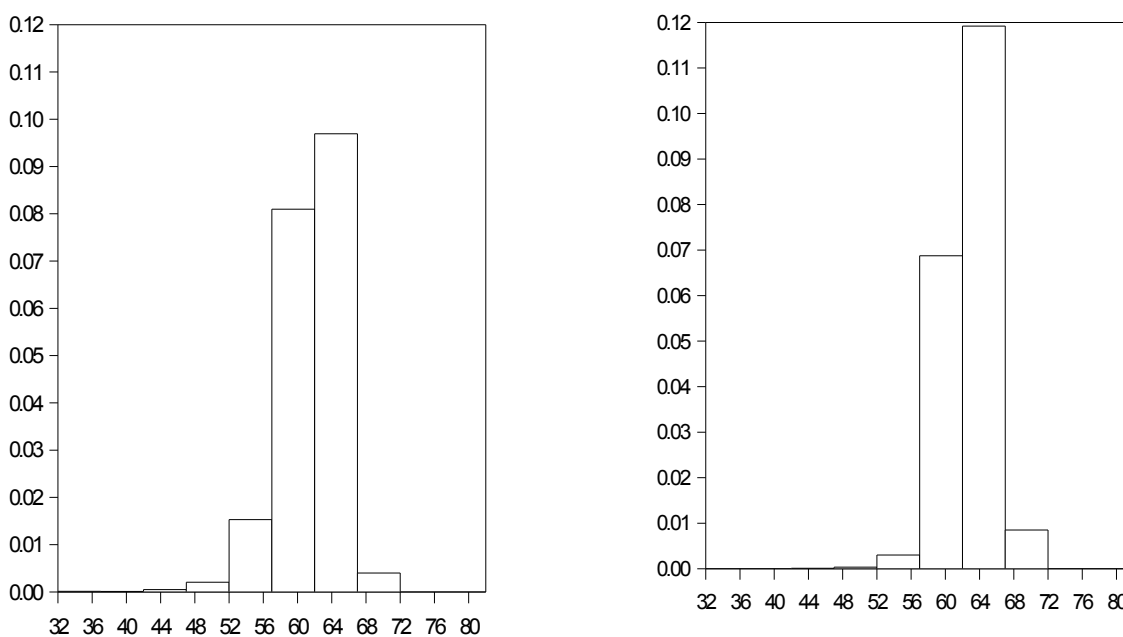
Вариационные ряды исходных массивов температур  
верха карбонизационных колонн (°С)

| Классический ввод<br>(08.91-05.92) |               |      |          |               |      | Рассредоточенный ввод<br>(08.92-05.93) |               |      |
|------------------------------------|---------------|------|----------|---------------|------|--|---------------|------|
| №<br>п/п                           | Вели-<br>чина | К-во | №<br>п/п | Вели-<br>чина | К-во | №<br>п/п                               | Вели-<br>чина | К-во |
| 1                                  | 34.00         | 3    | 51       | 62.00         | 14   | 1                                      | 38.00         | 1    |
| 2                                  | 35.00         | 2    | 52       | 63.00         | 3    | 2                                      | 39.00         | 1    |
| 3                                  | 36.00         | 2    | 53       | 64.00         | 1    | 3                                      | 40.00         | 13   |
| 4                                  | 37.00         | 4    | 54       | 64.50         | 1    | 4                                      | 41.00         | 7    |
| 5                                  | 38.00         | 11   | 55       | 66.00         | 1    | 5                                      | 42.00         | 28   |
| 6                                  | 39.00         | 2    |          |               |      | 6                                      | 43.00         | 7    |
| 7                                  | 39.50         | 1    |          |               |      | 7                                      | 44.00         | 43   |
| 8                                  | 40.00         | 60   |          |               |      | 8                                      | 45.00         | 30   |
| 9                                  | 40.50         | 4    |          |               |      | 9                                      | 46.00         | 96   |
| 10                                 | 41.00         | 37   |          |               |      | 10                                     | 46.50         | 1    |
| 11                                 | 41.50         | 5    |          |               |      | 11                                     | 47.00         | 63   |
| 12                                 | 42.00         | 151  |          |               |      | 12                                     | 47.50         | 1    |
| 13                                 | 42.50         | 12   |          |               |      | 13                                     | 48.00         | 219  |
| 14                                 | 43.00         | 94   |          |               |      | 14                                     | 48.50         | 1    |
| 15                                 | 43.50         | 20   |          |               |      | 15                                     | 49.00         | 198  |
| 16                                 | 44.00         | 306  |          |               |      | 16                                     | 49.50         | 1    |
| 17                                 | 44.50         | 32   |          |               |      | 17                                     | 50.00         | 570  |
| 18                                 | 45.00         | 187  |          |               |      | 18                                     | 50.50         | 5    |
| 19                                 | 45.50         | 43   |          |               |      | 19                                     | 51.00         | 374  |
| 20                                 | 46.00         | 544  |          |               |      | 20                                     | 51.50         | 5    |
| 21                                 | 46.50         | 59   |          |               |      | 21                                     | 52.00         | 826  |
| 22                                 | 47.00         | 227  |          |               |      | 22                                     | 52.50         | 8    |
| 23                                 | 47.50         | 68   |          |               |      | 23                                     | 53.00         | 475  |
| 24                                 | 48.00         | 575  |          |               |      | 24                                     | 53.50         | 9    |
| 25                                 | 48.50         | 43   |          |               |      | 25                                     | 54.00         | 1147 |
| 26                                 | 49.00         | 368  |          |               |      | 26                                     | 54.50         | 9    |
| 27                                 | 49.50         | 38   |          |               |      | 27                                     | 55.00         | 521  |
| 28                                 | 50.00         | 589  |          |               |      | 28                                     | 55.50         | 10   |
| 29                                 | 50.50         | 24   |          |               |      | 29                                     | 56.00         | 1240 |
| 30                                 | 51.00         | 215  |          |               |      | 30                                     | 56.50         | 14   |
| 31                                 | 51.50         | 9    |          |               |      | 31                                     | 57.00         | 461  |
| 32                                 | 52.00         | 396  |          |               |      | 32                                     | 57.50         | 11   |
| 33                                 | 52.50         | 8    |          |               |      | 33                                     | 58.00         | 835  |
| 34                                 | 53.00         | 264  |          |               |      | 34                                     | 58.50         | 2    |
| 35                                 | 53.50         | 15   |          |               |      | 35                                     | 59.00         | 289  |
| 36                                 | 54.00         | 431  |          |               |      | 36                                     | 59.50         | 4    |
| 37                                 | 54.50         | 9    |          |               |      | 37                                     | 60.00         | 360  |
| 38                                 | 55.00         | 326  |          |               |      | 38                                     | 61.00         | 67   |
| 39                                 | 55.50         | 9    |          |               |      | 39                                     | 62.00         | 77   |
| 40                                 | 56.00         | 253  |          |               |      | 40                                     | 63.00         | 12   |
| 41                                 | 56.50         | 7    |          |               |      | 41                                     | 64.00         | 12   |
| 42                                 | 57.00         | 146  |          |               |      | 42                                     | 65.00         | 2    |
| 43                                 | 57.50         | 7    |          |               |      | 43                                     | 66.00         | 3    |
| 44                                 | 58.00         | 197  |          |               |      | 44                                     | 68.00         | 2    |
| 45                                 | 58.50         | 3    |          |               |      |  |               |      |
| 46                                 | 59.00         | 63   |          |               |      |  |               |      |
| 47                                 | 59.50         | 2    |          |               |      |  |               |      |
| 48                                 | 60.00         | 70   |          |               |      |  |               |      |
| 49                                 | 60.50         | 1    |          |               |      |  |               |      |
| 50                                 | 61.00         | 14   |          |               |      |  |               |      |

При работе цеха по схеме с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости средняя температура верха колонн возросла на 4.3 градуса без увеличения выдувания аммиака.

### 5.10. Температура середины карбонизационных колонн

Гистограммы массивов данных температуры середины карбонизационных колонн, работавших по классической схеме подачи предкарбонизованной жидкости и с рассредоточенным вводом этой жидкости, изображены на рис. 5.10. Данные статистической обработки приведены в табл. 5.18, а вариационные ряды исходных массивов данных в табл. 5.19.



Классический ввод (08.91-05.92).      Рассредоточенный ввод (08.92-05.93)

Рис. 5.10. Гистограмма массивов величин температуры середины колонн (°C)

Медианы температур середины колонн за годовой период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости равны 62°C, средние значения соответственно составляют 61.1 и 62.3°C, границы нижних толерантных интервалов 55.0 и 58.0°C.

Таблица 5.18

**Результаты статистической обработки массивов величин  
температуры середины карбонизационных колонн (°C)**

| ДАнные (08.91-05.92)                            |          |          |      |         |          | ДАнные (08.92-05.93)                            |          |          |      |         |          |
|---|----------|----------|------|---------|----------|---|----------|----------|------|---------|----------|
| Классический ввод. Т середины КЛ                |          |          |      |         |          | Рассредоточенный ввод. Т середины КЛ            |          |          |      |         |          |
| <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b>                |          |          |      |         |          | <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b>                |          |          |      |         |          |
| число измерений =5966                           |          |          |      |         |          | число измерений =8091                           |          |          |      |         |          |
| минимальное значение = 3.20E+1                  |          |          |      |         |          | минимальное значение = 4.40E+1                  |          |          |      |         |          |
| максимальное значение = 7.60E+1                 |          |          |      |         |          | максимальное значение = 7.60E+1                 |          |          |      |         |          |
| размах = 4.40E+1                                |          |          |      |         |          | размах = 3.20E+1                                |          |          |      |         |          |
| среднее = 6.11522796E+1                         |          |          |      |         |          | среднее = 6.23476085E+1                         |          |          |      |         |          |
| дисперсия = 1.18186394E+1                       |          |          |      |         |          | дисперсия = 6.86243526E+0                       |          |          |      |         |          |
| среднее квадратическое = 3.43782481E+0          |          |          |      |         |          | среднее квадратическое = 2.61962502E+0          |          |          |      |         |          |
| коэффициент асимметрии =-1.31588322E+0          |          |          |      |         |          | коэффициент асимметрии =-3.91569859E-1          |          |          |      |         |          |
| коэффициент эксцесса = 5.14708395E+0            |          |          |      |         |          | коэффициент эксцесса = 1.98910860E+0            |          |          |      |         |          |
| коэффициент вариации(%) = 1.77880733E+3         |          |          |      |         |          | коэффициент вариации(%) = 2.38002034E+3         |          |          |      |         |          |
| среднее абсолютное откл.= 2.52657995E+0         |          |          |      |         |          | среднее абсолютное откл.= 2.05862032E+0         |          |          |      |         |          |
| нормир. сред. абс. откл.= 7.34935634E-1         |          |          |      |         |          | нормир. сред. абс. откл.= 7.85845418E-1         |          |          |      |         |          |
| медиана = 6.20E+1                               |          |          |      |         |          | медиана = 6.20E+1                               |          |          |      |         |          |
| центральные моменты: m2= 1.18166584E+1          |          |          |      |         |          | центральные моменты: m2= 6.86158710E+0          |          |          |      |         |          |
| m3=-5.34648768E+1 m4= 1.13798662E+3             |          |          |      |         |          | m3=-7.03925414E+0 m4= 2.34952179E+2             |          |          |      |         |          |
| <b>.ГИСТОГРАММА</b>                             |          |          |      |         |          | <b>.ГИСТОГРАММА</b>                             |          |          |      |         |          |
| N   | Начало   | Конец    | Час- | Час-    | Высота   | N   | Начало   | Конец    | Час- | Час-    | Высота   |
| инт.  | интер-   | интер-   | тока | тость   | столбца  | инт.  | интер-   | интер-   | тока | тость   | столбца  |
|   | вала     | вала     |      |         |          |   | вала     | вала     |      |         |          |
| 1   | 3.200E+1 | 3.700E+1 | 4    | 0.00067 | 1.341E-4 | 1   | 3.200E+1 | 3.700E+1 | 0    | 0.00    | 0.E+0    |
| 2   | 3.700E+1 | 4.200E+1 | 3    | 0.00050 | 1.006E-4 | 2   | 3.700E+1 | 4.200E+1 | 0    | 0.00    | 0.E+0    |
| 3   | 4.200E+1 | 4.700E+1 | 15   | 0.00251 | 5.028E-4 | 3   | 4.200E+1 | 4.700E+1 | 4    | 0.00049 | 9.888E-5 |
| 4   | 4.700E+1 | 5.200E+1 | 61   | 0.01022 | 2.045E-3 | 4   | 4.700E+1 | 5.200E+1 | 14   | 0.00173 | 3.461E-4 |
| 5   | 5.200E+1 | 5.700E+1 | 456  | 0.07643 | 1.529E-2 | 5   | 5.200E+1 | 5.700E+1 | 122  | 0.01508 | 3.016E-3 |
| 6   | 5.700E+1 | 6.200E+1 | 2415 | 0.40479 | 8.096E-2 | 6   | 5.700E+1 | 6.200E+1 | 2781 | 0.34372 | 6.874E-2 |
| 7   | 6.200E+1 | 6.700E+1 | 2891 | 0.48458 | 9.692E-2 | 7   | 6.200E+1 | 6.700E+1 | 4824 | 0.59622 | 1.192E-1 |
| 8   | 6.700E+1 | 7.200E+1 | 119  | 0.01995 | 3.989E-3 | 8   | 6.700E+1 | 7.200E+1 | 344  | 0.04252 | 8.503E-3 |
| 9   | 7.200E+1 | 7.700E+1 | 2    | 0.00034 | 6.705E-5 | 9   | 7.200E+1 | 7.700E+1 | 2    | 0.00025 | 4.944E-5 |
| 10  | 7.700E+1 | 8.200E+1 | 0    | 0.00    | 0.E+0    | 10  | 7.700E+1 | 8.200E+1 | 0    | 0.00    | 0.E+0    |
| <b>ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ</b>                         |          |          |      |         |          | <b>ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ</b>                         |          |          |      |         |          |
| Гипотеза о нормальности                         |          |          |      |         |          | Гипотеза о нормальности                         |          |          |      |         |          |
| критерий Хи-квадрат:                            |          |          |      |         |          | критерий Хи-квадрат:                            |          |          |      |         |          |
| параметр сдвига(оценка)= 6.11522796E+1          |          |          |      |         |          | параметр сдвига(оценка)= 6.23476085E+1          |          |          |      |         |          |
| параметр масштаба(оценка)= 3.43753668E+0        |          |          |      |         |          | параметр масштаба(оценка)= 2.61946313E+0        |          |          |      |         |          |
| уровень значимости=0.050                        |          |          |      |         |          | уровень значимости=0.050                        |          |          |      |         |          |
| число степеней свободы=49                       |          |          |      |         |          | число степеней свободы=49                       |          |          |      |         |          |
| критическое значение= 6.634E+1                  |          |          |      |         |          | критическое значение= 6.634E+1                  |          |          |      |         |          |
| статистика= 2.379E+4                            |          |          |      |         |          | статистика= 4.392E+4                            |          |          |      |         |          |
| Гипотеза отвергается                            |          |          |      |         |          | Гипотеза отвергается                            |          |          |      |         |          |
| <b>ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ</b>                  |          |          |      |         |          | <b>ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ</b>                  |          |          |      |         |          |
| <b>(НЕИЗВЕСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ)</b>              |          |          |      |         |          | <b>(НЕИЗВЕСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ)</b>              |          |          |      |         |          |
| Асимптотический интервал для медианы:           |          |          |      |         |          | Асимптотический интервал для медианы:           |          |          |      |         |          |
| Хмед.выб.= 6.20E+1                              |          |          |      |         |          | Хмед.выб.= 6.20E+1                              |          |          |      |         |          |
| P( 6.19111881E+1=<Xмед.теор.<=                  |          |          |      |         |          | P( 6.19120679E+1=<Xмед.теор.<=                  |          |          |      |         |          |
| 6.20888119E+1)=0.950                            |          |          |      |         |          | 6.20879321E+1)=0.952                            |          |          |      |         |          |
| Толерантный интервал для функции распределения: |          |          |      |         |          | Толерантный интервал для функции распределения: |          |          |      |         |          |
| номинальная доверительная вероятность=0.950     |          |          |      |         |          | номинальная доверительная вероятность=0.952     |          |          |      |         |          |
| конец интервала=Xвар.[271]= 5.50E+1             |          |          |      |         |          | конец интервала=Xвар.[372]= 5.80E+1             |          |          |      |         |          |
| P(P( 5.50E+1<=X)=0.950)=0.952                   |          |          |      |         |          | P(P( 5.80E+1<=X)=0.950)=0.955                   |          |          |      |         |          |

Таблица 5.19

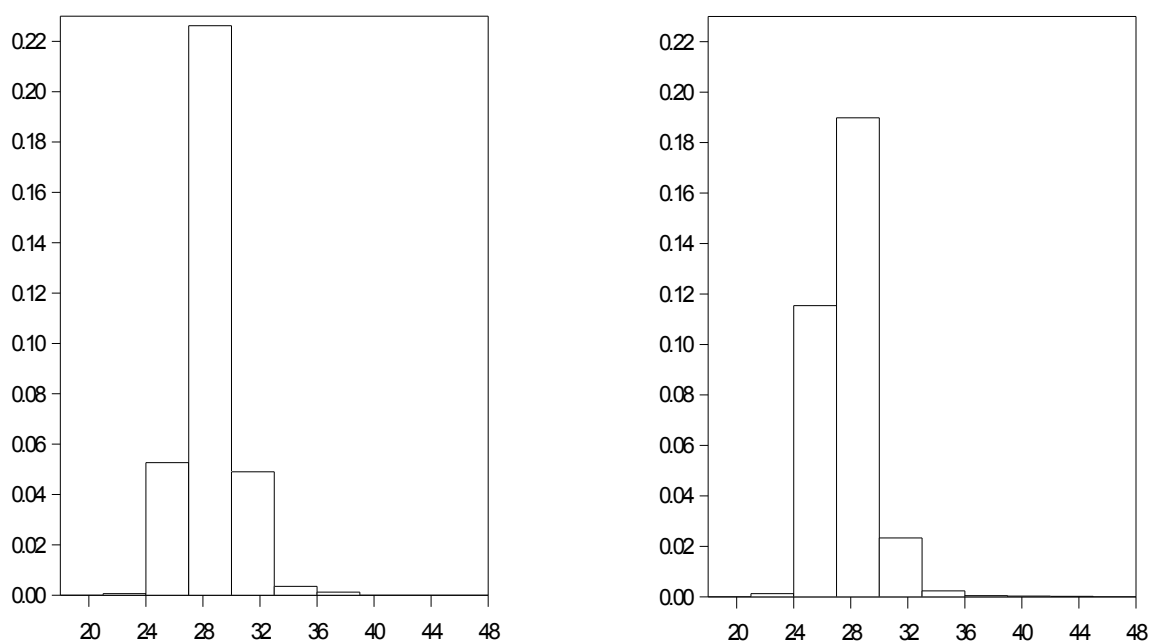
Вариационные ряды исходных массивов температур  
середины карбонизационных колонн (°С)

| Классический ввод (08.91-05.92) |               |      |          |               |      | Рассредоточенный ввод |               |      |
|---------------------------------|---------------|------|----------|---------------|------|-----------------------|---------------|------|
| №<br>п/п                        | Вели-<br>чина | К-во | №<br>п/п | Вели-<br>чина | К-во | №<br>п/п              | Вели-<br>чина | К-во |
| 1                               | 32.0          | 1    | 51       | 69.0          | 10   | 1                     | 44.0          | 1    |
| 2                               | 34.0          | 2    | 52       | 69.5          | 1    | 2                     | 45.0          | 2    |
| 3                               | 36.0          | 1    | 53       | 70.0          | 3    | 3                     | 46.0          | 1    |
| 4                               | 39.0          | 1    | 54       | 70.5          | 1    | 4                     | 48.0          | 4    |
| 5                               | 40.0          | 1    | 55       | 72.0          | 1    | 5                     | 50.0          | 4    |
| 6                               | 41.0          | 1    | 56       | 76.0          | 1    | 6                     | 51.0          | 6    |
| 7                               | 42.0          | 3    |          |               |      | 7                     | 52.0          | 10   |
| 8                               | 44.0          | 3    |          |               |      | 8                     | 53.0          | 7    |
| 9                               | 45.0          | 2    |          |               |      | 9                     | 54.0          | 21   |
| 10                              | 46.0          | 7    |          |               |      | 10                    | 55.0          | 11   |
| 11                              | 47.0          | 2    |          |               |      | 11                    | 55.5          | 1    |
| 12                              | 48.0          | 13   |          |               |      | 12                    | 56.0          | 72   |
| 13                              | 49.0          | 7    |          |               |      | 13                    | 57.0          | 82   |
| 14                              | 49.5          | 1    |          |               |      | 14                    | 57.5          | 1    |
| 15                              | 50.0          | 22   |          |               |      | 15                    | 58.0          | 271  |
| 16                              | 51.0          | 16   |          |               |      | 16                    | 58.5          | 1    |
| 17                              | 52.0          | 48   |          |               |      | 17                    | 59.0          | 173  |
| 18                              | 53.0          | 30   |          |               |      | 18                    | 59.5          | 5    |
| 19                              | 54.0          | 96   |          |               |      | 19                    | 60.0          | 1429 |
| 20                              | 54.5          | 2    |          |               |      | 20                    | 60.5          | 12   |
| 21                              | 55.0          | 61   |          |               |      | 21                    | 61.0          | 794  |
| 22                              | 55.5          | 4    |          |               |      | 22                    | 61.5          | 13   |
| 23                              | 56.0          | 208  |          |               |      | 23                    | 62.0          | 1491 |
| 24                              | 56.5          | 7    |          |               |      | 24                    | 62.5          | 14   |
| 25                              | 57.0          | 137  |          |               |      | 25                    | 63.0          | 754  |
| 26                              | 57.5          | 15   |          |               |      | 26                    | 63.5          | 17   |
| 27                              | 58.0          | 371  |          |               |      | 27                    | 64.0          | 1407 |
| 28                              | 58.5          | 20   |          |               |      | 28                    | 64.5          | 15   |
| 29                              | 59.0          | 148  |          |               |      | 29                    | 65.0          | 520  |
| 30                              | 59.5          | 29   |          |               |      | 30                    | 65.5          | 8    |
| 31                              | 60.0          | 1038 |          |               |      | 31                    | 66.0          | 595  |
| 32                              | 60.3          | 1    |          |               |      | 32                    | 66.5          | 3    |
| 33                              | 60.5          | 56   |          |               |      | 33                    | 67.0          | 164  |
| 34                              | 61.0          | 536  |          |               |      | 34                    | 67.5          | 5    |
| 35                              | 61.2          | 1    |          |               |      | 35                    | 68.0          | 126  |
| 36                              | 61.5          | 63   |          |               |      | 36                    | 69.0          | 34   |
| 37                              | 62.0          | 918  |          |               |      | 37                    | 70.0          | 13   |
| 38                              | 62.5          | 64   |          |               |      | 38                    | 71.0          | 2    |
| 39                              | 63.0          | 481  |          |               |      | 39                    | 72.0          | 1    |
| 40                              | 63.5          | 73   |          |               |      | 40                    | 76.0          | 1    |
| 41                              | 64.0          | 726  |          |               |      |                       |               |      |
| 42                              | 64.5          | 51   |          |               |      |                       |               |      |
| 43                              | 65.0          | 252  |          |               |      |                       |               |      |
| 44                              | 65.5          | 23   |          |               |      |                       |               |      |
| 45                              | 66.0          | 294  |          |               |      |                       |               |      |
| 46                              | 66.5          | 9    |          |               |      |                       |               |      |
| 47                              | 67.0          | 50   |          |               |      |                       |               |      |
| 48                              | 67.5          | 4    |          |               |      |                       |               |      |
| 49                              | 68.0          | 49   |          |               |      |                       |               |      |
| 50                              | 68.5          | 1    |          |               |      |                       |               |      |

При работе цеха по схеме с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости средняя температура середины колонн возросла на 1.2 градуса без увеличения выдувания аммиака.

### 5.11. Температура низа карбонизационных колонн

Гистограммы массивов данных температур низа карбонизационных колонн, работавших по классической схеме подачи предкарбонизованной жидкости и с рассредоточенным вводом этой жидкости, изображены на рис. 5.11. Данные статистической обработки приведены в табл. 5.20, вариационные ряды исходных массивов данных сведены в табл. 5.21.



Классический ввод (08.91-05.92)

Рассредоточенный ввод (08.92-05.93)

Рис. 5.11. Гистограмма массивов величин температуры низа колонн (°С)

Медианы температур низа колонн за годовой период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости равны 28°С, средние значения составляют 28.1°С, толерантные интервалы 26°С. При переходе цеха на работу по схеме с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости температура низа колонн осталась неизменной.

**Результаты статистической обработки массивов величин  
температуры низа колонн (°C)**

| ДАННЫЕ (08.91-05.92)<br>Классический ввод. Т низа КЛ  |          |          |      |         |          | ДАННЫЕ (08.92-05.93)<br>Рассредоточенный ввод. Т низа КЛ  |          |          |      |         |          |
|---|----------|----------|------|---------|----------|---|----------|----------|------|---------|----------|
| <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b><br>число измерений =5957<br>минимальное значение = 2.10E+1<br>максимальное значение = 4.20E+1<br>размах = 2.10E+1<br>среднее = 2.81243915E+1<br>дисперсия = 2.78665647E+0<br>среднее квадратическое = 1.66932815E+0<br>коэффициент асимметрии = 1.04274657E+0<br>коэффициент эксцесса = 4.20152759E+0<br>коэффициент вариации(%) = 1.68477309E+3<br>среднее абсолютное откл.= 1.21506807E+0<br>нормир. сред. абс. откл.= 7.27878500E-1<br>медиана = 2.80E+1<br>центральные моменты: m2= 2.78618867E+0<br>m3= 4.85069446E+0 m4= 5.59231331E+1 |          |          |      |         |          | <b>ВЫБОРОЧНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ</b><br>число измерений =8068<br>минимальное значение = 1.80E+1<br>максимальное значение = 4.80E+1<br>размах = 3.00E+1<br>среднее = 2.81047719E+1<br>дисперсия = 3.21807689E+0<br>среднее квадратическое = 1.79389991E+0<br>коэффициент асимметрии = 1.63501206E+0<br>коэффициент эксцесса = 9.58908094E+0<br>коэффициент вариации(%) = 1.56668562E+3<br>среднее абсолютное откл.= 1.24754309E+0<br>нормир. сред. абс. откл.= 6.95436284E-1<br>медиана = 2.80E+1<br>центральные моменты: m2= 3.21767802E+0<br>m3= 9.43877395E+0 m4= 1.30372760E+2 |          |          |      |         |          |
| <b>.ГИСТОГРАММА</b>   |          |          |      |         |          | <b>.ГИСТОГРАММА</b>   |          |          |      |         |          |
| N   | Начало   | Конец    | Час- | Час-    | Высота   | N   | Начало   | Конец    | Час- | Час-    | Высота   |
| инт.  | интер-   | интер-   | тока | тость   | столбца  | инт.  | интер-   | интер-   | тока | тость   | столбца  |
|   | вала     | вала     |      |         |          |   | вала     | вала     |      |         |          |
| 1   | 1.800E+1 | 2.100E+1 | 0    | 0.00    | 0.E+0    | 1   | 1.800E+1 | 2.100E+1 | 2    | 0.00025 | 8.263E-5 |
| 2   | 2.100E+1 | 2.400E+1 | 11   | 0.00185 | 6.155E-4 | 2   | 2.100E+1 | 2.400E+1 | 31   | 0.00384 | 1.281E-3 |
| 3   | 2.400E+1 | 2.700E+1 | 941  | 0.15797 | 5.266E-2 | 3   | 2.400E+1 | 2.700E+1 | 2793 | 0.34618 | 1.154E-1 |
| 4   | 2.700E+1 | 3.E+1    | 4042 | 0.67853 | 2.262E-1 | 4   | 2.700E+1 | 3.E+1    | 4595 | 0.56953 | 1.898E-1 |
| 5   | 3.E+1    | 3.300E+1 | 876  | 0.14705 | 4.902E-2 | 5   | 3.E+1    | 3.300E+1 | 565  | 0.07003 | 2.334E-2 |
| 6   | 3.300E+1 | 3.600E+1 | 63   | 0.01058 | 3.525E-3 | 6   | 3.300E+1 | 3.600E+1 | 57   | 0.00706 | 2.355E-3 |
| 7   | 3.600E+1 | 3.900E+1 | 22   | 0.00369 | 1.231E-3 | 7   | 3.600E+1 | 3.900E+1 | 12   | 0.00149 | 4.958E-4 |
| 8   | 3.900E+1 | 4.200E+1 | 1    | 0.00017 | 5.596E-5 | 8   | 3.900E+1 | 4.200E+1 | 7    | 0.00087 | 2.892E-4 |
| 9   | 4.200E+1 | 4.500E+1 | 1    | 0.00017 | 5.596E-5 | 9   | 4.200E+1 | 4.500E+1 | 5    | 0.00062 | 2.066E-4 |
| 10  | 4.500E+1 | 4.800E+1 | 0    | 0.00    | 0.E+0    | 10  | 4.500E+1 | 4.800E+1 | 1    | 0.00012 | 4.132E-5 |
| <b>ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ</b>   |          |          |      |         |          | <b>ПРОВЕРКА ГИПОТЕЗ</b>   |          |          |      |         |          |
| Гипотеза о нормальности<br>критерий Хи-квадрат:<br>параметр сдвига(оценка)= 2.81243915E+1<br>параметр масштаба(оценка)= 1.66918803E+0<br>уровень значимости=0.050<br>число степеней свободы=49<br>критическое значение= 6.634E+1<br>статистика= 4.549E+4<br>Гипотеза отвергается  |          |          |      |         |          | Гипотеза о нормальности<br>критерий Хи-квадрат:<br>параметр сдвига(оценка)= 2.81047719E+1<br>параметр масштаба(оценка)= 1.79378873E+0<br>уровень значимости=0.050<br>число степеней свободы=49<br>критическое значение= 6.634E+1<br>статистика= 7.299E+4<br>Гипотеза отвергается  |          |          |      |         |          |
| <b>ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ<br/>(НЕИЗВЕСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ)</b>  |          |          |      |         |          | <b>ДОВЕРИТЕЛЬНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ<br/>(НЕИЗВЕСТНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ)</b>  |          |          |      |         |          |
| Асимптотический интервал для медианы:<br>Хмед.выб.= 2.80E+1<br>P( 2.79502762E+1=<Xмед.теор.<= 2.80497238E+1)=0.945  |          |          |      |         |          | Асимптотический интервал для медианы:<br>Хмед.выб.= 2.80E+1<br>P( 2.79555700E+1=<Xмед.теор.<= 2.80444300E+1)=0.954  |          |          |      |         |          |
| Толерантный интервал для функции распределения:<br>номинальная доверительная вероятность=0.945<br>конец интервала=Xвар.[271]= 2.60E+1<br>P(P( 2.60E+1<=X)=0.950)=0.950  |          |          |      |         |          | Толерантный интервал для функции распределения:<br>номинальная доверительная вероятность=0.954<br>конец интервала=Xвар.[371]= 2.60E+1<br>P(P( 2.60E+1<=X)=0.950)=0.955  |          |          |      |         |          |



Таблица 5.21

Вариационные ряды исходных массивов температур  
низа карбоколонн (°С)

| Классический ввод<br>(08.91-05.92) |               |                 | Рассредоточенный ввод<br>(08.92-05.93) |               |            |
|------------------------------------|---------------|-----------------|--|---------------|------------|
| №<br>п/п                           | Вели-<br>чина | Коли-<br>чество | №<br>п/п                               | Вели-<br>чина | Количество |
| 1                                  | 21.0          | 2               | 1                                      | 18.0          | 1          |
| 2                                  | 22.0          | 3               | 2                                      | 19.0          | 1          |
| 3                                  | 23.0          | 6               | 3                                      | 22.0          | 1          |
| 4                                  | 24.0          | 15              | 4                                      | 22.8          | 1          |
| 5                                  | 25.0          | 104             | 5                                      | 23.0          | 6          |
| 6                                  | 25.5          | 7               | 6                                      | 24.0          | 23         |
| 7                                  | 26.0          | 772             | 7                                      | 25.0          | 194        |
| 8                                  | 26.5          | 43              | 8                                      | 26.0          | 1112       |
| 9                                  | 27.0          | 1040            | 9                                      | 26.5          | 2          |
| 10                                 | 27.5          | 100             | 10                                     | 27.0          | 1485       |
| 11                                 | 28.0          | 1679            | 11                                     | 27.5          | 14         |
| 12                                 | 28.5          | 135             | 12                                     | 28.0          | 2690       |
| 13                                 | 29.0          | 1012            | 13                                     | 28.5          | 18         |
| 14                                 | 29.5          | 76              | 14                                     | 29.0          | 1058       |
| 15                                 | 30.0          | 597             | 15                                     | 29.5          | 20         |
| 16                                 | 30.5          | 51              | 16                                     | 30.0          | 795        |
| 17                                 | 31.0          | 112             | 17                                     | 30.5          | 28         |
| 18                                 | 31.5          | 9               | 18                                     | 31.0          | 332        |
| 19                                 | 32.0          | 101             | 19                                     | 31.5          | 3          |
| 20                                 | 32.5          | 6               | 20                                     | 32.0          | 153        |
| 21                                 | 33.0          | 21              | 21                                     | 32.5          | 2          |
| 22                                 | 33.5          | 1               | 22                                     | 33.0          | 47         |
| 23                                 | 34.0          | 34              | 23                                     | 34.0          | 36         |
| 24                                 | 34.5          | 1               | 24                                     | 35.0          | 13         |
| 25                                 | 35.0          | 5               | 25                                     | 36.0          | 8          |
| 26                                 | 35.5          | 1               | 26                                     | 37.0          | 3          |
| 27                                 | 36.0          | 15              | 27                                     | 38.0          | 6          |
| 28                                 | 37.0          | 2               | 28                                     | 39.0          | 3          |
| 29                                 | 38.0          | 5               | 29                                     | 40.0          | 5          |
| 30                                 | 40.0          | 1               | 30                                     | 41.0          | 1          |
| 31                                 | 42.0          | 1               | 31                                     | 42.0          | 1          |
|                                    |               |                 | 32                                     | 44.0          | 4          |
|                                    |               |                 | 33                                     | 45.0          | 1          |
|                                    |               |                 | 34                                     | 48.0          | 1          |

### 5.12. Обсуждение результатов внедрения рассредоточенной подачи жидкостей в аппараты отделения абсорбции и карбонизации

Основные параметры результатов статистической обработки выборок исходных данных (медианы, средние, границы нижних толерантных интервалов) сведены в табл. 5.22.

Таблица 5.22

Основные характеристики параметров работы содового производства в период с 08.91 по 05.92 (классический ввод предкарбонизованной жидкости в карбоколонны) и с 08.92 по 05.93 (рассредоточенный ввод)

| Характеристика        | Очищ. рассол<br>Cl <sup>-</sup><br>(н.д.) | Аммонизированный рассол   |                |   | Маточная жидкость карбонизационных колонн |                |                                |                               | Параметры карбонизации     |                           |                           |                               |                               |
|-----------------------|---|---------------------------|----------------|---|---|----------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|                       |   | Cl <sup>-</sup><br>(н.д.) | П.Т.<br>(н.д.) | CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup><br>(н.д.) | Cl <sup>-</sup><br>(н.д.)                 | П.Т.<br>(н.д.) | NH <sub>3</sub> общ.<br>(н.д.) | NH <sub>3</sub> св.<br>(н.д.) | T <sub>верха</sub><br>(°C) | T <sub>срд.</sub><br>(°C) | T <sub>низа</sub><br>(°C) | 1 ввод<br>(м <sup>3</sup> /ч) | 2 ввод<br>(м <sup>3</sup> /ч) |
| Классический ввод     |   |                           |                |   |   |                |                                |                               |                            |                           |                           |                               |                               |
| М                     | 107                                       | 90                        | 104            | 40                                      | 99  | 22.8           | 90                             | 67.2                          | 50                         | 62                        | 28                        | 3300                          | 4000                          |
| С                     | 106.8                                     | 90.1                      | 103            | 40                                      | 98.5                                      | 23             | 89.3                           | 66.4                          | 50                         | 61.2                      | 28.1                      | 3274                          | 4068                          |
| Т                     | 105.5                                     | 88                        | 92.8           | 32                                      | 95  | 16.4           | 78                             | 57.6                          | 42                         | 55                        | 26                        | 2500                          | 3300                          |
| Рассредоточенный ввод |   |                           |                |   |   |                |                                |                               |                            |                           |                           |                               |                               |
| М                     | 107                                       | 90                        | 104.8          | 42.6                                    | 99  | 24             | 94                             | 70                            | 54                         | 62                        | 28                        | 3200                          | 4000                          |
| С                     | 106.6                                     | 89.9                      | 104.5          | 43.6                                    | 98.9                                      | 24.2           | 93.8                           | 69.7                          | 54.3                       | 62.3                      | 28.1                      | 3246                          | 4067                          |
| Т                     | 105.5                                     | 88                        | 97.6           | 34.7                                    | 96  | 19.6           | 88                             | 64.8                          | 48                         | 58                        | 26                        | 2500                          | 3300                          |

Введенные обозначения: М – медиана; С – среднее; Т – граница нижнего толерантного интервала (95 %)

Статистическая обработка результатов, полученных на БПО «Сода» в период с августа 1991 г. по июнь 1992 г. (классический ввод предкарбонизованной жидкости) и в период с августа 1992 г. по июнь 1993 г. (рассредоточенный ввод предкарбонизованной жидкости), позволила сделать следующие выводы.

Месячные массивы всех величин неоднородны и не имеют нормального распределения.

Содержание ионов хлора в исходном очищенном рассоле практически одинаковое в оба периода работы (медианы содержания хлорид-ионов за годовой период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости равны между собой и составляют 107 н.д., границы нижних толерантных интервалов также равны 105.5 н.д., средние значения соответственно равны 106.8 и 106.6 н.д.).

Содержание ионов хлора в аммонизированном рассоле также одинаково (медианы содержания хлорид-ионов за годовой период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом аммонизированных жидкостей равны между собой и составляют 90 н.д., границы нижних толерантных интервалов также равны 88 н.д., средние значения соответственно равны 90.1 и 89.9 н.д.).

Возрос прямой титр аммонизированного рассола в среднем на 1.5 н.д. Медианы величин прямого титра за годовой период работы по классической

схеме и по схеме с рассредоточенным вводом аммонизированных жидкостей равны соответственно 104 и 104.8 н.д., средние значения равны 103.0 и 104.5 н.д., границы нижних толерантных интервалов 92.8 и 97.6 н.д.

Содержание карбонат-ионов в аммонизированном рассоле увеличилось в среднем на 3.6 н.д. Медианы величин содержания карбонат-ионов за годовой период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом аммонизированных жидкостей равны соответственно 40.0 и 42.6 н.д., средние значения равны 40.0 и 43.6 н.д., толерантные интервалы 32.0 и 34.7 н.д.

Содержание ионов хлора в жидкости колонн не изменилось. Медианы содержания хлорид-ионов за годовой период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости равны между собой и составляют 99.0 н.д., средние значения соответственно равны 98.5 и 98.9 н.д., границы нижних толерантных интервалов 95.0 и 96.0 н.д.

Прямой титр жидкости колонн увеличился в среднем на 1.2 н.д. Медианы величин прямого титра за годовой период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом аммонизированных жидкостей равны соответственно 22.8 и 24.0 н.д., средние значения равны 23.0 и 24.2 н.д., границы нижних толерантных интервалов 16.4 и 19.6 н.д.

Общий аммиак жидкости колонн увеличился в среднем на 4.5 н.д. Медианы величин общего аммиака за годовой период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом аммонизированных жидкостей равны соответственно 90.0 и 94.0 н.д., средние значения равны 89.3 и 93.8 н.д., границы нижних толерантных интервалов 78.0 и 88.0 н.д.

Связанный аммиак жидкости колонн увеличился в среднем на 3.3 н.д. Медианы величин связанного аммиака за годовой период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом аммонизированных жидкостей равны соответственно  $67.2+0.2$  и  $70.0+0.1$  н.д. при 95 % вероятности попадания в доверительный интервал, средние значения равны 66.4 и 69.7 н.д., границы нижних толерантных интервалов 57.6 и 64.8 н.д.

При работе цеха по схеме с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости в процессе карбонизации температура верха колонн возросла в среднем на 4.3 градуса без увеличения выдувания аммиака. Медианы температур верха колонн за годовой период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости составляют 50 и  $54^{\circ}\text{C}$ , средние значения соответственно равны 50.0 и 54.3, толерантные интервалы 42.0 и  $48.0^{\circ}\text{C}$ .

Температура середины колонн при работе цеха по схеме с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости возросла в среднем на 1.2 градуса без увеличения выдувания аммиака. Медианы температур середины колонн за годовой период работы по классической схеме и по схеме с рассредоточенным вводом предкарбонизованной жидкости равны  $62^{\circ}\text{C}$ , средние значения соответственно составляют 61.1 и  $62.3^{\circ}\text{C}$ , толерантные интервалы 55.0 и  $58.0^{\circ}\text{C}$ . Температура низа колонн осталась неизменной.

Подобное изменение параметров работы цеха карбонизации приводит к увеличению выхода гидрокарбоната натрия и улучшению качества его кристаллов, к уменьшению выдувания аммиака и экономии аммиачной воды, к уменьшению объемов фильтровой и дистиллерной жидкостей и экономии пара на дистилляции (см. табл. 5.23-5.24).

Таблица 5.23

Некоторые технологические параметры работы кальцехе № 2 БПО «Сода» до и после внедрения модернизированного способа карбонизации

| Технологический параметр                                       | До внедрения |         | После внедрения |       |          |
|--|--------------|---------|-----------------|-------|----------|
|  | 1990         | 1991-92 | 1992-93         | 1994  | 1995 1кв |
| Выработка соды за период, тыс. Т                               | 271.6        | 265.0   | 195.4           | 127.4 | 49.6     |
| Расход диоксида углерода, м <sup>3</sup> /1 т соды             | 1485         | 1471    | 1383            | 1354  | 1290     |
| Средняя концентрация газа, %                                   | 42           | 41      | 41              | 40    | 43       |
| Средняя утилизация диоксида углерода, %:                       |              |         |                 |       |          |
| ККЛ  | 88.4         | 85.8    | 86.7            | 87.4  | 90       |
| КЛПК   | 84.1         | 81.4    | 83.0            | 83.4  | 86.3     |
| по производству  | 63.3         | 61.8    | 60.9            | 62.8  | 69.2     |
| Сырой гидрокарбонат натрия:                                    |              |         |                 |       |          |
| влага, %   | 19.6         | 19.5    | 19.5            | 18.5  | 18.4     |
| выход Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , %                      | 50.7         | 50.6    | 50.6            | 51.1  | 51.3     |
| NH <sub>3</sub> связ. ж-ти КЛ, н.д.                            | 67.8         | 66.7    | 69.7            | 68.6  | 70.5     |
| Расходы жидкостей при производстве 1 т соды (м <sup>3</sup> ): |              |         |                 |       |          |
| аммонизированный рассол  | 6.29         | 6.61    | 6.3             | 6.13  | 5.92     |
| жидкость карбоколонн   | 5.99         | 6.10    | 5.72            | 5.87  | 5.39     |

Таблица 5.24

Некоторые показатели работы карбоколонн до и после внедрения

| Месяц                 | До внедрения (1991-92)            |                          |                          |                 |      |      |       | После внедрения (1992-93)         |                          |                          |                 |      |      |       |
|-----------------------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------|------|------|-------|-----------------------------------|--------------------------|--------------------------|-----------------|------|------|-------|
|                       | NH <sub>3</sub> св. ж-ти КЛ на ВФ |                          |                          | Расходная норма |      |      |       | NH <sub>3</sub> св. ж-ти КЛ на ВФ |                          |                          | Расходная норма |      |      |       |
|                       | Поте-ри Na <sup>+</sup>           | U <sub>Na+</sub> ж-ти КЛ | U <sub>Na+</sub> ж-ти КЛ | NH <sub>3</sub> | NaHS | Пар  | Мазут | Поте-ри Na <sup>+</sup>           | U <sub>Na+</sub> ж-ти КЛ | U <sub>Na+</sub> ж-ти КЛ | NH <sub>3</sub> | NaHS | Пар  | Мазут |
| VIII                  | 64.0                              | 7.2                      | 65.8                     | 45.4            | 12.2 |      |       | 68.2                              | 4.9                      | 69.3                     | 29.6            | 6.9  |      |       |
| IX                    | 62.7                              | 9.2                      | 64.8                     | 41.8            | 8.0  |      |       | 68.6                              | 5.7                      | 70.3                     | 30.0            | 7.8  |      |       |
| X                     | 65.8                              | 7.8                      | 67.6                     | 33.7            | 17.5 |      |       | 69.1                              | 5.8                      | 70.7                     | 30.0            | 7.2  |      |       |
| XI                    | 69.8                              | 5.3                      | 71.9                     | 26.2            | 12.5 |      |       | 68.3                              | 4.7                      | 70.0                     | 25.6            | 9.1  |      |       |
| XII                   | 68.2                              | 5.1                      | 70.8                     | 23.0            | 10.9 |      |       | 70.2                              | 5.5                      | 72.4                     | 16.0            | 10.0 |      |       |
| I                     | 61.3                              | 6.7                      | 64.1                     | 58.3            | 13.1 |      |       | 69.7                              | 4.9                      | 72.1                     | 16.0            | 7.6  |      |       |
| II                    | 64.4                              | 5.0                      | 66.5                     | 38.0            | 16.0 |      |       | 69.1                              | 3.9                      | 71.2                     | 16.0            | 6.9  |      |       |
| III                   | 65.2                              | 5.2                      | 67.6                     | 29.4            | 10.0 |      |       | 70.6                              | 3.7                      | 72.8                     | 16.0            | 10.0 |      |       |
| IV                    | 67.6                              | 3.9                      | 69.5                     | 36.8            | 10.0 |      |       | 71.0                              | 4.5                      | 73.1                     | 29.0            | 10.0 |      |       |
| V                     | 66.8                              | 5.7                      | 68.9                     | 14.0            | 10.0 |      |       | 71.0                              | 5.4                      | 72.1                     | 16.0            | 10.0 |      |       |
| VI                    | 66.9                              | 5.3                      | 69.3                     | 35.1            | 8.9  |      |       | 70.3                              | 5.5                      | 71.4                     | 38.0            | 7.5  |      |       |
| VII                   | 67.9                              | 4.9                      | 69.2                     | 24.4            | 10.0 |      |       | 69.0                              | 5.6                      | 70.8                     | 44.6            | 12.3 |      |       |
| Средн. значен. за год | 65.9                              | 5.9                      | 68.0                     | 32.7            | 11.5 | 1.44 | 147.0 | 69.6                              | 5.0                      | 71.3                     | 24.9            | 8.7  | 1.13 | 143.4 |

Данные взяты из технических отчетов БПО «Сода».

Внедрение в кальцехе № 2 БПО «Сода» рассредоточенного ввода предкарбонизованной жидкости позволило полностью отказаться от эксплуатации пластинчатых холодильников. Карбоколонны с рассредоточенным вводом предкарбонизованного рассола быстрее выходят на рабочий режим после промывки, устойчивее работают на ручном и автоматическом режиме регулирования.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучена растворимость в четверной взаимной системе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при 15, 20, 25 и 30°C, определено содержание карбонат-ионов в насыщенных растворах оконтуривающих систем, на линиях моновариантного равновесия и эвтонических растворах системы. Установлено, что в изученном интервале температур система не имеет стабильной диагонали.

Доказано, что исторически сложившаяся традиция вычисления содержания гидрокарбонат-ионов по прямому титру приводит к грубому искажению диаграммы состава и неверным выводам. Предложен комбинированный способ построения безводной проекции, который не искажает тип изотермы растворимости и не изменяет вычисленное значение коэффициента использования ионов натрия раствора, снятого с диаграммы после проецирования. Выведены уравнения изолиний коэффициента использования ионов натрия и аммония для четверной взаимной системы. Совместное изображение изолиний коэффициентов использования ионов натрия и безводной проекции взаимной системы позволяет легко увидеть составы насыщенных растворов с максимальным коэффициентом использования натрия, которые и должны быть получены при синтезе гидрокарбоната натрия из хлорида натрия, аммиака и диоксида углерода.

Обнаружено, что насыщенные растворы, полученные при термостатировании исходных реакционных смесей в токе диоксида углерода на лабораторной установке, имеют практически такую же степень карбонизации, что и маточная жидкость карбонизационных колонн, и могут быть использованы для моделирования производственных процессов.

Вычислено, что маточные растворы, получаемые из рассола хлорида натрия промышленных концентраций, являются двояконасыщенными, если содержание ионов аммония равно или превышает содержание ионов хлора.

Найдено, что отношение концентраций ионов натрия к гидрокарбонат-ионам является чувствительным параметром процесса карбонизации, стремящимся к единице при улучшении условий синтеза гидрокарбоната натрия.

Впервые изучена растворимость в диагональном разрезе  $\text{NH}_4\text{Cl}$  –  $\text{NaHCO}_3$  –  $\text{H}_2\text{O}$  при указанных выше температурах. Установлено, что в изученном интервале температур система не имеет стабильной диагонали.

Доказано, что исторически сложившаяся традиция вычисления содержания гидрокарбонат-ионов по прямому титру приводит к грубому искажению диаграммы состава и неверным выводам.

Выведено уравнение, позволяющее вычислять оптимальное превышение концентрации ионов аммония по отношению к ионам хлора в маточной жидко-

сти осадительных колонн, которое оказалось эквивалентным концентрации карбонат-ионов в этой жидкости.

Показано, что выбор температуры окончания процесса получения гидрокарбоната натрия в карбонизационных колоннах не является однозначным, эта температура подбирается индивидуально для каждой карбонизационной колонны, поскольку зависит от конкретных условий и задач данного производства и конструктивных особенностей самой колонны: концентрации питающего колонну диоксида углерода, газовой и жидкостной нагрузок, количества и конструктивных особенностей контактных элементов и т.д.

На лабораторной модели карбонизационной колонны экспериментально доказано, что введение предкарбонизованной жидкости в верхнюю часть абсорбционной зоны осадительной колонны не является наилучшим, предпочтительнее рассредоточивать эту жидкость по высоте абсорбционной зоны колонны. Возможно проведение совместного процесса аммонизации и карбонизации на осадительных колоннах.

Экспериментально доказано, что введение предкарбонизованной жидкости в верхнюю часть абсорбционной зоны осадительной колонны не является наилучшим, предпочтительнее рассредоточивать эту жидкость по высоте абсорбционной зоны колонны. Данный способ ведения процесса карбонизации проверен и внедрён в кальцехе №2 БПО «Сода».

Статистическая обработка результатов работы к/ц №2 БПО «Сода», полученных в период с августа 1991 г. по июнь 1992 г. (классический ввод предкарбонизованной жидкости) и в период с августа 1992 г. по июнь 1993 г. (рассредоточенный ввод предкарбонизованной жидкости), показала что прямой титр жидкости колонн увеличился в среднем на 1.2 н.д., среднее значение величины общего аммиака жидкости колонн возросло на 4.5 н.д., а среднее значение величины связанного аммиака жидкости колонн возросло с 66.4 н.д. до 69.7 н.д. и прирост составил 3.3 н.д. (3.4 %).

Подобное изменение параметров работы цеха карбонизации привело к увеличению выхода гидрокарбоната натрия и улучшению качества его кристаллов, к уменьшению количества выдуваемого аммиака и экономии аммиачной воды, к уменьшению объемов фильтровой и дистиллерной жидкостей и экономии пара на дистилляции.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Гессен Ю.Ю. Очерки истории производства соды. – Л.: Госхимиздат, 1951. – 224 с.
2. Шокин И.Н., Крашенинников С.А. Технология соды. – М.: Химия, 1975. – 287 с.
3. Чернов В.Ф. Производство кальцинированной соды. М.: Госхимиздат, 1956. – 286 с.
4. Крашенинников С.А. Технология кальцинированной соды и очищенного бикарбоната натрия. М.: Высш. шк., 1985. – 287 с.
5. Konieczny H. Влияние степени карбонизации на начало кристаллизации бикарбоната натрия в содовом производстве // *Przemysl Chemiczny*, 1983. – v.62. – № 2. pp. 120–121.
6. Konieczny H., Buczkowski R. Кристаллизация бикарбоната натрия в содовом производстве // *Industrial Crystallization*. – 1979. – v.78. – p. 557.
7. Lecev P.L., Petrov M.G. Кристаллизация бикарбоната натрия // *Industrial Crystallization*. – 1979. – v.78. – p. 559.
8. Босенки И.И. Сравнительная оценка карбонизации аммиачно-соляного раствора и некоторые элементы ее улучшения / В кн.: Технология и автоматизация производств основной химической промышленности. – Труды НИОХИМа. – Л., 1969. – Т.19. – С. 52–59.
9. Filipescu L. и др. Механизм кристаллизации бикарбоната натрия // *Revista de Chimie*. – 1983. – v.34. – №11. pp. 1000–1003.
10. А.С. № 61634 СССР, С 01 Д 07/18. Способ получения соды / Г.И. Микулин. Заявл. 26.11.1940.
11. Патент 63189, С 01 В 31/24. Способ получения кальцинированной соды по аммиачному методу / Filipescu и др. – Заявл. 26.04.1976.: опубл. 28.02.1978.
12. Перельман Ф.М. Методы изображения многокомпонентных систем. – М.: Из-во АН СССР, 1959. – 135 с.
13. Мазунин С.А. Физико-химический анализ в химии и химической технологии. Учеб. пособ. / Перм. гос. нац. исслед. ун-т. – Пермь, 2014. – 492 с.
14. Кистанова Н.С., Мазунин С.А., Фролова С.И. Комбинированный способ изучения растворимости и определения составов равновесных твердых фаз, насыщающих эвтонические растворы, в системе  $\text{NaCl-Na}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$  // *Журн. физ. химии*. – 2010. – Т.84. – №11. С. 2197–2200.
15. Кистанова Н.С. Мазунин С.А., Фролова С.И., Блинов А.С. Определение составов тройного невариантного раствора и его насыщающих равновесных твердых фаз в системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-(NH}_4\text{)}_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{Cl-H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  // *Вестн. Тамбовск. техн. ун-та*. – 2010. – Т.16. – №4. С. 863–869.
16. Мазунин С.А. Елсуков А.В., Кистанова Н.С., Фролова С.И. Комбинированный метод исследования растворимости в тройных водно-солевых системах // *Вестн. Перм. ун-та, Серия: Химия*. – 2011. – №2(2). С. 45–59.



17. Елсуков А.В., Мазунин С.А., Басов В.Н. Изучение фазовых равновесий в системе  $\text{KCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  оптимизированным методом сечений // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 3. URL: <http://www.science-education.ru/103-6153> (дата обращения 10.05.2012).
18. Елсуков А.В., Мазунин С.А. Особенности организации циклических и изогидрических процессов получения солей в водно-солевых системах // Вестн. Казанск. технол. ун-та. – 2015. – Т.18. – №19. С. 10–14.
19. Елсуков А.В., Мазунин С.А. Вырождение ограниченных рядов твердых растворов в системе  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $50^\circ\text{C}$  // Журн. физ. химии. – 2015. – Т.89. – №6. С. 965–970.
20. Елсуков А.В., Мазунин С.А., Фролова С.И. Исследование фазовых равновесий в четверной водно-солевой системе  $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{NH}_4\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  // Вестн. Перм. ун-та. Серия: Химия. – 2014. – №2 (14). 2014. С. 76–100.
21. Елсуков А.В. Физико-химические основы циклических и изогидрических способов получения хлорида и нитрата калия. Дис... канд. хим. наук. Саратовск. гос. ун-т, 2016. – 150 с.
22. Елсуков А.В. Физико-химические основы циклических и изогидрических способов получения хлорида и нитрата калия. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Саратовск. гос. ун-т, 2016. – 24 с.
23. Квиткин А.К., Носков М.Н., Мазунин С.А. Исследование фазовых равновесий в четверной водно-солевой системе  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  оптимизированным методом сечений // Вест. Казан. тех. ун-та. – 2012. – № 14. С. 23–27.
24. Носков М.Н., Мазунин С.А. Изучение фазовых равновесий в четверных системах  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  оптимизированным методом сечений // Вест. Казан. тех. ун-та. – 2012. – № 15. С. 109–114.
25. Носков М.Н. Изучение фазовых равновесий в четверной системе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  оптимизированным методом сечений // Соврем. проб. науки и образования. – 2013. №2; URL: <http://www.science-education.ru/108-8861>.
26. Носков М.Н., Мазунин С.А. Изучение фазовых равновесий в системе  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{KH}_2\text{PO}_4 - \text{K}_2\text{HPO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  оптимизированным методом сечений. Журн. физ. химии. – 2015. – Т.89. – № 6. С. 1–7.
27. Носков М.Н., Мазунин С.А. Изучение фазовых равновесий в системе  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  // Вест. Перм. ун-та. Сер. Химия. – 2013. – Вып. 2(10). С. 41–52.
28. Носков М.Н. Фазовые равновесия в многокомпонентных водных системах, содержащих ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  и карбамид. Дис... канд. хим. наук. Саратовск. гос. ун-т, 2016. – 256 с.
29. Носков М.Н. Фазовые равновесия в многокомпонентных водных системах, содержащих ионы  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  и карбамид. Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Саратовск. гос. ун-т, 2016. – 23 с.

30. Мазунин С.А., Носков М.А., Елсуков А.В. Эффективные способы исследования фазовых равновесий в многокомпонентных водных системах // Журн. неорг. Химии. – 2017. – Т.62. – №5. С. 538–544. [https:// elibrary.ru / contents.asp?id=34485345](https://elibrary.ru/contents.asp?id=34485345)
31. Чечулин В.Л., Мазунин С.А. О плоскостности координат точек моно- и нон-вариантных равновесий в 4-х и более компонентных водно-солевых системах // Известия высших учебных заведений: Химия и химическая технология. – 2010. – Т.53. – №. 3. С. 152–154.
32. Чечулин В.Л., Мазунин С.А. О плоскостности моно- и нонвариантных равновесий как коллигативном свойстве многократно насыщенных водных растворов // Журнал Общей химии. – 2012. – Т.82. – №. 2. С. 202–204.
33. Chechulin V.L., Mazunin S.A. Planarity of Mono- and Non-Variant Equilibria as the Colligative Property of Multicomponent Saturated Water Solutions // Russian Journal of General Chemistry. – 2012. – v.82. – No.2, pp. 199–201.
34. Чечулин В.Л., Мазунин С.А., Моисеенков М. С. Плоскостность линий моновариантного равновесия в водно-солевых системах и её приложение: монография / Перм. гос. нац. исслед. ун-т. – Пермь, 2012. – 116 с.
35. Носков М.Н., Мазунин С.А. Особенности исследования фазовых равновесий в системе  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 - \text{NH}_4\text{Cl} - (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$  // Вест. Перм. ун-та. Сер. Химия. – 2014. – Вып. 2(14). С. 33–75.
36. Чечулин В.Л., Мазунин С.А., Заколodka О.А. О плоскостности линий моновариантных равновесий с учётом параметра плотности раствора // Вестник Пермского университета. Серия: Химия. – 2014. – №2. С. 106–111.
37. Мазунин С.А., Чечулин В.Л. О плоскостности составов нонвариантных и моновариантных растворов, их показателя преломления в многокомпонентных водно-солевых системах // Известия высших учебных заведений: Химия и химическая технология. – 2015. – Т.58. – №3. С. 42–44.
38. Прикладная статистика: Классификации и снижение размерности: Справ. изд. / С.А. Айвазян, В.М. Бухштабер, И.С. Енюков, Л.Д. Мешалкин; Под ред. С.А. Айвазяна. М.: Финансы и статистика, 1989. – 607 с.
39. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика: Учебное пособие для вузов. – 10-е издание, стереотипное. – Москва: Высшая школа, 2004. – 479 с.
40. Мазунин С.А., Чечулин В.Л. О плоскостности составов многократно насыщенных водных растворов различного типа // Журн. физ. химии. – 2019. – Т.93. – № 1. С. 50–58.
41. Крылов В.И., Бобков В.В., Монастырный П.И. Вычислительные методы высшей математики. Том I. Под ред. И.П. Мысовских. Мн., Вышэйш. школа, 1972. – 584 с.
42. Mazunin S.A., Noskov M.N., Elsukov A.V. Efficient Methods to Study Phase Equilibria in Multinary Aqueous Systems // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – v.62 – No. 5, pp. 539–544.

43. Мазунин С.А., Елсуков А.В. Изогидрические разрезы водно-солевых систем для решения различных задач // Журнал неорганической химии. – 2017. – Т.62. – №5. С. 545–550.
44. Mazunin S.A., Elsukov A.V. Isohydric Sections of Water–Salt Systems for Solving Various Problems // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2017. – v.62, – No.5, pp. 545–550.
45. Schreib H.Z. *ang. Chem.*, 1888. – v.10, p. 283.
46. Hempel W., Tedesco H.Z. *ang. Chem.*, 1911. V.24, P. 2462, 2467.
47. Федотьев П.П. Сборник исследовательских работ. Л.: ОНТИ Химтеорет, 1936. – 276 с.
48. Le Chatelier H., Toporescu E. *Compt. rend.*, 1922. v.174, P. 830, 870, 1014; v.175, P. 268.
49. Neumann V., Domke R.Z. *Electrochem*, 1928. – v.34. – p. 136.
50. Справочник по растворимости солевых систем: в 3 томах. Т.3, кн. 2. Тройные и многокомпонентные системы, образованные неорганическими веществами / В.В. Кафаров (отв. ред.) и др. – Л.: Наука, 1969.
51. Справочник по растворимости солевых систем: в 4 томах. Т.2. Четырехкомпонентные и более сложные системы / А.Б. Здановский, Е.И. Ляховская, Р.Э. Шлеймович. – Л.: ГХИ, 1954.
52. Киргинцев А.В., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г. Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Химия, 1972. – 248 с.
53. Демидович В.П., Марон И.А. Основы вычислительной математики. М.: Наука, 1970. – 664 с.
54. Лонер Р.Л. Устойчивые статистические методы оценки данных. М.: Машиностроение, 1984.
55. Проверка гипотез о распределении одномерных законов в задачах управления технологическими процессами // Отчет о НИР/ Пермский ун-т, руководитель Р.А. Абусова, гос. рег. 02890.0035626, Пермь, 1988. – 55 с.
56. Анфалов Ю.А., Кичанов В.П., Коноплев Е.В., Мазунин С.А., Панасенко В.А., Шульгина Н.П. Способ получения кальцинированной соды по аммиачному методу. Патент России № 2039008. МКИ<sup>3</sup> C01D 7/16, C01B 31/24. Заявл. 11.05.94; опубл. 11.10.99, Бюл. №6.
57. Анфалов Ю.А., Кичанов В.П., Коноплев Е.В., Мазунин С.А., Панасенко В.А., Шульгина Н.П. Спосіб одержання кальцинованої соди по амміачному методу. Спосіб отримання соди амміачним методом. Патент України 26574, МКИ<sup>3</sup> C01D 7/16, C01B 31/24. Заявл. 11.05.94; опубл. 11.10.99, Бюл. №6
58. Парзен Э. Перспективы использования функции плотности квантилей для устойчивого оценивания // Устойчивые статистические методы оценки данных. М.: Машиностроение, 1984.
59. Закс Ш. Теория статистических выводов. М.: Мир, 1975.
60. Грановский В.А., Сирая Т.Н. Методы обработки экспериментальных данных при измерениях. Л.: Энергоатомиздат, 1980.

*НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ*

**Мазунин Сергей Александрович**

**Карбонизация в аммиачно-содовом процессе:  
физико-химический анализ, экспериментальные  
данные, статистика**

Монография

Издается в авторской редакции  
Компьютерная вёрстка: *С. А. Мазунин*

---

Подписано в печать 02.10.2019. Формат 60×84/16.  
Усл. печ. л. 6,28. Тираж 500 экз. Заказ 151

---

Издательский центр  
Пермского государственного  
национального исследовательского университета.  
614990 г. Пермь, ул. Букирева, 15

Типография ПГНИУ.  
614990 г. Пермь, ул. Букирева, 15