

ИССЛЕДОВАНИЕ скорости РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ гидрокарбоната кальция под действием электромагнитного ИЗЛУЧЕНИЯ В СТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

В статье обосновывается целесообразность умягчения воды для хозяйственных и промышленных нужд электромагнитным методом. Приведены описания прибора для электромагнитного умягчения воды и лабораторной установки на базе этого прибора. Исследования процесса умягчения воды проводились на модельном растворе гидрокарбоната кальция при различных значениях исходной жесткости в дифференцированном временном интервале. Исследованы изменения значения pH в зависимости от жесткости и времени воздействия. Представлены экспериментальные данные для определения оптимального значения времени умягчения воды, после которого фиксируется обратный процесс, ведущий к образованию гидрокарбоната кальция.

Введение

На предприятиях большинства отраслей промышленности для технологических целей, восполнения потерь пара и конденсата, подпитки теплосети используется умягченная или обессоленная вода. Вода с высоким содержанием солей жесткости совершенно непригодна для питания паровых котлов из-за образования плотных слоев накипи, которая является плохим проводником тепла (накипь в 40 с лишним раз хуже проводит тепло, чем сталь или железо) [1]. Вода с повышенной карбонатной жесткостью непригодна для охлаждения теплообменной аппаратуры, так как при нагревании содержащиеся в ней гидрокарбонаты кальция разлагаются до карбонатов, которые, осаждаясь, забивают теплообменник. Именно поэтому нормами Котлонадзора

А.Ю. Дмитриева*,
аспирант кафедры
«Промышленной
экологии»,
Казанский
государственный
технологический
университет



вводятся жесткие требования к величине жесткости воды, используемой для питания котлов (0,05-0,1°Ж) [2]. В жесткой воде образуются осадки в водопроводных трубах, сокращается срок службы тканей; кроме того, при взаимодействии солей жесткости с моющими веществами (мыло, стиральные порошки, шампуни) происходит образование «мыльных шлаков» в виде пены. Это приводит не только к значительному перерасходу моющих средств – такая пена после высыхания остается в виде налета на сантехнике, белье, человеческой коже, волосах. Главным отрицательным воздействием этих шлаков на человека является то, что они разрушают естественную жировую пленку, которой всегда покрыта нормальная кожа и забивают ее поры [3]. Умягчение воды, т.е. снижение содержания солей кальция и магния, осуществляют различными способами, и выбор метода умягче-

* Адрес для корреспонденции: dmitrieva@bug.ieml.ru

ния воды определяется её исходной жесткостью и качеством, т.е. необходимой глубиной умягчения и технико-экономическими соображениями.

Материалы и методы исследования

Для изучения скорости реакции разложения гидрокарбоната кальция (временной жесткости) под действием электромагнитного излучения (ЭИ) были проведены экспериментальные исследования.

Вопросы снижения жесткости воды под электромагнитным воздействием (ЭВ) мало изучены, систематические исследования не проводились.

Материалами для исследования послужили воды артезианских скважин г. Бугульма и Бугульминского района. В лабораторной установке был использован уникальный миниатюрный радиочастотный прибор асинхронного радиопучкового действия – электронный преобразователь солей жесткости воды «Термит» [4-7]. Прибор предотвращает образование накипи, моноструктуры на границе двух сред и разрушает ранее возникшие отложения. При этом вода по органолептическим и ряду физических свойств идентична мягкой, дождевой, талой; исключается шелушение кожи и ломкость волос после купания, в 4 раза снижается расход мыла и синтетических моющих средств.

Названный аппарат «Термит» относится к классу бессточных умягчителей вод, не требует реагентов, при установке аппарата исключаются резка и сварка труб, а также использование муфт, байпасов и т.д. В корпусе этого аппарата (настенного типа) встроен микропроцессор, управляющий системным переключением групп 275 различных фиксированных радиочастот в диапазоне 0,8–11,5 *кГц*, генерируемых, в свою очередь, группой генераторов радиоволн (в том же корпусе). Группы радиочастотных сигналов передаются по проводам – излучателям (последние наматываются на трубу-водо-вод), концентрируя максимальный уровень излучения в объеме протекающих в трубе вод. Процессор каждые 4-12 *нс* осуществляет программное переключение групп частот таким образом, что совпадения четных и нечетных их гармоник создает так называемые точки экстремумов (в объеме вод в трубе), в которых и рождаются пульсирующие кластеры, то есть микрорадиопучки. Длина кластера 0,2–0,7 А^0 .

Создатели «Термита» называют кластеры нано-радиопучками, имеющими свойства радиоэнергетического разрушающего

полимагнита, пульсация которого оказывает ударное дестабилизирующее действие на потенциал ионов *Ca* и *Mg* в растворе.

Первичным воздействием асинхронно чередующихся групп радиочастот является образование «острых» пульсирующих нанокластеров и коаксильно действующих динамических сил, разрушающих старую накипь, которая переводится в суспензию, каждая частица которой имеет веретенообразную, не сращиваемую арагонитную форму вместо панцирного монопокрытия накипи. Диаметр частиц разрыхленной накипи 0,01-0,42 *мкм*.

Группируясь вокруг микрокластеров дестабилизированные ионы с десятикратно пониженным энергетическим зарядом и арагонитная инертная суспензия разрыхляемой накипи движется потоком воды в трубе, которым и выносятся суспензионный шлам солей, в дальнейшем улавливаемый осадочными катриджами фильтров. Четко ориентируясь вокруг микрокластеров, ионы *Ca* и *Mg* не откладываются на границе сред «вода-металл», т.к. энергетический потенциал ионов с металлом трубы близок к нулю.

Другим уровнем ЭВ на воду в трубе, на который установлен прибор, являются асинхронные (каждые 16-42 *нс*) изменения (по программе «нарастание-спад») формы сигнала и скважности импульса по каждой из фиксированных радиочастот, что создает дополнительный эффект деструктурирующей накачки ионов *Ca* и *Mg* в растворе. Поскольку уровень потенциала микрокластеров повторяет в инверторном режиме изменения формы частоты и скважности, происходит многоуровневый (ионный) деструктурирующий процесс обратимого характера (на 9-11 сутки примерно на 70 % восстанавливается уровень жесткости воды).

Микрокластер и сгруппированные вокруг него дестабилизационные ионы *Ca* и *Mg* имеют вид некой планетарной системы, которая, образуясь при первом включении в сеть аппарата «Термит», создает собственную «центростремительную» векторную энергетику отрыва микрочастиц накипи от ее отложений в трубе (теплообменнике, кипятильнике, бойлере). Этот малоизученный механизм «выбивания» аморфных микрочастиц накипи с конверсией их на ионогрупповом уровне в полуарагонитные «волоски» длиной 0,003-0,7 *мкм* (движущиеся током вод в трубе) суть еще один уровень воздействия электромагнитной обработки вод без изменения их химического состава.

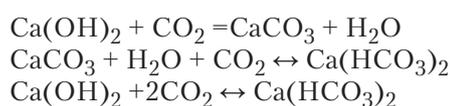
В отличие от ранее использовавшихся магнитных или электромагнитных смягчителей, аппараты типа «Термит» не дают эффекта лавинообразного роста энергетического

иммунитета у ионов жесткости в воде к радиочастотному воздействию. У магнитных же приборов обработки воды на 3-5 неделе эксплуатации появляется эффект лавинообразного роста энергетического иммунитета ионов Ca и Mg к воздействующей на них длине волны, поэтому и низка их эффективность.

Выработать иммунитет к 275-и асинхронно чередующимся радиочастотам дестабилизованный ион жесткости не в состоянии (из-за низкой энергетической активности) на протяжении сорока лет. Радиочастотная или кластерная обработка относится к категории новых перспективных отечественных нанотехнологий XXI века.

Лабораторная установка (рис. 1), на которой проводились исследования, представляет собой патрубок (2) длиной 0,7 м с внутренним диаметром 0,01 м, расположенный вертикально, на торцах которого имеются заглушки (1, 4), на патрубке выполнена обмотка проводов излучателей прибора «Термит» (3). Столб воды в трубке с различной исходной жесткостью подвергался ЭИ в дифференцированном временном интервале в статическом режиме (рис. 1).

Углекислый кальций нерастворим в воде. Поэтому при пропускании углекислого газа через известковую воду выпадает осадок углекислого кальция CaCO₃. При дальнейшем пропускании углекислого газа происходит растворение осадка, так как образуется растворимый кислый углекислый кальций Ca(HCO₃)₂. Данный процесс описывается следующими химическими реакциями.



Таким образом, были получены растворы с различными значениями жесткости, которые подвергались ЭВ в дифференцированном временном интервале.



Ключевые слова:

жесткость, умягчение, лабораторная установка, скорость реакции, регрессионная модель

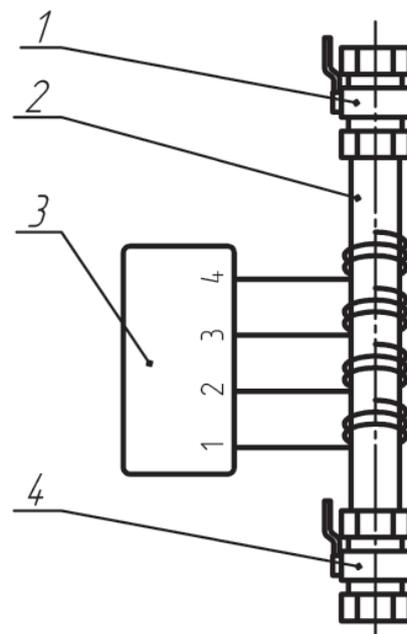


Рис. 1. Лабораторная установка для умягчения воды.

1, 4 – торцевые заглушки; 2 – патрубок длиной 0,7 м; 3 – термит.

Результаты и их обсуждение

Результаты, полученные опытным путем приведены в табл. 1 и на рис. 2, 3.

Был определен момент времени, для которого скорости прямой и обратной реакции равны, до этого момента выше скорость прямой реакции, после этого момента времени выше скорость обратной реакции. Этот факт объясним, поскольку в условиях опыта разложение гидрокарбоната кальция приводит к выделению углекислого газа, который не удалялся, что вызывает обратнотекучую реакцию с гидроксидом кальция. Следовательно, обратимость данной реакции можно предотвратить путем удаления углекислого газа из системы, представленной на рис. 1.

Таблица 1

Значения исследуемой жесткости воды в зависимости от времени

| Ж(°;ж) \ τ(мин) | 9,8 | 10,2 | 11,2 | 12,1 | 13,8 | 16,2 |
|-----------------|-----|------|------|------|------|------|
| 5 | 8,5 | 8,9 | 10,1 | 11,2 | 12,6 | 15,4 |
| 10 | 8,3 | 8,7 | 9,9 | 10,3 | 11,7 | 13,8 |
| 15 | 7,9 | 8,3 | 9,6 | 9,9 | 11,1 | 12,9 |
| 20 | 7,6 | 7,9 | 9,1 | 9,2 | 10,7 | 11,7 |
| 25 | 8,1 | 8,6 | 9,8 | 10,5 | 11,3 | 12,4 |
| 30 | 8,6 | 9,4 | 10,9 | 11,3 | 12,6 | 13,9 |

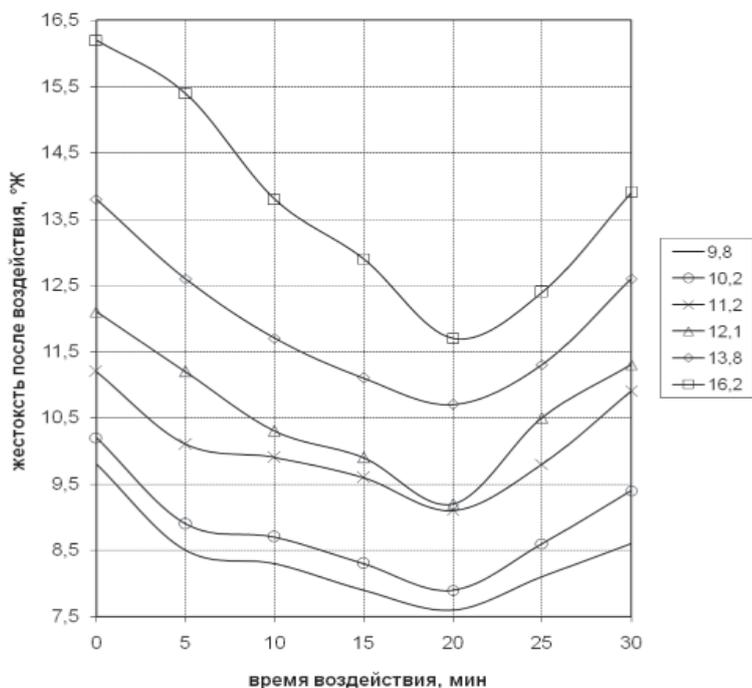
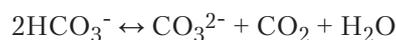


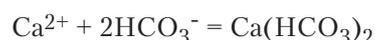
Рис. 2. Зависимость изменения жесткости от времени воздействия электромагнитного излучения.

Как известно, в водных растворах в кислых средах концентрация недиссоциированных молекул угольной кислоты незначительна и степень диссоциации ее существенно зависит от pH раствора. С увеличением значения pH количество растворенного CO_2 уменьшается, а число анионов HCO_3^- увеличивается. Концентрация бикарбонатных ионов достигает максимума при pH 8. Дальнейшее увеличение pH приводит к уменьшению содержания в воде ионов HCO_3^- и увеличению концентрации CO_3^{2-} , которая при pH 12 достигает максимума.

В водных растворах углекислых соединений при постоянном давлении и температуре существует динамическое равновесие между различными формами углекислоты:



Если количество бикарбонатных ионов HCO_3^- соответствует определенному количеству углекислого газа CO_2 , то в системе должно существовать карбонатное равновесие. Существование ионов Ca^{2+} и HCO_3^- ведет к образованию непрочных бикарбонатов кальция:



В условиях нарушения карбонатного равновесия происходит выделение углекислого газа и образуется осадок солей:



Экспериментальные данные по исследованию изменения pH растворов приведены в табл. 2 и на рис. 4.

Из рис. 2 следует, что представленные зависимости жесткости от времени ЭВ по форме близки к параболе, но так как наклоны левой и правой ветвей параболы различны, то степенной показатель параболы должен быть нечетным. Парабола с ближайшей нечетной степенью – парабола третьего порядка, но проведенные исследования показывают, что парабола данного вида имеет сильное расхождение в левой ветви графика с экспериментальными данными, поэтому наиболее рационально использовать нелинейную дробно-рациональную функцию [8], но в противовес параболе степень дробно-рациональной функции будет иметь четвертый порядок.

Рассмотрим рис. 3 и проверим возможность описания представленной зависимости жесткости после ЭВ от исходной жесткости линейным уравнением регрессии, для этого необходимо выполнение условия [9]:

$$r^2 \geq 0,9 \quad (1)$$

где r^2 – линейный коэффициент корреляции, который вычисляется по формуле

$$r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{\sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n}}{\left(\sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2}{n} \right) \cdot \left(\sum_{i=1}^n y_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^n y_i \right)^2}{n} \right)}, \quad (2)$$

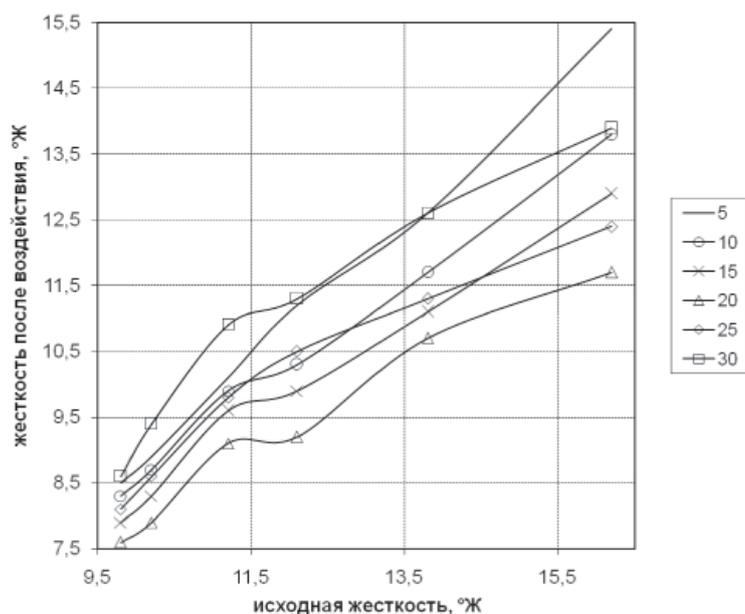


Рис. 3. Зависимость изменения жесткости после воздействия электромагнитного излучения от исходной жесткости.

Таблица 2

Значения рН исследуемых растворов в зависимости от жесткости и времени воздействия

| | | | | | | | |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|
| Ж, °Ж | 13,8 | 12,6 | 11,7 | 11,1 | 10,7 | 11,3 | 12,6 |
| рН | 6,35 | 6,38 | 6,44 | 6,42 | 6,46 | 6,8 | 7,1 |
| t, мин | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |

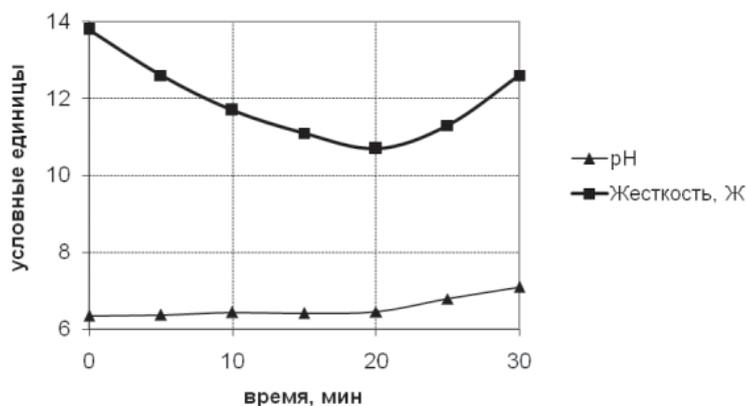


Рис. 4. Изменение рН исследуемых растворов в зависимости от жесткости и времени воздействия.

Таблица 3

Линейные коэффициенты корреляции

| | | | | | | |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| время, мин | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 |
| r ² | 0,997094 | 0,994274 | 0,985473 | 0,969543 | 0,948046 | 0,948707 |

где n – количество экспериментально полученных жесткостей после ЭВ (в нашем случае $n=36$).

Вычислим линейные коэффициенты корреляции для каждого момента времени, полученные значения представлены в табл. 3.

Из табл. 3 видно, что условие (2) выполняется, тогда при моделировании будем считать зависимость жесткости после ЭВ от исходной жесткости линейной.

Из рассмотрения рис. 2 и 3 следует, что модель будет иметь вид:

$$y = A_0 + \frac{A_1}{x_1^4} + \frac{A_2}{x_1^3} + \frac{A_3}{x_1^2} + \frac{A_4}{x_1} + A_5 x_2 \quad (3)$$

Достоинство этой функции – можно подбирать параметр A_6 , который позволяет наилучшим образом подобрать левую ветку графика зависимости, тогда уравнение примет вид:

$$y = A_0 + \frac{A_1}{(x_1 + A_6)^4} + \frac{A_2}{(x_1 + A_6)^3} + \frac{A_3}{(x_1 + A_6)^2} + \frac{A_4}{(x_1 + A_6)} + A_5 x_2 \quad (4)$$



Для определения параметров уравнения воспользуемся методом наименьших квадратов [8]:

$$f = \sum_{i=1}^n \left[(y_i - \hat{y}_i)^2 \right] \rightarrow \min \quad (5)$$

где y_i – жесткость после ЭВ, полученная экспериментальным путем;

\hat{y}_i – жесткость после ЭВ, полученная путем математического моделирования.

Тогда согласно получим:

$$f = \sum_{i=1}^n \left[\left(y_i - A_0 - \frac{A_1}{x_{1i}^4} - \frac{A_2}{x_{1i}^3} - \frac{A_3}{x_{1i}^2} - \frac{A_4}{x_{1i}} - A_5 x_{2i} \right)^2 \right] \rightarrow \min \quad (6)$$

$$\frac{\partial f}{\partial A_0} = 0; \frac{\partial f}{\partial A_1} = 0; \frac{\partial f}{\partial A_2} = 0; \frac{\partial f}{\partial A_3} = 0; \frac{\partial f}{\partial A_4} = 0; \frac{\partial f}{\partial A_5} = 0 \quad (7)$$

Учитывая (6) и (7), необходимо решить следующую систему уравнений (8) см. ниже:

$$\begin{cases} A_0 n + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^4} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^3} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^2} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}} + A_5 \sum_{i=1}^n x_{2i} = \sum_{i=1}^n y_i \\ A_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^4} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^8} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^7} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^6} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^5} + A_5 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{x_{1i}^4} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{x_{1i}^4} \\ A_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^3} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^7} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^6} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^5} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^4} + A_5 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{x_{1i}^3} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{x_{1i}^3} \\ A_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^2} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^6} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^5} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^4} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^3} + A_5 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{x_{1i}^2} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{x_{1i}^2} \\ A_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^5} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^4} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^3} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{x_{1i}^2} + A_5 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{x_{1i}} = \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{x_{1i}} \\ A_0 \sum_{i=1}^n x_{2i} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{x_{1i}^4} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{x_{1i}^3} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{x_{1i}^2} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{x_{1i}} + A_5 \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 = \sum_{i=1}^n y_i x_{2i} \end{cases} \quad (8)$$

Решая систему уравнений (8), получим следующие параметр A_i :

$$\begin{aligned} A_0 &= 23,07519 \\ A_1 &= 393879,7 \\ A_2 &= -162658 \\ A_3 &= 22374,06 \\ A_4 &= -1227,68 \\ A_5 &= 0,791887. \end{aligned} \quad (9)$$

Тогда с учетом (9) уравнение (3) примет вид:

$$y = 43,32142 + \frac{393879,7}{x_1^4} - \frac{162658}{x_1^3} + \frac{22374,06}{x_1^2} - \frac{1227,68}{x_1} + 0,791887x_2 \quad (10)$$

Учитывая свойства представленной нелинейной дробно-рациональной функции [8] при $x_1 = 0$ значение функции будет стремиться к бесконечности, поэтому следует эту функцию преобразовать к виду.

Сложность заключается в том, что придется прибегнуть к итерационному алгоритму, т.е. выбирая параметр A_6 решать следующую систему уравнений:

$$\left\{ \begin{aligned} A_0 n + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^4} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^3} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^2} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)} + A_5 \sum_{i=1}^n x_{2i} &= \sum_{i=1}^n y_i \\ A_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^4} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^8} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^7} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^6} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^5} + A_5 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{(x_{1i} + A_6)^4} &= \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{(x_{1i} + A_6)^4} \\ A_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^3} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^7} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^6} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^5} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^4} + A_5 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{(x_{1i} + A_6)^3} &= \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{(x_{1i} + A_6)^3} \\ A_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^2} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^6} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^5} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^4} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^3} + A_5 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{(x_{1i} + A_6)^2} &= \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{(x_{1i} + A_6)^2} \\ A_0 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^5} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^4} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^3} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{1}{(x_{1i} + A_6)^2} + A_5 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{(x_{1i} + A_6)} &= \sum_{i=1}^n \frac{y_i}{(x_{1i} + A_6)} \\ A_0 \sum_{i=1}^n x_{2i} + A_1 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{(x_{1i} + A_6)^4} + A_2 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{(x_{1i} + A_6)^3} + A_3 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{(x_{1i} + A_6)^2} + A_4 \sum_{i=1}^n \frac{x_{2i}}{(x_{1i} + A_6)} + A_5 \sum_{i=1}^n x_{2i}^2 &= \sum_{i=1}^n y_i x_{2i} \end{aligned} \right. \quad (11)$$

После итерационных процедур с решением системы уравнений (11) получим следующие параметры уравнения (4):

$$\begin{aligned} A_0 &= 239,95824 \\ A_1 &= 705230234,3 \\ A_2 &= -69337352,04 \\ A_3 &= 2534499,124 \\ A_4 &= -40597,3888 \\ A_5 &= 0,791887 \\ A_6 &= 32,62 \end{aligned} \quad (12)$$

Тогда уравнение модели (4) будет иметь вид:

$$y = 239,95824 + \frac{705230234,3}{(x_1 + 32,62)^4} - \frac{69337352,04}{(x_1 + 32,62)^3} + \frac{2534499,124}{(x_1 + 32,62)^2} - \frac{40597,3888}{(x_1 + 32,62)} + 0,791887x_2 \quad (13)$$

Вычислим среднее квадратическое отклонение экспериментальных значений жесткости от полученных по модели (13), согласно уравнению [9]

$$S_l = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n [(y_i - \hat{y}_i)^2]}{n-1}} \quad (14)$$



где l – количество параметров в уравнении регрессии (в нашем случае $l=5$).

Тогда среднее квадратическое отклонение:

$$S_l = 0,463653$$

или в процентном отношении к среднеарифметической жесткости после ЭВ, полученной экспериментальным путем

$$\frac{S_l}{y_i} = 4,48\% \quad (15)$$

Так как согласно ГОСТ 27384-87 допустимая погрешность измерения жесткости 5 %, то модель можно считать адекватной полученным экспериментальным данным.

По уравнению построим графики, аналогичные графикам на *рис. 2* и *3*, которые приведены на *рис. 5* и *6*.

Определим доверительные границы модели для зависимости изменения жесткости от времени воздействия ЭИ [9]:

$$y \in \left[y_0 - t_\alpha \frac{S_l}{\sqrt{n}} \sqrt{1 + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sigma_x^2}}; y_0 + t_\alpha \frac{S_l}{\sqrt{n}} \sqrt{1 + \frac{(x_0 - \bar{x})^2}{\sigma_x^2}} \right] \quad (16)$$

где y_0 – значение жесткости после ЭВ, полученное по модели (13); x_0 – значение факторного признака (время воздействия ЭИ), для которого определяются доверительные границы; \bar{x} – среднее значение времени воздействия ЭИ в ходе проведенного экспери-

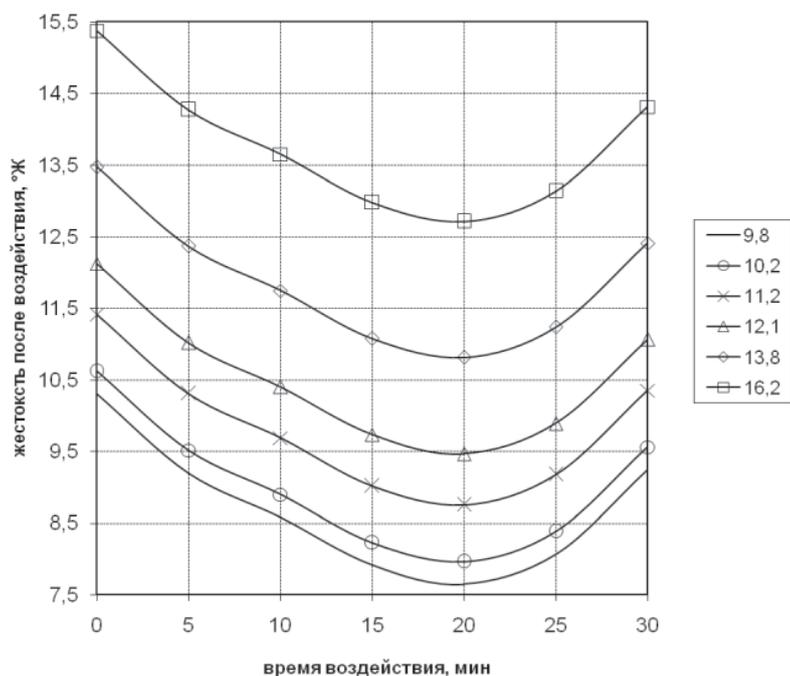


Рис. 5. Зависимость изменения жесткости от времени воздействия электромагнитного излучения (результат моделирования по нелинейной дробно-рациональной функции).

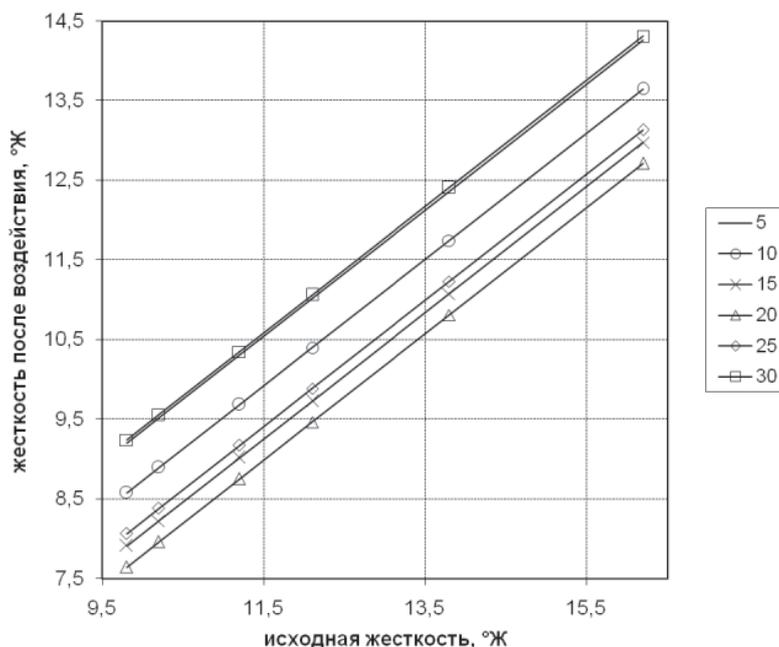


Рис. 6. Зависимость изменения жесткости после воздействия электромагнитного излучения от исходной жесткости (результат моделирования по нелинейной дробно-рациональной функции).

мента; σ_x^2 – дисперсия факторного признака; t_α – коэффициент, определяемый в соответствии с уровнем значимости по t -распределению Стьюдента с $(n-l)$ степенями свободы.

Вычислив доверительные границы модели для зависимости изменения жесткости от времени воздействия ЭИ по формуле (16), с учетом (15), т.е. с вероятностью 0,9552, можем удостовериться в том, что все экспериментальные значения попадают в доверительные границы для модели (13).

К недостаткам модели можно отнести сложность вычисления параметров регрессионной модели и итерационный процесс вычисления.

Определим точку минимума для функции (13), для этого необходимо решить уравнение:

$$y'_{x_1} = -\frac{4 \cdot 705230234,3}{(x_1 + 32,62)^5} + \frac{3 \cdot 69337352,04}{(x_1 + 32,62)^4} - \frac{2 \cdot 2534499,124}{(x_1 + 32,62)^3} + \frac{40597,3888}{(x_1 + 32,62)^2} = 0$$



$$\text{или } \frac{2820920937 - 208012056(x_1 + 32,62) + 5068998,25(x_1 + 32,62)^2 - 40597,389(x_1 + 32,62)^3}{(x_1 + 32,62)^5} = 0.$$

По результатам решения этого уравнения определим интересующий нас локальный минимум, который будет приходиться на момент времени $x_1 = 19,623 \text{ мин} \approx 19 \text{ мин } 37 \text{ с}$, иначе говоря, это момент времени, для которого скорости прямой и обратной реакции равны.

Заключение

Проведенные испытания позволяют объяснить с точки зрения кинетики протекания химических реакций процесс разложения гидрокарбоната кальция под действием ЭИ. Для этого был определен оптимальный момент времени, после которого наблюдался процесс увеличения содержания солей жесткости в исследуемой системе. По экспериментальным данным получены аналитические зависимости жесткости после проведения эксперимента от времени ЭВ и от исходной жесткости в статическом режиме. Полученные данные могут быть использованы для решения проблемы умягчения воды с различными значениями исходной жесткости как в статическом, так и в динамическом режимах.

Литература

1. Коваленко М.С. Расчеты химического состава воды водохозяйственных систем // Водные ресурсы. 1993. № 3. С. 642-644.

2. Правила устройства и безопасной эксплуатации паровых и водогрейных котлов / Госгортехнадзор России, 1994.
3. Кульский Л.А. Химия и микробиология воды / Л.А. Кульский, Т.В. Левченко, М.В. Петрова. – К.: Высшая школа, 1989. – 175 с.
4. Электронный преобразователь солей жесткости воды серий «Термит» и «Термит-М». Паспорт и инструкция по эксплуатации. М., 2009. 8 с.
5. Банников В. В. Электромагнитная обработка воды: прибор «Термит» // <http://termit.etch.ru/publ.php?p=3>
6. Маргулис М.А. Электромагнитная обработка водных систем в химико-технологических процессах / М.А. Маргулис, В.И. Классен. М.: Химия, 1982. -296 с.
7. Aqqarwal V.M. Inovative techniques in water treatment / V.M. Aqqarwal, V.M. Cuttic // Materials of the 26th Annual Convention of the Indian Water Worlds Assoc. Delhi, 1994. P. 38-40.
8. Бронштейн И.Н. Справочник по математике для инженеров и учащихся втузов / И. Н. Бронштейн, К.А Семендяев. М.: Наука. 1981. 723 с.
9. Ефимова М.Р. Практикум по общей теории статистики: учеб. Пособие /М.Р. Ефимова, О.И. Ганченко, Е.В. Петрова. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Финансы и статистика, 2008. 368 с.



A.Yu. Dmitrieva

REACTION RATE OF CALCIUM HYDROCARBONATE DECOMPOSITION UNDER ELECTROMAGNETIC RADIATION (STATIC CONDITION)

Electromagnetic method is proved to be used for water softening for domestic and commercial purposes. Apparatus for electromagnetic water softening and laboratory setup have been described. Water softening process has been investigated using model solutions of calcium

hydrocarbonate. The solutions were taken with different values of rigidity in graded time intervals. Also pH alteration depending on rigidity and exposure time has been analyzed. Experimental data are presented, optimum softening time has been assigned, after this time inverse

process (formation of calcium hydrocarbonate) takes place.

Key words: rigidity, softening, laboratory facility, speed of response, regression model