

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 661.56+541.123.7+518.3

УПРОЩЕННАЯ МЕТОДИКА РАСЧЕТА РАВНОВЕСНОГО СОСТАВА
 ОКИСЛОВ АЗОТА НАД РАСТВОРАМИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

В. И. АТРОШЕНКО, В. С. БАГДАСАРЯН и Е. И. ПЕРЛОВ

Государственный научно-исследовательский институт автоматизации производственных процессов химической промышленности и цветной металлургии (Кировакан)

Поступило 21 IV 1969

Рассмотрены уравнения и методика расчета равновесного состава нитрозного газа в зависимости от α и парциального давления окислов азота и их окисленности в начальном нитрозном газе с учетом и без учета изменения объема газа, обусловленного взаимодействием окислов азота с растворами азотной кислоты, а также приведены номограммы для упрощения расчетов.

Рис. 2, табл. 2, библиографические ссылки 7.

Оценка влияния различных факторов на равновесный состав окислов азота над растворами азотной кислоты может быть проведена совместным решением следующих уравнений:

$$3K_1x^3 + 2x^2/K_2 + x = A, \quad (1)$$

$$\alpha = \frac{2x^3/K_2 + x}{K_1x^3 + 2x^2/K_2 + x}, \quad (2)$$

$$K_1 = \varphi(t, C_{\text{HNO}_3}), \quad (3)$$

$$K_2 = f(t), \quad (4)$$

где $A = P_n(3 - 2\alpha_n) = 2Pa_n(1,5 - \alpha_n)$.

Уравнение (2) введено для того, чтобы исключить из рассмотрения x , включив новую переменную α . Совместным решением уравнений (1) и (2) можно получить функциональную зависимость α от A/K_2 и $K_1K_2^2$.

Эта зависимость, представленная в явном виде, весьма сложная и неприемлема для проведения расчетов, однако допускает построение номограммы из выравненных точек.

Если заменить K_1 и K_2 зависимостями (3) и (4), получим функциональную связь между переменными α , t , C_{HNO_3} и A , которая может быть представлена составной номограммой, состоящей из трех номограмм из выравненных точек $(K_1K_2^2, A/K_2, \alpha)$, $(A/K_2, t, A)$ и $(K_1K_2^2, t, C_{\text{HNO}_3})$.

азотной кислоты, расчет следует проводить по уравнениям (7) и (8), которые получены путем преобразования приведенного в [5] уравнения для определения $p_{\text{NO}_2(c)}$.

$$p_p = \frac{p_n (1,5 - \alpha_n)}{(1,5 - \alpha) - \frac{p_n}{P} (\alpha_n - \alpha)}, \quad (7)$$

$$p_{\text{NO}_2(c)} = 2x^2/K_2 + x = \frac{p_n (1,5 - \alpha_n) \alpha}{(1,5 - \alpha) - \frac{p_n}{P} (\alpha_n - \alpha)}. \quad (8)$$

При учете изменения объема нитрозного газа A следует разделить на коэффициент n , равный

$$n = 1 - \frac{p_n}{P} \left(\frac{\alpha_n - \alpha}{1,5 - \alpha} \right). \quad (9)$$

В первом приближении следует принять $n = 1$, а второе и последующее приближения n определяются по уравнению (9), используя полученное по номограмме значение α . Процесс быстро сходится так, что больше двух-трех приближений, как правило, не требуется.

Как проводить расчеты по номограмме видно из примера и ключа, приведенных на рисунке 1. Задачи, которые могут быть решены с помощью номограммы, сведены в таблицу 1, где знаком „+“ обозначены заданные переменные, знаком „у“ — рассчитанные по уравнению, а знаком „н“ — полученные по номограмме.

В таблице 1 сведены 4 типа задач:

1. Заданы начальные параметры нитрозного газа, температура и концентрация кислоты. Определяются параметры газа при достижении равновесия.

В случае равновесия окислов азота с раствором азотной кислоты имеем частный случай перечисленных задач с выполнением условий $\alpha_n = \alpha$, $p_n = p_p$ и $\alpha_n = \alpha$.

2. Заданы начальные параметры нитрозного газа, температура и степень его окисленности при равновесии. Определяется концентрация кислоты.

Примечание: K_1 — константа равновесия NO с NO_2 , ат⁻²; K_2 — константа равновесия NO_2 с N_2O_4 , ат; x — парциальное давление NO_2 при равновесии, ат; t — температура, °С; C_{HNO_3} — концентрация кислоты, % вес; p_n, p_p — парциальное давление окислов азота соответственно начального и равновесного газа, ат; $p_{\text{NO}_2(c)}$ — парциальное давление $\text{NO}_2 + 2\text{N}_2\text{O}_4$ при равновесных условиях, ат; P — общее давление, ат; α_n, α — степень окисленности нитрозного газа соответственно начального и равновесного, доли ед.; α_n — содержание окислов азота в начальном нитрозном газе, доли ед.

3. Заданы начальные параметры нитрозного газа, концентрация кислоты и степень окисленности газа при равновесии. Определяется температура.

4. Заданы температура, концентрация кислоты и степень окисленности газа при равновесии. Определяются параметры начального нитрозного газа.

Таблица 1

Начальный нитрозный газ					t	C _{HNO₂}	Конечный нитрозный газ*				Примечание
P	a _H	P _H	a _H	A			P	a	P _p	a	
+	+	+	$\left. \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} y \\ + \end{matrix} \right\}$	+	+	$\left. \begin{matrix} + \\ y \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} y \\ + \end{matrix} \right\}$	Н	(**)	
+	+	+	$\left. \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} y \\ + \end{matrix} \right\}$	+	Н	+	+	$\left. \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} y \\ + \end{matrix} \right\}$	(**)
+	+	+	$\left. \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} y \\ + \end{matrix} \right\}$	Н	+	+	+	$\left. \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} y \\ + \end{matrix} \right\}$	(***,)
$\left. \begin{matrix} y \\ + \\ + \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} + \\ y \\ + \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} + \\ y \end{matrix} \right\}$	$\left. \begin{matrix} y \\ + \\ + \\ + \\ y \end{matrix} \right\}$	Н	+	+	+	+	$\left. \begin{matrix} + \\ + \end{matrix} \right\}$	y	

* Равновесные условия могут быть взяты по данным [1—4].

** При учете изменения объема нитрозного газа, обусловленного поглощением окислов азота, расчет проводится методом последовательных приближений.

*** Независимо от учета изменения объема нитрозного газа t определяется методом последовательных приближений.

Эти задачи могут быть решены с учетом и без учета изменения объема нитрозного газа с применением равновесных условий по данным [1—4].

По номограмме могут быть решены также различные задачи при условии равновесия между оксидами азота и растворами азотной кислоты. Поскольку решение задачи с помощью этой номограммы требует трех наложений линейки, для равновесных условий построена номограмма из выравненных точек, позволяющая получить ответ при одном наложении линейки. Номограмма составлена по результатам совместного решения уравнения равновесия (10)

$$\frac{8\alpha K_1 p_{\text{NO}_2}^2(\epsilon)}{1-\alpha} = \left(1 + \sqrt{1 + \frac{8p_{\text{NO}_2}(\epsilon)}{K_2}}\right)^3 \quad (10)$$

с зависимостями (3) (заданной в табличном виде) и (4).

Уравнение (10) получено из уравнений (1) и (2) при условии $\alpha_H = \alpha$.

На номограмме рисунка 2 представлена взаимосвязь между $p_{\text{NO}_2(c)}$, t , C_{HNO_2} и α в равновесных условиях по данным [1, 2, 3]. Задачи, которые могут быть решены с помощью номограммы (рис. 2), сведены в таблицу 2.

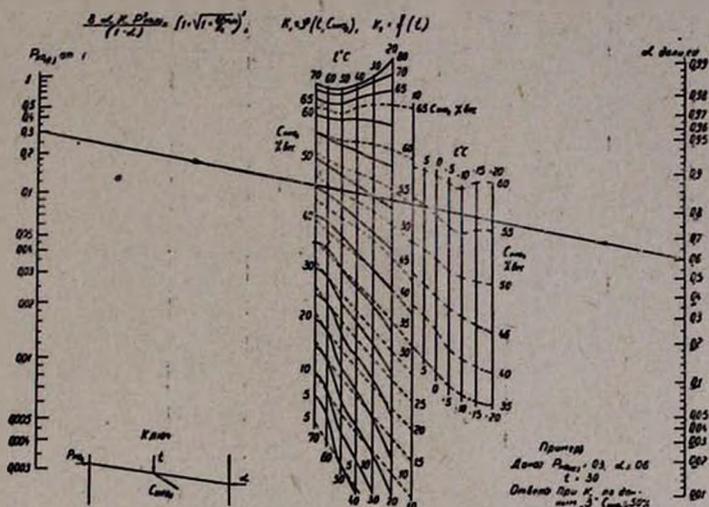


Рис. 2. Номограмма равновесия окислов азота с растворами азотной кислоты: 1 — C_{HNO_2} — $\lg K$ по данным [1]; 2' — C_{HNO_2} — $\lg K_1$ по данным [2]; 3 — C_{HNO_2} — $\lg K_1$ по данным [3].

Любая из переменных $p_{\text{NO}_2(c)}$, t , C_{HNO_2} и α может быть определена, когда заданы остальные. Данные равновесия по различным источникам отличаются положением кривых C_{HNO_2} на бинарном поле номограммы. Относительная погрешность расчета с помощью номограмм составляет, в основном, 2%.

Для проведения расчетов с большей точностью нами составлена таблица [6] для α в зависимости от $\lg A/K_2$ (от -3 до $+3$ с шагом 0,1) и $\lg K_1 K_2^2$ (от -2 до $+8,6$ с шагом 0,2), которая позволяет определить α с относительной погрешностью менее 0,1% (при линейной интерполяции между строками и столбцами) и менее 0,01% при интерполяции с учетом вторых разностей.

Методика номографического решения уравнения материального баланса и уравнений кинетики процесса может быть применена и для других систем. В частности, для определения равновесия между окислами азота и растворами азотной и фосфорной кислот с применением экспериментальных данных [7] номограммы следует перестроить, добавив шкалу концентрации фосфорной кислоты, так как при этом константа равновесия NO с NO_2 зависит также и от концентрации фосфорной кислоты.

Таблица 2

P	a	P_p	$P_{NO_2(c)}$	α	t	C_{HNO_2}	Примечание*
+	+	+}	y	+	+	H	
+	+	+	+}	y			
+	+	+}	y	+	H	+	
+	+	+	+}	y			
+	+	+}	y	H	+	+	
+	+	+	+	H	+	+	
+	+	y	H	+	+	+	
+	+	y	H	H	+	+	** $P_p = \frac{P_{NO_2(c)}}{\alpha}$

* Равновесные условия могут быть взяты по данным [1, 2, 3].

** Расчет проводится методом последовательных приближений.

ԱԶՈՏԱԿԱՆ ԹԹՎԻ ԼՈՒԾՈՒԹՅՆԵՐԻ ՎՐԱ ԱԶՈՏԻ ՕՔՍԻԴՆԵՐԻ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՈՎԱԾ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՀԱՇՎՄԱՆ ՊԱՐԶԵՑՎԱԾ ՄԵԹՈԴ

Վ. Ի. ԱՏՐՈՇՉՆԵԿՈ, Վ. Ս. ԲԱԳԴԱՍԱՐՅԱՆ և Ե. Ի. ՊԵՐՈՎ

Ա մ փ ո փ ու մ

Ազոտական թթվի լուծույթների վրա տարբեր գործոնների ազդեցությունից կախված ազոտի օքսիդների հավասարակշռված բաղադրությունը որոշելու համար կազմված են երկու նոմոգրամներ: Նոմոգրամների կառուցման համար անհրաժեշտ սկզբնական հարաբերություններն ստացված են հավասարումների սխտեմից, հավասարակշռության հաստատունի և NO_2 -ի պարջիալ ճնշումը բացառելու միջոցով:

Նիտրոզալին գազի օքսիդացման հավասարակշռված աստիճանի α որոշման համար հավասարեցված կետերով կառուցված նոմոգրամն ունի t ջերմաստիճանի և թթվի կոնցենտրացիայի C_{HNO_2} , α և $A = P_{\text{H}_2O} (3 - 2\alpha_n)$ սանդղակներ:

Բերված են նիտրոզալին գազի հավասարակշռության բաղադրությունը հաշվելու մեթոդիկան և հավասարումը՝ կախված α -ից ու ազոտի օքսիդների

ճնշումից, սկզբնական գազում P_n -ից և նրա օքսիդացման աստիճանից, հաշվի առնելով և չառնելով գազի ծավալի փոփոխությունը, որը պայմանավորված է ազոտի օքսիդների և ազոտական թթվի լուծույթների փոխազդեցությամբ:

Հավասարակշռության պայմանների համար հավասարեցված կետերով կառուցված է նաև նոմոգրամ, է և C_{HNO} , բինար դաշտով և 2 ու $NO_2 + 2N_2O_4$ սանդղակներով: Հավասարակշռության պայմաններն, ըստ տարբեր աղբյուրների տվյալների, նոմոգրամում ներկայացված են առանձին սանդղակներով: Խնդիրների հնարավոր տարբերակներն ամփոփված են աղյուսակում:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. L. Burdick, E. S. Freed, J. Am. Chem. Soc., 43, 518 (1921).
2. E. B. Перов, Н. С. Торочешников, Хим. пром., № 4, 4 (1945).
3. Л. Я. Терещенко, В. П. Панов, М. Е. Позин, ЖПХ, 41, 487 (1968)..
4. P. S. Chambers, T. K. Sherwood, J. Am. Chem. Soc., 59, 316 (1937).
5. Л. Я. Терещенко, М. Е. Позин, В. П. Панов, ЖПХ, 41, 702 (1968).
6. В. И. Атроценко, В. С. Багдасарян, Е. И. Перлов, Тр. НИИАвтоматика, вып. 32 3 (1967).
7. Л. Я. Терещенко, А. Н. Серов, В. В. Зубов, И. И. Орехов, ЖПХ, 42, 246 (1969)