

И.М. РЫЩЕНКО, канд. техн. наук, **Г.Г. АСЕЕВ**, докт. техн. наук,
А.С. САВЕНКОВ, докт. техн. наук, **Ю.И. ВЕЦНЕР**, студ., НТУ “ХПИ”

РАСЧЕТ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ АЗОТНАЯ КИСЛОТА – ОРТОФОСФОРНАЯ КИСЛОТА – НИТРАТ КАЛЬЦИЯ – ГИДРОКСИД АММОНИЯ

Виходячи з розробленої теорії міжйонних взаємодій в стаціонарних і нестаціонарних процесах в концентрованих розчинах електролітів, розглянуті теоретичні і кореляційні рівняння розрахунку щільності, теплопровідності, динамічного коефіцієнта в'язкості, теплоємності, тиску пари над розчином, активності води і поверхневого натягнення багатоконпонентної системи азотна кислота - ортофосфорная кислота - нітрат кальцію - гидроксид амонію.

Coming from the developed theory of interionic co-operations in stationary and unstationary processes in the concentrated solutions of electrolytes, theoretical and correlation equalizations of calculation of closeness, heat conductivity, dynamic coefficient of viscosity, heat capacity, pressure of pair are considered above solution, to activity of water and surface-tension of the multicomponent system an aquafortis is ortofosfornaya acid - nitrate of calcium - gidroksid ammonium.

Азотнокислотная переработка наиболее перспективна для обедненных фосфоритов, залежи которых достаточно в Украине. Содержание P_2O_5 в них составляет 5 – 10 % масс. Проведенными нами исследованиями получена азотнокислотная вытяжка, обработана аммиачной водой для получения удобрения. Основными компонентами азотнокислотной вытяжки являются $HNO_3 - H_3PO_4 - Ca(NO_3)_2 - NH_4OH$.

Выбор рациональных методов переработки азотнокислотной вытяжки требует знаний термодинамики, кинетики и различных физико-химических параметров.

На основе разработанной теории межчастичных взаимодействий в стационарных процессах концентрированных растворов электролитов и ряда выводов из нее предложены методы определения физико-химических параметров многокомпонентных систем. Исследовали следующие свойства выбранных растворов $HNO_3 - H_3PO_4 - Ca(NO_3)_2 - NH_4OH$: плотность, теплопроводность, динамический коэффициент вязкости, теплоемкость, давление паров над раствором, активность воды и поверхностное натяжение.

Концентрация компонентов в растворе менялась: HNO_3 от 4 до

8 масс. %, H_3PO_4 от 7 до 12 масс. %, $Ca(NO_3)_2$ от 20 до 35 масс. %, NH_4OH от 15 до 25 масс. % в интервале температур от 30 до 70 °C.

Плотность растворов рассчитывали по формуле:

$$r = r_0 + \sum_{i=1}^h c_i (A_{1i} + A_{2i} \cdot t + A_{3i} \cdot c_i) \quad (1)$$

где r – плотность раствора, (кг/м³); r_0 – плотность воды, (кг/м³); h – число компонентов раствора; c – концентрация электролита, (масс. %); t – температура, (°C); A_{ij} – коэффициенты полученные на основе обработки методом регрессионного анализа собственных экспериментальных данных и приведенных в научной литературе для полученного нами азотно-фосфорного удобрения.

Некоторые результаты расчета плотности раствора представлены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость плотности от концентрации H_3PO_4
 $(C_{HNO_3} = 8 \text{ масс\%}; C_{Ca(NO_3)_2} = 30 \text{ масс\%}; C_{NH_4OH} = 20 \text{ масс\%})$

		$r, \text{кг} / \text{м}^3$	
$t, ^\circ\text{C}$	$C_{H_3PO_4}, \%$	7	12
10		1203,5	1263,0
30		1198,9	1258,7
40		1195,3	1255,1
50		1190,9	1250,8
60		1185,9	1245,7
70		1180,2	1240,1
80		1174,1	1233,9
90		1167,3	1227,3

Теплопроводность многокомпонентных растворов электролитов рассчитывали по формуле:

$$l = l_0(1 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot c_i), \quad (2)$$

где l – теплопроводность раствора ($\text{Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$); l_0 – теплопроводность воды ($\text{Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$); c_i – концентрация i – го компонента в многокомпонентном растворе; k – число компонентов раствора; b_i – коэффициенты полученные методом регрессионного анализа собственных данных и приведенных в научной литературе.

Результаты расчета теплопроводности раствора представлены в таблице 2.

Таблица 2

Зависимость теплопроводности от концентрации H_3PO_4

($C_{\text{HNO}_3} = 8 \text{ масс}\%$; $C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 30 \text{ масс}\%$; $C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 20 \text{ масс}\%$)

		$l, \text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	
$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{H}_3\text{PO}_4}, \%$	7	12
20		0,582	0,572
25		0,592	0,582
30		0,603	0,592
35		0,613	0,603
40		0,624	0,613
45		0,634	0,624
50		0,645	0,634

Динамический коэффициент вязкости h ($\text{Па} \cdot \text{с}$) разработанного раствора рассчитывали по формуле:

$$V = \sum_{i=1}^k c_i (A_{0i} + A_{1i} + A_{2i} \cdot c_i + A_{3i} \cdot t^2), \quad (3)$$

где h_0 – динамический коэффициент вязкости воды, ($\text{Па} \cdot \text{с}$); k – число компонентов электролита в растворе; c_i – масс. доля i -го компонента в многокомпонентном растворе, (%); t – температура, ($^\circ\text{C}$); A_{ji} – коэффициенты полученные на основе обработки методами регрессионного анализа собст-

венных экспериментальных данных и приведенных в научной литературе для большого количества электролитов.

Их значения для компонентов раствора представлены в таблице 3.

Таблица 3

Зависимость динамического коэффициента вязкости от концентрации H_3PO_4 ,

($C_{HNO_3} = 8 \text{ масс\%}$; $C_{Ca(NO_3)_2} = 30 \text{ масс\%}$; $C_{NH_4OH} = 20 \text{ масс\%}$)

		$h \cdot 10^{-3}, \text{Па} \cdot \text{с}$	
$t, ^\circ\text{C}$	$C_{H_3PO_4}, \%$	7	12
30		2,508	2,916
40		2,047	2,368
50		1,715	1,974
60		1,468	1,680
70		1,280	1,455
80		1,135	1,279
90		1,020	1,141

Теплоемкость многокомпонентного раствора C_p ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) можно рассчитать по формуле:

$$C_p = C_{p0} + \sum_{i=1}^k (B_{1i} + B_{2i} \cdot c_i + B_{3i} \cdot t + B_{4i} \cdot t^2) c_i, \quad (4)$$

где C_{p0} – теплоемкость воды, ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$); c_i – концентрация i -го компонента в бинарном изопиестическом растворе, (масс. %); t – температура, ($^\circ\text{C}$); c_i – концентрация i -го компонента в многокомпонентном растворе, (масс. %); k – число компонентов раствора; B_{ni} – коэффициенты, полученные на основе обработки методами регрессионного анализа собственных экспериментальных данных и приведенных в научной литературе для большого количества электролитов.

Их значения для компонентов раствора представлены в таблице 4.

Давление паров воды (Па) над многокомпонентным раствором электролита рассчитывали по уравнению:

$$p = p_0 \exp(2.3026 \sum_{i=1}^k m_i P_i^*), \quad (5)$$

где p_0 – давление паров воды над чистой водой, (Па); m_i – массовая концентрация электролита в растворе, ($\text{моль} \cdot \text{кг}^{-1} \text{H}_2\text{O}$); k – число компонентов раствора; P_i^* – поправочная величина на понижение давления паров воды над многокомпонентным раствором электролита.

Таблица 4

Зависимость теплоемкости от концентрации H_3PO_4
 $(C_{\text{HNO}_3} = 8 \text{ масс}\%; C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 30 \text{ масс}\%; C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 20 \text{ масс}\%)$

		C_p ($\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	
$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{H}_3\text{PO}_4}, \%$	7	12
30		3059,2	3081,1
40		3190,6	3269,8
50		3322,5	3462,9
60		3438,1	3645,2
70		3538,3	3819,4

Давление паров воды над чистой водой на линии насыщения рассчитывалось со среднеквадратической погрешностью 39.54 Па и средней относительной погрешностью 0,006 %. Фрагмент результатов расчета давления паров воды над многокомпонентным раствором представлен в таблице 5.

Таблица 5

Зависимость давления паров воды над раствором от концентрации H_3PO_4 ,

$(C_{\text{HNO}_3} = 8 \text{ масс}\%; C_{\text{Ca}(\text{NO}_3)_2} = 30 \text{ масс}\%; C_{\text{NH}_4\text{OH}} = 20 \text{ масс}\%)$

		P, Па	
$t, ^\circ\text{C}$	$C_{\text{H}_3\text{PO}_4}, \%$	7	12
30		2354,1	1914,1
40		4454,5	3786,7
50		7953,5	6968,6
60		13405,3	11974,5
70		21421,9	19275,4

Активность воды можно рассчитать по теоретическим и полуэмпирическим уравнениям, приведенных в расчетах [1, 2], где продемонстрированы различные примеры расчета.

В виду ограниченности излагаемого объема работы в данном случае можно порекомендовать формулу:

$$a_w = \exp(2.036 \sum_{i=1}^k m_i P_i^*), \quad (6)$$

Некоторые результаты расчета активности воды над многокомпонентным раствором представлены в таблице 6.

Таблица 6

Зависимость активности воды от концентрации H_3PO_4 ,
($C_{HNO_3} = 8 \text{ масс\%}$; $C_{Ca(NO_3)_2} = 30 \text{ масс\%}$; $C_{NH_4OH} = 20 \text{ масс\%}$)

		a_w	
$t, ^\circ C$	$C_{H_3PO_4}, \%$	7	12
30		0,5549	0,4512
40		0,6047	0,5134
50		0,6448	0,5650
60		0,6730	0,6012
70		0,6875	0,6186

Поверхностное натяжение многокомпонентного раствора можно рассчитать по формуле:

$$s = s_0 + 0.049(1 - a_w), \quad (7)$$

где s – поверхностное натяжение многокомпонентного раствора электролита, ($H \cdot m^{-1}$); s_0 – поверхностное натяжение воды, ($H \cdot m^{-1}$); a_w – активность воды в многокомпонентном растворе.

Поверхностное натяжение во всей области существования воды с высокой точностью вычислили по формуле:

$$s_0 = B \left(\frac{T_0 - T}{T_0} \right)^m \left[1 + b \left(\frac{T_0 - T}{T_0} \right) \right], \quad (8)$$

где $B = 235.6 \cdot 10^{-3}$; $T_0 = 647.15$; $m = 1.256$; $b = -0.625$.

Результаты расчета (фрагмент) поверхностного натяжения многокомпонентного раствора представлены в таблице 7.

Таблица 7

Зависимость поверхностного натяжения растворов от концентрации H_3PO_4 ,

($C_{HNO_3} = 8 \text{ масс\%}$; $C_{Ca(NO_3)_2} = 30 \text{ масс\%}$; $C_{NH_4OH} = 20 \text{ масс\%}$)

		$s, H \cdot m^{-1}$	
$t, ^\circ C$	$C_{H_3PO_4}, \%$	7	12
30		0,1071	0,1122
40		0,1022	0,1066
50		0,0977	0,1016
60		0,0937	0,0973
70		0,0905	0,0938

При использовании разработанной теории межмолекулярных взаимодействий в стационарных и нестационарных процессах в концентрированных растворах электролитов выведены уравнения расчета физико-химических свойств многокомпонентных систем растворов электролитов: плотности, теплопроводности, давления паров воды над раствором, активности воды, теплоемкости, поверхностного натяжения, динамического коэффициента вязкости.

Предложенные корреляционные уравнения позволяют рассчитать в широком интервале температур и давлений физико-химические параметры растворов и обладают минимальной погрешностью расчета.

Проведенный комплекс физико-химических исследований позволит оптимально рассмотреть тепломассообменные процессы в технологии сложных удобрений на основе обедненных фосфоритов и создать базу данных для автоматизированного математического моделирования.

Список литературы: 1. Асеев Г.Г., Рыщенко И.М., Савенков А.С. Электролиты. Физико-химические параметры концентрированных многокомпонентных систем: монография. Харьков: НТУ «ХПИ», 2005. – 448 с. 2. Асеев Г.Г., Рыщенко И.М., Савенков А.С. Уравнения и определение физико-химических свойств растворов сульфата-нитрата аммония. // Журн. прикл. химии. 2007. – Т. 2. – Вып. 2. – С. 213 – 220.

Поступила в редколлегию 10.04.08