

Экспериментальное изучение реакции было проведено в два этапа: в движущемся потоке газа с постоянным источником реагентов (проточный реактор) и методом «остановленной струи». Экспериментальные изучения реакции в проточном реакторе Исследование проводилось на лабораторной установке, схема которой представлена на рис.1. Установка состоит из реактора 1 проточного типа, представляющего собой стеклянную трубку длиной 5 метров с пробоотборниками по всей длине, устройства для дозирования двуокиси азота в реактор 2, устройства для дозирования аммиака в реактор 3, расходомерного устройства 4, анализатора концентраций компонентов смеси 5, воздуходувки 6. Воздуходувкой 6 воздух предварительно смешанный с поступающими из блока дозирования 2 диоксидом азота, поступает в смеситель реактора 1 через расходомерное устройство 4. Сюда же через расходомерное устройство 4 подается из блока дозирования 3 аммиак. Отбор проб газа проводится по длине реактора 1. В работе в качестве анализатора концентраций реагентов был использован спектрофотометр СФ-26, работающий в диапазоне длин волн 200 - 1500 мкм. Концентрация продукта реакции - аэрозоля нитрата аммония определялась весовым методом по известной методике [1] с использованием фильтров АФА ВП-20. Для отделения аммиака и нитрата аммония от основного газового потока при анализе делалось следующее: 1. Газовая проба пропусклась через концентрированную фосфорную кислоту, где полностью поглощался аммиак и частично аэрозоль нитрата аммония. 2. Газовая проба очищалась от аэрозоля нитрата аммония фильтрами АФА ВП-20. Анализируемый газ поступал в кювету спектрофотометра, где измерялась его оптическая плотность, которая пересчитывалась в концентрацию диоксидов азота. Предполагаемые продукты реакции взаимодействия окислов азота: нитрит аммония, NH_4NO_2 , нитрат аммония Рис. 1 - Схема лабораторной установки для изучения реакции двуокиси азота и аммиака, азот и вода. Аэрозоль продукта реакции, осаждавшийся на стенках реактора, исследовался на дериватографе и был идентифицирован как нитрат аммония. Нитрит аммония обнаружен не был. Авторами [2] для исследуемой области температур (от 20 до 165°C) предложено уравнение: (1) Проверка уравнения проводилась по материальному балансу. По известной методике [1] определялась концентрация аэрозоля нитрата аммония (весовым методом). Убыль концентрации диоксида азота фиксировалась на спектрофотометре СФ-26. Данные таблицы 1. подтверждают предположение о составе продуктов реакции. Таблица 1 Убыль NO_2 , мг/л Эксперимент NH_4NO_3 , мг/л По уравн.(1) NH_4NO_3 , мг/л Отклонение, % 0,71875 0,644 0,625 2,95

Примечание: В таблице 1 приведены средние значения. Результаты эксперимента в проточном реакторе представлены на рис.2. Изучение кинетических закономерностей процесса взаимодействия аммиака и двуокиси азота на установке рис.1 не представляется возможным, так как реакция проходит примерно за 1 секунду. Рис. 2 -Зависимость концентрации диоксида

азота от времени в проточном реакторе. Кривые 1-6 различаются начальной концентрацией NO_2 . Метод «остановленной струи». Из экспериментальных исследований понятно, что скорость химической реакции высока. Поэтому были использованы методы изучения быстрых реакций. Анализ этих методов показал, что наиболее приемлемым является метод остановленной струи [3,4].

Установлено в ходе эксперимента, что двуокись азота и аммиак прозрачны для светового потока длиной волны 850 нм, а образующийся аэрозоль нитрата аммония на указанной длине волны не прозрачен. По изменению оптической плотности в единицу времени можно определить скорость химической реакции, которая проводилась в специально изготовленной спектрофотометрической кювете. Изменение оптической плотности определялось модифицированным спектрофотометром СФ-26 в комплекте с осциллографом С7-8. Установлено, что скорость смешения компонентов на два порядка выше, эффекты смешения обнаруживаются в микросекундном диапазоне. Кривая (рис.4) показывает скорость реакции аммиака и двуокиси азота. Рис. 3 - Изменение оптической плотности реагирующей смеси в кювете спектрофотометра 3. Построение кинетической модели гомогенного взаимодействия диоксида азота и аммиака. Как показывает эксперимент (рис.2), в результате реакции диоксида азота и аммиака (1) реагирующая смесь газов переходит в квазиравновесное состояние, т.е. исследуемая реакция обратима. В эксперименте концентрация аммиака, взятого во всех случаях в избытке, не могла влиять на скорость реакции (1). Концентрация азота была также избыточной, поскольку реакция проходила в воздухе. Независимость скорости процесса от концентрации паров воды установлена в [2]. Таким образом, в соответствии с [5] уравнение скорости реакции можно записать в виде обратной реакции, (2) где $[\text{NO}_2]$ и $[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ - концентрации соответствующего продукта, K_1 и K_2 - константы прямой и обратной реакции, n_1 и n_2 - порядки прямой и обратной реакции, t - время. С учетом стехиометрии реакции (1) можно получить (3) где β - стехиометрический коэффициент, $[\text{NO}_2]_0$ - начальная концентрация окислов азота. Перепишем (2) в виде, удобном для использования экспериментальных данных: (4) Для решения нелинейной задачи поиска величин K_1 , K_2 , n_1 и n_2 и используем неформальный подход, эффективность которого для ряда аналогичных задач показана в [5-10]. Разделение данных эксперимента (гомогенного взаимодействия диоксида азота и аммиака) на блоки: равновесный (рис.3 - начальная и равновесная концентрации) и кинетический (зависимость (рис.4) частично линеаризует задачу. При из (4) следует или после логарифмирования и введения новых обозначений: (5) где a и b (5) в рамках этой задачи являются инвариантами кинетики, то есть не зависят от разворачивания процесса во времени. Если уравнение (5) адекватно описывает экспериментальные данные равновесного блока, тем самым подтверждается существование этих инвариантов в исследуемой реакции. Из полученных обработкой экспериментальных данных 12 пар по методу наименьших квадратов

восстановлены значения $a = 2,2334$, $b = 3,07642$. Уравнение (5) с этими коэффициентами дает отличие расчетных данных от экспериментальных не более 0,007% об., при изменении $[\text{NO}_2]_0$ от 0,05 до 0,3% об. Следует отметить, что попытка определить из блока равновесных данных еще какие-либо характеристики модели (4) не приводят к успеху. Видимо, константы a и b исчерпывают список инвариантов кинетики реакции. С помощью найденных инвариантов сократим количество неизвестных параметров (4), представив это уравнение в виде (7) где неизвестными являются k_2 и n_2 . Для их определения были использованы данные кинетического блока рис.4. Заметим, что k_2 входит в (7) линейно, что позволяет отдельно рассчитать значения n_2 . Записав (7) для двух точек, скорость V_2 которых найдена графическим дифференцированием данных кинетического блока (рис.4) с пересчетом их в концентрации, исключим множитель (8) При решении нелинейного уравнения (6) искомый порядок сначала был графически локализован в области $[0.8, 1.2]$, а затем методом ложного положения [8] найдено его значение $n_2 = 0,95$. Отсюда с учетом величины a по (6) определен порядок $n_1 = 2,122$. Как видно, получены порядки прямой и обратной реакции не значительно отличаются от целых чисел, что можно отнести к погрешности эксперимента. В то же время модель реакции с целыми порядками допускает аналитическое решение, открывающее более широкие возможности анализа процесса. Проведем заново поиск параметров модели с $n_1 = 2$ и $n_2 = 1$ в уравнении (4) (9) Из уравнения (9) при получим связь между начальной и равновесной концентрациями окислов азота (10) Поскольку блок равновесных данных хорошо приближается уравнением (11) вытекавшим из уравнения (5) и (6), удобно искать коэффициент аппроксимируя функцию (11). Определим из условия наибольшей близости (10) к уравнению (11) при установленных значениях a и b в метрике гильбертова пространства квадратично интегрируемых функций, (12) что гарантирует существование и единственность решения этой задачи. Аппроксимация на отрезке $[0, 0.135]$, где располагались значения (% об.), дает . На рис.5 представлены результаты аппроксимации данных равновесного блока функциями (10) и (11). Отличие расчета по (10) от расчета по (11) не превышает 0,002% об. Для определения перепишем (7) в виде, учитывающем все значения определенных параметров (13) Вставляя в уравнение (12) найденные ранее из блока кинетических данных значения , определим (соответственно). Таким образом, найдены все параметры модели (9). Уравнение (9) имеет первый интеграл (14) где , Нетрудно видеть, что $S +$ совпадает с $[\text{NO}_2]_p$ рассчитанным из уравнения (10). Уравнение (13) можно разрешить относительно $[\text{NO}_2]$ для получения зависимости концентрации окислов азота от времени (15) Описанную выше математическую модель кинетики реакции диоксида азота и аммиака можно использовать в расчете реакторов для аммиачной очистки нитрозных газов. Полученный нитрат аммония химически чистый, может быть использован для получения промышленных

взрывчатых веществ, как удобрение и т.д.. Этот метод очистки газов, может быть осуществлен только в сочетании с каталитическим процессом, для достижения современных санитарных норм. Как было показано ранее, реакция взаимодействия оксидов азота и аммиака обратима, вследствие чего полная дефиксация оксидов азота невозможна. Однако не учитывать реакцию в газовой фазе при моделировании каталитического взаимодействия оксидов азота и аммиака было бы ошибочным, так как степень полноты гомогенной реакции доходит до 50-70%. Скорость гомогенного процесса достаточно велика и равновесие достигается за 0,5 секунды. Поэтому нет необходимости в исследовании кинетических закономерностей реакции. Для расчета аппаратов достаточно закономерностей равновесия реакции. Равновесная концентрация оксидов азота определяет свойства входного потока для каталитической стадии очистки. Для выявления температурной зависимости можно записать (15) в виде

(15) Экспериментальные данные для определения K_p , полученные на лабораторной установке (рис.1), но оборудованной системой подогрева газов представлены на рис.4. Рис. 4 - Зависимость от температуры: 1 – $t = 25^{\circ}\text{C}$, 2 – $t = 240^{\circ}\text{C}$, 3 – $t = 280^{\circ}\text{C}$, 4 – $t = 300^{\circ}\text{C}$ Температурная зависимость K_p в Аррениусовских координатах представлены на рис.5. Излом прямой очевидно связан с фазовым переходом нитрата аммония. Рис. 5 - Температурная зависимость K_p в Аррениусовских координатах