

Д. С. ЦИКЛИС, В. Я. МАСЛЕННИКОВА, А. А. ОРЛОВА

**ВЗАИМНАЯ ОГРАНИЧЕННАЯ РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ
В ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ**

(Представлено академиком И. В. Петряновым-Соколовым 10 XII 1969)

Явление взаимной ограниченной растворимости газов (равновесие газ — газ) изучают уже тридцать лет (1). Однако до сего времени исследовали главным образом двухкомпонентные системы. Из сорока систем, в которых к настоящему времени обнаружено равновесие газ —

Таблица 1

Давление, атм.	NH ₃	N ₂ *	Давление, атм.	NH ₃	N ₂ *	NH ₃	N ₂ *	NH ₃	N ₂ *													
	мол. %			мол. %																		
	при 90°			при 120°		при 132,4°		при 140°														
1000	6,1)**	14,5)	300	42,3	11,5	49,6	10,0	44,9	10,5													
	92,5)	24,5)		51,3)	43,0)					90,0	25,0											
	6,5)	27,8)		92,3)	60,0)					61,3)	33,0)											
	12,4)	42,2)		57,5)	66,5)					91,0)	36,5)											
	17,0)	58,8)		91,6)	64,0)					47,4)	22,0)											
	86,5)	66,0)		25,1	12,2					87,7)	25,0)											
	16,7	59,5		22,3	21,8					56,0)	28,5)											
	21,3	69,5		29,6	28,1							80,3)	28,0)									
	28,5	78,0		34,7	41,5																	
	17,5)	59,2)		44,9)	48,0)																	
88,7)	61,5)	86,5)	53,0)																			
42,5)	88,5)	16,6	6,4	28,6	21,1																	
81,5)	83,0)	18,4	21,3	37,2)	37,5)																	
1300	11,9)	56,5)	23,8	30,0	80,8)	35,6)																
	87,3)	63,0)	30,4	41,0	39,2)	39,9)																
	27,6)	81,8)	35,3)	44,5)	78,0)	46,8)																
	84,0)	85,7)	80,5)	49,0)	22,7	21,5																
2000	4,5	27,1	12,4	14,2			33,5)	30,1														
	8,0	42,7	19,2	29,7					30,2)	20,0)												
	11,8	58,8	30,8	43,1							78,4)	26,7)										
	14,6	67,5	30,8)	42,0)									49,9)	36,5)								
18,2	78,5	76,0)	49,0)	67,0)											36,5)							
3000	5,1	42,5	30,7)													46,8)	11,1	20,0				
	8,5	59,0	80,0)													53,0)			18,7)	39,5)		
	11,6	68,5	38,0)													52,5)					46,5)	28,8)
	83,4	79,0	72,9)													56,0)						
	10,8)	72,0)	5,4		13,2	63,2)										28,8)						
	86,3)	72,5)	10,5		26,2		71,5)	49,5)														
3000			86,0		28,0				7,6	19,8												
			17,4		42,0						49,2	20,6)										
			36,7)		69,0)								31,2)	62,8)								
			60,9)	70,5)	66,0)										65,7)							
			3,3	12,8													28,4)	50,2)				
			10,6	42,0															61,9)	53,0)		
			20,7)	58,2)																		
			73,9)	62,0)																		
			23,5	68,5																		
			27,0)	68,5)																		
69,9)	71,2)																					

* Пересчитано на двойную смесь гелий — азот.
** Скобкой обозначены сосуществующие фазы.

газ, только две трехкомпонентные (2). Между тем изучение тройных систем может оказаться весьма полезным для развития наших представлений об этом относительно новом явлении. В настоящей работе мы исследовали равновесие газ—газ в системе гелий—азот—аммиак.

Методика. Исследование было выполнено на известной установке с ртутным пьезометром (1, 3, 4), в которой были усовершенствованы некоторые узлы, а именно: применены новые конструкции затвора высокого давления (5) и электромагнитной мешалки. Иначе составляли исследуемую смесь. Компоненты загрузили в установку по очереди.

В общем случае, если необходимо установить направление линий вод, определяют состав

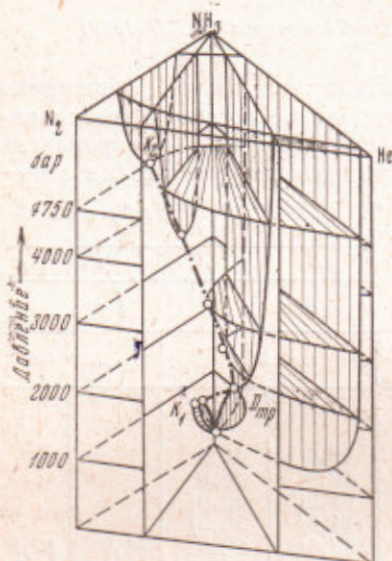


Рис. 1. Пространственная диаграмма смеси аммиак—гелий—азот при 120°

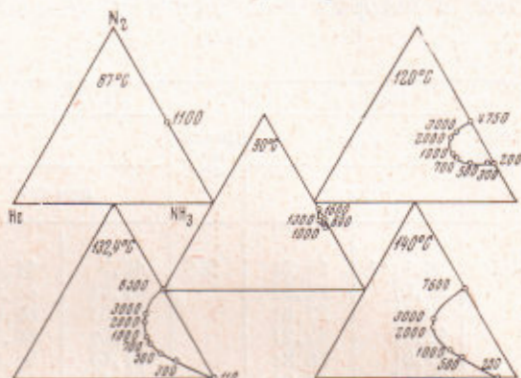


Рис. 2. Проекция критических кривых на плоскость

верхней фазы, затем выпускают ее всю из аппарата и определяют состав нижней фазы. Можно избрать и другой путь. Определяют ход ветвей легкой и тяжелой фаз пограничной кривой (при различных давлениях и температурах), не устанавливая какие фазы являются сосуществующими. Мы пользовались обоими способами.

Температуру измеряли ртутным, а поддерживали контактным термометрами с точностью 0,5°. Давление до 1000 ат измеряли манометром Бурдона класса точности 0,2, а выше 1000 атм манганиновым манометром (откалиброван по точке замерзания ртути при 0°) с точностью ±20 атм*. Для исследования были применены азот чистотой 99,5%, гелий 99,9%, аммиак 99,9%.

Количество аммиака в смеси определяли, поглощая его раствором серной кислоты, а состав смеси гелий—азот устанавливали по ее молекулярному весу. Погрешность определения состава фаз ~0,5%.

Мы исследовали фазовые равновесия в системе гелий—азот—аммиак при 90, 120, 132,4 и 140° и при давлениях от 300 до 3000 атм.

Известно, что тип фазовой диаграммы тройной системы зависит от строения диаграмм трех двойных систем, составляющих тройную. В системе азот—аммиак (2) наблюдается равновесие газ—газ второго типа, в системе гелий—аммиак (3)—первого, гелий и азот в исследованном интервале температур и давлений смешиваются неограниченно.

Полученные экспериментальные данные суммированы в табл. 1. Обычно данные для тройной системы представляют на изобарическом—изотермическом треугольнике составов. Так как результаты анализов

* Здесь и далее атм—физические атмосферы, равные 1,01325 бара.

показали, что с приближением к критической точке соотношение между гелием и азотом в фазах, в пределах точности определения, можно считать постоянным и равным соотношению в исходной смеси, то мы строили еще диаграммы для так называемых псевдобинарных систем с постоянным соотношением гелий — азот. Имея набор изобарических треугольников и псевдобинарных сечений для одной температуры, мы смогли построить фазовые поверхности в пространстве и ных изотермических призмах. Такая призма для 120° представлена на рис. 1. На стороне призмы $\text{NH}_3 - \text{N}_2$ при 120° существует узкая область равновесия жидкость — газ, простирающаяся до ~ 200 атм. Равновесие газ — газ начинается при этой температуре при давлении 4750 атм. На стороне гелий — аммиак существует область равновесия жидкость — газ. В плоскости вертикального сечения (75% N_2 , 25% He) кривые равновесия газ — газ и жидкость — газ еще значительно удалены друг от друга, в сечении же (58% N_2 , 42% He) области равновесия газ — газ и жидкость — газ касаются своими критическими точками. На рис. 1 показано также расположение кривых на изобарических треугольниках для давлений 2000 и 3000 атм. Кривые состава легкой и тяжелой фаз смыкаются в критической точке и образуют замкнутую область, начинающуюся на $\text{He} - \text{NH}_3$ стороне треугольника. При давлениях 4750 и 200 атм. фазовые кривые тройной системы касаются $\text{N}_2 - \text{NH}_3$ стороны в критических точках K_1 и K_2 . При давлениях больших, чем 4750 и меньших 200 атм, фазовая диаграмма имеет вид полосы. Кривая $K_1 K_2 D_{\text{тр}}$ является геометрическим местом критических точек изобарических кривых и на ней имеется экстремум в точке соприкосновения областей равновесия газ — газ и жидкость — газ. Пло-

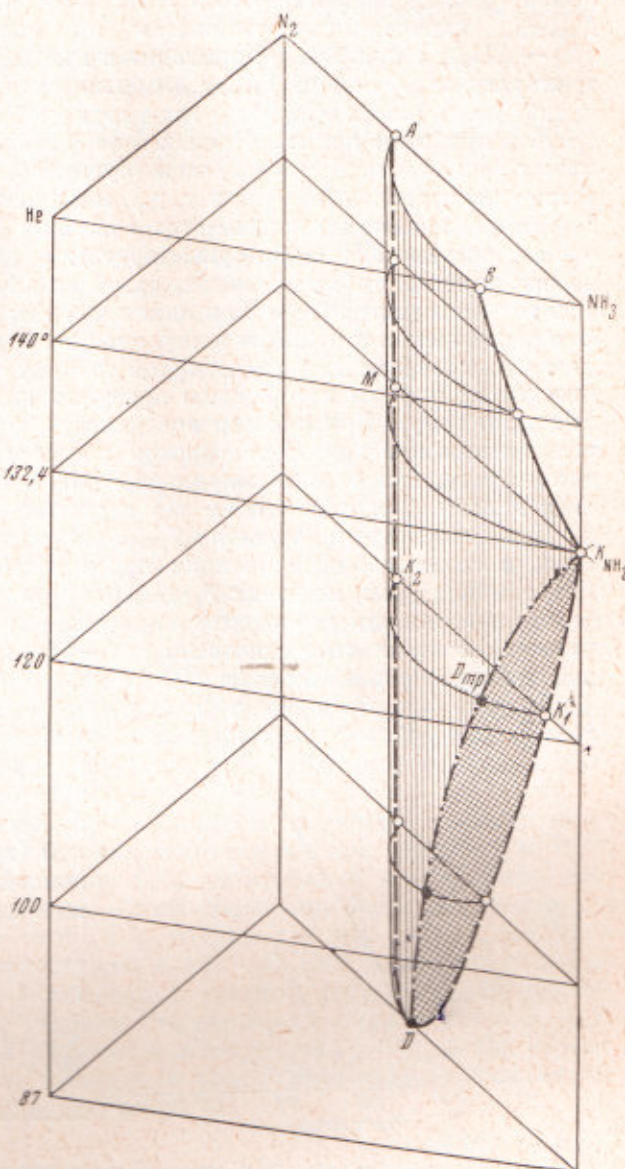


Рис. 3. Диаграмма критической поверхности системы азот — аммиак — гелий

состав легкой и тяжелой фаз смыкаются в критической точке и образуют замкнутую область, начинающуюся на $\text{He} - \text{NH}_3$ стороне треугольника. При давлениях 4750 и 200 атм. фазовые кривые тройной системы касаются $\text{N}_2 - \text{NH}_3$ стороны в критических точках K_1 и K_2 . При давлениях больших, чем 4750 и меньших 200 атм, фазовая диаграмма имеет вид полосы. Кривая $K_1 K_2 D_{\text{тр}}$ является геометрическим местом критических точек изобарических кривых и на ней имеется экстремум в точке соприкосновения областей равновесия газ — газ и жидкость — газ. Пло-

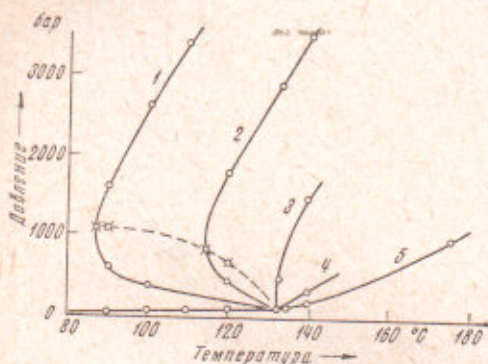
скость псевдобинарного сечения является касательной к критической изо-терме, и точка касания — это двойная гомогенная точка тройной системы $D_{тр}$.

Рассмотрение проекций критической кривой на плоскость треуголь-ников (рис. 2) показывает, что эта кривая при температурах, меньших $T_{кр, NH_3}$, начинается и кончается на одной стороне треугольника ($N_2 - NH_3$), а при $T_{кр, NH_3}$ приходит в критическую точку аммиака. При температурах, больших $T_{кр, NH_3}$, критическая кривая соединяет крити-ческие точки равновесия газ — газ в двух двойных системах.

Как при этом меняется положение двойной гомогенной точки? Она может существовать, только если существуют две области равновесия (газ — газ и жидкость — газ и т. д.), и является точкой их слияния. При $T_{кр, NH_3}$ равновесие жидкость — газ в системе $N_2 - NH_3$ стягивается в точ-ку, а в системе $NH_3 - He$ существует уже равновесие газ — газ. Иначе говоря, кривая двойных гомогенных точек начинается в двойной гомоген-ной точке системы $NH_3 - N_2$ и идет вплоть до критической точки аммиака. Эти рассуждения позволяют построить рис. 3, на котором изображена крити-ческая поверхность исследованной тройной системы. На горизонтальных плоскостях призмы изображены проекции критических изотерм для раз-ных температур. Критическая поверхность ограничена кривой $K_{NH_3} K_1 D$, т. е. критической кривой равновесия жидкость — газ и AD — критической кривой равновесия газ — газ системы $NH_3 - N_2$. В K_{NH_3} идет и критиче-ская кривая равновесия газ — газ в системе $NH_3 - He$.

При температурах, больших $T_{кр, NH_3}$, в системе существует область рав-новесия газ — газ, ограниченная критической поверхностью $ABK_{NH_3} M$. При температурах, меньших $T_{кр, NH_3}$, от кривой $DK_1 K_{NH_3}$ отходит крити-ческая поверхность равновесия жидкость — газ, а от кривой AMD — крити-ческая поверхность равновесия газ — газ, которые сливаются по кри-вой двойных гомогенных точек $DD_{тр}$, K_{NH_3} .

На рис. 4 изображены проекции критических кривых на плоскость $P - T$ для систем с различными соотношениями $He - N_2$ в смеси.



Из рисунка видно, что происходит постепенный переход от формы кривых с двойной гомогенной точ-кой (кривые 1 и 2) к критической кривой равновесия газ — газ первого типа (кривые 3—5). Двой-

Рис. 4. Эволюция критической кривой в системе азот — аммиак — гелий. 1 — $NH_3 - N_2$; 2 — 70% $N_2 - 30\%$ He; 3 — 42,5% $N_2 - 57,5\%$ He; 4 — 25% $N_2 - 75\%$ He; 5 — $NH_3 - He$

ная гомогенная точка, как минимум на кривой $P - T$ (где $\partial T / \partial P = 0$) исчезает в тот момент, когда кривая выпрямляется. Аналогичная эволю-ция отмечается и в двойных системах (⁶, ⁷, ⁸).

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт азотной промышленности
и продуктов органического синтеза
Москва

Поступило
2 XII 1969

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Д. С. Циклис, Расслоение газовых смесей, М., 1969. ² И. Р. Кричев-ский, Д. С. Циклис, ЖФХ, 17, 126 (1943). ³ Д. С. Циклис, ДАН, 86, 1159 (1952). ⁴ Д. С. Циклис, Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях, 1965. ⁵ С. М. Стишов, В. А. Зильберштейн, При-боры и техн. эксп., № 4, 216 (1966). ⁶ W. B. Streett, Chem. Eng. Progr. Symp. Series, 63, (81), 37 (1967). ⁷ G. Schneider, Ber. Bunsenges, 73, № 2, 229 (1969). ⁸ W. B. Streett, Trans. Farad. Soc., 65, № 555, 3, 696 (1969).