

УДК 661.56

*В.И. Созонтов<sup>а</sup>, В.М. Москалик<sup>а</sup>, В.Г. Табунщиков<sup>а</sup>, Л.А. Катковникова<sup>б</sup>,  
И.Л. Коваленко<sup>с</sup>*

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЖИДКОГО ОКСИДА АЗОТА(IV) С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ И РЕКТИФИКАЦИЯ ОБРАЗУЮЩИХСЯ СМЕСЕЙ

<sup>а</sup> Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля, г. Северодонецк

<sup>б</sup> Украинский государственный университет железнодорожного транспорта, г. Харьков

<sup>с</sup> ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр

В работе теоретически обоснованы и экспериментально изучены закономерности получения смесей  $N_2O_3-N_2O_4$  методом гидролиза оксида азота(IV) с последующей ректификацией многокомпонентной системы оксиды азота–азотная кислота–вода. Рассчитана зависимость числа теоретических тарелок от флегмового числа и показано, что оптимальное флегмовое число составляет 1,5–5,0, что соответствует числу теоретических тарелок 7–12. Установлено влияние линейной скорости паров и плотности орошения на эффективность работы ректификационной колонны. Экспериментально определены рациональные значения флегмовых чисел и чисел теоретических тарелок, которые удовлетворительно согласуются с расчетными данными. Изучена зависимость состава дистиллята и кубового раствора от начальной концентрации азотной кислоты и исходного массового соотношения  $N_2O_4:H_2O$ . Показано, что при определенных соотношениях  $N_2O_4:H_2O$  возможно получение готового продукта с максимальной концентрацией оксида азота(II) и минимальным содержанием азотной кислоты и воды, а также выхода кубового раствора, содержащего азотную кислоту с концентрацией около 80 мас.%. Установлена температурная зависимость содержания оксида азота(II) в дистилляте и оксида азота(IV) в кубовом растворе.

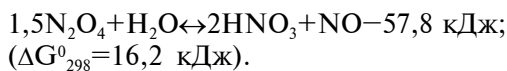
**Ключевые слова:** оксид азота, азотная кислота, водный раствор, ректификация, гидролиз.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-122-1-107-115

### *Введение*

Перспективным методом получения растворов  $N_2O_3-N_2O_4$  является гидролиз  $N_2O_4$  с последующей ректификацией образующейся многокомпонентной расслаивающейся смеси оксиды азота–азотная кислота–вода. Для создания и проведения технологического процесса частично могут быть использованы данные по равновесию между оксидами азота и водными растворами азотной кислоты [1–8].

Оксид азота(II), необходимый для получения растворов  $N_2O_3-N_2O_4$ , образуется при гидролизе  $N_2O_4$  по уравнению [9]:



(1)

Реакция (1) равновесная, а реагирующие вещества и продукты реакции разделяются, по меньшей мере, на две фазы – жидкую, состоящую, преимущественно, из азотной кислоты и воды, и газообразную – смесь  $NO-NO_2-N_2O_3-N_2O_4$ . При этом смещение равновесия реакции (1) существенно зависит от степени окисленности газовой фазы (доли соединений азота(IV)). Так, газовая фаза с низкой степенью окисленности, быстро снижает концентрацию азотной кислоты с 50% до 30 мас.%, а представленная практически только оксидом азота(IV) – обеспечивает повышение концентрации  $HNO_3$  до 60–80 мас.%.

При взаимодействии жидкого оксида азота(IV) с водными растворами азотной кислоты в результате гидролиза  $N_2O_4$  реакция (1)

протекает с поглощением тепла и её равновесие смещено влево ( $\Delta G_{298}^0 = 16,2$  кДж/моль). Таким образом, повышение температуры должно способствовать сдвигу реакции (1) в сторону образования азотной кислоты. Повышение общего давления, которое в данном случае может быть достигнуто, главным образом, только за счет увеличения упругости NO, должно тормозить реакцию (1).

Однако, при повышении температуры оксид азота(IV) переходит в газообразное состояние, и характер влияния давления и температуры изменится на противоположный, так как в этом случае из 1,5 молей  $N_2O_4$  (или 3 моля  $NO_2$ ) образуется только 1 моль газообразного NO. Все это в совокупности затрудняет выбор оптимальных условий получения конечного продукта.

#### **Методика эксперимента**

Равновесие в системе оксиды азота– $HNO_3$ – $H_2O$  исследовали статическим методом на экспериментальной установке. Суть метода состоит в определении состава паровой и жидкой фаз в условиях равновесия при заданных температурах и соответствующих им давлениях. Все элементы установки, контактирующие с системой, изготовлены из фторопласта или защищенной фторопластом нержавеющей стали.

Установку продували азотом, эвакуировали форвакуумным насосом и охлаждали до 262–263 К, после чего в термостатируемую емкость загружали расчетные количества жидкого оксида азота(IV) и водного раствора  $HNO_3$ , (общий объем смеси 1,2–1,5 л) и перемешивали магнитной мешалкой. Смесь выдерживали 1,0–1,5 ч для установления равновесия в заданных условиях. Равновесие считалось достигнутым, если состав раствора двух последовательных проб не менялся. По достижению равновесия анализировали состав паровой и жидкой фаз. Общую кислотность жидкой фазы определяли щелочным титрованием, а содержание оксидов азота перманганометрически. Конденсат паровой фазы анализировали на содержание NO и  $N_2O_3$  в пересчете на NO, а  $HNO_3$  и  $H_2O$  в пересчете  $HNO_3$ . Методика анализа основана на изменении диэлектрической проницаемости оксида азота(IV), в зависимости от содержания в нем NO ( $N_2O_3$ ) и  $HNO_3$  ( $H_2O$ ).

#### **Результаты и их обсуждение**

Из всех компонентов, образующихся при взаимодействии жидкого оксида азота(IV) с водными растворами азотной кислоты, наибольшую упругость паров имеет NO. Однако, при температурах 293–298 К  $NO_2$  также обладает высокой

упругостью, которая особенно резко возрастает при температурах выше 303 К. В связи с этим выходящий из зоны реакции NO содержит значительное количество оксида азота(IV). Кроме того, в оксидах азота может содержаться определенное количество азотной кислоты и воды. Поэтому, для получения растворов с оптимальной концентрацией NO а также для удаления  $HNO_3$  и  $H_2O$  до допустимых норм, необходима дополнительная очистка отходящих газов. Такая очистка может быть реализована путем конденсации части газов, отходящих после гидролиза диоксида азота и возврата этого конденсата в виде флегмы на промывку отходящих газов.

При очистке газов от азотной кислоты и воды большое значение имеет величина флегмового числа при определенном числе тарелок. При увеличении количества флегмы в парах снижается содержание высококипящих компонентов – азотной кислоты и воды и, одновременно, растет содержание наиболее легколетучего компонента NO.

На основании равновесных данных установлено, что для различных начальных концентраций  $HNO_3$  при определенных исходных соотношениях  $N_2O_4:H_2O$  в жидкой фазе устанавливается равновесная концентрация азотной кислоты, близкая к азеотропному составу, над которой упругость паров  $HNO_3$  и  $H_2O$  минимальна. Поэтому с точки зрения минимизации числа теоретических тарелок в колонне важным является выбор оптимального соотношения  $N_2O_4:H_2O$  и начальной концентрации нитратной кислоты. Данные по равновесию показали, что в рассматриваемом плане наиболее благоприятными являются массовые соотношения  $N_2O_4:H_2O$ , равные 3:1–8:1, и начальная массовая концентрация азотной кислоты 50–55%.

При конденсации паров, содержащих оксиды азота(II) и (IV), в первую очередь, конденсируется оксид азота(IV), и пар по мере конденсации обогащается монооксидом азота. При определенных условиях проведения процесса ректификации, особенно при получении высококонцентрированных растворов  $N_2O_3-N_2O_4$ , может возникнуть такая ситуация на стадии окончательной конденсации оксидов азота, когда непрореагировавший со сконденсированным оксидом азота(IV) NO будет накапливаться в паровой фазе и потребуются необходимость его вывода из системы. Во избежание нежелательных потерь NO является целесообразным осуществить абсорбцию парообразного оксида азо-

та(I) сконденсированными оксидами азота.

Состав продукта во многом будет определяться температурным режимом в головной части колонны. Из полученных данных о зависимости составов паровой и жидкой фаз от температуры видно, что с понижением температуры флегмы следует ожидать повышения содержания монооксида азота в дистилляте. Изменение температуры в нижней части ректификационной колонны должно привести к изменению содержания оксида азота(IV) в азотной кислоте и концентрации  $\text{HNO}_3$  в пересчете на отбеленную.

Таким образом, весь процесс получения растворов  $\text{N}_2\text{O}_3\text{--N}_2\text{O}_4$  с точки зрения происходящих химических и физических процессов может быть разбит на три стадии:

- взаимодействие оксида азота(IV) с водой с образованием азотной кислоты и  $\text{NO}$ ;
- очистка отходящих газов от азотной кислоты, воды и избытка оксида азота(IV) (ректификация);
- конденсация и абсорбция паров с получением готового продукта.

Вследствие жестких требований, предъявляемых к растворам  $\text{N}_2\text{O}_3\text{--N}_2\text{O}_4$  в части содержания азотной кислоты и воды, поиск и выбор оптимальных параметров процесса ректификации основывается именно на снижении содержания этих нежелательных примесей и достижении при этом заданного содержания  $\text{NO}$  в готовом продукте.

Отсутствие данных по летучести некоторых компонентов, входящих в систему оксиды азота–азотная кислота–вода, не позволяет провести точные расчеты процесса ректификации известными методами, но при этом не исключена возможность ориентировочного определения числа теоретических ступеней разделения многокомпонентной системы и флегмового числа.

Для приближенного метода расчета необходимо выбрать бинарную смесь, обладающую наименьшей относительной летучестью компонентов. На основании данных по фазовому равновесию жидкость–пар системы  $\text{N}_2\text{O}_3\text{--N}_2\text{O}_4$  и системы  $\text{N}_2\text{O}_4\text{--HNO}_3$  можно заключить, что в системе оксиды азота–азотная кислота–вода наименьшую относительную летучесть имеет псевдобинарная смесь оксида азота(IV) и водной азотной кислоты. Следовательно, диаграмма фазового равновесия жидкость–пар данной системы  $\text{N}_2\text{O}_4\text{--HNO}_3$  может быть положена в основу расчета числа теоретических тарелок.

Данные по фазовому равновесию жид-

кость–пар в расслаивающейся системе  $\text{N}_2\text{O}_3\text{--N}_2\text{O}_4\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$  показали, что для получения растворов  $\text{N}_2\text{O}_3\text{--N}_2\text{O}_4$  целесообразно подвергать ректификации растворы с исходным массовым соотношением  $\text{N}_2\text{O}_4\text{:H}_2\text{O}$ , равным 3:1–8:1. Следовательно, мольное содержание оксидов азота в пересчете на  $\text{N}_2\text{O}_4$  составляет 36–56% в растворах, поступающих на тарелку питания. Из куба ректификационной колонны выводят водный раствор азотной кислоты и оксидов азота с мольным содержанием  $\text{N}_2\text{O}_4$ , равным 1–15%. Готовый продукт согласно требованиям технических условий должен содержать 99,8–99,9%  $\text{N}_2\text{O}_4$ . Число теоретических тарелок и флегмового числа определяли графическим методом.

Рассчитанные зависимости чисел теоретически тарелок ( $N$ ) от флегмового числа ( $R$ ) показали, что оптимальное значение флегмового числа находится в интервале 1,5–5,0, которому соответствует число теоретических тарелок, равное 7–12. Оптимальное флегмовое число равно 2, которому соответствует 11 теоретических тарелок.

Ориентировочный расчет флегмового числа и числа теоретических тарелок является правомерным, но недостаточным в силу того, что он не дает исчерпывающих сведений об условиях проведения процесса ректификации.

С целью уточнения параметров процесса ректификации многокомпонентной системы оксиды азота–азотная кислота–вода были проведены соответствующие экспериментальные исследования.

Известно, что разделяющая способность колонны, прежде всего, зависит от нагрузки по газу или линейной скорости паров. Из экспериментальных данных, представленных на рис. 1, видно, что при постоянной плотности орошения, равной  $994 \text{ кг}/(\text{ч}\cdot\text{м}^2)$ , и линейной скорости паров  $0,1 \text{ м}/\text{с}$  массовое содержание  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  составляет  $0,11\%$ , а при линейной скорости паров  $0,224 \text{ м}/\text{с}$  соответственно  $0,63\%$ , т.е. в изученном интервале с ростом нагрузки по газу эффективность ректификационной колонны снижается. Такой характер зависимости эффективности работы колонны от нагрузки по газу присущ для ламинарного режима движения паров. Изменение линейной скорости паров, как чисто гидродинамического фактора при соблюдении баланса материальных потоков пара и жидкости, оказывает двойное действие на процесс ректификации. С одной стороны, с изменением скорости изменяется гидродинамическая обстановка на насадке колонны. Так, на-

пример, с ростом линейной скорости паров повышается поверхность массообмена. С другой стороны, с изменением скорости паров изменяется время контакта фаз. Поскольку движение паров по колонне в ламинарном режиме (критерий Рейнольдса равен приблизительно 900), то увеличение поверхности массообмена с ростом линейной скорости паров незначительно по сравнению с понижением времени контакта жидкой и паровой фаз. Можно полагать, что на изменение эффективности работы колонны существенное влияние в этом случае оказывает время контакта фаз.

Так же как и изменение нагрузки по газу, изменение нагрузки по жидкости (плотности орошения) оказывает двойное действие на эффективность работы колонны в процессе ректификации. Опытные данные (рис. 2) показывают, что с повышением плотности орошения эффективность работы колонны возрастает. Так, например, при четырех теоретических тарелках с увеличением плотности орошения от 422 кг/(ч·м<sup>2</sup>) до 1173 кг/(ч·м<sup>2</sup>) массовое содержание азотной кислоты и воды в дистилляте снижается от 1,16% до 0,11%. При увеличении плотности орошения преобладает процесс повышения поверхности контакта фаз по сравнению с уменьшением времени их контакта. Поэтому в данном случае в процессе ректификации эффективность работы колонны определяется поверхностью массообме-

на на насадке.

Учитывая различное влияние нагрузки по газу и по жидкости на эффективность работы колонны, целесообразным является определение их оптимальных значений. Экспериментальные данные показывают, что чем ниже скорость паров, тем меньше содержание азотной кислоты и воды в дистилляте. Однако скорость не может понижаться беспрестанно, так как колонна может воспроизводимо работать лишь при некоторой минимальной нагрузке по газу, обеспечивающей определенное обогащение смеси. Таким образом, дальнейшее увеличение времени контакта фаз за счет снижения скорости паров невозможно. Повышение времени контакта фаз может быть достигнуто посредством увеличения числа единиц переноса, которое находится в обратно пропорциональной зависимости от флегмового числа, а, следовательно, и от плотности орошения, если скорость паров остается постоянной.

Для снижения массового содержания азотной кислоты и воды до 0,11% в колонне с четырьмя теоретическими тарелками необходимо флегмовое число, равное 12, а с двенадцатью теоретическими тарелками достаточно иметь флегмовое число, равное 2. Характер зависимости числа теоретических тарелок от флегмового числа показывает, что заданная степень очистки оксидов азота от азотной кислоты и воды

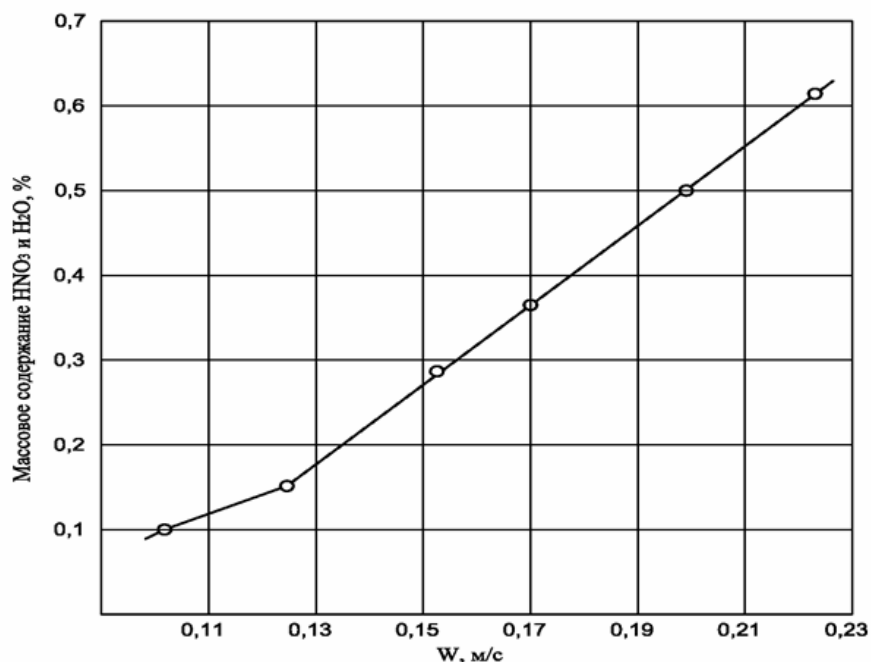


Рис. 1. Зависимость массового содержания  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в дистилляте от линейной скорости паров при начальной массовой концентрации азотной кислоты 50%, исходном массовом соотношении  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}=4:1$ , плотности орошения 994 кг/(ч·м<sup>2</sup>) и числе теоретических тарелок  $N=8$

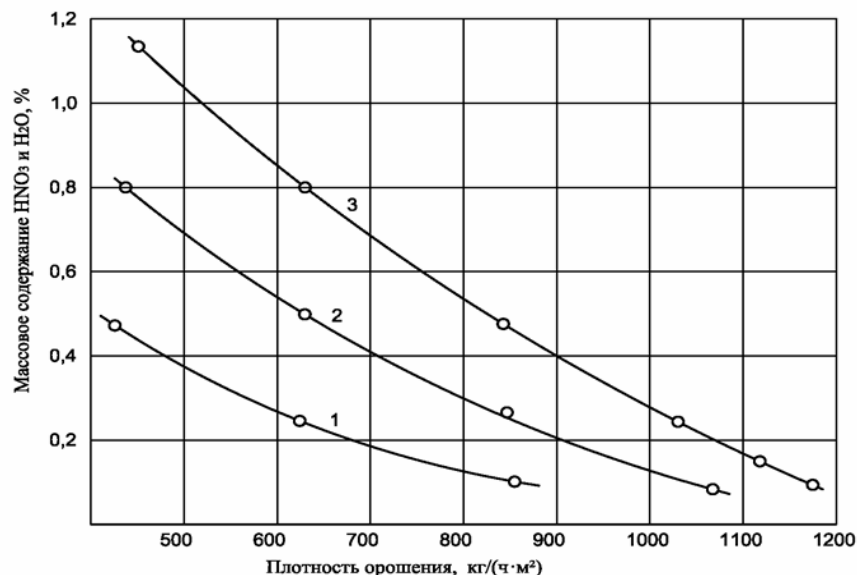


Рис. 2. Зависимость массового содержания  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в дистилляте от плотности орошения при начальной массовой концентрации азотной кислоты 40%, исходном массовом соотношении  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}=2:1$ , линейной скорости паров  $W=0,125$  м/с и различном числе тарелок: 1 –  $N=12$ ; 2 – 8; 3 – 4

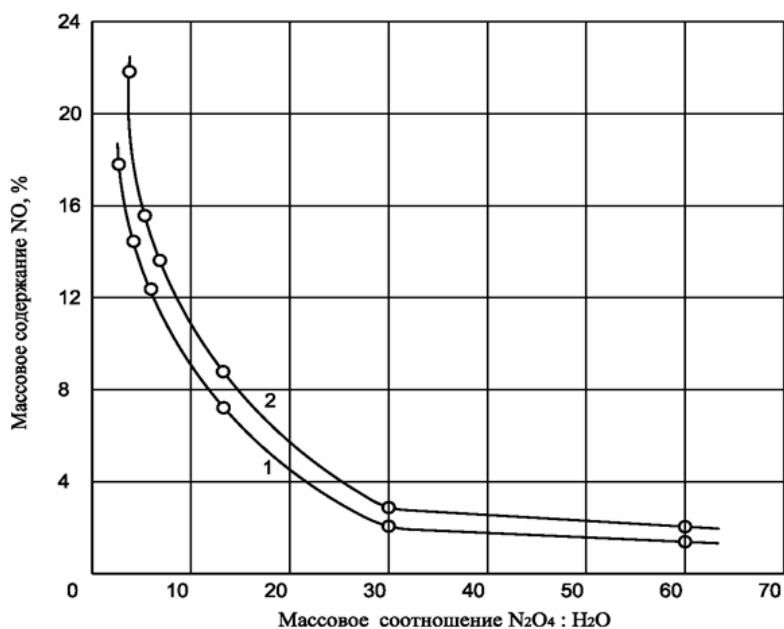


Рис. 3. Зависимость массового содержания NO в дистилляте от исходного массового соотношения  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при различных начальных массовых концентрациях азотной кислоты: 1 – 50%; 2 – 40%

может быть достигнута путем варьирования числа теоретических тарелок от 4 до 12 и, соответственно, флегмового числа от 12 до 2. Оптимальные значения этих параметров в процессе ректификации являются следующие: число теоретических тарелок составляет 5–9 и, соответственно, флегмовое число 7–3.

Сравнивая значения флегмовых чисел и чисел теоретических тарелок, найденных опыт-

ным путем и рассчитанных графическим методом, на основании данных по фазовому равновесию жидкость–пар в многокомпонентной расслаивающейся системе оксиды азота–азотная кислота–вода, можно отметить, что они удовлетворительно согласуются.

Результаты экспериментальных данных, отражающих зависимость содержания монооксида азота, азотной кислоты и воды от исходно-

го соотношения  $N_2O_4:H_2O$  (рис. 3), показывают, что с повышением исходного соотношения оксида азота (IV) к воде наблюдается тенденция к снижению как содержания  $NO$ , так и содержания  $HNO_3$  и  $H_2O$  в дистилляте. Такой характер зависимости является вполне закономерным и согласуется с данными по фазовому равновесию жидкость–пар многокомпонентной расслаивающейся системы оксиды азота–азотная кислота–вода.

При увеличении соотношения  $N_2O_4:H_2O$  происходит снижение степени превращения оксида азота(IV) в азотную кислоту, а, следовательно, и регенерации монооксида азота в паровую фазу. При этом же равновесная концентрация азотной кислоты в зоне питания приближается к азеотропному составу, в результате чего снижается содержание  $HNO_3$  и  $H_2O$  в дистилляте.

Кроме того, как видно из данных рис. 4, изменение исходного соотношения  $N_2O_4:H_2O$  оказывает влияние на изменение концентрации азотной кислоты в кубовом растворе. При увеличении исходного массового соотношения  $N_2O_4:H_2O$  от 2 до 60 можно получить в кубовом растворе ректификационной колонны азотную кислоту с массовой концентрацией 65–83% в пересчете на отбеленную. Для получения одной и той же концентрации азотной кислоты в кубовом растворе ректификационной колонны при использовании азотной кислоты с начальной

массовой концентрацией 40% необходимо большее исходное соотношение  $N_2O_4:H_2O$ , чем при использовании  $HNO_3$  с начальной массовой концентрацией, равной 50%. Так, например, для получения в кубовом растворе ректификационной колонны азотной кислоты массовой концентрацией 82% при использовании  $HNO_3$  с начальной массовой концентрацией 50%, необходимо поддерживать исходное массовое соотношение  $N_2O_4:H_2O$ , равное 10, а при использовании  $HNO_3$  с начальной массовой концентрацией 40% требуется исходное массовое соотношение  $N_2O_4:H_2O$ , равное 20. При высоких исходных соотношениях ( $N_2O_4:H_2O \geq 10$ ) начальная концентрация азотной кислоты играет значительно большую роль для получения  $HNO_3$  сверхазеотропной концентрации, чем при низких исходных соотношениях  $N_2O_4:H_2O$ . Как видно из рис. 4, для получения азотной кислоты с массовой концентрацией 80% при использовании  $HNO_3$  с начальной массовой концентрацией 50% исходное массовое соотношение  $N_2O_4:H_2O$  составляет приблизительно 6:1, а при использовании  $HNO_3$  с начальной массовой концентрацией 40% исходное массовое соотношение  $N_2O_4:H_2O$  равно около 7:1.

На основании данных по фазовому равновесию жидкость–пар многокомпонентной расслаивающейся системы оксиды азота–азотная кислота–вода показано, что с понижением начальной концентрации азотной кислоты степень

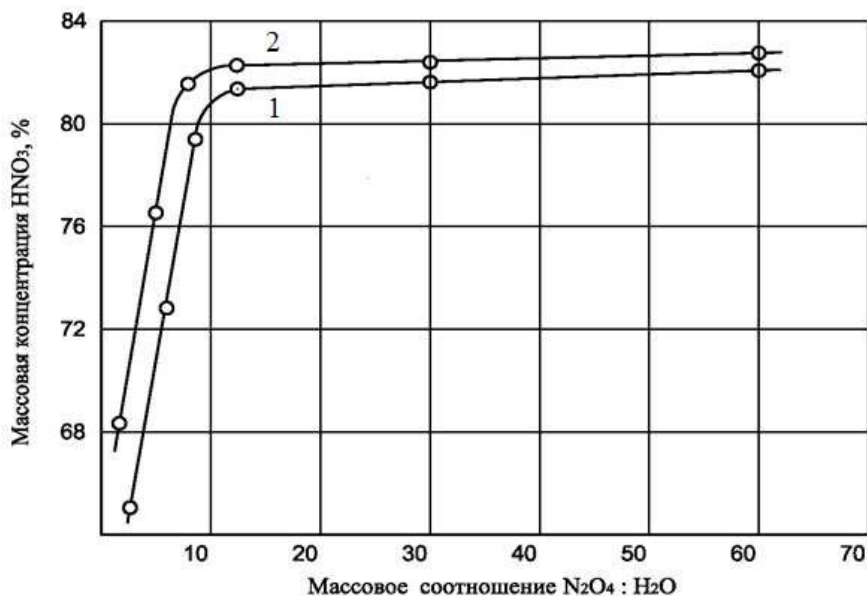


Рис. 4. Зависимость массовой концентрации  $HNO_3$  в кубовом растворе ректификационной колонны от исходного массового соотношения  $N_2O_4:H_2O$  при различных начальных массовых концентрациях азотной кислоты: 1 — 40%; 2 — 50%

превращения оксида азота(IV) в  $\text{HNO}_3$  растет. Поэтому для получения концентрированных растворов  $\text{N}_2\text{O}_3\text{--N}_2\text{O}_4$  наиболее целесообразно использовать азотную кислоту пониженной концентрации или воду. Из экспериментальных данных (рис. 3) видно, что растворы  $\text{N}_2\text{O}_3\text{--N}_2\text{O}_4$  с массовым содержанием монооксида азота 18–20% могут быть получены при использовании азотной кислоты с начальной массовой концентрацией 40–50%. Однако, при одном и том же исходном соотношении  $\text{N}_2\text{O}_4\text{:H}_2\text{O}$  при использовании азотной кислоты с начальной массовой концентрацией, равной 40%, можно получать растворы  $\text{N}_2\text{O}_3\text{--N}_2\text{O}_4$  с большим содержанием монооксида азота. Применение азотной кислоты с начальной массовой концентрацией 40–50% незначительно влияет на содержание  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в дистилляте. Однако с учетом того обстоятельства, что для азотной кислоты с начальной массовой концентрацией 50% и прочих равных условиях равновесная концентрация  $\text{HNO}_3$  в зоне питания ближе к азеотропному составу, чем для азотной кислоты начальной массовой концентрации 40%, то, естественно, при использовании  $\text{HNO}_3$  более высокой начальной концентрации содержание технологических примесей  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в дистилляте будет несколько ниже. Поэтому целесообразнее использовать азотную кислоту с более высокой начальной массовой концентрации, а именно 50–55%.

Анализируя данные, представленные на

рис. 5, можно сделать вывод, что содержание оксида азота(II) в оксиде азота(IV) однозначно определяется температурой флегмы. С повышением температуры от 288 до 294 К массовое содержание монооксида азота в дистилляте понижается от 21,0 до 0,9%. Изменение состава дистиллята в зависимости от температуры флегмы определяется характером зависимости состава паров от температуры над растворами  $\text{N}_2\text{O}_3\text{--N}_2\text{O}_4$ . Поэтому при получении растворов  $\text{N}_2\text{O}_3\text{--N}_2\text{O}_4$  заданного состава необходимо строго поддерживать заданную температуру флегмы.

Изменение температуры в кубе ректификационной колонны влияет, главным образом, на изменение содержания оксидов азота в водном растворе азотной кислоты. Результаты экспериментальных данных, отражающих зависимость содержания оксида азота(IV) в азотной кислоте (рис. 6), показывают, что с повышением температуры содержание оксида азота(IV) в  $\text{HNO}_3$  снижается. Наиболее заметное влияние температуры в области от 300 до 328 К, где массовое содержание оксида азота(IV) резко снижается от 27 до 4%.

Дальнейшее повышение температуры от 328 до 353 К мало снижает массовое содержание оксида азота(IV) в водном растворе азотной кислоты, которое изменяется от 4,0 до 0,8%. С точки зрения обеспечения коррозионной устойчивости конструкционных материалов, наиболее целесообразным является проведение процесса

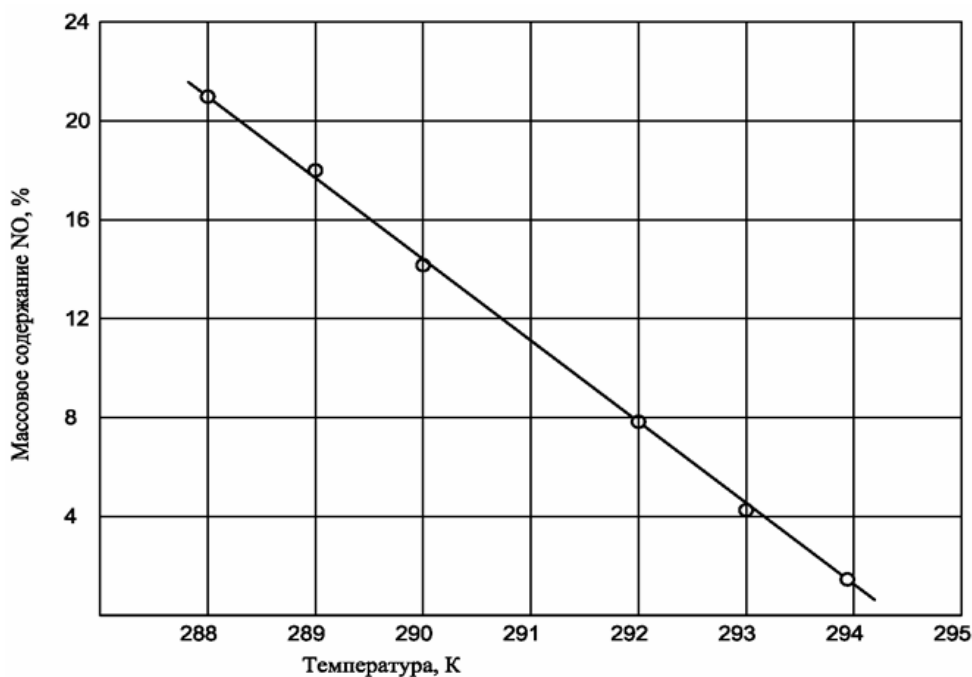


Рис. 5. Зависимость массового содержания NO в дистилляте от температуры флегмы

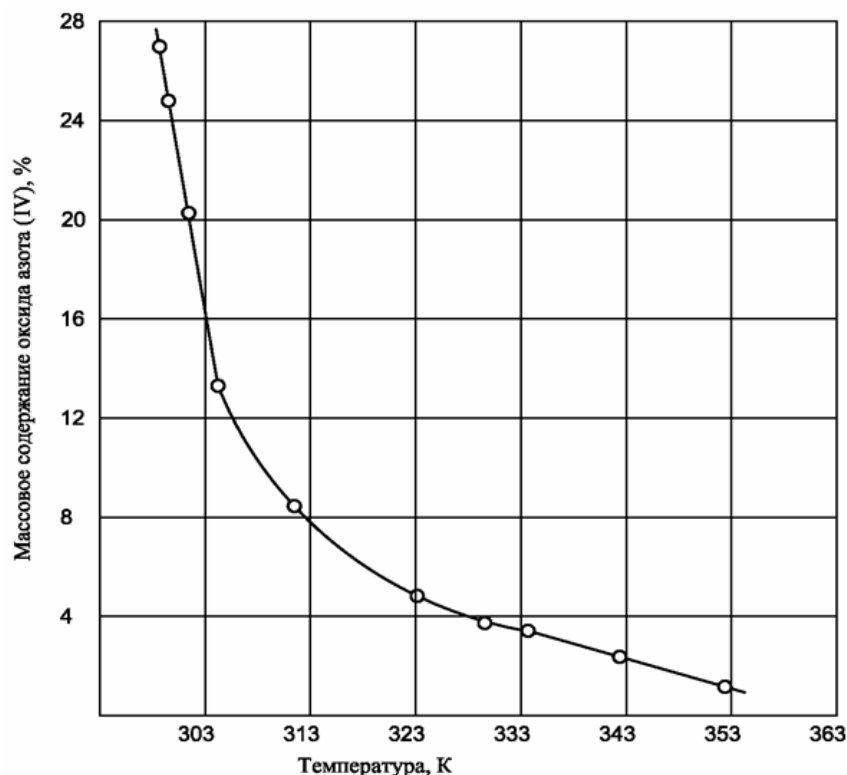


Рис. 6. Зависимость массового содержания оксида азота(IV) в кубовом растворе от температуры

ректификации многокомпонентной расслаивающейся смеси оксиды азота–азотная кислота–вода при температуре в кубе ректификационной колонны не выше 333 К.

#### Выводы

Определены условия процесса ректификации расслаивающихся водных растворов азотной кислоты и оксидов азота. Установлено, что разделяющая способность колонны зависит от нагрузок по газу и жидкости, исходного соотношения  $N_2O_4:H_2O$ , начальной концентрации  $HNO_3$  и температуры флегмы. Показано, что при получении растворов  $N_2O_3-N_2O_4$  методом гидролиза оксида азота(IV) и ректификации образующейся смеси возможно получение продукта в широком интервале концентраций  $NO$  с минимальным содержанием  $HNO_3$  и  $H_2O$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Beattie I.R., Vosper A.J. Dinitrogen trioxide. Part IV. Composition of the vapour in equilibrium with liquid mixtures of nitrogen dioxide and nitric oxide // *J. Chem. Soc.* – 1961. – P.2106-2109.
2. Куча М.И., Зубов В.В. О равновесном составе окислов азота в системе окислы азота (газ)  $HNO_3-H_2O$  – окислы азота (жидкость) // Труды ЛИТЛП. – 1976. – № 17. – С.19-

24.

3. Verhock F., Daniels F. The dissociation constants of nitrogen tetroxide and of nitrogen trioxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 1931. – Vol.53. – P.1250-1263.

4. Десорбция оксидов азота из производственной азотной кислоты (58-60% масс.) / Литвиненко А.А., Печенко Т.И., Подустов М.А., Букатенко А.И. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2015. – № 5/6(77). – С.43-48.

5. Kuporka J. Removal of nitrogen oxides from flue gases in a packed column // *Environ. Prot. Eng.* – 2011. – Vol.37. – No. 1. – P.13-22.

6. De Paiva J.L., Kachan G.C. Absorption of nitrogen oxides in aqueous solutions in a structured packing pilot column // *Chem. Eng. Process.* – 2004. – Vol.43. – No. 7. – P.941-948.

7. Skalska K., Miller J.S., Ledakowicz S. Kinetic model of  $NO_x$  ozonation and its experimental verification // *Chem. Eng. Sci.* – 2011. – Vol.66. – No. 14. – P.3386-3391.

8. Janiczek W. A simplified model of the absorptive-regenerative process in the technology of nitric acid production // *Techn. Trans. Chem.* – 2014. – Vol.1. – P.15-33.

9. Термодинамические расчеты реакций, протекающих при получении растворов  $N_2O_3-N_2O_4$  / Созонтов В.И., Суворин А.В., Казаков В.В., Кошовец Н.В., Ожередова М.А. // Вісник СХУ ім. В. Даля. – 2017. – № 5(235). – С.16-19.

Поступила в редакцию 07.06.2018



### ВЗАЄМОДІЯ РІДКОГО НІТРОГЕН(IV) ОКСИДУ З ВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ І РЕКТИФІКАЦІЯ УТВОРЮВАНИХ СУМІШЕЙ

*В.Г. Созонтов, В.М. Москалик, В.Г. Табунціков, Л.А. Катковнікова, І.Л. Коваленко*

У роботі теоретично обґрунтовані і експериментально вивчені закономірності одержання сумішей  $N_2O_3-N_2O_4$  методом гідролізу нітроген(IV) оксиду з подальшою ректифікацією багатокомпонентної системи: оксиди нітрогену—нітратна кислота—вода. Розрахована залежність числа теоретичних тарілок від флегмового числа і показано, що оптимальне флегмове число складає 1,5–5,0, що відповідає числу теоретичних тарілок 7–12. Встановлено вплив лінійної швидкості пари і щільності зрошування на ефективність роботи колони ректифікації. Експериментально визначені раціональні значення флегмових чисел і чисел теоретичних тарілок, які задовільно узгоджуються з розрахунковими даними. Вивчена залежність складу дистилляту і кубового розчину від початкової концентрації нітратної кислоти і початкового масового співвідношення  $N_2O_4:H_2O$ . Показано, що за певних співвідношень  $N_2O_4:H_2O$  можливе одержання готового продукту з максимальною концентрацією нітроген(II) оксиду і мінімальним вмістом нітратної кислоти і води, а також виходу кубового розчину, що містить нітратну кислоту з концентрацією близько 80 мас.%. Встановлена температурна залежність вмісту нітроген(II) оксиду у дистилляті і нітроген(IV) оксиду у кубовому розчині.

**Ключові слова:** оксид нітрогену, нітратна кислота, водний розчин, ректифікація, гідроліз.

### INTERACTION OF LIQUID NITROGEN(IV) OXIDE WITH AQUEOUS SOLUTIONS OF NITRIC ACID AND RECTIFICATION OF THE GENERATED MIXTURES

*V.G. Sozontov <sup>a,\*</sup>, V.M. Moskalyk <sup>a</sup>, V.G. Tabunshchikov <sup>a</sup>, L.A. Katkovnikova <sup>b</sup>, I.L. Kovalenko <sup>c</sup>*

<sup>a</sup> Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Severodonetsk, Ukraine

<sup>b</sup> Ukrainian State University of Railway Transport, Kharkiv, Ukraine

<sup>c</sup> Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

\* e-mail: moskalyk2017@gmail.com

We theoretically considered and experimentally studied the main features of the preparation of the  $N_2O_3-N_2O_4$  mixtures by hydrolysis of nitrogen(IV) oxide with the subsequent rectification of the multicomponent system nitrogen oxides—nitric acid—water. The dependence of the number of perfect plates on a reflux ratio was calculated; the optimum reflux ratio was shown to be 1.5–5.0 which corresponds to the number of perfect plates equal to 7–12. The influence of the linear speed of vapors and density of irrigation on working efficiency of a rectification column was established. The rational values of reflux ratios and numbers of perfect plates were experimentally determined which well correlate with the calculated data. The dependences of the compositions of distillate and bottom product on the initial concentration of nitric acid and an initial mass ratio of  $N_2O_4:H_2O$  were investigated. It was shown that it is possible to receive a finished product with a maximal content of nitrogen(II) oxide and a minimum concentration of nitric acid and water with the yield of the bottom solution containing nitric acid (about 80 wt.%) at specified values  $N_2O_4:H_2O$ . The temperature dependence of the content of nitrogen(II) oxide in distillate and nitrogen(IV) oxide in bottom solution was established.

**Keywords:** nitrogen oxide; nitric acid, aqueous solution; rectification; hydrolysis.

### REFERENCES

1. Beattie I.R., Vosper A.J. Dinitrogen trioxide. Part IV. Composition of the vapour in equilibrium with liquid mixtures of nitrogen dioxide and nitric oxide. *Journal of the Chemical Society*, 1961, pp. 2106-2109.
2. Kucha M.I., Zubov V.V. O ravnovesnom sostave oksidov azota v sisteme oksidy azota (gaz)— $HNO_3-H_2O$ —okisly azota (zhidkost') [On the equilibrium composition of nitrogen oxides in the system of oxides of nitrogen (gas)— $HNO_3-H_2O$ —oxides of nitrogen (liquid)]. *Trudy LITL*, 1976, no. 17, pp. 19-24. (in Russian).
3. Verhock F.H., Daniels Farrington. The dissociation constants of nitrogen tetroxide and of nitrogen trioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 1931, vol. 53, pp. 1250-1263.
4. Litvinenko A.A., Pechenko T.I., Podustov M.A., Bukatenko A.I. Desorbtsiya oksidov azota iz produktsionnoi azotnoi kisloty (58–60 mass.%) [Desorption of nitrogen oxides from production of nitric acid (58–60 wt.%)]. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2015, no. 5/6 (77), pp. 43-48. (in Russian).
5. Kuporka J. Removal of nitrogen oxides from flue gases in a packed column. *Environment Protection Engineering*, 2011, vol. 37, no. 1, pp. 13-22.
6. De Paiva J.L., Kachan G.C. Absorption of nitrogen oxides in aqueous solutions in a structured packing pilot column. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2004, vol. 43, pp. 941-948.
7. Skalska K., Miller J.S., Ledakowicz S. Kinetic model of  $NO_x$  ozonation and its experimental verification. *Chemical Engineering Science*, 2011, vol. 66, pp. 3386-3391.
8. Janiczek W. A simplified model of the absorptive-regenerative process in the technology of nitric acid production. *Technical Transactions. Chemistry*, 2014, vol. 1, pp. 15-33.
9. Sozontov V.I., Suvorin A.V., Kazakov V.V., Koshovets N.V., Ozheredova M.A. Termodinamicheskie raschety reaktsii, protekayuschikh pri poluchenii rastvorov  $N_2O_3-N_2O_4$  [Thermodynamic calculations of reactions occurring upon receipt of the solutions  $N_2O_3-N_2O_4$ ]. *Bulletin of the Volodymyr Dahl East Ukrainian National University*, 2017, no. 5 (235), pp. 16-19. (in Russian).