

УДК 661.56:54.01–032.23

*В.М. Москалик<sup>а</sup>, А.Г. Архипов<sup>а</sup>, В.И. Созонтов<sup>а</sup>, И.Л. Коваленко<sup>б</sup>***ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И КОНЦЕНТРАЦИЙ ИСХОДНЫХ КОМПОНЕНТОВ НА ПОЛУЧЕНИЕ ЖИДКИХ СМЕСЕЙ  $N_2O_3-N_2O_4$** <sup>а</sup> Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля, г. Северодонецк, Украина<sup>б</sup> ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепр, Украина

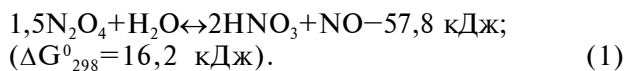
Целью работы являлось исследование закономерностей влияния температуры и исходных концентраций компонентов системы на равновесный состав жидкой фазы «оксиды азота–азотная кислота–вода» и на состав конечного продукта в технологии производства жидких смесей  $N_2O_3-N_2O_4$ . Полученные результаты позволяют определить основные параметры ректификации расслаивающихся смесей «оксиды азота–азотная кислота–вода» в технологической схеме производства растворов  $N_2O_3-N_2O_4$ , а также обосновать выбор состава смеси, подаваемой на ректификацию. На основании экспериментальных данных показано, что оптимальным массовым соотношением  $N_2O_4:H_2O$  в технологии производства жидких смесей  $N_2O_3-N_2O_4$  является (3–8):1, что соответствует равновесной концентрации  $HNO_3$  в жидкой фазе 65–70 мас.%. Исследовано влияние температуры на содержание  $HNO_3$  и  $H_2O$  в паровой фазе над растворами  $HNO_3-H_2O$ –оксиды азота. Установлена температурная зависимость содержания  $NO$  в паровой фазе при различном содержании исходных компонентов. Высказано предположение о том, что наличие максимумов на данной зависимости объясняется преобладанием при низких температурах процессов разложения азотистой кислоты и диссоциации  $N_2O_3$ , а дальнейшее повышение температуры приводит к повышению упругости паров оксида азота(IV) и снижению концентрации  $NO$ . Предложена математическая зависимость равновесной концентрации азотной кислоты от исходного соотношения  $N_2O_4:H_2O$ , температуры и начальной концентрации  $HNO_3$ . Полученное уравнение позволяет с достаточной степенью точности определить равновесную массовую концентрацию азотной кислоты в интервале исходных массовых соотношений  $N_2O_4:H_2O=1:2-12:1$ , температур 293–353 К и начальных концентраций  $HNO_3$  40,0–68,4 мас.%.

**Ключевые слова:** оксиды азота, равновесная концентрация, азотная кислота, температурная зависимость, степень превращения.

DOI: 10.32434/0321-4095-2019-127-6-128-135

**Введение**

Получение жидких смесей  $N_2O_3-N_2O_4$  может быть основано на взаимодействии жидкого оксида азота(IV) с водными растворами азотной кислоты по реакции (1) и ректификации образующихся смесей [1,2]:



Реакция (1) равновесная, а реагирующие вещества и продукты реакции разделяются, по меньшей мере, на две фазы – жидкую, состоя-

щую, преимущественно, из азотной кислоты и воды, и газообразную – смесь  $NO-NO_2-N_2O_3-N_2O_4$ .

Имеющиеся в литературе сведения [3–10], касающиеся фазового равновесия в системе оксиды азота–водные растворы азотной кислоты, могут быть использованы для выбора оптимальных технологических параметров получения жидких смесей  $N_2O_3-N_2O_4$ . Однако жесткие требования к содержанию в готовом продукте азотной кислоты и воды, требуют дополнительных исследований закономерностей влияния исходных концентраций компонентов системы и тем-

пературы на равновесные концентрации и состав готового продукта.

В предыдущих исследованиях [2] установлено, что для различных начальных концентраций  $\text{HNO}_3$  при определенных исходных соотношениях  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}$  в жидкой фазе образуется равновесная концентрация азотной кислоты, близкая к азеотропному составу, над которой упругость паров  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  минимальна. На основании данных по фазовому равновесию жидкость–пар многокомпонентной расслаивающейся системы оксиды азота–азотная кислота–вода показано [2], что со снижением начальной концентрации азотной кислоты степень превращения оксиды 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 с концентрацией 40–50 мас. %.

В работе [11] теоретически обоснованы и экспериментально изучены закономерности фазового равновесия жидкость–пар в многокомпонентной расслаивающейся системе «оксиды азота–азотная кислота–вода» под давлением 0,1–1,1 МПа и предложена методика расчета состава паровой фазы, которая учитывает процессы полимеризации диоксида азота и образования оксиды азота(III).

Целью данной работы являлось исследование закономерностей влияния температуры и исходных концентраций компонентов системы на равновесный состав жидкой фазы «оксиды азота–азотная кислота–вода» и состав конечного продукта в технологии производства жидких смесей  $\text{N}_2\text{O}_3\text{--N}_2\text{O}_4$ . Полученные результаты позволяют определить основные параметры ректификации расслаивающихся смесей оксиды азота–азотная кислота–вода в технологической схеме производства растворов  $\text{N}_2\text{O}_3\text{--N}_2\text{O}_4$ , а также обосновать выбор состава смеси, подаваемой на ректификацию. Выбор оптимального состава смеси необходим с точки зрения минимизации содержания примесей  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в готовом продукте при минимальном числе тарелок в укрепляющей части ректификационной колонны.

#### *Методика эксперимента*

Равновесие в системе оксиды азота– $\text{HNO}_3$ – $\text{H}_2\text{O}$  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 оксиды азота(IV) и водного раствора  $\text{HNO}_3$  (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 – перманганатометрическим титрованием. Конденсат паровой фазы анализировали на содержание  $\text{NO}$  и  $\text{N}_2\text{O}_3$  в пересчете на  $\text{NO}$ , а  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  – в пересчете  $\text{HNO}_3$ . Методика анализа основана на изменении диэлектрической проницаемости оксиды азота(IV), в зависимости от содержания в нем  $\text{NO}$  ( $\text{N}_2\text{O}_3$ ) и  $\text{HNO}_3$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

#### *Результаты и их обсуждение*

Определенная экспериментально зависимость (рис. 1,а) показывает, что в равновесных условиях содержание  $\text{NO}$  в газовой и жидкой фазах увеличивается с уменьшением массового соотношения  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}$ .

Поскольку для реализации реакции (1) в технологии производства жидких смесей  $\text{N}_2\text{O}_3\text{--N}_2\text{O}_4$  целесообразно применять не воду, а водные растворы азотной кислоты [2], то степень превращения  $\text{N}_2\text{O}_4$  будет определяться не только соотношением  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}$ , но в большей степени, начальной концентрацией азотной кислоты в водном растворе (рис. 2).

Как видно из рис. 1, с увеличением начальной концентрации  $\text{HNO}_3$  и соотношения  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}$  существенно снижается концентрация  $\text{NO}$  в газовой фазе, что свидетельствует об уменьшении степени превращения  $\text{N}_2\text{O}_4$  в  $\text{HNO}_3$ . Степень образования или выход  $\text{HNO}_3$  ( $\beta$ , %) по реакции (1) может быть оценена на основании данных, представленных на рис. 2,а, по формуле:

$$\beta = \frac{\omega_p - \omega_n}{\omega_n} \cdot 100\% , \quad (2)$$

где  $\omega_n$  и  $\omega_p$  – начальная и равновесная массовая концентрация  $\text{HNO}_3$ , соответственно, (%).

Так, при массовом соотношении  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}$ , равном 1:2, и начальной концентрации  $\text{HNO}_3$ , равной 40 мас.%, равновесная концентрация азотной кислоты равна 52,5 мас.%, т.е. выход

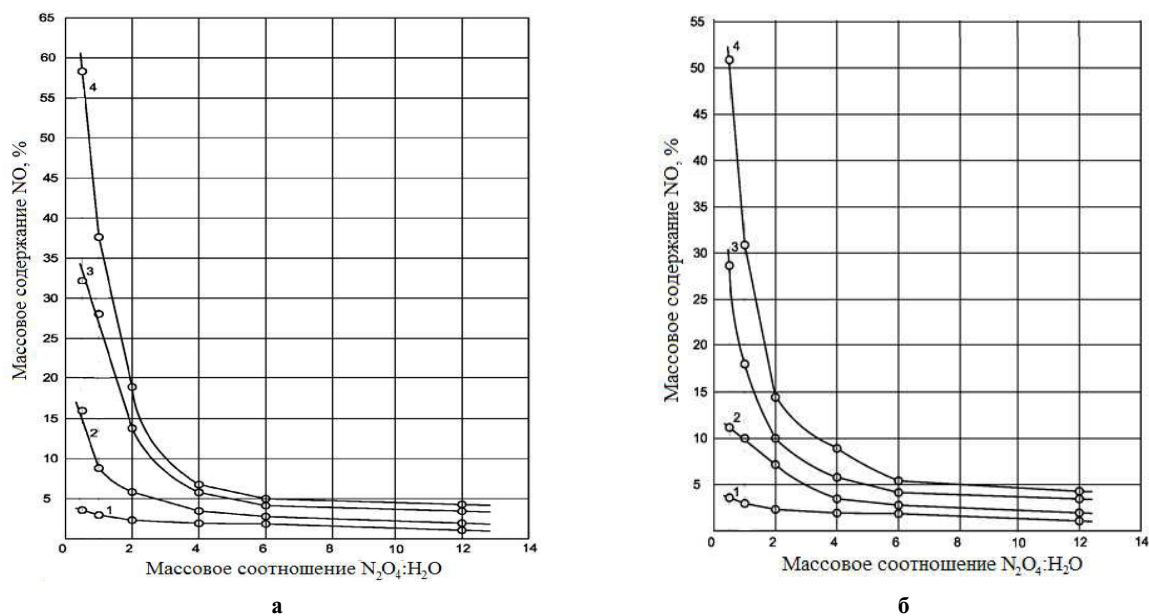


Рис. 1. Зависимость массового содержания NO в газовой фазе (а) и жидком верхнем слое оксидов азота (б) от массового соотношения  $N_2O_4:H_2O$  при температуре 303 К и различных массовых концентрациях  $HNO_3$ , %: (1) – 68,4; (2) – 60; (3) – 50; (4) – 40

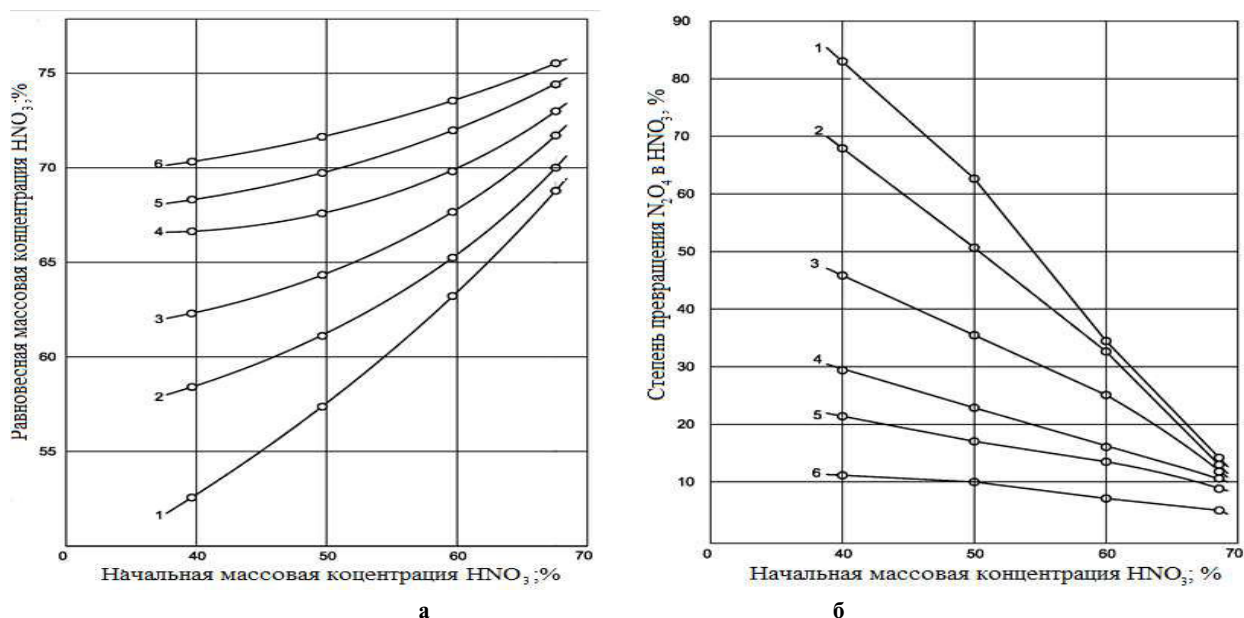


Рис. 2. Равновесная концентрация  $HNO_3$  (а) и степень превращения  $N_2O_4$  в  $HNO_3$  (б) при различных начальных концентрациях  $HNO_3$  и массовых соотношениях  $N_2O_4:H_2O$ : (1) – 1:2; (2) – 1:1; (3) – 2:1; (4) – 4:1; (5) – 6:1; (6) – 12:1

$HNO_3$  составляет 31,25%. При повышении концентрации  $HNO_3$  до 68,4 мас.% и неизменном соотношении  $N_2O_4:H_2O=1:2$  равновесная концентрация азотной кислоты составляет 69,2 мас.%, а выход  $HNO_3$  равен 1,17%.

Однако полученные данные позволяют лишь качественно оценить глубину реализации процесса кислотообразования. Для более точной оценки степени взаимодействия оксидов

азота с водными растворами азотной кислоты, на основании экспериментальных данных была рассчитана зависимость степени превращения  $N_2O_4$  в  $HNO_3$  от массового соотношения  $N_2O_4:H_2O$  и начальной концентрации  $HNO_3$  (рис. 2,б).

Количество образовавшейся  $HNO_3$  определяли по уравнению (1), исходя из равновесных концентраций азотной кислоты. Массовое содержание NO в верхнем слое расслаивающейся

смеси водных растворов  $\text{HNO}_3$  и оксидов азота определяли, рассматривая смесь в виде псевдо-бинарной системы  $\text{NO}-\text{NO}_2$ .

Как видно из данных рис. 2,б, степень превращения  $\text{N}_2\text{O}_4$  в  $\text{HNO}_3$  возрастает с уменьшением соотношения  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}$  и начальной концентрации  $\text{HNO}_3$ , что требует увеличение содержания воды в системе. Так, при соотношениях  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}=6:1-12:1$  влияние начальной концентрации азотной кислоты незначительно. Однако при снижении соотношения  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}$ , до  $1:2-4:1$  (рис. 1), величина концентрации  $\text{HNO}_3$  в исходном водном растворе оказывает существенное влияние на содержание  $\text{NO}$ .

Содержание  $\text{NO}$  в паровой и жидкой фазах при массовых соотношениях  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}$ , близких к  $1:5$  находится в пределах  $2-7$  мас.%. При этом равновесная концентрация азотной кислоты изменяется в интервале  $68-74$  мас.%, т.е. в тех пределах, когда движущая сила процесса кислотообразования и регенерации  $\text{NO}$  существенно снижается. Дальнейшее повышение соотношения  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}$  приводит к уменьшению содержания  $\text{NO}$  в газовой и жидкой фазах за счет снижения степени превращения  $\text{N}_2\text{O}_4$  в  $\text{HNO}_3$  (рис. 2,б).

Для минимизации содержания примесей в конечном продукте технологии производства смесей  $\text{N}_2\text{O}_3-\text{N}_2\text{O}_4$  были определены концент-

рации азотной кислоты и воды при различных параметрах процесса. На рис. 3 представлена зависимость содержания  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в паровой фазе от равновесной концентрации азотной кислоты в жидкой фазе и температуры.

Как видно из рис. 3, для всех соотношений  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}$  минимальное содержание паров  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  соответствует равновесным концентрациям  $\text{HNO}_3=65-70$  мас.%, что вполне согласуется с данными по фазовому равновесию жидкость-пар в бинарной системе  $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}$  [3,4]. При дальнейшем повышении концентрации азотной кислоты в жидкой фазе содержание  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в парах вновь возрастает, хотя и незначительно. При достижении равновесной концентрации азотной кислоты  $75-76$  мас.% процесс кислотообразования практически прекращается. Следовательно, в паровой фазе также прекращается повышение концентрации паров  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, можно сделать вывод, что соотношения  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}$  в исходной смеси водных растворов азотной кислоты и оксидов азота необходимо выбрать такими, чтобы равновесная концентрация  $\text{HNO}_3$  в жидкой фазе находилось на уровне  $65-70$  мас.%. Поскольку в качестве исходного реагента используется раствор азотной кислоты с концентрацией  $45-55$  мас.% [2], то достижение равновесной концентрации  $\text{HNO}_3$  на уровне  $65-70$  мас.% будет обеспечиваться при массовом соотношении  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}$ , равном  $(3-8):1$  (рис. 2,а).

Анализ полученных данных показывает, что с повышением температуры концентрация  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в паровой фазе увеличивается. При этом наблюдается незначительное смещение минимума содержания  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в парах в сторону более высоких равновесных концентраций азотной кислоты. Содержание монооксида азота в паровой фазе зависит также от температуры.

На рис. 4 и 5 приведены экспериментальные зависимости концентрации  $\text{NO}$  в паровой фазе от температуры при различных концентрациях исходного водного раствора  $\text{HNO}_3$  и массового соотношения  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}$ . Как видно, увеличение температуры по-разному влияет на изменение концентрации  $\text{NO}$  в газовой фазе, что определяется главным образом степенью превращения  $\text{N}_2\text{O}_4$  в  $\text{HNO}_3$  по реакции (1).

Следует отметить, что из всех компонентов исследуемой системы  $\text{NO}$  обладает наибольшей летучестью. Растворимость  $\text{NO}$  в жидкой фазе обусловлена образованием  $\text{N}_2\text{O}_3$  и превра-

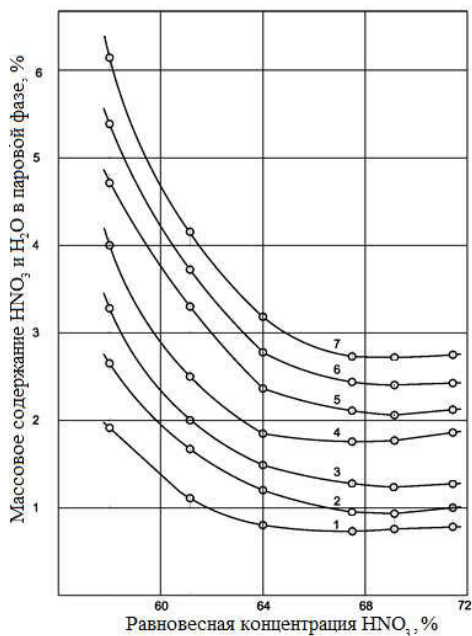


Рис. 3. Содержание  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  в паровой фазе при различных равновесных концентрациях  $\text{HNO}_3$  в жидкой фазе ( $\omega_0(\text{HNO}_3)=50\%$ ) и температурах, К: (1) – 293; (2) – 303; (3) – 313; (4) – 323; (5) – 333; (6) – 343; (7) – 353

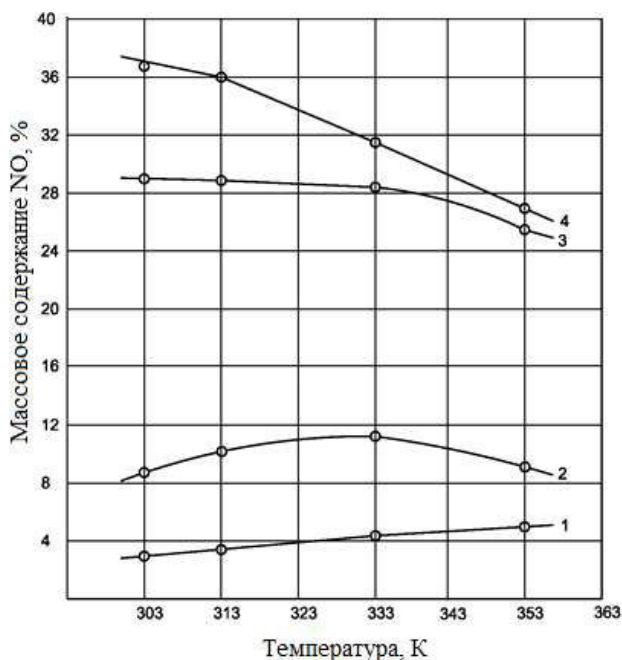


Рис. 4. Зависимость концентрации NO в паровой фазе от температуры и концентрации исходного водного раствора  $\text{HNO}_3$  (массовое соотношение  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}=1:1$ ), мас. %: (1) – 68,4%; (2) – 60%; (3) – 50%; (4) – 40%

шением азотистой кислоты в азотную [5,6]. Причем с понижением начальной концентрации азотной кислоты растворимость NO снижается. Таким образом, в тех случаях, когда степень превращения  $\text{N}_2\text{O}_4$  в  $\text{HNO}_3$  высока, что характерно для низких начальных концентраций азотной кислоты и небольших соотношений  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}$  (рис. 2,б), при взаимодействии оксида азота(IV) с водным раствором  $\text{HNO}_3$  выделяется относительно большое количество NO, значительная часть которого переходит в паровую фазу.

Оксид азота(IV) обладает меньшей летучестью, особенно при температурах ниже 303 К [3,4]. С ростом температуры более 303 К упругость газа  $\text{N}_2\text{O}_4$  резко возрастает, что ведет к снижению концентрации NO в парах. При низких степенях превращения оксида азота(IV) в  $\text{HNO}_3$  незначительное количество оксида азота(II) регенерирует. Это значит, что с ростом температуры вследствие диссоциации  $\text{N}_2\text{O}_3$  и разложения  $\text{HNO}_2$  в жидкой фазе наблюдается повышение содержания NO в паровой фазе.

Таким образом, при повышении температуры технологического процесса возможно преобладание одного из факторов: разложение  $\text{HNO}_2$  с диссоциацией  $\text{N}_2\text{O}_3$  или рост упругости газа оксида азота(IV). Именно этим, очевидно,

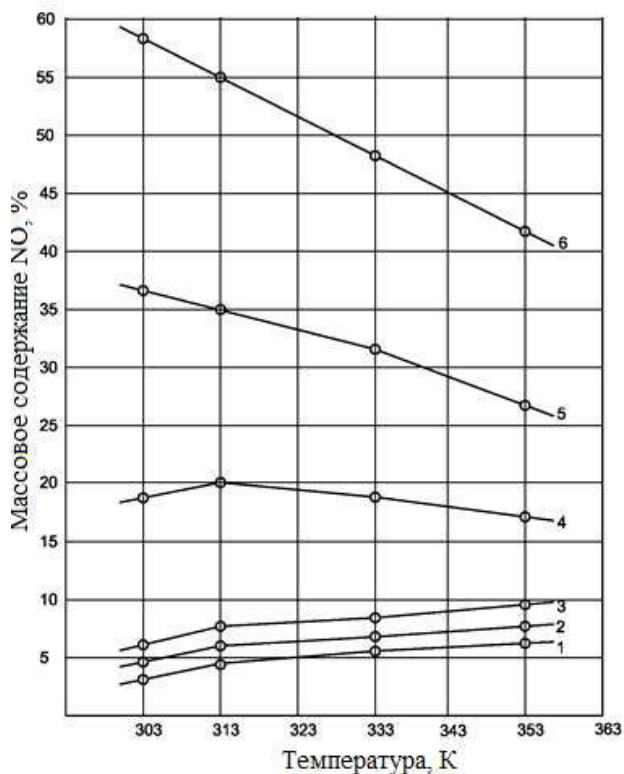


Рис. 5. Зависимость концентрации NO в паровой фазе от температуры и массового соотношения  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}$  (начальная концентрация раствора  $\text{HNO}_3=40$  мас. %): (1) – 12:1; (2) – 6:1; (3) – 4:1; (4) – 2:1; (5) – 1:1; (6) – 1:2

объясняется наличие экстремумов на экспериментально определенных зависимостях содержания NO в паровой фазе от температуры (рис. 4, 5). Другими словами, существуют такие области начальных концентраций азотной кислоты и соотношений  $\text{N}_2\text{O}_4:\text{H}_2\text{O}$ , когда при более низких температурах преобладают процессы разложения  $\text{HNO}_2$  с диссоциацией  $\text{N}_2\text{O}_3$ , а при повышении температуры концентрация NO определяется повышением упругости паров оксида азота(IV).

Увеличение содержания  $\text{HNO}_3$  и воды в паровой фазе с ростом температуры исключает применение повышенных температур в технологии производства  $\text{N}_2\text{O}_3-\text{N}_2\text{O}_4$ . В связи с этим оптимальной температурой процесса при атмосферном или небольшом избыточном давлении является температура, близкая 293–298 К, что соответствует температуре кипения оксида азота(IV).

Анализируя данные по составу жидкой фазы исследуемой системы, следует отметить, что изменение температуры оказывает незначительное влияние на изменение равновесной концентрации азотной кислоты. Процесс взаимо-

действия оксидов азота с водными растворами азотной кислоты является очень сложным. Наряду с реакцией кислотообразования протекают процессы диссоциации, полимеризации, ионизации, гидратации и сольватации молекул, присутствующих в системе [1], что в той или иной степени влияет на смещение равновесия реакции кислотообразования.

Несмотря на то, что при взаимодействии жидких оксидов азота с водными растворами азотной кислоты происходит выделение тепла, гидролиз  $N_2O_4$  протекает с его поглощением и, таким образом, повышение температуры должно способствовать смещению равновесия реакции (1) в сторону образования  $HNO_3$ . При этом, поскольку система замкнута, с ростом температуры повышается также общее давление (преимущественно за счет роста упругости  $NO$ ), что должно препятствовать процессу кислотообразования. Однако при достижении определенного уровня температуры резко возрастает упругость оксида азота(IV), т.е. характер влияния фактора температуры может измениться на противоположный.

Экспериментальные данные показывают, что изменение температуры и, как следствие, давления не позволяет существенно сместить равновесие реакции кислотообразования с целью увеличения степени превращения  $N_2O_4$  в  $HNO_3$  и регенерации  $NO$ . Таким образом, повышение температуры процесса является нецелесообразным.

Задача повышения степени превращения  $N_2O_4$  в  $HNO_3$  и регенерации  $NO$  может быть решена с помощью специальных технологических приемов. Одним из таких приемов является ректификация системы оксида азота–азотная кислота–вода, в результате которой отгоняют монооксид азота, увеличивая тем самым степень окисленности оксидов азота, находящихся в контакте с азотной кислотой. Степень окисленности оксидов азота в области массовых концентраций  $HNO_3$  выше 70% является определяющим фактором [2], поскольку даже незначительное повышение степени окисленности оксидов азота приводит к резкому повышению равновесной концентрации  $HNO_3$  и, следовательно, обеспечивает повышение степени превращения оксида азота(IV) в азотную кислоту с регенерацией монооксида азота.

Расчет равновесия в системе оксиды азота–азотная кислота–вода сводится к определению

частной константы равновесия  $K_1 = P_{NO} / P_{NO_2}^3$ , которая может быть вычислена термодинамически или по эмпирическим уравнениям [11]. Для этого необходимо знать не только температуру, но и равновесную концентрацию азотной кислоты, которую, как правило, определяют экспериментально.

Результаты проведенных исследований показали, что равновесная концентрация  $HNO_3$  зависит от исходного соотношения  $N_2O_4:H_2O$ , начальной концентрации азотной кислоты и температуры, и, следовательно, может быть рассчитана на основании этих параметров.

Для получения зависимости равновесной концентрации азотной кислоты от перечисленных параметров была проведена математическая обработка экспериментальных данных. В результате получено аппроксимирующее уравнение:

$$\omega_{HNO_3} = 13,1813 \cdot n^{0,0620} \cdot T^{0,1093} \cdot \omega^{0,2350}, \quad (3)$$

где  $\omega_{HNO_3}$  – равновесная концентрация азотной кислоты, мас.%;  $n$  – исходное массовое соотношение  $N_2O_4:H_2O$ ;  $T$  – температура, К;  $\omega$  – начальная концентрация  $HNO_3$ , мас.%.

Полученное уравнение (3) позволяет с достаточной точностью определить равновесную массовую концентрацию азотной кислоты в интервале исходных массовых соотношений  $N_2O_4:H_2O=1:2-12:1$ , температур 293–353 К и начальных концентраций  $HNO_3$  40,0–68,4 мас.%.

#### **Выводы**

Полученные результаты позволяют определить основные параметры ректификации расщепляющихся смесей оксиды азота–азотная кислота–вода в технологической схеме производства растворов  $N_2O_3-N_2O_4$ , а также обосновать выбор состава смеси, подаваемой на ректификацию. Показано, что оптимальным массовым соотношением  $N_2O_4:H_2O$  в технологии жидких смесей  $N_2O_3-N_2O_4$  является (3–8):1, что соответствует равновесной концентрации  $HNO_3$  в жидкой фазе 65–70 мас.%. Установлена температурная зависимость содержания  $NO$  в паровой фазе при различном содержании исходных компонентов. Предложена математическая зависимость равновесной концентрации азотной кислоты от исходного соотношения  $N_2O_4:H_2O$ , температуры и начальной концентрации  $HNO_3$ .

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Термодинамические* расчёты 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.
2. *Взаимодействие* жидкого оксида азота(IV) с водными растворами азотной кислоты и ректификация образующихся смесей / Созонтов В.И., Москалик В.М., Табунщиков В.Г., Катковникова Л.А., Коваленко И.Л. // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2019. – № 1 (122). – С.107-115.
3. *Beattie I.R., Vasper 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. – Vol.5. – P.2106-2109.
4. *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.
5. *Verhock F., Farrington D.* The dissociation constants of nitrogen tetroxide and of nitrogen trioxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 1931. – Vol.53. – P.1250-1263.
6. *Десорбция* оксидов азота из продукционной азотной кислоты (58-60 мас.%) / Литвиненко А.А., Печенко Т.И., Подустов М.А., Букатенко А.И. // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. – 2015. – № 5/6 (77). – С.43-48.
7. *Kuporka J.* Removal of nitrogen oxides from flue gases in a packed column // *Environ. Prot. Eng.* – 2011. – Vol.37. – No. 1. – P.13-22.
8. *De Paiva J.L., Kachan G.C.* Absorption of nitrogen oxides in aqueous solutions in a structured packing pilot column // *Chem. Eng. Process. Process. Intensif.* – 2004. – Vol.43. – No. 7. – P.941-948.
9. *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.
10. *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.
11. *Исследование* состава паровой фазы над расслаивающимися водными растворами азотной кислоты и оксидов азота / Созонтов В.И., Архипов А.Г., Суворин А.В., Москалик В.М., Коваленко И.Л. // *Вопр. химии и хим. технологии*. – 2019. – № 2. – С.121-126.

Поступила в редакцию 20.05.2019

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ І КОНЦЕНТРАЦІЙ ВИХІДНИХ КОМПОНЕНТІВ НА ОДЕРЖАННЯ РІДКИХ СУМІШЕЙ  $N_2O_3-N_2O_4$ 

**В.М. Москалик, О.Г. Архипов, В.Г. Созонтов, І.Л. Коваленко**

Метою роботи було дослідження закономірностей впливу температури і вихідних концентрацій компонентів системи на рівноважний склад рідкої фази оксиди нітрогену–нітратна кислота–вода та на склад кінцевого продукту в технології виробництва рідких сумішей  $N_2O_3-N_2O_4$ . Отримані результати дозволяють визначити основні параметри ректифікації розшарованих сумішей оксиди нітрогену–нітратна кислота–вода в технологічній схемі виробництва розчинів  $N_2O_3-N_2O_4$ , а також обґрунтувати вибір складу суміші, що подається на ректифікацію. На підставі експериментальних даних показано, що оптимальним масовим співвідношенням  $N_2O_3:H_2O$  в технології рідких сумішей  $N_2O_3-N_2O_4$  є (3–8):1, що відповідає рівноважній концентрації  $HNO_3$  в рідкій фазі 65–70 мас.%. Досліджено вплив температури на вміст  $HNO_3$  і  $H_2O$  в паровій фазі над розчинами  $HNO_3-H_2O$ –оксиди нітрогену. Встановлена температурна залежність вмісту  $NO$  в паровій фазі при різному вмісті вихідних компонентів. Висловлено припущення, що наявність максимумів на даній залежності пояснюється переважанням при низьких температурах процесів розкладання нітритної кислоти і дисоціації  $N_2O_3$ , а подальше підвищення температури приводить до підвищення пружності пари нітроген(IV) оксиду та зниження концентрації  $NO$ . Запропоновано математичну залежність рівноважної концентрації нітратної кислоти від вихідного співвідношення  $N_2O_3:H_2O$ , температури і початкової концентрації  $HNO_3$ . Отримане рівняння дозволяє з достатнім ступенем точності визначити рівноважну масову концентрацію нітратної кислоти в інтервалі вихідних масових співвідношень  $N_2O_3:H_2O=1:2-12:1$ , температур 293–353 К і початкових концентрацій  $HNO_3$  40,0–68,4 мас.%.  
**Ключові слова:** оксиди нітрогену, рівноважна концентрація, нітратна кислота, температурна залежність, ступінь перетворення.

EFFECTS OF TEMPERATURE AND CONCENTRATIONS OF INITIAL COMPONENTS ON THE FABRICATION OF LIQUID MIXTURES  $N_2O_3-N_2O_4$ 

**V.M. Moskalyk<sup>a</sup>, O.G. Arkhypov<sup>a</sup>, V.G. Sozontov<sup>a,\*</sup>, I.L. Kovalenko<sup>b</sup>**

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

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

\* e-mail: moskalyk2017@gmail.com

The aim of this work was to study the influence of temperature and initial concentrations of the components of the system on both the equilibrium composition of the liquid phase in the mixture «nitrogen oxides–nitric acid–water» and the content of a final product in the production of liquid mixtures  $N_2O_3-N_2O_4$ . The obtained results allow determining the main parameters of the distillation of stratifying mixtures «nitrogen oxides–nitric acid–water» in the production of  $N_2O_3-N_2O_4$  solutions and justifying the choice of the composition of the mixture that is used for distillation. Based on experimental data, we showed that the optimal mass ratio  $N_2O_3:H_2O$  in the production of liquid mixtures  $N_2O_3-N_2O_4$  is equal to (3–8):1, which corresponds to equilibrium concentrations of  $HNO_3$  in a liquid phase of 65–70 wt.%. The influence of temperature on the content of  $HNO_3$  and  $H_2O$  in the vapor phase above the solutions of the  $HNO_3-H_2O$ –nitrogen oxides was investigated. The temperature dependence of the

*NO content in the vapor phase was established at various contents of the initial components. It was suggested that the appearance of maxima in the dependence involved was due to the predominance of the processes of decomposition of nitrous acid and dissociation of  $N_2O_3$  in the range of lower temperature, whereas a further increase in the temperature resulted in an increase in the vapor pressure of nitrogen oxide(IV) and a decrease in the concentration of NO. A mathematical dependence of the equilibrium concentration of nitric acid on the initial ratio  $N_2O_4:H_2O$ , temperature and initial concentration of  $HNO_3$  was derived. The obtained equation allows determining the equilibrium mass concentration of nitric acid with a sufficient accuracy for the ranges of the initial mass ratio  $N_2O_4:H_2O$  of 1:2 to 12:1, the temperatures of 293–353 K and the initial  $HNO_3$  concentrations of 40–68.4 wt.%.*

**Keywords:** nitrogen oxides; equilibrium concentration; nitric acid; temperature dependence; degree of conversion.

#### REFERENCES

1. 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 at the preparation of the solutions  $N_2O_3-N_2O_4$ ]. *Visnyk of the Volodymyr Dahl East Ukrainian National University*, 2017, no. 5 (235), pp. 16-19. (in Russian).
2. Sozontov V.G., Moskalyk V.M., Tabunshchikov V.G., Katkovich L.A., Kovalenko I.L. Vzaimodeistvie zhidkogo oksida azota(IV) s vodnymi rastvorami azotnoi kisloty i rektifikatsiya obrazuyuschikhsya smesei [Interaction of liquid nitrogen(IV) oxide with aqueous solutions of nitric acid and rectification of the generated mixtures]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2019, no. 1, pp. 107-115. (in Russian).
3. 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.
4. Kucha M.I., Zubov V.V. O ravnovesnom sostave okislov azota v sisteme okisly azota (gaz)- $HNO_3-H_2O$ -okisly azota (zhidkost') [On the equilibrium composition of nitrogen oxides in the system oxides of nitrogen (gas)- $HNO_3-H_2O$ -oxides of nitrogen (liquid)]. *Trudy LITL*, 1976, no. 17, pp. 19-24. (in Russian).
5. Verhock F.H., Farrington D. The dissociation constants of nitrogen tetroxide and of nitrogen trioxide. *Journal of the American Chemical Society*, 1931, vol. 53, pp. 1250-1263.
6. 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).
7. Kuporka J. Removal of nitrogen oxides from flue gases in a packed column. *Environment Protection Engineering*, 2011, vol. 37, no. 1, pp. 13-22.
8. 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.
9. 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.
10. 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.
11. Sozontov V.G., Arkhypov O.G., Suvorin O.V., Moskalyk V.M., Kovalenko I.L. Issledovanie sostava parovoi fazy nad rasslaivayuschimisya vodnymi rastvorami azotnoi kisloty i oksidov azota [The study of the composition of the vapor phase above the stratified aqueous solutions of nitric acid and nitrogen oxides]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2019, no. 2, pp. 121-126. (in Russian).