

УДК 661.98

*В.Г. Созонтов^а, В.М. Москалик^а, О.Г. Архипов^а, І.Л. Коваленко^б, О.В. Берзеніна^б***ТЕХНОЛОГІЯ ПРОМИСЛОВОГО ОДЕРЖАННЯ РІДКИХ СУМІШЕЙ $N_2O_3-N_2O_4$** ^а Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, м. Сєверодонецьк, Україна^б ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

Стаття присвячена розробці технології виготовлення рідких сумішей $N_2O_3-N_2O_4$, що придатні до інтегрування в існуючі виробництва концентрованої та неконцентрованої HNO_3 . Запропоновані нові принципові технологічні схеми. Показано, що одержання рідких сумішей $N_2O_3-N_2O_4$ як основи виробництва інгібованого теплоносія для атомних реакторів можливе методом гідролізу азот(IV) оксиду. Технологія може бути інтегрована у склад існуючої промислової установки концентрованої HNO_3 . Розроблена та реалізована відповідна дослідно-промислова установка, оптимізовані параметри технології для одержання рідких сумішей $N_2O_3-N_2O_4$, що містять до 20 мас.% NO , і придатні для використання як основи виробництва вітчизняного інгібованого теплоносія для атомних реакторів. Запропоновані принципові технологічні схеми та визначені умови одержання окисника рідкого ракетного палива, що містить 20–25 мас.% NO та мінімальні концентрації HNO_3 і H_2O . Запропоновані принципові технологічні схеми, які реалізують одержання такого продукту з нітрозних газів методом конденсації з подальшою ректифікацією та методом абсорбції оксидів азоту водними розчинами лугів з наступною інверсією водних розчинів нітритів розчинами HNO_3 та ректифікацією багатокомпонентних систем «оксиди азоту– HNO_3-H_2O ».

Ключові слова: технологічна схема, оксиди азоту, нітратна кислота, ректифікація, нітрозні гази, абсорбція, інверсія.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-129-2-93-102

Вступ

Безпечне функціонування атомної енергетики нерозривно пов'язане із використанням надійних та безпечних теплоносіїв контурів охолодження реактора. Традиційне застосування рідких лужних металів, що мають особливо високі теплопровідність і охолоджуючу здатність, приводить до високого рівня потенційної небезпеки внаслідок несумісності з повітрям і водою. Незначні порушення герметичності контуру з рідким металом і контакт з мікрокількостями води спричиняє утворення лужних розплавів і розчинів, що в температурних режимах контуру неминуче викликає інтенсивну лужну корозію обладнання, а в подальшому збільшує вірогідність виникнення аварійних ситуацій з катастрофічними наслідками.

Найбільш перспективним матеріалом для застосування у сучасних контурах охолодження є рідкий N_2O_4 , використання якого дозволяє

інтенсифікувати тепловіддачу і створювати одноконтурні схеми енергетичних установок великої одиничної потужності. Рідкий N_2O_4 є пожежо- і вибухобезпечним при контакті з повітрям і водою, володіє низькою корозійною активністю до багатьох металів та їх сплавів. Проте існуючі способи виробництва N_2O_4 не забезпечують відсутність в основному продукті домішок нітратної кислоти і N_2O_5 , наявність яких спричиняє різке підвищення корозійної активності теплоносія, що супроводжується збільшенням масо-перенесення металу по контуру. Корозійну активність подібної системи знижують за рахунок введення інгібіторів корозії, які не погіршують теплофізичні властивості N_2O_4 . Як інгібітор, що задовольняє цим вимогам, застосовують оксид NO , дія якого полягає у хімічній взаємодії з домішками N_2O_5 з утворенням N_2O_4 , а також відповідній реакції з нітратною кислотою – з утворенням N_2O_4 і води.

Рідкий N_2O_4 також може застосовуватись як окисник ракетного палива і має низьку вартість і здатен до тривалого зберігання без втрати властивостей. Проте використання N_2O_4 як окисника рідкого ракетного палива стримується двома основними факторами: корозійною активністю, що зумовлена домішками HNO_3 і N_2O_5 , і достатньо високою температурою кристалізації ($-10,8^\circ C$). Зниження температури замерзання окисника на основі N_2O_4 можна досягти введенням до 20-25% NO (джерелом якого є N_2O_3), що одночасно буде як інгібуюча добавка.

Проте в Україні відсутнє виробництво N_2O_3 і рідких розчинів $N_2O_3-N_2O_4$, а наявні в патентній і технічній літературі описи методів промислового одержання таких систем носять загальний характер і не розкривають фізико-хімічних основ процесу. У той же час, аналіз літературних даних [1-5] вказує на можливість організації технологічних процесів одержання рідких розчинів $N_2O_3-N_2O_4$ в промислових умовах вітчизняних підприємств азотної промисловості. Виходячи з цього, метою роботи було розроблення оптимальних технологічних схем одержання рідких сумішей $N_2O_3-N_2O_4$, які б були придатні до інтегрування в існуючі виробничі схеми вітчизняних підприємств азотної промисловості, для забезпечення потреб атомної енергетики України у вітчизняному інгібованому теплоносії контурів охолодження та виробництва окисників рідкого ракетного палива.

Результати та обговорення

Підґрунтям для створення промислових технологій рідких сумішей $N_2O_3-N_2O_4$ стали результати термодинамічних розрахунків та дослідження фазових рівноваг «рідина-пара» у багатокомпонентній системі «оксиди азоту-нітратна кислота-вода» [6-12].

Найбільш прийнятним варіантом реалізації технологічного процесу одержання в технології рідких сумішей $N_2O_3-N_2O_4$ є розкладання азот(IV) оксиду водою з подальшою ректифікацією утвореної багатокомпонентної суміші, що розширюється, а оптимальною сировиною є нітрозні гази після контактного окиснення аміаку і рідкий азот(IV) оксид. Такий процес може бути інтегрований в існуючі схеми виробництва концентрованої нітратної кислоти.

Технологічна схема одержання рідких сумішей $N_2O_3-N_2O_4$ методом гідролізу азот(IV) оксиду з подальшою ректифікацією багатокомпонентної системи «оксиди азоту-нітратна кислота-вода», що розширюється

В технологічній схемі виробництва концентрованої нітратної кислоти методом прямого синтезу передбачена стадія приготування так званої «сирої» суміші, яка полягає в перемішуванні технічного рідкого азот(IV) оксиду і некоцентрованої нітратної кислоти. При цьому реалізується гідроліз N_2O_4 з виділенням N_2O_3 .

На основі експериментальних досліджень була розроблена схема, що передбачає, змішування реагентів не в мішалці «сирої» суміші, а в змішувачі, з якого розчин, що містить N_2O_3 , N_2O_4 , HNO_3 і H_2O , безпосередньо надходить на тарілку живлення ректифікаційної колони для розділення. Це дозволяє запобігти втратам N_2O_3 , які мають місце в традиційній схемі. Розроблена технологія представлена принциповою технологічною схемою (рис. 1). Аміачно-повітряна суміш, що одержана у змішувачі (1), під тиском 0,6-0,8 МПа, спалюється в конверторі (2) за температури 880-910 $^\circ C$. Одержане тепло рекуперується в котлі-утилізаторі (3) для одержання водяної пари. Нітрозні гази з температурою 300-350 $^\circ C$, що утворились при окисненні аміаку, надходять до швидкісного холодильника (4), де охолоджуються водою. При цьому утворюється нітратна кислота з концентрацією близько 30 мас.%, що подається до абсорбційної колони (28). У швидкісному холодильнику (4) відбувається також осушення нітрозних газів. Далі нітрозні гази надходять до холодильника-окислювача (5), де основна маса NO окиснюється до NO_2 . Повноту окислення NO до NO_2 регулюють за рахунок змінення кількості повітря, що подається в апарат. У холодильнику-окислювачі (5) частково реалізується процес утворення нітратної кислоти з концентрацією 58-60 мас.%, що в подальшому надходить до змішувача (8).

Нітрозні гази з холодильника-окислювача (5) подають у охолоджену розсолу з температурою $-10^\circ C$ доокислювальну колону (6), що зрошується концентрованою нітратною кислотою. У результаті взаємодії нітратної кислоти з NO утворюється азот(IV) оксид і вода. При цьому відбувається практично повне окиснення NO з утворенням 75-78% розчину нітратної кислоти, який надходить до змішувача (8).

З доокислювальної колони (6) нітрозні гази подають в нітроолеумну колону (7), що охолоджується розсолу з температурою $-10^\circ C$ та зрошується концентрованою нітратною кислотою. Тут відбувається поглинання азот(IV) оксиду з утворенням розчину концентрованої нітратної кислоти і оксидів азоту з масовим вмістом N_2O_4 40-42%. З нижньої частини нітроолеумної ко-

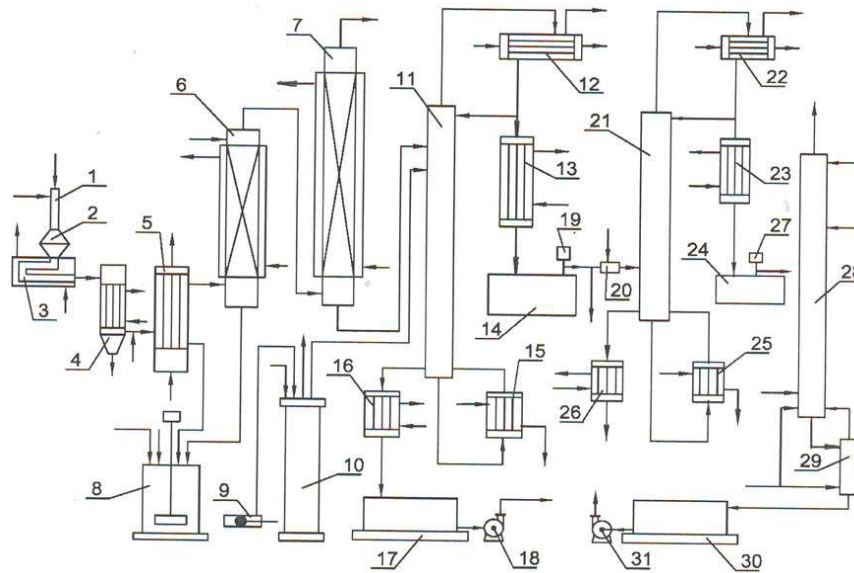


Рис. 1. Принципова технологічна схема одержання рідких сумішей $N_2O_3-N_2O_4$ з водних розчинів нітратної кислоти та оксидів азоту у виробництві концентрованої HNO_3 методом прямого синтезу: 1 – змішувач; 2 – конвертор; 3 – котел-утилізатор; 4 – швидкісний холодильник; 5 – холодильник-окислювач; 6 – доокислювальна колона; 7 – нітроолеумна колона; 8 – змішувач; 9 – насос для «сирої» суміші; 10 – автоклав; 11 – відбілююча колона; 12 – головний холодильник; 13 – холодильник рідких оксидів азоту; 14, 17, 30 – накопичувачі, 15, 25 – кип'ятильники; 16 – холодильник чистої нітратної кислоти; 18, 31 – насоси; 19, 27 – насоси заглибні; 20 – змішувач; 21 – колона ректифікації; 22 – конденсатор оксидів азоту; 23 – холодильник готового продукту; 24 – накопичувач готового продукту; 26 – холодильник кубового відходу; 28 – абсорбційна колона; 29 – продувальна колона

лони (7) розчин концентрованої нітратної кислоти і оксидів азоту подають до середньої частини вибілюючої колони (11). З верхньої частини нітроолеумної колони (7) гази, що містять O_2 , N_2 , NO_2 і HNO_3 , надходять до абсорбційної колони (28).

З нижньої частини відбілюючої колони (11) виводять чисту концентровану нітратну кислоту з температурою $84-86^\circ C$ і концентрацією $98-99$ мас.%, та спрямовують до холодильника (16), що охолоджується водою. З холодильника (16) нітратна кислота з температурою $30^\circ C$ надходить до накопичувача (17), звідки одна її частина подається на зрошення доокислювальної (6) і нітроолеумної (7) колон, а другу частину відправляють на склад готової продукції.

З верхньої частини відбілюючої колони (11) парова фаза, що містить азот(IV) оксид і нітратну кислоту, надходить в охолоджуваний розсол з температурою $-10^\circ C$ головний холодильник (12), де відбувається конденсація пари. З головного холодильника (12) виводять рідкі оксиди азоту (які містять нітратної кислоти), і ділять потік на дві частини. Одну частину суміші $N_2O_4-HNO_3$ подають для зрошення відбілюючої колони (11), а іншу частину через холодильник (13) до накопичувача (14), звідки рідкі оксиди азоту

направляють до змішувача (8), куди додають $50-55\%$ нітратну кислоту з накопичувача (30) для підтримання необхідного співвідношення $N_2O_4-H_2O$ в «сирій» суміші (водному розчині нітратної кислоти та оксидів азоту). Зі змішувача (8) водний розчин нітратної кислоти і оксидів азоту надходить до автоклаву (10), де суміш обробляють киснем під тиском $5,0$ МПа.

$98-99\%$ нітратна кислота, що містить 25 мас.% N_2O_4 , з автоклава (10) надходить до середньої частини вибілюючої колони (11). Залишковий кисень, що містить оксиди азоту, з автоклава (10) надходить до абсорбційної колони (28).

Рідкі оксиди азоту з накопичувача (14) подається до змішувача (20), в який також спрямовується $50-55\%$ нітратну кислоту з накопичувача (30). Зі змішувача (20) водний розчин нітратної кислоти і оксидів азоту надходить на третю таріль ректифікаційної колони (21). Вичерпна частина колони ректифікації (21) є реактором, в якому під час стікання суміші у куб апарату відбувається закріплення нітратної кислоти, а пари збагачуються оксидами азоту. Рідина у нижній частині колони ректифікації (21) підігривається за допомогою виносного кип'ятильника (25), що обігривається гарячим кон-

денсатом водяної пари. Частина потоку, який циркулює між колоною і кип'ятильником та складається з водного розчину нітратної кислоти та оксидів азоту, є відходом, який відводиться. Оскільки розчин $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O-N}_2\text{O}_4$ повністю витрачається для приготування «сирої» суміші, він перед подачею в змішувач (8) охолоджується розсолем в холодильнику кубового відходу (26).

Пара, що виходить з вичерпної частини ректифікаційної колони (21), збагачується NO і очищається від домішок нітратної кислоти і води в зміцнювальній частині ректифікаційної колони (21), яка забезпечена 15 тарілками. Зрошення зміцнювальної частини ректифікаційної колони (21) здійснюють флегмою, що надходить з конденсатора оксидів азоту (22). Збагачена NO і очищена від нітратної кислоти і води пара конденсуються в конденсаторі оксидів азоту (22), що охолоджується розсолем з температурою -10°C . Рідкі оксиди азоту після конденсатора (22) діляться на дві частини. Перша частина сконденсованих оксидів азоту повертається як флегма в колону ректифікації (21) на зрошення зміцнювальної частини. Друга частина, охолоджується у холодильнику (23) до -5°C і надходить до накопичувача готового продукту (24), звідки її відправляють на склад.

Нітрозні гази з нітроолеумної колони (7), автоклава (10), головного холодильника (12) та конденсатора оксидів азоту (22) надходять до нижньої частини абсорбційної колони (28). До абсорбційної колони (28) також подається до-

даткова кількість повітря і нітрозних газів з продувочної колони (29). У середню частину абсорбційної колони (28) надходить 30% нітратна кислота зі швидкісного холодильника (4). На зрошення абсорбційної колони (28) надходить глибоко знесолена вода. Тарілки абсорбційної колони (28) охолоджують розсолем з температурою -10°C . З нижньої частини абсорбційної колони (28) нітратна кислота з концентрацією 50–55 мас.% надходить на зрошення продувочної колони (29), де відбувається виділення розчинених оксидів азоту за допомогою повітря, що подається в нижню частину продувочної колони (29). Вибілена нітратна кислота, що містить 0,1–0,2 мас.% оксидів азоту надходить з продувочної колони (29) до накопичувача (30). Частина 50–55% нітратної кислоти з накопичувача (30) спрямовується до змішувача (8) для приготування «сирої» суміші, друга частина подається до змішувача (20), а решта може застосовуватися як напівпродукт у інших технологічних процесах – наприклад, для виготовлення аміачної селітри або інших азотних добрив.

У процесі впровадження технології в умовах ЗАТ «Северодонецьке об'єднання Азот» і реалізації змішування рідкого азоту(IV) оксиду з неконцентрованою нітратною кислотою з подальшою ректифікацією системи «оксиди азоту–нітратна кислота–вода» на промисловодослідній установці були підтверджені усі основні технологічні параметри, передбачені в проекті промислової установки та в повному обсязі відпрацьований технологічний режим. Резуль-

Результати промислових випробувань з ректифікації сумішей «оксиди азоту–нітратна кислота–вода», що розшаровуються

Рідкі оксиди азоту	Витрати, м ³ /год			Температура, К		Масовий вміст, %			
	Неконцентрована HNO_3	Флегма	Продукт	В кубі	Флегма	в кубі		в дистилляті	
						N_2O_4	HNO_3	NO	HNO_3 і H_2O
1,144	0,049	3,855	0,946	303	294	44,00	88,04	1,35	0,09
1,338	0,046	4,451	1,121	298	294	46,71	89,08	1,07	0,08
1,313	0,048	4,407	1,102	299	294	44,48	88,55	1,15	0,12
1,310	0,048	4,407	1,102	302	294	45,00	87,93	1,24	0,12
1,305	0,046	3,308	1,102	299	294	44,88	88,63	1,22	0,17
1,305	0,046	3,308	1,102	299	294	47,08	87,80	1,20	0,18
1,100	0,041	4,639	0,917	302	294	45,75	88,53	1,18	0,06
1,100	0,040	4,630	0,917	299	294	45,31	88,52	1,15	0,08
1,678	0,212	4,362	1,095	301	293	45,38	85,27	5,09	0,10
1,721	0,210	4,384	1,095	301	293	44,53	85,30	4,97	0,12
1,703	0,210	4,273	1,095	300	293	42,91	86,00	5,15	0,07
1,703	0,210	4,315	1,095	300	293	44,75	85,79	5,10	0,09
1,770	0,211	4,417	1,107	299	293	45,26	86,13	5,02	0,10
1,770	0,211	4,430	1,107	301	293	46,01	85,50	4,89	0,08
1,770	0,211	4,462	1,107	299	293	44,84	85,29	4,94	0,11

тати відповідних промислових випробувань наведені в таблиці.

Результати випробувань також показали, що при достатній простоті апаратурного оформлення технології можна отримувати рідкі суміші $N_2O_3-N_2O_4$ з масовим вмістом NO до 20%, використовуючи як сировину рідкі оксиди азоту і неконцентровану нітратну кислоту. Отримані системи повністю задовольняють вимогам до теплоносіїв контурів охолодження атомної енергетики. Проте представлена технологічна схема не дозволяє збільшувати вміст NO (N_2O_3) в рідкій суміші понад 20%. Оскільки в автоклав (10) необхідно подавати суміш із заданим вмістом реагентів, збільшити витрати неконцентрованої HNO_3 для зменшення співвідношення $N_2O_4:H_2O$, що забезпечує високий вихід NO, не є можливим.

Отже, метод, заснований на гідролізі оксиду азоту(IV) і ректифікації суміші $N_2O_3-N_2O_4-HNO_3-H_2O$, на жаль, не дозволяє отримувати рідкий окисник ракетного палива з низькою температурою кристалізації, що повинен містити 20–25% NO. Крім того, на даний час в Україні виробництво концентрованої нітратної кислоти практично не функціонує.

Виходячи з цього, були розроблені альтернативні технології, що можуть бути інтегровані в технологічні схеми виробництва неконцентрованої HNO_3 і нітрит–нітратних лугів, які функціонують на ЗАТ «Северодонецьке об'єднання Азот».

Технологічна схема одержання рідких сумішей $N_2O_3-N_2O_4$ методом конденсації оксидів азоту з подальшою їх ректифікацією

Одержання рідких сумішей $N_2O_3-N_2O_4$ шляхом виділення оксидів азоту з нітрозного газу дає можливість створення технологічного процесу у складі промислового агрегату виробництва неконцентрованої нітратної кислоти.

Проте склад нітрозних газів може суттєво відрізнитись в залежності від способу одержання. Так, при окисненні аміаку киснем повітря об'ємна концентрація оксидів азоту в нітрозних газах не може перевищити 11%, а при окисненні аміаку киснем в присутності водяної пари – може сягати 60–70 об.% (після відділення пари води).

Тому, в залежності від вмісту оксидів азоту в нітрозному газі необхідно обирати метод їх виділення. Одним з надійних методів виділення оксидів азоту з нітрозних газів є їх конденсація. Задачею дослідження було розроблення такого способу конденсації нітрозних газів, який би

забезпечував на виході утворення рідких сумішей $N_2O_3-N_2O_4$.

Найбільш доцільним є реалізувати конденсацію оксидів азоту так, щоб в рідкій фазі утворювалась суміш $N_2O_3-N_2O_4$, що містить HNO_3 і H_2O . Це дозволяє використовувати охолоджуючий агент з температурою до $-25^{\circ}C$ і уникнути при цьому кристалізацію оксидів азоту на охолоджуючих поверхнях.

За результатами теоретичних і експериментальних досліджень [9–12] розроблена технологія одержання рідких сумішей $N_2O_3-N_2O_4$ методом конденсації оксидів азоту, що містяться в нітрозному газі після контактного окиснення аміаку киснем повітря, з подальшою ректифікацією багатокомпонентної системи «оксиди азоту–нітратна кислота–вода». Принципова технологічна схема наведена на рис. 2.

Очищені аміак і повітря подають в змішувач (1) під тиском 0,6–0,8 МПа. Отримана аміачно-повітряна суміш із змішувача (1) надходить в конвертор (2), де спалюється при температурі $880-910^{\circ}C$ на платиновому каталізаторі. Тепло реакції рекуперується в котлі-утилізаторі (3) з одержанням пари тиском 4,0 МПа і температурою $450^{\circ}C$. Нітрозні газів з температурою $300-350^{\circ}C$ з котла-утилізатора (3) спрямовують до швидкісного холодильника (4), в якому швидко охолоджують водою до $40-50^{\circ}C$. При цьому утворюється нітратна кислота з концентрацією 30–35 мас.%, яку подають в абсорбційну колону (18). Осушений нітрозний газ поступає в холодильник-окислювач (5), де відбувається окиснення частини NO до необхідного співвідношення $NO:NO_2$. Ступінь окислення NO до NO_2 регулюють подачею необхідної кількості повітря або чистого кисню. Використання чистого кисню дозволяє зменшити кількість інерту в нітрозному газі і, тим самим, збільшити ступінь конденсації оксидів азоту. У холодильнику-окислювачі (5) також утворюється нітратна кислота з концентрацією 58–60 мас.%, яку спрямовують в абсорбційну колону (18).

Нітрозні газів з холодильника-окислювача (5) подають послідовно в охолоджувані розсоллом з температурою $-20...-15^{\circ}C$ два холодильники-конденсатори (6) і (7). Охолодження нітрозних газів в присутності залишкової розведеної нітратної кислоти дозволяє проводити процес при температурах до $-20^{\circ}C$. В таких умовах виключена небезпека забивання трубчатки кристалами азот(IV) оксиду. У наслідок реалізації даної стадії утворюється рідка фаза багатокомпонентної системи «оксиди азоту–нітратна кислота–вода»,

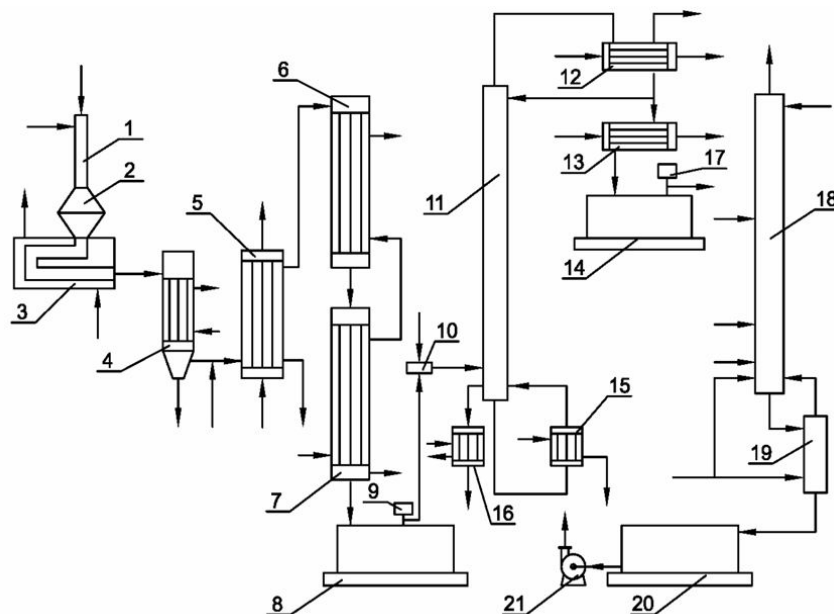


Рис. 2. Принципова технологічна схема отримання рідких сумішей $N_2O_3-N_2O_4$ методом конденсації оксидів азоту з нітрозних газів у виробництві неконцентрованої HNO_3 під тиском 0,8 МПа: 1 – змішувач; 2 – конвертор, 3 – котел-утилізатор; 4 – швидкісний холодильник; 5 – холодильник-окислювач; 6 – холодильник-конденсатор оксидів азоту I-ої ступені; 7 – холодильник-конденсатор оксидів азоту II-гої ступені; 8 – накопичувач рідких оксидів азоту; 9, 17 – насоси заглибні; 10 – змішувач; 11 – колона ректифікаційна; 12 – конденсатор; 13 – холодильник готового продукту; 14 – накопичувач готового продукту; 15 – кип’ятильник; 16 – холодильник кубового відходу; 18 – абсорбційна колона; 19 – продувальна колона; 20 – накопичувач неконцентрованої HNO_3 ; 21 – насос

що розшаровується. Отримана рідка фракція збирається в накопичувачі рідких оксидів азоту (8) і у подальшому подається до змішувач (10), в який також надходить 50–55% нітратна кислота з накопичувача (20).

Нітрозні гази після холодильника-конденсатора (7) надходять в нижню частину абсорбційної колони (18). Зі змішувача (10) водний розчин нітратної кислоти і оксидів азоту надходить на третю тарілку ректифікаційної колони (11). Вичерпна частина колони ректифікації (11) є реактором, де під час стікання суміші в куб апарату відбувається закріплення нітратної кислоти, а пара збагачується оксидами азоту. Рідка фаза у нижній частині колони ректифікації (11) підігрівається гарячим конденсатом водяної пари за допомогою виносного кип’ятильника (15). Кубовий відхід, що містить азот(IV) оксид, нітратну кислоту і воду, з нижньої частини колони ректифікації (11) подають в холодильник (16), охолоджуваний розсолем з температурою $-10...-15^{\circ}C$, а далі в нижню частину абсорбційної колони (18).

Пара, що виходить з вичерпною частини ректифікаційної колони (11), збагачується NO і очищаються від домішок нітратної кислоти і води

в зміцнювальній частині ректифікаційної колони (11), яка забезпечена 15 тарілками. Зрошення зміцнювальної частини ректифікаційної колони (11) здійснюють флегмою, що надходить з конденсатора оксидів азоту (12). Збагачені NO і очищені від HNO_3 і води пари конденсуються в конденсаторі оксидів азоту (12), охолоджуваному розсолем з температурою $-10...-15^{\circ}C$. Рідкі оксиди азоту після конденсатора (12) поділяють на дві частини. Одна частина повертається як флегма в колону ректифікації (11) на зрошення зміцнювальної частини. Друга частина – як готовий продукт охолоджується в холодильнику (13) до $-5...-10^{\circ}C$ і надходить до накопичувача готового продукту (14) і в подальшому на склад.

Нітрозні гази з холодильника-конденсатора оксидів азоту (7) і конденсатора оксидів азоту (12) подають в нижню частину абсорбційної колони (18). Сюди ж подають кубовий відхід з холодильника (16), додаткове повітря і нітрозний газ з продувочної колони (19). У середню частину абсорбційної колони (18) подають 30% нітратну кислоту з швидкісного холодильника (4) і 55–60% нітратну кислоту з холодильника-окислювача (5). На зрошення абсорбційної колони (18) надходить глибоко знесолена вода.

Тарілки абсорбційної колони (18) охолоджують розсолон з температурою -10°C . З нижньої частини абсорбційної колони (18) $50\text{--}55\%$ HNO_3 надходить на зрошення продувочної колони (19), де відбувається виділення розчинених оксидів азоту за допомогою повітря, що подається в нижню частину продувочної колони (19). Вибілена HNO_3 , що містить $0,1\text{--}0,2$ мас.% оксидів азоту, з продувочної колони (19) надходить до накопичувача (20). Частина $50\text{--}55\%$ HNO_3 з накопичувача (20) спрямовують (в разі потреби) в змішувач (10), а решту як напівпродукт застосовують в інших технологічних процесах – наприклад, для виготовлення аміачної селітри або інших азотних добрив.

Реалізація розробленої схеми дозволяє одержувати рідкі суміші, із вмістом N_2O_3 близько 50% , що відповідає вмісту NO на рівні 20% . В процесі ректифікації сумішей видаляють HNO_3 і H_2O до мінімального вмісту і отримують готовий продукт, який містить $20\text{--}25\%$ NO , і має низьку температурою кристалізації. Це дозволяє використовувати отримані суміші $\text{N}_2\text{O}_3\text{--}\text{N}_2\text{O}_4$ не тільки як інгібований теплоносій контурів охолодження, а й як окисник рідкого ракетного палива.

Однак присутність інертних компонентів у вихідному нітрозному газі не дозволяє досягти 100% -вої конденсації оксидів азоту. При тиску $0,73$ МПа і температурі $-16\text{--}-18^{\circ}\text{C}$ ступінь конденсації оксидів азоту становить близько 75% .

Збільшити вилучення оксидів азоту, що

містяться в нітрозному газі, можна шляхом їх поглинання водними розчинами лугів.

Технологічна схема одержання рідких сумішей $\text{N}_2\text{O}_3\text{--}\text{N}_2\text{O}_4$ з інверсійних газів

Виділення оксидів азоту з нітрозного газу методом поглинання водними розчинами лугів дозволяє організувати виробництво рідких сумішей $\text{N}_2\text{O}_3\text{--}\text{N}_2\text{O}_4$ у складі агрегатів одержання неконцентрованої нітратної кислоти. Водні розчини лугів здатні поглинати N_2O_3 (для утворення якого потрібно значно менше часу, ніж для утворення N_2O_4) з більшою швидкістю, у порівнянні з абсорбцією оксидів азоту водними розчинами нітратної кислоти. При цьому застосування лужного поглинання підвищує ступінь загального вилучення оксидів азоту з нітрозних газів до $98\text{--}99\%$.

За результатами теоретичних і експериментальних досліджень [9–12] розроблена технологія одержання рідких сумішей $\text{N}_2\text{O}_3\text{--}\text{N}_2\text{O}_4$ методом абсорбції оксидів азоту водними розчинами лугів з наступною інверсією водних розчинів нітритів нітратною кислотою з подальшою ректифікацією багатокомпонентної системи «оксиди азоту–нітратна кислота–вода», що розшаровується. В результаті реалізації технології можна одержувати рідкі суміші $\text{N}_2\text{O}_3\text{--}\text{N}_2\text{O}_4$, що містять $20\text{--}25\%$ NO , при мінімальній концентрації HNO_3 і H_2O . Принципова технологічна схема одержання рідких сумішей $\text{N}_2\text{O}_3\text{--}\text{N}_2\text{O}_4$ методом абсорбції зображена на рис. 3.

Нітрозні газу, одержані після спалювання

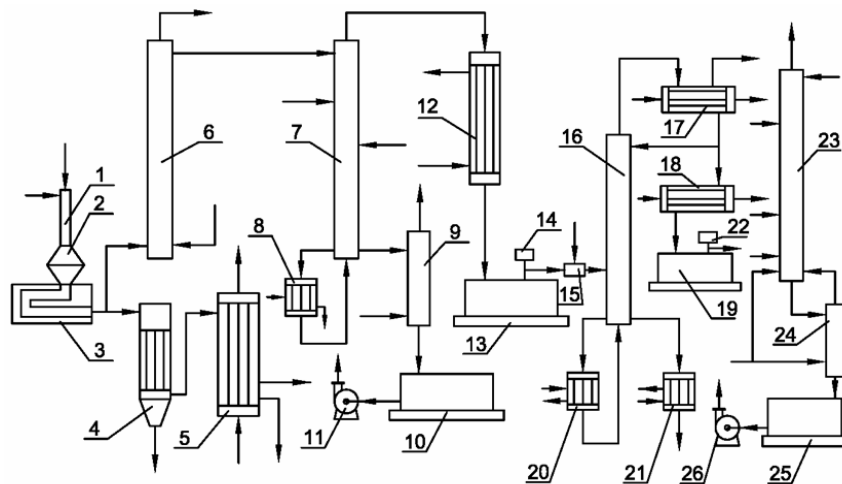


Рис. 3. Принципова технологічна схема одержання рідких сумішей $\text{N}_2\text{O}_3\text{--}\text{N}_2\text{O}_4$ методом конденсації оксидів азоту з інверсійних газів у виробництві неконцентрованої HNO_3 під тиском $0,8$ МПа: 1, 15 – змішувачі; 2 – конвертор; 3 – котел-утилізатор; 4 – швидкісний холодильник; 5 – холодильник-окислювач; 6 – реактор; 7 – інверсійна колона; 8, 20 – кип’ятильники; 9, 24 – продувальні колони; 10, 13, 19, 25 – накопичувачі; 11, 26 – насоси відцентрові; 12, 17 – конденсатори; 14, 22 – насоси заглибні; 16 – колона ректифікації; 18, 21 – холодильники; 23 – абсорбційна колона

очищеної аміачно-повітряної суміші в конверторі (2) і охолодження до 300–350°C в котлі-утилізаторі (3), поділяють на два потоки. Один потік спрямовують до швидкісного холодильника (4), де відбувається швидке охолодження газу водою до температури 40–50°C. У цьому апараті виділяється нітратна кислота з концентрацією 30–35 мас.%, яка подається до абсорбційної колони (23). Осушений нітрозний газ надходить у холодильник-окислювач (5), де основна маса NO окиснюється киснем до NO₂. Повноту окислення азот(II) оксиду до NO₂ регулюють за рахунок зміння кількості повітря, що подається в апарат. У холодильнику-окислювачі (5) також відбувається утворення 58–60% HNO₃, яка спрямовується до інверсійної колони (7). Нітрозний газ з холодильника-окислювача (5) подається до нижньої частини абсорбційної колони (23).

Другий потік нітрозного газу з котла-утилізатора (3) подається до нижньої частини реактора (6), що є колоною з тарілками провального типу. У нижню частину реактора (6) надходить також насичений лужний розчин (Na₂CO₃, NaOH, Ca(OH)₂). Прямоточний рух рідкої і газової фаз мінімізує наявність газового об'єму в реакторі, що знижує ступінь окислення NO до NO₂ і, отже, підвищує вміст нітритів у лужному розчині. Нітрозний газ із зменшеним вмістом оксидів азоту, з верхньої частини реактора (6) з температурою 120–130°C спрямовується до нижньої частини абсорбційної колони (23).

Нітрит-нітратні лужні розчини з масовим співвідношенням Me(NO₂)_n:Me(NO₃)_n (25+30):1, з верхньої частини реактора (6) з температурою 120–130°C спрямовуються на зрошення інверсійної колони (7). У середню частину інверсійної колони (7) подається 58–60% розчин HNO₃ з холодильника-окислювача (5) і 50–55% розчин HNO₃ з накопичувача (25). Процес інверсії нітритів нітратною кислотою проходить при температурі 80–105°C, яку підтримують нагріванням насиченого водного розчину нітрату в кип'ятильнику (8). До кип'ятильника (8) підводять водяну пару з температурою 150°C.

З нижньої частини інверсійної колони (7) водний розчин нітрату надходить на зрошення продувочної колони (9). У нижню частину продувочної колони (9) подається повітря, за допомогою якого з водного розчину солі виділяють розчинені оксиди азоту. Вибілений водний розчин нітрату з нижньої частини продувочної колони (9) надходить до накопичувача (10), звідки його спрямовують на випарювання і кристалізацію. З верхньої частини продувочної колони

(9) нітрозний газ подається до нижньої частини абсорбційної колони (23).

З верхньої частини інверсійної колони (7) оксиди азоту, що містять домішки H₂O, HNO₃ і HNO₂, подають в охолоджуваний розсол з температурою –15...–20°C конденсатор (12). Рідкі оксиди азоту з конденсатора (12) надходять до накопичувача (13), звідки подають в змішувач (15), куди одночасно надходить 50–55% HNO₃. Зі змішувача (15) водний розчин HNO₃ і оксидів азоту надходить на третю тарілку ректифікаційної колони (16). Рідка фаза в нижній частині колони ректифікації (16) підігрівується гарячим конденсатом водяної пари за допомогою виносного кип'ятильника (20). Кубовий відхід з нижньої частини колони ректифікації (16) подається до холодильника (21), що охолоджується розсол з температурою –10...–15°C, звідки він спрямовується до нижньої частини абсорбційної колони (23). З нижньої частини колони ректифікації (16) пара надходить до верхньої частини, яка забезпечена 15 тарілками, де відбувається очищення оксидів азоту від домішок HNO₃ і води. Зрошення зміцнювальної частини ректифікаційної колони (16) здійснюють флегмою, що надходить з конденсатора оксидів азоту (17). Очищені від HNO₃ і води оксиди азоту з верхньої частини колони ректифікації (16) надходять до конденсатора (17), охолодженого розсол з температурою –10...–15°C. Рідкі оксиди азоту після конденсатора (17) розділяються на два потоки.

Перший потік повертається як флегма до колони ректифікації (16) на зрошення зміцнювальної частини, а другий – охолоджується у холодильнику готового продукту (18) до –5...–10°C і надходить до накопичувача (19) з подальшим відвантаженням на склад.

Нітрозні гази з холодильника-окислювача (5), реактора (6), продувних колон (9) і (24), конденсатора оксидів азоту (17) подаються до нижньої частини абсорбційної колони (23). Сюди ж надходить кубовий відхід з холодильника (21) і, додатково, повітря. До середньої частини абсорбційної колони (23) подається 30% HNO₃ зі швидкісного холодильника (4).

На зрошення абсорбційної колони (23) подають глибоко знесолону воду. Тарілки абсорбційної колони (23) охолоджують розсол з температурою –10°C. З нижньої частини абсорбційної колони (23) нітратна кислота з масовою концентрацією 50–55% надходить на зрошення продувочної колони (24), де реалізується виділення розчинених оксидів азоту за допомогою

повітря, що подається до нижньої частини продувочної колони. Вибілена HNO_3 з вмістом оксидів азоту 0,1–0,2 мас.% з продувочної колони (24) надходить до накопичувача (25). Частина 50–55% HNO_3 з накопичувача (25) спрямовують (в разі потреби) в інверсійну колону (7) і змішувач (15), а решту як напівпродукт застосовують в інших технологічних процесах – наприклад, для виготовлення аміачної селітри або інших азотних добрив.

В усіх запропонованих схемах газ, що відходить з верхньої частини абсорбційної колони, після каталітичної очистки викидають в атмосферу.

Висновки

За результатами досліджень розроблені технології та запропоновані принципів технологічні схеми одержання рідких сумішей N_2O_3 і N_2O_4 різними способами. Розроблені схеми можуть бути інтегровані в існуючі схеми виробництва концентрованої та неконцентрованої нітратної кислоти на вітчизняних підприємствах азотної промисловості, і здатні забезпечити потреби атомної енергетики України у вітчизняному інгібованому теплоносії контурів охолодження та є основою виробництва окисників рідкого ракетного палива.

На дослідно-промисловій установці, створеної у складі виробництва концентрованої нітратної кислоти методом прямого синтезу, на основі виготовлених рідких сумішей N_2O_3 – N_2O_4 отриманий інгібований теплоносії для контурів атомного реактора. При створенні принципів технологічних схем запропоновані нові технічні рішення, що передбачають здійснення процесу ректифікації водних розчинів нітратної кислоти й оксидів азоту, та забезпечують одержання розчинів N_2O_3 – N_2O_4 з мінімальним вмістом HNO_3 та H_2O і оптимальним вмістом NO .

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Десорбция оксидов азота из производственной азотной кислоты (58–60 % масс.)* / Литвиненко А.А., Печенко Т.И., Подустов М.А., Букаченко А.И. // *Восточно-Европ. журн. передовых технол.* – 2015. – № 5/6 (77). – С.43-48.
2. *Kuporka J.* Removal of nitrogen oxides from flue gases in a packed column // *Environ. Prot. Eng.* – 2011. – Vol.37. – No. 1. – P.13-22.
3. *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.
4. *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.
5. *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.
6. *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.
7. *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.
8. *Verhock F., Daniels F.* The dissociation constants of nitrogen tetroxide and of nitrogen trioxide // *J. Am. Chem. Soc.* – 1931. – Vol.53. – P.1250-1263.
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.
10. *Interaction of liquid nitrogen(IV) oxide with aqueous solutions of nitric acid and rectification of the generated mixtures* / Sozontov V.I., Moskałyk V.M., Tabunschikov V.G., Katkovnikova L.A., Kovalenko I.L. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2019. – No. 1. – P.107-115.
11. *Effects of temperature and concentrations of initial components on the fabrication of liquid mixtures N_2O_3 – N_2O_4* / Moskałyk V.M., Arkhypov O.G., Sozontov V.G., Kovalenko I.L. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2019. – No. 6. – P.128-135.
12. *The study of the composition of the vapor phase above the stratified aqueous solutions of nitric acid and nitrogen oxides* / Sozontov V.G., Arkhypov O.G., Suvorin O.V., Moskałyk V.M., Kovalenko I.L. // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii.* – 2019. – No. 2. – P.121-126.

Надійшла до редакції 20.11.2019

TECHNOLOGY FOR PRODUCING LIQUID MIXTURES

 $N_2O_3-N_2O_4$

V.G. Sozontov ^a, V.M. Moskalyk ^a, O.G. Arkhypov ^a,
I.L. Kovalenko ^{b, *}, O.V. Berzenina ^b

^a Volodymyr Dahl East Ukrainian National University,
Severodonetsk, Ukraine

^b Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro,
Ukraine

* e-mail: il-kovalenko@ukr.net

The paper reports the development of technology for producing liquid mixtures $N_2O_3-N_2O_4$, which is suitable for integration into existing productions of concentrated and non-concentrated HNO_3 . New manufacturing schemes have been proposed. It is shown that the synthesis of liquid mixtures $N_2O_3-N_2O_4$ as a basis for the production of inhibited coolant for nuclear reactors is possible by hydrolysis of nitrogen (IV) oxide. The technology can be integrated into the existing industrial installations for producing concentrated HNO_3 . A pilot plant was developed and implemented; technological parameters were optimized to fabricate $N_2O_3-N_2O_4$ mixtures that contain up to 20 wt.% of NO and are suitable for the use in the production of Ukrainian inhibited coolant for nuclear reactors. The basic manufacturing schemes have been proposed and the conditions for the synthesis of an oxidizer for liquid rocket fuel containing 20–25 wt.% of NO and only minimum concentrations of HNO_3 and H_2O have been determined. The manufacturing schemes have been proposed to fabricate such a product from nitrous gases by the condensation method followed by a subsequent rectification or, alternatively, by the method of nitrogen oxides absorption using aqueous alkaline solutions followed by a subsequent inversion of aqueous nitrite solutions by HNO_3 solutions and rectification of multi-component systems «nitrogen oxides– HNO_3 – H_2O ».

Keywords: manufacturing scheme; nitrogen oxides; nitric acid; rectification; nitrous gases, absorption; inversion.

REFERENCES

- 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 nitric acid (58–60 wt.%)]. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2015, no. 5/6(77), pp. 43–48. (in Russian).
- Kuporka J. Removal of nitrogen oxides from flue gases in a packed column. *Environment Protection Engineering*, 2011, vol. 37, pp. 13–22.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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.
- 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).
- 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.
- 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).
- Sozontov V.G., Moskalyk V.M., Tabunshchikov V.G., Katkovnikova 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).
- Moskalyk V.M., Arkhypov O.G., Sozontov V.G., Kovalenko I.L. Vliyanie temperatury i kontsentratsii iskhodnykh komponentov na poluchenie zhidkikh smesei $N_2O_3-N_2O_4$ [Effects of temperature and concentrations of initial components on the fabrication of liquid mixtures $N_2O_3-N_2O_4$]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2019, no. 6, pp. 128–135.
- 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).