

УДК 661.56+661.57

*О.І. Чернецов^а, О.В. Кобзєв^б, В.В. Казаков^б, В.Г. Созонтов^в, О.В. Суворін^в***ВПЛИВ НІТРОГЕН(III) ОКСИДУ НА ПРОЦЕС ОДЕРЖАННЯ КОНЦЕНТРОВАНОЇ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ МЕТОДОМ ПРЯМОГО СИНТЕЗУ**^а ТОВ Науково-виробниче підприємство «Зоря», м. Рубіжне, Україна^б Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», м. Харків, Україна^в Східноукраїнський національний університет ім. Володимира Даля, м. Северодонецьк, Україна

В даній роботі вивчено вплив нітроген(III) оксиду на процес виділення динітроген тетраоксиду у дефлегматорі при одержанні «сирої суміші» ($\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4\text{--N}_2\text{O}_3\text{--NO--NO--H}_2\text{O}$) при виготовленні концентрованої нітратної кислоти методом прямого синтезу. Визначено залежність початку кристалізації від складу суміші $\text{N}_2\text{O}_4\text{--N}_2\text{O}_3$ і температури та запропоновано холодоагент, здатний підтримувати оптимальну температуру процесу виділення N_2O_4 . Підтверджено відсутність нітроген(III) оксиду та нітроген(I) оксиду у автоклавній кислоті.

Ключові слова: нітроген(III) оксид, динітроген тетраоксид, концентрована нітратна кислота, прямий синтез, дефлегматор.

DOI: 10.32434/0321-4095-2021-139-6-96-101

Вступ

Унікальність процесу виробництва концентрованої нітратної кислоти методом прямого синтезу полягає в тому, що він дає можливість не тільки одержувати HNO_3 з концентрацією від 98,2% до 99,6 %, але й одержувати похідні продукти – динітроген тетраоксид, окиснювачі ракетного палива, оксиди нітрогену вищих концентрацій, які все більше використовуються в різних галузях промисловості [1–4].

В роботі [1] автори наводять термодинамічні дані щодо компонентів системи $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_5\text{--N}_2\text{O}_3\text{--NO}_2\text{--NO}$ та відповідні розрахунки. Однак з деякими висновками цих авторів можна не погодитися через те, що розрахунки виконані для ідеальних умов у зв'язку з чим не можуть бути використані для вирішення практичних задач.

Авторами роботи [2] наводяться умови розкладання нітратної кислоти, що є дуже важливим для приготування «сирої суміші», а також розрахунки енергії активації процесу розкладання водних розчинів нітратної кислоти.

В роботі [3] вивчено фізико-хімічні властивості системи $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4\text{--NO}_2\text{--NO}$ та умови утворення окиснювачів ракетного палива. Також розглядаються шляхи утилізації компонентів ракетного палива, а саме окиснювачів

типу АК.

Авторам [4] при дослідженні умов фазового переходу оксидів нітрогену (газ–рідина–кристалізація) не вдалося довести вплив на них нітроген (III) оксиду та нітроген (V) оксиду.

Одним з важливих моментів вказаного методу виробництва концентрованої нітратної кислоти є вилучення рідкого динітроген тетраоксиду, який далі спрямовується на приготування «сирої суміші», тобто суміші N_2O_4 та N_2O_3 з розчинами нітратної кислоти, і далі на автоклавнування (синтез нітратної кислоти високої концентрації за участі кисню).

Незважаючи на добру вивченість N_2O_4 , NO_2 та NO , дослідженню властивостей N_2O_3 приділялося порівняно менше уваги. Це, певною мірою, пов'язане з тим, що у звичайних умовах, тобто при температурах вище 0°C і пружності оксидів азоту менше 0,1 МПа, N_2O_3 є практично повністю дисоційованим, і через це мати справу з цим оксидом широкому колу дослідників не доводилося.

Експериментальна частина

Фізико-хімічні властивості системи $\text{HNO}_3\text{--N}_2\text{O}_4\text{--NO}_2\text{--NO--H}_2\text{O}$ досліджувалися багатьма авторами, результати цих досліджень наведені в літературі [1–3,5].

Серед іншого, у роботі [6] була визначена

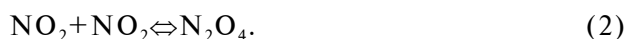
участь N_2O_3 у вказаній системі, а у роботах [6,7] розроблені напрями, які дозволяють одержувати вищі оксиди нітрогену – N_2O_5 , N_2O_4 та N_2O_3 .

Наші дослідження були спрямовані на визначення впливу N_2O_3 в процесах одержання концентрованої нітратної кислоти методом прямого синтезу, а саме на стадії дефлегмації, тобто вилучення N_2O_4 .

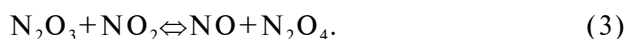
Від правильного перебігу цього процесу залежить якість концентрованої нітратної кислоти, що одержується, і екологічна безпека, що пов'язане з можливим випадінням кристалів суміші $N_2O_4+N_2O_3$, забиванням устаткування, втратою вакууму в системі та викидом оксидів нітрогену у довкілля.

В процесі абсорбції оксидів нітрогену та кислотоутворенні важливе значення мають не тільки N_2O_4 , NO_2 , NO , але й нітроген (III) оксид – N_2O_3 , наявність якого суттєво впливає на одержання концентрованих розчинів нітратної кислоти.

Кисневі сполуки нітрогену з валентністю від двох до чотирьох при спільній їх присутності знаходяться в стані рухливої рівноваги:



З цих рівнянь може бути отримане ще одне, яке пов'язує між собою всі чотири молекули:



Ця реакція протікає без зміни об'єму, а отже константа рівноваги її є безрозмірною і змінюється тільки зі зміною температури. Оцінка величини цієї константи дає значення близьке до одиниці, тобто при близьких концентраціях всіх чотирьох видів молекул суміш являє собою ідеальну рівноважну систему.

Через надзвичайно велику рухливість реакцій (1) та (2), реакція (3) також повинна бути дуже рухливою.

Нітроген (III) оксид при температурі $3,5^\circ C$ конденсується у рідину блакитного кольору, яка доволі швидко розкладається. Стійкий стан N_2O_3 спостерігається лише при температурі мінус

$27^\circ C$, при цьому рідина набуває темно-блакитного забарвлення. Це явище неодноразово спостерігалось в оглядових вікнах дефлегматорів рідких оксидів нітрогену виробництва концентрованої нітратної кислоти прямим синтезом. При температурі від мінус $13^\circ C$ до мінус $15^\circ C$ спостерігалось випадіння кристалів, тобто присутність N_2O_3 в системі $N_2O_4-N_2O_3$ дозволяє здійснювати процес утворення N_2O_4 при більш низьких температурах, ніж це визначено регламентними нормами (від мінус 8 до мінус $10^\circ C$), що позитивно впливає на швидкість і повноту виділення N_2O_4 . Температура кристалізації N_2O_3 дорівнює мінус $103^\circ C$. Це підтверджується значеннями тиску пари над рідким N_2O_3 , наведеними в табл. 1 [2,3].

Парціальний тиск пари над рідким N_2O_3 при температурі від 0 до мінус $25^\circ C$ можна розрахувати за рівнянням:

$$\lg P_{N_2O_3} = 10,3 - \frac{2057,8}{t},$$

де $P_{N_2O_3}$ – парціальний тиск пари над рідким N_2O_3 , мм рт. ст.; t – температура, $^\circ C$.

Нітроген (III) оксид обмежено змішується з водою. Аналізуючи дані з розчинності системи $N_2O_3-H_2O$, можна зазначити наявність чотирьох критичних моментів:

1) при температурі $0^\circ C$ наявні два рідких шари з об'ємним вмістом нітроген (III) оксиду 42% та 97%;

2) температура розчинення суміші дорівнює $55^\circ C$, що відповідає масовому вмісту нітроген (III) оксиду на рівні 65%.

3) стан рівноваги газоподібної та двох рідких фаз відповідає температурі мінус $33,3^\circ C$ та масовому вмісту нітроген (III) оксиду 36%.

4) потрійна точка з нітроген (III) оксидом у твердому стані відповідає температурі менше мінус $103^\circ C$ при масовому вмісті нітроген (III) оксиду більше 98% [8].

Були вивчені:

1) вплив вмісту N_2O_3 в газовій і рідкій фазах на рівновагу в системі $N_2O_4-N_2O_3-NO_2-NO$ в розглянутому інтервалі температур; була підтверджена константа рівноваги для реакції утворення нітроген (III) оксиду при різних тем-

Таблиця 1

Залежність тиску пари над рідким N_2O_3 від температури

$t, ^\circ C$	-70	-60	-50	-40	-30	-20	-10	0	3,5
$p, \text{ мм рт. ст.}$	171	176	182	200	227	264	310	455	760

пературах і термодинамічні параметри реакції ΔH і ΔG ;

2) умови замерзання системи $N_2O_4-N_2O_3$ для всього діапазону складів, а також визначено температуру замерзання N_2O_3 при мінімальному вмісті N_2O_4 і розташування евтектичної точки;

3) структура нітроген (III) оксиду і можливість одержання чистого N_2O_3 ;

4) густина нітроген (III) оксиду і його суміші з N_2O_4 при різних температурах.

Температуру кристалізації розчинів $N_2O_4-N_2O_3$ вимірювали каліброваними термометрами з ціною поділки $0,1^\circ C$ візуально-політермічним методом з відбором проб для аналізу. Установка складалася із посудини з розчином, що досліджувався, який перемішувався магнітною мішалкою. Охолодження розчину проводили парою азоту, яка утворювалася при випаровуванні рідкого N_2 з посудини Дьюара, розташованої під посудиною з розчином, що досліджувався. Нагрівання розчину здійснювалося шляхом подавання напруги на срібну плівку, якою була вкрита посудина. Точність вимірювання для даної системи складає $\pm 5\%$ відносних.

Визначення густини розчинів, що досліджувалися, виконували пікнометрами капілярного типу, які були попередньо градуированими з використанням еталонних сумішей. Розбіжність між паралельними визначеннями не перевищувала 2 кг/м^3 .

Вивчення залежності температури кипіння розчинів $HNO_3-N_2O_4-N_2O_3$ від складу при атмосферному тиску проводили на приладі, який складався з термостатованої посудини, обладнаного зворотним холодильником і гідрозатвором. Температуру кипіння розчину вимірювали каліброваним термометром з ціною поділки $0,1^\circ C$. Розбіжність між паралельними вимірюваннями не перевищувала $\pm 2^\circ C$. Приведення температури кипіння до нормального барометричного тиску приводили за відомим рівнянням Клапейрона-Клаузіуса. При розрахунку поправкового коефіцієнта для температури, який складає $3,5 \cdot 10^{-3}$ град/кПа, використовували фізичні константи чистих компонентів системи $HNO_3-N_2O_4-N_2O_3$.

Склад парової (газової фази), що містить $HNO_3-N_2O_4-N_2O_3-NO-H_2O$, визначали наступним чином. Газову (парову) фазу конденсували і вимірювали діелектричну проникність рідкої фази (ϵ_1). Потім рідку фазу продували киснем, завдяки чому NO та N_2O_3 окиснювалися до N_2O_4 , і знову вимірювали діелектричну проникність

(ϵ_2). За залежністю ϵ_2 від сумарного вмісту HNO_3 та H_2O у N_2O_4 встановлювали концентрацію HNO_3 і H_2O . За різницею $\epsilon_1 - \epsilon_2$ визначали вміст NO та N_2O_3 . Методика аналізу базується на вимірюванні діелектричної проникності нітроген (IV) оксиду залежно від вмісту в ньому NO (N_2O_3) і HNO_3 (H_2O).

При вивченні пружності пари використовували статичний метод з мембранним нуль-манометром. Принцип методу полягає в тому, що зачинену посудину з рідиною, що досліджувалася, розміщували у термостаті, в якому контролювали температуру за допомогою каліброваного термометра з ціною поділки $0,1^\circ C$, а за допомогою вимірювальної системи, яка складалася з нуль-манометра та відкритого ртутного манометра, фіксували тиск пари. Точність цього методу вимірювання для систем, що вивчалися, складає $\pm 3\%$ відносних, що свідчить про його достатню надійність.

Дослідження фазової рівноваги рідина-пара виконували методом струму, принцип якого полягає в тому, що розчин, який досліджувався, пропускали зверху вниз крізь зміювик, що обігрівався, звідки він відразу потрапляв до гідрозатвору, що охолоджувався, і далі до збірника. Парову фазу конденсували у холодильнику і збирали у приймачі, який охолоджувався твердим карбон (IV) оксидом. Кількість конденсату парової фази не перевищувала 4% від кількості рідини.

Результати та обговорення

Виконано вимірювання температури кристалізації системи $N_2O_4-N_2O_3$. Точка замерзання рідини зі стехіометричним складом N_2O_3 складає мінус $103^\circ C$. Евтектичній точці відповідає масовий склад $83,5\%$ N_2O_3 і температура мінус $106,2^\circ C$.

Детальніше пружність пари вивчена в межах складів від NO_2 (N_2O_4) до практично 100% -го N_2O_3 при температурах від 0 до мінус $60^\circ C$.

Також отримано дані з пружності пари над розчинами $N_2O_4-N_2O_3$ при тисках вище атмосферного і було показано, що пружність пари можна розрахувати за рівнянням:

$$\lg P = 8,95 - f(x) \frac{1}{T},$$

де P – тиск пари, мм рт.ст.; T – температура, К; $f(x)$ – кутовий коефіцієнт, що залежить від складу суміші.

Розрахунок рівноважної концентрації оксиду азоту (III) значно ускладнюється через те,

що разом з утворенням N_2O_3 з NO і NO_2 також відбувається і утворення N_2O_4 з NO_2 .

При поглинанні N_2O_3 лугом переважно утворюється нітритна сіль, що свідчить про перебіг реакції



При накопиченні NO разом з утворенням NO_2 та N_2O_4 збільшується вміст N_2O_3 . Максимальна його кількість утворюється при окисненні NO , що дорівнює 50%. При подальшому окисненні NO вміст N_2O_3 знову збільшується, а при повному його окисненні наближається до нуля.

Швидкість взаємодії NO та NO_2 можна описати наступним рівнянням:

$$\frac{dP_{N_2O_3}}{dt} = kP_{NO}P_{NO_2},$$

і вона є достатньо великою. Рівновага реакції утворення N_2O_3 встановлюється за 0,1 с.

Знаючи залежність тиску пари оксидів азоту від температури, можна оцінити мольну теплоту випаровування системи $N_2O_4-N_2O_3$, яка складає 628,5 кДж/г.

Питома теплота випаровування N_2O_4 складає 419 кДж/г. Якщо прийняти лінійну залежність теплоти випаровування, для орієнтованого розрахунку питомої теплоти випаровування розчинів $N_2O_4-N_2O_3$ можна прийняти наступне співвідношення:

$$r = 100 + 0,5C_{N_2O_3}.$$

Основні розраховані значення густини розчинів $N_2O_4-N_2O_3$ наведені в табл. 2.

Наведені дані потребують перевірки, особливо при значеннях вмісту N_2O_3 близько 5% та температури від 0 до мінус 10°C.

Було розглянуто відмінність у механізмі взаємодії NO з рідким або твердим тетраоксидом діазоту. Показано, що таким шляхом мож-

на одержати N_2O_3 з чистотою близько 99,5%.

Пара над сумішами $N_2O_4-N_2O_3$ завжди містить більше N_2O_3 , ніж рідка фаза. При будь-якому конкретному тиску існує визначений склад рідини, пара над якою відповідає складу зі стехіометричним співвідношенням N_2O_3 , хоч пара при цьому містить всі види молекул – N_2O_4 , N_2O_3 , NO_2 та NO . При підвищенні вмісту нітроген (III) оксиду в розчині вище цього складу, пара повинна формально розглядатися як суміш NO та N_2O_3 . Над рідиною, стехіометричний склад якої близький до N_2O_3 , пара складається вже в основному з NO . Таким чином, подібно динітроген тетраоксиду, нітроген (III) оксид повинен розглядатися як дисоціативна хімічна сполука. Через те, що N_2O_3 утворюється з молекул різного типу – NO і NO_2 , фізичні властивості яких є суттєво відмінними, а теплоти хімічної взаємодії між NO_2 і NO_2 та NO і NO_2 є співрозмірними як між собою, так і з теплотами випаровування, то система NO_2-NO являє собою той випадок, коли провести чітку межу між фізичними та хімічними процесами дуже складно. Рідкі суміші $N_2O_4-N_2O_3$ у деяких випадках зручніше розглядати як розчини NO у N_2O_4 .

Це підтверджується тим фактом, що при утворенні «сирої суміші», яка являє собою систему $HNO_3-N_2O_4-N_2O_3-NO-H_2O$, у мішалках виробництва нітратної кислоти підвищеної концентрації методом прямого синтезу (рисунок), перед її передачею до автоклавів під тиском 64 атм N_2O_3 відсутній, а в нітратній кислоті після автоклавів, тобто після перебігу реакцій окиснення «сирої суміші» киснем під тиском 60 атм, відсутній NO .

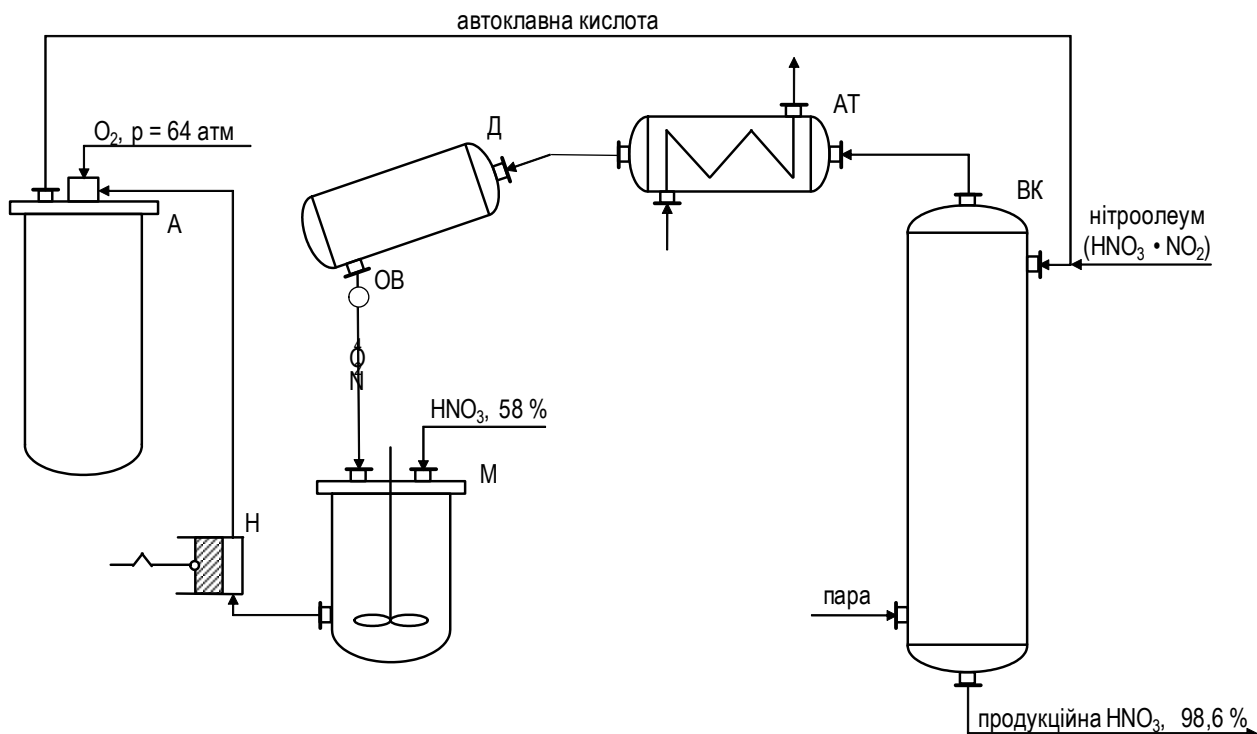
Тобто підтверджується механізм утворення нітратної кислоти підвищеної концентрації методом прямого синтезу за участі розчину нітратної кислоти, динітроген тетраоксиду, води та кисню.

З підвищенням вмісту N_2O_3 у N_2O_4 температура кипіння значно знижується, тому при одержанні концентрованих розчинів $N_2O_3-N_2O_4$

Таблиця 2

Густина розчинів $N_2O_4-N_2O_3$ при різній температурі

$C_{N_2O_3}, \%$	Густина розчинів, кг/м ³				
	$t=-14^{\circ}C$	$t=-10^{\circ}C$	$t=-5^{\circ}C$	$t=0^{\circ}C$	$t=5^{\circ}C$
0	–	–	1500	1490	1479
12	1512	1503	1490	1483	1472
20	–	1492	1488	1477	1466
30	–	–	1482	1472	–
75	–	1470	1458	–	–
100	–	1453	1443	–	–



Принципова схема одержання нітратної кислоти підвищеної концентрації методом прямого синтезу:

А – автоклав; АТ – розсільний холодильник; ВК – вибілювальна колона; Д – дефлегматор;

М – мішалка; Н – триплекс-насос; ОВ – оглядове вікно

необхідно підтримувати порівняно невисокі температури в системі. Було досліджене одержання розчинів, які містять від 50% до 60% N_2O_3 . Температури, при яких можуть бути виділені такі рідини при атмосферному тиску, повинні складати від мінус 5 до $0^{\circ}C$ і для конденсації потрібно мати холодоагент з температурою від мінус 10 до мінус $20^{\circ}C$. Таким реагентом може бути розчин $Ca(NO_3)_2$ з масовим вмістом від 40 до 46%, який застосовується в промисловості саме з такими параметрами [9]. Тоді, при сучасному стані обладнання вилучити N_2O_3 з розчину $N_2O_4-N_2O_3$, де вміст N_2O_3 складає близько 50%, можна при температурах від мінус 5 до мінус $1^{\circ}C$, температура холодоагенту при цьому повинна бути від мінус 10 до мінус $20^{\circ}C$, що позитивно вплине на швидкість і повноту виділення N_2O_4 .

Висновки

Таким чином, на підставі здійснених досліджень отримані дані щодо фізико-хімічних властивостей системи $N_2O_4-N_2O_3$ та визначена гранична температура та склад розчину, при яких є можливим випадіння кристалів, що можуть спричинити аварійні ситуації у технологічному процесі одержання нітратної кислоти підвище-

ної концентрації прямим синтезом. Також обрано холодоагент, за допомогою якого можна створити температуру при якій стає можливим вилучення продукту – N_2O_3 . Показано, що при перемішуванні компонентів «сирої суміші» $HNO_3-N_2O_4-N_2O_3-NO-H_2O$, стисненні до 64 атм і при проведенні автоклавування в присутності кисню, N_2O_3 і NO переходять у стабільну форму – $HNO_3 \cdot NO_2$.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кравченко И.В., Дышловой В.И., Забирко Е.В. Механизм термического распада азотной кислоты // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 2. – С.41-46.
2. Созонтов В.И., Казаков В.В., Гринь Г.И. Технология утилизации меланжей. – Северодонецк: ОАО «Северодонецкая городская типография», 2006. – 176 с.
3. Гринь Г.И., Пономарев В.А., Созонтов В.И. Исследование процесса термического разложения нитратной кислоты // Восточно-европ. журн. передовых технол. – 2012. – Т.6. – № 6(60). – С.41-44.
4. Maurer R., Bartsch U. Enhanced plant design for the production of azeotropic nitric acid // Proc. The Nitrogen 2000. – Vienna, Austria. – 2000. – 16 p.

5. *Karavaev M.M.* Об образовании азотной кислоты при взаимодействии четырехоксида азота и воды в жидкой фазе // Исследования в области неорг. технол. – 1972. – С.14-22.

6. *Химия* и технология триоксида азота / Созонтов В.И., Гринь Г.И., Кошовец Н.В. и др. – Северодонецк: изд-во ВНУ им. В. Даля, 2017. – 180 с.

7. *Технологія* зв'язаного нітрогену. Синтез п'ятиоксиду динітрогену / Созонтов В.Г., Гринь Г.І., Кошовець М.В. та ін. – Северодонецьк: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2019. – 256 с.

8. *Каут В.М., Лендеров Ю.В., Дмитриева Н.К.* Температура кристаллизации растворов $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ // Химия и технол. азотных удобрений. Труды ГИАП. – 1969. – Вып. 1. – С.5-10.

9. *Фізико-хімічні* основи та технологія утилізації інгібованих сумішей концентрованої нітратної кислоти та оксидів нітрогену / Созонтов В.Г., Гринь Г.І., Кошовець М.В. та ін. – Северодонецьк: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2018. – 272 с.

Надійшла до редакції 06.05.2021

THE EFFECT OF NITROGEN (III) OXIDE ON DIRECT SYNTHESIS OF CONCENTRATED NITRIC ACID

O.I. Chernetsov^a, O.V. Kobziev^{b,}, V.V. Kazakov^b, V.G. Sozontov^c, O.V. Suvorin^c*

^a Research and Production Enterprise «Zarya» Ltd, Rubizhne, Ukraine

^b National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Kharkiv, Ukraine

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

* e-mail: o.kobziev@gmail.com

The effect of nitrogen (III) oxide on the process of dinitrogen tetroxide separation in a dephlegmator during preparation of a «crude mixture» ($\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-N}_2\text{O}_3\text{-NO}_2\text{-NO-H}_2\text{O}$) in the production of concentrated nitric acid by direct synthesis was studied in this work. The dependence of crystallization onset on the composition of the $\text{N}_2\text{O}_4\text{-N}_2\text{O}_3$ mixture and temperature was determined. The refrigerant capable of maintaining the optimal temperature of the N_2O_4 extraction was suggested. The absence of nitrogen (III) oxide and nitrogen (I) oxide in the autoclave acid was confirmed.

Keywords: nitrogen (III) oxide; dinitrogen tetroxide; concentrated nitric acid; direct synthesis; dephlegmator.

REFERENCES

1. Kravchenko IV, Dyshlovoi VI, Zabirko EV. Mekhanizm termicheskogo raspada azotnoi kisloty [Mechanism of thermal decomposition of nitric acid]. *Energy Technol Resour Saving*. 2011; 2: 41-46. (in Russian).

2. Sozontov VI, Kazakov VV, Gryn GI. *Tekhnologiya utylizatsii melanzhei* [Technology of melange utilization]. Severodonetsk: Severodonetsk City Publishing House; 2006. 176 p. (in Russian).

3. Gryn GI, Ponomarev VA, Sozontov VI. Issledovanie protsessa termicheskogo razlozheniya vodnykh rastvorov nitratnoi kisloty [Research of thermal decomposition of nitrate acid water solution]. *East Eur J Enterprise Technol*. 2012; 6: 41-44. (in Russian). doi: 10.15587/1729-4061.2012.5550.

4. Maurer R, Bartsch U. Enhanced plant design for the production of azeotropic nitric acid. In: *Proceedings of The Nitrogen 2000*; Vienna, Austria; 2000. p. 1-16.

5. Karavaev MM. Ob obrazovanii azotnoi kisloty pri vzaimodeistvii chetyrekhokisi azota i vody v zhidkoi faze [About the formation of nitric acid during the interaction of nitrogen tetroxide with water in a liquid phase]. *Res Inorg Technol*. 1972; 14-22. (in Russian).

6. Sozontov VI, Gryn GI, Koshovets NV, Kazakov VV, Suvorin AV, Azarov NI, et al. *Khimiya i tekhnologiya trioksida diazota* [Chemistry and technology of dinitrogen trioxide]. Severodonetsk: Volodymyr Dahl East Ukrainian National University; 2017. 180 p. (in Russian).

7. Sozontov VG, Gryn GI, Koshovets MV, Kazakov VV, Suvorin OV, Zubtsov EI, et al. *Tekhnologiya zviazanogo nitrogeneru. Syntez piatyoksydu dynitrogeneru* [Technology of fixed nitrogen. Synthesis of dinitrogen pentoxide]. Severodonetsk: Volodymyr Dahl East Ukrainian National University; 2019. 256 p. (in Ukrainian).

8. Kaut VM, Lenderov YuV, Dmitrieva NK Temperatura kristallizatsii rastvorov $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ [Crystallization temperature of $\text{HNO}_3\text{-N}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$ solutions]. *Chem Technol Nitrogen Fertil Pap State Inst Nitric Ind*. 1969; 1: 5-10. (in Russian).

9. Sozontov VG, Gryn GI, Koshovets MV, Kazakov VV, Arkhypov O.G., Suvorin OV, et al. *Fizyko-khimichni osnovy ta tekhnologiya utylizatsii inhibovanykh sumishei kontsntrovanoyi nitratnoyi kysloty ta oksydiv nitrogeneru* [Physicochemical fundamentals and utilization technology of inhibited mixtures of concentrated nitric acid and nitrogen oxides]. Severodonetsk: Volodymyr Dahl East Ukrainian National University; 2018. 272 p. (in Ukrainian).