

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2025-291-5-74-87>

УДК 662.758

ВИЗНАЧЕННЯ МОЖЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ХОЛОДНОЇ ПЛАЗМИ ДЛЯ ОКИСЛЕННЯ АТМОСФЕРНОГО АЗОТУ В ОКСИДИ НІТРОГЕНУ ТА ВПЛИВУ СИЛИ СТРУМУ ЧЕРЕЗ УСТАНОВКУ НА ПРОЦЕС

Слободянюк В.П., Кудрявцев С.О., Целіщев О.Б., Лорія М.Г.

DETERMINATION OF THE POSSIBILITY OF USING COLD PLASMA FOR THE OXIDATION OF ATMOSPHERIC NITROGEN INTO NITROGEN OXIDES AND THE INFLUENCE OF ACTIVATING SUBSTANCES ON THE PROCESS

Slobodyanyuk V.P., Kudryavtsev S.O., Tselishchev O.B., Loria M.G.

Об'єктом дослідження є процес окислення атмосферного азоту в оксиди нітрогену. Окиснення атмосферного азоту з метою отримання нітратної кислоти, є важливими для розробки нових методів зв'язування атмосферного азоту та активації метану, які є фундаментальними проблемами в галузі хімічної науки і технології. Проведено дослідження процесу окиснення молекулярного азоту та залежність вмісту оксидів нітрогену від сили току через установку з електродуговим генератором низькотемпературної плазми.

Для підтвердження гіпотези було здійснено квантово-хімічні дослідження реакційної активності нітратної кислоти та продуктів її розпаду. На початковому етапі проведено квантово-хімічні розрахунки методом DFT для визначення електронної структури та термодинамічних параметрів основного стану нітратної кислоти та трьох її відомих ізомерів.

Для впровадження процесу отримання нітратної кислоти з атмосферного повітря за допомогою репродуктивної технології, запропоновано конструкція реактора для отримання оксидів нітрогену шляхом прямого окиснення азоту в потоці холодної плазми. При цьому було запропоновано використання ефекту отримання оксидів азоту в повітряній суміші з парами азотної кислоти та при термічному розкладанні перекису нітрогену з азотом атмосферного повітря. Встановлено ефективність використання холодної плазми для окиснення атмосферного азоту, що підтверджується отриманими залежностями. Виявлено вплив сили струму через установку в присутності перекису водню та спиртів як активаторів процесу окислення атмосферного азоту у високоенергетичному середовищі.

Дослідження показали, що при збільшенні сили току через установку кількість оксидів азоту збільшується для усіх речовин активаторів в 2 - 8 разів.

Виявлено вплив вмісту оксидів нітрогену від сили току через установку з електродуговим генератором низькотемпературної плазми. Визначено, що при порівнянні речовин-активаторів, які при своєму розкладанні здатні утворювати ОН-радикали, саме перекис водню є найбільш перспективною речовиною-активатором для здійснення процесу окислення атмосферного азоту в потоці плазми.

Ключові слова: молекулярний азот, пряме окислення, холодна плазма, оксиди нітрогену, лазматрон, перекис водню.

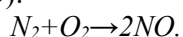
1. Вступ. Аміак є одним із ключових продуктів хімічної промисловості, щорічне виробництво якого сягає мільйонів тонн, відносячись до великотоннажних хімічних процесів. Технологія синтезу аміаку з елементарних речовин є сучасним способом фіксації атмосферного азоту, спрямованим на забезпечення потреб людства в азотовмісних сполуках. Завдяки цьому аміак слугує основною проміжною сировиною для виробництва майже всіх інших сполук зв'язаного азоту, зокрема азотної кислоти, її солей та добрив.

На глобальному рівні близько 80 % аміаку використовується для виготовлення мінеральних добрив. Крім того, аміак широко застосовується у виробництві полімерних

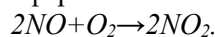
матеріалів, таких як поліаміди, поліуретани, поліакрилонітрил тощо. Нітрування органічних речовин азотною кислотою (наприклад, толуолу, фенолу, бензолу, целюлози чи гліцерину) дозволяє отримувати їх нітропохідні. Ці сполуки використовуються як вибухові речовини (нітробензол, тротил, піроксилін, амоніти) або напівпродукти для синтезу барвників, зокрема аніліну. Зважаючи на високий попит на продукти зв'язаного азоту, особливо азотні добрива, світове виробництво аміаку за обсягами поступається лише виробництву сірчаної кислоти та кисню.

Окиснення атмосферного азоту є важливим процесом у хімії атмосфери, який впливає на формування різних сполук азоту. Атмосферний азот (N_2) окислюється до різних оксидів азоту, таких як NO , NO_2 , N_2O та інших. Основні процеси окиснення азоту включають:

Термічне окиснення: При високих температурах (понад $1000\text{ }^{\circ}C$) молекули азоту й кисню реагують з утворенням оксиду азоту (NO):



Окиснення в двигунах внутрішнього згоряння: Високі температури в двигунах автомобілів сприяють утворенню NO , який потім може перетворюватися на NO_2 в атмосфері:



Окиснення під дією блискавок: Блискавки також створюють високу температуру, яка сприяє окисненню азоту.

Деякі мікроорганізми здатні окиснювати азот, зокрема денітрифікуючі бактерії, які перетворюють NO_3^- в газоподібний N_2O або N_2 .

Оксиди азоту (NO_x) є важливими проміжними речовинами в атмосферних хімічних реакціях, які можуть призводити до формування тропосферного озону і кислотних дощів, а також мати вплив на здоров'я людей та довкілля.

Проблема фіксації азоту є однією з ключових у природних і сільськогосподарських екосистемах. Азот (N_2) в атмосфері дуже стабільний і не доступний для більшості живих організмів у такій формі. Фіксація азоту – це процес перетворення атмосферного азоту в біологічно доступні форми, такі як аміак (NH_3), нітрати (NO_3^-) або амоній (NH_4^+). Проблема фіксації азоту полягає в перетворенні атмосферного азоту в сполуки з нітрогеном, які можуть бути засвоєні рослинами безпосередньо або через попередні, відносно прості хімічні перетворення. Це визначається як життєважлива

проблема для людства, оскільки успішне вирішення цього завдання дозволяє в значній мірі вирішувати проблему глобального харчування, особливо у зв'язку із постійним зростанням світового населення. Сполуки азоту активно застосовуються у промисловості для виготовлення різноманітних матеріалів, таких як проміжні продукти, барвники, пластмаси, хімічні волокна та лікарські препарати. Вони також відіграють ключову роль у створенні вибухових речовин і запалювальних засобів.

Можна зробити висновок, що розробка та дослідження технологічних методів фіксації атмосферного азоту є важливими для розвитку хімічної промисловості, зміцнення обороноздатності країни та забезпечення повсякденних потреб населення.

Тому дослідження, присвячені розробці технології окислення атмосферного азоту в оксиди нітрогену, є актуальними.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми. Молекулярний азот, що міститься в повітрі, викликає особливий інтерес як сировина. Цей ресурс практично невичерпний, доступний у будь-якій точці земної кулі та має стабільні характеристики, на відміну від викопних ресурсів. Саме тому науковці та винахідники вже багато років зосереджені на вирішенні однієї з ключових задач сучасної науки – прямому окисненню атмосферного азоту. У природних умовах цей процес відбувається під час грозових розрядів блискавки та у верхніх шарах атмосфери під впливом ультрафіолетового випромінювання сонця.

У роботі [1] теоретично обґрунтовано можливість отримання нітратної кислоти через пряме окиснення атмосферного азоту за участю перекису водню та нітратної кислоти (метод Захарова). Однак технічна реалізація цього підходу є надзвичайно складною. Через це метод досі не був успішно впроваджений навіть у лабораторних умовах.

У роботах [2, 3] встановлено, що одним із найбільш перспективних методів промислового впровадження процесу прямого окиснення атмосферного азоту є метод Караваєва. Він базується на унікальних властивостях нітратної кислоти та забезпечує до 60 % підвищення виходу оксидів азоту. Водночас метод має певні недоліки: процес відбувається при високій температурі близько 1050 K , характеризується вузьким температурним діапазоном для реалізації та вимагає складного обладнання. Через ці обмеження метод Караваєва досі не

набув широкого застосування у промислових масштабах.

У роботі [4] досліджено процес прямого окиснення аміаку до оксиду нітрогену, який характеризується надзвичайно швидким, високоекзотермічним і нерівноважним механізмом. Формування NO значною мірою залежить від високої температури (приблизно 1100–1300 K) та підвищеного тиску. Проте високотемпературний каталітичний процес може спричиняти механічні пошкодження каталітичних решіток. До того ж утворення оксидів платини на поверхні каталізатора через недостатнє змішування аміаку з повітрям, а також нерівномірний розподіл газового потоку по каталізатору.

У дослідженнях [5] детально описано єдиний наразі надійно працюючий метод отримання оксидів азоту шляхом каталітичного окиснення аміаку. Цей підхід передбачає використання природного газу для зв'язування атмосферного азоту, що фактично перетворює його на витратний ресурс у процесі виробництва нітратної кислоти. Проте метод має суттєві недоліки: високий рівень викидів парникових газів та значна енергоємність процесу. У результаті це значно підвищує собівартість отриманої нітратної кислоти.

У роботі [6] дослідники встановили, що ін'єкція нітратної кислоти в атмосферу при температурі 758–1173 K сприяє збільшенню утворення оксидів нітрогену на 60 %. Це дозволяє припустити, що в продуктах термолізу нітратної кислоти можуть формуватися радикали, здатні активувати та окислювати молекулярний азот. Отримані результати свідчать про те, що високоенергетичними сполуками, які утворюються в продуктах швидкого термолізу нітратної кислоти, можуть бути оксо-ізомери. Таким чином, зроблені висновки є логічним поясненням експериментів, описаних у роботі [7] де досліджувалося автокаталітичне використання парів нітратної кислоти для активації молекулярного азоту. Проте ці дослідження не отримали подальшого розвитку.

У роботі [8] описано традиційний метод, який демонструє ефективність, проте має кілька значних обмежень, що впливають на загальну продуктивність. Перш за все, близько 30 % вартості виробництва нітратної кислоти припадає на аміак, що використовується як сировина, що обмежує економічну ефективність і створює екологічні виклики. Іншим суттєвим недоліком є втрата металів платинової групи

через випаровування та ерозію. Крім того, процес ускладнюється формуванням конденсату під час отримання HNO_3 , а також потребує значних капіталовкладень і операційних витрат через велику кількість технологічних етапів.

У роботі [9] теоретично обґрунтовано та експериментально реалізовано метод прямого окиснення атмосферного азоту з утворенням закису азоту. Процес здійснюється шляхом реакції продуктів термічного розкладання перекису водню з азотом атмосферного повітря при температурі близько 800 K, і відомий як метод Нагієва. Основний недолік цього методу полягає в його обмеженій застосовності. Причиною цього можуть бути об'єктивні труднощі, пов'язані з тим, що закис азоту є майже таким самим інертним, як і молекулярний азот, і, по-друге, тим, що він не утворює кислот, оскільки не належить до кислотних оксидів.

Все це дозволяє стверджувати, що доцільним є проведення дослідження, які спрямовано на пряме окиснення атмосферного азоту з метою отримання нітратної кислоти, є важливими та актуальними. Результати розглянутих досліджень можуть стати відправною точкою для розробки нових методів зв'язування атмосферного азоту та активації метану, які є фундаментальними проблемами в галузі хімічної науки і технології.

3. Мета за задачі дослідження. Метою роботи є дослідження можливості використання холодної плазми для створення умов окиснення атмосферного азоту. Це дозволить здійснити процес перетворення атмосферного азоту на оксиди нітрогену в потоці холодної плазми.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі завдання:

- обґрунтувати ефективність застосування холодної плазми для окиснення атмосферного азоту;

- дослідити вплив сили струму через установку як фактора активації процесу окиснення азоту в умовах високоенергетичного поля.

4. Матеріали та методи досліджень.

4. 1. Об'єкт та гіпотеза дослідження. Об'єктом дослідження є процес окиснення атмосферного азоту в оксиди нітрогену.

Предметом дослідження є окиснення атмосферного азоту в оксиди нітрогену.

Передумови запропонованого процесу полягають в наступному. В умовах лабораторії атомарний азот може бути отриманий за допомогою високочастотного електричного

розряду. Атомарний азот виявляє значно вищу активність порівняно з атмосферним азотом. Цей вид азоту може взаємодіяти з сіркою, фосфором, миш'яком, а також з різними металами, такими як літій, магній, ртуть і інші.

Навіть при температурі, що перевищує 3300 К, рівень термічної дисоціації N_2 становить лише 0,1 %. При температурі понад 5300 К цей рівень зростає до 2–3 % при атмосферному тиску.

Для підтвердження гіпотези було здійснено квантово-хімічні дослідження реакційної активності нітратної кислоти та продуктів її розпаду. Відомо, що не лише нітратна кислота, а й інші сполуки нітрогену, такі як N_2O_5 , NO_2 та N_2O_3 , є потужними окисниками. Вивчення окиснювальних властивостей нітрогенвмісних сполук із застосуванням сучасних квантово-хімічних підходів описано в роботах [3–5]. На початковому етапі проведено квантово-хімічні розрахунки методом DFT для визначення електронної структури та термодинамічних параметрів основного стану нітратної кислоти та трьох її відомих ізомерів [4]. Результати розрахунків представлено на рис. 1.

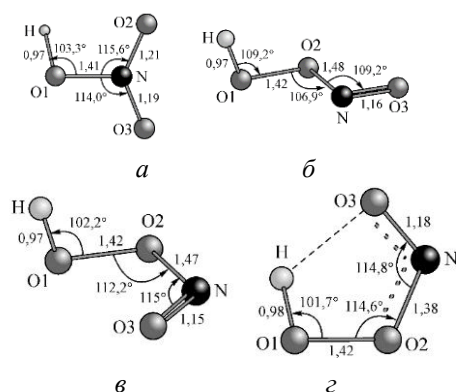


Рис. 1. Дані квантово-хімічного B3LYP/6-311++G(3df,3pd) розрахунку геометричної структури: а – основного стану нітратної кислоти HNO_3 та трьох її ізомерів у формі пероксизотистої кислоти (довжини зв'язків у Å, кути у градусах): б – транс- $ONOOH$; в – цис- неплоска $ONOOH$; г – цис- плоска $ONOOH$

Геометрія (а) і (г) структур характеризується симетрією C_s (атоми знаходяться в одній площині). В структурах (б) і (в) кінцевий атом гідрогену Н не лежить у площині $O_1O_2NO_3$ – (симетрія C_1): розраховані торсіальні кути: $\tau_{HO_1O_2N}=98,7^\circ$ і $95,0^\circ$ – відповідно.

Наведені розрахунки показують, що найбільш стабільною структурою є *цис*-ізомер

$ONOOH$, який стабілізується у вигляді двох структур. Найбільш стійким станом пероксизотистої кислоти є плоска *цис*-геометрія.

В пошуках «активних» форм нітратної кислоти, які здатні взаємодіяти з субстратом як за механізмом «прямого», так і за механізмом «непрямого» окиснення, були проведені квантово-хімічні розрахунки п'яти нових ізомерів нітратної кислоти, так званих *оксо*-ізомерів $OON(H)O$ [4]. На рис. 2 надано результати B3LYP/6-311++G(3df,3pd) розрахунків.

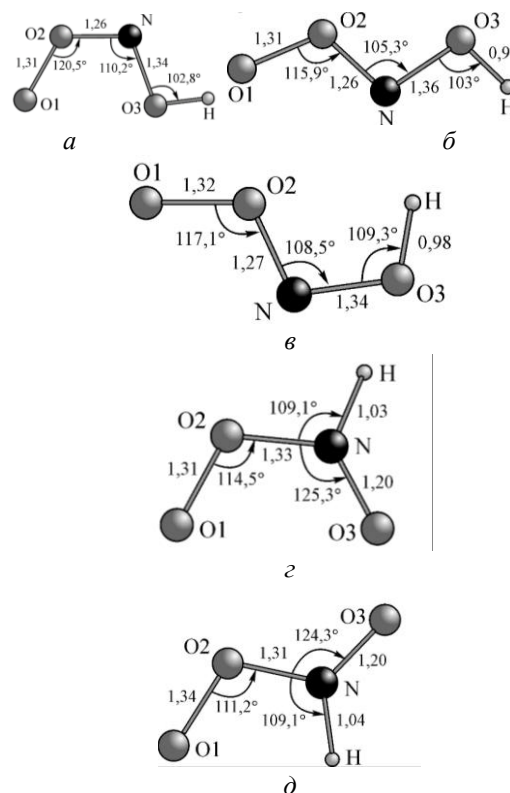


Рис. 2. Дані квантово-хімічного B3LYP/6-311++G(3df,3pd) розрахунку геометричної структури п'яти нових *оксо*-ізомерів нітратної кислоти (довжини зв'язків у Å, кути у градусах): а – ізомерів у формі пероксизотистої кислоти: б – транс- $ONOOH$; в – *оксо* – неплоска $ONOOH$; г – *оксо* – плоска $ONOOH$

Оксо-ізомери $OON(H)O$ відзначаються наявністю кінцевої пероксидної групи в структурній формулі $O-O-X$, що дозволяє порівнювати їх із пероксидними радикалами типу OOR . Ці ізомери потенційно мають високу реакційну здатність у процесах окиснення. У зв'язку з цим було проведено дослідження їхньої участі в реальних реакціях окиснення різних субстратів, наприклад, молекулярного азоту (N_2). На рис. 3 показана структура

перехідного стану для активації молекули азоту в реакції.

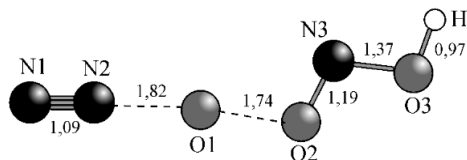
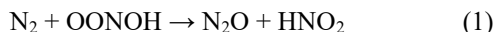


Рис. 3. Дані квантово-хімічного B3LYP/6-311++G(3df,3pd) розрахунку перехідного стану активації молекулярного азоту в реакції: $\text{N}_2 + \text{OONO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} + \text{HNO}_2$. Довжини зв'язків наведені у Å

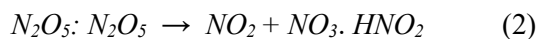
Розрахована енергія активації цього процесу складає $E_a = +100,8$ кДж, теплота реакції $\Delta_r H^\circ_{298} = -174,8$ кДж і ентропія реакції $\Delta_r S^\circ_{298} = +5,55$ Дж/К (табл. 3) вказують на термодинамічну можливість самовільного перебігу реакції окиснення молекулярного азоту $\text{N} \equiv \text{N}$ при температурах ~ 1000 К, тому що енергія Гіббса реакції має від'ємне значення ($\Delta_r G_{1000} \sim -180$ кДж). Енергетичний бар'єр реакції $E_a \approx 100$ кДж, також можна подолати при температурі ~ 1000 К.

Результати даного теоретичного дослідження показують, що в продуктах термолізу нітратної кислоти утворюються високоенергетичні сполуки (оксо-ізомери нітратної кислоти), які здатні до активації та окиснення молекулярного азоту N_2 . В експериментальних дослідках Караваєва [10]

показано, що вприскування нітратної кислоти у повітряну суміш при температурах 758–1173 К приводить до приросту оксидів нітрогену.

Відомо [1], що концентрована нітратна кислота розкладається за кімнатної температури у відповідності до сумарної реакції: $4\text{HNO}_3 \leftrightarrow 4\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

При інтенсивному нагріванні розкладання HNO_3 відповідає сумарній реакції: $2\text{HNO}_3 \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$, яка повністю завершується при 531–533 К. Експериментальна енергія активації термічного розкладання HNO_3 знаходиться в межах 134–155 кДж/моль та визначається реакцією розпаду пентаоксиду нітрогену:



Предметом подальшого квантово-хімічного дослідження стали N_2O_5 , NO_2 та NO_3 , як

продукти термічного розкладання нітратної кислоти.

В роботі [7] проведені розрахунки геометричних параметрів молекулярних структур пентаоксиду нітрогену, рис. 4.

Розраховані в [7] ІЧ-спектри наведених структур свідчать про існування пентаоксиду нітрогену в газовому стані у вигляді структур (б) і (в) (рис. 4).

Диоксид нітрогену NO_2 є проміжним продуктом у виробництві нітратної кислоти, можливим продуктом її термічного розкладу, тому представляє інтерес як окисник в газовій фазі для речовин, що важко окислюються.

Експериментальні роботи по прямому окисненню хімічно інертного молекулярного азоту парою нітратної кислоти при 753–1173 К були проведені Караваєвим [5].

Метою експериментів було підтвердження можливості реалізації процесу окиснення молекулярного азоту парою нітратної кислоти. Було проведено три серії експериментів: (1) в потоці азоту, (2) в потоці повітря, (3) в потоці суміші азоту та гелію. Газо-носії насичувались парою нітратної кислоти в резервуарі при температурі 290–390 К. Після насичення парами HNO_3 реакційна суміш підігрівалась до 900 К. Процес окиснення азоту контролювався відносним збільшенням вмісту оксидів нітрогену в газовій фазі після пропускання крізь каталізатор ($T=1000\text{K}$) у порівнянні з вмістом NO_x до взаємодії з каталізатором. Вимірювання вмісту оксидів нітрогену проводилося трьома методиками:

а) методом ІЧ-спектроскопії за зміною полос поглинання;

б) за даними матеріального балансу по нітрогену;

в) за даними по окисненню ізоотопу азоту $^{15}\text{N}_2$.

У всіх експериментах з використанням повітря, природного $^{14}\text{N}_2$ та важкого ізоотопу $^{15}\text{N}_2$ спостерігається приріст кількості NO_x в межах 24–55 % [6]. Похибка у визначенні вмісту сполук нітрогену не перевищувала 7 %. Оксиди нітрогену NO_x оброблялися промивним розчином гідроген пероксиду [10] з одержанням нітратної кислоти: $6\text{NO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow 6\text{HNO}_3$.

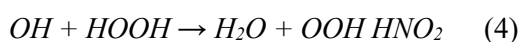
В описаних експериментах Караваєва [7] закис нітрогену N_2O у складі газової суміші після взаємодії з каталізатором виявлено не було.

Термодинамічні дослідження процесу прямого окиснення N_2 парою нітратної кислоти були проведені авторами [10]. Всі

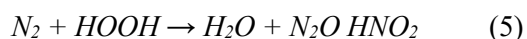
запропоновані реакції є ендотермічними, що пояснює позитивний вплив підвищення температури. Розрахунки ізобарно-ізотермічного потенціалу запропонованих реакцій показують, що зміна знаку потенціалу відбувається за температур 800–1000 К. Тобто реакції мають термодинамічну «заборону» і активуються тільки високими температурами. Термодинамічний підхід не розкриває механізму реакції та не пояснює дані авторів по кількісному приросту кисневих сполук (від 20 до 80 %).

Теоретичне обґрунтування та можливі механізми реалізації процесу прямого окиснення молекулярного азоту парою нітратної кислоти та продуктами її термолізу детально досліджені Захаровим [5]. На підставі проведених квантово-хімічних розрахунків з урахуванням даних експериментальних досліджень була запропонована теоретична концепція активації молекулярного азоту N_2 з подальшим перетворенням в HNO_3 [10]. Запропонована підтверджує можливість 50 % приросту NO_x і є принципово новим поглядом на механізм прямого окиснення молекулярного азоту парою нітратної кислоти та продуктами її термічного розкладання.

Сильні окисні властивості має гідроген пероксид. Вперше експерименти по зв'язуванню нітрогену в N_2O через взаємодію з гідроген пероксидом $HOOH$ [4]. Процес окиснення був реалізований в газовій фазі за умов атмосферного тиску і середніх температур ($\approx 500^\circ C$). Мас-спектральний аналіз кінцевих продуктів реакції показав наявність H_2O , O_2 і N_2O . Особливістю реалізованого процесу є наявність в реакційній газовій фазі активних OH і OOH радикалів, механізм утворення яких включає термічний розклад гідроген пероксиду:

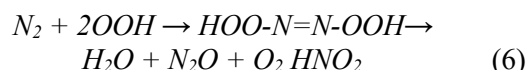


В умовах експерименту співвідношення концентрацій $[OOH]/[OH]$ складало $10^3 \div 10^7$. За думкою авторів [9, 10] сумарне рівняння процесу зв'язування молекулярного N_2 має вигляд:



Це рівняння не розкриває механізму реакції і не пояснює наявність молекулярного кисню в продуктах реакції.

Квантово-хімічні докази можливості реалізації процесу (ефект Нагієва) представлені в роботах Захарова [7]. На підставі квантово-хімічних розрахунків гідроген пероксиду ($HOOH$) і продуктів його розкладу (OH , OOH) знайдена структура стабільного молекулярного інтермедіату ($HOO-N=N-OOH$) реакції взаємодії молекулярного азоту з гідропероксидним радикалом OOH і запропонована така схема процесу:



Теоретична концепція активації стійкого до окиснення N_2 гідроген пероксидом [10].

Аналіз результатів квантово-хімічних розрахунків Захарова І.І. та експериментальних досліджень Караваєва і Нагієва дозволяє запропонувати схему, що базується на поєднанні процесів окиснення молекулярного азоту продуктами термічного розкладу нітратної кислоти (ефект Караваєва) і термічного розкладу гідроген пероксиду (ефект Нагієва).

4. 2. Обґрунтування вибору методів дослідження. Впровадження технології отримання нітратної кислоти за методом Захарова, яка дозволяє отримувати цей продукт без використання аміаку через етап конверсії природного газу, має потенціал зменшити викиди оксидів вуглецю та тепла в навколишнє середовище. Це сприятиме значному покращенню екологічних показників виробництва. Для реалізації цієї технології необхідно провести процес прямого окислення атмосферного азоту в оксиди нітрогену. В ході досліджень вивчено процес окислення атмосферного азоту в холодній плазмі за участю речовин-активаторів. Тому було розроблено лабораторну установку отримання оксидів нітрогену шляхом прямого окиснення атмосферного азоту в потоці холодної плазми. На основі результатів квантово-хімічних розрахунків за методом Захарова та експериментальних досліджень ефектів Караваєва і Нагієва висунута схема використання процесу окиснення молекулярного азоту шляхом використання продуктів термічного розкладання нітратної кислоти та гідроген пероксиду. Виявлено, що умови, наближені до нормальних, демонструють низьку ефективність перетворення атмосферного азоту в діоксид нітрогену та нітратну кислоту, що становить

тисячні долі відсотка. Запропоновано спробу впровадження цих процесів в область високоенергетичної холодної плазми.

Серед сучасних технічних пристроїв, які випускаються серійно, забезпечують стійку роботу та здатні формувати високоенергетичне поле для окислення атмосферного азоту слід виділити плазматрони та котушку Тесла. В цієї роботі саме плазматрон «Горинич» запропоновано використати в якості джерела створення плазми для побудови лабораторних установок з метою порівняння ефективності використання різних умов формування плазми та ефективності різних речовин-активаторів. В цьому пристрої закладено можливість регулювати напругу та силу струму. Установки для отримання нітратної кислоти, що розробляються, мають відповідати декільком ключовим принципам.

Впровадження технології отримання нітратної кислоти за методом Захарова, що дозволяє виробляти цей продукт без використання аміаку та етапу конверсії природного газу, має потенціал значно знизити викиди оксидів вуглецю та теплове навантаження на навколишнє середовище. Це забезпечить суттєве покращення екологічних характеристик виробництва. Основою технології є процес прямого окиснення атмосферного азоту в оксиди нітрогену.

Дослідження охоплювали вивчення окиснення атмосферного азоту в умовах холодної плазми за участю речовин-активаторів. Для цього було створено лабораторну установку, що дозволяє отримувати оксиди нітрогену шляхом прямого окиснення атмосферного азоту в потоці холодної плазми. На основі квантово-хімічних розрахунків за методом Захарова та експериментальних даних щодо ефектів Караваєва і Нагієва була запропонована схема, яка передбачає використання продуктів термічного розкладання нітратної кислоти та гідроген пероксиду для активації процесу окиснення молекулярного азоту.

Досліди показали, що за умов, близьких до нормальних, ефективність перетворення атмосферного азоту в діоксид нітрогену та нітратну кислоту є вкрай низькою — лише тисячні частки відсотка. У зв'язку з цим запропоновано застосування високоенергетичної холодної плазми.

Серед сучасних серійних технічних пристроїв, здатних забезпечити стабільне створення високоенергетичного поля для

окиснення атмосферного азоту, слід виділити плазматрони та котушки Тесла. У рамках даної роботи як джерело плазми було обрано плазматрон «Горинич». Він дозволяє регулювати напругу та силу струму, що робить його оптимальним для порівняння ефективності різних умов формування плазми та дії різних речовин-активаторів.

Розроблені установки для отримання нітратної кислоти мають відповідати таким ключовим принципам:

- забезпечення концентрації активованих частинок NO_3^*

- забезпечення концентрації активованих частинок OH (забезпечує реалізацію реакції (12);

- можливість опромінення реакційної зони при $\lambda=662 \text{ нм}$;

- наявність в реакційній зоні оксидів нітрогену N_2O_5 , NO_2 .

Данні принципи можна реалізувати різними технічними рішеннями. Найбільш доцільно перевіряти життєздатність таких технічних рішень — зміною варіантів конструктивного оформлення установки.

4. 3. Лабораторна установка та умови проведення експериментів. Лабораторна установка побудована таким чином, щоб забезпечити максимально просту експлуатацію, придатність до ремонту, можливість варіювання технологічних параметрів (швидкість руху повітря через реактор, концентрація ініціаторів в повітрі, параметри генераторів плазми та розряду).

Перші варіанти лабораторних установок передбачають виконання лабораторного реактора з кварцового скла, комунікацій — з пластикових водопровідних труб. Відведення тепла від газів в цих установках не передбачено, тому установки є робочими тільки за температур не вище 100°C .

Основними елементами лабораторних установок є: вузол генерації активованих частинок (на сьогодні це вирішується за допомогою плазмогенератору та котушки Тесла), реактор, абсорбер-доокиснювач оксидів нітрогену.

Установка можуть функціонувати в двох режимах: під розрядженням, коли рух повітря забезпечується вакуумним насосом, або під тиском, завдяки подачі повітря компресором.

Витрата повітря визначається шляхом вимірювання об'єму газів, що накопичуються в ємності протягом певного часу в стабільному

режимі, з подальшим перерахунком на об'ємну швидкість.

Установка (рис. 4), складається з основних блоків: плазмогенератор, реакторна частина, блок фіксації оксидів нітрогену.

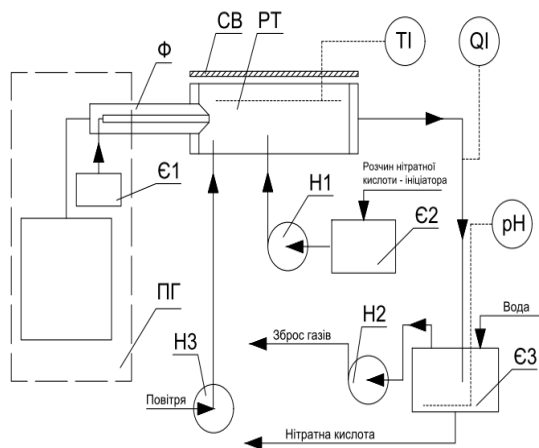


Рис. 4. Установка для отримання нітратної кислоти через керовану активацію атмосферного азоту з генерацією активованих частинок плазмогенератором: плазмогенератор (ПГ), блок дозування рідини (Є1), пристрій дозування (Ф), вузол реактору (РТ), вакуумний насос (Н2), насос (Н1), ємність (Є2), пірометр (ТІ), хроматограф (QI), абсорбер (Є3), форсунка (Ф)

Елементами плазмогенератора (ПГ), які мають основну роль у процесі синтезу нітратної кислоти, є блок дозування рідини (Є1), він є генератором активних частинок (радикали, іони, атоми тощо), які потрапляють в зону розряду. У якості рідини використовується вода, одноатомні спирти, етери, перекис водню або нітратна кислота. Розряд формується на катоді, дозування рідини здійснюється через пристрій дозування (Ф), його конструкція визначається довжиною, силою розряду та обсягом рідини, що подається у плазмове поле.

Вузол реактору (РТ) складається з кварцової трубки, куди надходить плазмовий розряд, де відбуваються іонізація і термічна дисоціація речовини-активатора. Повітря подається через окремий вхід, витрата регулюється зміною тиску на вході у вакуумний насос (Н2). Кварцова трубка освітлюється лампою (СВ), яка генерує світлові хвилі довжиною 662 ± 10 нм, що активують оксиди нітрогену і сприяють утворенню оксиду нітрогену (II).

В установці передбачено окремий вузол дозування води до реакторної зони з насосом (Н1) і ємністю (Є2). Ця вода використовується

для швидкого зниження температури в реакційній зоні за потреби. Крім того, насос може подавати розчини речовин-активаторів (нітратної кислоти або перекису водню), які при потраплянні в зону плазми генерують активні частинки, ініціюючи процес синтезу оксидів азоту з атмосферного азоту.

Температура контролюється уздовж реактора здійснюється пірометром (ТІ), а регулюється зміна кількості та швидкості руху повітря через реактор. Концентрація оксидів азоту в повітрі після реактора вимірюється хроматографом (QI) у безперервному режимі або газоаналізатором (ОКСИ-5М-5Н). Це дозволяє впливати на склад продуктів в одному експерименті шляхом зміни кількості речовини-активатора, температурного режиму та інтенсивності опромінення реактора.

Оксид нітрогену (II) окислюється до оксиду нітрогену (IV) при кімнатній температурі та абсорбується в абсорбері (Є3), утворюючи нітратну кислоту. Ефективність процесу оцінюється зміною рН розчину в абсорбері за допомогою рН-метра.

Рух повітря через установку забезпечується або вакуумним насосом (Н2), створюючи тиск нижчий за атмосферний, або компресором (Н3), підвищуючи тиск до рівня вище атмосферного. У першому випадку повітря надходить через щілину у форсунці (Ф).

Для лабораторних досліджень було зібрано установку, зображену на рис. 1. Параметри плазмогенератора налаштовувалися для забезпечення стабільного плазмового потоку: сила струму – 8,0 А, напруга – 170 В. Потік повітря через реакційний об'єм регулювався в межах 0–3000 л/год. Як рідина, пара якої формує плазму, використовували дистиллят та рідини-активатори, здатні утворювати ОН-радикали при термічному розкладанні. У роботі застосовували етанол і перекис водню, а також інші стійкі до кислот і окисників матеріали для трубопроводів і плазмотрона.

5. Результати досліджень процесу окиснення молекулярного азоту в високоенергетичному полі плазмотрону.

5.1. Дослідження використання холодної плазми для окиснення атмосферного азоту при зміні сили току через установку.

За нульовий дослід було обрано окиснення атмосферного азоту в потоці плазми, яка формується парою дистилляту. Параметри плазмогенератору: рідина – дистиллят; сила току від 1 – 8,0 А; напруга 170 В.

Графічно залежності концентрації монооксиду нітрогену та оксиду нітрогену від сили току через установку окиснення атмосферного азоту наведено на рис. 5.

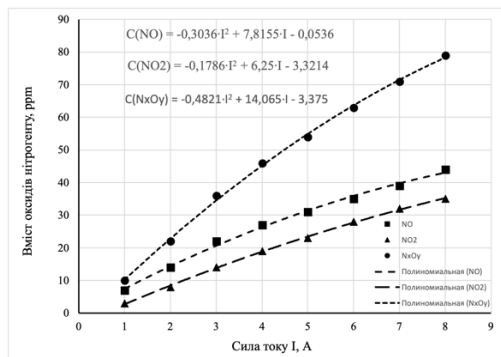


Рис. 5. Залежність вмісту оксидів нітрогену від сили току через установку (Лабораторна установка з електродуговим генератором низькотемпературної плазми (Параметри плазмогенератору: рідина – дистилат; напруга 170 В; витрата повітря через сопло плазми 80 л/год)

Залежність концентрації оксиду нітрогену (II) C_{NO} від сили току I_1 описується рівнянням 23, а залежність концентрації оксиду нітрогену (IV) C_{NO2} від витрати повітря I_1 описується рівнянням 24. Рівняння (7) та (8) описують поведінку системи в діапазоні сили току 1–8 А:

$$C_{NO} = -0,3036 \cdot I^2 + 7,8155 \cdot I - 0,0536 \quad (7)$$

$$C_{NO2} = -0,1786 \cdot I^2 + 6,25 \cdot I - 3,3214. \quad (8)$$

В роботі серед методів математичної статистики було використано тільки усереднення шляхом знаходження середнього арифметичного значення в кожній точці експерименту. Загалом було проведено три дослідження з п'яти серій в кожному. При подальших дослідженнях, при збільшенні об'єму експериментальних даних буде доречно застосувати весь апарат математичної статистики для обробки експериментальних результатів.

З огляду отриманих залежностей, можна відмітити максимум концентрації оксиду нітрогену на рівні 80 ррм, силі току через установку від 1 до 8 А. Максимум концентрація діоксиду нітрогену при 8 А дещо менше, знаходиться на рівні 40 ррм.

5. 2. Дослідження впливу перекису водню для окиснення атмосферного азоту при зміні сили току через установку. Відомо, що перекис водню при термічному розкладенні

утворює два ОН- радикали. Експериментальним шляхом було встановлено, що використання 3 % розчину перекису водню в дистилаті в якості робочої рідини дозволяє отримати стабільний потік плазми. Результати досліджень окиснення атмосферного азоту в потоці плазми пари дистилат 97 % – перекис водню 3 % наведено на рис. 4.

В роботі було проведено низку досліджень, в яких визначався вплив концентрації перекис гідрогену в суміші, яка використовувалася при формуванні плазми. Експериментальним шляхом було встановлено, що оптимальним для формування потоку плазми є склад 97 % дистилату – 3 % перекис гідрогену. Результати досліджень наведено та на рис. 6.

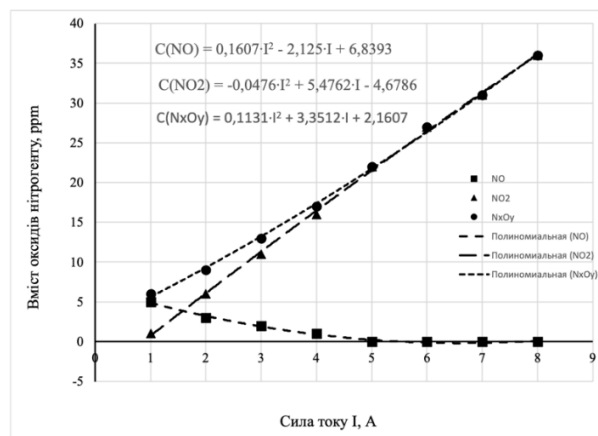


Рис. 6. Залежність вмісту оксидів нітрогену від сили току через установку (Лабораторна установка з електродуговим генератором низькотемпературної плазми (Параметри плазмогенератору: рідина – дистилат+3 % перекис гідрогену; напруга 170 В; витрата повітря через сопло плазми 160 л/год)

Залежність концентрації оксиду нітрогену (II) C_{NO} від сили току I описується рівнянням (25), а залежність концентрації оксиду нітрогену (IV) C_{NO2} від сили току I описується рівнянням (10). Рівняння (9) описує поведінку системи в діапазоні витрат повітря 1–6 А, а рівняння (26) описує поведінку системи в діапазоні витрат повітря 1–8 А:

$$C_{NO} = 0,1607 \cdot I^2 - 2,125 \cdot I + 6,8393, \quad (9)$$

$$C_{NO2} = -0,0476 \cdot I^2 + 5,4762 \cdot I - 4,6786. \quad (10)$$

При аналізі залежності, можна навести, що наявність перекис гідрогену в парі, яка утворює

потік плазми та збільшення сили току приблизно в 5 разів збільшує кількість діоксидів нітрогену. Кількість оксидів нітрогену, що утворюються в реакторі зменшується до нуля при зростанні сили току.

Залежність вмісту оксидів нітрогену від сили току через установку (Лабораторна установка з електродуговим генератором низькотемпературної плазми (Параметри плазмогенератору: рідина – дистилат+24 % етанол; напруга 170 В; витрата повітря через сопло плазми 80 л/год) зображено на рис. 7.

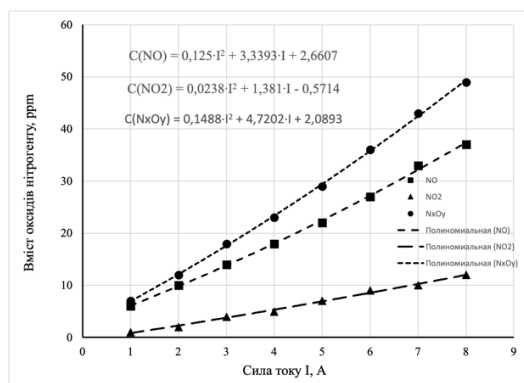


Рис. 7. Залежність вмісту оксидів нітрогену від сили току через установку (Лабораторна установка з електродуговим генератором низькотемпературної плазми (Параметри плазмогенератору: рідина – дистилат+24 % етанол; напруга 170 В; витрата повітря через сопло плазми 80 л/год)

Залежність концентрації оксиду нітрогену (II) C_{NO} від сили току I описується рівнянням (27) а залежність концентрації оксиду нітрогену (IV) C_{NO_2} від сили току описується рівнянням (28). Рівняння (11) та (12) описує поведінку системи в діапазоні сили току 1–8 А:

$$C_{NO} = 0,125 \cdot I^2 + 3,3393 \cdot I + 2,6607, \quad (11)$$

$$C_{NO_2} = 0,0238 \cdot I^2 + 1,381 \cdot I - 0,5714. \quad (12)$$

При аналізі залежності, можна навести, що наявність 24 % етанолу в парі, яка утворює потік плазми та збільшення сили току приблизно в 2 рази збільшує кількість діоксидів нітрогену. Кількість оксидів нітрогену, що утворюються в реакторі збільшується в 10 разів при зростанні сили току.

Залежність швидкості утворення оксидів нітрогену від сили току через установку (Лабораторна установка з електродуговим генератором низькотемпературної плазми (Параметри плазмогенератору: напруга 170 В) надано на рис. 8.

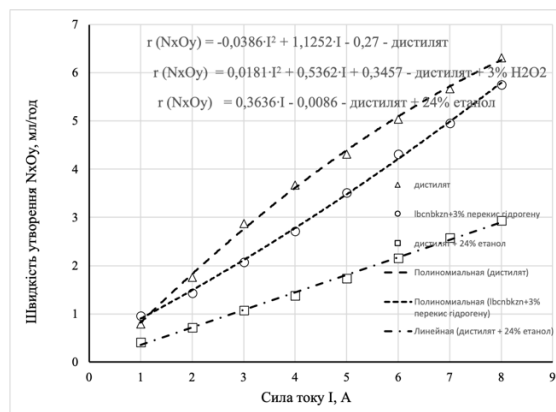


Рис. 8. Залежність швидкості утворення оксидів нітрогену від сили току через установку (Лабораторна установка з електродуговим генератором низькотемпературної плазми (Параметри плазмогенератору: напруга 170 В)

На рис. 8 наведено залежність швидкості утворення оксидів нітрогену NO_x від сили току через установку при використанні різних активаторів, яка показує, що дистилат та етанол є значно ефективнішим джерелом радикалів ніж перекис водню.

Залежність швидкості утворення оксидів нітрогену NO_x від сили току при роботі плазмогенератору на дистилаті описується рівнянням (13), залежність оксидів нітрогену NO_x від сили току при використанні в якості активатора 24 % етанолу описується рівнянням (14), а залежність оксидів нітрогену NO_x від сили току при використанні в якості активатора 3 % перекису водню описується рівнянням (15):

$$r(NO_x) = -0,0386 \cdot I^2 + 1,1252 \cdot I - 0,27 - \text{дистилат}, \quad (13)$$

$$r(NO_x) = 0,0181 \cdot I^2 + 0,5362 \cdot I + 0,3457 - \text{дистилат} + 3\% \text{ H}_2\text{O}_2, \quad (14)$$

$$r(NO_x) = 0,3636 \cdot I - 0,0086 - \text{дистилат} + 3\% \text{ перекис гідрогену}. \quad (15)$$

З графіку (рис. 6) залежності вмісту оксидів нітрогену від сили току через установку при використанні різних активаторів можна сказати, що процес утворення оксидів нітрогену в стабільному потоці плазми відбувався у всіх дослідях. Але найбільша досягнута концентрація оксидів нітрогену склала всього 80 ppm.

6. Обговорення результатів дослідження окислення молекулярного азоту в плазмі та впливу сили струму через установку на процес. Впровадження нової репродуктивної технології для виробництва нітратної кислоти пропонує інноваційний підхід, який дозволяє

отримувати кислоту без етапу синтезу аміаку шляхом конверсії природного газу.

Інноваційні підходи до репродуктивних технологій включає використання холодної плазми для прямого окислення атмосферного азоту, застосування активаторів та оптимізація електричних параметрів для покращення виходу реакції. На відміну від [8], де обґрунтовано метод прямого окиснення атмосферного азоту з утворенням закису азоту. Процес здійснюється шляхом реакції продуктів термічного розкладання перекису водню з азотом атмосферного повітря при температурі близько 800 K, але обмежений застосування пов'язане з тим, що закис азоту є майже таким самим інертним, як і молекулярний азот, і, по-друге, тим, що він не утворює кислот, оскільки не належить до кислотних оксидів. Тому технологія використання холодної плазми спрямовано на покращення ефективності процесу, зменшення витрат та зниження шкоди довкіллю.

Аналіз проведених експериментів підтвердив утворення оксидів азоту в стабільному плазмовому потоці під час усіх досліджень. Встановлено, що кількість оксидів азоту залежить від кількох чинників, зокрема параметрів роботи плазмогенератора, складу рідини, що використовується в пальнику, та сили струму через установку. Водночас максимальна концентрація оксидів азоту виявилася обмеженою. На основі отриманих даних зроблено висновок, що лімітуючим етапом окислення атмосферного азоту є процес формування радикалів, тобто здатність плазмогенератора генерувати їх за заданих умов (рис. 5).

Аналіз результатів цього дослідження показує, що присутність етанолу в складі пари (рис. 6), яка утворює потік плазми та збільшення сили току приблизно в 2 рази збільшує кількість діоксидів нітрогену. Кількість оксидів нітрогену, що утворюються в реакторі збільшується в 10 разів при зростанні сили току.

Також можна відмітити максимум концентрації оксиду нітрогену на рівні 80 ppm, при зростанні сили току через установку від 1 до 8 А. Максимум концентрація діоксиду нітрогену при 8 А дещо менше, знаходиться на рівні 40 ppm (рис. 8).

Додатково встановлено, що можна навести, що наявність перекис гідрогену в парі, яка утворює потік плазми та збільшення сили току приблизно в 5 разів збільшує кількість діоксидів нітрогену. Кількість оксидів нітрогену, що

утворюються в реакторі зменшується до нуля при зростанні сили току (рис. 6).

Дані, представлені на рис. 9, свідчать про те, що в кожній серії експериментів кількість оксидів азоту залишалася практично незмінною. За стабільних умов роботи ефективність плазмогенератора майже не залежала від об'єму повітря, що подавалося в систему. В тій самий час процес суттєво залежало від кількості утворених радикалів ОН під час розкладання активаторів та збільшенні сили току через установку.

Результати досліджень показують, що процес утворення оксидів азоту в стабільному плазмовому потоці відбувався у всіх дослідях. Концентрація оксидів азоту визначалася параметрами роботи плазмогенератора, складом рідини в пальнику та силою току через установку. Однак максимальна досягнута концентрація становила лише 80 ppm.

Зроблено висновок, що лімітуючим етапом процесу окислення атмосферного азоту є утворення радикалів. Іншими словами, здатність плазмогенератора створювати радикали в заданих умовах визначає його продуктивність.

Недоліком проведеного дослідження є те, що спроба отримати нітратну кислоту шляхом абсорбції оксидів азоту в скляній Дрекселі виявилася невдалою. Методи титрування та використання нітрат-селективного електрода для визначення нітратної кислоти не дали позитивних результатів, ймовірно, через недостатню концентрацію оксидів азоту в газовій суміші.

Конструкція запропонованого реактора (рис. 4) виявилася досить стійкою, і хоча процес успішно відтворювався в різних паралельних експериментах, управління ним виявилось складним, завдяки недосконалої конструкції форсунки.

Не вдалося визначити вплив інтенсивності опромінення, оскільки у цій конструкції світло було побічним ефектом, що супроводжував процес генерування плазми.

Згідно з результатами теоретичних і практичних досліджень, можна припустити, що при певних умовах у потоці плазми може відбуватися процес окислення атмосферного азоту. Цей етап є критичним для отримання нітратної кислоти шляхом прямого окислення атмосферного азоту.

У ході дослідження було підтверджено ефективність застосування холодної плазми для окислення атмосферного азоту, що підтверджується отриманими

експериментальними результатами. Встановлено, що кількість оксидів азоту залежить від здатності плазми генерувати стабільний потік ОН-радикалів. Крім того, визначено залежність концентрації оксидів азоту від характеристик роботи плазмогенератора, складу рідини, що використовується в пальнику, та сили струму через пристрій. Збільшення сили струму через установку сприяє підвищенню утворення оксидів азоту в 2–8 разів.

Дослідження виявило, що сила струму через установку та присутність активуючих речовин впливають на швидкість окислення атмосферного азоту і утворення оксидів азоту. Було встановлено, що збільшення сили струму призводить до зростання швидкості утворення оксидів азоту для всіх активуючих речовин у 3–6 разів (рис. 8).

Подальші дослідження повинні бути спрямовані на вивчення впливу концентрації перекису водню в дистилаті та сили току через установку для вдосконалення експериментальної установки.

Отримані експериментальні дані дозволяють припустити, що кількість утворених оксидів азоту в установці залежить від ефективності створення стабільного потоку ОН-радикалів у плазмовому потоці.

У роботі було вивчено можливості використання холодної плазми для створення умов окислення атмосферного азоту. Визначено, що для реалізації процесу отримання нітратної кислоти з атмосферного повітря за методом Захарова із застосуванням ефектів Караваєва та Нагієва було запропоновано та реалізовано лабораторну установку на основі плазмогенератора «Горинич».

7. Висновки

1. У ході дослідження було підтверджено ефективність використання холодної плазми для окислення атмосферного азоту, що підтверджується експериментальними даними. Встановлено, що кількість утворених оксидів азоту залежить від здатності плазми формувати стабільний потік ОН-радикалів. Крім того, визначено залежність концентрації оксидів азоту від параметрів роботи плазмогенератора, складу рідини, яка використовується в пальнику, та сили струму через установку. Збільшення сили струму через установку сприяє збільшенню кількості оксидів азоту приблизно в 2–8 разів.

2. Дослідження виявило вплив сили струму через установку в присутності речовин активаторів процесу окислення атмосферного азоту на швидкість утворення оксидів азоту. Дослідження показали, що при збільшенні сили току через установку швидкість утворення оксидів азоту збільшується для усіх речовин активаторів в 3–6 разів. Порівняння речовин-активаторів, здатних при розкладі утворювати ОН-радикали, показало, що перекис водню є найбільш перспективним активатором.

Література

1. Sulay, R.; Krishnan, A.; Muralikrishna, B.; Devadas, S.; Rajalakshmi, C.; Mathew, J.; Thomas, V.I. A Quantum Chemical Investigation into the Molecular Mechanism of the Atmospheric Reactions of Chemi-Ions with Nitrogen and Nitrogen Oxides. *Entropy* 2022, 24, 1257. <https://doi.org/10.3390/e24091257>
2. Sobitri Sen, Dr. Arijit Bag, Prof. Sourav Pal Activation, Conversion of Molecular Nitrogen to the Precursor of Ammonia on Silicon Substituted Cyclo[18]Carbon: a DFT Design *ChemPhysChem*, 10.1002/cphc.202400535, 21 September 2022 <https://doi.org/10.1002/cphc.202200627>
3. Severin, Kay Synthetic chemistry with nitrous oxide, *Chemical Society Reviews*, CS-REV-04-2015-000339.R1, 15-Jun-2015. DOI <https://doi.org/10.1039/C5CS00339C>
4. Carlos A. Process Intensification in Nitric Acid Plants by Catalytic Oxidation of Nitric Oxide, Carlos A., Grande, Kari Anne Andreassen, Jasmina H. Cavka, David Waller, Odd-Arne Lorentsen, Halvor Industrial & Engineering Chemistry Research Volume 57, Issue 31 August 8, 2018 Pages 10061-10718 https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.8b01483?utm_source=chatgpt.com
5. Xiaoli Sun, Xuri Huang Reaction of Ta₃– Clusters with Molecular Nitrogen: A Mechanism Investigation, *ACS Omega* 2022 7 (26), 22682-22688 DOI: 10.1021/acsomega.2c02138
6. Tselishchev, A. Research of change in fraction composition of vehicle gasoline in the modification of its biodethanol in the cavitation field / Loriya, M., Boychenko, S., Kudryavtsev, S., Laneckij, V. // *EUREKA, Physics and Engineering* 2020(5), с. 12-20 https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=3752572
7. Tofik M Nagiev Nitrogen fixation at conjugated oxidation by hydrogen peroxide Tofik M Nagiev , Nahmad, Ali-zadeh, and Inara T Nagieva, *Journal of Material Sciences & Engineering*, ISSN: 2169-0022, May 20-22, 2019 Zurich, Switzerland. <https://www.hilarispublisher.com/proceedings/nitro>

- gen-fixation-at-conjugated-oxidation-by-hydrogen-peroxide-14282.html?utm_source=chatgpt.com
8. Zakharov I. I. Quantum Chemistry of Nitric Acid: Electronic Structure and Reactivity of its Decomposition Products / I. I. Zakharov // *Advances in Chemistry Research*. 2012. Vol. 16. P. 1-51. Editors: James C. Taylor, N.Y. Nova Science Publishers (USA).
 9. Захаров І. І. Структура інтермедиата НОО-N=N-ООН при активации N₂ перекисью водорода. Квантово-химические DFT расчеты / И. И. Захаров, М. Г. Лория, А. Б. Целищев // *Журнал структурной химии*. 2013. Т. 54, №1. С. 17–24.] <https://nau.edu.ua/site/variables/news/2019/1/avtoref%20Tselichev.pdf>
 10. Slobodyanyuk, V. Determining the possibility of using cold plasma for the oxidation of atmospheric nitrogen into nitrogen oxides and the influence of activating substances on the process Slobodyanyuk, V., Kuzmenko, A., Kudriavtsev, S., Tselishchev, O., Loria, M. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* This link is disabled., 2023, 6(6-126), pp. 80–87. <https://journals.uran.ua/eejet/article/view/293873>

Reference

1. Sulay, R.; Krishnan, A.; Muralikrishna, B.; Devadas, S.; Rajalakshmi, C.; Mathew, J.; Thomas, V.I. A Quantum Chemical Investigation into the Molecular Mechanism of the Atmospheric Reactions of Chemi-Ions with Nitrogen and Nitrogen Oxides. *Entropy* 2022, 24, 1257. <https://doi.org/10.3390/e24091257>
2. Sobitri Sen, Dr. Arijit Bag, Prof. Sourav Pal Activation, Conversion of Molecular Nitrogen to the Precursor of Ammonia on Silicon Substituted Cyclo[18]Carbon: a DFT Design ChemPhysChem, 10.1002/cphc.202400535, 21 September 2022 <https://doi.org/10.1002/cphc.202200627>
3. Severin, Kay Synthetic chemistry with nitrous oxide, *Chemical Society Reviews*, CS-REV-04-2015-000339.R1, 15-Jun-2015. DOI <https://doi.org/10.1039/C5CS00339C>
4. Carlos A. Process Intensification in Nitric Acid Plants by Catalytic Oxidation of Nitric Oxide, Carlos A., Grande, Kari Anne Andreassen, Jasmina H. Cavka, David Waller, Odd-Arne Lorentsen, Halvor Industrial & Engineering Chemistry Research Volume 57, Issue 31 August 8, 2018 Pages 10061-10718 https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.8b01483?utm_source=chatgpt.com
5. Xiaoli Sun, Xuri Huang Reaction of Ta₃– Clusters with Molecular Nitrogen: A Mechanism Investigation, *ACS Omega* 2022 7 (26), 22682-22688 DOI: 10.1021/acsomega.2c02138
6. Tselishchev, A. Research of change in fraction composition of vehicle gasoline in the modification of its biodethanol in the cavitation field / Loria, M., Boychenko, S., Kudryavtsev, S., Laneckij, V. // *EUREKA, Physics and Engineering* 2020(5), s. 12-20 https://papers.ssrn.com/sol3/papers.cfm?abstract_id=3752572
7. Tofik M Nagiev Nitrogen fixation at conjugated oxidation by hydrogen peroxide Tofik M Nagiev, Nahmad, Ali-zadeh, and Inara T Nagieva, *Journal of Material Sciences & Engineering*, ISSN: 2169-0022, May 20-22, 2019 Zurich, Switzerland. https://www.hilarispublisher.com/proceedings/nitrogen-fixation-at-conjugated-oxidation-by-hydrogen-peroxide-14282.html?utm_source=chatgpt.com
8. Zakharov I. I. Quantum Chemistry of Nitric Acid: Electronic Structure and Reactivity of its Decomposition Products / I. I. Zakharov // *Advances in Chemistry Research*. 2012. Vol. 16. P. 1-51. Editors: James C. Taylor, N.Y. Nova Science Publishers (USA).
9. Zakharov Y. Y. Struktura yntermedyata NOO-N=N-ООН pry aktyvatsyy N₂ perekysiu vodoroda. Kvantovo-khymycheskye DFT raschetы / Y. Y. Zakharov, M. H. Loryia, A. B. Tselyshchev // *Zhurnal strukturnoi khymyy*. 2013. T. 54, №1. S. 17–24.] <https://nau.edu.ua/site/variables/news/2019/1/avtoref%20Tselichev.pdf>
10. Slobodyanyuk, V. Determining the possibility of using cold plasma for the oxidation of atmospheric nitrogen into nitrogen oxides and the influence of activating substances on the process Slobodyanyuk, V., Kuzmenko, A., Kudriavtsev, S., Tselishchev, O., Loria, M. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies* This link is disabled., 2023, 6(6-126), pp. 80–87. <https://journals.uran.ua/eejet/article/view/293873>

Slobodyanyuk V.P., Kudryavtsev S.O., Tselishchev O.B., Loria M.G. Determination of the possibility of using cold plasma for the oxidation of atmospheric nitrogen into nitrogen oxides and the influence of activating substances on the process

The object of study is the process of oxidation of atmospheric nitrogen into nitrogen oxides. The oxidation of atmospheric nitrogen to produce nitric acid is important for the development of new methods of atmospheric nitrogen binding and methane activation, which are fundamental problems in the field of chemical science and technology. The process of molecular nitrogen oxidation and the dependence of nitrogen oxides content on the current strength through an installation with an electric arc low-temperature plasma generator were studied.

To confirm the hypothesis, quantum chemical studies of the reaction activity of nitric acid and its decomposition products were carried out. At the initial stage, quantum chemical DFT calculations were performed to determine the electronic structure and thermodynamic parameters of the ground state of nitric acid and its three known isomers.

To implement the process of producing nitric acid from atmospheric air using reproductive technology, a reactor design for the production of nitrogen oxides by direct oxidation of nitrogen in a cold plasma flow was proposed. It was proposed to use the effect of producing nitrogen oxides in an air mixture with nitric acid vapor and during the thermal decomposition of nitric peroxide with atmospheric nitrogen. The efficiency of using cold plasma for the oxidation of atmospheric nitrogen has been established, which is confirmed by the obtained dependences. The influence of the current strength through the installation in the presence of hydrogen peroxide and alcohols as activators of the process of atmospheric nitrogen oxidation in a high-energy environment was revealed. Studies have shown that with an increase in the current through the plant, the amount of nitrogen oxides increases for all activator substances by 2 to 8 times.

The influence of the nitrogen oxides content on the current strength through the installation with an electric arc low-temperature plasma generator was revealed. It is determined that when comparing activating agents that are capable of forming OH radicals during their decomposition, hydrogen peroxide is the most promising activating agent for the process of oxidation of atmospheric nitrogen in a plasma flow.

Key words: *molecular nitrogen, direct oxidation, cold plasma, nitrogen oxides, laser matron, hydrogen peroxide*

Слободянюк Віктор Петрович – аспірант, Генеральний директор ПрАТ «ПлазмаТек»
E-mail: slobodyanyuk.viktor@plasmatec.com.ua

Кудрявцев Сергій Олександрович – кандидат технічних наук, доцент, Кафедра хімічної інженерії та екології Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля
E-mail: kudriavcev@snu.edu.ua

Целішев Олексій Борисович - доктор технічних наук, професор, Кафедра хімічної інженерії та екології Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля
E-mail: atp00@ukr.net

Лорія Марина Геннадіївна – доктор технічних наук, професор, Кафедра комп'ютерно-інтегрованих систем управління Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля
E-mail: atp01@ukr.net

Стаття подана 10.05.2025.