

DOI: <https://doi.org/10.33216/1998-7927-2023-279-3-37-44>

УДК 662.758

## МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ПРЯМОГО ОКИСНЕННЯ АТМОСФЕРНОГО АЗОТУ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ ОПТИМАЛЬНОЇ КОНСТРУКЦІЇ УСТАНОВКИ ОТРИМАННЯ НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ

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

## SIMULATION OF THE PROCESS OF DIRECT OXIDATION OF ATMOSPHERIC NITROGEN AND STUDY OF THE OPTIMAL DESIGN OF THE NITRIC ACID PRODUCTION INSTALLATION

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

*В роботі досліджено процес окиснення молекулярного азоту високоенергетичними окисниками (парою нітратної кислоти, продуктами термолізу нітратної кислоти, гідроген пероксидом).*

*Розроблено принципову схему установки прямого окиснення молекулярного азоту, розроблено методику проведення експерименту та аналізу нітрогеновмісних сполук та інших учасників реакції. Методи дослідження - моделювання процесу прямого окиснення молекулярного азоту з використанням результатів попередніх досліджень та результатів теоретичних квантово-хімічних досліджень, обробка та аналіз отриманих результатів.*

*Було проведено детальний аналіз експериментальних та теоретичних даних, що стосуються можливості здійснення процесу прямого окиснення молекулярного азоту парою нітратної кислоти та гідроген пероксидом. Для досягнення цієї мети була розроблена принципова схема лабораторної установки з внесенням модифікацій для дослідження ефектів Караваєва, Нагієва та Захарова. Також були запропоновані методики аналізу оксидів нітрогену у газовій фазі та для дослідження кількісного вмісту нітратної кислоти у розчині та якісного визначення присутності закису нітрогену, як можливого продукту реакції. Для реалізації процесу отримання нітратної кислоти з атмосферного повітря методом Захарова І.І. з використанням ефектів Караваєва та Нагієва найбільш перспективною виявилась конструкція реакторного вузла, що складається з трубки-реактора, суміщеної із котушкою Тесли та з підведенням регульованого потоку повітря в зону розряду, виведенням*

*реакційних газів з трубки-реактору в доокиснювач-охолоджувач та подальша абсорбція з окисненням до нітратної кислоти оксидів нітрогену в абсорбері, заповненому водою з додаванням перекису водню.*

*Ефективно впливає на збільшення концентрації оксидів нітрогену в реакційних газах зменшення витрати повітря та поліпшення контакту (через зменшення діаметру вхідного отвору або самого реактору) повітря із розрядом котушки Тесла, або з полум'ям плазмогенератору. Додавання перекису водню покращує окиснення та абсорбцію оксидів нітрогену з утворенням кислоти в абсорбері.*

**Ключові слова:** нітратна кислота, оксиди нітрогену, гідроген пероксид, окиснення, енергія активації, збуджений стан, квантово-хімічні розрахунки.

**Вступ.** Роль нітрогену в природі та людському житті є надзвичайно важливою. Цей елемент входить до складу всіх живих організмів і відіграє суттєву роль у багатьох біохімічних процесах. Особливо важливим є його присутність у білках, які є ключовими поживними речовинами для тварин і людини. Нітроген має значний вплив на життєдіяльність рослинного і тваринного світу.

Крім того, сполуки нітрогену широко використовуються в промисловості для виробництва проміжних продуктів, барвників, пластичних мас, хімічних волокон, медикаментів та інших

матеріалів. Вони також мають велике значення у виробництві вибухових речовин і запалювальних засобів.

Проте азот являє собою стійку речовину, і у синтезі білків в рослинних і тваринних організмах використовується не молекулярний азот, а його хімічні сполуки. Для промислового використання доступні поклади сполук, що містять нітроген (наприклад, натрієва селітра), знайдені на узбережжі Чилі та в Південній Африці. Також невеликі кількості зв'язаного азоту можна отримати при коксуванні вугілля. Проте природні поклади таких сполук не можуть задовольнити постійно зростаючу потребу в нітратних добривах та інших сполуках, які містять нітроген, зокрема в нітратній кислоті. Остання є ключовим компонентом багатьох сучасних виробництв, включаючи виробництво нітратних добрив.

Нітратна кислота ( $HNO_3$ ) володіє високою реакційною активністю і може бути використана для окиснення атмосферного азоту. Під час цих реакцій утворюються оксиди нітрогену ( $NO_x$ ), які мають вплив на здоров'я людини та довкілля.

Для дослідження реакційної здатності нітратної кислоти та продуктів її розпаду в процесі окиснення атмосферного азоту застосовуються різні методики та аналітичні інструменти.

Один з методів включає визначення концентрації  $NO_x$  в атмосфері шляхом використання аналітичних інструментів, таких як газова хроматографія та мас-спектроскопія. Ці методи дозволяють визначити кількість  $NO_x$  та інших забруднювачів у повітрі.

Додатково, експериментальні дослідження можуть бути проведені для вивчення характеристик реакцій між азотною кислотою та атмосферним азотом. Для цього можна використовувати спеціально розроблені реакційні установки та проводити експерименти при різних умовах, таких як температура, тиск, концентрація реагентів та інші параметри

Також, можна вивчити процеси окиснення атмосферного азоту за допомогою моделювання комп'ютерних систем. За допомогою комп'ютерного моделювання можна дослідити вплив різних факторів на реакційну здатність нітратної кислоти та її продуктів розпаду.

Процес окиснення молекулярного азоту ( $N_2$ ) високоенергетичними окисниками, такими як пара нітратної кислоти ( $HNO_3$ ), продукти термолізу нітратної кислоти і гідроген пероксид ( $H_2O_2$ ), може призводити до утворення різних нітратвмісних сполук, таких як оксиди азоту ( $NO_x$ ) і нітрати ( $NO_3^-$ ). Цей процес є важливим в

хімії атмосферних реакцій і може мати вплив на якість повітря та навколишнє середовище.

Окиснення молекулярного азоту може протікати різними реакційними шляхами залежно від умов і використовуваних окисників:

Окиснення молекулярного азоту паровою нітратної кислоти ( $HNO_3$ ): Ця реакція відбувається при високих температурах і може бути використана, наприклад, в ракетних двигунах. Реакційне рівняння:  $N_2 + 2HNO_3 \rightarrow 2NO_2 + H_2O$

Термоліз нітратної кислоти ( $HNO_3$ ): При нагріванні нітратної кислоти відбувається її розклад, утворюючи оксиди нітрогену та кисневий газ. Реакційне рівняння:  $4HNO_3 \rightarrow 2H_2O + 4NO_2 + O_2$

Окиснення молекулярного азоту гідроген пероксидом ( $H_2O_2$ ): Ця реакція може відбутися за наявності каталізаторів і відбувається дещо іншим шляхом:  $N_2 + H_2O_2 \rightarrow 2HNO_3$

Утворені нітратвмісні сполуки, такі як оксиди нітрогену і нітрати, можуть мати значний вплив на хімічний склад атмосфери. Наприклад, оксиди нітрогену ( $NO_x$ ), особливо діоксид нітрогену ( $NO_2$ ), можуть сприяти формуванню смогу та кислотного дощу, а також впливати на якість повітря і здоров'я людей. Нітрати можуть бути важливими джерелами нітратвмісних іонів для рослин у процесі нітрифікації.

Ці процеси є складними і залежать від багатьох факторів, таких як температура, тиск, концентрації реагентів і наявність каталізаторів.

Усі ці методи дозволяють дослідити реакційну здатність нітратної кислоти та продуктів її розпаду в реакціях окиснення атмосферного азоту.

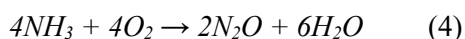
**Викладення основного матеріалу.** Традиційний промисловий процес виробництва нітратної кислоти включає каталітичне згоряння аміаку на каталізаторі з платино-родієвого сплаву (95% Pt і 5% Rh), що представляє собою в'язані решітки. Це відбувається за температур 800-950°C і тиску 0.4 – 1 МПа у каталітичній камері. Під час цього процесу утворюється оксид нітрогену ( $NO$ ). Подальше окиснення оксиду нітрогену відбувається за низької температури 50°C і підвищеного тиску у камері окиснення, утворюючи діоксид нітрогену ( $NO_2$ ), який потім з'єднується з водою в абсорбційній колоні для отримання нітратної кислоти [1,2]:





Дослідження прямої реакції окиснення аміаку до оксиду нітрогену показали, що продукти реакції (1) утворюються через надзвичайно швидку, високоекзотермічну і нерівноважну реакцію, яка відбувається згідно з певним складним механізмом. Ефективність утворення NO значно залежить від високої температури (приблизно 850-950°C) та підвищеного тиску. Однак цей високотемпературний каталітичний процес окислення аміаку може призвести до механічного пошкодження каталітичних решіток, утворення оксидів платини на поверхні каталізатора (через недостатнє змішування аміаку та повітря) та нерівномірного розподілу газу по каталізатору.

Крім того, під час цього процесу також утворюється  $N_2O$  як неселективний продукт реакції, згідно з рівнянням[3,4]:



Традиційний метод є ефективним, але загальна продуктивність обмежена кількома недоліками, такими як:

- приблизно 30% загальної вартості виробництва нітратної кислоти припадає на аміак як сировину, що обмежує економічний результат з цього джерела сировини і включає екологічні проблеми;
- втрати металів платинової групи через випаровування та ерозію.
- складний процес утворення конденсату під час утворення  $HNO_3$ .
- високі капіталовкладення та операційні витрати на численні блоки операцій.

Виробництво нітратної кислоти має важливе значення для отримання нітратвмісних сполук, таких як сечовина, аміачна, натрієва та калієва нітрата тощо. Більшість сучасних виробництв, включаючи українські, отримують нітратну кислоту шляхом окиснення аміаку та подальшої абсорбції оксидів нітрогену. Цей процес характеризується використанням великої кількості метану та енергії для синтезу аміаку, а також екологічними проблемами, пов'язаними з очищенням хвостових газів.

Відповідно до сучасних експериментальних даних [5], дослідження нітратвмісних сполук з високим вмістом енергії проводяться в рамках аналізу продуктів інтенсивного термолізу нітратної кислоти. Дослідники [6] стверджують, що ін'єкція нітратної кислоти в атмосферу при температурі 758-1173 До призводить до збільшення оксидів нітрогену на 85%. Це дає

підстави припускати, що в продуктах термолізу нітратної кислоти можуть утворюватися молекули з високою енергетичною структурою, здатні активувати та окислювати молекулярний азот. Результати дослідження вказують на те, що такими високоенергетичними сполуками в продуктах швидкого термолізу нітратної кислоти можуть бути оксо-ізомери.

Отже, отримані висновки є логічним поясненням експериментів, проведених М.М. Караваєвим [7,8], у межах автокаталітичного використання парів нітратної кислоти для активації молекулярного азоту. Ці результати 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 [9, 10].

З урахуванням зазначеного, можна зробити висновок, що розробка технології, яка дозволить отримувати нітратну кислоту з повітря, обходячи етап отримання аміаку, і при цьому буде екологічно чистою, є надзвичайно важливою і актуальною задачею.

Мета роботи – розробка принципової технологічної схеми установки з отримання нітратної кислоти шляхом моделювання процесу прямого окиснення та дослідження реакційної здатності азотної кислоти та продуктів її розпаду в реакціях окиснення атмосферного азоту.

Для досягнення мети необхідно виконати задачі

1. Дослідження можливості окиснення молекулярного азоту парою нітратної кислоти та окислами азоту (ефект Караваєва). Експериментальне дослідження окисних властивостей  $H_2O_2$  в реакції зв'язування азоту в  $N_2O$  (ефект Нагієва)».

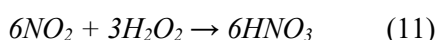
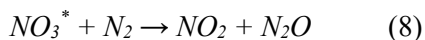
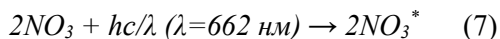
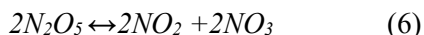
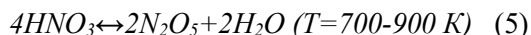
2. Дослідження ефективної конструкції реакційного вузла для здійснення процесу окиснення атмосферного повітря в нітратну кислоту.

3. Пошук оптимального способу створення активованих оксидів нітрогену в реакційній зоні. Вибір способу дозування повітря в реакційну зону.

4. Дослідження способу підвищення концентрації оксидів нітрогену в реакційних газах та концентрації кислоти після стадії абсорбції газу.

Аналіз результатів квантово-хімічних розрахунків Захарова І.І. [5] та експериментальних досліджень Караваєва і Нагієва [6] (дозволяють запропонувати схему з використанням сумісного процесу окиснення молекулярного азоту продуктами термічного розкладання нітратної кислоти (ефект Караваєва, реакції 5-11) і

продуктами термічного розкладання гідроген пероксиду (ефект Нагієва, реакції 12-16).



де 5 – термічна деструкція  $HNO_3$ ;

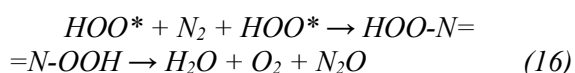
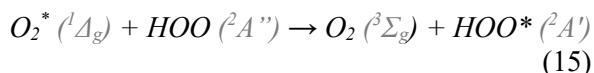
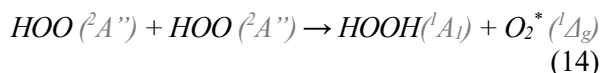
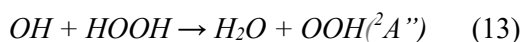
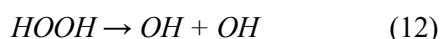
6 – дисоціація  $N_2O_5$  з утворенням триоксиду  $NO_3$ ;

7 – фотохімічна активація триоксиду у збудженому стані  $NO_3^*$ ;

8 та 9 – активація молекулярного азоту та закису нітрогену, як продукту деструкції  $NO_3^*$ ;

10, 11 – хімічні реакції репродукції нітратної кислоти

Квантово-хімічне дослідження можливості активації  $N_2$  гідроген пероксидними радикалами ООН (Захаров І.І.)



де 12 – термічне розкладання гідроген пероксиду з утворенням гідроксильних радикалів;

13 – взаємодія гідроксильних радикалів з гідроген пероксидом;

14 – димеризація радикалів  $HO_2$  для формування синглетного кисню  $O_2(^1\Delta_g)$ ;

15 – взаємодія  $O_2(^1\Delta_g)$  з гідроген пероксидним радикалом;

16 – взаємодія азоту  $N_2$  з гідроген пероксидними радикалами у збудженому стані з утворенням інтермедіату та його розкладанням.

Аналіз результатів квантово-хімічних розрахунків Захарова І.І. та експериментальних досліджень Караваєва і Нагієва дозволяють запропонувати схему з використанням сумісного процесу окиснення молекулярного азоту продуктами термічного розкладання нітратної кислоти (ефект Караваєва) і продуктами термічного розкладання гідроген пероксиду (ефект Нагієва).

Таким чином, в умовах реальної установки для отримання нітратної кислоти повинно реалізуватись декілька ключових принципів:

= Створення концентрації активованих частинок  $NO_3^*$  (забезпечує реалізацію реакцій (3-5);

= Створення концентрації активованих частинок  $OH$  (забезпечує реалізацію реакції (12);

= Можливість підведення до реакційної зони опромінення  $\lambda=662 \text{ нм}$ ;

= 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 – варіантів конструктивного оформлення установки.

Запропоновано виконати реактор у вигляді трубки з термостійкого матеріалу (кварцового скла або іншого матеріалу, наприклад, титану) та подавати в нього плазму температурою понад 3000К. Це дозволить створити в потоці повітря, що подається через кварцову трубку, низку активованих частинок, серед яких гарантовано будуть присутні оксиди нітрогену всіх видів та  $OH$  радикали. Таке технічне рішення дозволяє реалізувати ключові принципи за умови освітлення відповідним приладом.

Виконання реактора у вигляді кварцової трубки та створення розряду в ньому за допомогою котушки Тесла з одночасним пропусканням повітря через реактор із заданою швидкістю. Інтенсивний розряд від котушки дозволить генерувати з повітря всі можливі види оксидів. Пари води, що містяться в повітрі, теоретично здатні згенерувати  $OH$  радикали.

Для перевірки технічних рішень (окремо, або їх комбінацій) створювались різні варіанти конструкції установки, які перевірялись на можливість здійснення безперервного процесу такої період часу, щоб мати можливість отримати в якості продукту нітратну кислоту певної концентрації.

Основними елементами конструкції установки є: вузол генерації активованих частинок (це вирішується за допомогою плазмогенератора та котушки Тесла), реактор, абсорбер-доокиснювач оксидів нітрогену.

Аналіз продуктів реакції повинний здійснюватися наступними способами:

1) аналіз оксидів нітрогену  $NO$ ,  $NO_2$  в діапазоні від нуля до 2000 ppm – за допомогою газоаналізатору ОКСИ-5М-5Н;

2) аналіз кисню, азоту, всіх відомих оксидів нітрогену -  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_5$  – в діапазоні від нуля до 10%об. – за допомогою газового хроматографу;

3) аналіз водного розчину на концентрацію нітрат-іонів - за допомогою іоніміра АІ-125.

Установки здатні працювати або під розрядженням – рух повітря при цьому забезпечується вакуумним насосом, або під тиском повітря, що подається компресором.

Вимірювання витрати повітря здійснюється через вимірювання обсягу газів, що збираються в накопичувальній ємності за певний проміжок часу в сталому режимі і відповідному перерахунку на об’ємну швидкість.

Установка (рис. 1), складається з основних блоків: плазмогенератор, реакторна частина, блок фіксації оксидів нітрогену.

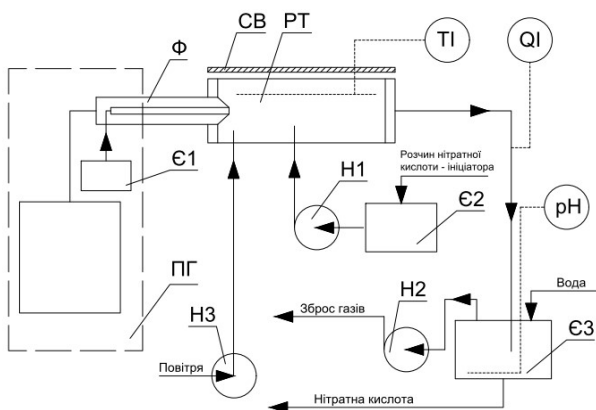


Рис. 1. Установка для отримання нітратної кислоти через керовану активацію атмосферного азоту з генерацією активованих частинок плазмогенератором

Елементами плазмогенератора ПГ, що мають важливе значення для процесу виробництва нітратної кислоти, є блок дозування рідини Є1, яка при попаданні в зону розряду генерує активні частинки – радикали, іони, атоми тощо. Такою рідиною може виступати вода, одноатомні спирти, етери, нітратна кислота. Створення розряду на катоді

та дозуванні рідини відбувається через пристрій дозування Ф, і від його конструкції залежить довжина та сила розряду, кількість рідини, поданої в плазмове поле. Пристрій дозування Ф є витратним матеріалом і періодично замінюється або повністю, або в частині катоду.

Реакторний вузол РТ представляє собою кварцову трубу, з одного боку якої входить плазмовий розряд, в якому відбувається іонізація та термічна дисоціація рідни-ініціатора. Повітря поступає в реактор через окремих отвір, а його витрата регулюється через зміну тиску на вході в вакуумний насос Н2.

Кварцова трубка освітлюється спеціальною лампою СВ, що генерує хвилі світла довжиною  $662 \pm 10$  нм. Саме хвилі цієї довжини активують оксиди нітрогену та сприяють утворенню оксиду нітрогену (II).

Також передбачений окремих вузол дозування води в реакторну зону, що складається з насоса Н1 та ємності Є2. Ця вода потрібна в деяких режимах роботи установки для швидкого зниження температури в реакційній зоні. Також даним насосом може дозуватись розчин нітратної кислоти або розчин перекису водню, які потрапляють в зону плазми та генерують активовані частинки, які є ініціаторами прямого синтезу нітратної кислоти з атмосферного азоту.

Контроль температури по довжині реактора здійснюється за допомогою пірометра ТІ, а регулювання температури може відбуватись через зміну кількості повітря та швидкості руху повітря через реактор.

Концентрація оксидів нітрогену в повітрі після реактора вимірюється хроматографом QI, що працює в безперервному режимі, або газоаналізатором ОКСИ-5М-5Н. Таким чином на установці існує можливість впливати на склад продуктів в рамках одного експерименту через зміну кількості рідини-ініціатора, температурного режиму в реакторі, інтенсивності опромінення реактора. Оксид нітрогену (II) окислюється до оксиду нітрогену (IV) за кімнатної температури та абсорбується в абсорбері Є3 з утворенням нітратної кислоти. Ефективність процесу додатково оцінюється через зміну рН розчину в абсорбери за допомогою рН-метру.

Рух повітря через установку здійснюється або вакуумним насосом Н2, і тоді повітря потрапляє в тракт установки через нещільності поміж форсуною Ф та реактором РТ (тиск в установці при цьому нижчий за атмосферний),

або компресором **НЗ**, і тоді тиск в установці становить вище за атмосферний.

Установка (рис. 2), складається з основних блоків: котушка Тесли – генератор активованих частинок, реакторна частина, блок фіксації оксидів нітрогену. Установка реалізується на базі установки, зображеної на рис 1, шляхом заміни плазмогенератору **ПГ** на генератор розрядів **ГР**, роль якого виконує котушка Тесли.

Генерація активованих частинок повинна відбуватись в зоні розряду від котушки Тесли в реакторі.

Аналіз досліджень показує процес утворення оксидів нітрогену в реакційних газах. Вміст оксидів нітрогену залежить від параметрів роботи плазмогенератору, від складу рідини, направленої в пальник, від витрати повітря. Але найбільша досягнута концентрація оксидів нітрогену склала всього 99 ppm. Це не дозволило ефективно реалізувати процес їх абсорбції в склянці Дрекслея – нітратну кислоту в склянці визначити титруванням та нітрат-селективним електродом не вдалось.

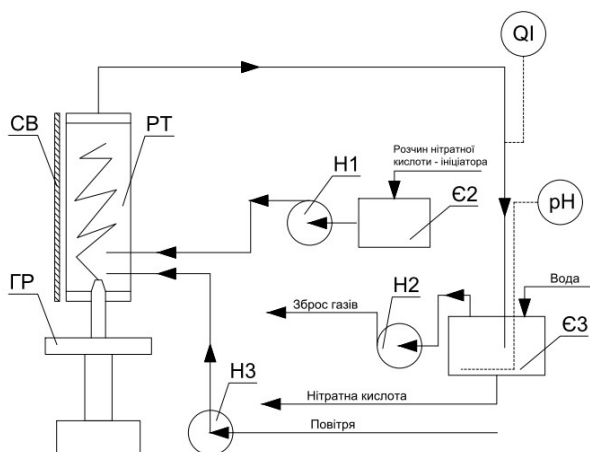


Рис. 2. Лабораторна установка для отримання нітратної кислоти через керовану активацію атмосферного азоту з генерацією активованих частинок котушкою Тесли

Інтенсивність та тривалість розряду котушки регулюються та є параметрами керування, зміну яких буде досліджено при виконанні експериментальних робіт. Ємність **Є1** та форсунка **Ф** виключаються з процесу. Розчин ініціатору здійснюється виключно через ємність **Є2** насосом **Н1**. Реактор **РТ** при цьому з горизонтального положення переміщається в вертикальне положення.

Конструкція реактору є стійкою, але вузьким місцем виявилась форсунка пальника

плазмогенератору. Вона перегрівалась через 20-50 хвилин роботи установки. Пальник потребував постійної дозаправки рідиною, що впливало на концентрацію оксидів нітрогену, і хоча процес відтворювався в різних паралельних експериментах – керування ним виявилось складним.

Вплив інтенсивності опромінення виявити не вдалось, бо в даній конструкції світло було побічним ефектом, що супроводжує процес генерування плазми.

### Висновки.

1. Для реалізації процесу отримання нітратної кислоти з атмосферного повітря методом Захарова І.І. з використанням ефектів Караваєва та Нагієва найбільш перспективною з трьох досліджених варіантів виявилась конструкція реакторного вузла, що складається з трубки-реактора, суміщеної із котушкою Тесли та з підведенням регульованого потоку повітря в зону розряду, виведенням реакційних газів з трубки-реактору в доокиснювач-охолоджувач та подальша абсорбція з окисненням до нітратної кислоти оксидів нітрогену в абсорбері, заповненим водою з додаванням перекису водню.

2. При порівнянні двох способів створення активованих оксидів нітрогену в реакційній зоні: за допомогою плазмогенератору та від котушки Тесли більш ефективним виявилась саме котушка Тесли. Наявність розряду в понад 20 разів збільшує початкову концентрації оксидів нітрогену в порівнянні з використанням плазми за інших рівних умов.

3. Витрата повітря однаково зручно регулюється і при протягуванні повітря через реакційну зону вакуумним насосом і при подаванні повітря в реакційну зону компресором. Перевагою компресору є можливість попередньої підготовки повітря (видалення пилу, вологи). Перевагою вакуумного насосу є відсутність необхідності герметизувати всі вузли установки.

4. Ефективно впливає на збільшення концентрації оксидів нітрогену в реакційних газах зменшення витрати повітря та поліпшення контакту (через зменшення діаметру вхідного отвору або самого реактору) повітря із розрядом котушки Тесла, або з полум'ям плазмогенератору. Додавання перекису водню покращує окиснення та абсорбцію оксидів нітрогену з утворенням кислоти в абсорбері. Конструкція абсорберу (висота шару абсорбенту, діаметр, що впливає на масообмін поміж рідиною та газами, наявність насадки та краплевідбійника тощо) також змінює концентрацію кислоти в рідкій фазі.

## Література

1. Электронная и геометрическая структуры изомеров азотной кислоты. Квантово-химические DFT расчеты / И. И. Захаров, О. И. Захарова, А. Б. Целищев, М. Г. Лория // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50, №5. – С. 843–851.
2. Photochemical Water Decomposition in the Presence of Nitrogen Dioxide in Troposphere: Density Functional Study with a Symmetrized Kohn-Sham Formalism/ В. F. Minaev, I. I. Zakharov, A. B. Tselishev [and other] // ChemPhysChem. – 2010. – Vol. 11. – Issue 18, DOI: 10.1002/cphc.201000440. – P. 4028–4034.
3. Захаров И. И. Структура интермедиата  $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OOH}$  при активации  $\text{N}_2$  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.
4. Караваев М.М. Гетерогенно-каталитическое окисление азота парами азотно Караваев, В. А. Матышак // Химическая промышленность. – 1998. – No 9. – С. 537-542.
5. Захаров И.И. Исследование структуры высокоэнергетических состояний триоксида азота и димера  $(\text{NO})_2$ : DFT расчеты в рамках симметризованного формализма Кона-Шэма / И.И. Захаров // Журнал структурной химии. – 2011. – 52, No 3. – С. 461-469.
6. Захаров И. И. Квантово-химическое исследование возможности фото-химической активации молекулярного азота / И. И. Захаров // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2012. – Т. 48, No 3. – С. 91-195.
7. Связывание азота в виде его закиси / М. Ф.Нагиев, Т. М. Нагиев, Ф. А. Асланов, В. М. Байрамов, Р.А. Искендеров // ДАН СССР. – 1973. – Т. 213, No 5. – С. 1096-1098.
8. Нагиев Т.М. Сопряженные реакции окисления перекисью водовода / Т.М. Нагиев // Успехи химии. – 1985. – 54, No 10. – С. 1654-1673.
9. Захаров И. И. Структура интермедиата  $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OOH}$  при активации  $\text{N}_2$  перекисью водорода. Квантово-химические DFT расчеты / И. И. Захаров, М. Г. Лория, А. Б. Целищев // Журнал структурной химии. – 2013. – 54, No 1. – С. 17-24.

## References

1. Elektronnaia y heometrycheskaia struktury yzomerov azotnoi kyslotty. Kvantovo-khymycheskye DFT raschetny / Y. Y. Zakharov, O. Y. Zakharova, A. B. Tselyshchev, M. H. Loryia // Zhurnal struktornoj khymyy. – 2009. – T. 50, №5. – S. 843–851.
2. Photochemical Water Decomposition in the Presence of Nitrogen Dioxide in Troposphere: Density Functional Study with a Symmetrized Kohn-Sham Formalism/ В. F. Minaev, I. I. Zakharov, A. B. Tselishev [and other] // ChemPhysChem. – 2010. – Vol. 11. – Issue 18, DOI: 10.1002/cphc.201000440. – R. 4028–4034.

3. Zakharov Y. Y. Struktura yntermedyata  $\text{NOO}-\text{N}=\text{N}-\text{OON}$  pry aktyvatsyy  $\text{N}_2$  perekysiu vodoroda. Kvantovo-khymycheskye DFT raschetny / Y. Y. Zakharov, M. H. Loryia, A. B. Tselyshchev // Zhurnal struktornoj khymyy. – 2013. – T. 54, №1. – S. 17–24.
4. Karavaev M.M. Heterohenno-katalytycheskoe okyslenye azota paramy azotno Karavaev, V. A. Mатышак // Khymycheskaia promyshlennost. – 1998. – No 9. – S. 537-542.
5. Zakharov Y.Y. Yssledovanye struktury vysokoenerhetycheskykh sostoiany tryoksyda azota y dymera  $(\text{NO})_2$ : DFT raschetny v ramkakh symmetryzovannoho formalyzma Kona-Shэма / Y.Y. Zakharov // Zhurnal struktornoj khymyy. – 2011. – 52, No 3. – S. 461-469.
6. Zakharov Y. Y. Kvantovo-khymycheskoe yssledovanye vozmozhnosty foto-khymycheskoi aktyvatsyy molekuliarnoho azota / Y. Y. Zakharov // Teoretycheskaia y eksperymentalnaia khymyia. – 2012. – T. 48, No 3. – S. 91-195.
7. Sviazyvanye azota v vyde eho zakysy / M. F.Nahyev, T. M. Nahyev, F. A. Aslanov, V. M. Bairamov, R.A. Yskenderov // DAN SSSR. – 1973. – T. 213, No 5. – S. 1096-1098.
8. Nahyev T.M. Sopriazhennyye reaktsyy okyslenyia perekysiu vodovoda / T.M. Nahyev // Uspekhy khymyy. – 1985. – 54, No 10. – S. 1654-1673.
9. Zakharov Y. Y. Struktura yntermedyata  $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OOH}$  pry aktyvatsyy  $\text{N}_2$  perekysiu vodoroda. Kvantovo-khymycheskye DFT raschetny / Y. Y. Zakharov, M. H. Loryia, A. B. Tselyshchev // Zhurnal struktornoj khymyy. – 2013. – 54, No 1. – S. 17-24.

**Slobodyanyuk V.P., Kuzmenko A.V., Kudryavtsev S. O., Loria M. G., Tselishchev O. B. Simulation of the process of direct oxidation of atmospheric nitrogen and study of the optimal design of the nitric acid production installation.**

*The work examines the process of oxidation of molecular nitrogen by high-energy oxidants (nitric acid steam, products of thermolysis of nitric acid, hydrogen peroxide).*

*The principle scheme of the installation of direct oxidation of molecular nitrogen has been developed, the methodology of the experiment and analysis of nitrogen-containing compounds and other participants of the reaction has been developed. Research methods - modeling of the process of direct oxidation of molecular nitrogen using the results of previous studies and the results of theoretical quantum chemical studies, processing and analysis of the obtained results.*

*A detailed analysis of experimental and theoretical data related to the possibility of direct oxidation of molecular nitrogen with nitric acid vapor and hydrogen peroxide was carried out. To achieve this goal, a schematic diagram of a laboratory setup with modifications for the study of the Karavaev, Nagiyev, and Zakharov effects was developed. Methods for the analysis of nitrogen oxides in the gas phase and for the*

*quantitative content of nitric acid in the solution and the qualitative determination of the presence of nitrous oxide as a possible reaction product were also proposed. To implement the process of obtaining nitric acid from atmospheric air by the method of Zakharov I.I. with the use of the Karavaev and Nagiev effects, the design of the reactor assembly, consisting of a reactor tube combined with a Tesla coil and with the introduction of a regulated air flow into the discharge zone, the removal of reaction gases from the reactor tube into the pre-oxidizer-cooler and subsequent absorption with oxidation, turned out to be the most promising to nitric acid of nitrogen oxides in an absorber filled with water with the addition of hydrogen peroxide.*

*Effectively affects the increase in the concentration of nitrogen oxides in the reaction gases by reducing the air flow and improving the contact (due to the reduction in the diameter of the inlet hole or the reactor itself) of the air with the discharge of the Tesla coil or with the flame of the plasma generator. The addition of hydrogen peroxide improves the oxidation and absorption of nitrogen oxides with the formation of acid in the absorber.*

**Key words:** *nitric acid, nitrogen oxides, hydrogen peroxide, oxidation, activation energy, excited state, quantum chemical calculations.*

**Слободянюк Віктор Петрович**, аспірант кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, [slobodyanyuk.viktor@plasmatec.com.ua](mailto:slobodyanyuk.viktor@plasmatec.com.ua)

**Кузьменко Андрій Володимирович**, аспірант кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, [kuzmenko.andriy@plasmatec.com.ua](mailto:kuzmenko.andriy@plasmatec.com.ua)

**Целішев. Олексій Борисович**, д.т.н., професор, проректор з наукової роботи Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, [atp00@ukr.net](mailto:atp00@ukr.net)

**Лорія Марина Геннадіївна**, д.т.н., професор, завідувач кафедри комп'ютерно-інтегрованих систем управління, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, [m\\_loria@snu.edu.ua](mailto:m_loria@snu.edu.ua)

**Кудрявцев Сергій Олександрович**, к.т.н., доцент кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, [kudriavcev@snu.edu.ua](mailto:kudriavcev@snu.edu.ua)

**Дуришев Олександр Андрійович**, аспірант кафедри комп'ютерно-інтегрованих систем управління, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, [duryshev@ukr.net](mailto:duryshev@ukr.net)

Стаття подана 27.09.2023.