

УДК 661.938(075.8)

ПІДВИЩЕННЯ ЕКОНОМІЧНОЇ ТА ЕКОЛОГІЧНОЇ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИРОБНИЦТВА НІТРАТНОЇ КИСЛОТИ ФОТООКИСНЕННЯМ N₂O У НІТРОЗНИХ ГАЗАХ

Кравченко І. В., Зубцов Є. І.

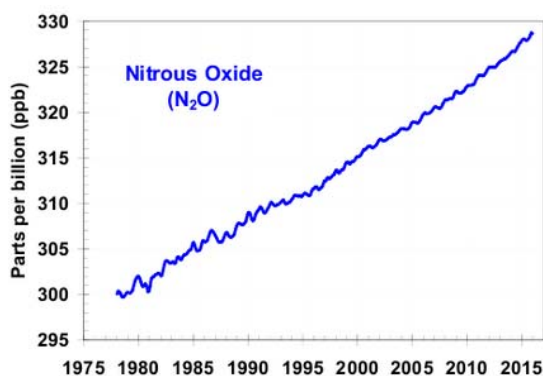
INCREASE OF ECONOMIC AND ECOLOGICAL EFFICIENCY OF NITRIC ACID PRODUCTION BY PHOTOOXIDATION OF N₂O IN NITROUS GASES

Kravchenko I. V., Zubtsov Y. I.

У статті представлені дослідження залежності перетворення NO₂ від довжини хвилі когерентного опромінення, які дозволяють оцінити ефективність опромінення нітрозного газу ртутними лампами. Показано, що при опроміненні газу, який відходить з холодильника нітрозних газів, вихід нітратної кислоти зростає на 10,84%. Екологічна ефективність полягає у скороченні викидів парниковоутворюючого газу N₂O в еквіваленті на CO₂ в кількості 0,26 млн.т/рік.

Ключові слова: нітрозний газ, опромінення, синглетний окисен, монооксид динітрогену, вихід нітратної кислоти, скорочення викидів

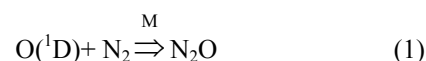
Постановка проблеми. Станом на 2015 р. підраховано, що майже 29,5 млн. т N₂O (а це 18,8 млн. т зв'язаного нітрогену) щорічно потрапляє в атмосферу, з яких 64% припадає на долю природних джерел, а 36% - на долю антропогенних, основними з яких є виробництва нітратної і адипінової кислот та глюкозала [1]. При цьому концентрація N₂O в атмосфері щорічно збільшується на 0,2% (рис.1).

Рис.1. Тенденція приросту в атмосфері парникового N₂O

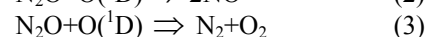
Сучасний промисловий спосіб виробництва нітратної кислоти заснований на каталітичному окисненні аміаку киснем повітря при 890-910°C з утворенням нітрозного газу, що містить солетворні оксиди нітрогену, водяну пару, кисень та динітроген монооксид (N₂O), відомий як парниковий газ та руйнівник озонового шару Землі. N₂O не реакційноздатна сполука в умовах отримання нітратної кислоти, баластом проходить все стадії виробництва й скидається в атмосферу разом з відкидними газами.

Більшість сучасних досліджень, покликаних вирішити проблему скорочення антропогенних викидів геміоксиду нітрогену, направлені на знешкодження шляхом руйнування (розкладання) N₂O безпосередньо в контактному апараті [2-4] або на стадії каталітичного очищення відкидних газів [5]. Але втрачати вже зв'язаний азот, певно, не дуже доцільно з технологічної точки зору. Адже є сенс відшукати можливість перетворення геміоксиду нітрогену на солетворні оксиди в умовах виробничого процесу з метою отримання додаткової кількості товарної нітратної кислоти та скорочення викидів N₂O.

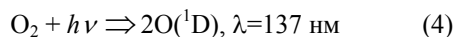
При температурах розкладання N₂O (520-900°C) атоми кисню основного триплетного стану O(³P) і молекули N₂, зближаючись відштовхуються [6]. N₂O виявлений у міжзоряному газі [7], він утворюється в результаті приєднання до молекулярного азоту атома кисню збудженого синглетного стану O(¹D) [8]:



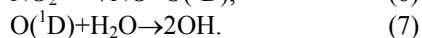
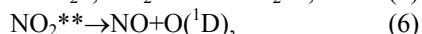
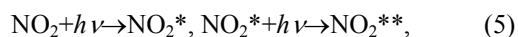
У стратосфері N₂O руйнується внаслідок УФ-опромінення (λ≈340 нм) і взаємодії з реакційноздатним O(¹D) за реакціями:



Можливість промислового отримання NO з атмосферного азоту або геміоксиду нітрогену за реакціями (1,2) залежить від розробки доступного способу одержання збуджених атомів кисню O(¹D). Атоми O(¹D) в атмосфері утворюються в результаті фотолізу молекулярного кисню, наприклад, за реакцією:



Реакцію (4) у промислових умовах досить важко здійснити, вона вимагає великих витрат енергії (873 кДж·моль⁻¹) [8]. Бажано для здешевлення процесу атоми O(¹D) одержувати у менш жорстких умовах та, ймовірно, на основі інших реагентів. Доступним і найбільш вигідним реагентом для синтезу O(¹D) може стати диоксид нітрогену збудженого стану, який при фотолізі утворює NO і O(¹D). Утворений NO окиснюється молекулярним киснем і повертається в цикл, тобто NO₂ у процесі одержання O(¹D) не губиться. У роботі [9] досліджувався аналогічний процес одержання OH-радикалів когерентним імпульсно-лазерним опроміненням молекули NO₂ основного стану спочатку фотонами з довжиною хвилі 432 нм для утворення NO₂* збудженого стану, а потім з довжиною хвилі 449 нм:



Було встановлено, що енергії опромінення з довжиною хвилі 435 нм вистачить як для переходу NO₂+hν→NO₂*, так і для переходу NO₂*+hν→NO₂**→NO+O(¹D). При довжині хвилі вторинних фотонів від 450 до 532 нм й більше енергії вже недостатньо для отримання O(¹D), адже утворення

OH-радикалів вже не спостерігалось, з чого зрозуміло, що для отримання молекули NO₂* збудженого стану необхідні фотони з енергіями в інтервалі довжин хвиль 430-435 нм, а для поглинання другого фотону необхідна енергія довжин хвиль 435-449 нм.

Дотепер у великотоннажних промислових технологіях лазерне когерентне опромінення для газових середовищ не використовувалось внаслідок технічних складнощів, тому доцільно дослідити вплив некогерентного опромінення, наприклад, ртутними лампами.

Метою роботи є оцінка ефективності від визначення чинників, що дозволять отримати вихід NO при некогерентному опроміненні на рівні виходу, що досягається від когерентного опромінення.

Актуальність теми полягає в тому, що утворення NO з N₂ або N₂O при їх опроміненні в присутності NO₂ ртутними лампами приведе до способу одержання нітратної кислоти без аміаку, тобто на основі іншої сировини, а також вирішить проблему скорочення викидів N₂O.

Матеріали та результати дослідження. Завдання промислового одержання NO з N₂ або N₂O в умовах низьких температур може бути вирішено шляхом встановлення механізму перетворень окисника (NO₂) при когерентному опроміненні в діапазоні всіх УФ довжин хвиль, що надасть можливість прогнозувати результати перетворень при некогерентному опроміненні ртутними лампами, діапазон довжин хвиль яких різний.

Молекула-радикал NO₂ у результаті опромінення електромагнітними хвилями різних енергій може переходити у три збуджені метастабільні стани, структура й термодинамічні характеристики яких визначені раніше в роботах [10,11] і представлені в таблиці 1.

Таблиця 1

Дані квантово-хімічного розрахунку електронної структури й термодинамічних параметрів молекули NO₂ у різних електронних станах (²A₁, ²B₂, ²B₁, ²A₂"') та молекул N₂ і O₂ основних станів

Позначення молекулярної системи в стані	Геометричні характеристики (Å, градуси)	Найменування стану	Термодинамічні характеристики		
			Δ _r H ^o ₂₉₈ , кДж/моль	S ^o ₂₉₈ , Дж/(моль·К)	C ^o _{p,298} , Дж/(моль·К)
NO ₂ (² A ₁)	r(N-O)= 1,190 (1,193) <ONO=134,5 (134,1)	основний	34,2	240,17	36,7
NO ₂ (² B ₂)	r(N-O)= 1,254 <ONO=101,85	перший	130,7	244,0	40,16
NO ₂ (² B ₁)	r(N-O)= 1,195 <ONO=179,90	другий	188,6	192,12	39,4
NO ₂ (² A ₂ "')	r(N-O1)=1,5075 r(N-O2)=1,1562 <ONO=110,01	третій	229,9	254,1	42,7
N ₂ (¹ Σ _g)	r(N-N)=1,090 (1,097)	основний	0,0 0,0	191,35 191,50	29,10 29,12
O ₂ (³ Σ _g)	r(O-O)=1,203 (1,207)	основний	0,0 0,0	204,90 205,04	29,28 29,37

У таблиці 1 для N_2 і O_2 показані термодинамічні розрахункові та відомі експериментальні дані, які практично збігаються. Тому немає підстав піддавати сумніву точність даних для збуджених молекул NO_2^* .

Як видно з таблиці 1 переходи молекули NO_2 з основного стану в збуджені здійснюються з підвищенням ентальпії утворення, яке відображене у таблиці 2.

Таблиця 2

Зміна ентальпії утворення в переходах NO_2 з основного у збуджені стани

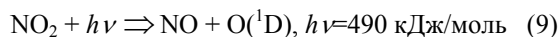
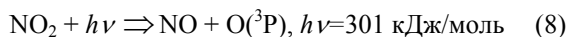
Перехід	Величина підвищення ентальпії утворення, кДж
$NO_2(^2A_1) \rightarrow NO_2(^2B_2)$	130,7-34,2=96,5
$NO_2(^2A_1) \rightarrow NO_2(^2B_1)$	188,6-34,2=154,4
$NO_2(^2A_1) \rightarrow NO_2(^2A'')$	229,9-34,2=195,7

Практична енергія збудження ($E_{\text{практ}}$) через екранування зв'язку та інші причини повинна бути дещо більшою. Відомо, що третій збуджений стан молекули $NO_2(^2A'')$ утворюється з $NO_2(^2A_1)$ основного стану при лазерному опроміненні, імовірно, з довжиною хвилі $\lambda=430$ нм [9] (хвильове число $\omega=23255,8$ cm^{-1}). Тобто $E_{\text{практ}}(NO_2(^2A''))=23255,8-11,963=278,21$ кДж/моль, де $11,963$ Дж/моль = 1 cm^{-1} [12].

Практичні значення енергій збудження NO_2 основного стану для переходів у перший та другий збуджені стани в доступній нам літературі не виявлені. Тому для їх наближеної оцінки можна застосувати співвідношення між $E_{\text{практ}}$ і величиною підвищення ентальпії при переході у третій збуджений стан $NO_2(^2A'')$, яке дорівнює $278,21/195,7=1,42$. Застосувавши цей коефіцієнт для інших станів, знаходимо $E_{\text{практ}}(NO_2(^2B_2))=96,5 \cdot 1,42=137,2$ кДж/моль – це відповідає довжині хвилі $\lambda=872$ нм, а $E_{\text{практ}}(NO_2(^2B_1))=154,4 \cdot 1,42=219,48$ кДж/моль – $\lambda=545,6$ нм (1-ий збуджений стан виникає при ІЧ-опроміненні).

У роботі [9] зазначено, що утворення ОН-радикалів з NO_2 та H_2O відбувається також при послідовному поглинанні 2-х фотонів з довжиною хвилі $\lambda=435$ нм. Однак, коли після поглинання першого фотону з $\lambda=432$ нм збуджений радикал NO_2^* опромінювався фотонами з $\lambda=532$ нм, то атоми $O(^1D)$ не утворювалися й радикали ОН не спостерігалися. Таким чином, з даних цієї роботи можна зрозуміти, що для утворення $O(^1D)$ довжина хвилі першого фотону може бути в межах 432- 435 нм, а другого фотону – 435-449 нм.

При лазерному УФ-опроміненні NO_2 встановлено [8], що при граничній довжині хвилі $\lambda=398$ нм відбувається фотоліз з утворенням атома кисню основного стану $O(^3P)$, а при $\lambda=244$ нм – фотоліз з утворенням $O(^1D)$:



При термічній дисоціації збуджених молекул NO_2^* утворення атомів $O(^1D)$ не відбувається.

Застосування когерентного УФ-опромінення з більш короткими довжинами хвиль, ніж $\lambda=244$ нм для подальшого переходу на некогерентне опромінення з метою утворення атомів $O(^1D)$ технічно й економічно не доцільно, тому нами не розглядається.

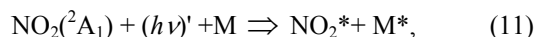
У роботі [13] опромінення молекул $NO_2(^2A_1)$ основного стану проводили за допомогою лазерного джерела при варіюванні довжин хвиль із метою вивчення часу життя збуджених молекул. Було встановлено, що збуджені в інтервалі довжин хвиль 399-416 нм молекули NO_2^* за тривалістю життя можна об'єднати у три групи: 35-82, 80-120 і близько 0,1 мкс. При лазерних опроміненнях у діапазоні 423-462 нм ці групи збуджених молекул мали час життя відповідно 39-48, 1-6 і близько 0,1 мкс. Порівнюючи розрахований час життя збуджених молекул NO_2^* [14] та наведені вище експериментальні значення, знайдено, що зазначені групи можна віднести до метастабільних збуджених станів відповідно перший $NO_2(^2B_2)$, гранична $\lambda=872$ нм, другий $NO_2(^2B_1)$, гранична $\lambda=545,6$ нм, і третій $NO_2(^2A_2)$, гранична $\lambda=435$ нм, які утворюються з основного стану $NO_2(^2A_1)$. Наявність усіх можливих збуджених станів при опроміненні NO_2 в УФ діапазонах довжин хвиль 399-416 нм і 423-462 нм свідчить про те, що при значеннях довжин хвиль нижче граничних у реакціях фотозбудження фотон з великою енергією сприяє утворенню збудженої молекули NO_2^* та фотону з меншою енергією:



де $(h\nu)'$ – енергія будь-якого фотона з довжиною хвилі 399-462 нм, кДж;

NO_2^* – молекула одного з трьох збуджених станів; $(h\nu)''$ – енергія фотона, що утворюється, кДж.

Напевно, фотони з малою енергією $(h\nu)''$ можуть поєднуватися та утворювати фотон з більшою енергією або перетворюватися з променевої енергії у теплову. При перетворенні $(h\nu)''$ у теплову енергію необхідно реакцію (10), подібно реакції (1), зображувати за участю реагенту (М):



де другий реагент (М) не змінюється, але поглинає енергію, що виділяється $(h\nu)''$.

Реакції фотолізу (8,9) при значеннях довжин хвиль нижче граничних будуть протікати подібно перетворенням (10,11). Можливі перетворення NO_2 при когерентному опроміненні в інтервалі довжин хвиль 872-230 нм представлені у таблиці 3.

Таблиця 3

Перетворення NO₂ основного стану при когерентному опроміненні

Довжина хвилі, нм	Перетворення з основного стану	Час перетворення, с
<i>у перший збуджений стан</i>		
872	$NO_2(^2A_1) + h\nu \rightarrow NO_2(^2B_2)$	10 ⁻¹⁷ -10 ⁻¹⁵ [15]
871-546	$NO_2(^2A_1) + (h\nu)' \begin{cases} \rightarrow NO_2(^2B_2) + (h\nu)'' \\ \xrightarrow{+M} NO_2(^2B_2) + M^* \end{cases}$	
<i>у другий збуджений стан</i>		
545,6	$NO_2(^2A_1) + h\nu \rightarrow NO_2(^2B_1)$	10 ⁻¹⁷ -10 ⁻¹⁵ [15]
545-436	$NO_2(^2A_1) + (h\nu)' \begin{cases} \rightarrow NO_2(^2B_1) + (h\nu)'' \\ \xrightarrow{+M} NO_2(^2B_1) + M^* \end{cases}$	
<i>у третій збуджений стан</i>		
435	$NO_2(^2A_1) + h\nu \rightarrow NO_2(^2A_2)$	10 ⁻¹⁷ -10 ⁻¹⁵ [9]
434-399	$NO_2(^2A_1) + (h\nu)' \begin{cases} \rightarrow NO_2(^2A_2) + (h\nu)'' \\ \xrightarrow{+M} NO_2(^2A_2) + M^* \end{cases}$	
<i>фотоліз з утворенням O(³P)</i>		
398	$NO_2(^2A_1) + h\nu \rightarrow NO + O(^3P)$	10 ⁻¹⁵ -10 ⁻¹³ [8, 9]
397-245	$NO_2(^2A_1) + (h\nu)' \begin{cases} \rightarrow NO + O(^3P) + (h\nu)'' \\ \xrightarrow{+M} NO + O(^3P) + M^* \end{cases}$	
<i>фотоліз з утворенням O(¹D)</i>		
244	$NO_2(^2A_1) + h\nu \rightarrow NO + O(^1D)$	10 ⁻¹⁵ -10 ⁻¹³ [8]
243-230	$NO_2(^2A_1) + (h\nu)' \begin{cases} \rightarrow NO + O(^1D) + (h\nu)'' \\ \xrightarrow{+M} NO + O(^1D) + M^* \end{cases}$	

Перетворення NO₂ при некогерентному опроміненні теоретично також можуть бути отримані, тільки якщо некогерентне опромінення дає такий самий спектр випромінювання 872-230 нм з такою ж відносною енергією кожної довжини хвилі.

З даних таблиці 3 видно, що в початковий період часу при некогерентному опроміненні ртутними лампами фотохімічні реакції утворення атомів кисню з NO₂ основного стану в інтервалі хвиль 398-230 нм не повинні протікати з причини їх тривалого часу перетворення. У процесі некогерентного опромінення при окисненні N₂ в інтервалі хвиль 872-399 нм спочатку мають місце тільки дуже швидкі переходи молекул NO₂ з основного в збуджені стани. Таким чином, при некогерентному опроміненні NO₂ ртутними лампами атоми кисню O(¹D) можуть утворитися тільки із збудженого стану NO₂* (переважно із третього збудженого стану) за реакціями (5,6), для чого NO₂* має поглинути ще один фотон. Розрахунками встановлюється, що довжина хвилі другого фотона для поглинання при довжинах хвиль першого поглиненого фотона (399-462 нм) повинна відповідно становити 491-420,6 нм. Другий фотон для поглинання молекулою NO₂* можна отримати від додаткового джерела некогерентного випромінювання. Завжди процеси збудження молекул NO₂ у деякій мірі практично одночасно супроводжуються й процесами утворення O(¹D).

Фотохімічні реакції селективні, фотон певної довжини хвилі може взаємодіяти тільки зі зв'язком відповідної енергії.

Зазвичай взаємодія фотона з молекулою при її збудженні здійснюється миттєво за 10⁻¹⁵-10⁻¹⁷ с [16].

При одночасній взаємодії фотонів всього спектру довжин хвиль і молекули NO₂ переважно проходять більш швидкі фотохімічні реакції, а лише потім повільніші тіньові реакції., які представлені в табл.4.

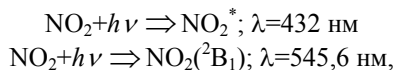
Таблиця 4

Тіньові екзотермічні реакції

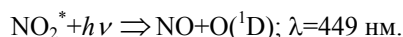
Реакція	Час перетворення, с
$2O(^3P) \Rightarrow O_2$	10 ⁻³ -10 ⁻¹⁰
$2NO_2^* \Rightarrow 2NO + O_2$	10 ⁻³ -10 ⁻¹⁰
$O(^1D) + N_2 \Rightarrow N_2O$	10 ⁻³ -10 ⁻¹⁰
$2NO_2(^2B_1) \Rightarrow 2NO + O_2$	10 ⁻³ -10 ⁻¹⁰
$2NO + O_2 \Rightarrow 2NO_2$	10 ² -10 ¹

З даних таблиці 3 зрозуміло, що реакція дисоціації NO₂ до NO та O(³P) в інтервалі довжин хвиль 365-429 нм спливає практично на три порядки повільніше, ніж реакції збудження NO₂ в інтервалах 430-435 та 450-579 нм відповідно до третього збудженого стану NO₂* і другого збудженого стану NO₂(²B₁), час перетворення яких становить у середньому 10⁻¹⁶ с. Тому реакцію фотолізу NO₂ до NO та O(³P) з розгляду можна виключити. Потрібна нам реакція дисоціації молекули NO₂* третього збудженого стану

при 435-449 нм, що залежить від перебігу реакції збудження й спливає за $10^{-16} \div 10^{-13}$ с, є останнім можливим вторинним фотохімічним процесом серед фотохімічних реакцій. Таким чином, з урахуванням даних таблиці 4 бажаний процес двохфотонного поглинання оксидом нітрогену (IV) супроводжуватиметься проміжними реакціями, серед яких миттєві ($\tau=10^{-16}$ с) з рівними селективністю



та дуже швидка ($\tau=10^{-16} \div 10^{-13}$ с), що залежить від реакції утворення NO_2^*



В діючих виробництвах неконцентрованої нітратної кислоти під тиском 0,73 МПа потужністю 125 тис.т/рік з контактного апарату виходить близько 6,75 кг N_2O на 1 т HNO_3 . Для окиснення N_2O та N_2 пропонується опромінювати нітрозний газ перед колоною абсорбції.

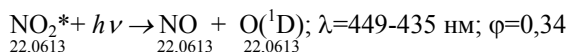
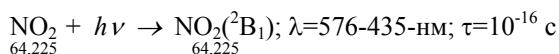
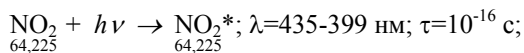
Склад та витрата газів після холодильника нітрозних газів наведені в таблиці 5.

Таблиця 5

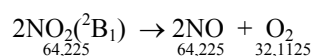
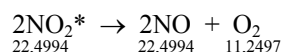
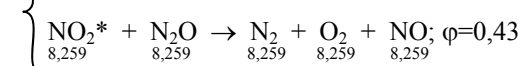
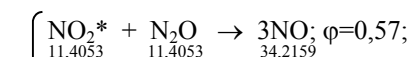
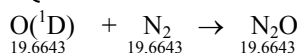
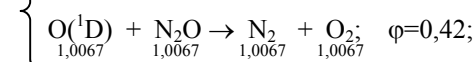
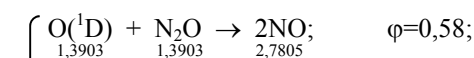
Склад нітрозного газу перед колоною абсорбції

Речовина	м ³ /год	кмоль/год	кг/год	% об.
NO	2411,584	107,660	3229,800	4,51
NO ₂	2877,280	128,450	5908,700	5,39
N ₂ O	53,693	2,397	105,468	0,10
O ₂	1482,107	66,166	2117,296	2,77
N ₂	39807,107	1777,103	49758,884	74,50
H ₂ O	6328,224	282,510	5085,180	11,84
Ar	470,749	21,016	839,573	0,88
Разом	53430,745	2385,301	67044,901	100

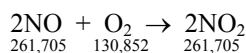
Відомо, що окисниками N_2O можуть виступати не лише атоми кисню $\text{O}(^1\text{D})$, а й молекули третього збудженого стану $\text{NO}_2(^2\text{A}')$ [17]. Для опромінення обрано ртутну лампу ППК-2 (робочій спектр $\lambda=248-579$ нм). Розрахунок матеріального балансу опромінення суміші та доокиснення наведений нижче (φ - селективність):



$\text{O}(^1\text{D})$ як окисник більш сильний, ніж NO_2^*



Доокиснення NO до NO₂



Кисень додається з повітря, склад якого, % об.: N₂ – 78,09, O₂ – 20,95, Ar – 0,932. Додано кисню 42,0611 кмоль/год.

Таблиця 6

Стадія опромінення NO₂

Прихід	м ³ /год	кмоль/год	кг/год	%об.	Витрата	м ³ /год	кмоль/год	кг/год	%об.
1) NO	2411,584	107,660	3229,800	4,51	1) NO	5862,102	261,701	7851,030	10,68
2) NO ₂	2877,280	128,450	5908,700	5,39	2) O ₂	2660,983	118,794	3801,405	4,85
3) N ₂ O	53,693	2,397	105,468	0,10	3) N ₂	39574,170	1766,704	49467,712	72,09
4) O ₂	1482,107	66,166	2117,296	2,77	4) H ₂ O	6328,224	282,510	5085,180	11,53
5) N ₂	39807,107	1777,103	49758,884	74,50	5) Ar	470,758	21,016	839,589	0,86
6) H ₂ O	6328,224	282,510	5085,180	11,84	Разом	54896,238	2450,725	67044,916	100
7) Ar	470,749	21,016	839,573	0,88					
Разом	53430,745	2385,301	67044,901	100					

Таблиця 7

Стадія доокиснення NO до NO₂

Прихід	м ³ /год	кмоль/год	кг/год	%об.	Витрата	м ³ /год	кмоль/год	кг/год	%об.
1) NO	5862,102	261,701	7851,030	9,87	1) NO ₂	5862,102	261,701	12038,246	10,38
2) O ₂	3603,152	160,855	5147,360	6,07	2) O ₂	672,000	30,000	960,000	1,19
3) N ₂	43086,053	1923,484	53857,566	72,54	3) N ₂	43086,053	1923,485	53857,566	76,31
4) H ₂ O	6328,224	282,510	5085,180	10,65	4) H ₂ O	6328,224	282,510	5085,180	11,21
5) Ar	512,673	22,887	914,342	0,86	5) Ar	512,673	22,887	914,344	0,91
Разом	59392,204	2651,438	72855,478	100,00	Разом	56461,052	2520,583	72855,336	100,00

Економічна ефективність. Додатково отримано NO_2

$261,701 - (107,66 + 128,45) = 25,591$ кмоль/годину,
що більше, ніж було до опромінення у
 $261,701 / (107,66 + 128,45) = 1,1084$ рази (на 10,84%).

Поряд з цим концентрація NO_2 перед колоною абсорбції збільшилася від 9,9 до 10,38% об. Таким чином, в процесі опромінення нітрозного газу вихід нітратної кислоти зростає на 10,84%, або на $125000 \cdot 0,1084 = 13550$ т/рік 100%-ї HNO_3 .

Екологічна ефективність. За рік у існуючому виробництві нітратної кислоти утворюється парникового та озоноруйнучого викиду N_2O , який шляхом опромінення знешкоджується:

$$6,75 \times 125000 = 843,75 \text{ т } \text{N}_2\text{O}/\text{рік}.$$

У перерахунку на квоту (еквівалент) за CO_2 це становить $843,75 \times 310 = 261562,5$ т CO_2 /рік.

Висновки. З'ясовані залежності перетворення NO_2 від довжини хвилі когерентного опромінення, що дозволяє оцінити ефективність опромінення нітрозного газу ртутними лампами ПРК-2. Показано, що економічна ефективність при опроміненні газу, який відходить з холодильника нітрозних газів, зростає на 10,84%. Екологічна ефективність полягає у скороченні викидів парниковоутворюючого газу N_2O у перерахунку на CO_2 в кількості 0,26 млн.т/рік.

Література

1. https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrous_oxide
2. Катализатор, способ его приготовления и способ окисления аммиака [Текст] : пат. 2430782 Рос. Федерация: МПК С01В21/26. 2010-08-09 / заявители Л. Г. Пинаева, Е. Ф. Сутормина, Л. А. Исупова и др., патентообладатель Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
3. <http://www.ipa-news.com/>
4. <http://www.cogeneration.com.ua/>
5. <http://www.tkisrus.com/assets/pdf/brochures/ru/TKIS-EnviNOx-ru.pdf>
6. Кравченко, И.В. К вопросу о термостойкости оксида азота (I) [Текст] / И. В. Кравченко, В. И. Дышловой, О. И. Захарова, И. И. Захаров // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту: Науково-виробничий збірник. – Горлівка, 2006. – №2(3). – С.128-132.
7. Леонтьев, А. В. Современная химия оксида азота (I) [Текст] / А. В. Леонтьев, О. А. Фомичева, М. В. Проскурнина, Н. С. Зефирова // Успехи химии. — 2001. — Т. 70 (2). — С. 107-121.
8. JPL Publication 10-06 “Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies” [Электронный ресурс] / National Aeronautics and Space Administration, Jet Propulsion Laboratory California Institute of Technology, Pasadena, California — Режим доступа: <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/JPL%2010-6%20Final%2015June2011.pdf> — Evaluation Number 17, 2011. — Загл. с экрана.
9. Crowley, J. N. OH formation in the photoexcitation and of NO_2 beyond the dissociation threshold in the presence of

water vapor [Текст] / J. N. Crowley, S. A. Carl // J. Phys. Chem. A. — 1997. — Т. 101 (23). — С. 4178-4184.

10. Ionov, S. The density of reactive levels in NO_2 unimolecular decomposition [Текст] / S. Ionov, H. Davis, K. Mikhaylichenko etc. // J. Chem. Phys. — 1994. — Т. 101 (6). — С. 4809-4818.
11. Кравченко, И. В. Исследование реакционной способности диоксида азота в окислительных процессах [Текст] / И. В. Кравченко, В. И. Дышловой, О. И. Захарова, И. И. Захаров // Вісник національного технічного університету «ХПІ». — 2006. — №11. — С.75-82.
12. Полинг, Л. Общая химия [Текст] / Ред. М.Х. Карапетьянца. — М.: Мир. — 1974. — 846с.
13. Sivakumaran, V. Lifetime measurement of NO_2 at 423-462 nm. Lifetime measurement of NO_2 in the predissociation region 399-416 nm [Текст] / V. Sivakumaran, K. Subramanian, V. Kumar // Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer. - 2001. - V.69, №4. - P.513-524.
14. Кравченко, И. В. Оценка времени жизни возбужденных частиц [Текст] / И. В. Кравченко, В. И. Дышловой, Н. Ф. Тюпало // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. — 2010. — №6(148), Ч. 2. — С. 51-56.
15. Кравченко, И. В. К вопросу о сосуществовании NO_2 , NO и O_2 [Текст] / И. В. Кравченко // Интегрированные технологии и энергосбережение. — 2011. — №2. — С.64-71.
16. Байрамов, В. М. Основы химической кинетики и катализа [Текст] / В. М. Байрамов. — М. : Академия, 2003. — 256 с.
17. Кравченко, И. В. Окисление N_2 и N_2O до NO оксидом азота (IV) в присутствии озона [Текст] / И. В. Кравченко, В. И. Дышловой, Н. Ф. Тюпало // Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля. — 2011. - №15 (169), ч.2. — С.55-64.

References

1. https://en.wikipedia.org/wiki/Nitrous_oxide
2. Pinayeva, L. G., Sutormina, E. F., Isupova, L. A. (2010). The catalyst, the method for its preparation, and the method for the oxidation of ammonia: *Russian patent 2430782*.
3. <http://www.ipa-news.com/>
4. <http://www.cogeneration.com.ua/>
5. <http://www.tkisrus.com/assets/pdf/brochures/ru/TKIS-EnviNOx-ru.pdf>
6. Kravchenko, I. V., Dyshlovoy, V. I., Zakharova, O. I., Zakharov, I. I. (2006). To the question of the thermal stability of nitric oxide (I). *Automotive Road Institute*, 2(3), 128-132.
7. Leontyev, A. V., Fomicheva, O. A., Proskurnina, M. V., Zefirov, N. S. (2001). Modern chemistry of nitric oxide (I). *Russ. Chem. Rev.*, 70(2), 107-121.
8. JPL Publication 10-06 (2011). “Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies”. Retrieved from <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/pdf/JPL%2010-6%20Final%2015June2011.pdf>.
9. Crowley, J. N. & Carl S. A. (1997). OH formation in the photoexcitation and of NO_2 beyond the dissociation threshold in the presence of water vapor. *J.Phys. Chem.*, 101 (23), 4178-4184.
10. Ionov, S., Davis, H., Mikhaylichenko, K. (1994). The density of reactive levels in NO_2 unimolecular decomposition. *J. Chem. Phys.*, 101 (6), 4809-4818.
11. Kravchenko, I. V., Dyshlovoy, V. I., Zakharova, O. I., Zakharov, I. I. (2006). Investigation of the reactivity of ni-

trogen dioxide in oxidation processes. *Bulletin of the National Technical University "KhPI"*, 11, 75-82.

12. Pauling, L. (1974). General chemistry. Moscow, USSR: Mir, 846.
13. Sivakumaran, V, Subramanian, K. & Kumar, V. (2001). Lifetime measurement of NO₂ at 423-462 nm. Lifetime measurement of NO₂ in the predissociation region 399-416 nm. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 69(4), 513-524.
14. Kravchenko, I. V., Dychlovoj, V. I. & Tupalo, N. F. (2010). The lifetime of the excited particles. *Visnik of the Volodymyr Dahl East Ukrainian National University*, 6 (2), 51-56.
15. Kravchenko, I. V. (2011). On the question of the coexistence of NO₂, NO and O₂. *Intehrovani Tekhnolohii ta Enerhozberezhennya*, 2, 64-71.
16. Bayramov, V. M. (2003). Fundamentals of chemical kinetics and catalysis. Moscow: Akademiya, 256.
17. Kravchenko, I. V., Dychlovoj, V. I. & Tupalo, N. F. (2011). Oxidation of N₂ and N₂O to NO by nitric oxide (IV) in the presence of ozone. *Visnik of the Volodymyr Dahl East Ukrainian National University*, 15(169), 55-64.

Кравченко И. В., Зубцов Е. И. Повышение экономической и экологической эффективности производства азотной кислоты фотоокислением N₂O в нитрозных газах

В статье представлены исследования зависимости превращения NO₂ от длины волны когерентного излучения, которые позволяют оценить эффективность облучения нитрозного газа ртутными лампами. Показано, что при облучении газа, выходящего из холодильника нитрозных газов, выход азотной кислоты возрастает на 10,84%. Экологическая эффективность заключается в

сокращении выбросов парникового газа N₂O в эквиваленте на CO₂ в количестве 0,26 млн.т / год.

Ключевые слова: нитрозный газ, облучение, синглетный кислород, монооксид диазота, выход азотной кислоты, сокращение выбросов

Kravchenko I. V., Zubtsov Y. I. Increase of economic and ecological efficiency of nitric acid production by photooxidation of N₂O in nitrous gases

The article presents studies of the dependence of NO₂ conversion on the wavelength of coherent radiation, which allow one to estimate the effectiveness of irradiation of nitrous gas with mercury lamps. It is shown that when irradiating gas leaving the refrigerator of nitrous gases, the yield of nitric acid increases by 10.84%. Environmental efficiency consists in reducing N₂O greenhouse gas emissions equivalent to CO₂ in the amount of 0.26 million tonnes / year.

Keywords: nitrous gas, irradiation, singlet oxygen, dinitrogen monoxide, nitric acid yield, emission reduction

Кравченко Інна Василівна – к.т.н., доцент, доцент кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля. nitrousoxide@ukr.net

Зубцов Євген Іванович – к.т.н., доцент, доцент кафедри хімічної інженерії та екології, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля. mining_07@i.ua

Рецензент: д.т.н., проф. **Рязанцев О.І.**

Стаття подана 30.11.2017.