

I.V. Кравченко, В.І. Дишловий
Технологічний інститут СНУ ім. В. Даля (м. Северодонецьк)

ВИКОРИСТАННЯ ОЗОНУ ДЛЯ ОКИСНЕННЯ N₂ ДО NO НІТРОГЕН ДІОКСИДОМ

© Кравченко I.V., Дишловий В.І., 2012

Розглянуто хімічне та фотохімічне окиснення нітроген діоксидом молекулярного азоту до NO у присутності озону. Показано, що озон безпосередньо з молекулярним азотом не взаємодіє. Встановлено, що при підвищених концентраціях окисників при введенні озону в реагуючу суміш, що містить NO₂, при некогерентному опроміненні спостерігається збільшення ступеня перетворення молекулярного азоту до NO. Запропонований механізм окиснення N₂ до NO.

Ключові слова: молекулярний азот, нітроген діоксид, озон, окиснення, механізм.

The chemical and photochemical oxidation of nitrogen dioxide of molecular nitrogen to NO in the presence of ozone are studied. It is shown that ozone directly from molecular nitrogen that did not interact. It is found at elevated concentrations of oxidants with the introduction of ozone in the reactive mixture containing NO₂, with incoherent radiation, an increase of degree of molecular nitrogen oxidation to NO. A mechanism of N₂ to NO oxidation are formulation.

Keywords: molecular nitrogen, nitrogen dioxide, ozone, oxidation, mechanism.

Постановка проблеми та її зв'язок з важливими науковими завданнями

Робота присвячена вивченню можливості отримання солетвірних нітроген оксидів з N₂ обробкою вищими нітроген оксидами: нітроген діоксидом та нітроген триоксидом [1–3]. Раніше передбачалося, що нітроген триоксид можна отримати прямим окисненням нітроген (II) оксиду, зокрема, в процесі окиснення NO в синтезі нітратної кислоти [4, 5]:



Проте з робіт [6, 7] видно, що реалізація реакції (1) в газовій фазі неможлива, оскільки утворення проміжного оксиду NO₃ із симетричною структурою D_{3h} заборонене за орбітальною симетрією. В зв'язку з цим для утворення NO₃ і окиснення N₂ застосовувався складніший шлях – процес розкладання пари нітратної кислоти [8].

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Нітроген діоксид є доступним реагентом і легко відновлюється до нітроген монооксиду. Останній порівняно легко окиснюється киснем, тобто, може бути повернений у цикл. Слід зазначити, що окиснення N₂ нітроген діоксидом та нітроген триоксидом в основному електронному стані не відбувається і може спостерігатися тільки після їх збудження: NO₃ до другого збудженого стану NO₃(²B₂) (далі NO₃*), і NO₂ до третього збудженого стану NO₂(²A") (далі NO₂*). Крім того, в роботі [9] показано, що NO₃* може окиснювати як N₂, так і N₂O. Водночас NO₂* не здатний окиснити N₂, як передбачалося раніше за результатами теоретичних та квантово-хімічних розрахунків [10]. Отже, в цій системі NO₃* сильніший окисник, ніж NO₂*.

Метою роботи є з'ясування можливості газозфазного окиснення N₂ нітроген діоксидом у присутності озону.

Окиснювальна активність нітроген оксидів NO_x зростає зі збільшенням (x), тому ці оксиди доцільно обробляти озоном. При цьому відбуваються такі екзотермічні реакції [11]:

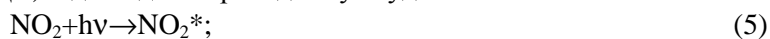


$$(\Delta H_{298}^0 = -199,33 \text{ кДж}; \Delta S_{298}^0 = -4,36 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); \Delta G_{298}^0 = -198,03 \text{ кДж}/\text{моль})$$



$$(\Delta H_{298}^0 = -105,32 \text{ кДж}; \Delta S_{298}^0 = -21,24 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); \Delta G_{298}^0 = -98,99 \text{ кДж}/\text{моль})$$

Нітроген діоксид та нітроген триоксид при поглинанні фотону з довжиною хвилі 430 нм ($h\nu = 278,21 \text{ кДж}$) та 662 нм ($h\nu = 180,7 \text{ кДж}$) відповідно переходять у збуджені стани:



NO_3^* у структурі має збуджений атом кисню O(D) [12] і може його передавати окиснюваному молекулярному азоту або нітроген геміоксиду [8].



За спільної присутності в газі N_2O та N_2 насамперед серед реакцій (7,8,9) відбуваються реакції окиснення N_2O (8,9), оскільки енергія розриву зв'язку $-\text{N}=\text{N}-$ (418,0 кДж/моль) нижча, ніж $\text{N}\equiv\text{N}$ (941,6 кДж/моль) [13].

Якщо врахувати, що перехід від подвійного $\text{N}=\text{N}$ зв'язку до одинарного вимагає витрати 263,3 кДж, а розрив останнього простого зв'язку $\text{N}-\text{N}$ вимагає всього лише 154,7 кДж, то стає зрозумілим, чому більшість реакцій молекулярного азоту проходять з розривом усіх трьох зв'язків. Отже, реакція (7) може здійснитися тільки тоді, коли відбудуться реакції (8, 9). За наявності в системі окисника NO_3^* нітроген геміоксид N_2O швидко переходить у вищі окиснені форми.

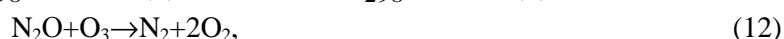
Озон є алотропічною модифікацією кисню і розривається з енергією розриву $\text{O}-\text{O}$ зв'язку 100,4 кДж/моль [13]. Ми перевіряли здатність озону окиснювати N_2O та N_2 безпосередньо, оскільки ці реакції термодинамічно дозволені, наприклад:



$$(\Delta H_{298}^0 = -60,25 \text{ кДж}; \Delta S_{298}^0 = -5,45 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); \Delta G_{298}^0 = -58,63 \text{ кДж}/\text{моль})$$



$$(\Delta H_{298}^0 = -41,75 \text{ кДж}; \Delta S_{298}^0 = +167,67 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); \Delta G_{298}^0 = -91,74 \text{ кДж}/\text{моль})$$



$$(\Delta H_{298}^0 = -224,27 \text{ кДж}; \Delta S_{298}^0 = +142,93 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}); \Delta G_{298}^0 = -266,9 \text{ кДж}/\text{моль})$$

Реакція (10) озону з молекулярним азотом термодинамічно можлива, проте вона зоборонена за симетрією і практично не відбувається, про що свідчить наявність озонового шару в атмосфері [11].

Реакції (3) і (4) описані в літературі; бімолекулярна константа швидкості реакції (3) становить $k_3 = 9,6 \cdot 10^6 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ [11].

Перерахунок тримолекулярної константи швидкості реакції



отриманої Боденштейном [14] $k_{13\text{трим}} = 7,1 \cdot 10^3 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$ при $[\text{O}_2] \gg [\text{NO}]$, що відповідає реальним умовам, призводить до значення псевдобімолекулярної константи швидкості при $T = 298\text{K}$ [15] $k_{13} = 5,01 \cdot 10^6 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$. Видно, що константи швидкості реакцій (3) та (13) співмірні, але вони на два порядки більші, ніж константа швидкості реакції (4), яка дорівнює $k_4 = 4,32 \cdot 10^4 \text{ л}/(\text{моль} \cdot \text{с})$ [16]. На підставі цих даних ми вважаємо, що в результаті озонування нітрозного газу можна отримати газ, що містить NO_2 , NO_3 , O_2 , N_2 , N_2O , в процесі опромінення цієї суміші стають вірогідними перетворення (5–9). Можливий також перебіг паралельної термодинамічно дозволеної реакції:



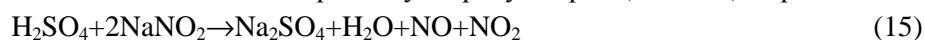
$$(\Delta H_{298}^0 = -85,19 \text{ кДж}; \Delta S_{298}^0 = +141,84 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})),$$

яка може впливати на зниження концентрації NO , проте на сумарне збільшення кількості NO за реакціями (5–9) не чинить помітного впливу.

Експериментальна частина

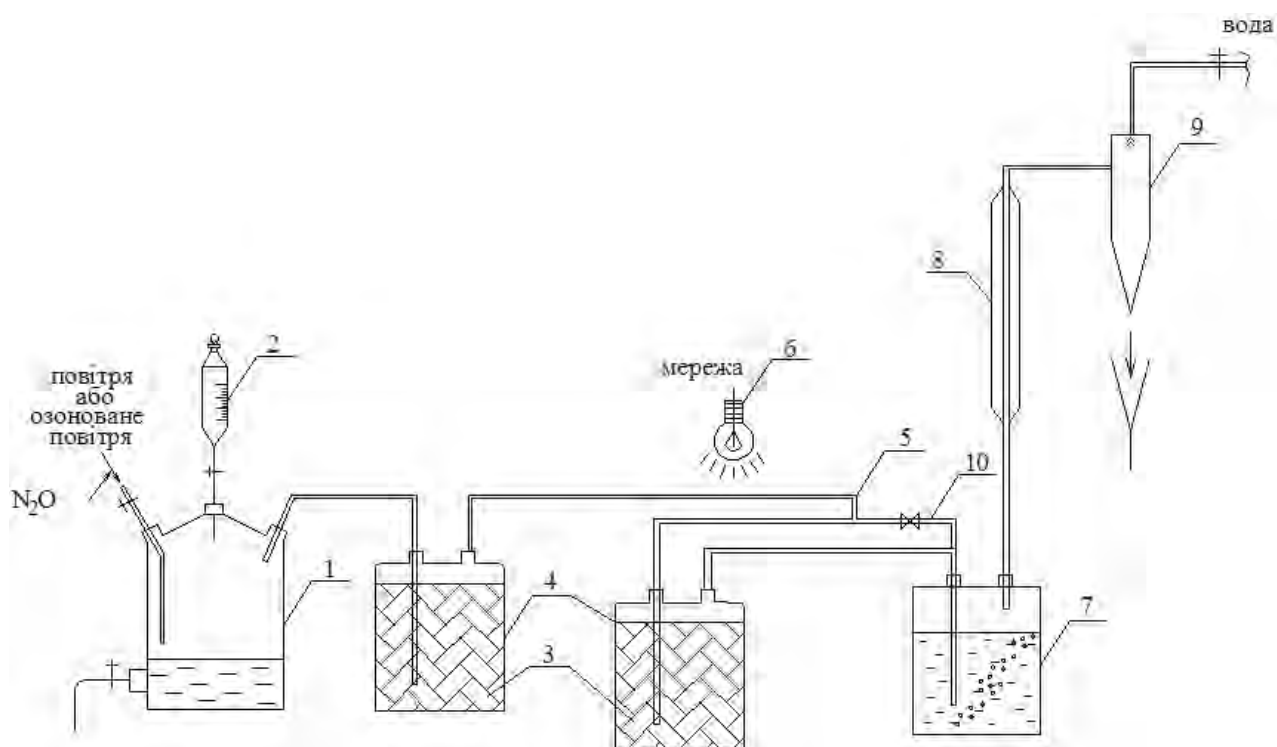
Окиснення N_2 нітроген діоксидом у присутності озону проводили на установці (рисунок), що містить стадії отримання суміші нітроген оксидів NO та NO_2 , окиснення NO до NO_2 і поглинання NO_2 лужним розчином. Результати оцінювали усередненням трьох паралельних дослідів.

Суміш оксидів NO та NO_2 отримували в ємності поз.1 шляхом додавання 10 мл сірчаної кислоти (95%) з мірної ємності поз.2 до насиченого розчину нітриту натрію (~200 мл) за реакцією:



Окиснення киснем NO до NO_2 і озонування проводили в ємності 1 та у першому доокиснювачі 4, заповненому насадкою зі скла [17,18].

Суміш NO , NO_2 та озонованого повітря просмоктувалася водоструменевим насосом 9 через опромінювану джерелом випромінювання 6 кварцову трубку 5 і далі лужну пастку 7 та водяний холодильник 8. Процес вели до зникнення бурого забарвлення газів в ємностях 1, 4, 5 і 7.



Установка фотохімічного окиснення молекулярного азоту нітроген діоксидом у присутності озону:

- 1 – ємність утворення нітроген монооксиду та нітроген діоксиду;*
- 2 – мірна ємність сірчаної кислоти; 3 – насадка зі скла; 4 – доокиснювач;*
- 5 – кварцова трубка; 6 – джерело випромінювання; 7 – лужна пастка;*
- 8 – холодильник; 9 – водоструменевий насос; 10 – байпасний прохід*

Озоноване повітря, окрім озону, може містити також деяку кількість NO_2 . Тому спочатку проводили попередні досліді для визначення вмісту NO_2 в озонованому повітрі шляхом його барботування через лужну пастку поз.7 впродовж 1 години (дослід 1).

Для того, щоб з'ясувати можливість безпосередньої взаємодії озону з нітроген геміоксидом, проводили дослід, в якому суміш озонованого повітря та N_2O впродовж 1 години барботували через лужний розчин у пастці 7 (дослід 2). Далі проводили холостий дослід фотохімічного окиснення нітроген геміоксиду в повітрі без озону (дослід 3). Для цього спочатку перед ємністю 1 повітря змішували з нітроген геміоксидом. Після утворення нітроген оксидів у ємності 1 та вмикання освітлення трубки 5 ртутною лампою ПРК-4 (365-546 нм) суміш повітря та N_2O просмоктували водоструменевим насосом 9 до зникнення бурого забарвлення газу.

Робочий дослід (дослід 4) відрізнявся від холостого тим, що через установку просмокували озоноване повітря, а кварцову трубку 5 освітлювали одночасно ртутною лампою ПРК-4 та неонову лампою ($\lambda=434-725$ нм). Для порівняння провели також холостий дослід 5, який відрізнявся від холостого досліду 3 тим, що освітлення кварцової трубки 5 проводили тільки неонову лампою.

Результати експерименту та їх обговорення

Результати дослідів фотохімічного окиснення N_2O та N_2 нітроген оксидами в озонованому повітрі наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Результати фотохімічного окиснення N_2O і N_2 нітроген оксидами в озонованому повітрі

№ досліду	Продувальний газ	Розчин NaOH в поз.7				Ступінь поглинання NO_x , %	Джерело випромінювання
		на початку досліду		після досліду			
		кількість, мл	C(NaOH), міль/л	кількість, мл	C(NaOH), міль/л		
1	Озоноване повітря	-	-	-	-	0	-
2	Озоноване повітря+ N_2O	-	-	-	-	0	-
3	Повітря+ N_2O	237,5	7,16	243,5	6,28	56,0	ПРК-4
4	Озоноване повітря	222,0	5,96	222,0	5,00	59,83	ПРК-4, неонові лампа
5	Повітря+ N_2O	244,1	6,94	247,0	6,50	28,90	неонові лампа
6	Повітря	247,8	7,40	250,9	6,94	33,25	-
7	Повітря	239,8	7,16	241,7	6,97	12,45	ПРК-4

Дослід (7) проводили при відкритому байпасному проході 10.

Зміну концентрації NaOH на початку та після дослідів 1 і 2 не спостерігали, тому в озонованому повітрі домішки кислотного характеру були відсутні, й нітроген геміоксид в умовах досліду 2 озоном не окиснювався.

З результатів дослідів 3 та 5 видно, що при опроміненні суміші газів NO , NO_2 , N_2O й повітря в кварцовій трубці 5 ртутною лампою ПРК-4 6 ступінь поглинання NO_x в 1,94 раза вищий, ніж при опроміненні цієї ж суміші газів неонову лампою. Отже, в досліді 3 під час опромінення газів ртутною лампою відбувалося збудження нітроген діоксиду та утворення збуджених молекул NO_2^* , здатних окиснити N_2O , а в досліді 5 під час опромінення неонову лампою фотохімічного окиснення N_2O не відбулося.

Дані таблиці свідчать, що в досліді 7 з опроміненням газової суміші ртутною лампою утворення NO_2 знижується майже втричі порівняно з дослідом 6 без опромінення. Цей результат викликає низку запитань. Ми припускаємо, що в умовах досліду час опромінення для перебігу реакції набагато менший за необхідний. Після збільшення в 4 рази часу перебування газової суміші в системі від місця утворення NO_2 1 до його поглинання в пастці 7 шляхом зниження швидкості просмокування повітря насосом 9, ступінь поглинання нітроген оксидів порівняно з дослідом 7 не змінився.

Можна припустити, що збуджені молекули NO_2^* можуть послідовно витрачатися за реакціями:



Отже, можна зробити такі висновки:

а) оскільки в початковій газовій суміші (дослід 7) N_2O немає, реакції (16) і (17) не відбуваються;

б) NO_2^* в умовах досліду не окиснює молекулярного азоту, оскільки реакція (18) викликала б утворення N_2O і подальші реакції (16) та (17) з утворенням потрібної кількості NO й, отже, NO_2 ;

в) реакція (19) найбільш вірогідна. У цьому випадку після реактора 5 повинна виходити газова суміш, яка складається з N_2 , O_2 та NO , а оскільки низькою є швидкість тримолекулярної реакції (13) на ділянці від 5 до 7, ступінь поглинання нітроген оксидів майже втричі менший, ніж в досліді без опромінення.

У аналогічному повторному досліді між опромінюваною кварцовою трубкою 5 і лужною пасткою 7 байпасний прохід 10 закрили, тобто газ пішов через доокиснювач NO у NO_2 , в якому спостерігалось утворення бурих нітроген оксидів. Ступінь поглинання NO_2 виявився близьким до очікуваного і становив 34,56 %, що практично не відрізняється від ступеня поглинання 33,25 %, якого було досягнуто в досліді б без опромінення.

Цей механізм реакцій дає змогу зробити висновок, що нітроген діоксид у третьому збудженому стані NO_2^* не окиснює молекулярний азот за реакцію 18.

У досліді 4 було витрачено 35 л озонованого повітря, що містило 0,45 % об. O_3 , яке безпосередньо (без N_2O) надходило в ємність 1, куди завантажувалися 0,178 моль H_2SO_4 . Утворені газові суміші просмокувалися водоструминним насосом 9 через кварцову трубку 5, освітлювану одночасно ртутною та неоновими лампами.

З даних табл. 1 очевидно, що у досліді 4 на нейтралізацію нітроген оксидів витратилося $0,222(5,96-5,0)=0,213$ моль NaOH , і практичний ступінь поглинання нітроген оксидів становив $0,213/(2 \cdot 0,178)=0,5983$ (59,83 %), що більше, ніж у холостому досліді б на $59,83-33,25=26,58$ %, або в 1,8 раза. На 26,58 % приросту NO_2 витрачено NaOH $26,58 \cdot 0,213/59,83=0,0946$ моль.

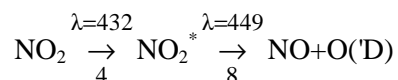
У порівняльних дослідях озон витрачався повністю, тому витрата NaOH на нейтралізацію NO_2 , що утворився додатково, мала бути пропорційною витраті озону. Коефіцієнт пропорційності на 1 моль O_3 можна визначити за сумою стехіометричних коефіцієнтів проміжних реакцій як суму молів $(\text{NO}+\text{NO}_2)$, що підлягають нейтралізації розчином NaOH , але за умови, що встановлений механізм є достовірним. Достовірність механізму повинна підтвердитися рівністю концентрацій озону в початковому озонованому повітрі, визначеного як розрахунком з показників досліду, так і аналізом.

Таблиця 2

Визначення кількості молей NO_2 , що нейтралізується лугом при окисненні N_2 нітрозним газом у присутності 1 моль озону

Пропонований послідовний механізм реакцій	Кількість моль NO_x на нейтралізацію NaOH
$2\text{NO} + \text{O}_2 \xrightarrow{1} 2\text{NO}_2$ $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \xrightarrow{2} \text{NO}_3 + \text{O}_2$ $\text{NO}_3 + h\nu \xrightarrow{3} \text{NO}_3^*$ миттєво $\text{NO}_2 + h\nu \xrightarrow{4} \text{NO}_2^*$ миттєво $\text{NO}_3^* + \text{N}_2 \xrightarrow{5} \text{N}_2\text{O} + \text{NO}_2$ $\text{NO}_2^* + \text{N}_2\text{O} \begin{cases} \xrightarrow{6} 3\text{NO} \\ \xrightarrow{7} \text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{NO} \end{cases}$ $2\text{NO}_2^* + h\nu \xrightarrow{8} 2\text{NO} + 2\text{O}({}^1\text{D})$ миттєво $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{N}_2 \xrightarrow{9} \text{N}_2\text{O}$ $\text{O}({}^1\text{D}) + \text{N}_2\text{O} \begin{cases} \xrightarrow{10} 2\text{NO} \\ \xrightarrow{11} \text{N}_2 + \text{O}_2 \end{cases}$ $\text{NO}_2^* + \text{N}_2\text{O} \begin{cases} \xrightarrow{12} 3\text{NO} \\ \xrightarrow{13} \text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{NO} \end{cases}$	<p>2</p> <p>1</p> <p>3</p> <p>2</p> <p>2</p> <p>3</p>

У реакціях (6,7) N_2O може окиснюватися й збудженою молекулою NO_3^* . З приводу необхідності введення в механізм проміжної реакції (7) зазначаємо, що в роботі [19] досліджувався процес когерентного імпульсно-лазерного опромінення молекули NO_2 спочатку з довжиною хвилі 432 нм, а потім газ, що містив збуджений NO_2^* (час життя $\sim 1 \cdot 10^{-7}$ с) [20], опромінювали світлом з довжиною хвилі 449 нм. У результаті такого двоступеневого опромінення відбувалася дисоціація молекули NO_2 з утворенням збудженого атома кисню $O(D)$:



Для здійснення фотохімічних реакцій застосовували газорозрядну ртутну лампу, яка ізотропно поширювала некогерентне випромінювання з інтервалом довжин хвиль 365–546 нм і завдяки миттєвій ($\sim 10^{-16}$ с) [21] взаємодії фотона 432 нм з молекулою реакція (4) повинна проходити повністю з максимальною селективністю. Внаслідок перемішування газового середовища повторне ($\sim 10^{-13}$ с) [22] поглинання фотона 449 нм за реакцією (8) за час життя збудженої молекули NO_2^* при цьому опроміненні також повинно проходити, але зі зниженою селективністю. Тому перебіг реакцій (8,10,11) за схемою механізму окиснення N_2 в озонованому повітрі призводить до збільшення на 3 моль NO_2 , що надходять на нейтралізацію розчином $NaOH$. З цієї схеми видно, що при витраті 1 моль O_3 на нейтралізацію їдким натром повинно витрачатися 13 моль NO_2 . Тому в досліді 4 можна прийняти, що витрачено озону: $0,0946:13=0,00728$ моль O_3 , а розрахункова концентрація озону буде $[O_3]_{розр}=7,28 \cdot 10^{-3}:35=2,08 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Розбіжність з аналізом становить $2,08 \cdot 10^{-4}/2,0 \cdot 10^{-4}=1,04$ (4 %).

Незначні розбіжності значень розрахованої та визначеної аналізом концентрації озону в озонованому повітрі добре узгоджуються із запропонованим механізмом.

Висновок

Проведене експериментальне і теоретичне вивчення хімічного та фотохімічного окиснення молекулярного азоту й нітроген геміоксиду до NO нітроген діоксидом, зокрема і з додаванням озону. Показано, що озон безпосередньо з молекулярним азотом та нітроген діоксидом не взаємодіє, хоча ці реакції термодинамічно можливі. Встановлено, що за рахунок створення підвищених концентрацій окисників введенням озону в суміш реагентів перед некогерентним опроміненням, відбувається збільшення ступеня окиснення молекулярного азоту нітроген діоксидом до NO . Тобто, для реалізації цих перетворень потрібні як генератори озону, так і генератори збуджених атомів кисню. Запропоновано механізм окиснення N_2 до NO .

1. Кравченко І.В. О механизме термического распада азотной кислоты / И.В. Кравченко, В.И. Дышловой, Е.В. Забирко // Киев: Энерготехнологии и ресурсосбережение, 2011. – № 2. – С.41–45.
2. Кравченко І.В. Фотохимические явления при газофазном распаде азотной кислоты / И.В. Кравченко // Днепропетровск: Вопросы химии и химической технологии, 2011. – № 1. – С.102–106.
3. Кравченко І.В. Некаталитическое окисление молекулярного азота и закиси азота промежуточными продуктами распада азотной кислоты / И.В. Кравченко // Матеріали I Української конференції «Реакції окиснення. Наука і технології». – Рубіжне: IXT CHU ім. В. Даля, 2010. – С.31–34.
4. Атроценко В.И., Алексеев А.М., Засорин А.П. и др. Технология связанного азота. – Киев: Вища школа, 1985. – 327с.
5. Химическая технология неорганических веществ (Книга 1) / Под ред. Т.Г. Ахметова. – М.: Высшая школа, 2002. – 688 с.
6. P.E.M. Siegbahn. An investigation of NO_3 as a possible intermediate in the oxidation of nitric oxide // J. Comput. Chem. – 1985. – № 6. – P.182-188.
7. Rondall C. Boehm, Lohr L. Lawrence. Nitrogen Trioxide Electronic States // J. of Physical Chemistry. – 1989. – Vol.93. – № 9. – P.3430–3433.
8. Патент 55946 Україна, МКВ C01B21/00. Спосіб отримання оксидів азоту / І.В. Кравченко, К.О. Тюльпінюв, В.І. Дишиловий, М.Ф. Тюпало, О.Д. Тюльпінюв,

С.О. Саломахіна (Україна). Заявл.19.07.2010. Опубл. 27.12.2010, Бюл. №24. 9. Кравченко И.В. Окисление N_2 и N_2O оксидом азота (IV) / И.В. Кравченко // Северодонецк: Вісник СНУ ім. В. Даля, 2011. – № 10(2). – С.56-59. 10. Кравченко И.В. Исследование реакционной способности диоксида азота в окислительных процессах / И.В. Кравченко, В.И. Дышловой, О.И. Захарова, И.И. Захаров // Харків: Вісник НТУ «ХПІ». – 2006. – № 11. – С.75–82. 11. Столяренко Г.С. Озонные методы снижения токсичности газов / Г.С. Столяренко // Журнал физической химии.– 1992.– т 66.– № 4.– С. 889–893. 12. Wolfgang Einfeld and Keiji Morokuma. Ab initio investigation of the vertical and adiabatic excitation spectrum of NO_3 // J. Chem. Phys. – 2001. – Vol. 114, № 21. – P.9430–9440. 13. Кондратьев В.Н. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / В.Н. Кондратьев, Л.В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, Ю.А. Лебедев, В.А. Медведев, В.К. Потапов, Ю.С. Ходеев. – М.:Наука, 1974. – 351 с. 14. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ.– М.: изд. МГУ, 1961.– 552 с. 15. Денисов В.Т. Кинетика гомогенных химических реакций.– М.: Высшая школа, 1998.–391 с. 16. Бенсон С. Основы химической кинетики.– М.: Мир, 1964.– 604 с. 17. Патент 7759 Україна. Спосіб виробництва азотної кислоти / М.І. Ворожбіян, О.Я. Лобойко, О.В. Кобзев, І.В. Волохов, В.В. Голубев, А.М. Кобзар, А.А. Федоров, В.В. Старченко, В.В. Кравченко. Заявл. 15.07.2005 Бюл. №7, 2005 р. 18. Мороз Н.А. Основные направления улучшения показателей работы агрегатов производства азотной кислоты под давлением 7,3 атм / Н.А. Мороз, М.І. Ворожбіян, О.В. Кобзев, Н.Б. Марков, В.В. Кравченко // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технологічного університету, 2008.– № 9.– С. 20–22. 19. John N. Crowley. OH Formation in the Photoexcitation of NO_2 beyond the Dissociation Threshold in the Presence of Water Vapor / John N. Crowley and Shaun A. Carl // J.Phys. Chem. A 1997, 101, 4178–4184. 20. Кравченко И.В. Оценка времени жизни возбужденных частиц / И.В. Кравченко, В.И. Дышловой, Н.А. Бережная, Н.Ф. Тюпало // Северодонецк: Вісник Східноукраїнського національного університету імені Володимира Даля, 2010. – № 6 (148), Ч. 2. – С.51–56. 21. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа / В.М. Байрамов. – М.: Изд. центр «Академия», 2003. – 256 с. 22. Высоковольтные электротехнологии. Учебное пособие по курсу «Электротехнологии» / Под ред. И.П. Верещагина – М.: Изд. МЭИ, 1999. – 204 с.