

**І.В. КРАВЧЕНКО**, канд. техн. наук, доц.,  
ТІ СХУ ім. В. Даля, Северодонецьк

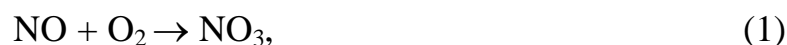
## **ВИКОРИСТАННЯ ОЗОНУ ДЛЯ ОКИСНЕННЯ N<sub>2</sub>O ДО NO НІТРОГЕН ДІОКСИДОМ**

Вивчене хімічне та фотохімічне окиснення нітроген діоксидом нітроген геміооксиду до NO у присутності озону. Показано, що озон безпосередньо з нітроген геміооксидом не реагує. Встановлено, що при підвищених концентраціях окисників при введенні озону в реагуючу суміш, яка містить NO<sub>2</sub>, при некогерентному опроміненні спостерігається збільшення ступеня перетворення нітроген геміооксиду до NO. Запропонований механізм окиснення N<sub>2</sub>O до NO.

Изучено химическое и фотохимическое окисление диоксидом азота закиси азота до NO в присутствии озона. Показано, что озон непосредственно с закисью азота не взаимодействует. Установлено, что при повышенных концентрациях окислителей при введении озона в реагирующую смесь, содержащую NO<sub>2</sub>, при некогерентном облучении наблюдается увеличение степени превращения закиси азота до NO. Предложен механизм окисления N<sub>2</sub>O до NO.

The chemical and photochemical oxidation of nitrogen dioxide of nitrous oxide to NO in the presence of ozone are studied. It is shown that ozone directly from nitrous oxide that did not interact. It is found at elevated concentrations of oxidants with the introduction of ozone in the reactive mixture containing NO<sub>2</sub>, with incoherent radiation, an increase of degree of oxidation nitrous oxide to NO. A mechanism of N<sub>2</sub>O to NO oxidation are formulation.

**Вступ.** Робота присвячена вивченню можливості отримання солетворних нітроген оксидів з N<sub>2</sub>O шляхом обробки вищими нітроген оксидами – нітроген діоксидом та нітроген триоксидом [1 – 3]. Раніше передбачалося, що нітроген триоксид можна отримати прямим окисненням нітроген оксиду, зокрема, в процесі окиснення NO в синтезі нітратної кислоти [4,5]:

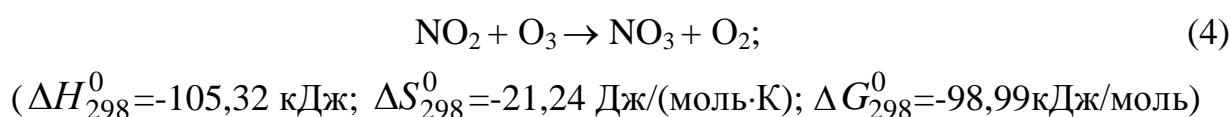
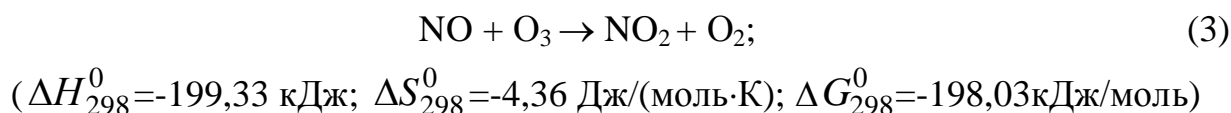


Проте з робіт [6,7] видно, що реалізація реакції (1) в газовій фазі неможлива, оскільки утворення проміжного оксиду NO<sub>3</sub> з симетричною структурою D<sub>3h</sub> є забороненим по орбітальній симетрії. В зв'язку з цим для утворення NO<sub>3</sub> і окиснення N<sub>2</sub>O застосовувався складніший шлях – процес розкладання пари нітратної кислоти [8].

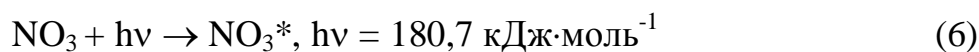
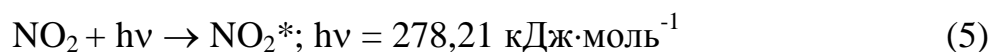
NO<sub>2</sub> є доступним реагентом і легко відновлюється до NO. Останній порівняно легко окиснюється киснем і може бути повернений в цикл. Слід зазначити, що окиснення N<sub>2</sub>O нітроген діоксидом та нітроген триоксидом в основному електронному стані не відбувається і може спостерігатися тільки після їх збудження: NO<sub>3</sub> до другого збудженого стану NO<sub>3</sub>(<sup>2</sup>B<sub>2</sub>) (далі NO<sub>3</sub>\*), і NO<sub>2</sub> до третього збудженого стану NO<sub>2</sub>(<sup>2</sup>A'') (далі NO<sub>2</sub>\*).

Крім того, в роботі [9] показано, що NO<sub>3</sub>\* може окиснювати як N<sub>2</sub>O, так і N<sub>2</sub>, а NO<sub>2</sub>\* не здатний окиснити N<sub>2</sub>, як передбачалося раніше за результатами теоретичних та квантово-хімічних розрахунків [10]. Таким чином, в даній системі NO<sub>3</sub>\* сильніший окисник, ніж NO<sub>2</sub>\*.

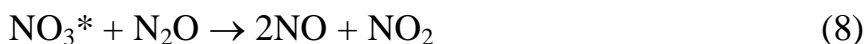
**Метою роботи** є з'ясування можливості газозного окиснення N<sub>2</sub>O нітроген діоксидом у присутності озону. При цьому спливають наступні екзотермічні реакції [11]:



NO<sub>2</sub> та NO<sub>3</sub> при поглинанні фотона з довжиною хвилі 432 нм та 662 нм відповідно переходять у збуджені стани:



NO<sub>3</sub>\* в структурі має збуджений атом кисню O('D) [12] і може його передавати окиснюваному молекулярному азоту або нітроген геміоксиду [8].



При спільній присутності в газі N<sub>2</sub>O та N<sub>2</sub> в першу чергу серед реакцій

(7, 8, 9) спливають реакції окиснення  $N_2O$  (8,9), оскільки енергія розриву зв'язку  $-N=N-$  (418,0 кДж/моль) нижче, ніж  $N\equiv N$  (941,6 кДж/моль) [13].

Якщо врахувати, що перехід від подвійного  $N=N$  зв'язку до одинарного вимагає витрати 263,3 кДж, а розрив останнього простого зв'язку  $N-N$  вимагає усього лише 154,7 кДж, то стає зрозумілим, чому більшість реакцій молекулярного азоту протікають з розривом усіх трьох зв'язків. Звідси витікає, що реакція (7) може здійснитися тільки тоді, коли пройдуть реакції (8, 9). Таким чином, з теоретичних міркувань виходить, що за наявності в системі окисника  $NO_3^*$  нітроген геміоксид  $N_2O$  швидко переходитиме у вищі окиснені форми.

Озон є алотропічною модифікацією кисню, і розривається з енергією розриву  $O-O$  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 заборонена за симетрією і практично не спливає, про що свідчить наявність озонового шару в атмосфері [11].

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

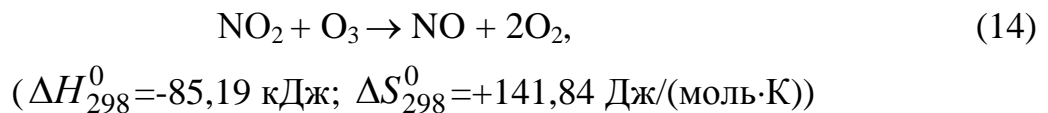
Перерахунок тримолекулярної константи швидкості реакції



отриманою Боденштейном [14]  $k_{13\text{трим}} = 7,1 \cdot 10^3 \text{ л}^2/(\text{моль}^2 \cdot \text{с})$  при  $[O_2] \gg [NO]$ , 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) порівнянні, але вони на два порядки більше, ніж константа швидкості реакції (4), яка дорівнює  $k_4=4,32 \cdot 10^4$  л/(моль·с) [16]. На підставі цих даних ми вважаємо, що в результаті озонування нітрозного газу можна отримати газ, що містить  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ , в процесі опромінення цієї суміші стають вірогідними перетворення (5-9).

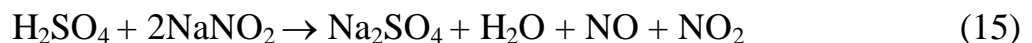
Можливий також перебіг паралельної термодинамічно дозволеної реакції :



яка може чинити деякий вплив на зниження концентрації  $\text{NO}$ , проте на сумарне збільшення кількості  $\text{NO}$  за реакціями (5-9) не чинить помітного впливу.

**Експериментальна частина.** Окиснення  $\text{N}_2\text{O}$  нітроген діоксидом у присутності озону проводили на установці (див.рис.), що включає стадії отримання суміші нітроген оксидів  $\text{NO}$  та  $\text{NO}_2$ , окиснення  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$  і поглинання  $\text{NO}_2$  лужним розчином. Результати оцінювалися усереднюванням трьох паралельних дослідів.

Отримання суміші оксидів  $\text{NO}$  та  $\text{NO}_2$  здійснювали 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  $\text{NO}$  до  $\text{NO}_2$  і озонування проводили в ємності поз.1 та в першому доокиснювачі поз. 4, заповненому насадкою зі скла [17,18].

Суміш  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  та озонованого повітря просмоктувалася водоструминним насосом поз.9 через опромінювану джерелом некогерентного випромінювання поз.6 кварцову трубку поз. 5 і далі лужну пастку поз. 7 та водяний холодильник поз. 8. Процес вели до зникнення бурого забарвлення газів в поз. 1, поз. 4, поз. 5 і поз. 7.

Озоноване повітря окрім озону може містити також деяку кількість  $\text{NO}_2$ . Тому, спочатку проводили попередні досліді для визначення вмісту  $\text{NO}_2$  в

озонованому повітрі шляхом його барботування через лужну пастку поз. 7 впродовж 1 години (дослід 1).

Для того, щоб з'ясувати чи взаємодіє безпосередньо озон з  $N_2O$ , проводили наступний дослід, в якому суміш озонованого повітря та  $N_2O$  впродовж 1 години барботували через лужний розчин в пастці поз. 7 (дослід 2). Далі проводили холостий дослід фотохімічного окиснення  $N_2O$  в повітрі без озону (дослід 3).

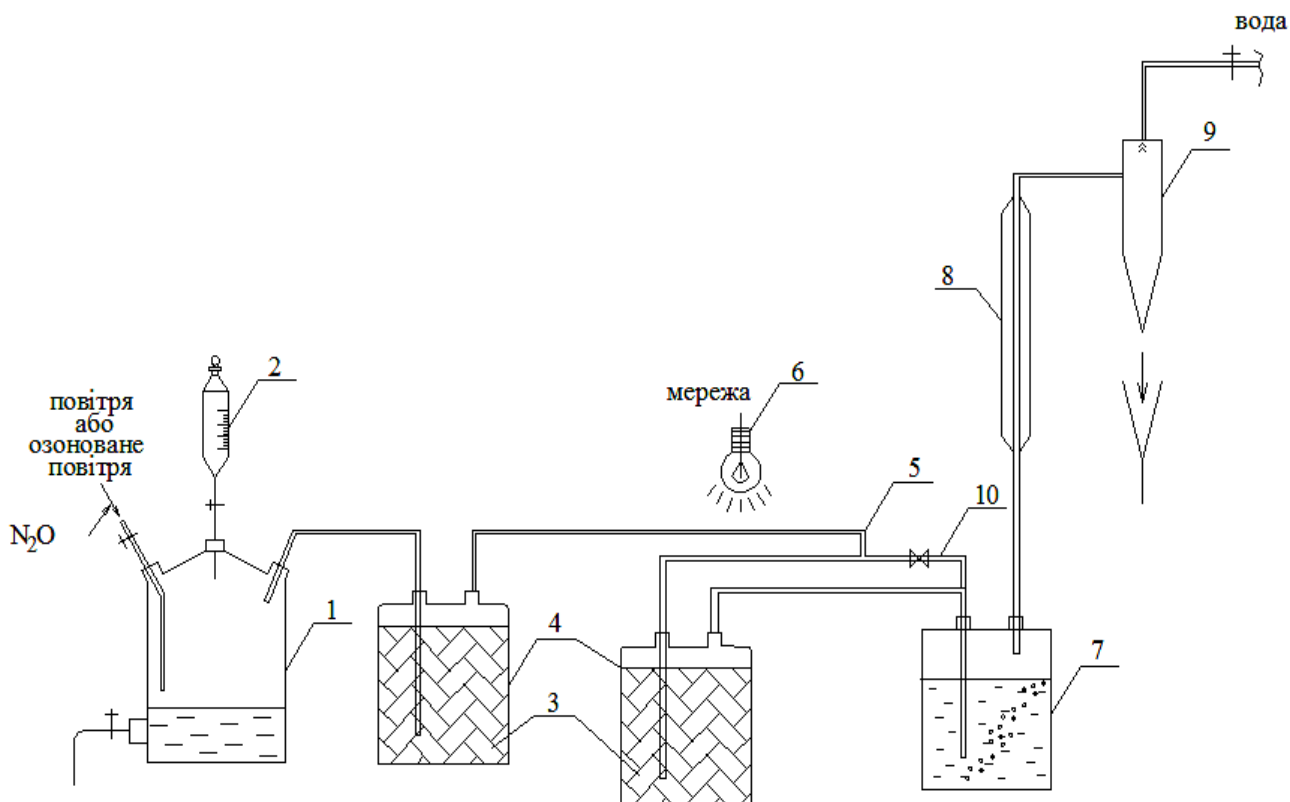


Рис. Установа фотохімічного окиснення нітроген геміооксиду нітроген діоксидом у присутності озону:

- 1 – ємність утворення нітроген оксиду 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 – водоструминний насос; 10 – байпасний прохід.

Для цього спочатку перед ємністю поз. 1 повітря змішували з  $N_2O$ . Після утворення нітроген оксидів в ємності поз. 1 та вмикання освітлення трубки поз. 5 ртутною лампою ПРК-4 (365-546 нм) суміш повітря та  $N_2O$  просмоктували водоструминним насосом поз.9 до зникнення бурого забарвлення газу.

Робочий дослід відрізнявся від холостого тим, що через установку просмоктували озоноване повітря, а кварцову трубку поз. 5 освітлювали одно-

часно ртутною лампою ПРК-4 та неоновною лампою ( $\lambda = 434 - 725$  нм). Для порівняння провели також холостий дослід 5, який відрізнявся від холостого досліді 3 тим, що освітлення кварцової трубки поз. 5 проводили тільки неоновною лампою.

**Результати експерименту та їх обговорення.** Результати дослідів фотохімічного окиснення  $N_2O$  та  $N_2$  нітроген оксидами в озонованому повітрі наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Результати фотохімічного окиснення  $N_2O$  і  $N_2$  нітроген оксидами в озонованому повітрі

№ до-сліді	Продувальний газ	Розчин NaOH в поз. 7				Сту-пінть погли-нання $NO_x$ , %	Джерело випромі-нювання
		на початку дослі-ду		після досліді			
		кіль-кість, мл	[NaOH], міль/л	кіль-кість, мл	[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 + $N_2O$	222,0	5,68	222,0	5,04	39,89	ПРК-4, неоновна лампа
5	Повітря + $N_2O$	244,1	6,94	247,0	6,50	28,90	неоновна 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 поз. 10.

Змінення концентрації NaOH на початку та після дослідів 1 і 2 не відзначалося, тому в озонованому повітрі домішки кислотного характеру були відсутні й  $N_2O$  в умовах досліді 2 озонем не окиснювався. З результатів дослідів 3 та 5 видно, що при опроміненні суміші газів  $NO$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O$  й повітря в кварцовій трубці поз. 5 ртутною лампою ПРК-4 поз.6 ступінть поглинання  $NO_x$  в 1,94 рази вище, ніж при опроміненні цієї ж суміші газів неоновною лампою. Отже, в досліді 3 при опроміненні газів ртутною лампою відбувається збудження  $NO_2$  та можливість окиснити  $N_2O$ , а в досліді 5 при опроміненні неоновною лампою фотохімічне окиснення  $N_2O$  не відбулося.

Дані таблиці свідчать, що в досліді 7 з опроміненням газової суміші ртутною лампою, утворення NO<sub>2</sub> 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 часу перебування газової суміші в системі від місця утворення NO<sub>2</sub> поз. 1 до його поглинання в пастці поз. 7 шляхом зниження швидкості просмоктування повітря насосом поз. 9 в 4 рази, ступінь поглинання нітроген оксидів порівняно з дослідом 7 не змінився.

Можна припустити, що збуджені молекули NO<sub>2</sub>\* можуть послідовно витрачатися за реакціями:



Розгляд цих реакцій призводить до наступних висновків:

а) оскільки в початковій газовій суміші (дослід 7) N<sub>2</sub>O немає, реакції (16) і (17) не спливають;

б) NO<sub>2</sub>\* в умовах досліду не окиснює молекулярного азоту, оскільки реакція (18) викликала б утворення N<sub>2</sub>O і наступні реакції (16) та (17) з утворенням потрібної кількості NO й, отже, NO<sub>2</sub>;

в) реакція (19) найбільш вірогідна. В цьому випадку після реактора поз. 5 повинна виходити газова суміш, що складається з N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> та NO, а тому що низька швидкість тримолекулярної реакції (13) на ділянці від поз. 5 до поз. 7, ступінь поглинання нітроген оксидів майже втричі менший, ніж в досліді без опромінення.

У аналогічному повторному досліді між опромінюваною кварцовою трубкою поз. 5 і лужною пасткою поз. 7 байпасний прохід поз. 10 закрили, тобто газ пішов через доокиснювач NO у NO<sub>2</sub>, в якому спостерігалось утворення газу бурого кольору. Ступінь поглинання NO<sub>2</sub> виявився близьким до

очікуваного і склав 34,56 %, що практично не відрізняється від ступеня поглинання 33,25 %, який був досягнутий в досліді 6 без опромінення.

Цей механізм реакцій призводить до висновку, що в третьому збудженому стані  $\text{NO}_2^*$  не окиснює молекулярний азот за реакцію (18).

У досліді 4 було витрачено 22 л озонованого повітря, що містило 0,45 об. %  $\text{O}_3$ , та  $\text{N}_2\text{O}$  поступало в ємність поз. 1, куди завантажувалося 0,178 моль  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Утворювані газові суміші просмоктувалися водоструминним насосом поз.9 через кварцову трубку поз.5, освітлювану одночасно ртутною та неоновими лампами.

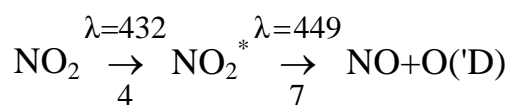
З даних таблиці 1 витікає, що у досліді 4 на нейтралізацію нітроген оксидів витратилося  $0,222(5,68 - 5,04) = 0,142$  моль  $\text{NaOH}$  і практичний ступінь поглинання нітроген оксидів склав  $0,142/(2 \cdot 0,178) = 0,3989$  (39,89 %), що більше, ніж в холостому досліді 5 на  $39,89 - 28,9 = 10,99$  %, або в 1,38 рази. На 10,99 % прибутку  $\text{NO}_2$  витрачено  $\text{NaOH}$   $10,99 \cdot 0,142/39,89 = 0,039$  моль.

У порівняльних дослідях озон витрачався повністю, тому витрата  $\text{NaOH}$  на нейтралізацію  $\text{NO}_2$ , що утворився додатково, мала бути пропорційною витраті озону.

Коефіцієнт пропорційності на 1 моль  $\text{O}_3$  можна визначити за сумою стехіометричних коефіцієнтів проміжних реакцій як суму молей ( $\text{NO} + \text{NO}_2$ ), що підлягають нейтралізації розчином  $\text{NaOH}$ , але за умови, що встановлений механізм є достовірним. Достовірність механізму повинна підтвердитися рівністю концентрацій озону в початковому озонованому повітрі, визначуваною як розрахунком з показників досліду, так і аналізом.

У реакціях (5,6)  $\text{N}_2\text{O}$  може окиснюватися й збудженою молекулою  $\text{NO}_2^*$ . З приводу необхідного введення в механізм проміжної реакції (7) відмічаємо, що в роботі [19] досліджувався процес когерентного імпульсно-лазерного опромінення молекули  $\text{NO}_2$  спочатку з довжиною хвилі 432 нм, а потім газ, що містив збуджений  $\text{NO}_2^*$  (час життя  $\sim 1 \cdot 10^{-7}$  с [20]) опромінювали світлом з довжиною хвилі 449 нм.

В результаті подібного двоступеневого опромінення відбувалася дисоціація молекули  $\text{NO}_2$  з утворенням збудженого атома кисню  $\text{O}('D)$ :



У даній роботі для здійснення фотохімічних реакцій застосовувалася га-



зорозрядна ртутна лампа, яка ізотропно поширювала некогерентне випромінювання з інтервалом довжин хвиль 365 – 546 нм і, завдяки миттєвій ( $\sim 10^{-16}$  с) [21] взаємодії фотону 432 нм з молекулою, реакція (4) повинна проходити повністю з максимальною селективністю.

Таблиця 2

Визначення кількості молей  $\text{NO}_2$ , що нейтралізується лугом при окисненні  $\text{N}_2\text{O}$  нітрозним газом у присутності 1 моль озону

Послідовний механізм реакцій, що пропонується	Кількість моль $\text{NO}_x$ , що йде на нейтралізацію $\text{NaOH}$
$2\text{NO} + \text{O}_2 \xrightarrow{1} 2\text{NO}_2$	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	
$\text{NO}_3^* + \text{N}_2\text{O} \begin{cases} \xrightarrow{5} 2\text{NO} + \text{NO}_2 \\ \xrightarrow{6} \text{N}_2 + \text{O}_2 + \text{NO}_2 \end{cases}$	3
$\text{NO}_2^* + h\nu \xrightarrow{7} \text{NO} + \text{O}(\text{'D})$ миттєво	1
$\text{O}(\text{'D}) + \text{N}_2\text{O} \begin{cases} \xrightarrow{8} 2\text{NO} \\ \xrightarrow{9} \text{N}_2 + \text{O}_2 \end{cases}$	2

Із-за перемішування газового середовища, повторне ( $\sim 10^{-13}$  с) [22] поглинання фотона 449 нм за реакцією (7) за час життя збудженої молекули  $\text{NO}_2^*$  при цьому опроміненні також повинно проходити, але зі зниженою селективністю.

Тому перебіг реакцій (7 – 9) за схемою механізму окиснення  $\text{N}_2\text{O}$  в озонованому повітрі призводить до збільшення на 3 молі  $\text{NO}_2$ , що поступають на нейтралізацію розчином  $\text{NaOH}$ . З цієї схеми видно, що при витраті 1 моль  $\text{O}_3$  на нейтралізацію їдким натром повинно поступати 8 моль  $\text{NO}_2$ . Тому в досліді 4 можна прийняти, що витрачено озону:  $0,039 : 8 = 0,004875$  моль  $\text{O}_3$ , а розрахункова концентрація озону буде  $[\text{O}_3]_{\text{розр}} = 0,004875 : 22 = 2,2 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Розбіжність з аналізом склала  $2,2 \cdot 10^{-4} / 2 \cdot 10^{-4} = 1,11$  раз (11 %).

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

**Висновок.** Проведено експериментальне і теоретичне вивчення хімічного та фотохімічного окиснення нітроген геміоксиду до NO нітроген діоксидом, у тому числі і з додаванням озону. Показано, що озон безпосередньо з N<sub>2</sub>O та N<sub>2</sub> не взаємодіє, хоча ці реакції термодинамічно можливі. Встановлено, що за рахунок створення підвищених концентрацій окисників шляхом введення озону в реагуючу суміш перед некогерентним опроміненням, відбувається збільшення ступеня окиснення нітроген діоксидом N<sub>2</sub>O до NO. Таким чином, для реалізації цих перетворень потрібні як генератори O<sub>3</sub>, так і генератори O('D). Запропоновано механізм окиснення N<sub>2</sub>O до NO.

**Список літератури:** 1. *Кравченко И.В.* О механизме термического распада азотной кислоты / *И.В.Кравченко, В.И.Дышловой, Е.В.Забирко* // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2011. – № 2. – С. 41 – 45. 2. *Кравченко И.В.* Фотохимические явления при газофазном распаде азотной кислоты / *И.В.Кравченко* // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 1. – С. 102 – 106. 3. *Кравченко И.В.* Некаталитическое окисление молекулярного азота и закиси азота промежуточными продуктами распада азотной кислоты / *И.В.Кравченко* // Реакції окиснення. Наука и технології: I Українська конференція, 6-8 вересня 2010: статті. – Рубіжне: ІХТ СНУ ім. В. Даля, 2010. – С. 31 – 34. 4. *Апрощенко В.И.* Технология связанного азота / [*В.И. Апрощенко, А.М. Алексеев, А.П. Засорин и др.*]. – К.: Вища школа, 1985. – 327 с. 5. Химическая технология неорганических веществ: в 2-х книгах / [Под ред. *Т.Г. Ахметова*]. – М.: Высшая школа, 2002. – Книга 1. – 688 с. 6. *Siegbahn P.E.M.* An investigation of NO<sub>3</sub> as a possible intermediate in the oxidation of nitric oxide / *P.E.M. Siegbahn* // J. Comput. Chem. – 1985. – № 6. – P. 182 – 188. 7. *Boehm Rondall C.* Nitrogen Trioxide Electronic States / *Rondall C. Boehm, Lohr L. Lawrence.* // J. of Physical Chemistry. – 1989. – Vol. 93. – № 9. – P. 3430 – 3433. 8. Патент 55946 Україна, МКВ C01B21/00. Спосіб отримання оксидів азоту / *Кравченко І.В., Тюльпінюв К.О., Дишловий В.І., Тюльпінюв Д.О., Тюпало М.Ф., Саломахіна С.О.* (Україна); заявник та патентовласник Технологічний інститут СНУ ім.В.Даля; Заявл. 19.07.10; Опубл. 27.12.10, Бюл. № 24. 9. *Кравченко И.В.* Окисление N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O оксидом азота (IV) / *И.В.Кравченко* // 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 та ін.*] // Вісник НТУ «ХП». – 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. *Eisfeld Wolfgang* Ab initio investigation of the vertical and adiabatic excitation spectrum of NO<sub>3</sub> / *Wolfgang Eisfeld, Keiji Morokuma* // 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 та ін.*] – М.: Наука, 1974. – 351 с. 14. *Панченков Г.М.* Химическая кинетика и катализ / *Г.М. Панченков, В.П. Лебедев.* – М.: МГУ, 1961. – 552 с. 15. *Денисов В.Т.* Кинетика гомогенных химических реакций / *В.Т. Денисов.* – М.: Высшая школа, 1998. – 391 с. 16. *Бенсон С.* Основы химической кинетики / *С. Бенсон.* – М.: Мир, 1964. – 604 с. 17. Патент 7759 Україна, МКВ C01B21/00. Спосіб виробництва азотної кислоти / *Ворожбіян М.І., Лобойко О.Я., Кобзев О.В., Волохов І.В., Голубєв В.В., Кобзар А.М., Федоров А.А., Старченко В.В., Кравченко В.В.* (Україна); заявник та патентовласник ЗАТ «Севєродонецьке об'єднання Азот»; Заявл. 15.07.05; Опубл. 15.07.05, Бюл. № 7. 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 та ін.] // Збірник наукових праць Дніпродзержинського державного технологічного університету, 2008. – № 9. – С. 20 – 22. 19. Crowley John N. OH Formation in the Photoexcitation of NO<sub>2</sub> beyond the Dissociation Threshold in the Presence of Water Vapor / John N. Crowley, Shaun A. Carl // J. Phys. Chem. – 1997. – № A101. – P. 4178 – 4184. 20. Кравченко І.В. Оценка времени жизни возбужденных частиц / [И.В. Кравченко, В.И. Дышловой, Н.А. Бережная и др.] // 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.*

*Надійшла до редколегії 21.10.11*

УДК 546.831:547.631.

**О.О. ХЛОПИЦЬКИЙ**, канд. техн. наук, асистент,  
**В.Г. ВЕРЕЩАК**, канд. техн. наук, доц.,  
**Н.П. МАКАРЧЕНКО**, канд. техн. наук, доц.,  
ДВНЗ “УДХТУ”, Дніпропетровськ

## **СИНТЕЗ СТАБІЛІЗОВАНОГО ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ В ГІДРОТЕРМАЛЬНИХ УМОВАХ**

Вивчено вплив домішок ітрію (III) та адипінової кислоти на фазовий склад та ступінь вилучення діоксиду цирконію в процесі гідротермальної обробки водного розчину оксихлориду цирконію.

Изучено влияние примесей иттрия (III) и адипиновой кислоты на фазовый состав и степень извлечения диоксида циркония в процессе гидротермальной обработки водного раствора оксихлорида циркония.

Influence of impurity yttrium (III) and adipinic acids on phase structure and extraction degree zirconium oxide in the course of hydrothermal processing of a water solution zirconium oxychloride is studied.

**Вступ.** Продукти на основі стабілізованого діоксиду цирконію тетрагональної структури мають широке використання у виробництві кераміки, вогнетривів, каталізаторів і адсорбентів, твелів для атомних електростанцій та, як основна складова при виробництві паливних комірок. У зв'язку з цим, потреба в стабілізованому діоксиді цирконію збільшується. Перспективним методом отримання стабілізованого діоксиду цирконію є гідротермальний син-