

Синтез высококонцентрированного озона из молекулярного кислорода в барьерном разряде при температуре 77 К. Определение содержания O_3 методом УФ абсорбционной спектроскопии.

Тимофеев В.В., Егорова Г.В., Ткаченко С.Н.

Целью работы является получение жидкого озono-кислородного конденсата при температуре 77 К и определение в конденсате содержания O_3 .

I. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ВВЕДЕНИЕ

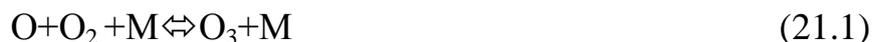
Озон (O_3) - аллотропная модификация кислорода, существующая во всех трех агрегатных состояниях. Основные сведения о физико-химических свойствах озона изложены в монографии [1].

Озон играет исключительно важную роль в природе. Атмосферный озон практически полностью поглощает биологически активное деструктивное ультрафиолетовое излучение Солнца в области (200 – 310) нм, что создает необходимые условия для существования живых организмов на нашей планете. Озон - является своеобразным надежным «щитом» для жизни на Земле [2].

По своим химическим свойствам O_3 относится к ряду простых высоко реакционноспособных химических окислителей, уступая в этом только фтору. Молекула озона обладает большой избыточной энергией: $O_3 \rightarrow 3/2 O_2$, $\Delta H = -142,5$ кДж/моль. Это является причиной его высокой бризантности (взрывчатости) во всех трёх агрегатных состояниях.

Сильное окислительное действие и нестабильность – две основные характеристики химических свойств озона. Озон как уникальный экологически чистый мощный окислитель (продуктом его распада является молекулярный кислород) находит широкое применение на практике. Созданы и работают промышленные установки, производящие озон в больших количествах (до 500 кг озона в час [3]), для решения важных экологических проблем: обеззараживание питьевой воды, очистка промышленных стоков и «хвостовых газов» предприятий цветной металлургии, химической, легкой и нефтяной промышленности. Постоянно расширяется его применение в медицинской практике.

Существуют различные методы получения озона (газоразрядный, фотохимический, радиохимический и др.). Образование озона происходит в результате тримолекулярной обратимой реакции :



при наличии в реакционной системе больших концентраций атомного кислорода $O(^3P)$.

Для диссоциации молекулярного кислорода на атомы необходимо ввести в молекулу O_2 энергию ~ 5 эВ, что может быть достигнуто при её столкновении с электронами в поле электрического разряда, а также под действием коротковолнового УФ излучения или при воздействии радиации.

Основным методом получения озона в лабораторных условиях и в промышленности является электросинтез O_3 в «барьерном» электрическом разряде. Под «барьерным» разрядом понимают разряд, возникающий между двумя диэлектриками или диэлектриком и металлом. Электросинтез O_3 осуществляется в специальных генераторах - озонаторах путем пропускания воздуха или кислорода через электрический разряд высокого напряжения. Производительность озонаторов зависит от многих факторов: напряжения, подаваемого на электроды, частоты переменного тока, питающего озонатор, материала диэлектриков, скорости подачи кислорода или воздуха. Фундаментальные проблемы синтеза озона и основы теории озонаторов разработаны в нашей лаборатории профессором Филипповым Ю.В. с сотрудниками в 50-60 годах XX века [4] .

Устройство стеклянного лабораторного озонатора подробно описано в задаче № 6 настоящего сборника, а также в [1]. Максимальная концентрация озона, которую можно получить в подобных озонаторах не превышает 5-10 об.%, из-за обратимости реакции (21.1).

Во многих лабораторных и в некоторых физико-химических технологиях (создание полупроводниковых материалов, сверхпроводников, приготовление смесей с озоном в сверх-критических технологиях [5]) необходимо использовать озон максимально возможной высокой чистоты и концентрации.

Удобный и оригинальный метод получения концентрированного озона с малой примесью O_2 в статических условиях в озонаторе был предложен Григгсом в работе [6]. Метод основан на большом различии в давлении насыщенных паров жидких кислорода и озона при низких температурах $\ll 0^\circ C$,

когда $P_{O_2(\text{пар})} \gg P_{O_3(\text{пар})}$. Синтез озона проводится при температуре 77 К (температура жидкого азота). Озонатор, работающий по методике Григгса, представлен на рис. 21.1.

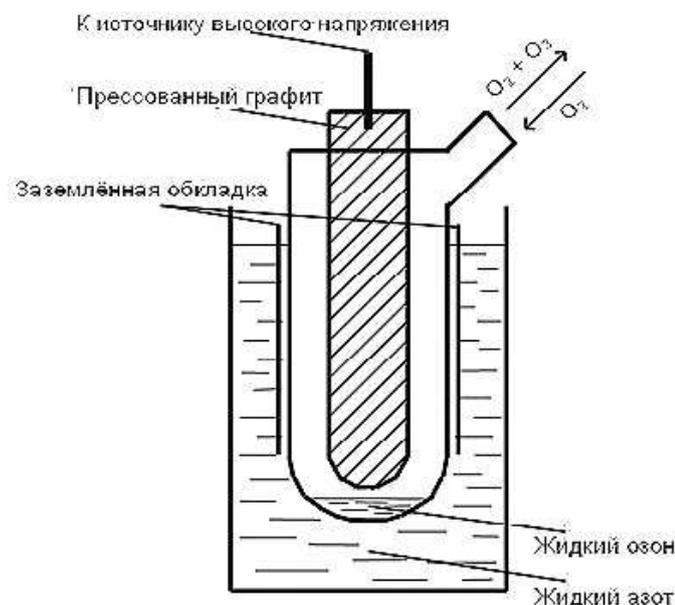


Рис.21.1. Озонатор Григгса.

Озонатор представлял собой два коаксиально расположенных цилиндрических сосуда, спаянных по периметру входных отверстий так, чтобы зазор между стенками цилиндров был равномерным и составлял ≤ 2 мм. Во внутренний объем внутреннего меньшего сосуда помещается высоковольтный электрод. Высоковольтный электрод запрессовывается с графитовым порошком для обеспечения максимально плотного контакта с поверхностью центрального стеклянного сосуда. Функцию низковольтного электрода выполняет металлическая заземленная фольга, плотно прилегающая к наружной поверхности внешнего стеклянного сосуда. При горении «барьерного» разряда образующийся из газообразного кислорода озон по реакции (21.1) при температуре 77 К конденсируется в виде жидкости на дне озонатора, так как давление его насыщенного пара при этой температуре составляет $\sim 10^{-3}$ торр, а молекулярный кислород при той же температуре имеет давление насыщенных паров ~ 140 торр и остаётся в газовой фазе. Но давление O_2 постоянно снижается в результате образования озона и его конверсии в жидкую фазу. Процесс продолжается до тех пор, пока практически весь кислород не превратится в озон. В экспериментальной части задачи этот метод описан подробно. Многократной перегонкой озона из одного резервуара в другой с

последующей откачкой можно избавиться от остатков кислорода и получить озон с концентрацией более 95%.

Существуют физические, физико-химические и химические способы анализа озона. В настоящее время предпочтение отдается спектральному и люминесцентному методам анализа. В данной задаче чистота получаемого озона определяется «методом взрыва» и методом абсорбционной спектроскопии в области полосы Хартли.

Метод взрыва

Озон, являясь неустойчивым соединением, склонен к взрывному разложению. Обозначим суммарное давление смеси озона и кислорода до взрыва $P_{\text{нач.}}$, после взрыва $P_{\text{кон.}}$. Тогда имеем систему уравнений:

$$\begin{aligned}P_{O_3} + P_{O_2} &= P_{\text{нач}} \\ 3/2 P_{O_3} + P_{O_2} &= P_{\text{кон}}\end{aligned}$$

Откуда можно определить содержание озона и кислорода в исходной смеси:

$$\begin{aligned}P_{O_3} &= 2(P_{\text{кон}} - P_{\text{нач}}) \\ P_{O_2} &= 3(P_{\text{нач}} - 2/3 P_{\text{кон}})\end{aligned}\quad (21.2)$$

Определение концентрации озона методом абсорбционной спектрометрии.

Концентрация озона может быть определена из закона Бугера-Ламберта-Бера.

$$I = I_0 e^{-kpl}$$

где I_0 и I – интенсивности оптического излучения, прошедшего через пустую и заполненную озоном кювету соответственно, l – длина оптического пути в кювете в сантиметрах, p – парциальное давление поглощающей среды (озона) измеряется в атмосферах, k – коэффициент поглощения имеет размерность $[\text{см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}]$.

Тогда

$$P = \frac{\ln\left(I_0/I\right)}{kl}\quad (21.3)$$

Если концентрация измеряется в $[\text{молек}/\text{см}^3]$, то коэффициент обозначается как σ $[\text{см}^2/\text{молек}]$ и он называется сечением поглощения. При выражении концентрации в $[\text{моль}/\text{л}]$ коэффициент поглощения называют уже

коэффициентом экстинкции ϵ ; его размерность соответствует [л/(моль·см)]. На рис.21.2 приведен спектр поглощения озона в ультрафиолетовой и видимой областях спектра [7].

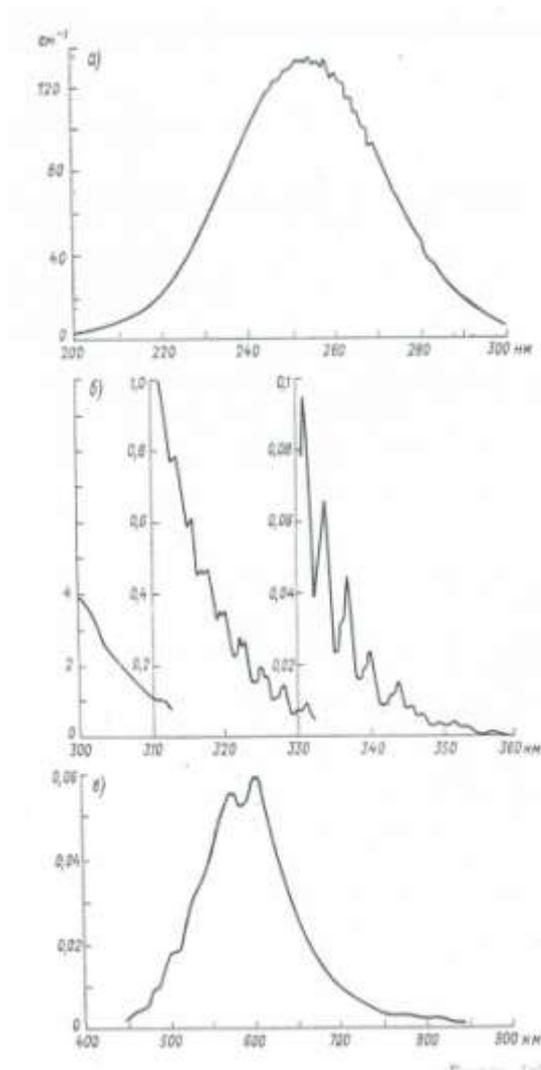


Рис. 21.2. Спектр поглощения озона в полосах Хартли (а), Хьюггинса (б), Шапюи (в).

Максимальное поглощение УФ излучения озоном наблюдается при длине волны $\lambda = 253,6$ нм в электронной полосе Хартли ($\Delta\lambda = 200 - 310$ нм). Как видно из рисунка, при этой длине волны коэффициент поглощения $k_\lambda = 132 \text{ см}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$. Это означает, что слой озона толщиной 3 мм при нормальных условиях будет ослаблять излучение в 10^{40} раз. Наиболее надежные коэффициенты поглощения озоном оптического излучения приведены в книге [1].

Таким образом, измерив в спектрофотометре при определенной длине волны λ значения I и I_0 и зная длину кюветы и соответствующий коэффициент поглощения k_λ , по приведенной формуле (21.3), рассчитывается парциальное давление озона.

II. ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К РАБОТЕ.

1. Какие существуют методы получения озона?
2. Чем объясняется высокая окислительная способность озона? Его бризантность?
3. Как можно получить концентрированный озон? Можно ли получить 100% озон?
4. В чем суть метода Григгса?
5. При какой длине волны излучения может происходить диссоциация молекул кислорода на атомы?

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Аппаратура

При выполнении задачи используются следующие приборы:

Форвакуумный масляный насос ВН-6-2 (вакуумирование системы до остаточного давления 10^{-3} торр).

Вакууметр термпарно-ионизационный ВИТ-2 (измерения глубины вакуума до остаточного давления 10^{-5} торр).

Вакууметр деформационно-газоразрядный ВДГ-1 с датчиком МКР (измерение давления от 0 до 100 торр).

Образцовый стрелочный вакууметр ВО 1256 (диапазон измерения давления 0-760 торр).

Спектрофотометр СФ-4А (модернизированный) с лампой ДРГС-12 в качестве источника зондирующего УФ излучения.

Приемник анализирующего УФ излучения ФЭУ-57 с цифровым миллиамперметром metex M-3610D.

Система электропитания, обеспечивающая высокое высокочастотное напряжение на озонаторе.

2. Блок-схема экспериментальной установки и порядок работы на ней.

Экспериментальная работа по получению концентрированного озона проводится на вакуумной цельнопаяной установке, изготовленной из молибденового стекла. Вакуумные краны смазаны силиконовой озоностойкой вакуумной смазкой фирмы «Kelf». Схема установки изображена на рис.21.3.

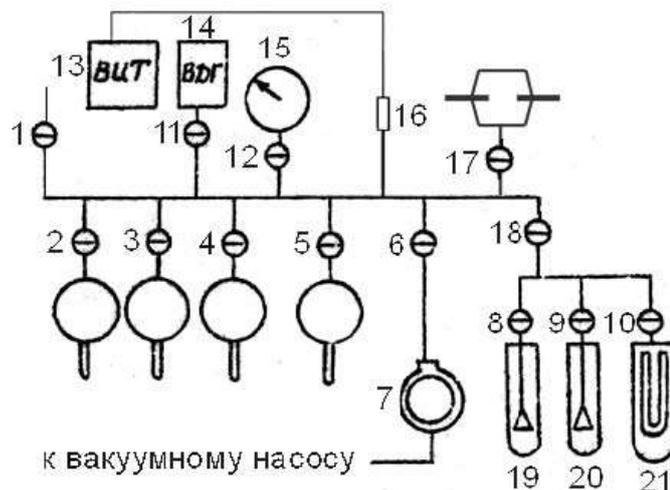


Рис. 21.3. Схема установки для получения концентрированного озона в «барьерном» разряде. 1,2-6, 8-12,18- вакуумные краны, 2-5 - стеклянные резервуары для хранения кислорода и других газов,7- ловушка с жидким азотом, 14- вакуумметр деформационно-газоразрядный ВДГ- 19 (0 – 100 торр), 13- вакуумметр термомпарно- ионизационный ВИТ-2 (10^{-1} - 10^{-5} торр); 15 — образцовый стрелочный вакуумметр ВО-1226 (0 – 760 торр); 16 – термомпарный датчик к ВИТ-2; 17- искровой взрыватель озона с вакуумным краном; 19-20 - резервуары для хранения жидкого озона при 77 К; 21 – охлаждаемый до 77 К озонатор

Схема электропитания озонатора представлена на рис.21.4. Используется переменный ток повышенной частоты $\nu = 2400$ Гц (для увеличения активной мощности озонатора). Напряжение на озонаторе измеряется киловольтметром С-96 и регулируется автотрансформатором. Величина высоковольтного напряжения на работающем озонаторе составляет 9,5 – 10 кВ.

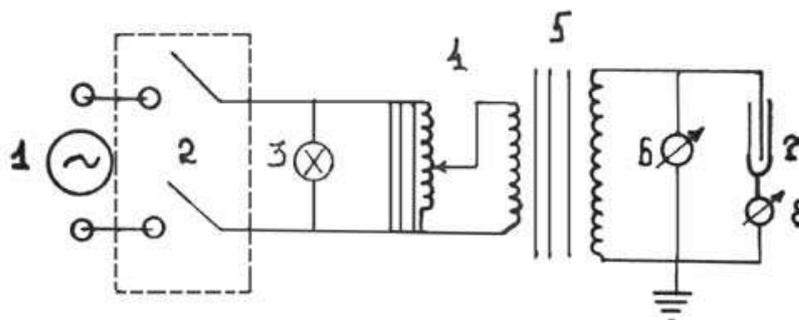


Рис. 21.4. Электрическая схема высоковольтного высокочастотного питания озонатора. 1 - высокочастотный машинный генератор ГИМ-1; 2 - блок коммутации и аварийного отключения питания озонатора; 3 - сигнальная лампа; 4 - ЛАТР (лабораторный автотрансформатор); 5 - высоковольтный трансформатор НОМ-10; 6 - киловольтметр С-96; 7 - озонатор; 8 - миллиамперметр.

Внимание!

К задаче получения концентрированного озона, его вакуумной дистилляции и к дальнейшей экспериментальной работе по выполнению задания студент допускается после обязательного знакомства с литературой, приведённой в описании данной задачи, и после инструктажа преподавателя по технике безопасности. Работа ведется только в присутствии преподавателя. В процессе работы необходимо пользоваться защитной маской или защитными очками.

Вакуумирование установки

Работа всегда начинается с вакуумирования установки. С этой целью включается форвакуумный насос и открывается кран (6). В ловушку (7) наливается жидкий азот. Включается электропитание приборов: ВИТ-2 и ВДГ-1. Необходимо открыть краны (8),(9),(10),(11),(12), (17) и (18) при этом кран (1) закрыт. Откачка установки производится до остаточного давления 10^{-2} торр, что фиксируется по показаниям прибора (13) - ВИТ-2. Это обычно занимает около 30 минут времени.

Получение озона из технически чистого молекулярного кислорода (99,5% O₂)

1. Необходимо перекрыть краны (6),(8),(9) и (17). Производится напуск в систему молекулярного кислорода из резервуаров его хранения (2) – (4) до давления 100 торр , при открытом кране (10) озонатора (21), по показаниям датчиков ВДГ-1, (14) и образцового вакуумметра (15).
2. Озонатор (21) медленно и осторожно погружается в дьюар с жидким азотом.
3. Подключается высокочастотный машинный генератор питания озонатора. Нажимается кнопка коммутирующего соединения, при этом загорается сигнальная контрольная лампа (3). Затем ЛАТРоМ (4) через НОМ-10(5) подаётся высокое напряжение на озонатор до значения 9,5 - 10 кВ. Контроль напряжения производится киловольтметром С-96(6).
4. Прибором ВДГ-1 (14) фиксируется медленное уменьшение давления в системе в результате образования из O₂ озона и его последующей конденсации в жидкую фазу при температуре 77К. Уменьшение давления в системе от 100 торр до нескольких долей торр приводит к переходу слабосветящегося

«барьерного» разряда в озонаторе в «тлеющий», что сопровождается возникновением яркого свечения в разрядной зоне. Таким образом, появление яркого свечения в озонаторе является свидетельством того, что практически весь молекулярный кислород превращен в озон. Повторяя этот процесс нескольких раз, напуская новые порции O_2 по 100 торр в озонатор, можно получить значительные количества концентрированного озона ($\sim 0,2$ г.). Накопление больших количеств концентрированного озона представляет опасность из-за его высокой бризантности.

Вакуумная дистилляция концентрированного озона

Для удаление остаточного кислорода из озонатора производится его откачка с помощью форвакуумного насоса при открытом кране (6) до давления в системе 10^{-2} торр (отслеживается по показаниям вакуумметра ВИТ-2). Кран (6) закрывается. Затем открывается кран (9), и резервуар (20) погружается в дьюар с жидким азотом. Дьюар, в котором находится озонатор с жидким озоном, опускается так, чтобы дно озонатора оказалось в парах жидкого азота. При этом озон начинает медленно испаряться из озонатора и конденсируется вновь уже в резервуаре (20).

После завершения перегонки озона из озонатора в резервуар (20), кран (10) на озонаторе закрывается, кран (6) откачки открывается, и из резервуара (20) удаляется остаточный кислород.

Аналогичная операция производится при перегонки озона из резервуара (20) в резервуар (19), в котором в дальнейшем осуществляется хранение концентрированного озона.

3. Определение содержания O_3 в полученном озono-кислородном конденсате.

Оценка содержания озона методом взрыва

Для оценки содержания O_3 в полученном конденсате озона установка вакуумируется до остаточного давления 10^{-2} торр (контроль по вакуумметру ВИТ-2 (13)). Затем открывается кран резервуара хранения озона (19), опускается соответствующий дьюар, и происходит испарение озонкислородной смеси в систему до давления $P_{нач.}$, при этом кран (17)

разрядника открыт. Кран на резервуаре хранения озона (8) закрывается. Резервуар хранения озона (19) опускается в дьюар с жидким азотом. Затем производится подрыв полученного озоносодержащего газа в системе электрическим искровым разрядом от высокочастотного генератора «Тесла». Определяется конечное давление в системе - $P_{\text{кон.}}$. По приведенному выше выражению (2) определяется содержание озона в системе. Проводится три аналогичных опыта при разных начальных давлениях озонкислородной газовой смеси. **Давление $P_{\text{нач.}}$ не должно превышать 15 торр!** Полученные данные записываются в таблицу 21.1.

Таблица 21.1. Оценка содержания O_3 в полученном концентрированном озоне

№ опыта	$P_{\text{нач.}}$, торр	$P_{\text{кон.}}$, торр	Содержание O_3 в конденсате $C(O_3)$, %
1			
2			
3			

Определение парциального давления O_3 в полученном концентрированном озоне методом абсорбционной УФ спектрометрии

В кварцевую кювету, предварительно откаченную до давления 10^{-2} торр, через кран (1) установки напускается из резервуара для хранения (19) несколько торр озона. Кювета помещается в спектрофотометр СФ-4А. Определение парциального давления O_3 в кювете проводился фотометрически по полосе поглощения Хартли на длинах волн $\lambda_1 = 260$ нм и $\lambda_2 = 280$ нм. Коэффициенты поглощения для указанных длин волн анализирующего излучения соответственно равны: $k(\lambda_1) \approx 126,4 \text{ см}^1 \cdot \text{атм}^{-1}$ и $k(\lambda_2) \approx 57 \text{ см}^1 \cdot \text{атм}^{-1}$. Определение парциального давления O_3 производится по формуле (21.3). Полученные данные заносятся в таблицу 21.2.

Таблица 21.2. Определение парциального давления O_3 в концентрированном озоне по данным абсорбционной спектроскопии при длинах волн λ_1 и λ_2 .

№ опыта	Давление газа в кювете, Р атм	$I_0(\lambda_1)$ мА	$I(\lambda_1)$ мА	$I_0(\lambda_2)$ мА	$I(\lambda_2)$ мА	$P_{O_3}(\lambda_1)$ атм	$P_{O_3}(\lambda_2)$ атм
1							
2							
3							

IV. ЗАПИСЬ И ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТА

Последовательность всех стадий синтеза жидкого (концентрированного) озона и определение содержания O_3 в полученном конденсате должна быть записана в лабораторном журнале

V. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАБОТЫ

В отчете по результатам выполненной работы должны быть обозначены:

1. Цель работы.
2. Схема установки.
3. Описание процесса синтеза озона.
4. В таблицах 21.1 и 21.2 должны быть представлены полученные экспериментальные данные и результаты выполненных расчётов.
5. Заключение и выводы.

VI. ЛИТЕРАТУРА

1. Лунин В.В., Попович М.П., Ткаченко С.Н. // Физическая химия озона. М.: Изд-во МГУ, 1998
2. Филиппов Ю.В., Вобликова В.А. // Озонный щит Земли. М.: Из-во Знание. 1980.

3. Лунин В.В., Карягин Н.В., Ткаченко С.Н., Самойлович В.Г. //Применение и получение озона. М: Из-во «Книжный дом Университет», 2006.
4. Филиппов Ю.В., Вобликова В.А., Пантелеев В.И. // Электросинтез озона. М: Из-во МГУ, 2008.
5. Lokteva E.S., Lazhko A.E., Golubina E.V., Timofeev V.V., Naumkin A.V., Yagodovskaya T.V., Gaidamaka S.N., Lunin V.V. Journal of Supercritical Fluids 2011,v.58, N2, p.263-271
6. Griggs M. J. Chem. Phys. 1968. v.49, №2, p.857-860.
7. Александров Э.Л., Седунов Ю.С. // Человек и стратосферный озон. Ленинград, Гидрометеиздат.1979.