

УДК 546.214

СТАБИЛИЗАЦИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННОГО ОЗОНА

С. А. Токарева и И. И. Вольнов

Химические свойства озона характеризуются двумя основными чертами: нестойкостью и сильным окислительным действием. При небольших концентрациях (без посторонних примесей) в нормальных условиях озон разлагается довольно медленно. При больших концентрациях разложение озона происходит со взрывом. В жидком состоянии (т. кип. $-111,9^{\circ}$) и в твердом состоянии (т. пл. $-192,7^{\circ}$) озон также является инициирующим взрывчатым веществом.

Сфера применения озона во многих областях науки и практики непрерывно расширяется; многие исследователи направили свои усилия на получение чистого концентрированного озона и на изыскание инертных растворителей, позволяющих отделить его от кислорода и стабилизировать.

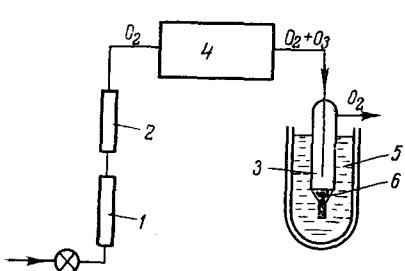


Рис. 1. Схема сжижения озона: 1 — колонка для очистки кислорода; 2 — реометр; 3 — ловушка; 4 — озонатор; 5 — хладоагент; 6 — конденсированный озон

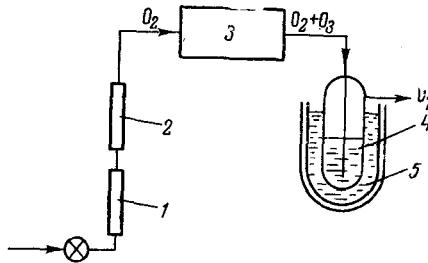


Рис. 2. Схема сжижения озоно-кислородной смеси: 1 — колонка для очистки кислорода; 2 — реометр; 3 — озонатор; 4 — ловушка; 5 — хладоагент

Озон в виде озоно-кислородных смесей с концентрацией озона порядка 8—9 вес. % получают, подвергая кислород действию тихого разряда в озонаторах. Концентрирование его может быть осуществлено путем сжижения, например, по схеме, представленной на рис. 1. Так как взрываемость озона в сильной степени зависит от примесей, особенно органического происхождения, необходимо тщательно очистить кислород, поступающий в озонатор. Способы очистки подробно описаны в статьях^{1, 2} и в патенте³. По данным¹, если концентрация органических веществ в кислороде (в пересчете на CO₂) ниже 20 частей на миллион, то сжижением можно получить стабильный 100%-ный жидкий озон. Также путем сжижения, например по схеме, представленной на рис. 2, можно получить жидкие озоно-кислородные смеси, так как ниже -180°

жидкий озон смешивается с жидким кислородом во всех отношениях. Это наглядно видно из диаграммы состояния озон — кислород, представленной на рис. 3⁴.

Взрываемость концентрированного озона, однако, не зависит только от наличия примесей, но и от локальных импульсов; поэтому актуальным стал вопрос об использовании инертных сорбентов или растворителей, обеспечивающих безопасное хранение и перевозку концентрированного озона и обращение с ним.

Изучением изотерм адсорбции озона на силикагеле при разных температурах^{5, 6} было показано, что адсорбированный озон обладает малой взрывной чувствительностью. Это дает возможность десорбировать почти весь озон при небольшом повышении температуры, например от -150 до -120° ; этим путем легко можно выделить концентрированный озон из газовой фазы с помощью адсорбционно-десорбционного цикла.

До 1960 г. не были известны растворители, инертные по отношению к озону, за исключением четыреххлористого углерода. Однако этот растворитель обладает весьма низким коэффициентом растворимости, равным 4,6 при -12° ⁷, и сравнительно высокой т. пл. ($-22,96^{\circ}$). Кроме того, при длительном контакте четыреххлористого углерода с озоном не исключена возможность образования следов фосгена. Тем не менее было предложено стабилизировать жидкий озон добавлением 0,5—25% четыреххлористого углерода⁸.

Поиски нового растворителя, проведенные французскими учеными^{9—16}, привели к фреонам с коэффициентом растворимости озона при -110° порядка 1500—3500. Фреоны инертны по отношению к озону, что

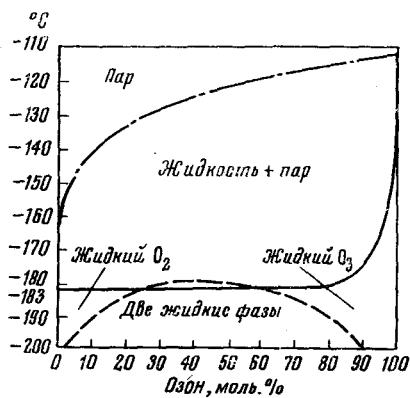


Рис. 3.⁴ Диаграмма состояния озон — кислород

ТАБЛИЦА 1

Коэффициенты растворимости 100%-ного озона в различных фторхлорметанах и фторхлорэтанах

Условные обозначения	CF-11	CF-12	CF-13	CF-22	CF-113	CF-114	CF-14
Формула	CCl ₃ F	CCl ₂ F ₂	CClF ₃	CHClF ₂	C ₂ Cl ₃ F ₃	C ₂ Cl ₂ F ₄	CF ₄
T. пл., °C	-411	-458	-481	-460	-35	-94	-183,8
T. кип., °C	+23,8	-29,8	-81,4	-40,8	+47,6	+3,5	-128,8

T-ра, °C	Коэффициент растворимости S_B^T (зависит от давления)						
-110±1	8,3—9	42—44	13—15	21—22			
-94±1	4,4—4,4	4,4—4,5					
-63±1	1,2—1,3						
-23±1	0,3—0,35				0,485—0,495	1,2—1,4	

Коэффициент растворимости S_B^T (100%)						
-410±1	1610±80	2090±80	2180±80	3490±80		
-94±1	432±5	436±5				
-63±1	25,4±0,2				9,4±0,2	
-23±1	6,6±0,3				35±1	

обусловлено прочностью связи С—F (энергия связи для этого класса соединений колеблется в пределах 90—112 ккал/моль). Наличие следов свободного фтора во фреонах оказывает стабилизирующее действие на озон. Растворенный во фреонах озон сохраняет свою индивидуальность, не образуя ни комплексов, ни сольватов. Фреоны обладают низкой температурой замерзания, что способствует растворению озона. Благодаря химической инертности фреонов при работе с ними можно использовать аппаратуру из различных конструкционных материалов.

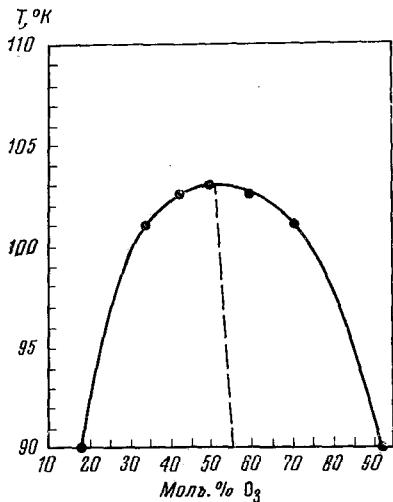


Рис. 4. Диаграмма состояния жидкого озона — жидкого фреон-14

Наилучшим растворителем и стабилизатором для жидкого озона является фреон 14. Диаграмма состояния системы жидккий озон — жидкый фреон-14 представлена на рис. 4¹⁷.

Для растворения озона во фреонах пользуются двумя приемами в зависимости от того, обладает ли фреон температурой плавления, превышающей температуру кипения озона ($-111,9^\circ$) или более низкой. В первом случае растворение

озона осуществляется барботированием в сжиженном фреоне до насыщения. Во втором случае сжижение озона и фреона проводят одновременно в небольшой дистилляционной колонне, где озон и фреон циркулируют в противотоке. На рис. 5 представлена общая схема установки, на рис. 6 — более детальная схема ячейки, используемой для растворе-

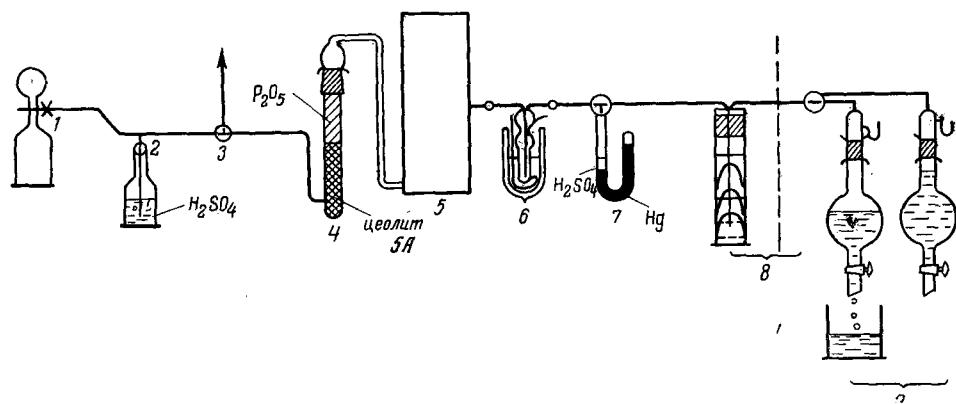


Рис. 5. Установка для растворения озона во фреонах: 1 — баллон с кислородом; 2 — маностат; 3 — вытравливание кислорода; 4 — трубка с осушителями; 5 — озонатор; 6 — ячейка для растворения; 7 — манометр; 8 — абсорбера; 9 — волюметры

ния. Путем дистилляции, с последующей осушкой активными гелями, цеолитом 5А и фосфорным ангидридом фреоны подвергаются предварительной очистке до состава 99,99 %. Затем они конденсируются в градуированном сосуде, предварительно тщательно высушенному. Определенный объем фреона перегоняется в ячейку, предназначенную для насыщения озоном, также предварительно тщательно высушеннюю. Время насыщения зависит от температуры, давления и природы фреона. Предел насыщения для некоторых фреонов был достигнут при -110° . Наиболее длительные опыты продолжались 6 час. При определении значения растворимости учитывался «мертвый объем» ячейки (объем над жидкой фазой) и количество растворителя, испаряющееся при барботировании озоно-кислородной смеси. Данные растворимости, выраженные коэффициентом Бунзена

$$S_B^T = \frac{V_{O_3}}{V_F} \cdot \frac{760}{P},$$

где V_{O_3} — объем растворенного озона при нормальных условиях, V_F — объем фреона при температуре T , P — эффективное суммарное давление в мм рт. ст., представлены в 3—6 рядах табл. 1. В последних рядах таблицы представлены данные растворимости, выраженные коэффициентом Бунзена S_B^T (100 %) при одной атмосфере.

Лучшим растворителем для газообразного озона служит фреон-22, монохлордифторметан $CHClF_2$, обладающий малым мольным объемом.

Некоторые смеси указанных фреонов, например 50%-ная смесь CF-114 и CF-11, обладают большей растворимостью, нежели чистые компоненты. Увеличение растворимости с уменьшением мольного объема наблюдается при переходе от фреона-11 к фреонам-12 и -13, в которых озон проявляет практически идеальную растворимость.

При очень малых концентрациях озона, при -63 и -23° растворимость озона, рассчитанная по формуле S_B^T (100 %) = $S_B^T \frac{P_0 - P}{P(P_0 - 1)}$, и растворимость, рассчитанная непосредственно по закону пропорциональности S_B^T (100 %) = $S_P \frac{1}{P}$, близки, что видно из табл. 2.

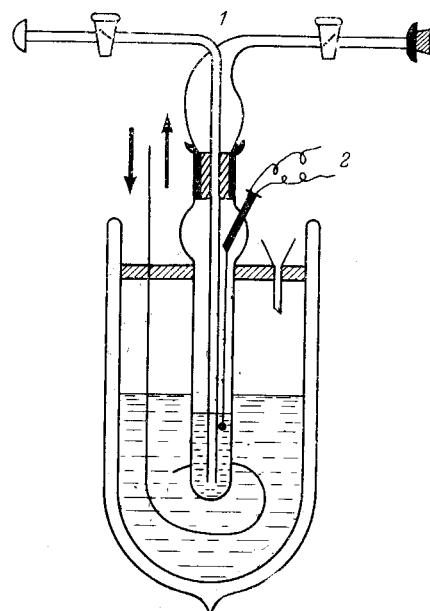


Рис. 6. Ячейка для растворения озона: 1 — трубка для подачи озона; 2 — термопара

ТАБЛИЦА 2

Расчетные значения растворимости озона

$T, {}^{\circ}\text{C}$	S_B^T (100%) = $S_B^T \frac{P_0 - P}{P(P_0 - 1)}$			S_B^T (100%) = $S_P \frac{1}{P}$		
	CF-11	CF-113	CF-114	CF-11	CF-113	CF-114
-63	25,8	—	35	23,6	—	32
-23	6,6	9,4	—	6,6	9	—

Это говорит о том, что разбавленные растворы озона во фреонах подчиняются закону Генри. Значения коэффициента растворимости озона $X^{100\%}$, выраженные в мольных долях, представлены в табл. 3. Отношение реальной растворимости к идеальной X_i представлено также в табл. 3. Как видно, это отношение приближается к единице. Это редкое явление для растворимости газов.

По данным табл. 3 Кретьен с сотрудниками⁹ рассчитали скрытую мольную теплоту растворения озона в CCl_3F и CCl_2F_2 . Она оказалась соответственно равной 3290 ± 50 и 3590 кал/моль . Скрытая теплота испарения озона равна $3410 \pm 100 \text{ кал/моль}$ при температуре кипения. Эти величины одного и того же порядка, что свидетельствует о том, что при растворении озона во фреонах не происходит химических взаимодействий и не образуются комплексы и сольваты.

ТАБЛИЦА 3

Коэффициент растворимости, выраженный в мольных долях

$T, ^\circ\text{C}$	$X^{100\%}$			
	CCl_3F	CCl_2F_2	CClF_3	CHClF_2
-110	0,850	0,867	0,862	0,895
-94	0,317	0,323		
-63	0,084			
-23	0,024			

$T, ^\circ\text{C}$	$\frac{X^{100\%}}{X_i}$			
	CCl_3F	CCl_2F_2	CClF_3	CHClF_2
-110	0,95	0,97	0,97	1,00
-94	0,93	0,95		
-63	1,01			
-23	1,00			

обычный змеевик, снабженный смесь, поступающая из озонатора, проходя через змеевик, охлаждается при температуре около -140° . При этом сжижается только озон и по каплям поступает в резервуар, где предварительно был сконденсирован определенный объем фреона. Другой сосуд (рис. 8) снабжен капилляром, через который озона-кислородная смесь поступает в сжиженный фреон, где озон конденсируется. Наиболее целесообразно для сжижения озона применять фреоны CF-12 и CF-22. Не рекомендуется применять фреоны с точкой кипения, более низкой, чем у озона, например, фреон-14. Фреон-13 при пониженном давлении испаряется очень быстро, увлекая с собой озон. Преимущество фреонов CF-12 и CF-22 заключается в том, что из-за их относительно высокой температуры кипения озон испаряется из смеси первый. Кроме того, низкая температура плавления этих фреонов (-158 и -181°) позволяет получать их в смеси с твердым озоном при температуре выше температуры затвердевания озона ($-192,7$).

При сжижении озона во фреоне образуется голубая жидкость, которая с понижением температуры до -192° затвердевает и приобретает черный прозрачный цвет в том случае, когда молярная концентрация озона $\sim 60\%$. При более низкой концентрации озона жидкий озон и жидкий фреон смешиваются во всех отношениях без расслаивания. Расслаивание для фреонов CF-13, CF-12 и CF-22 происходит в пределах от -230 до -270° . Но на практике температура лимитируется температурой жидкого азота (-196°), и поэтому расслаивания не наблюдается.

Гросс и Стрэнг¹⁸ указывали, что озон нестабилен вблизи точки затвердевания. Майе¹⁰ доказал, что растворы озона во фреонах термически устойчивы, и что при затвердевании озона во фреонах никакого разложения со взрывом не происходит.

Процесс сжижения озона более эффективен, чем процесс растворения, так как при сжижении удерживается от 70 до 90% проходящего

через фреон озона, а при растворении — от 10 до 15%. Концентрация озона в смесях с фреоном может достигать 50%.

Получение растворов озона во фреонах имеет практическое значение¹¹. Благодаря возможности растворения озона во фреонах можно отделить озон от кислорода, длительное время безопасно хранить концентрированный озон и иметь портативный источник озона, с которым можно манипулировать во всех случаях и перевозить его на любые расстояния.

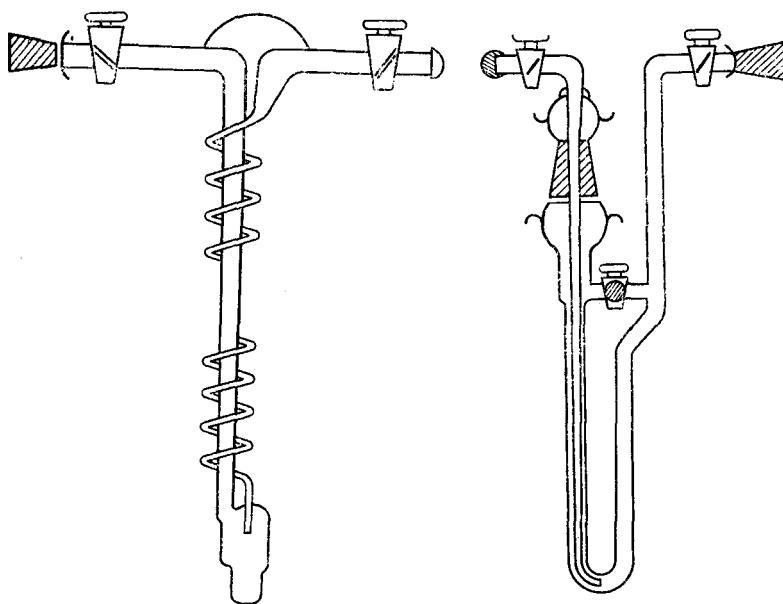


Рис. 7. Сосуд для сжижения озона со змеевиком

Рис. 8. Сосуд для сжижения озона с капилляром

Путем испарения озона из этих растворов можно получить как чистый озон, так и его смеси с кислородом и инертными газами заданной концентрации¹². Можно непосредственно подвергать взаимодействию озона различные вещества в среде инертного растворителя¹³.

Растворы озона могут храниться в бутылях из нержавеющей стали емкостью 5, 10 и 15 л озона в пересчете на 100%-ный¹¹. При -50° и ниже эти растворы можно хранить неограниченное время. При комнатной температуре период разложения озона (время разложения 50% хранящегося озона) достигает недели. Как правило, сосуды с растворами озона хранят при -30° , а перевозят при -15° . В последнем случае время хранения месяца. Скорость разложения озона зависит от типа фреона и формы сосуда. Растворы озона во фреоне-12 испытывались на чувствительность к механическим, электрическим, взрывным ударам и к воздействию температуры¹⁹. Испытана чувствительность газовой и жидкой фаз 10%-ного раствора озона во фреоне-12 к электрическому разряду высокого напряжения и детонации при высоких давлениях. При инициировании взрыва в газовой и жидкой фазах 12%-ного раствора озона во фреоне-12 при -78° и 105 атм (гелия) детонации не возникало. Испытание газовой и жидкой фаз на чувствительность к

удару при падении груза 5,6 кг с высоты 35 см показало, что растворы, содержащие 10 вес.% озона во фреоне-12 при -78° совершенно безопасны. При проведении испытания к воздействию температуры показано, что повышение температуры не приводит к взрыву или заметному разложению озона.

В работе²⁰ подтверждена возможность получения растворов 100%-ного озона во фреонах-12 и -113 и безопасность обращения с ними при проведении реакций со щелочами и перекисными соединениями в жидкой фазе.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. M. Platz, C. K. Hersh, Ind. Eng. Chem., **48**, 742 (1956).
2. И. А. Семиохин и другие, ЖФХ, **33**, 1933 (1959).
3. Welsbach C°, Ам. пат. 2809881 (1957); С. А., **52**, 8646a (1958).
4. C. Brown, J. Chem. Phys., **23**, 1342 (1955).
5. М. Г. Терехова, А. Н. Мальцев, Е. Н. Еремин, Н. И. Кобозев, I Всес. межвуз. конфер. по озону, Тезисы докладов, М., МГУ, 1960, стр. 28.
6. G. A. Cook, Ozone Chemistry and technology. Advances in Chemistry Ser. 21, Am. Chem. Soc., Washington, 1959, 44.
7. E. Binnig, E. Perrottet, Helv. Chim. Acta, **22**, 585 (1939).
8. T. S. Logan, Ам. пат. 3136607 (1964); С. А., **61**, 5229d (1964).
9. A. Chretien, M. Servigne, F. Mahieux, Bull. Soc. Chim. France, **1960**, 49.
10. F. Mahieux, Там же, **1960**, 745.
11. J. L'Air Liquide, **1962**, № 40, стр. 1—7.
12. F. Mahieux, Chim. et Ind., **87**, 756 (1962).
13. F. Mahieux, Bull. Soc. Chim. France, **1962**, 2.
14. M. Servigne, F. Mahieux, Там же, **1960**, 488.
15. F. Mahieux, Там же, **1961**, 2275.
16. F. Mahieux, Франц. пат. 1246273 (1960); С. А., **60**, 11648a (1964).
17. L. Streng, J. Chem. Phys., **38**, 1788 (1964).
18. A. G. Streng, J. Grosse, J. Am. Chem. Soc., **20**, 895 (1959).
19. C. S. Stones, W. J. Murphy, F. R. Flint, A. E. Potter, Ind. Eng. Chem., **4**, 176 (1965).
20. И. И. Вольнов, С. А. Токарева, В. И. Климанов, Г. П. Пилипенко, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1267.

Институт общей и неорганической

химии АН СССР

им. Н. С. Курнакова, Москва