

## ИЗМЕРЕНИЕ ВЫХОДА СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХЛОРА С ТВЕРДЫМИ ПЕРЕКИСЬСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

И.М. Бытиева, Ю.А. Кулагин, Е.А. Продан, В.А. Сотникова,  
В.С. Черников, Л.А. Шелепин, В.Н. Ярыгина

*С помощью комбинированного калориметрического и оптического метода регистрации возбужденных частиц проведены измерения выхода синглетного кислорода в модельном газогенераторе. При создании мощного химического газогенератора наиболее оптимальной является замена щелочного раствора перекиси водорода на порошкообразные реагенты (например, пероксигидрат ортофосфата натрия).*

В настоящее время мощность кислородно-йодного лазера (КИЛ) и его эффективность определяются главным образом техническими характеристиками газогенератора синглетного кислорода (ГСК) /1, 2/. Реализованные установки работают с барботажными, пленочными или распыливающими газогенераторами, в которых синглетный кислород нарабатывается при взаимодействии щелочного раствора перекиси водорода с газообразным хлором. Реакция в этом случае идет на поверхности соприкосновения газ — жидкость и выход синглетного кислорода  $O_2^*$  ( $O_2(a^1\Delta_g)$ ) зависит от площади соприкосновения реагентов. Поэтому в подобных ГСК сложно обеспечить высокое давление и большие расходы  $O_2^*$ . Кроме того, во время их работы в газовый поток попадает большое количество паров воды, которая отрицательно влияет на энергетические характеристики КИЛ /3/. Щелочной раствор перекиси водорода не может храниться в приготовленном виде, поэтому для обеспечения работы такого газогенератора требуются громоздкие и сложные системы хранения, подачи, смешения, охлаждения, утилизации рабочих компонент. Эти недостатки ГСК в настоящее время являются основным фактором, ограничивающим дальнейшее увеличение мощности КИЛ и его использование в технологических целях /4/. Значительного увеличения производительности ГСК можно добиться, заменив щелочной раствор перекиси водорода на синтезированные твердые перекисьсодержащие соединения, исследованиям которых посвящена данная работа.

Пероксигидраты неорганических солей, в отличие от щелочного раствора перекиси водорода, могут храниться в готовом виде. При взаимодействии пероксигидратов с водой кристаллизационная перекись переходит в раствор. Для проведения исследований выбирались пероксигидраты солей слабой кислоты и сильного основания, раствор которых дает щелочную реакцию. В результате гидролиза такой соли получается щелочной раствор перекиси водорода, который реагирует с хлором

с образованием  $O_2^*$ . В системе твердый пероксигидрат — газообразный хлор реакция начинается на поверхности твердых частиц за счет небольшого количества влаги, содержащейся в ГСК; в дальнейшем в гидролизе участвует вода, выделяющаяся при разложении  $H_2O_2$ .

Целью исследований было количественное измерение выхода синглетного кислорода при взаимодействии хлора с различными пероксигидратными соединениями и доказательство возможности наработки синглетного кислорода при взаимодействии хлора с твердыми пероксигидратными соединениями в количествах, достаточных для обеспечения работы КИЛ.

Для измерения концентрации синглетного кислорода использовался комбинированный калориметрический и люминесцентный способ регистрации  $O_2^*$ , подробное описание которого дано в работах /4, 5/.

Исследования проводились на вакуумном стенде, оборудованном модельным химическим ГСК, системой оптической регистрации излучения  $O_2^*$  и блоком изотермического калориметра. ГСК представляет собой стеклянный цилиндр диаметром 4 см и длиной 20 см, перегороденный стеклянной пластиной с отверстиями 100-150 мкм, через которые осуществляется подача газа. В качестве калориметра использовалась платиновая проволока длиной 224 мм и диаметром 0,5 мм, протянутая внутри стеклянной трубки и включенная в мостовую измерительную схему.

Измерения люминесценции синглетного кислорода проводились при помощи ФЭУ-83 с фотокатодом, охлаждаемым парами жидкого азота. Излучение  $O_2^*$  собиралось зеркальной сферой и выделялось интерференционным светофильтром с максимумом пропускания  $\lambda = 1,272$  мкм и полушириной 40 мкм.

Порошок исследуемого пероксигидрата насыпался в ГСК на пористое стекло, через которое после откачки вакуумной системы в ГСК подавался хлор. Взаимодействие хлора с рядом пероксигидратов сопровождалось интенсивным димольным свечением в видимой ( $\lambda = 634, 703$  нм) и ИК областях ( $\lambda = 1,27$  мкм). Зависимость интенсивности свечения  $O_2^*$  на длине волны  $\lambda = 1,27$  мкм от времени, измеренная при взаимодействии пероксигидрата ортофосфата натрия с хлором, представлена на рис. 1. Для сравнения дана характерная зависимость интенсивности свечения  $O_2^*$  от времени работы жидкостного ГСК, нормированная на общий выход кислорода. Наиболее интенсивное выделение  $O_2^*$  происходит, когда хлор взаимодействует со слоем мелкодисперсных частиц пероксигидрата, находящихся в псевдооживленном состоянии. Когда в процессе реакции в ГСК образуется значительное количество воды, твердые частицы намокают, слипаются и скорость наработки  $O_2^*$  резко падает.

Выделение синглетного кислорода при взаимодействии хлора с пероксигидратами происходит

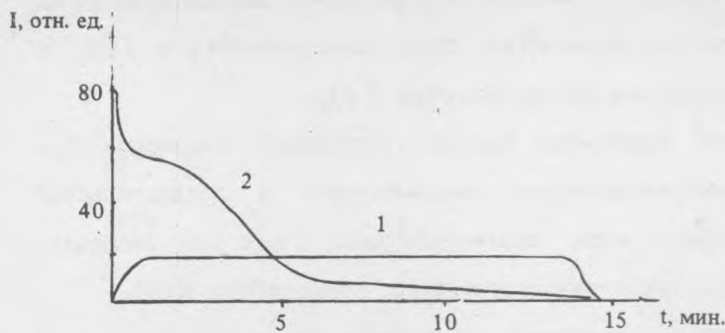


Рис. 1. Зависимость интенсивности свечения  $O_2^*$  ( $\lambda = 1,27$  мкм) от времени работы газогенератора при взаимодействии газообразного хлора с щелочным раствором перекиси водорода (1) и пероксигидратом ортофосфата натрия (2).

нестационарно поэтому определялась средняя величина содержания  $O_2^*$  в газовом потоке. Для этого регистрировалась интегральная интенсивность свечения  $S$  ( $\lambda = 1,27$  мкм) за время работы газогенератора  $\tau$ , а количество  $O_2^*$  в газовом потоке определялось по результатам калибровки оптической системы измерения калориметрическим методом, проведенной при работе со щелочным раствором перекиси водорода [4]. Общее количество кислорода, образующегося в ГСК, определялось по расходу соли пероксигидрата, что дает завышенную оценку количества  $O_2$  в газовом потоке, а, следовательно, заниженное значение величины  $Z = O_2^*/O_2$ , характеризующей

Т а б л и ц а 1

Результаты измерения выхода  $O_2(a^1\Delta_g)$  при взаимодействии газообразного хлора с твердыми пероксигидратами и щелочным раствором перекиси водорода

| Вещество  | Вес образца, г                    | $S$ , см <sup>2</sup> /г | $\tau$ , мин | $Z$  |
|---|-----------------------------------|--------------------------|--------------|------|
| Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O<br>ортофосфат натрия | 3                                 | 71                       | 20           | 0,55 |
|   | 2                                 | 93                       | 15           | 0,65 |
|   | 1                                 | 94                       | 10           | 0,63 |
|   | 0,5                               | 96                       | 8            | 0,60 |
| K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 4H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> · mH <sub>2</sub> O<br>ортофосфат калия   | 1                                 | 89                       | 11           | 0,53 |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> · 2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> · mH <sub>2</sub> O<br>карбонат калия     | 2                                 | 50                       | 18           | 0,50 |
| H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> +NaOH (6N)  | 9,8 H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 75                       | 14           | 0,67 |

эффективность ГСК. Подробно методика измерения выхода  $O_2^*$  в химических реакциях описана в работе /5/.

В табл. 1 представлены результаты количественного измерения выхода  $O_2^*$  в реакциях хлора с различными твердыми перекисьсодержащими соединениями. Для сравнения представлены аналогичные данные, полученные при взаимодействии хлора со щелочным раствором перекиси водорода. Сравнение результатов измерений и расчеты показывают, что в реакции взаимодействия хлора с пероксигидратами ортофосфата натрия и калия также как и при взаимодействии со щелочным раствором перекиси водорода практически 100% кислорода образуется в возбужденном состоянии. Экспериментальные исследования, проведенные со щелочным раствором перекиси водорода /4, 5/, и сравнение результатов исследований с аналогичными результатами других авторов показали работоспособность применяемой методики измерения и доказывают надежность полученных результатов.

Таким образом, доказана высокая эффективность использования твердых пероксигидратных соединений для получения  $O_2^*$ . Разработка ГСК с их использованием значительно упрощает конструкцию, улучшает весогабаритные и расходные характеристики газогенератора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Д и д ю к о в А.И. и др. Квантовая электроника, **16**, 892 (1989).
2. Д и д ю к о в А.И. и др. Квантовая электроника, **9**, 731 (1982).
3. Д и д ю к о в А.И. и др. Труды ФИАН, **144**, 67 (1984).
4. Б ы т и е в а И.Н., Ч е р н и к о в В.С. ЖФХ, **63**, 1208 (1989).
5. Б ы т и е в а И.Н. и др. Препринт ФИАН № 176, М., 1990.

Поступила в редакцию 15 января 1991 г.