

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРОКСИДА КАЛЬЦИЯ

Н.Ф. Гладышев¹, Т.В. Гладышева¹, Н.Ц. Гагапова², Е.В. Соломоненко^{1,2}

*ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов (1);
кафедра «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ» (2);
postmaster@gnzpri.tstu.ru*

Ключевые слова и фразы: гидроксид кальция; пероксид водорода; пероксид кальция.

Аннотация: Проведено исследование процесса получения пероксида кальция CaO_2 и разработаны рекомендации по совершенствованию промышленной технологии его производства. Исследовано влияние мольного соотношения исходных компонентов $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Ca}(\text{OH})_2$, времени выдержки суспензии CaO_2 на качество конечного продукта. Исследована стабильность пасты CaO_2 при хранении. Проведен расчет энергозатрат для двух способов промышленного получения пероксида кальция. Выданы рекомендации по внесению изменений в действующий технологический регламент.

Введение

Пероксид кальция широко применяется в различных областях в качестве источника кислорода, отбеливающего агента, дезодорирующего и дезинфицирующего средства, а также в фармацевтических препаратах и косметике, в сельском хозяйстве. Композиции с применением CaO_2 используются в качестве эффективных герметиков [1].

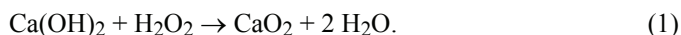
Для промышленного производства безводного пероксида кальция заводами-изготовителями используется способ, в основу которого положены реакции прямого взаимодействия сухого оксида или гидроксида кальция, либо известкового молока с раствором пероксида водорода. Этот способ, в зависимости от условий сушки, обеспечивает получение целевого продукта с массовой долей пероксида кальция до 85 % [2].

В ОАО «Корпорация «Росхимзащита» разработана промышленная технология безотходного получения CaO_2 , в которой использовалась сушильная установка с виброкипящим слоем инертного материала марки А1-ФМУПС (способ 1). Для увеличения выпуска продукции предложена новая энергосберегающая схема технологического процесса получения пероксида кальция с заменой аппарата для сушки с виброкипящим слоем инертного материала марки А1-ФМУПС на вакуумную микроволновую установку (ВМУ) «Муссон-2» (способ 2). [3]

Вследствие этого возникла необходимость исследования параметров нового технологического процесса получения пероксида кальция для разработки рекомендаций по совершенствованию промышленной технологии его производства.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Пероксид кальция получается по реакции



Продуктами реакции являются пероксид кальция и вода, следовательно, при определенных условиях пероксид кальция может взаимодействовать с водой, что приведет к снижению активного пероксидного кислорода в целевом продукте по реакции (1).

Для получения пероксида кальция высокой чистоты были проведены исследования по влиянию на качество конечного продукта следующих параметров: соотношения исходных компонентов H_2O_2 и Ca(OH)_2 , массовой доли пероксида водорода, времени выдержки суспензии, пасты CaO_2 [4].

В табл. 1 представлены результаты исследования влияния мольного соотношения исходных компонентов $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Ca(OH)}_2$ на качество конечного продукта.

Результаты исследования показали, что массовая доля пероксидного кислорода в пасте примерно одинакова, не зависимо от соотношения исходных веществ и массовой доли H_2O_2 . Во всех проведенных опытах пероксид водорода в фильтрате не обнаружен, то есть он весь прореагировал, что подтверждает анализ фильтрата на пероксидный кислород. С увеличением массовой доли H_2O_2 и уменьшением его избытка объем фильтрата снижается, следовательно, снижается и количество стоков.

В табл. 2 представлены результаты исследования влияния времени выдержки суспензии пероксида кальция на качество конечного продукта.

Из табл. 2 следует, что с увеличением времени выдержки суспензии CaO_2 свыше 3 ч массовая доля активного кислорода в пасте и конечном продукте снижается, и за 49 суток хранения суспензии потеря основного вещества в конечном продукте составила почти 43 %. Это происходит в результате разложения суспензии CaO_2 , то есть имеет место обратная реакция взаимодействия пероксида каль-

Таблица 1

Результаты анализов твердой и жидкой фаз

Массовая доля H_2O_2 , %	Соотношение $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Ca(OH)}_2$							
	1,20		1,35		1,50		1,67	
	Масса пасты, г	Объем фильтрата, мл	Масса пасты, г	Объем фильтрата, мл	Масса пасты, г	Объем фильтрата, мл	Масса пасты, г	Объем фильтрата, мл
30	32,50	30,2	37,36	37,0	35,19	41,2	34,85	45,0
35	32,85	29,3	33,57	32,5	34,34	35,5	34,31	38,3
50	34,21	21,1	34,74	23,6	34,67	25,5	34,59	27,0
Массовая доля пероксидного кислорода, %								
30	10,96	Не обнаружен	10,37	Не обнаружен	10,35	Не обнаружен	10,54	Не обнаружен
35	10,47		10,84		10,53		10,88	
50	10,23		11,02		10,34		10,49	

Массовая доля CaO_2 в конечном продукте

Время выдержки, сут.	Массовая доля пероксидного кислорода в пасте, %	Массовая доля CaO_2 , %
0 ч	10,19	82,21
0,33 ч	10,65	83,44
1,0 ч	10,96	83,28
1,75 ч	10,16	82,50
3,25 ч	9,94	81,75
1	9,45	79,14
7	9,43	73,50
27	6,28	47,09
49	5,11	41,05

ция с водой. Также видно, что качество конечного продукта снижается в случае, когда суспензия CaO_2 после синтеза не выдерживается, а сразу подвергается фильтрации и сушке. Здесь потеря основного вещества в конечном продукте составляет около 1 %.

Исследование стабильности пасты CaO_2 при хранении проводили при комнатной температуре. При исследовании образец I хранили в стеклянной емкости с плотно закручивающейся крышкой, образец II – в стеклянной емкости, закрытой полиэтиленовой пленкой. На рис. 1 показаны сравнительные кривые потери кислорода в образцах пасты при хранении в различных упаковках.

По рис. 1 видно, что в образце II паста CaO_2 за 36 дней хранения в результате разложения потеряла больше активного кислорода, чем в образце I. Однако за это время паста CaO_2 при хранении (образец II) высохла, поэтому потери активного кислорода снизились, по сравнению с пастой в образце I. Подтверждением служит полный химический анализ, представленный в табл. 3.

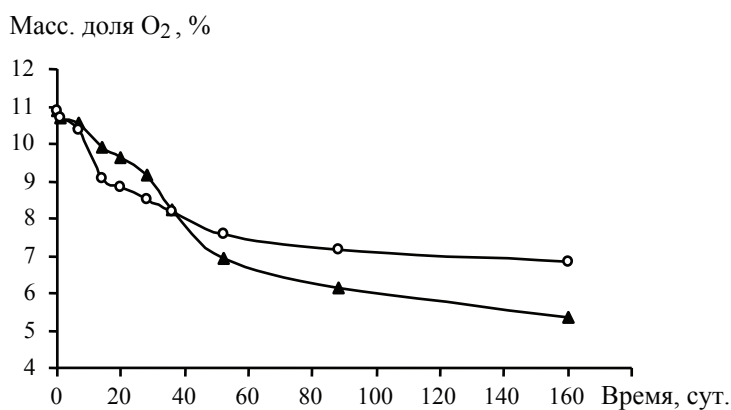


Рис. 1. Изменение содержания активного кислорода в пасте CaO_2 при хранении в различных упаковках:
 ▲ – образец I; ○ – образец II

Таблица 3

**Полный химический анализ пасты CaO₂ в начале и конце исследования
стабильности при хранении в различных упаковках**

Время, сут.	Состав пасты, %									
	O ₂ пероксидный		CaO ₂		Ca(OH) ₂		CaCO ₃		H ₂ O	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
14	9,9	9,06	44,6	40,81	16,69	12,19	1,8	2,3	36,89	35,83
160	5,37	6,86	24,19	30,91	44,14	52,61	3,0	5,09	30,94	12,43

Химический анализ показал, что влажность пасты CaO₂ в образце II меньше, почти в 2,5 раза, чем влажность пасты в образце I при хранении в течение 160 суток, содержание активного кислорода в образце II больше, чем в образце I.

В пересчете на сухое вещество массовая доля пероксида кальция в обоих случаях примерно одинакова и составила около 35 %, следовательно, независимо от способа упаковки при одних и тех же атмосферных условиях хранения скорость разложения пероксида кальция одинаковая.

Проведен расчет энергозатрат для двух технологий [5].

В табл. 4 приведены затраты времени на каждую стадию технологического процесса по двум способам получения пероксида кальция в условиях опытного производства. Максимальная масса получаемого продукта за один технологический цикл по способу 1 – около 15 кг, а по способу 2 – около 44 кг при полной загрузке сушильного оборудования.

Технологический процесс лимитируется на стадии сушки. Если считать, что стадии подготовки суспензии или пасты можно организовать непрерывно, то производительность сушильных установок для способа 1 составит 8,3 кг/ч, для способа 2 – 12,6 кг/ч, суммарное время одного технологического цикла по второму способу примерно в два раза выше.

Таблица 4

**Время, затраченное на каждую стадию
технологического процесса**

Наименование стадии технологического процесса	Время, ч	
	способ 1	способ 2
Синтез	1,8	1,8
Выдержка суспензии	2,0	2,0
Фильтрация	–	1,5
Сушка	1,8	3,5
Размол	–	2,1
Суммарное время технологического цикла, ч	3,6	7,9
Производительность, кг/ч	8,3	12,6

Был проведен расчет энергозатрат N , кВт·ч/кг, на производство 1 кг CaO_2 .

Способ 1. Установка содержит: реактор с мешалкой (0,75 кВт) – 3,8 ч работы; насос химический (0,75 кВт) – 0,1 ч работы; сушильная установка А1-ФМУПС (170 кВт) – 1,8 ч работы.

$$N = (3,8 \cdot 0,75 + 0,1 \cdot 0,75 + 1,8 \cdot 170) / 15 = 20,6 \text{ кВт} \cdot \text{ч} / \text{кг}.$$

Способ 2. Установка содержит: реактор с мешалкой (0,75 кВт) – 3,8 ч работы; насос химический (0,75 кВт) – 0,1 ч работы; насос подачи суспензии (2,2 кВт) – 1,5 ч работы; ВМУ «Муссон-2» (25 кВт) – 3,5 ч работы; установка измельчения (1,5 кВт) – 2,1 ч работы.

$$N = (3,8 \cdot 0,75 + 0,1 \cdot 0,75 + 1,5 \cdot 2,2 + 3,5 \cdot 25 + 2,1 \cdot 1,5) / 44 = 2,2 \text{ кВт} \cdot \text{ч} / \text{кг}.$$

Видно, что производительность на стадии сушки по способу 2 выше в 1,5 раза, а энергозатраты ниже в 9 раз. Массовая доля CaO_2 в обоих способах – более 70 %.

Выводы

1. Снижение соотношения исходных компонентов $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Ca}(\text{OH})_2$ до 1,2 и использование 50%-го раствора пероксида водорода позволит снизить:

- объем промышленных стоков примерно на 40 %;
- расход дорогостоящего продукта пероксида водорода примерно на 18 %.

2. Оптимальным временем выдержки суспензии, при котором массовая доля основного вещества в конечном продукте наибольшая, является промежуток времени 0,33...1 ч.

3. Пасту CaO_2 после фильтрования не следует хранить более 2 ч. Превышение этого времени ведет к потере активного пероксидного кислорода в результате разложения.

4. Использование технологии с применением СВЧ-поля для получения пероксида кальция целесообразно, так как это позволит увеличить производительность и уменьшить энергозатраты.

Полученные результаты были рекомендованы для внесения изменений в технологический регламент процесса получения пероксида кальция.

Список литературы

1. Ипполитов, Е.Г. Пероксид кальция. Новые подходы к синтезу и применению / Е.Г. Ипполитов, А.В. Артемов, Т.А. Трипольская // Экология и пром-сть России. – 2000. – № 12. – С. 21.

2. Вольнов, И.И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов / И.И. Вольнов. – М. : Наука, 1983. – 135 с.

3. Регенеративные продукты нового поколения: технология и аппаратное оформление : монография / Н.Ф. Гладышев [и др.]. – М. : Машиностроение-1, 2007. – 156 с.

4. Исследование процесса получения пероксида кальция в промышленных условиях / Н.Ф. Гладышев [и др.] // Стратегия развития научно-производственного комплекса Российской Федерации в области разработки и производства сис-

тем жизнеобеспечения и защиты человека в условиях химической и биологической опасности : материалы Рос. науч. конф., 14 окт. 2009 г. – Тамбов, 2009. – С. 130–132.

5. Разработка промышленной технологии получения пероксида кальция в поле СВЧ / Н.Ф. Гладышев [и др.] // Фундаментальная наука – ресурс сохранения здоровья здоровых людей : материалы Всерос. науч. конгресса, 4–5 дек. 2008 г. – Тамбов, 2008. – С. 35–37.

Intensification of Calcium Peroxide Production Process

N.F. Gladyshev¹, T.V. Gladysheva¹, N.Z. Gatapova², E.V. Solomonenko^{1,2}

*Corporation "Roskhimzashchita", Tambov (1); postmaster@gnznpri.tstu.ru;
Department "Chemical Engineering" (2), TSTU*

Key words and phrases: calcium hydroxide; energy expenses; hydrogen peroxide; paste; suspension.

Abstract: The paper studies the process of calcium peroxide CaO_2 production and gives recommendations on the improvement of industrial technology of its production. The effect of mole ratio of initial components of $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Ca}(\text{OH})_2$, holding time of the suspension CaO_2 on the quality of the finished product is studied. The energy expenses calculation is made for the two ways of industrial manufacturing of calcium peroxide. The carried out research has resulted into recommendations on the alterations into the existing process regulations.

Intensifizierung des Prozess der Erhaltung des Calciumperoxides

Zusammenfassung: Es wird die Untersuchung des Prozesses der Erhaltung des Calciumperoxides CaO_2 durchgeführt und es sind die Empfehlungen nach der Ferrollkommung seiner Erzeugung erarbeitet. Es wird die Einwirkung des Molverhältnisses der ausgehenden Komponente des Produktes $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Ca}(\text{OH})_2$, der Haltezeit der Suspension CaO_2 auf die Qualität des Endproduktes untersucht. Es ist die Stabilität der Paste CaO_2 bei der Lagerung untersucht. Es ist die Berechnung der Energieausgaben für zwei Verfahren der Betriebserhaltung des Calciumperoxides durchgeführt. Als Ergebnis der durchgeführten Untersuchungen sind die Empfehlungen nach den Veränderungen in die wirkende technologische Geschäftsordnung ausgegeben.

Intensification du processus de l'obtention du peroxyde du calcium

Résumé: Est réalisée l'étude du processus de l'obtention du peroxyde du calcium CaO_2 et sont élaborées les recommandations sur le perfectionnement de la technologie industrielle de sa fabrication. Est étudiée l'influence de la relation molaire des composants initiales de la formule $\text{H}_2\text{O}_2:\text{Ca}(\text{OH})_2$, du temps de l'extraction de la suspension CaO_2 sur la qualité du produit fini. Est étudiée la stabilité de la pâte CaO_2 lors de la conservation. Est effectué le calcul des dépenses énergétiques pour deux moyens de l'obtention du peroxyde du calcium. A l'issue des résultats des études réalisées sont données les recommandations sur les changements du règlement technologique existant.

Авторы: *Гладышев Николай Федорович* – кандидат химических наук, начальник отдела химии и новых химических технологий; *Гладышева Тамара Викторовна* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ОАО «Корпорация «Росхимзащита»; *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ»; *Соломоненко Екатерина Владимировна* – аспирант кафедры «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ», младший научный сотрудник, ОАО «Корпорация «Росхимзащита».

Рецензент: *Коновалов Виктор Иванович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».
