

УДК 546.32-39

**ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА И ОБЪЕМА РЕАКТОРА  
НА СТАБИЛЬНОСТЬ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА  
ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ПРОЦЕССЕ ХРАНЕНИЯ**

**Н.Ф. Гладышев<sup>1</sup>, Т.В. Гладышева<sup>1</sup>, Р.В. Дорохов<sup>1</sup>,  
В.П. Таров<sup>2</sup>, Ю.А. Бобылёва<sup>1,2</sup>**

*ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов (1); mail@roshimzaschita.ru;  
кафедра «Технологии продовольственных продуктов», ФГБОУ ВПО «ТГТУ» (2)*

**Ключевые слова и фразы:** надпероксид калия; реактор; регенеративный продукт; щелочной раствор пероксида водорода.

**Аннотация:** Изучена стабильность щелочного раствора пероксида водорода при увеличении объема реактора в 40 раз, рассмотрена возможность восстановления реакционной способности раствора при частичной потере активного кислорода. Показана возможность масштабирования процесса без потери качества регенеративного продукта на стекловолоконной матрице с целью создания промышленной технологии.

---

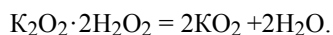
**Введение**

Регенеративные продукты на основе надпероксида калия  $\text{KO}_2$  предназначены для очистки воздуха в дыхательных аппаратах и системах регенерации и применяются в условиях чрезвычайной ситуации (при пожарах, на подлодках и т.д.). Существующая промышленная технология получения надпероксида калия  $\text{KO}_2$  заключается в сжигании металлического калия в среде увлажненного кислорода.

В России разработаны лабораторные способы получения  $\text{KO}_2$  в виде порошка и  $\text{KO}_2$ , полученного кристаллизацией на стекловолокнах [1–5]. Нами получен регенеративный продукт по второму способу в виде пластин на стекловолоконной матрице с нанесенными на ней кристаллами  $\text{KO}_2$ .

Процесс получения регенеративного продукта на стекловолоконной матрице включает следующие технологические операции:

- взаимодействие высококонцентрированного раствора пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$  и кристаллического гидроксида калия  $\text{KOH}$ ;
- нанесение полученного промежуточного продукта – дипероксосольвата пероксида калия  $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  на пористую стекловолоконную матрицу;
- диспропорционирование дипероксосольвата пероксида калия и дегидратация при нагревании в вакууме или атмосферном давлении, согласно реакции



Соблюдение всех технологических норм обеспечивает получение регенеративного продукта в виде пластин с содержанием активного кислорода более 20 % [3]. Каждая из трех стадий технологического процесса оказывает существенное влияние на качество регенеративного продукта.

Раствор пероксида водорода в присутствии сильной щелочи в системе  $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  легко разлагается, теряя активный кислород. Помимо этого, на устойчивость щелочного раствора пероксида водорода влияет ряд факторов – материал реактора, наличие, количество и химический состав стабилизатора, температура синтеза и хранения и т.д.

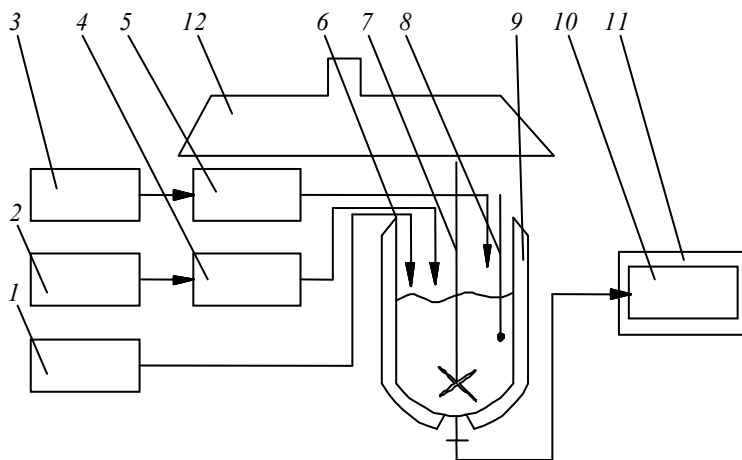
В монографии [1] изложены результаты исследований свойств щелочного раствора пероксида водорода, полученного в реакторе лабораторного типа объемом 1 дм<sup>3</sup>, изучено влияние температуры синтеза, материала реактора, мольного соотношения компонентов (пероксида водорода и калиевой щелочи) и других параметров на стабильность щелочного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

При переходе на реактор объемом 40 дм<sup>3</sup> учитывались результаты проведенных ранее исследований [1, 2] по приготовлению и хранению раствора, однако, известно, что при масштабировании какого-либо процесса от лабораторного до опытного и промышленного требуется корректировка и уточнение тех или иных технологических параметров.

Цель настоящей работы – исследование стабильности щелочного раствора при увеличении объема реактора в 40 раз (40 дм<sup>3</sup> против 1 дм<sup>3</sup> на лабораторной установке). Рассмотрена возможность восстановления реакционной способности раствора при частичной потере активного кислорода и экономическая целесообразность этой операции.

### Экспериментальная часть

Щелочной раствор пероксида водорода готовят по схеме, представленной на рис. 1. В реактор 6 (объем 40 дм<sup>3</sup>), изготовленный из нержавеющей стали марки X18H10T, заливают 50%-й раствор пероксида водорода  $\text{H}_2\text{O}_2$ , включают



**Рис. 1. Схема установки приготовления щелочного раствора пероксида водорода:**

- 1 – упаковка с кристаллическим порошком  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; 2 – емкость с 50%-м раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 3 – упаковка с кристаллическим  $\text{KOH}$ ; 4 – емкость-дозатор раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  
5 – питатель-дозатор кристаллического  $\text{KOH}$ ; 6 – реактор; 7 – мешалка;  
8 – датчик температуры; 9 – охлаждающая рубашка;  
10 – емкость для хранения щелочного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  
11 – холодильник; 12 – вытяжка

мешалку 7 и подают воду для охлаждения в рубашку 9, затем поочередно добавляют регламентированное количество кристаллического порошка  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . После полного его растворения порциями постепенно в реактор 6 засыпают с помощью дозатора 5 при постоянном перемешивании и охлаждении кристаллический гидроксид калия КОН, контролируя при этом температуру в зоне реакции, которая не должна превышать  $20^\circ\text{C}$ .

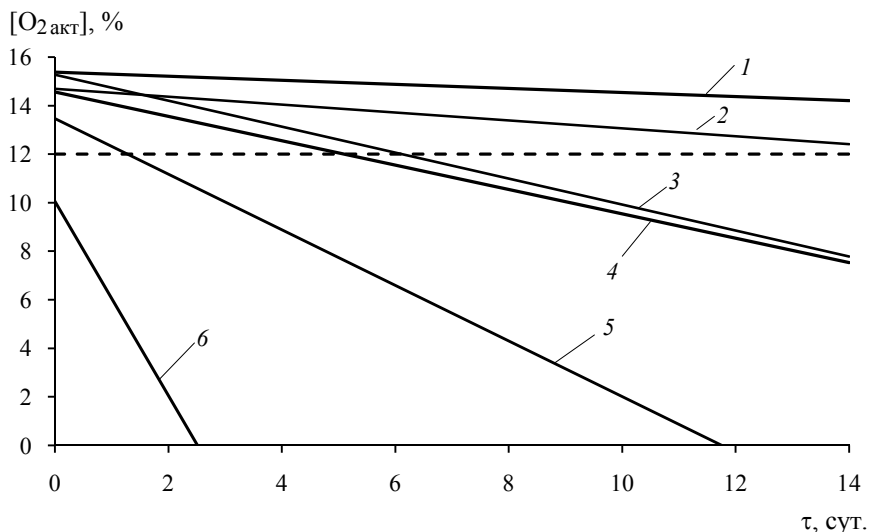
Приготовленный раствор переливают в емкость 10 и хранят в холодильнике 11 или направляют непосредственно на технологический процесс получения регенеративного продукта на матрице.

Для оценки стабильности растворов, приготовленных двумя способами (в лабораторном реакторе  $\text{P}_1$  из стекла объемом  $1 \text{ дм}^3$  и на пилотной установке с реактором  $\text{P}_2$  из нержавеющей стали объемом  $40 \text{ дм}^3$ ), отбирали пробы по  $500 \text{ см}^3$ , хранили при комнатной температуре и в холодильнике при  $10^\circ\text{C}$ , периодически проводили анализ на содержание активного кислорода методом перманганатометрического титрования. Для сравнения получены растворы без стабилизатора, которые хранились при этих же условиях. Содержание активного кислорода в растворах составляло 14–15 %.

### Результаты и их обсуждения

Согласно полученным ранее экспериментальным данным [1], щелочной раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  должен содержать не менее 12 % активного кислорода, чтобы обеспечить массовую долю надпероксида калия  $\text{KO}_2$  в регенеративном продукте на стекловолоконистой матрице более 60 % (или активного кислорода более 18 %), что отвечает требованиям его эксплуатации в средствах и системах регенерации воздуха.

На рисунке 2 представлены результаты исследований стабильности щелочных растворов, полученных в реакторах  $\text{P}_1$  и  $\text{P}_2$ . Пунктиром обозначена линия предельно допустимой массовой доли активного кислорода в щелочном растворе пероксида водорода, которая составляет 12 %.



**Рис. 2.** Изменение во времени  $\tau$  массовой доли активного кислорода  $[\text{O}_{2\text{акт}}]$  в щелочном растворе пероксида водорода при температурах хранения 10 и  $20^\circ\text{C}$ :

1 –  $\text{P}_1$ ,  $10^\circ\text{C}$ ; 2 –  $\text{P}_2$ ,  $10^\circ\text{C}$ ; 3 –  $\text{P}_2$ ,  $20^\circ\text{C}$ ; 4 –  $\text{P}_1$ ,  $20^\circ\text{C}$ ;  
5 –  $\text{P}_1$ , без стабилизатора,  $10^\circ\text{C}$ ; 6 –  $\text{P}_1$ , без стабилизатора,  $20^\circ\text{C}$

Из рисунка 2 видно, что щелочной раствор пероксида водорода со стабилизатором, полученный в реакторах P<sub>1</sub> и P<sub>2</sub> может храниться более 14 суток при температуре 10 °С до достижения массовой доли активного кислорода в растворе 12 %. При повышении температуры хранения до 20 °С массовая доля активного кислорода в растворе 12 % достигается за 6–7 суток независимо от материала реактора, в котором готовился раствор. Раствор без стабилизатора значительно быстрее теряет активный кислород, так при 10 °С массовая доля активного кислорода в растворе снижается с 15 до 12 % за 2 суток, а при 20 °С пероксид водорода разлагается уже в процессе приготовления при добавлении калиевой щелочи КОН.

В таблице 1 представлены значения потери активного кислорода при различной продолжительности хранения при 10 и 20 °С для растворов, приготовленных в реакторах P<sub>1</sub> и P<sub>2</sub>. Следует отметить, что растворы, приготовленные без стабилизатора, заметно теряют пероксидный кислород в течение первых суток хранения, особенно активно этот процесс проходит для раствора при комнатной температуре.

Из анализа данных табл. 1 можно заключить, что устойчивость щелочного раствора пероксида водорода определяется наличием стабилизатора и температурой хранения раствора, то есть при снижении температуры хранения с 20 до 10 °С потеря активного кислорода снижается в 2–3 раза.

Таким образом, в случае остановки процесса получения регенеративного продукта щелочной раствор пероксида водорода может храниться в течение примерно 6–8 суток при 10 °С, если он приготовлен в реакторе из нержавеющей стали с добавлением стабилизатора. В случае необходимости более длительного хранения раствора возникает вопрос утилизации или регенерации раствора.

В таблице 2 представлены результаты исследований по восстановлению щелочного раствора пероксида водорода до содержания в нем активного кислорода 14 % путем добавления пероксида водорода концентрацией 48 %. Использовали растворы с остаточным содержанием активного кислорода 4 % (раствор № 1) и 10,4 % (раствор № 2).

Таблица 1

**Потеря активного кислорода в щелочном растворе пероксида водорода, %**

Время хранения, сутки	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>1</sub> , без стабилизатора	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>1</sub> , без стабилизатора
	10 °С			20 °С		
1	0	1,37	2,2	1,3	1,25	10
2	0,2	1,42	3,7	2,1	2,25	11,9
4	0,4	1,68	6,8	3,8	3,51	Разложился

Таблица 2

**Результаты опытов по регенерации раствора пероксида водорода**

Объем добавленного раствора, см <sup>3</sup>	Содержание активного кислорода в растворе, %	Объем добавленного раствора, см <sup>3</sup>	Содержание активного кислорода в растворе, %
Раствор № 1		Раствор № 2	
0	4,0	0	10,4
31,6	8,7	16	11,5
68,6	10,84	30	12,1
83,6	11,76	47	13,5
133,6	14	66	14,67

**Содержание активного кислорода в повторно восстановленных растворах при хранении, %**

Время, сутки	Раствор № 1	Раствор № 2
1	14	14,67
8	12,79	14,07
16	12,11	13,65
27	10,5	12,27
35	8,53	10,12

После достижения массовой доли активного кислорода в растворах № 1 и № 2 примерно 14 %, из них изготавливался регенеративный продукт на стекловолокнистой матрице по способу [2, 3]. Среднее содержание активного кислорода в нем составило около 21 %, что соответствовало качеству продукта, получаемого из концентрированного раствора пероксида водорода.

Оценка экономической эффективности регенерации растворов проводилась путем вычисления стоимости сырья, необходимого для приготовления 1 кг нового раствора и для восстановления такого же количества вторичного раствора с содержанием остаточной после разложения массовой доли активного кислорода 4 и 10,4 %.

Стоимость сырья для приготовления 1 кг щелочного раствора пероксида водорода составила 70,81 р. Для регенерации 1 кг раствора № 1 потребовалось 3,43 кг пероксида водорода, что составляет 209 р. Таким образом, регенерация раствора № 1 обойдется предприятию в 1,9 раза дороже, чем приготовление нового раствора. Для регенерации 1 кг раствора № 2 потребовалось 0,89 кг пероксида водорода, что составляет 54 р. Таким образом, регенерация раствора № 2 обойдется предприятию в 1,3 раза дешевле, чем приготовление нового раствора. Согласно расчетам, регенерация экономически выгодна только для растворов с начальным содержанием активного кислорода в них не ниже 10 %.

В случае длительной остановки технологического процесса следует предусмотреть поддержание концентрации щелочного раствора пероксида водорода не ниже 12 %, повторно восстанавливая его, но при этом целесообразнее раствор не накапливать, а полностью разлагать и утилизировать.

Для оценки устойчивости восстановленных растворов № 1 и № 2 их хранили в холодильнике при температуре 10 °С. Результаты испытаний представлены в табл. 3, из которой следует, что восстановленные растворы могут храниться при 10 °С в течение 16 суток до достижения массовой доли активного кислорода 12 %, причем раствор № 1 (исходная концентрация 4 % против 10,4 % в растворе № 2) теряет быстрее активный кислород, чем раствор № 2.

### Заключение

Исследовано влияние условий получения и хранения на стабильность щелочного раствора пероксида водорода в зависимости от материала и объема реактора при синтезе, температуры хранения и наличия стабилизатора.

Установлено, что при снижении температуры хранения с 20 до 10 °С потеря активного кислорода снижается в 2–3 раза.

Показано, что в случае остановки процесса получения регенеративного продукта щелочной раствор пероксида водорода может храниться в течение примерно 6–8 суток при 10 °С, если он приготовлен в реакторе из нержавеющей стали с добавлением стабилизатора.

Дана оценка экономической эффективности регенерации растворов, находящихся на хранении длительное время в случае остановки технологического процесса. Показано, что регенерация экономически выгодна только для растворов с начальным содержанием активного кислорода в них не ниже 10 %, при более низких концентрациях целесообразнее раствор не накапливать, а полностью разлагать и утилизировать.

#### *Список литературы*

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

2. К вопросу о выборе стабилизатора щелочного раствора пероксида водорода / Н.Ф. Гладышев [и др.] // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2003. – Т. 9, № 2. – С. 261–266.

3. Пат. 2225241 Российская Федерация, МПК А 62 D 9/00. Регенеративный продукт и способ его получения / Т.В. Гладышева, Н.Ф. Гладышев, Б.В. Путин, В.П. Андреев ; заявитель и патентообладатель ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – № 2002132800/15 ; заявл. 05.12.2002 ; опубл. 10.03.2004, Бюл. № 7. – 8 с.

4. Пат. 2472556 Российская Федерация, МПК А 62 D 9/00. Способ получения регенеративного продукта / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Б.В. Путин, Ю.А. Феррапонтов и [др.]; заявитель и патентообладатель ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – № 2011136590/05 ; заявл. 02.09.2011 ; опубл. 20.01.2013, Бюл. № 2. – 6 с.

5. Пат. 2456046 Российская Федерация, МПК А 62 D 9/00. Способ получения продукта для регенерации воздуха / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, С.Б. Путин, Ю.А. Феррапонтов, С.И. Симаненков и [др.] ; заявитель и патентообладатель ОАО «Корпорация «Росхимзащита». – № 2010154774/05 ; заявл. 30.12.2010 ; опубл. 20.07.2012, Бюл. № 20. – 7 с.

---

## **Effect of Material and Volume of the Reactor on the Stability of Alkaline Hydrogen Peroxide Solution in Storage**

**N.F. Gladyshev<sup>1</sup>, T.V. Gladysheva<sup>1</sup>, R.V. Dorokhov<sup>1</sup>,  
V.P. Tarov<sup>2</sup>, Yu.A. Boblyova<sup>1,2</sup>**

*Corporation “Roskhimzashchita”, Tambov (1); mail@roshimzaschita.ru;  
department “Food Technologies”, TSTU (2)*

**Key words and phrases:** alkaline hydrogen peroxide solution; reactor; regenerative product; superoxides potassium.

**Abstract:** The paper examines the stability of alkaline hydrogen peroxide solution under the reactor volume increasing by 40 times; the possibility of restoring the solution reactivity under partial loss of active oxygen has been considered. The possibility of scaling the process without the loss of quality of regenerative product on the glass fiber matrix to develop an industrial technology has been examined.

## **Einfluss des Materials und des Umfanges des Reaktors auf die Stabilität der alkalischen Peroxidlösung des Wasserstoffes im Laufe der Aufbewahrung**

**Zusammenfassung:** Es ist die Stabilität der alkalischen Peroxidlösung des Wasserstoffes bei der Vergrößerung des Umfanges des Reaktors in 40 Male erlernt, es ist die Möglichkeit der Wiederherstellung der reaktionären Fähigkeit der Lösung beim Teilverlust des aktiven Sauerstoffs betrachtet. Es ist die Möglichkeit der Untersetzung des Prozesses ohne Verlust der Qualität des regenerativen Produktes auf der Glasfasermatrix zwecks der Bildung der industriellen Technologie gezeigt.

---

## **Influence du matériel et du volume du réacteur sur la stabilité de la solution alcaline du peroxyde de l'hydrogène dans le processus de la garde**

**Résumé:** Est étudiée la stabilité de la solution alcaline du peroxyde de l'hydrogène lors de l'augmentation du volume de 40 fois, est examinée la possibilité de la régénération de la capacité de réaction de la solution pendant une perte partielle de l'oxygène actif. Est montrée la possibilité de l'échelle du processus sans perte de la qualité du produit régénéré sur une matrice en fibre de verre dans le but de la création de la technologie industrielle.

---

**Авторы:** *Гладышев Николай Федорович* – кандидат химических наук, начальник отдела химии и новых химических технологий; *Гладышева Тамара Викторовна* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник; *Дорохов Роман Викторович* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов; *Таров Владимир Петрович* – кандидат технических наук, доцент кафедры «Техника и технологии производства нанопродуктов», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; *Бобылёва Юлия Алексеевна* – инженер отдела химии и новых химических технологий, ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов, студентка, ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

**Рецензент:** *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

---