

## ВЫБОР ИНГИБИТОРОВ ГОМОГЕННОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРЕКИСНЫХ ПРОДУКТОВ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ MeOH – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O

Р. А. Нефедов<sup>1</sup>, Ю. А. Ферапонтов<sup>1</sup>, Р. В. Дорохов<sup>2</sup>

*Научно-исследовательская лаборатория «Проектирование и моделирование  
сложных технических систем», ФГБОУ ВПО «ТГТУ» (1);  
ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов (2);  
ipu@mail.ahp.tstu.ru*

**Ключевые слова:** гидроксид калия; ингибитор; надпероксид калия; перекисные продукты; пероксид водорода; стабильность раствора; тройная система MeOH – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O.

**Аннотация:** Рассмотрен выбор ингибитора процесса гомогенного разложения перекисных продуктов жидкой фазы тройной системы MeOH – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O, не влияющего на последующее диспропорционирование промежуточного продукта K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и основные потребительские характеристики получаемого из него KO<sub>2</sub>. Приведена оценка влияния ионов на кинетику гомогенного разложения перекисных продуктов жидкой фазы систем MeOH – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O.

---

### Введение

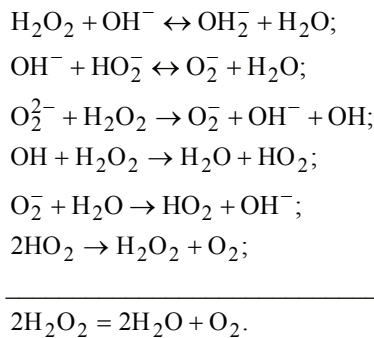
В настоящее время в связи с интенсивным индустриальным развитием возрастает риск возникновения аварийных ситуаций на предприятиях химической, атомной, нефтеперерабатывающей промышленности и других объектах, связанный с деятельностью человека. За последние годы произошел ряд крупных катастроф, сопровождавшихся взрывами, пожарами и выбросами токсичных веществ. В связи с этим возникла необходимость разработки систем жизнеобеспечения (СЖО), в которых человек вынужден работать изолированно от окружающей среды (убежища, изолирующие дыхательные аппараты и др.).

Из всех химических соединений, которые могут быть использованы для регенерации воздуха (регенеративные продукты) как в индивидуальных, так и в коллективных средствах защиты органов дыхания человека, наиболее широко применяются перекисные соединения щелочных и щелочноземельных металлов (например, натрий, калий, кальций, литий) – веществ, которые при взаимодействии с увлажненным диоксидом углерода выделяют чистый кислород, необходимый для дыхания. В качестве примера рассмотрим надпероксид калия KO<sub>2</sub>, являющийся самым распространенным продуктом, используемым в СЖО. Действующее в России производство получения KO<sub>2</sub> не отвечает современным требованиям, предъявляемым к промышленным технологиям получения химических веществ (высокая энергоемкость производства, наличие экологически опасных отходов, взрыво- и пожароопасность и др.). В связи с этим разработка новой технологии получения надпероксида калия является актуальной задачей как в научном, так и в практическом смысле.

## Эксперименты, результаты, обсуждения

Согласно предлагаемой технологии [1 – 4], надпероксид калия получают из гидроксида калия и пероксида водорода путем их смешения в мольном соотношении  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH} = 1,75$  с последующим диспропорционированием дипероксогидрата пероксида калия  $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  до надпероксида калия в аппарате распылительного типа.

Взаимодействие пероксида водорода и гидроксида калия при нормальных условиях – ярко выраженный экзотермический процесс, сопровождающийся разложением перекисных продуктов жидкой фазы тройной системы  $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  и выделением атомарного кислорода. Поэтому для проведения данного процесса необходимо или охлаждать зону реакции, что связано с дополнительными энергозатратами, или вводить ингибитор. Самопроизвольный распад пероксида водорода в водных растворах протекает по следующей схеме [5]:



Представленный механизм распада пероксида водорода по суммарной реакции объясняет каталитическое действие щелочей, которое сводится к электролитической диссоциации пероксида водорода, что способствует образованию свободного гидроксила и дальнейшему распаду  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Стабильность растворов пероксида водорода, содержащих активный кислород, может быть повышена добавкой некоторых определенных веществ-ингибиторов [6 – 8]. Под стабильностью различных растворов перекисных соединений понимается их способность сохранять свой активный кислород (уменьшение абсолютного содержания активного  $\text{O}_2 < 0,5$  % масс.) в течение длительного времени.

От хорошего ингибитора требуется, чтобы он был активным даже в малых концентрациях и при повышенных температурах. Кроме того, он не должен влиять на основные потребительские свойства конечного продукта. Лучшими ингибиторами концентрированных щелочных растворов пероксида водорода являются пирофосфат натрия  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , соли магния и минеральных кислот, некоторые органические соединения [9 – 12].

До настоящего времени не существует строго научных основ для выбора ингибиторов растворов пероксида водорода, препятствующих их разложению [7]. Поэтому их выбор проводят преимущественно эмпирическим путем, в зависимости от состава конкретного раствора, содержащего пероксид водорода или другие перекисные продукты. Так как тройная система  $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  (щелочной раствор пероксида водорода) в дальнейшем используется для получения надпероксида калия и затем регенеративного продукта на его основе, то на используемые ингибиторы накладывается целый ряд ограничений: по токсичности, терми-

ческой стабильности, химической устойчивости к воздействию атомарного кислорода и др. По этой причине невозможно применение органических соединений как ингибиторов щелочного раствора пероксида водорода из-за возможности их последующего окисления  $\text{KO}_2$ , сопровождаемого горением и взрывом. Поэтому из минеральных солей в качестве ингибитора щелочного раствора пероксида водорода и последующего использования данного раствора для получения надпероксида калия и далее регенеративного продукта на его основе лучше всего подходит сульфат магния и пиррофосфат натрия, которые и были использованы в данной работе.

В 50%-м растворе пероксида водорода растворили определенное количество ингибитора. Полученный раствор поместили в реактор, охлаждаемый проточной водой и при перемешивании медленно добавили 50%-й раствор КОН. Таким образом установили, что при данных условиях гидроксид калия взаимодействует с пероксидом водорода без разложения перекисных продуктов (простое кислотно-щелочное взаимодействие), если мольное соотношение  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{MgSO}_4 \geq 700 : 1$  и  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \geq 590 : 1$ . В данном случае содержание активного кислорода в полученном растворе, определенное химическими методами анализа, близко к теоретически возможному.

Из полученных данных следует, что для стабилизации реакции взаимодействия пероксида водорода и гидроксида калия и последующего хранения полученного раствора сульфата магния требуется меньше, чем пиррофосфата натрия на единицу объема исходного пероксида водорода при прочих равных условиях. Поэтому использование  $\text{MgSO}_4$  как ингибитора данного процесса более предпочтительно. Кроме того, сульфат магния является более распространенным и дешевым реагентом, чем пиррофосфат натрия.

Проведенные эксперименты показывают, что сульфат магния не влияет на диспропорционирование  $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , то есть качественный состав конечного продукта, полученного по описанной ранее методике, идентичен при использовании пероксида водорода, стабилизированного  $\text{MgSO}_4$ , и пероксида водорода, не стабилизированного сульфатом магния (при прочих равных условиях диспропорционирования), что подтверждается результатами химического анализа.

В процессе работы установлено, что при использовании в качестве ингибитора процесса взаимодействия пероксида водорода и гидроксида калия сульфата магния вместо 50%-го раствора КОН можно использовать гранулированный гидроксид калия и при этом не происходит разложения перекисных продуктов.

Для каждого ингибитора имеется своя критическая концентрация, до которой он действует эффективно. Бóльшее количество ингибитора может даже способствовать разложению перекисных растворов [10]. Поэтому для выбора оптимальной концентрации конкретного ингибитора исследуемого щелочного раствора пероксида водорода и влияния температуры на его устойчивость проведены следующие эксперименты.

Готовили ряд растворов перексосольвата пероксида калия растворением чешуированного гидроксида калия концентрацией 85 % в 50%-м водном растворе пероксида водорода при температуре  $0^\circ\text{C}$  в мольном соотношении  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{KOH} = 1,75$ . При этом раствор пероксида водорода предварительно стабилизировали семиводным сульфатом магния в мольном соотношении  $\text{MgSO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1/250; 1 : 500; 1 : 750; 1 : 1000; 0$ . Далее все образцы раствора перексосольвата пероксида калия термостатировали при  $20^\circ\text{C}$ . Результаты анализа на содержание активного кислорода представлены на рис. 1. Из представленных зависимостей видно, что наибольшей стабильностью обладает раствор, для которого мольное соотношение  $\text{MgSO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 750$ .

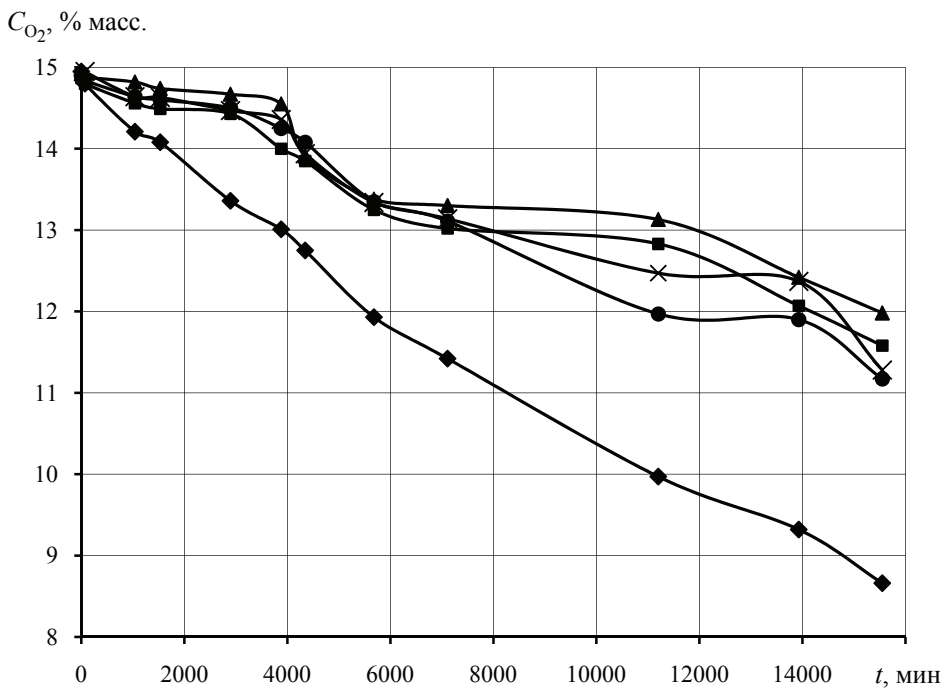


Рис. 1. Зависимость содержания активного кислорода  $C_{O_2}$  от времени  $t$  для растворов перексольвата пероксида калия с различным молярным соотношением  $MgSO_4 : H_2O_2$ :  
 ◆ — 0; ■ — 1/1000; ▲ — 1/750; × — 1/500; ● — 1/250

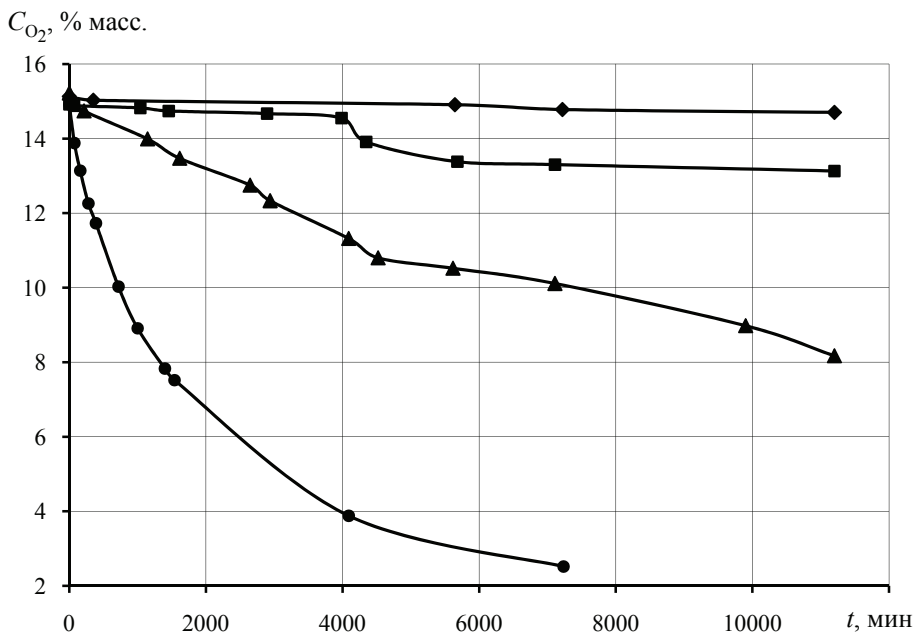


Рис. 2. Кинетика термического разложения раствора перексольвата пероксида калия:  
 ◆ — 0 °C; ■ — 20 °C; ▲ — 30 °C; ● — 50 °C

Наиболее существенное влияние на кинетику разложения щелочного раствора пероксида водорода, в том числе стабилизированного, оказывает температура. Влияние температуры на раствор пероксосолявата пероксида калия, приготовленного ранее описанным способом, при температурах 0, 20, 30 и 50 °С (данный температурный ряд выбран исходя из реальных условий синтеза  $\text{KO}_2$  из  $\text{KOH}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$  в аппарате распылительного типа), приведено на рис. 2. Для стабилизации пероксида водорода брали сульфат магния в количестве  $\text{MgSO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 750$ .

Очевидно, что стабильность раствора возрастает при снижении температуры, и может составлять несколько месяцев при 0 °С практически без потери активного кислорода. В реальных же производственных условиях время хранения раствора пероксосолявата пероксида калия не превышает 1 сутки, следовательно, раствор можно хранить и при более высокой температуре. Так, если оценивать время стабильности в одни сутки, в течение которых убыль содержания активного кислорода не более 0,5 %, то температура раствора не должна превышать 25 °С.

Таким образом, при использовании ингибитора допускается хранение тройной системы  $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при комнатной температуре без дополнительных затрат энергии на ее охлаждение, что чрезвычайно важно при разработке технологии промышленного производства надпероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия.

### Выводы

В ходе исследований из целого ряда возможных веществ в качестве ингибитора тройной системы  $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  для дальнейшего получения из нее  $\text{KO}_2$  выбран сульфат магния.

Методами химического анализа исследована кинетика гомогенного разложения перекисных продуктов жидкой фазы тройной системы  $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ . Установлено, что при использовании в качестве ингибитора сульфата магния имеется максимум стабильности жидкой фазы вблизи мольного соотношения  $\text{MgSO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 750$ .

Изучение кинетики гомогенного разложения перекисных продуктов жидкой фазы тройной системы  $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  показало, что ингибитор активен при температуре до 25 °С в течение суток. Экспериментально определена оптимальная концентрация сульфата магния в растворе.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда – соглашение № 15-19-10028.*

### Список литературы

1. Ферапонтов, Ю. А. Исследование кинетики процесса получения супероксида калия из щелочного раствора пероксида водорода / Ю. А. Ферапонтов, Д. В. Жданов, М. А. Ульянова // Журн. прикладной химии. – 2005. – Т. 78, № 2. – С. 191 – 194.
2. Ферапонтов, Ю. А. Выбор оптимальных условий получения надпероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия в реакторе распылительного типа / Ю. А. Ферапонтов, М. А. Ульянова, С. Б. Путин // Хим. технология. – 2008. – Т. 9, № 8. – С. 357 – 364.
3. Ферапонтов, Ю. А. Математическое моделирование процесса получения надпероксида калия в реакторе распылительного типа / Ю. А. Ферапонтов, С. Б. Путин, Д. В. Жданов // Хим. технология. – 2009. – Т. 10, № 10. – С. 613 – 623.

4. Ферапонтов, Ю. А. Разработка непрерывного ресурсосберегающего процесса синтеза супероксида калия / Ю. А. Ферапонтов, Д. В. Жданов, М. А. Ульянова // Вест. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2005. – Т. 11, № 3. – С. 658 – 672.
5. Казарновский, И. А. О механизме самопроизвольного распада перекиси водорода в водных растворах / И. А. Казарновский // Докл. акад. наук. – 1975. – Т. 221, № 2. – С. 353 – 356.
6. Шамб, У. Перекись водорода / У. Шамб, Ч. Сеттерфилд, Р. Вентворс; пер. с англ. – М. : Изд-во иностр. лит., 1958. – 578 с.
7. Химия и технология перекиси водорода / под ред. Г. А. Серышева. – Л. : Химия, 1984. – 200 с.
8. Позин, М. Е. Перекись водорода и перекисные соединения / М. Е. Позин. – М. ; Л. : Госхимиздат, 1951. – 270 с.
9. Пат. 594806 ФРГ, НКИ 12i 15/16. Verfahren zur Herstellung von stabilen / Rot V.
10. Пат. 433470 Великобритания. Stabilizer for alkali solution hydrogen peroxide / Smiht W. – Оpubл. 1964.
11. Пат. 405532 США, НКИ 252-184. Process for producing alkali metal peroxides / Wood P. C., Wydevon T. – Оpubл. 1957.
12. Seyb, E. Determination of superoxid oxygen / E. Seyb, J. Kleinberg // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73. – P. 2308 – 2311.

---

## Selecting Inhibitors of Homogeneous Decomposition of Peroxide Products of Liquid Phase of the Triple System MeOH – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O

R. A. Nefedov<sup>1</sup>, Yu. A. Ferapontov<sup>1</sup>, R. V. Dorokhov<sup>2</sup>

*Research Laboratory Design and Simulation of Complex Technical Systems, TSTU (1);  
Corporation Roskhimzashchita (2); ipu@mail.ahp.tstu.ru*

**Keywords:** hydrogen peroxide; inhibitor; peroxide products; potassium hydroxide; potassium superoxide; solution stability; triple system MeOH – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O.

**Abstract:** The paper studies the selection of an inhibitor for the process of homogeneous decomposition of peroxide products of liquid phase of the triple system MeOH – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O, without affecting the subsequent disproportionation of the intermediate product K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and basic consumer characteristics of KO<sub>2</sub> resulting from it. The effect of ions on the kinetics of homogeneous decomposition of peroxide products liquid phase of the systems MeOH – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O has been assessed.

### *References*

1. Ferapontov Yu.A., Zhdanov D.V., Ul'yanova M.A. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 2005, vol. 78, no. 2, pp. 191-194.
2. Ferapontov Yu.A., Ul'yanova M.A., Putin S.B. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2008, vol. 9, no. 8, pp. 357-364.
3. Ferapontov Yu.A., Putin S.B., Zhdanov D.V. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2009, vol. 10, no. 10, pp. 613-623.
4. Ferapontov Yu.A., Zhdanov D.V., Ul'yanova M.A. *Transactions of Tambov State Technical University*, 2005, vol. 11, no. 3, pp. 658-672.
5. Kazarnovskii I.A. *Doklady akademii nauk*, 1975, vol. 221, no. 2, pp. 353-356.
6. Shamb U., Setterfild Ch., Ventvors R. *Perekis' vodoroda* (Hydrogen peroxide), Izdatel'stvo inostrannoi literatury, 1958, 578 p.

7. *Khimiya i tekhnologiya perekisi vodoroda* (Chemistry and technology of hydrogen peroxide), Leningrad.: Khimiya, 1984, 200 p.
  8. Pozin M.E. *Perekis' vodoroda i perekisnye soedineniya* (Hydrogen peroxide and peroxide compounds), Moscow, Leningrad: Goskhimizdat, 1951, 270 p.
  9. Rot V. *Verfahren zur Herstellung von stabilen*, FRG, pat. 594806.
  10. Smiht W. *Stabilizer for alkali solution hydrogen peroxide*, U.K., 1964, pat. 433470.
  11. Wood P.C., Wydevon T. *Process for producing alkali metal peroxides*, U.S., 1957, pat. 405532.
  12. Seyb E., Kleinberg J. *Determination of superoxid oxygen*, J. Am. Chem. Soc., 1951, vol. 73. pp. 2308-2311.
- 

### **Auswahl der Inhibitoren der homogenen Zerlegung der Peroxidprodukte der flüssigen Phase des dreifachen Systems MeOH – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O**

**Zusammenfassung:** Es ist die Auswahl des Inhibitors des Prozesses der homogenen Zerlegung der Peroxidprodukte der flüssigen Phase des dreifachen Systems MeOH – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O betrachtet, der auf die nachfolgenden Disproportionierung des Zwischenproduktes K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und die wesentlichen Verbrauchcharakteristiken aus ihm erhaltenden KO<sub>2</sub> nicht beeinflusst. Es ist die Einschätzung des Einflusses der Ionen auf die Kinetik der homogenen Zerlegung der Peroxidprodukte der flüssigen Phase der Systeme MeOH – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O angeführt.

---

### **Choix des inhibiteurs de la décomposition homogène des produits de la phase liquide triple du système MeOH – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O**

**Résumé:** Est considéré le choix de l'inhibiteur du processus de la décomposition homogène des produits de la phase liquide triple du système MeOH – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O, qui n'influence pas sur la disproportion ultérieure du produit intermédiaire K<sub>2</sub>O<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et sur les principales caractéristiques de consommation de KO<sub>2</sub>. Est donnée l'évaluation de l'effet des ions sur la cinétique de la décomposition homogène des produits peroxides de la phase liquide des systèmes MeOH – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O.

---

**Авторы:** *Нефедов Роман Андреевич* – кандидат химических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательской лаборатории «Проектирование и моделирование сложных технических систем»; *Ферапонтов Юрий Анатольевич* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательской лаборатории «Проектирование и моделирование сложных технических систем», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; *Дорохов Роман Викторович* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов.

**Рецензент:** *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия и химические технологии», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».