

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Ю. А. Ферапонтов¹, Д. В. Жданов²

*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: вязкость; плотность; поверхностное натяжение; тройная система $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

Аннотация: Представлены исследования плотности, вязкости и поверхностного натяжения тройной системы $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$, используемой для синтеза надпероксида калия в аппарате распылительного типа, при различном соотношении компонентов в температурном интервале от 0 до 30 °С. Найдены аналитические зависимости перечисленных величин от температуры и содержания в системе растворителя (воды).

Введение

Научно-техническая революция (НТР) XX века стимулировала мощный рост химических производств, объектов атомной энергетики, горнодобывающих предприятий, развитие научных исследований в таких уникальных областях деятельности человека, как космос, океанология и др. Но вместе с этим НТР породила существенный рост техногенных катастроф и аварий на промышленных и гражданских объектах, в результате которых гибнет не только обслуживающий персонал, но и жители прилегающих территорий.

За последние 50 лет была создана промышленная база изолирующих средств защиты органов дыхания человека на основе химических соединений (регенеративных продуктов), способных при взаимодействии с увлажненным диоксидом углерода и вредными примесями (продуктами жизнедеятельности человеческого организма) выделять кислород, обеспечивая тем самым возможность функционирования человеческого организма в изолированных от внешней среды условиях [1 – 3]. Химическую основу большинства систем жизнеобеспечения (СЖО) человека составляет надпероксид калия KO_2 . Промышленные предприятия во всем мире (ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (Россия), Drager (ФРГ), Fenzy (Франция), MSA (США) и др.) затрачивают существенные интеллектуальные и материально-технические ресурсы на поиск новых способов регенерации воздуха и технологий создания систем СЖО, обеспечивающих надежную защиту человека от поражающих факторов различного характера. Однако до сегодняшнего дня KO_2 остается самым массовым по объемам промышленного производства и потребления химическим продуктом, используемым в создании изолирующих средств защиты органов дыхания человека.

Существующая на сегодняшний день в России технология получения KO_2 , основанная на сжигании металлического калия, имеет ряд существенных недостат-

ков: пожаро- и взрывоопасность на большинстве стадий химико-технологического процесса, наличие экологически опасных отходов, требующих создания дополнительных систем очистки и защиты окружающей среды, высокая стоимость исходного сырья и большая энергоемкость производства. В результате этого производители средств защиты органов дыхания человека в России столкнулись с проблемой отсутствия качественного и недорогого отечественного сырья и как следствие – перспективой импорта надпероксида калия из других стран. По этой причине разработка новой промышленной технологии получения надпероксида калия из доступных реагентов является актуальной задачей.

Однако организация любого химико-технологического процесса предполагает знание свойств материалов, с которыми предстоит работать. При разработке аппаратного оформления технологической линии по производству, например, надпероксида калия KO_2 из пероксида водорода и гидроксида калия в аппарате распылительного типа [1, 2] столкнулись с отсутствием в литературе большинства физико-химических свойств тройной системы $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ (далее термин «щелочной раствор пероксида водорода») в рассматриваемом интервале концентраций исходных компонентов и температур. Исходными данными при расчете процессов и аппаратов распылительного типа являются свойства диспергируемого раствора, определяющие спектр форсуночного распыла. Согласно источникам [3 – 7] к таким свойствам относятся кинематическая и динамическая вязкости, плотность и поверхностное натяжение. Приведенные в работе [8] значения динамической вязкости и плотности растворов в тройной системе $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ находятся вне поля исследуемой области. Поэтому возникла необходимость получить данные экспериментальным путем.

Экспериментальная часть

Приготовление щелочного раствора пероксида водорода осуществлялось по ранее описанной методике [1, 2, 9] смешением гидроксида калия и пероксида водорода различных концентраций с последующим пересчетом на содержание растворителя (воды) в нем. Чтобы предотвратить каталитическое разложение перекисных продуктов в исследуемые щелочные растворы пероксида водорода в качестве стабилизатора вводили сульфат магния [10]. Мольные соотношения $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{KOH} = 1,7$ (при указанном соотношении исходных компонентов получаемый по предложенной технологии конечный продукт содержит максимальное количество KO_2 [9]) и $\text{MgSO}_4 : \text{H}_2\text{O}_2 = 1 : 750$ оставались неизменными для всех исследуемых растворов. Изменение найденных величин плотности, вязкости и поверхностного натяжения при введении в исследуемые растворы указанного количества стабилизатора не превышало ошибки эксперимента. Все используемые вещества имели марку «о.ч.».

Исследование физико-химических свойств раствора проводилось в интервале температур от 0 до 30 °С и содержания растворителя (воды) 0,29...0,5 кг воды/кг раствора. При определении плотности, вязкости и поверхностного натяжения в изучаемой системе в качестве критерияльного параметра использовали содержание воды. Такой выбор обусловлен тем, что при использовании полученных данных в дальнейших инженерных расчетах оборудования и технологических параметров процесса получения надпероксида калия в аппарате распылительного типа именно содержание воды, которую необходимо удалять из зоны реакции, является доминирующим фактором. Пересчет плотности, вязкости и поверхностного натяжения исследованного раствора в зависимости (как принято традиционно) от содержания в нем KOH и H_2O_2 , жестко связанных между собой мольным соотношением $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{KOH} = 1,7$, не является сложной математической задачей.

Выбранный диапазон изменения температуры и концентраций исходных компонентов обусловлен экономической целесообразностью проведения процесса получения надпероксида калия, с одной стороны, и возможностью смешения ис-

ходных реагентов без значительной потери системой активного кислорода (температурный фактор) при высоком уровне безопасности процесса, – с другой [9].

Плотность щелочного раствора пероксида водорода определяли пикнометрическим методом с погрешностью, не превышающей 0,3 %. Результаты определения плотности раствора, рассчитанные как среднеарифметическое значение пяти параллельных опытов, приведены на рисунке, *a*.

Экспериментальные данные описываются степенным рядом вида

$$\rho_p = a_0 + a_1 C_{H_2O} + a_2 C_{H_2O}^2,$$

коэффициенты которого линейно зависят от температуры:

$$a_0 = 1900,04 - 1,07878 T_p;$$

$$a_1 = 48,1161 + 5,44812 T_p;$$

$$a_2 = -1561,93 - 4,97642 T_p,$$

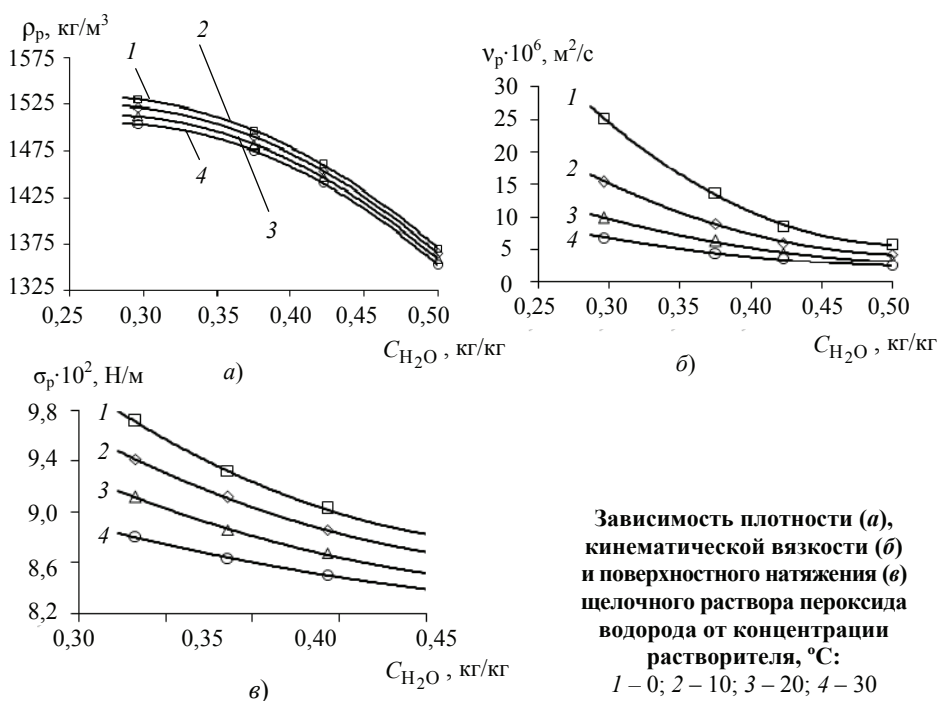
где T_p – температура раствора, К; C_{H_2O} – концентрация воды в растворе, кг/кг.

Максимальное рассогласование расчетных и экспериментальных значений плотности не превышает 1,2 %.

Исследование кинематической вязкости образцов раствора проводилось на стеклянном капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-2 по ГОСТ 33–2000 с учетом результатов его индивидуальной заводской калибровки. Необходимую температуру поддерживали термостатированием вискозиметра с точностью $\pm 0,1$ °С.

Кинематическая вязкость раствора определялась по среднеарифметическому времени истечения из пяти параллельных опытов τ_{cp} в соответствии с формулой

$$v_p = \frac{g}{9,807} k \tau_{cp},$$



где $g = 9,813 \text{ м/с}^2$ – ускорение силы тяжести в месте измерения (г. Тамбов);
 $k = 3,136 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}^2$ – постоянная вискозиметра.

Результаты экспериментального исследования кинематической вязкости щелочного раствора пероксида водорода представлены в виде семейства изотермических кривых на рисунке, б.

Для удобства дальнейшего использования полученных результатов в инженерных расчетах зависимость $\nu_p = f(C_{\text{H}_2\text{O}}, T_p)$ представлена в аналитическом виде:

$$\nu_p = 10^{-6} [a_0 + a_1 C_{\text{H}_2\text{O}} + a_2 C_{\text{H}_2\text{O}}^2].$$

Коэффициенты a_0 , a_1 , a_2 в зависимости от температуры рассчитаны по формулам:

$$\begin{aligned} a_0 &= 9413,54 - 61,9307T_p + 0,10213T_p^2; \\ a_1 &= -38026,39 + 250,9153T_p - 0,41480T_p^2; \\ a_2 &= 39320,46 - 259,9735T_p + 0,43053T_p^2. \end{aligned}$$

Полученный аппроксимационный полином удовлетворительно описывает экспериментальные данные. Максимальное рассогласование расчетных и экспериментальных данных не превышает 2 %.

Определение поверхностного натяжения раствора проводили методом наибольшего давления в пузырьке [11].

По полученным результатам построены графические (см. рисунок, в) и аналитические зависимости:

$$\begin{aligned} \sigma_p &= a_0 + a_1 C_{\text{H}_2\text{O}} + a_2 C_{\text{H}_2\text{O}}^2; \\ a_0 &= 49,6879 - 0,12943T_p; \\ a_1 &= -138,045 + 0,43386T_p; \\ a_2 &= 129,015 - 0,40980T_p \end{aligned}$$

Максимальное рассогласование расчетных и экспериментальных значений поверхностного натяжения не превышает 1,5 %.

Коэффициенты функциональных зависимостей для плотности, кинематической вязкости и поверхностного натяжения определены с использованием метода наименьших квадратов [12].

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что с уменьшением в рассматриваемой системе растворителя (воды) происходит увеличение плотности, вязкости и поверхностного натяжения, что хорошо согласуется с выводами авторов [5], изучавших перечисленные выше параметры системы $\text{KOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ в других температурных и концентрационных интервалах.

Выводы

На основании полученных экспериментальных данных выведены аналитические зависимости для плотности, вязкости и поверхностного натяжения щелочного раствора пероксида водорода, которые могут быть использованы для расчетов аппаратного оформления и технологических параметров процесса получения надпероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия в аппарате распылительного типа.

Показано, что в условиях проводимых экспериментов плотность, кинематическая вязкость и поверхностное натяжение щелочного раствора пероксида водорода увеличиваются с уменьшением содержания в системе растворителя (воды).

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

Список литературы

1. 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.
2. 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.
3. 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.
4. Долинский, А. А. Оптимизация процессов распылительной сушки / А. А. Долинский, Г. К. Иваницкий. – К. : Наук. думка, 1984. – 240 с.
5. Пажи, Д. Г. Основы техники распыливания жидкостей / Д. Г. Пажи, В. С. Галустов. – М. : Химия, 1984. – 254 с.
6. Пажи, Д. Г. Распыливающие устройства в химической промышленности / Д. Г. Пажи, А. А. Корягин, Э. Л. Ламм. – М. : Химия, 1975. – 200 с.
7. Распыливание жидкостей / В. А. Бородин [и др.]. – М. : Машиностроение, 1967. – 263 с.
8. Головков, Л. Г. Распределение капель по размерам при распыливании жидкости центробежными форсунками / Л. Г. Головков // Инженерно-физический журн. – 1964. – Т. 7, № 11. – С. 55 – 58.
9. Логинов, С. В. Плотность и вязкость растворов $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{KOH}$ используемых для генерации синглетного кислорода / С. В. Логинов, В. Л. Кутузов, Г. П. Пилипенко // Журн. прикладной химии. – 1989. – Т. 62, № 3. – С. 702 – 704.
10. Ферапонтов, Ю. А. Разработка новой технологии получения супероксида калия : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / Ю. А. Ферапонтов. – СПб., 2002. – 19 с.
11. Регенеративный продукт и способ его получения / Ю. А. Ферапонтов [и др.] // Журн. прикладной химии. – 2003. – Т. 76, № 11. – С. 1909 – 1910.
12. Шелудко, А. Коллоидная химия / А. Шелудко. – М. : Мир, 1984. – 320 с.
13. Безденежных, А. А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант / А. А. Безденежных. – Л. : Химия, 1973. – 256 с.

Research into Physical and Chemical Properties of Triple System $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Yu. A. Ferapontov¹, D. V. Zhdanov²

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

Keywords: density; surface tension; triple system $\text{MeOH} - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$; viscosity.

Abstract: The viscosity, density, and surface tension of the triple system MeOH – H₂O₂ – H₂O used for the synthesis of potassium superoxide in spray-type apparatus, at various ratios of components in the temperature range of from 0 to 30 °C have been investigated. Analytical dependences of the given values from the temperature and content of solvent (water) in the system have been found.

References

1. Ferapontov Yu.A., Ul'yanova M.A., Putin S.B. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2008, vol. 9, no. 8, pp. 357-364.
2. Ferapontov Yu.A., Putin S.B., Zhdanov D.V. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2009, vol. 10, no. 10, pp. 613-623.
3. Ferapontov Yu.A., Zhdanov D.V., Ul'yanova M.A. *Transactions of Tambov State Technical University*, 2005, vol. 11, no. 3, pp. 658 - 672.
4. Dolinskii A.A., Ivanitskii G.K. *Optimizatsiya protsessov raspylitel'noi sushki* (Optimization of the spray drying process), Kiev: Naukova dumka, 1984, 240 p.
5. Pazhi D.G., Galustov V.S. *Osnovy tekhniki raspylivaniya zhidkosti* (Basic techniques of atomization of liquids), Moscow: Khimiya, 1984, 254 p.
6. Pazhi D.G., Koryagin A.A., Lamm E.L. *Raspylivayushchie ustroystva v khimicheskoi promyshlennosti* (Atomizing device in the chemical industry), Moscow: Khimiya, 1975, 200 p.
7. Borodin V.A., Dityakin Yu.F., Klyachko L.A., Yagodkin V.I. *Raspylivanie zhidkosti* (Atomization of liquids), Moscow: Mashinostroenie, 1967, 263 p.
8. Golovkov L.G. *Inzhenerno-fizicheskii zhurnal*, 1964, vol. 7, no. 11, pp. 55-58.
9. Loginov S.V., Kutuzov V.L., Pilipenko G.P. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 1989, vol. 62, no. 3, pp. 702-704.
10. Ferapontov Yu.A. *Razrabotka novoi tekhnologii polucheniya superoksida kaliya* (Development of a new technology for production of potassium superoxide). Avtoreferat dissertatsii kandidata tekhnicheskikh nauk, Sankt-Peterburg, 2002, 19 p.
11. Ferapontov Yu.A., Zhdanov D.V., Ul'yanova M.A., Gladyshev N.F. *Zhurnal Prikladnoi Khimii*, 2003, vol. 76, no. 11, pp. 1909-1910.
12. Sheludko A. *Kolloidnaya khimiya* (Colloidal chemistry), Moscow: Mir, 1984, 320 p.
13. Bezdenezhnykh A.A. *Inzhenernye metody sostavleniya uravnenii skorosti reaktsii i rascheta kineticheskikh konstant* (Engineering methods for the equations of reaction rates and calculate kinetic constants), Leningrad: Khimiya, 1973, 256 p.

Untersuchung der physikalisch-chemischen Eigenschaften des dreifachen Systems MeOH – H₂O₂ – H₂O

Zusammenfassung: Es sind die Dichte, die Zähigkeit und die oberflächliche Spannung des dreifachen Systems MeOH – H₂O₂ – H₂O betrachtet, das für die Synthese des Hyperoxides des Kaliums im Apparat des pulverisierenden Typs bei dem verschiedenen Verhältnis der Komponenten im Temperaturintervall von 0 bis zu 30 °C benutzt wird. Es sind die analytischen Abhängigkeiten der aufgezählten Größen von der Temperatur und dem Erhalten im System des Lösungsmittels (des Wassers) gefunden.

Étude des propriétés physico-chimiques du système triple MeOH – H₂O₂ – H₂O

Résumé: Sont étudiées la densité, la viscosité et la tension superficielle du système triple MeOH – H₂O₂ – H₂O, utilisée pour la synthèse de surperoxyde de potassium dans le dispositif du type de vaporisation, en fonction des proportions dans l'intervalle de température compris entre 0 et 30 °C. Sont trouvées les dépendances analytiques selon des valeurs citées à partir de la température et de la détention dans le système du dissolvant (de l'eau).

Авторы: *Ферапонтов Юрий Анатольевич* – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Научно-исследовательской лаборатории «Проектирование и моделирование сложных технических систем», ФГБОУ ВПО «ТГТУ»; *Жданов Дмитрий Вильданович* – кандидат технических наук, инженер-технолог, ОАО «Корпорация «Росхимзащита», г. Тамбов.

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