

К ВОПРОСУ О ВЫБОРЕ СТАБИЛИЗАТОРА ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Н.Ф. Гладышев¹, С.И. Дворецкий², Д.В. Жданов¹, Е.Е. Ломовцева¹,
М.А. Ульянова¹, Ю.А. Ферапонтов¹, Н.Ю. Холодилин²

ФГУП «ТамбовНИХИ» (1);

Кафедра «Технологическое оборудование и прогрессивные технологии», ТГТУ (2)

Ключевые слова и фразы: гидроксид калия; пероксид водорода; реактор распылительного типа; регенеративный продукт; стабилизатор процесса; стабильность раствора; супероксид калия.

Аннотация: Работа посвящена выбору стабилизатора процесса взаимодействия между KOH и H_2O_2 , не влияющего на последующее диспропорционирование промежуточного соединения $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ и основные потребительские характеристики получаемого из него KO_2 . Лучшим стабилизатором был признан сульфат магния MgSO_4 . Экспериментально определена его оптимальная концентрация в растворе.

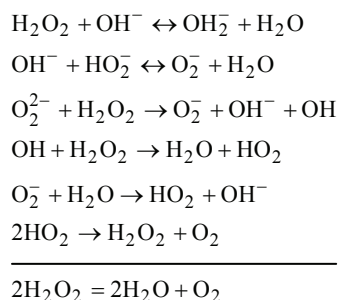
В настоящее время в связи с интенсивным индустриальным развитием возрастает риск возникновения аварийных ситуаций на предприятиях химической, атомной, нефтеперерабатывающей промышленности и других объектах, связанный с деятельностью человека. За последние годы произошел ряд крупных катастроф, сопровождавшихся взрывами, пожарами и выбросами токсичных веществ. В связи с этим возникает необходимость разработки систем жизнеобеспечения (СЖО) человека, в которых он 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 используются перекисные соединения щелочных и щелочно-земельных металлов – веществ, которые при взаимодействии с увлажненным диоксидом углерода выделяют чистый кислород, необходимый для дыхания. Супероксид калия KO_2 является самым распространенным продуктом, используемым в СЖО. Однако действующая в России технология получения KO_2 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 супероксида калия является актуальной задачей как в научном, так и в практическом смысле.

Согласно предлагаемой технологии [1 – 5], супероксид 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 дипероксидгидрата пероксида калия ($\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$) до супероксида калия в аппарате распылительного типа.

Взаимодействие пероксида водорода и гидроксида калия при нормальных условиях – ярко выраженный экзотермический процесс, сопровождающийся разложением перекисных продуктов и выделением атомарного кислорода. Поэтому для проведения этого процесса надо или охлаждать зону реакции, что связано с дополнительными энергозатратами, или вводить стабилизатор. Из литературы [6] известно, что самопроизвольный распад пероксида водорода в водных растворах протекает по схеме:



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 H_2O_2 . Стабильность растворов пероксида водорода, содержащих активный кислород, может быть повышена добавкой некоторых определенных веществ-стабилизаторов [7 – 9]. Под стабильностью различных растворов перекисных соединений понимается их способность сохранять свой активный кислород (уменьшение абсолютного содержания активного $\text{O}_2 < 0,5$ % вес.) в течение длительного времени.

От хорошего стабилизатора 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.

Из приведенных в литературе данных [10 – 12] известно, что лучшими стабилизаторами 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.

До настоящего времени не существует строго научных основ для выбора стабилизаторов растворов пероксида водорода, препятствующих их разложению [8]. Поэтому их выбор производят преимущественно эмпирическим путем, в зависимости от состава конкретного раствора, содержащего пероксид водорода или другие перекисные продукты. Так как щелочной раствор пероксида водорода в дальнейшем используется для получения супероксида калия и далее регенеративного продукта на его основе, то на используемые стабилизаторы накладывается целый ряд ограничений: ограничения по токсичности, термическая стабильность, химическая устойчивость к воздействию атомарного кислорода и др. По этой причине невозможно применение органических соединений как стабилизаторов щелочного раствора пероксида водорода из-за возможности их последующего окисления KO_2 , сопровождаемого горением и взрывом. По этой же причине из минеральных солей в качестве стабилизатора щелочного раствора пероксида водорода и последующего использования этого раствора для получения супероксида калия и далее регенеративного продукта на его основе лучше всего подходит сульфат магния и пирофосфат натрия, которые и были использованы в данной работе.

В 50 %-ном пероксиде водорода растворяли определенное количество стабилизатора. Полученный раствор помещали в реактор, охлаждаемый проточной водой и при перемешивании медленно добавляли 50 %-ный раствор КОН. Таким образом было установлено, 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 этом случае содержание активного кислорода в полученном растворе, определенное химическими методами анализа [13], 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 пирофосфата натрия на единицу объема исходного пероксида водорода при прочих равных условиях. Поэтому использование MgSO_4 , как стабилизатора этого процесса более предпочтительно. Кроме того, сульфат магния является более распространенным и дешевым реагентом, чем пирофосфат натрия.

Проведенные эксперименты [3] показывают, что сульфат магния не влияет на диспропорционирование $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, т. е. качественный состав конечного продукта, полученного по описанной ранее методике, идентичен при использовании пероксида водорода, стабилизированного MgSO_4 и пероксида водорода, не стабилизированного сульфатом магния (при прочих равных условиях диспропорционирования), что подтверждается результатами химического анализа.

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

Из литературных данных известно, что для каждого стабилизатора имеется своя критическая концентрация, до которой он действует эффективно. Бóльшее количество стабилизатора может даже способствовать разложению перекисных растворов [9]. Поэтому для выбора оптимальной концентрации конкретного стабилизатора исследуемого щелочного раствора пероксида водорода и влияния температуры на его устойчивость были проведены следующие эксперименты.

Готовили ряд растворов пероксосолявата пероксида калия растворением чешуированного гидроксида калия концентрацией 85 % в 50 %-ном водном растворе пероксида водорода при температуре 0 °С 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 пероксосолявата пероксида калия термостатировали при 20 °С. Анализ на содержание активного кислорода проводился по известной методике [13]. Результаты представлены на рис. 1, из которого видно, что наибольшей стабильностью обладает раствор, для которого мольное соотношение $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/750$.

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 KO_2 из КОН и H_2O_2 в аппарате распылительного типа), приведено на рис. 2. Для стабилизации пероксида водорода брали сульфат магния в количестве $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/750$.

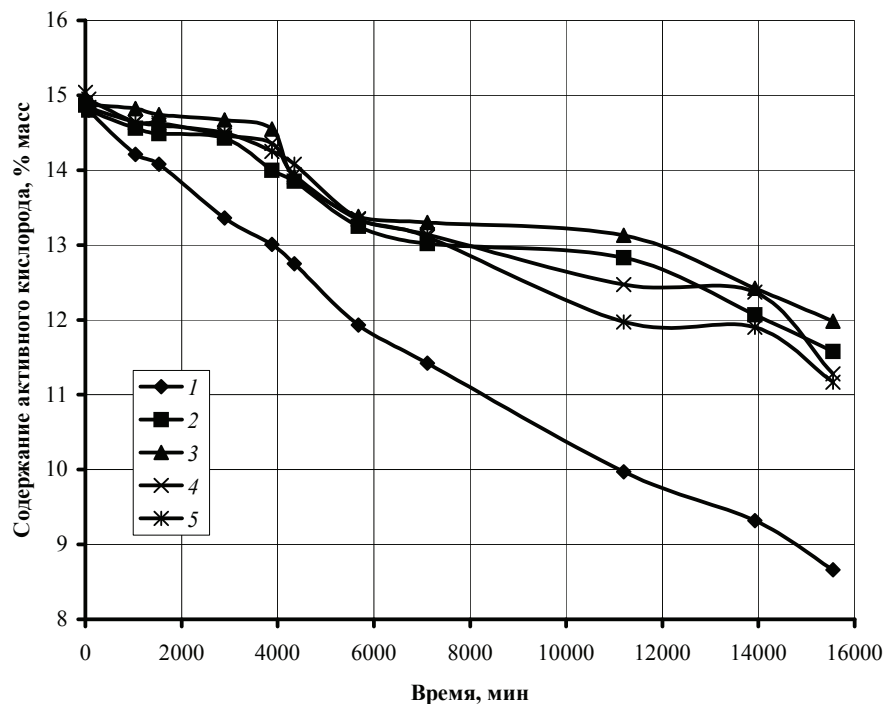


Рис. 1 Зависимость содержания активного кислорода от времени для растворов перексольвата пероксида калия с различным мольным соотношением $MgSO_4/H_2O_2$:
 1 – 0; 2 – 1/1000; 3 – 1/750; 4 – 1/500; 5 – 1/250

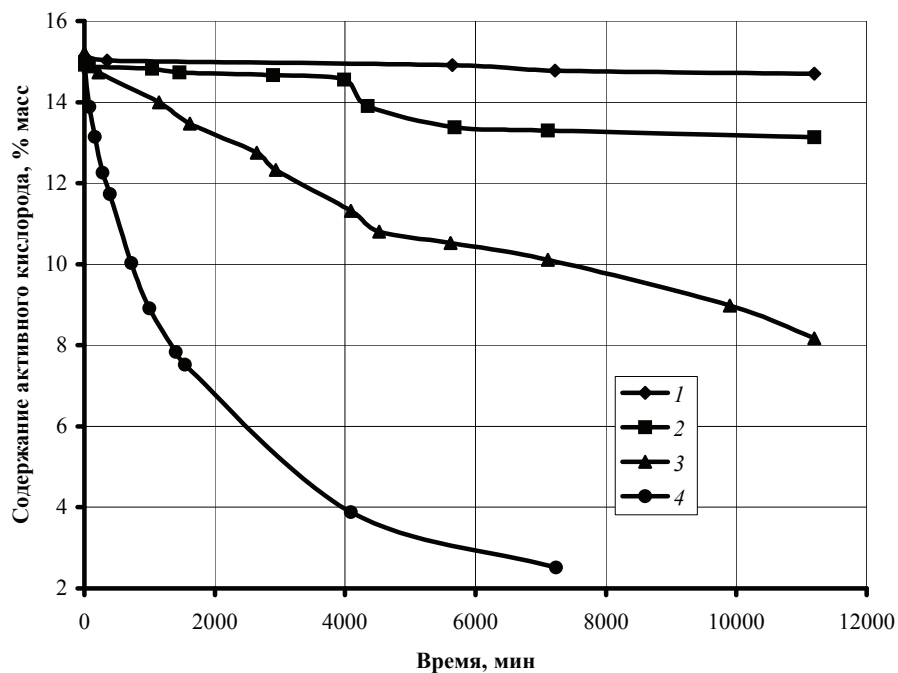


Рис. 2 Кинетика термического разложения раствора перексольвата пероксида калия, °С:
 1 – 0; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 50

Из представленных данных видно, 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 пероксогидрата пероксида калия не превышает одни 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 стабилизатора допускается хранение раствора пероксогидрата пероксида калия при комнатной температуре без дополнительных затрат энергии на его охлаждение, что чрезвычайно важно при разработке технологии промышленного производства супероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия.

Выводы

В ходе поисковых исследований из целого ряда возможных веществ в качестве стабилизатора щелочного раствора пероксида водорода для дальнейшего получения из него KO_2 был выбран сульфат магния.

Методами химического анализа исследована стабильность раствора пероксогидрата пероксида калия. Установлено, что при использовании сульфата магния в качестве стабилизатора, имеется максимум стабильности раствора вблизи мольного соотношения $\text{MgSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2 = 1/750$. Изучение кинетики термического разложения стабилизированного раствора пероксогидрата пероксида калия показало, что стабилизатор активен при температуре до 25 °С в течение суток.

Список литературы

1. Заявка на патент России № 002117816. МПК А62Д 9/00. Приоритет от 02.07.2002. Регенеративный продукт и способ его получения / Ферапонтов Ю.А., Жданов Д.В., Гладышев Н.Ф.
2. Ферапонтов Ю. А., Гладышев Н. Ф., Симаненков С.И., Гурьев А.А., Жданов Д.В., Ерохин С. Н. Синтез надперекиси калия // Труды VIII Региональной конференции «Проблемы химии и химической технологии». – Воронеж. – 2000. – С. 340.
3. Ферапонтов Ю.А., Симаненков С.И., Гурьев А.А., Жданов Д.В., Ерохин С.Н. Разработка экологически безопасной технологии синтеза надперекисей щелочных металлов. Синтез надперекиси калия из перекиси водорода и гидроксида калия // Вестник ТГТУ. – 2001. – Т. 7, № 3. – С. 422 – 426.
4. Жданов Д.В., Ферапонтов Ю.А., Гурьев А.А. Моделирование процесса получения надперекиси калия в аппарате распылительного типа // Труды ТГТУ. – 2001. – Вып. 8. – С. 210 – 219.
5. Ферапонтов Ю.А., Жданов Д.В., Гладышев Н.Ф. Анализ процесса синтеза надпероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия в распылительной сушилке // Сборник трудов XV междунар. науч. конф. «Математические методы в технике и технологиях». – Тамбов. – 2002. – Т. 3. – С. 161 – 166.
6. Казарновский И.А. О механизме самопроизвольного распада перекиси водорода в водных растворах // ДАН – 1975. – Т. 221, № 2. – С. 353 – 356.
7. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. Перекись водорода. – М.: Изд-во иностр. литературы, 1958. – 578 с.
8. Химия и технология перекиси водорода / Под ред. Серышева Г.А. – Л.: Химия, 1984. – 200 с.

9. Позин М.Е. Перекись водорода и перекисные соединения. – М.-Л.: Госхимиздат, 1951. – 270 с.
10. Патент ФРГ 594806. НКИ 12i 15/16. Verfahren zur Herstellung von stabilen / Rot V.
11. Патент Великобритании 433470. – 1964. Stabilizer for alkali solution hydrogen peroxide / Smith W.
12. Патент США 405532. НКИ 252-184. – 1957. Process for producing alkali metal peroxides / Wood P.C., Wydevon T.
13. Seyb E., Kleinberg J. Determination of superoxid oxygen // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73. – Pp. 2308.

To the Question of Choosing Stabilizer for Alkali Solution of Hydrogen Peroxide

N.F. Gladyshev¹, S.I. Dvoretzky², D.V. Zhdanov¹, E.E. Lomovtseva¹,
M.A. Ulyanova¹, Yu.A. Ferapontov¹, N.Yu. Kholodilin²

FSUE "TambovNICH" (1);

Department "Technological Equipment and Progressive Technologies", TSTU (2)

Key words and phrases: hydrogen peroxide; potassium hydroxide; potassium superoxide; process stabilizer; spray-type reactor; regenerative product; solution stability.

Abstract: The paper is dedicated to the selection of stabilizer of the process of potassium hydroxide KOH and hydrogen peroxide H₂O₂ interaction, which does not affect the following disproportionation of intermediate product potassium peroxide peroxolate K₂O₂·2H₂O₂ and basic consumer characteristics of its final product – potassium superoxide KO₂. Magnesium sulphate was considered the best stabilizer. Its optimum concentration in the solution is determined experimentally.

Zur Frage der Auswahl des Stabilisators der alkalischen Lösung des Wasserstoffperoxides

Zusammenfassung: Die Arbeit ist der Auswahl des Stabilisators des Prozesses der Zusammenarbeit zwischen KOH und H₂O₂, der auf nachfolgende Disproportionierung der Zwischenverbindung K₂O₂·2H₂O₂ und auf die Hauptkonsumcharakteristike aus ihm bekommenen KO₂ beeinflusst, gewidmet. Als besten Stabilisator war das Magnesiumsulfat anerkannt. Es ist seine optimale Konzentration in der Lösung experimentell bestimmt.

Sur le problème du choix du stabilisateur de la solution alcaline du peroxide de l'hydrogène

Résumé: L'article est consacré au choix du stabilisateur du processus de l'interaction entre KOH et H₂O₂ qui n'influence pas sur la disproportion ultérieure de la combinaison intermédiaire K₂O₂·2H₂O₂ et sur les principales caractéristiques de consommation de KO₂. Le sulfate de magnésium est reconnu comme le meilleur stabilisateur. Sa concentration dans la solution est définie expérimentalement.