

**Н.Ф. ГЛАДЫШЕВ, Т.В. ГЛАДЫШЕВА, С.И. ДВОРЕЦКИЙ,
С.Б. ПУТИН, М.А. УЛЬЯНОВА, Ю.А. ФЕРАПОНТОВ**

**РЕГЕНЕРАТИВНЫЕ ПРОДУКТЫ
НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ:
ТЕХНОЛОГИЯ И
АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ**

Монография

Москва
"Издательство Машиностроение-1"
2007

УДК 661.183:546.32-39+546.41-36
ББК Л113.2
Р177

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор
Воронежского государственного университета
Г.В. Семенова

Доктор технических наук, профессор
Санкт-Петербургского государственного технологического института
(технического университета)
В.В. Самонин

Р177 Регенеративные продукты нового поколения: технология и аппаратное оформление : монография / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, С.И. Дворецкий, С.Б. Путин, М.А. Ульянова, Ю.А. Ферапонтов. – М. : "Издательство Машиностроение-1", 2007. – 156 с. – 400 экз. – ISBN 978-5-94275-324-5.

В монографии изложены результаты экспериментальных исследований по разработке технологии и аппаратному оформлению производства регенеративных продуктов на основе пероксидных соединений калия и кальция. Приведены результаты исследований хемосорбции диоксида углерода синтезированными регенеративными продуктами.

Предназначена для научных работников и инженеров, специализирующихся в области разработки, проектирования и эксплуатации изделий сорбционной техники, а также аспирантов и студентов, изучающих и разрабатывающих химические технологии адсорбентов, регенеративные продукты, фильтрующие материалы, индивидуальные и коллективные средства химической защиты.

УДК 661.183:546.32-39+546.41-36
ББК Л113.2

ISBN 978-5-94275-324-5

© Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В.,
Дворецкий С.И., Путин С.Б.,
Ульянова М.А., Ферапонтов Ю.А., 2007
© "Издательство Машиностроение-1", 2007

Научное издание

ГЛАДЫШЕВ Николай Федорович,
ГЛАДЫШЕВА Тамара Викторовна,
ДВОРЕЦКИЙ Станислав Иванович,
ПУТИН Сергей Борисович,
УЛЬЯНОВА Марина Александровна,
ФЕРАПОНТОВ Юрий Анатольевич

РЕГЕНЕРАТИВНЫЕ ПРОДУКТЫ
НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ:
ТЕХНОЛОГИЯ И
АППАРАТУРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ

Монография

Редактор Т.М. Г л и н к и н а
Компьютерное макетирование М.А. Ф и л а т о в о й

Подписано в печать 19.01.07
Формат 60 × 84 / 16. 9,0 усл. печ. л. Тираж 400 экз. Заказ № 55

"Издательство Машиностроение-1"
107076, Москва, Стромьинский пер., 4

Подготовлено к печати и отпечатано в Издательско-полиграфическом центре
Тамбовского государственного технического университета
392000, Тамбов, Советская, 106, к. 14

ИНТЕГРАЦИЯ НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ

В рамках государственного контракта от 19.08.2005 г. № 02.438.11.7012 с Федеральным агентством по науке и инновациям (шифр РИ-16.0/008/223 «Научно-организационное, методическое и техническое обеспечение организации и поддержки научно-образовательных центров в области новых химических технологий и осуществление на основе комплексного использования материально-технических и кадровых возможностей совместных исследований и разработок») создан Научно-образовательный центр «ТГТУ – ОАО «Корпорация «Росхимзащита».

К научно-образовательным центрам (НОЦ) относятся структуры, ведущие подготовку специалистов высшей квалификации в неразрывной связи с процессом научных исследований (магистров, кандидатов и докторов наук). Такие центры создаются НИИ и вузами (причем не обязательно широкого, но и узкого профиля) для реализации определенных образовательных и исследовательских программ (программная интеграция).

Основные цели НОЦ «ТГТУ – ОАО «Корпорация «Росхимзащита»:

- содействие интеграции научного и образовательного потенциала ОАО «Корпорация «Росхимзащита», ТГТУ и инновационно-технологических центров для осуществления совместных исследований и разработок;
- создание условий для подготовки и переподготовки научных и научно-педагогических кадров высшей квалификации, активизации участия молодых ученых, аспирантов и студентов в исследованиях;
- совместное осуществление инновационной деятельности в научной и образовательной сферах.

Интеграция научной, образовательной и инновационной деятельности в НОЦ «ТГТУ – ОАО «Корпорация «Росхимзащита» позволяет решать следующие задачи:

- повышение качества образования и подготовки научно-технических кадров, обладающих современными знаниями на уровне новейших достижений в области систем жизнеобеспечения и защиты человека, новых материалов и технологий производства регенеративных продуктов для изолирующей защиты органов дыхания;
- повышение конкурентоспособности выпускника на рынке труда вследствие наличия опыта участия в научных исследованиях при прохождении обучения, а также закрепление талантливой молодежи в сфере науки и образования;
- активизация взаимосвязей с предпринимательским сектором региональной экономики, коммерциализация результатов научных исследований и разработок, передача инновационных технологий в реальный сектор экономики;
- кадровое обеспечение региональной инновационной инфраструктуры и экономики региона в целом.

ВВЕДЕНИЕ

"Основы государственной политики в области обеспечения химической и биологической безопасности Российской Федерации на период до 2010 года и дальнейшую перспективу", подписанные Президентом Российской Федерации в декабре 2003 года (Пр-2194 от 4.12.2003) однозначно определили Политику и Стратегические цели Государства в области защиты жизни и здоровья человека. Реализация положений "Основ ..." может быть осуществлена только при наличии современных комплексов стратегических технологий и производств, направленных на системное обеспечение безопасности Государства и Человека.

Индивидуальная защита человека от неблагоприятных, а порой опасных и угрожающих для здоровья и жизни факторов, возникающих при техногенных авариях, пожарах и т.д., всегда была актуальна. В последнее время в связи с террористическими актами наличие у человека эффективных средств индивидуальной защиты становится жизненно необходимым. Развитие и совершенствование таких средств невозможно без поиска и синтеза (создания) новых более эффективных химических материалов.

Для эффективной защиты человека при воздействии неблагоприятных факторов химической и биологической природы в настоящее время в России и за рубежом используется комплекс технических средств, включающий средства индивидуальной и коллективной изолирующей защиты органов дыхания человека, химическую основу которых составляют надпероксиды щелочных металлов.

Ниже приведены теоретические значения емкостей по O_2 и CO_2 пероксидов, надпероксидов и озонидов щелочных и щелочноземельных металлов, которые потенциально могли бы выполнять двойную функцию для систем регенерации воздуха.

Величины емкостей по O_2 и CO_2 пероксидов, надпероксидов и озонидов щелочных и щелочноземельных металлов

Соединение	Теоретические емкости	
	Выделение кислорода, кг/кг вещества	Поглощение CO_2 , кг/кг вещества
Li_2O_2	0,35	0,96
Na_2O_2	0,21	0,56
K_2O_2	0,15	0,40
Rb_2O_2	0,08	0,22
Cs_2O_2	0,05	0,15
MgO_2	0,28	0,78
CaO_2	0,22	0,61
SrO_2	0,13	0,37
BaO_2	0,09	0,26
LiO_2	0,62	0,57
NaO_2	0,44	0,40
KO_2	0,34	0,31
RbO_2	0,20	0,19
CsO_2	0,15	0,13
$Mg(O_2)_2$	0,50	0,54
$Ca(O_2)_2$	0,46	0,42
$Sr(O_2)_2$	0,32	0,29
$Ba(O_2)_2$	0,24	0,22
LiO_3	0,73	0,40
NaO_3	0,56	0,31
KO_3	0,46	0,25
RbO_3	0,30	0,16
CsO_3	0,22	0,12
$Mg(O_3)_2$	0,66	0,37
$Ca(O_3)_2$	0,59	0,33
$Sr(O_3)_2$	0,44	0,24
$Ba(O_3)_2$	0,34	0,19

Большинство соединений, представленных в таблице, можно исключить по одной из следующих причин:

а) как нестабильное соединение при окружающей температуре или существующее при криогенных температурах, например, LiO_2 , $Mg(O_2)$ и все озониды;

в) соединения, не имеющие преимуществ по сравнению с KO_2 с точки зрения емкости по кислороду и CO_2 на единицу веса (все пероксиды, за исключением Li_2O_2 и надпероксидов Rb, Sr, Ba).

Единственные соединения, которые могут быть рассмотрены как возможные варианты для использования в целях регенерации воздуха – надпероксид калия, KO_2 , надпероксид натрия, NaO_2 , и надпероксид кальция.

В настоящее время в качестве источников кислорода и поглотителей CO_2 в ряде систем жизнеобеспечения используются только надпероксиды натрия и калия. Эти вещества имеют высокую реакционную способность к CO_2 и парам воды выды-

хаемого воздуха. Однако их использование в системах жизнеобеспечения для регенерации воздуха связано с рядом проблем. Во-первых, при реакции с парами воды и CO_2 надпероксиды щелочных металлов имеют тенденцию к образованию расплава на поверхности гранул, который затрудняет диффузию газа к поверхности непрореагировавшего вещества. В результате этого снижается эффективность использования регенеративных продуктов на основе надпероксидов до 50...70 %. Кроме того, плавление гранул регенеративного продукта способствует спеканию шихты и росту сопротивления дыханию в дыхательных аппаратах. Невысокая эффективность использования химического продукта приводит к неоправданному увеличению массогабаритных характеристик дыхательных аппаратов. Во-вторых, вследствие избыточного выделения кислорода надпероксидами натрия и калия, наблюдается высокий коэффициент регенерации и полезное использование кислорода составляет 50...70 %. Кроме того, надпероксиды натрия и калия пожароопасны. Не менее важной проблемой является утилизация отработанного продукта, который содержит щелочи и карбонаты натрия и калия.

Надпероксид кальция – вещество, способное выполнять двойную функцию, а именно, выделять кислород и поглощать диоксид углерода в условиях работы регенеративного патрона. Надпероксид кальция имеет некоторые преимущества по отношению к надпероксиду калия при реакции с увлажненным диоксидом углерода, а именно:

- 1) не наблюдается оплавления продукта, поскольку продукт реакции надпероксида кальция и водяного пара – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ не образует гидратов и разлагается при температуре 500 °С без плавления;
- 2) равномерный коэффициент регенерации (K_p) близкий к 1;
- 3) пониженная пожароопасность;
- 4) конечные продукты реакции (гидроксид и карбонат кальция) экологически безопасны.

Учитывая вышеизложенные недостатки известных надпероксидов щелочных металлов, считаем целесообразным в настоящей работе рассмотреть регенерационные свойства и способы получения основного надпероксида кальция наравне с надпероксидами натрия и калия, который в перспективе может успешно конкурировать с KO_2 и NaO_2 .

В мире производство химической основы средств регенерации воздуха – надпероксида калия – осуществляют двумя способами: окислением в кислородной среде металлического калия (Россия, Китай и США) или жидкофазной реакцией гидроксида этого металла с пероксидом водорода с последующей дегидратацией полученного пероксосоединения различными способами (Франция и Германия).

Используемая сейчас в России технология получения KO_2 , разработанная в середине прошлого века, не отвечает современным требованиям (высокая энергоемкость производства, наличие экологически опасных отходов, взрыво- и пожароопасность, нестабильное качество готового продукта, сезонность и др.).

Технология получения надпероксида калия дегидратацией щелочного раствора пероксида водорода позволяет не только избавиться от экологически опасных отходов, но, в перспективе, получать смеси надпероксидов не механическим способом, как это в настоящее время осуществляется в промышленном масштабе, а в процессе синтеза. Кроме того, эта технология позволяет исключить стадии формования регенеративных продуктов за счет синтеза надпероксидов непосредственно на поверхности пористых, инертных к пероксиду водорода носителей.

В настоящей работе изложены результаты исследований в области технологий и аппаратурного оформления синтеза надпероксидов калия и кальция. Изучены их свойства при помощи современных методов физико-химического анализа: РФА, ДТА, ИК, КР-спектроскопии и др.

Особое внимание уделено изучению хемосорбционных характеристик этих соединений и регенеративных продуктов на их основе как перспективных материалов для применения в современных системах жизнеобеспечения.

В работе также приводятся данные по использованию полученных регенеративных продуктов для очистки воздуха в индивидуальных средствах защиты.

**РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ
ТЕХНОЛОГИИ И АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ
ПРОИЗВОДСТВА НАДПЕРОКСИДА КАЛИЯ
И РЕГЕНЕРАТИВНОГО ПРОДУКТА НА ЕГО ОСНОВЕ**

Надпероксид калия был впервые получен в начале XIX в. Гей-Люссаком и Тенаром [1], которые заметили, что при сжигании металлического калия в атмосфере кислорода образуется желтый оксид, содержание кислорода в котором больше, чем в K_2O . Состав этого желтого оксида был установлен лишь 50 лет спустя Гаркуром, который приписал ему формулу K_2O_4 . Изучением его магнитных свойств и структуры в 1930-х гг. [2, 3] было установлено, что формулы надпероксидов щелочных металлов – MeO_2 и что его кристаллическая решетка состоит из катионов K^+ и анионов O_2^- .

Надпероксид калия – парамагнитное вещество желто-канареечного цвета [4]. Окрашивание KO_2 обусловлено максимумом поглощения при 350 нм, который постепенно убывает до 600 нм [5]. Надпероксид калия – термохромное вещество, т.е. при комнатной температуре он желтый, а при охлаждении до $T = -77 \dots -85$ °С становится белым [6].

Надпероксид калия – активное химическое соединение, взаимодействующее с кислотами, водой, различными газами [7 – 16] и выделяющее при этом кислород. На этом свойстве основано его применение в качестве химического продукта для регенерации воздуха в системах жизнеобеспечения человека (СЖО).

1.1. ПОЛУЧЕНИЕ НАДПЕРОКСИДА КАЛИЯ

Известные на сегодня способы получения надпероксида калия, представляющие интерес для разработки на их основе промышленной технологии, можно разделить на два основных класса:

1. Окисление кислородом металлического калия или соединений калия.
2. Взаимодействие пероксида водорода с гидроксидом калия или их производных и последующее термическое разложение полученных продуктов.

1.1.1. ПОЛУЧЕНИЕ НАДПЕРОКСИДА КАЛИЯ ОКИСЛЕНИЕМ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАЛИЯ ИЛИ СОЕДИНЕНИЙ КАЛИЯ

Лучшие по чистоте получаемого продукта методы синтеза KO_2 основаны на окислении кислородом растворенного в жидком аммиаке металлического калия при температуре $T = -30 \dots -50$ °С. Непременным условием получения чистого препарата является полное отсутствие влаги в применяемом аммиаке с целью исключения образования примесей в виде KOH , KNO_3 , KNH_2 [17]. Однако данный метод и множество других, подробно описанных в литературе [7, 18 – 23], являются в основном лабораторными способами и не были реализованы в промышленном масштабе.

Наиболее распространенный в настоящее время промышленный способ получения надпероксида калия состоит в сжигании распыленного жидкого металла в атмосфере воздуха, содержащего следы влаги, обогащенного кислородом (от 13 до 35 объемных %) и нагретого до 75 – 79 °С при избыточном давлении около 0,15 атм. Температура в зоне реакции порядка 300 °С. Количество воздуха, подаваемого в реактор, должно быть в 5 – 15 раз больше количества кислорода, необходимого по стехиометрии реакции [24]:



В промышленном масштабе надпероксид калия стали производить в значительных количествах во время второй мировой войны в США, где с 1937 г. велись исследования по его использованию в качестве средства для регенерации воздуха. Металлический калий для синтеза KO_2 получали путем восстановления хлорида калия металлическим натрием с последующей возгонкой сплава Na–K [25].

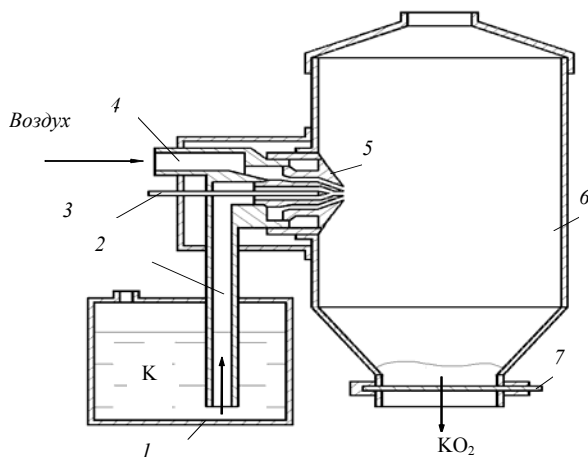


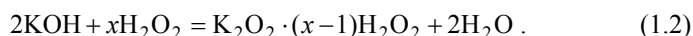
Рис. 1.1. Схема промышленной установки для получения KO_2 :

- 1 – бак с металлическим калием; 2 – трубопровод; 3 – игла;
4 – воздухопровод; 5 – форсунка; 6 – бункер; 7 – задвижка

Схема промышленной установки для получения KO_2 данным способом представлена на рис. 1.1. Распыленный калий из бака 1 через трубку 2 поступает в форсунку 5, в которую через трубку 4 подается воздух. Скорость подачи смеси воздуха и распыленного калия в форсунку регулируется иглой 3. Образующийся надпероксид калия скапливается в бункере 6 и разгружается через задвижку 7 [24]. Во избежание уноса из камеры осаждения части надпероксида калия, образующейся в виде тонкой пыли, предусмотрено его улавливание по способу Коттрела [26] или с помощью стеклотканевых фильтров. Суточная производительность одной установки для получения надпероксида калия форсуночным способом, применяемым фирмой "Майн Сэфети Эплианс Компани" (Пассадена, США), порядка 3 т [27]. Полученный таким образом KO_2 содержит суммарно около 5 % примесей в виде KOH и K_2CO_3 [28].

1.1.2. ПОЛУЧЕНИЕ НАДПЕРОКСИДА КАЛИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА С ГИДРОКСИДОМ КАЛИЯ И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ АДДУКТОВ

Второй класс способов получения надпероксида калия основан на том, что пероксид водорода, являясь слабой кислотой, реагирует со щелочью по уравнению (1.2), образуя пероксид калия, который достаточно легко может быть выделен из маточного раствора в виде пероксигидратов.



В работе [29] изучены области существования и составы твердых фаз пероксосоединений калия в изотермических условиях при различных температурах в широком интервале концентраций пероксида водорода методом растворимости. Из водных или водно-спиртовых растворов, содержащих гидроксид калия и пероксид водорода, выделены соединения состава от $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ до $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}_2$.

Подробное исследование механизма распада пероксида водорода в щелочных растворах было сделано в работах [30, 31]. Охлажденные до 0°C 50 %-ные растворы гидроксида калия и пероксида водорода смешивали при мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH} = 2$ и вакуумировали до получения твердого остатка. В зависимости от длительности этой операции получали пероксигидраты состава от $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}_2$ до $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$. При дальнейшем вакуумировании наблюдалось появление желтой окраски, характерной для надперекисных соединений, что свидетельствует об образовании надпероксида калия. Для выяснения кинетики этого процесса устанавливалось соотношение между выделившимся кислородом и образовавшимся KO_2 . Количество кислорода определялось волюметрически, а содержание KO_2 находилось путем измерения магнитной восприимчивости реакционной смеси. Результаты одного из опытов приведены на рис. 1.2 [30].

Как видно из приведенных данных, в процессе самопроизвольного распада дипероксигидрата пероксида калия при степени превращения K_2O_2 в KO_2 до 50 % молярное отношение KO_2/O_2 остается приблизительно постоянным и близко к единице.

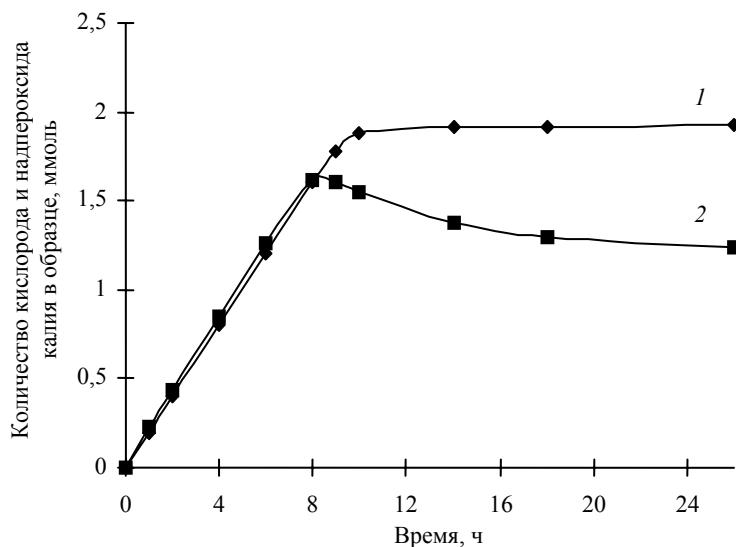
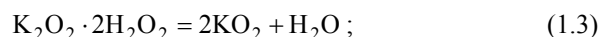


Рис. 1.2. Самопроизвольный распад дипероксигидрата пероксида калия $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$:
1 — выделившийся O_2 ; 2 — образовавшийся KO_2

Из характера кинетических кривых, приведенных на рис. 1.2, следует одновременное протекание двух реакций: образование надпероксида калия и разложение его водой. Дальнейшие опыты были направлены на разделение этих двух процессов. Для подавления второго процесса реакцию проводили при откачивании в присутствии осушающего агента. Опыты велись в вакуумном эксикаторе до постоянного веса остатка. После анализа остатка определялась степень превращения дипероксигидрата пероксида калия в надпероксид калия. Из полученных авторами [30, 31] данных видно, что степень превращения K_2O_2 в KO_2 возрастает с 32 до 83 % по мере увеличения скорости удаления воды из сферы реакции. Отсюда следует, что основная реакция состоит в окислении K_2O_2 до KO_2 по уравнению:



разложение же KO_2 водой по суммарному уравнению:



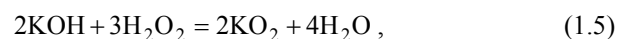
и является вторичным процессом.

Способы синтеза надпероксида калия, основанные на взаимодействии пероксида водорода и гидроксида калия, имеют промежуточную стадию – образование пероксосольватов пероксида калия, которые на следующей стадии процесса подвергаются дегидратации и диспропорционированию. В свою очередь все способы получения пероксосольватов перекисных соединений щелочных металлов можно разделить на три группы.

К первой группе относятся способы, по которым пероксосольваты получают осаждением из жидких сред, содержащих базовое вещество и пероксид водорода. Средой могут быть вода [32] и неводные жидкости [33]. Для осаждения используются охлаждение раствора, испарение жидкости [34], введение высаливателей (органических растворителей или неорганических веществ, не образующих пероксогидратов) [35 – 37]. Хотя данными методами можно получать достаточно чистые конечные продукты (до 95 % основного вещества), эта группа способов имеет целый ряд существенных недостатков: значительное количество жидких отходов, подлежащих очистке или утилизации, загрязнение конечного продукта растворителями и высаливателями, обязательная отдельная стадия дегидратации. Кроме всего, эти методы имеют циклический характер.

Ко второй группе можно отнести способы, в которых пероксосольваты специально не отделяются от маточного раствора, т.е. непосредственно маточный раствор подвергается дегидратации с последующим диспропорционированием промежуточных аддуктов, например, на поверхности нагретого вращающегося цилиндра [7, 38] или в реакторе распылительного типа [39 – 54]. Эти способы выгодно отличаются малым числом стадий процесса, возможностью создания непрерывного процесса производства, низкой отходностью и возможностью получения целевого продукта с высоким содержанием основного вещества.

К третьей группе способов получения пероксосольватов можно отнести способы, основанные на гетерофазном взаимодействии паров пероксида водорода и твердой щелочи [55], в условиях типичного хемосорбционного процесса с одновременным удалением воды из сферы реакции. Из теории хемосорбционных процессов известно, что всякой гетерофазной химической реакции предшествует стадия физической сорбции, ведущая к повышению концентрации газа на поверхности твердого тела. Процесс физической сорбции, протекающий очень быстро из-за действия молекулярных сил, в данном случае играет существенную роль. Если гетерофазный процесс взаимодействия между пероксидом водорода и гидроксидом калия протекает по суммарному уравнению:



то в условиях хемосорбционного процесса образующаяся вода будет удаляться из сферы реакции паром пероксида водорода. При этом не будет играть никакой роли растворимость исходных веществ и продуктов реакции. Более существенным здесь является вопрос о поверхности щелочи, которая должна быть велика. В работе [55] описана методика такого синтеза. При $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении $P = 20$ мм. рт. ст. происходило взаимодействие гранулированной KOH и 96 %-ного H_2O_2 . Продукты реакции содержали 35 % K_2O_2 . Но здесь выход целевого продукта реакции можно повысить путем увеличения площади реагируемой щелочи. Однако получение паров пероксида водорода достаточно сложный и не безопасный процесс.

Эти способы имеют те же преимущества, что и способы второй группы. Однако есть два существенных недостатка – взрывоопасность производства и существенные энергозатраты.

1.2. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ НАДПЕРОКСИДА КАЛИЯ ИЗ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ГИДРОКСИДА КАЛИЯ В РЕАКТОРЕ РАСПЫЛИТЕЛЬНОГО ТИПА

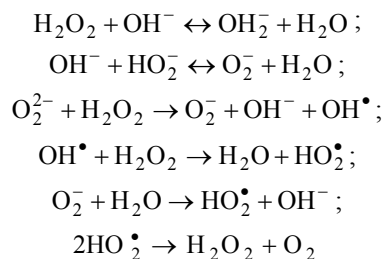
При разработке промышленной технологии получения любого химического соединения необходимо изучить и оценить влияние внешних факторов (температура окружающей среды, состав сырья, влажность воздуха, геомагнитные параметры, содержание в атмосфере различных примесей и т.д.) на химико-технологический процесс (ХТП) и, соответственно, на качество получаемого продукта. Это влияние, как правило, носит негативный характер и приводит к ухудшению качества получаемого продукта. При выявлении таких факторов необходимо рассмотреть возможные варианты их нейтрализации или учета при управлении (настройке) ХТП.

В данном разделе будут рассмотрены только основные факторы, влияющие на качество получаемого надпероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия в реакторе распылительного типа. Следует особо отметить, что в данном случае имеет место не обычная распылительная сушка (испарение растворителя и кристаллизация твердого вещества), а процесс, осложненный химической реакцией (диспропорционирование аддукта $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$) и тем, что конечный продукт взаимодействует с водяным паром сушильного агента [42, 46, 49, 52 – 54].

Все эксперименты по определению оптимальных технологических параметров получения надпероксида калия проводились на специально изготовленной лабораторной установке. В качестве сушильного и распыливающего агента использовался воздух, осушенный с помощью силикагеля и нагретый до $220\text{ }^\circ\text{C}$. Расход сушильного агента коррелировался со скоростью подачи щелочного раствора пероксида водорода таким образом, чтобы содержание водяного пара в воздушном потоке на выходе из реактора распылительного типа не превышало $0,01$ кг/кг.

1.2.1. ВЫБОР СТАБИЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ГИДРОКСИДА КАЛИЯ

Взаимодействие пероксида водорода и гидроксида калия при нормальных условиях – ярко выраженный экзотермический процесс, сопровождающийся интенсивным разложением перекисных продуктов и выделением атомарного кислорода. Взаимодействие H_2O_2 и KOH протекает сравнительно мягко, если реакционную смесь либо охлаждать до температуры минус $10\text{ }^\circ\text{C}$, что сопряжено с дополнительными энергозатратами, либо использовать стабилизаторы процесса. Механизм распада водных растворов пероксида водорода был впервые предложен Казарновским [30, 31]:



Представленный механизм распада пероксида водорода по суммарной реакции (1.6) объясняет каталитическое действие щелочей, которое сводится к электролитической диссоциации пероксида водорода, что способствует образованию свободного гидроксила и дальнейшему распаду H_2O_2 . Но, несмотря на известный механизм разложения растворов пероксида водорода, до настоящего времени не существует строго научных основ для выбора стабилизаторов растворов пероксида водорода, препятствующих их разложению [56 – 58]. Поэтому их выбор производят преимущественно эмпирическим путем, в зависимости от состава конкретного раствора, содержащего пероксид водорода или другие перекисные продукты. Под стабильностью различных растворов перекисных соединений понимается их способность сохранять свой активный кислород (уменьшение абсолютного содержания активного O_2 менее 0,5 % вес.) в течение длительного времени.

Из приведенных в литературе данных [57, 58] следует, 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. Хорошими стабилизаторами щелочных растворов пероксида водорода являются силикаты щелочных металлов, особенно в высокодисперсном состоянии.

Так как щелочной раствор пероксида водорода в дальнейшем используется для получения надпероксида 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 надпероксида калия и далее регенеративного продукта на его основе лучше всего подходят сульфат магния, пирофосфат натрия и силикаты щелочных металлов.

Известно, что для каждого стабилизатора имеется своя критическая концентрация, до которой он действует эффективно. Большое количество стабилизатора может даже способствовать разложению перекисных растворов [57, 58]. С целью выбора оптимальной концентрации конкретного стабилизатора и изучения кинетики разложения исследуемого щелочного раствора пероксида водорода были проведены следующие эксперименты.

К 50 %-ному водному раствору пероксида водорода добавляли различное количество стабилизаторов, после чего при перемешивании и охлаждении добавляли 85 %-ный твердый гидроксид калия при мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH} = 1,65$. Полученные растворы наливали в емкости из стекла пирекс и помещали в термостате при $T = 20 \pm 0,5$ °C в темное место. Через определенные интервалы времени исследуемые растворы анализировали на содержание в них активного кислорода. Результаты экспериментов представлены на рис. 1.3.

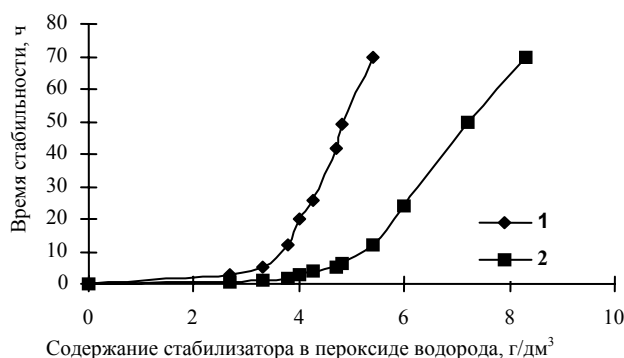


Рис. 1.3. Зависимость времени стабильности щелочного раствора пероксида водорода от количества стабилизатора:

1 – сульфат магния; 2 – пирофосфат натрия

Было установлено, что в условиях эксперимента 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 [59, 60], близко к теоретически возможному. Как видно из представленных на рис. 1.3 графических данных, 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.

да 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 [46, 48, 61].

1.2.2. ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО СООТНОШЕНИЯ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ

Как известно из практики химического синтеза, химические реакции редко протекают строго по стехиометрии. Поэтому для достижения полноты протекания реакции один из компонентов вводится в некотором избытке. В данном случае компонент, который необходимо вводить в избытке – пероксид водорода, так как в процессе взаимодействия возможно его разложение. Кроме того, различные авторы [29 – 31] приводят различный состав промежуточных аддуктов – пероксосолятов пероксида калия (от $K_2O_2 \cdot 2H_2O_2$ до $K_2O_2 \cdot 4,5H_2O_2$), последующее диспропорционирование которых приводит к образованию надпероксида калия. Следовательно, в зависимости от условий протекания всего процесса получения надпероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия, могут быть различные стехиометрические коэффициенты основных реакций, которые описывают данный процесс. Поэтому необходимо было установить оптимальное мольное соотношение H_2O_2/KOH для конкретных условий синтеза KO_2 , т.е. определить маршрут реакции в условиях опыта. Результаты данных экспериментов представлены на рис. 1.4.

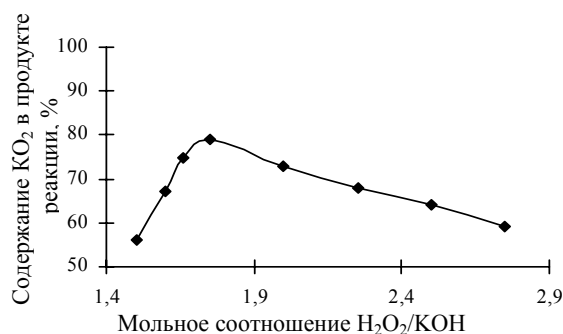


Рис. 1.4. Зависимость содержания надпероксида калия в конечном продукте от мольного соотношения исходных компонентов

Из приведенных на рис. 1.4 графических данных видно, что максимальное содержание KO_2 в конечном продукте достигается при мольном соотношении исходных компонентов $H_2O_2/KOH \approx 1,7$.

Некоторый, по сравнению со стехиометрией, избыток пероксида водорода при протекании процесса в реакторе распылительного типа, по всей видимости, просто термически разлагается. Дальнейшее увеличение пероксида водорода в исходном растворе пероксида калия приводит к снижению KO_2 в продукте реакции, что объясняется увеличением воды, присутствующей в зоне реакции диспропорционирования промежуточного аддукта и, как следствие этого, разложением части образовавшегося надпероксида калия.

1.2.3. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА СОСТАВ КОНЕЧНОГО ПРОДУКТА

Состав конечного продукта зависит от интенсивности удаления воды из зоны реакции. Для нахождения зависимости содержания надпероксида калия в продукте реакции от содержания воды в исходных компонентах были проведены следующие опыты. На первом этапе работ смешивали 30 %-ный раствор пероксида водорода и 50 %-ный раствор гидроксида калия. Затем концентрация исходного пероксида водорода увеличивалась до 50 %. Дальнейшее увеличение концентрации используемого пероксида водорода нежелательно, так как использование высококонцентрированных окислителей небезопасно для производства и обслуживающего персонала. В целях дальнейшей минимизации содержания воды в смеси растворов пероксида водорода и гидроксида калия были проведены эксперименты с использованием максимально концентрированного исходного KOH . Вначале для этого готовили щелочную пасту, т.е. брали твердый KOH и к нему добавляли такое количество воды, чтобы полученная смесь содержала примерно 75 % щелочи. После этого смесь охлаждали до комнатной температуры, помещали в баню со льдом и медленно добавляли пероксид водорода. На следующем этапе при приготовлении щелочного раствора пероксида водорода также использовался 50 %-ный раствор пероксида водорода и твердая щелочь, содержащая от 85 до 90 % основного вещества. В этом случае при смешении исходных компонентов твердый гидроксид калия добавлялся при перемешивании в раствор пероксида водорода. Реактор во время синтеза охлаждался проточной водой. При проведении всех этих экспериментов не наблюдалось разложения перекисных продуктов (содержание активного кислорода в полученном растворе было около 15 %, что близко к теоретически возможному значению). Полученные таким образом растворы подвергали дегидратации в реакторе распылительного типа. Технологические параметры ведения процесса на протяжении всех экспериментов были неизменны. Все опыты проводились при мольном соотношении $H_2O_2/KOH = 1,7$. В качестве стабилизатора постоянно использовался сульфат магния, который добавлялся в исходный пероксид водорода при мольном соотношении $H_2O_2/MgSO_4 \approx 750/1$. Результаты этих экспериментов приведены на рис. 1.5. Содержание воды в зоне реакции определялось как суммарное количество воды, входящей в состав исходных реагентов и образующейся в ходе взаимодействия между пероксидом водорода и гидроксидом калия.

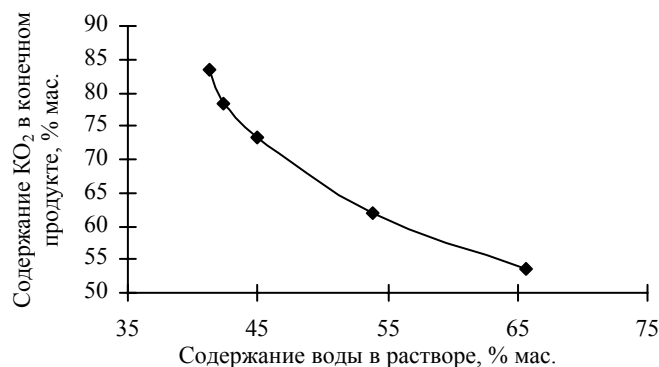


Рис. 1.5. Зависимость содержания KO_2 в конечном продукте от суммарного содержания воды в растворе

Из представленных данных видно, что содержание надпероксида калия в продукте реакции увеличивается при уменьшении воды в начальных реагентах. Это хорошо согласуется с предложенным авторами [30, 31] механизмом диспропорционирования промежуточного аддукта $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$.

1.2.4. ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ХРАНЕНИЯ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА НА СОСТАВ КОНЕЧНОГО ПРОДУКТА

В ходе экспериментов по смешению растворов пероксида водорода с гидроксидом калия с последующей дегидратацией и диспропорционированием полученных аддуктов было замечено, что содержание надпероксида калия в конечном продукте выше в случае, если дегидратацию проводить не сразу после смешения, а выдержать раствор в течение некоторого времени.

Для проверки корректности полученных наблюдений были проведены следующие эксперименты. Готовили щелочной раствор пероксида водорода и делили его на 10 порций приблизительно по 200 мл каждая. Емкости с щелочным раствором пероксида водорода выдерживали в темном

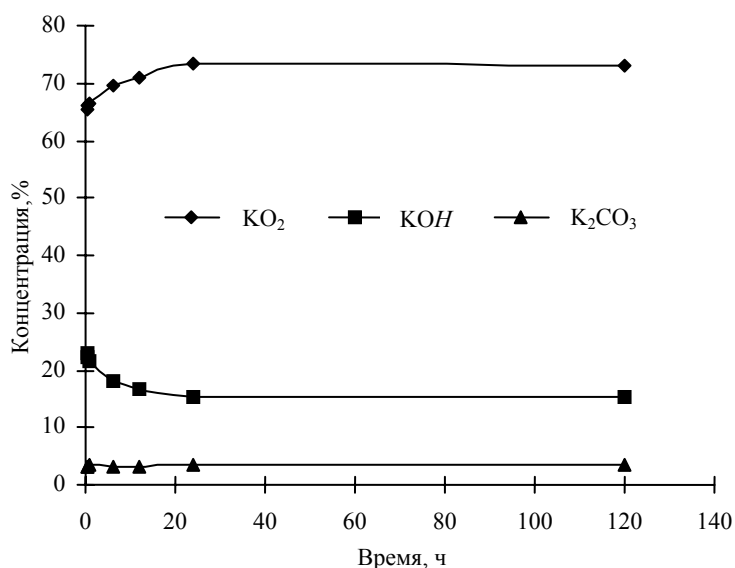


Рис. 1.6. Зависимость состава получаемого продукта реакции от времени хранения начального щелочного раствора пероксида водорода

месте при комнатной температуре в течение различного времени и только после этого проводили синтез надпероксида калия в реакторе распылительного типа.

Зависимость состава полученного продукта от времени хранения исходного щелочного раствора пероксида водорода при нормальных условиях представлена на рис. 1.6. Прочие условия синтеза надпероксида калия оставались постоянными.

Как видно из приведенных данных, содержание в конечном продукте надпероксида калия выше в случае, когда исходная смесь пероксида водорода и щелочи выдерживалась в течение суток, а не подвергалась дегидратации и диспропорционированию сразу. Дальнейшее увеличение времени хранения не приводит к повышению содержания надпероксида калия [46].

1.2.5. ВЫБОР МАТЕРИАЛА РЕАКТОРА ДЛЯ СМЕШЕНИЯ ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ

При проектировании и организации любого химико-технологического производства трудно переоценить значение выбора химического реактора. Правильное понимание физико-химических процессов, происходящих при синтезе целевого продукта, определяет требования не только к технологическим параметрам (температура, давление, концентрация исходных компонентов и др.), но и к формам, объемам, материалам и другим конструктивным особенностям реакторов. Зачастую именно конструктивные особенности реактора оказывают существенное влияние на степень превращения исходного сырья и качество целевого продукта.

При выборе конструкционных материалов для работы с различными растворами пероксида водорода прежде всего следует учитывать их каталитическую активность и коррозионную стойкость в этих растворах. Это означает, что, во-первых, поверхность материалов и образующихся на ней продуктов окисления не должны вызывать гетерогенного каталитического разложения перекисных соединений и, во-вторых, коррозионная стойкость материалов должна быть так высока, чтобы исключить загрязнение раствора продуктами коррозии, катализирующими гомогенное разложение H_2O_2 . Хорошо известен факт, что даже коррозионно-стойкие стали типа 12Х18Н10Т, несмотря на незначительную скорость коррозии (менее $0,0001 \text{ г/м}^3 \cdot \text{ч}$), постепенно загрязняют растворы пероксида водорода каталитически активными продуктами коррозии, что через некоторое время приводит к значительному увеличению скорости разложения перекисных соединений [56]. Ассортимент материалов, удовлетворяющих сформированным выше требованиям, достаточно ограничен. Все материалы по совместимости с растворами пероксида водорода можно разделить на три группы [58]:

- неограниченно совместимые, почти не влияющие на стабильность растворов пероксида водорода независимо от времени контакта;
- ограниченно совместимые по продолжительности контакта в данных условиях;
- несовместимые, вызывающие интенсивное разложение H_2O_2 или быстро разрушающиеся.

Следует отметить, что принадлежность материалов к той или иной группе зависит не только от их природы и степени обработки поверхности, но и от температуры, наличия стабилизаторов пероксида водорода и ингибиторов коррозии, отношения размеров поверхности контакта (S) и объема раствора (V) а так же других трудно учитываемых факторов (например, наличие излучения различной природы). Особую роль играет химический состав растворов пероксида водорода. Поэтому в зависимости от эксплуатационных требований материалы из одной группы могут быть отнесены к другой.

В качестве материала реактора для синтеза щелочного раствора пероксида водорода были использованы стекло пирекс, фторопласт-4 и нержавеющая сталь марки 12Х18Н10Т.

В реакторах из различных материалов по методике, описанной в п. 1.2.2, готовили щелочной раствор пероксида водорода и снимались кинетические кривые, характеризующие потерю системой активного кислорода

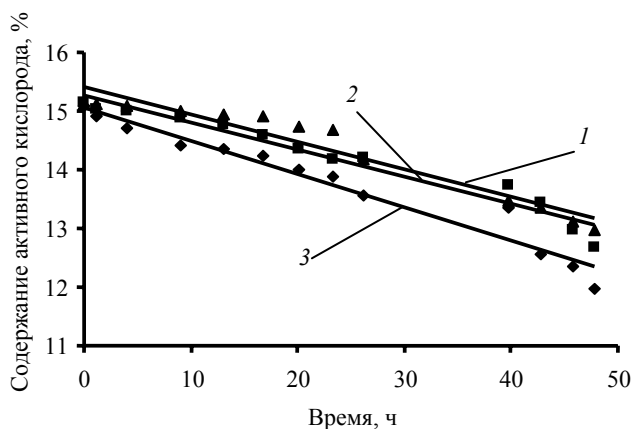


Рис. 1.7. Зависимость содержания активного кислорода от времени в щелочном растворе пероксида водорода, синтезированном в реакторе из стали:
 $1 - S/V = 38,03$; $2 - S/V = 41,30$; $3 - S/V = 51,11$

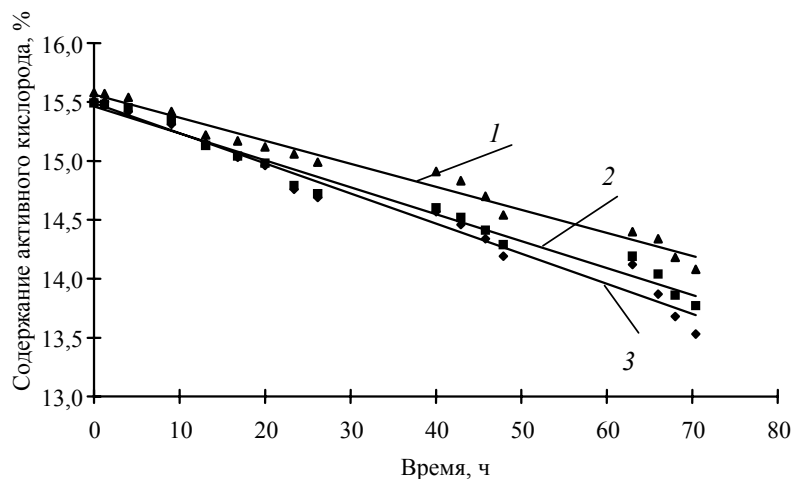


Рис. 1.8. Зависимость содержания активного кислорода от времени в щелочном растворе пероксида водорода, синтезированном в реакторе из фторопласта:
1 – $S/V = 43,2$; 2 – $S/V = 52,4$; 3 – $S/V = 66,7$

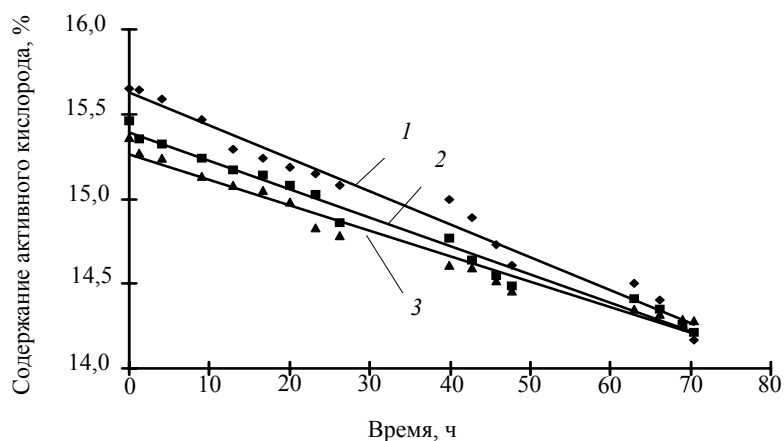


Рис. 1.9. Зависимость содержания активного кислорода от времени в щелочном растворе пероксида водорода, синтезированного в реакторе из стекла:
1 – $S/V = 45,47$; 2 – $S/V = 34,71$; 3 – $S/V = 29,52$

рода [65]. Исследуемые образцы отличались только отношением размеров поверхности контакта и объема раствора (S/V). Содержание в исследуемом растворе активного кислорода определялось перманганатометрически [59, 60]. На протяжении всего эксперимента исследуемые растворы хранились в темном месте в изотермических условиях при температуре 20 °С. Полученные результаты представлены на рис. 1.7 – 1.9.

Как видно из приведенных графических данных, содержание активного кислорода в исследуемых щелочных растворах пероксида водорода в условиях проведенных экспериментов имеет линейный характер вне зависимости от отношения размеров поверхности контакта и объема раствора (S/V) для исследованных материалов реактора и может быть описана уравнением прямой.

Кинетические кривые обрабатывались по уравнению мономолекулярной реакции:

$$\ln C_0 / C = k(\tau - \tau_0), \quad (1.7)$$

где C_0 и C – содержание активного кислорода в исследуемом растворе в момент времени τ_0 и τ соответственно.

Значения констант скорости разложения перекисных продуктов и время стабильности раствора в расчете на потерю системой 0,5 % активного кислорода, представлены в табл. 1.1.

1.1. Константы скорости выделения кислорода щелочным раствором пероксида водорода в реакторах из различных материалов при 20 °С и время стабильности исследуемых растворов

Материал реактора	Отношение размера поверхности контакта к объему раствора (S/V), м ⁻¹	Константа скорости, $k \cdot 10^2$ час ⁻¹	Время стабильности раствора, ч
Стекло	45,47	1,94	24,59
	34,71	1,67	25,75
	29,52	1,50	27,07
Фторопласт	66,70	2,55	18,82
	52,40	2,29	20,61
	43,20	1,96	24,64
Сталь	51,11	5,95	9,05
	41,30	5,03	13,34
	38,03	4,84	16,55

На рис. 1.10 представлены зависимости констант скорости разложения перекисных продуктов от отношения размера поверхности контакта к объему раствора для всех исследуемых материалов.

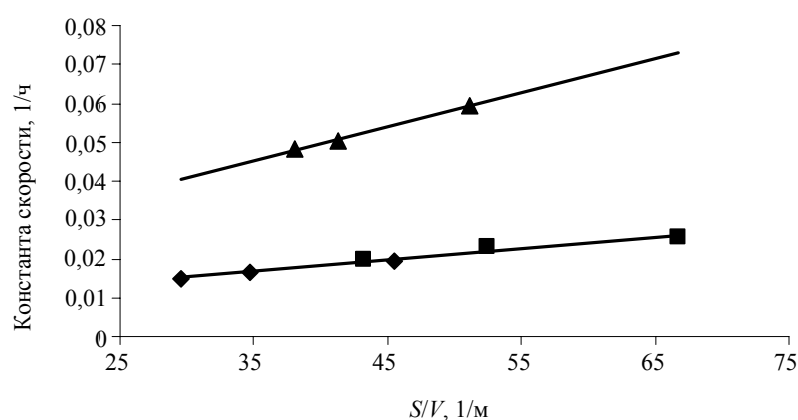


Рис. 1.10. Зависимость констант скорости разложения перекисных соединений от отношения поверхности контакта к объему раствора:

◆ — реактор из стекла; ■ — реактор из фторопласта; @ — реактор из стали

Из приведенных на рис. 1.7 – 1.10 и в табл. 1.1 данных следует, что константы скорости разложения перекисных соединений исходных щелочных растворов пероксида водорода, синтезированных в реакторах из различных материалов, уменьшаются при снижении отношения площади поверхности контакта и объема раствора (S/V). При этом константы скорости разложения перекисных продуктов в реакторах из стекла и фторопласта практически одинаковы во всем интервале соотношения S/V и меньше соответствующих значений для реактора из стали. Результаты проведенных исследований можно объяснить наличием на поверхности стали, по сравнению со стеклом и фторопластом, большего количества активных центров, катализирующих разложение перекисных продуктов в исследуемом растворе, что не противоречит существующей теории о влиянии стенок сосудов на механизм разложения перекиси водорода [56 – 58].

1.3. ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Исходными данными при моделировании и расчете процессов и реакторов распылительного типа для получения надпероксида калия являются физико-химические свойства щелочного раствора пероксида водорода, определяющие спектр форсуночного распыла. Согласно [62 – 71] к таким свойствам относятся кинематическая и динамическая вязкости, плотность и поверхностное натяжение распыливаемой жидкости. Кроме того, при выполнении тепловых расчетов требуется знание теплоемкости вещества.

Приготовление щелочного раствора пероксида водорода осуществлялось по ранее описанной методике смешением исходных реагентов различных концентраций с последующим пересчетом на содержание растворителя (воды) в нем. Мольные соотношения $H_2O_2/KOH = 1,7$ и $MgSO_4/H_2O_2 = 1/750$ оставались неизменными для всех препаратов.

Исследование физико-химических свойств раствора проводилось в заданном диапазоне изменения концентрации и температуры (от 0,29 до 0,5 кг воды/кг раствора и от 0 до 30 °С, соответственно).

1.3.1. КИНЕМАТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ

Исследование кинематической вязкости образцов раствора проводилось на стеклянном капиллярном вискозиметре типа ВПЖ-2 по ГОСТ 33-66 с учетом результатов его индивидуальной заводской калибровки. Необходимые температурные уровни поддерживались термостатированием вискозиметра с помощью термостата. Вязкость раствора определялась по среднеарифметическому времени истечения пяти параллельных опытов τ_{cp} в соответствии с формулой

$$v_p = \frac{g}{9,807} k \tau_{cp}, \quad (1.8)$$

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 рис. 1.11.

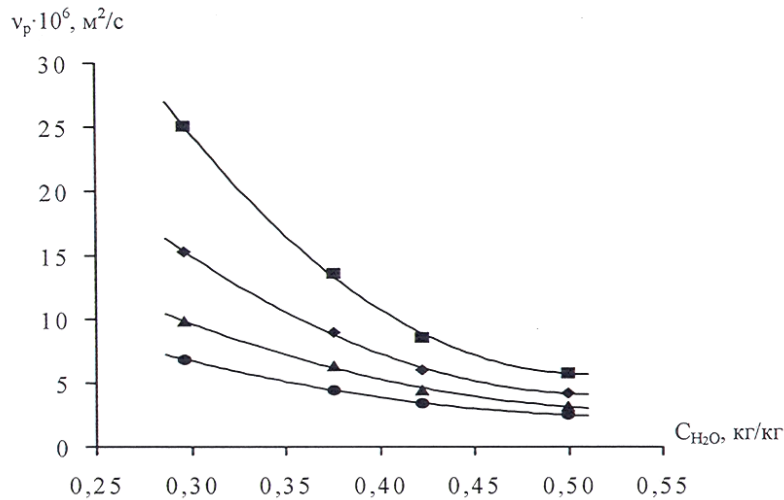


Рис. 1.11. Зависимость кинематической вязкости щелочного раствора пероксида водорода от концентрации растворителя при:
 ■ – 0 °C; ◆ – 10 °C; ▲ – 20 °C; ● – 30 °C

Для удобства последующего использования результатов исследования в инженерных расчетах зависимость $v_p = f(C_{H_2O}, T_p)$ была представлена в аналитическом виде:

$$v_p = 10^{-6} [a_0 + a_1 C_{H_2O} + a_2 C_{H_2O}^2]. \quad (1.9)$$

Коэффициенты a_0 , a_1 , a_2 в (1.9) в зависимости от температуры рассчитываются по формулам:

$$a_0 = 9413,54 - 61,9307T_p + 0,10213T_p^2; \quad (1.10)$$

$$a_1 = -38026,39 + 250,9153T_p - 0,41480T_p^2; \quad (1.11)$$

$$a_2 = 39320,46 - 259,9735T_p + 0,43053T_p^2. \quad (1.12)$$

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

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

1.3.2. ПЛОТНОСТЬ

Плотность раствора определяли пикнометрическим методом, в соответствии с которым вначале находится емкость пикнометра до риски на нем по эталонной жидкости (воде) при соответствующей температуре:

$$V_{\Pi} = \frac{m_{в.п.}}{\rho_{в.}}. \quad (1.13)$$

Массу дистиллированной воды в пикнометре $m_{в.п.}$ определяли как разность масс заполненного и пустого пикнометра на аналитических весах, а ее плотность $\rho_{в.}$ при 15 °C – из справочной литературы [72]. Их численные значения составили $m_{в.п.} = 4,578 \text{ мл}$ и $\rho_{в.} = 0,999 \text{ г/мл}$.

Затем пикнометр заполняли исследуемым раствором, термостатировали и взвешиванием определяли массу раствора m_p в пикнометре. Плотность раствора рассчитывали по формуле:

$$\rho_p = \frac{m_p}{V_{\Pi}} \cdot 10^3, \text{ кг/м}^3. \quad (1.14)$$

При проведении эксперимента особое внимание уделялось удалению лишней жидкости с поверхности пикнометра и газовых пузырьков с внутренней поверхности пикнометра. В результате принятия таких мер погрешность определения плотности удалось снизить до величины, не превышающей 0,5 %.

Каждый эксперимент состоял из пяти параллельных опытов, по результатам которых плотность щелочного раствора пероксида водорода определялась как среднеарифметическая величина. Результаты определения плотности раствора приведены на рис. 1.12.

Экспериментальные данные хорошо описываются степенным рядом вида

$$\rho_p = a_0 + a_1 C_{H_2O} + a_2 C_{H_2O}^2, \quad (1.15)$$

коэффициенты которого линейно зависят от температуры:

$$a_0 = 1900,04 - 1,07878T_p; \quad (1.16)$$

$$a_1 = 48,1161 + 5,44812T_p; \quad (1.17)$$

$$a_2 = -1561,93 - 4,97642T_p. \quad (1.18)$$

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

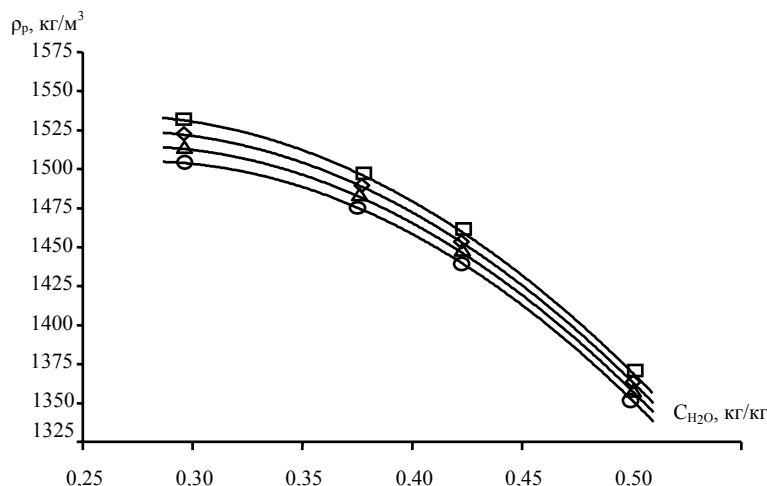


Рис. 1.12. Зависимость плотности щелочного раствора пероксида водорода от концентрации растворителя:
 □ – 0 °С; ◇ – 10 °С; Δ – 20 °С; ○ – 30 °С

1.3.3. ПОВЕРХНОСТНОЕ НАТЯЖЕНИЕ

Определение поверхностного натяжения раствора проводили методом наибольшего давления пузырьков, разработанным П.А. Ребиндером [73].

По результатам построены графические (рис. 1.13) и аналитические зависимости (1.19 – 1.22).

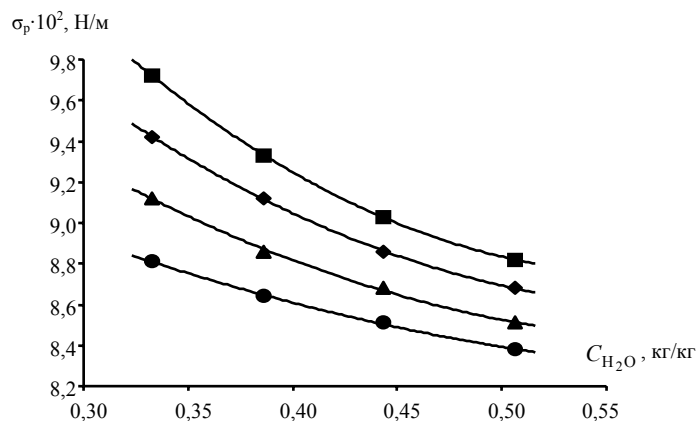


Рис. 1.13. Зависимость поверхностного натяжения щелочного раствора пероксида водорода от концентрации растворителя:
 ○ – 0 °С; ◇ – 10 °С; Δ – 20 °С; □ – 30 °С

$$\sigma_p = a_0 + a_1 C_{H_2O} + a_2 C_{H_2O}^2; \quad (1.19)$$

$$a_0 = 49,6879 - 0,12943T_p; \quad (1.20)$$

$$a_1 = -138,045 + 0,43386T_p; \quad (1.21)$$

$$a_2 = 129,015 - 0,40980T_p. \quad (1.22)$$

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

Коэффициенты функциональных зависимостей для кинематической вязкости, плотности и поверхностного натяжения определены с использованием метода наименьших квадратов [74].

1.3.4. УДЕЛЬНАЯ ТЕПЛОЕМКОСТЬ

При моделировании процесса и расчете оборудования для получения надпероксида калия в реакторе распылительного типа необходимо иметь данные о теплофизических свойствах обезвоживаемого раствора. Наиболее существенное влияние на теплофизические параметры и, в частности на удельную теплоемкость, оказывает химический состав, который изменяется по причине удаления влаги из раствора. Несмотря на наличие в технической литературе различных корреляционных зависимостей между величиной удельной теплоемкости и названным фактором, достоверные и надежные сведения для конкретного вещества могут быть получены только экспериментальным путем.

Приготовление щелочного раствора пероксида водорода для определения его удельной теплоемкости проводилось по методике, описанной выше. Дегидратация исследуемого раствора проводилась в ротационном вакуумном испарителе. Использование вакуумного испарителя обусловлено возможностью отбора проб раствора в любой момент времени на протяжении всего процесса обезвоживания раствора. В течение эксперимента колба с исследуемым раствором вакуумировалась до остаточного давления 1 кПа и термостатировалась при температуре 10 °С. Через некоторое время проводился отбор раствора, определялся его химический состав и величина удельной теплоемкости.

Измерение удельной теплоемкости раствора было проведено на экспериментальной установке, схема которой приведена на рис. 1.14.

Установка включала адиабатический калориметр 1 с электронагревателем, стабилизированный источник постоянного тока 5, универсальные цифровые вольтамперметры 2 и 3 для измерения напряжения и тока на нагревателе, электронный частотомер-хронометр 6, с помощью которого измерялась продолжительность работы нагревателя, и двоярный выключатель 4.

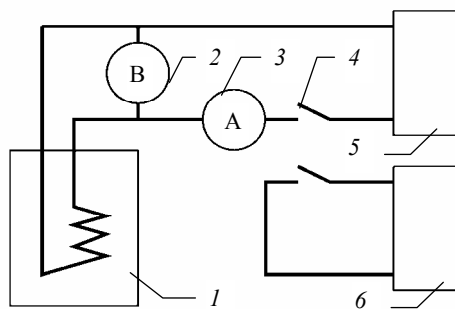


Рис. 1.14. Схема установки для определения теплоемкости раствора

Результаты определения удельной теплоемкости щелочного раствора пероксида водорода в зависимости от содержания сухого вещества (в пересчете на надпероксид калия) представлены на рис. 1.15.

Полученные значения с относительной погрешностью не более 3 % аппроксимируются линейной функцией (1.23)

$$c_p = 2850,53 - 1820,87C_{с.в} . \quad (1.23)$$

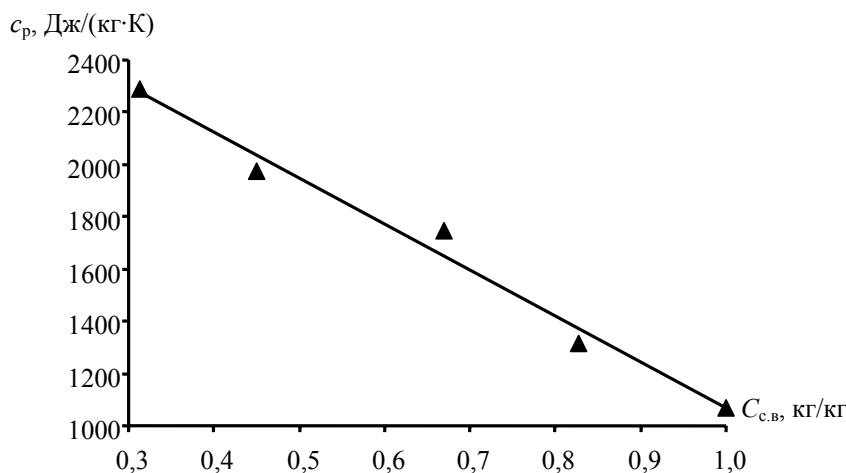


Рис. 1.15. Зависимость теплоемкости щелочного раствора пероксида водорода от концентрации сухого вещества в нем

1.4. СУШИЛЬНЫЙ АГЕНТ

Как отмечалось выше, получение надпероксида калия из щелочного раствора пероксида водорода в реакторе распылительного типа – не обычная сушка (испарение растворителя и кристаллизация твердого вещества), а процесс, осложненный консеквативной химической реакцией и тем, что конечный продукт взаимодействует с водяным паром сушильного агента. Поэтому к сушильному агенту предъявляются достаточно жесткие требования по химическому составу. С одной стороны, увеличение влагосодержания сушильного агента на выходе из реактора распылительного типа уменьшает количество надпероксида калия в продукте синтеза, с другой стороны, стремление минимизировать данный параметр приведет к увеличению удельного расхода сушильного агента и, как следствие этого, к повышению энергоемкости процесса в целом. Таким образом, необходима количественная оценка кинетики взаимодействия KO_2 с водяным паром для определения максимального влагосодержания сушильного агента.

Исследование взаимодействия надпероксида калия с водяным паром проводилось в динамических условиях на установке, схема которой представлена на рис. 1.16. Эксперименты проводились при температурах 150, 200 и 250 °С. При этом упругость водяного пара составляла 3167 Па.

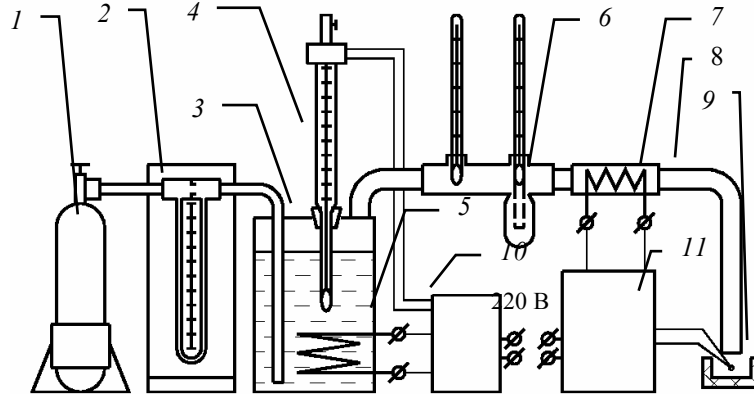


Рис. 1.16. Схема динамической установки для исследования взаимодействия надпероксида калия с водяным паром:

1 – баллон с сушильным агентом; 2 – реометр для измерения расхода сушильного агента; 3 – барботер*; 4 – контактный термометр; 5 – ТЭН; 6 – психрометр; 7 – электрокалорифер; 8 – труба для подачи газовой смеси; 9 – фарфоровая чашка-реактор; 10 – блок реле; 11 – блок стабилизации температуры с безынерционной термопарой ХК

* Примечание. Устройства 3, 6, 7, 8 теплоизолированы.

7375 Па. В экспериментах использовался технический порошкообразный надпероксид калия. Исходный препарат содержал 95,21 % надпероксида калия, 1,23 % карбоната калия, 2,61 % гидроксида калия, остальное – вода и примеси.

Газовая смесь, состоящая из декарбонизованного осушенного воздуха и водяного пара, пропусклась над поверхностью надпероксида калия, насыпанного тонким слоем в фарфоровую чашку-реактор. С целью поддержания постоянства концентрации водяного пара до и после взаимодействия с KO_2 расход воздуха брали в большом избытке, при этом процесс протекал в автомодельной (по критерию Рейнольдса) области. Во избежание заметного повышения температуры в зоне реакции (вследствие экзотермического характера процесса) масса навески, помещаемой в реактор, не превышала 0,5 г. Слой продукта на дне реактора не превышал 0,5 мм. Толщина слоя выбрана из предположения, что именно в этом постоянно обновляемом слое в реальных условиях получения надпероксида калия в реакторе распылительного типа происходит основное взаимодействие между надпероксидом калия и парами воды. Нижние слои из-за затрудненной диффузии газов в объем получаемого продукта в реакцию практически не вступают, поэтому данной величиной в последующих расчетах можно пренебречь.

Анализ твердых продуктов реакции на содержание надпероксида калия производился сразу же после каждого опыта по методике [59, 60]. Полученные кинетические кривые взаимодействия надпероксида калия с водяным паром представлены на рис. 1.17 и 1.18.

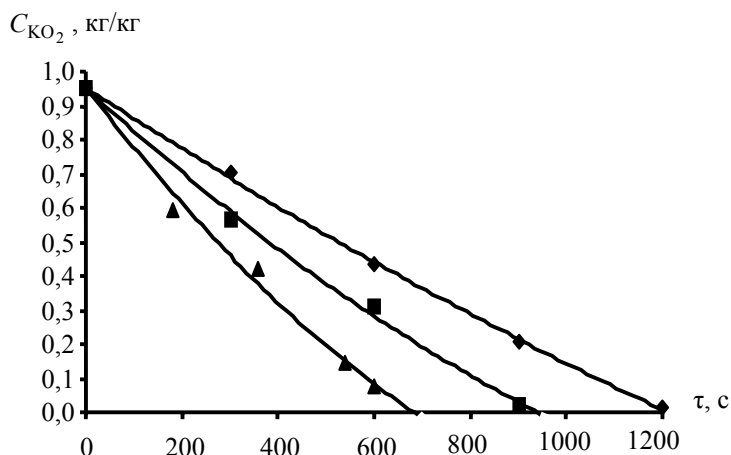


Рис. 1.17. Кинетические кривые взаимодействия надпероксида калия с водяным паром упругостью $p_{\text{H}_2\text{O}} = 3167$ Па:
● – 150 °C; ◻ – 200 °C; ◻ – 250 °C

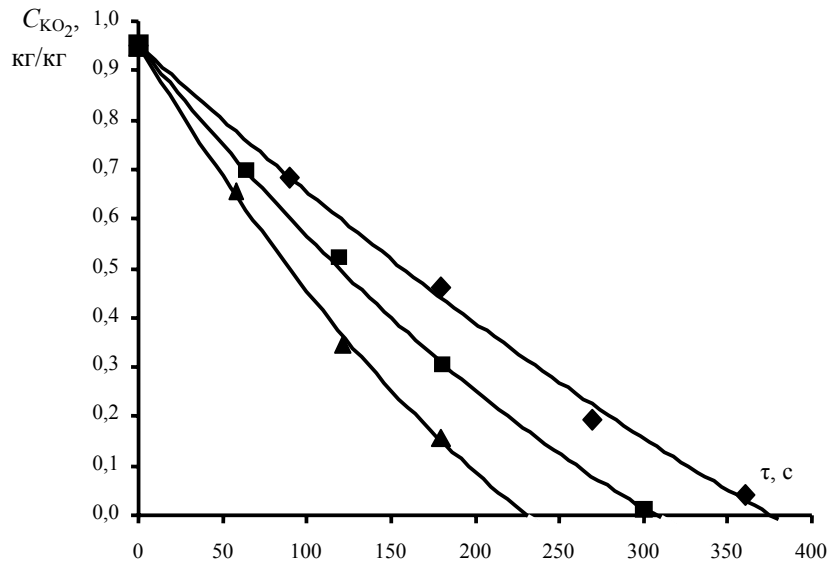


Рис. 1.18. Кинетические кривые взаимодействия надпероксида калия с водяным паром упругостью $p_{H_2O} = 7375$ Па:

● – 150 °C; ⊙ – 200 °C; ⊕ – 250 °C

Кинетику реакции описывали полуэмпирическим уравнением бимолекулярной реакции:

$$W = \frac{dC_{KO_2}}{d\tau} = -k_0 e^{-\frac{E}{RT}} C_{KO_2}^{n_{KO_2}} p_{H_2O}^{n_{H_2O}}. \quad (1.24)$$

где C_{KO_2} – доля надпероксида калия в реакционной смеси, кг/кг; p_{H_2O} – упругость водяного пара, Па; T – температура в зоне реакции, К; k_0 – предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции; E – кажущаяся энергия активации, Дж/моль; n_{KO_2} , n_{H_2O} – кинетические порядки реакции.

Значения скорости реакции W_j определялись численным дифференцированием кинетических кривых $C_{KO_2}(\tau)$.

Кинетические параметры уравнения (1.24) были определены рекуррентным методом наименьших квадратов:

$$k_0 = 4,05 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1,324}, \quad E = 9849 \text{ Дж/моль}, \\ n_{KO_2} = 0,274, \quad n_{H_2O} = 1,324.$$

Для оценки максимального влагосодержания сушильного агента примем следующие допущения: образующийся предложенным способом надпероксид калия имеет концентрацию 85 %; температура в зоне реакции около 250 °C (максимальная температура в условиях опытов). Далее по кинетическому уравнению (1.24) проводили расчет времени стабильности KO_2 , соответствующий 5 %-ному снижению содержания KO_2 в исследуемом образце в зависимости от парциального давления водяного пара в сушильном агенте. Полученные результаты проиллюстрированы на рис. 1.19.

При получения надпероксида калия в реакторе распылительного типа время контакта полученного продукта с водяным паром, содержащимся в сушильном агенте, представляет собой сумму времени транспортировки твердых частиц целевого продукта из камеры распылительного реактора до циклона, времени нахождения в циклоне и времени обновления поверхностного слоя дисперсного продукта толщиной 0,5 мм в приемном бункере. В наших экспериментах время контакта не превышало 60 с. Из графика, представленного на рис. 1.19, видно, что за максимально допустимое парциальное давление водяного пара в сушильном агенте при сделанных нами допущениях можно принять значение 1850 Па, что соответствует влагосодержанию воздуха 0,0116 г/г.

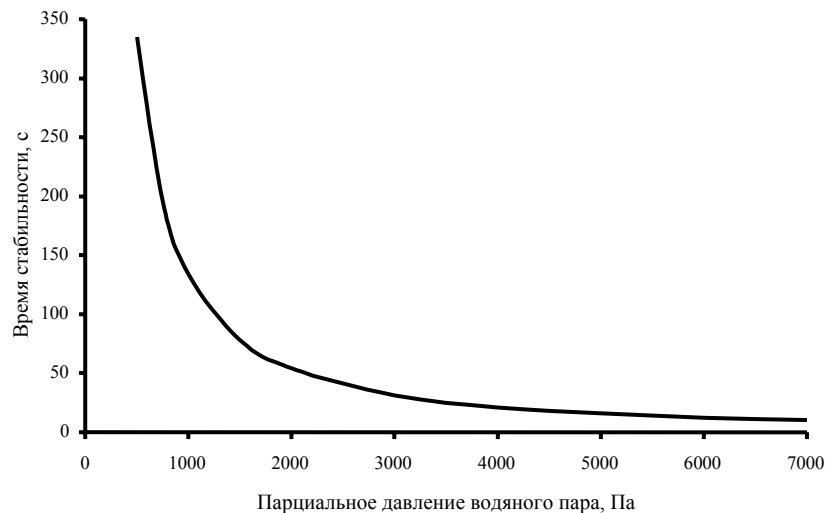


Рис. 1.19. Расчетная зависимость времени стабильности получаемого надпероксида калия от парциального давления водяного пара в сушильном агенте

1.5. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛУЧЕНИЯ НАДПЕРОКСИДА КАЛИЯ ИЗ ЩЕЛОЧНОГО РАСТВОРА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ТОКЕ СУШИЛЬНОГО АГЕНТА

Получение надпероксида калия из щелочного раствора пероксида водорода в реакторе распылительного типа зависит от ряда факторов (температура, концентрация исходных реагентов, влагосодержание сушильного агента и т.д.), поэтому определение и последующее обобщение основных кинетических закономерностей данного процесса и анализ формы образуемых гранул являются необходимым этапом при расчете его режимных и конструктивных параметров.

Практика показывает [62 – 65], что выбор и обоснование оптимальных режимов получения конкретных продуктов должны опираться прежде всего на информацию о механизме протекания внутренних процессов и теплофизических характеристиках объекта сушки. Именно кинетика тепломассообменных процессов в отдельной частице определяет такие важные характеристики конечного продукта, как его химический состав, дисперсность, реакционная способность, насыпная плотность порошка, слеживаемость и т.д.

Физико-химическая сущность рассматриваемого процесса заключается в диспергировании щелочного раствора пероксида водорода с его последующей дегидратацией и образованием надпероксида калия при одновременном протекании химических реакций.

При изучении в лабораторных условиях кинетики протекания внутренних тепломассообменных процессов и механизма формообразования в отдельной частице последняя рассматривалась как единичный элемент общей дисперсной системы, находящейся в объеме камеры реактора. Поэтому при исследовании кинетики данного процесса в первую очередь ставилась задача изучения именно тех внешних условий, в которых находится единичный элемент системы в реальном аппарате. Это прежде всего касается основных характеристик сушильного агента: температуры, давления, относительной скорости и химического состава. Непосредственная информация, которую можно получить из эксперимента по взаимодействию единичной капли раствора с сушильным агентом – это совокупность данных об изменении ее температуры, массы, размера и формы в процессе синтеза. Обработка полученных экспериментальных данных дает возможность сделать заключение о характере внутренних процессов переноса тепла и массы в частице при различных внешних условиях.

Для исследования кинетики процесса получения надпероксида калия из щелочного раствора пероксида водорода в токе сушильного агента [52, 54] был использован экспериментальный стенд, схема которого представлена на рис. 1.20.

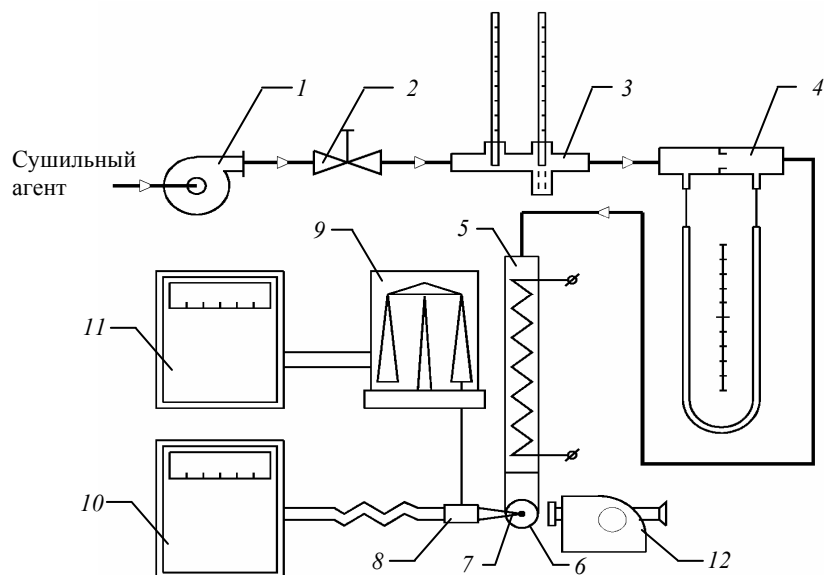


Рис. 1.20. Экспериментальный стенд для исследования кинетики процесса получения надпероксида калия из щелочного раствора пероксида водорода в токе сушильного агента

Сушильный агент газодувкой 1 через вентиль регуляции расхода 2 подается в психрометр 3 и реометр 4, где измеряются влажность и расход, соответственно. Затем для нагрева сушильный агент подается в электрокалорифер 5 и далее выходит из трубопровода 6 в атмосферу через сопло диаметром 17 мм. Термопара 7 закрепляется на специальной кронштейне 8, который связан с прецизионными электронными микровесами 9. Температура и масса капли, подвешиваемой на спай термопары, фиксируются самописцами 10 и 11. Температура сушильного агента определяется по показаниям самописца 10 без навешенной на термопару капли после выхода стенда на статический режим. Видеокамера 12 с микронасадкой позволяет вести непрерывную съемку частицы в процессе синтеза.

Чтобы снизить радиационный подвод тепла к капле, трубопровод 6 делается с коленом в 90°. Для уменьшения подвода тепла к капле за счет теплопроводности материала термопары диаметр проводов термопары берется по возможности наименьшим. В нашем случае диаметр проводов выбирался равным 50 мкм. Все это делается с одной целью – обеспечить подвод тепла преимущественно конвективным способом и максимально приблизить условия проведения эксперимента к реальному процессу обезвоживания капель раствора в промышленном аппарате.

Щелочной раствор пероксида водорода для исследования готовили по методике, описанной в п. 1.2.2. Приготовленный раствор подвешивался в виде капли на спай термопары и обдувался сушильным агентом с параметрами, представленными в табл. 1.2. В ходе эксперимента регистрировались параметры: температура сухого $t_{\text{сух}}$ и мокрого $t_{\text{мок}}$ термометров, расход $G_{\text{с.а}}$ и температура $t_{\text{с.а}}$ сушильного агента. Результатами являются кривые изменения температуры $t_{\text{к}}(\tau)$, массы $m_{\text{к}}(\tau)$ и диаметра $d_{\text{к}}(\tau)$ исследуемой капли.

1.2. Условия проведения эксперимента

№ опыта (образца)	Основные параметры опыта					Результаты $t_{\text{к}}(\tau)$, $m_{\text{к}}(\tau)$, $d_{\text{к}}(\tau)$
	Сушильный агент	$t_{\text{сух}}$, °С	$t_{\text{мок}}$, °С	G , л/мин	$t_{\text{с.а}}$, °С	
1	Атмосферный воздух, очищенный от CO ₂	27,6	12,4	50	150	рис. 1.21
2		21,9	15,5	50	187	рис. 1.22
3		22,6	21,4	50	225	рис. 1.23

Экспериментально полученные при различных температурах и влажностях сушильного агента графические зависимости (рис. 1.21 – 1.23) позволяют выделить пять характерных периодов при синтезе надпероксида калия.

1. Период прогрева капли от начальной температуры t_0 до температуры $t_{\text{рав}}$, соответствующей температуре равновесного испарения раствора при данных значениях температуры и влажности теплоносителя.

2. Период равновесного испарения, в котором происходит интенсивное удаление влаги с поверхности капли при незначительном повышении температуры $t_{\text{рав}} = f(t_{\text{с.а}}, \varphi_{\text{с.а}}, C_{\text{пов}})$. При фиксированных параметрах $t_{\text{с.а}}$ и $\varphi_{\text{с.а}}$ повышение температуры капли связано с непрерывным увеличением концентрации раствора в поверхностном слое $C_{\text{пов}}$ и, как следствие, перерас-

пределением тепловых потоков при теплообмене капли с газовым теплоносителем. В этом периоде температуру капли в каждый момент времени можно отождествить с температурой мокрого термометра при соответствующих значениях $t_{с.а}$ и $\varphi_{с.а}$. Время завершения этого периода является важной характеристикой кинетики внутренних процессов, поскольку определяет момент перехода от низкотемпературной стадии процесса к высокотемпературной.

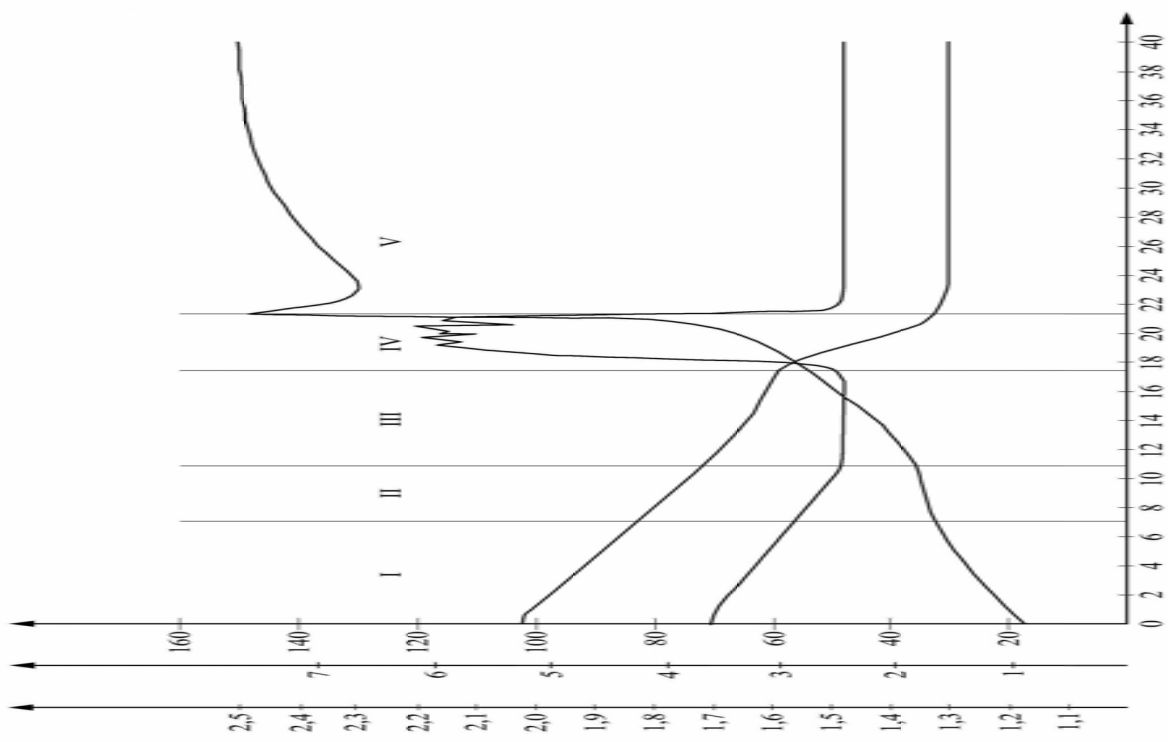


Рис. 1.21. Кинетические кривые совмещенного процесса получения надпероксида калия из щелочного раствора пероксида водорода (образец № 1)

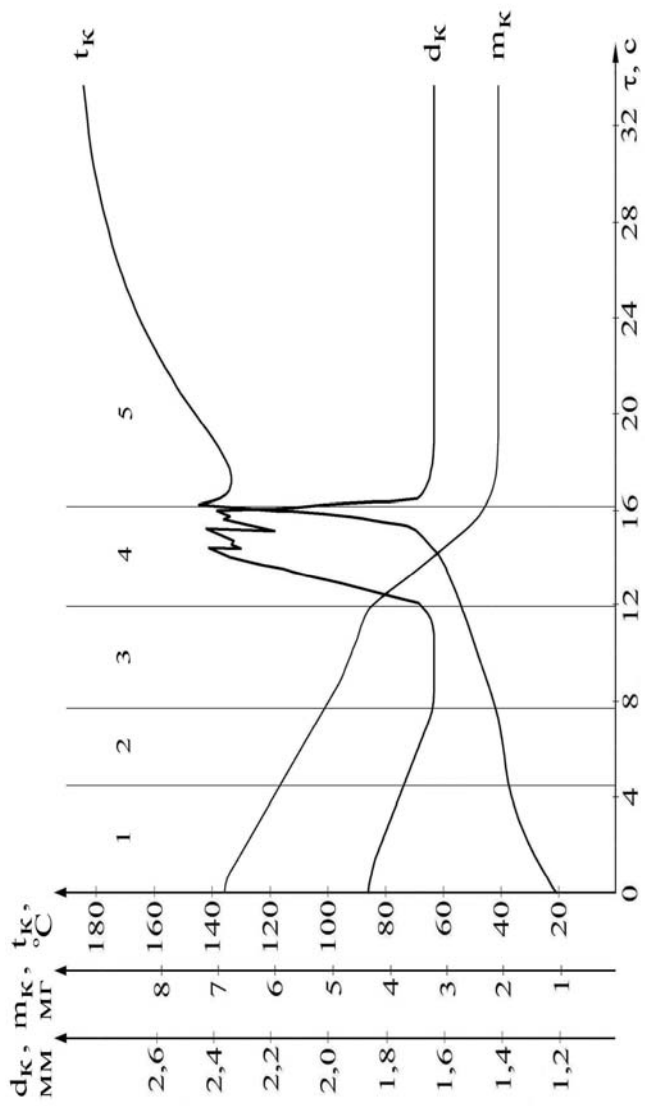


Рис. 1.22. Кинетические кривые одновременного процесса получения надпероксида калия из щелочного раствора пероксида водорода (образец №2).

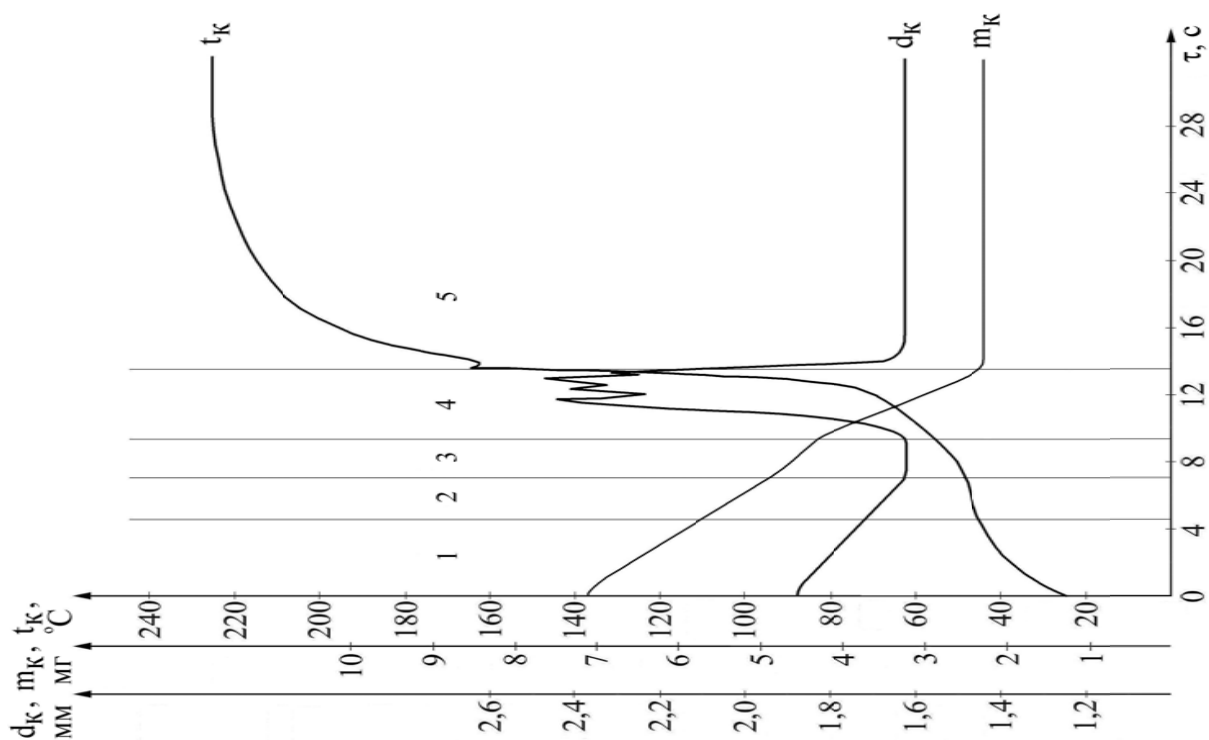


Рис. 1.23. Кинетические кривые совмещенного процесса получения надпероксида калия из щелочного раствора пероксида водорода (образец № 3)

3. Третий период начинается при достижении концентрации кристаллизующего вещества в поверхностном слое $C_{\text{пов}} = 40 \dots 43 \%$ и происходит при постоянном диаметре капли. Процесс удаления влаги сопровождается незначительным выделением кислорода вследствие термического разложения избытка пероксида водорода. Благодаря выделению кислорода происходит перемешивание вещества в капле. Это дает основание полагать, что температурный и концентрационный градиенты в материале капли пренебрежимо малы, т.е. допущение о постоянстве температуры $t_k(r, \tau) = t_{\text{пов}}(\tau) = t_k(\tau)$ и концентрации $C_k(r, \tau) = C_{\text{пов}}(\tau) = C_k(\tau)$ по сечению капли не является слишком жестким. На экспериментальных кривых $m_k(\tau)$ данное предположение подтверждается крайне несущественным изменением скорости убыли массы капли на протяжении всего периода. Повышение температуры капли обуславливается увеличением концентрации раствора (температурной депрессией) и экзотермическим характером его разложения.

4. Период синтеза KO_2 через образование промежуточного аддукта $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, начало которого фиксируется на приведенных зависимостях при температуре капли $t_k = 53 \dots 57 \text{ }^\circ\text{C}$.

Кристаллизация $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ из раствора сопровождается разложением избытка перекиси водорода, следствием которого является интенсивное выделение кислорода и резкое увеличение диаметра частицы с коэффициентом раздувания $k_{\text{раз}} = d_4/d_3 = 1,43 \dots 1,46$. Отсутствие периода кипения, характерного для большинства растворов при распылительной сушке, позволяет сделать вывод об отсутствии внутренней задачи передачи влаги при кристаллизации раствора.

Далее $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ диспропорционирует с образованием KO_2 и воды, при этом неизбежно протекает побочная реакция разложения целевого продукта и выделяющийся кислород раздувает каплю, интенсивно перемешивая реакцию массу.

Визуально окончание этого периода определяется по резкому сжатию частицы с коэффициентом сжатия $k_{\text{ж}} = d_4/d_5 = 1,43 \dots 1,46$ и практически мгновенным образованием твердой полый частицы желто-канареечного цвета. Данный период характеризуется наличием экзотермического пика на термограммах, соответствующего реакциям диспропорционирования и разложения перекисных продуктов.

5. Период падающей скорости сушки, который начинается с момента, когда скорость удаления влаги из частицы ограничивается лишь скоростью перехода воды, энергетически связанной с материалом, в свободное состояние. В этом периоде интенсивность обезвоживания заметно снижается, что объясняется уменьшением количества оставшейся воды и ее более сильной связью с материалом. Однако в этом периоде масса капли практически не изменяется, что позволяет исключить его из рассмотрения при расчете реактора.

В процессе синтеза капля щелочного раствора пероксида водорода трансформировалась в гранулу надпероксида калия с эластичной коркой. Во всех проведенных опытах высушенные частицы были полыми, с тонкими оболочками, близкими к сферическим.

Из приведенных графических данных видно, что лимитирующей стадией процесса в целом является дегидратация исходного раствора (непосредственно сушка). Образование надпероксида калия (диспропорционирование $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$) происходит практически мгновенно.

Полученные данные могут быть взяты за основу при расчете режимных и конструктивных параметров процесса получения надпероксида калия из гидроксида калия и пероксида водорода в реакторе распылительного типа.

1.6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ СХЕМА ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ НАДПЕРОКСИДА КАЛИЯ ИЗ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ГИДРОКСИДА КАЛИЯ В РЕАКТОРЕ РАСПЫЛИТЕЛЬНОГО ТИПА

На основании проведенных и описанных выше экспериментальных исследований был разработан непрерывный ресурсосберегающий технологический процесс синтеза надпероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия в реакторе распылительного типа [39 – 54] (принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.24).

В смеситель с мешалкой 1 подают водный 50 %-ный раствор пероксида водорода. Одновременно туда же дозируют $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, выступающий в качестве стабилизатора щелочного раствора пероксида водорода, из расчета 8,5 г на литр 50 %-ного раствора H_2O_2 [48, 61]. После полного растворения сульфата магния полученный раствор поступал в реактор из нержавеющей стали 3, снабженный мешалкой, охлаждающей рубашкой и донной сеткой, в котором происходило его охлаждение проточной водой до температуры 10...12 °С. Затем в реактор из бункера 2 добавляли твердый гидроксид калия в количестве, необходимом для выдерживания заданного мольного соотношения. Скорость подачи гидроксида калия была подобрана таким образом, чтобы температура в зоне реакции, контролируемая с помощью термопары, не превышала 20...25 °С во избежание разложения перекисных продуктов. После добавления всего гидроксида калия определялся титр полученного раствора на содержание в нем активного кислорода [59, 60]. Если содержание активного кислорода в полученном растворе было меньше 15 % мас., то к нему добавляли 50 %-ный раствор пероксида водорода до достижения нужного значения титра. Полученный таким образом щелочной раствор пероксида водорода сливался в промежуточную емкость 4, где он хранился при температуре, не превышающей 30...35 °С, оставаясь стабильным на протяжении 2 суток [65]. Из емкости 4 полученный раствор перистальтическим насосом 5 подавался в охлаждаемую водой пневматическую форсунку 7, размещенную на оси реактора распылительного типа 6.

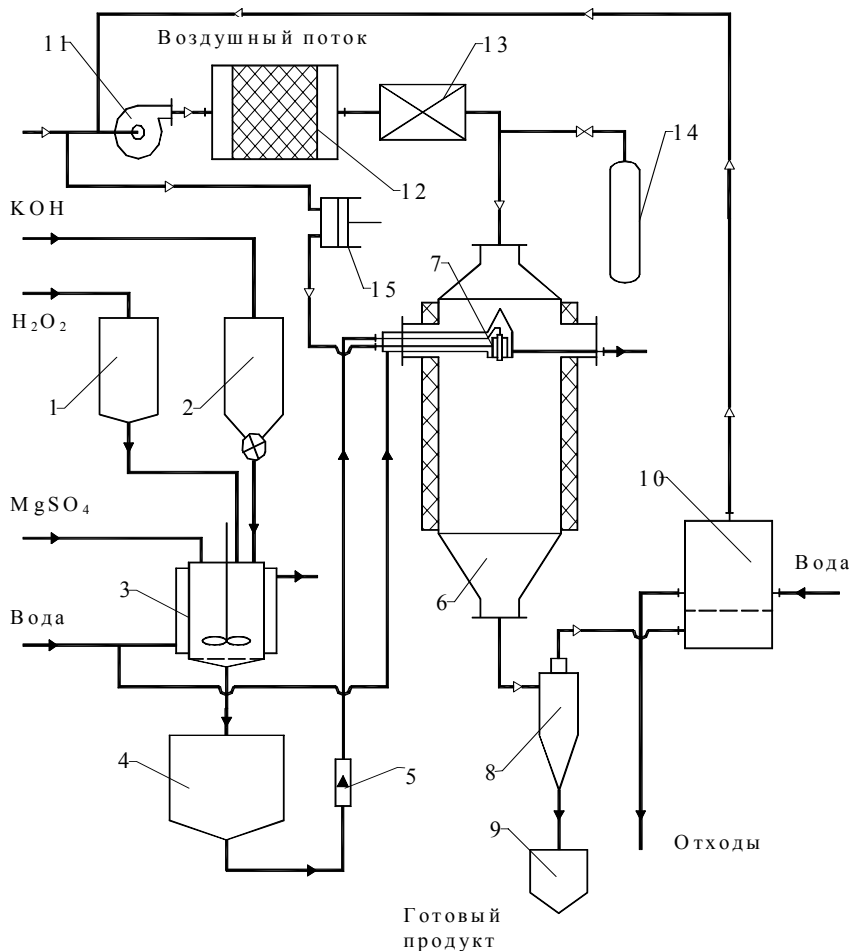


Рис. 1.24. Технологическая схема производства надпероксида калия:

- 1 – смеситель; 2 – бункер; 3 – реактор; 4 – промежуточная емкость; 5 – насос;
6 – реактор распылительного типа; 7 – форсунка; 8 – циклон; 9 – контейнер для
сбора готового продукта; 10 – барботер; 11 – газодувка; 12 – адсорбер;
13 – калорифер; 14 – баллон с диоксидом углерода; 15 – компрессор

Воздух, используемый в качестве распыливающего агента, подается компрессором 15. Одновременно с щелочным раствором пероксида водорода в реактор через штуцер, расположенный в его верхней части, подавался предварительно осушенный воздух, нагретый до требуемой температуры электрическим калорифером 13. Расход сушильного агента, нагнетаемого газодувкой 11, регулировался с помощью заслонки.

Осушка воздуха происходила до его нагрева в адсорбере 12. Для улавливания целевого продукта использовалась батарея циклонов 8. Для повышения эффективности улавливания частиц мелкодисперсной фракции может быть так же использован рукавный фильтр из негорючих неорганических волокон. Целевой продукт собирался в герметичном контейнере 9. Воздушный поток из батареи циклонов направляется в барботер с водой 10, где происходила его очистка от частиц твердой фазы (K₂O, KOH и др.) и охлаждение до температуры 30 °С. Образовавшийся после этой стадии раствор гидроксида калия может быть возвращен в производственный цикл на стадии смешения исходных реагентов. Затем очищенный газ поступает в адсорбер 12 и дальнейший процесс протекает по описанной ранее схеме, т.е. газ на протяжении всего технологического процесса циркулирует по замкнутой схеме.

Так как получаемый K₂O в дальнейшем планируется использовать в качестве основы для регенеративных продуктов, в сушильный агент перед его поступлением в камеру реактора 8 можно вводить определенное количество диоксида углерода из баллона 14. Такой прием позволяет получить продукт с заранее заданным содержанием карбоната калия, равномерно распределенного по всему объему. Карбонат калия выступает в качестве структурообразующей добавки, препятствующей оплавлению и плавлению регенеративного продукта при его эксплуатации в СЖО, что улучшает условия диффузии газов внутрь гранул регенеративного продукта и, как следствие этого, увеличивается степень отработки регенеративного продукта [43 – 45, 47, 50].

В табл. 1.3 представлены химические составы образцов надпероксида калия, полученных при различных технологических режимах.

1.3. Состав целевого продукта при различных технологических параметрах процесса

Номер образца	Параметр процесса				Химический состав, % мас.			
	T, °C	φ, г/г	H ₂ O ₂ /KOH, моль/моль	C _{CO₂} , % объемные	KO ₂	KOH	K ₂ CO ₃	H ₂ O
1	220	0,010	1,9	0,01	72,62	14,33	7,07	4,76
2	210	0,010	2,1	0,04	70,20	10,70	15,12	3,24
3	220	0,011	2,0	0,04	67,80	11,44	16,30	3,30
4	240	0,005	1,75	0,01	84,21	6,76	4,27	2,81
5	250	0,003	1,65	–	87,53	7,22	1,61	2,62
6	220	0,005	1,5	–	74,33	15,84	1,87	5,97
7	170	0,005	1,60	0,02	71,34	12,64	10,51	3,75
8	240	0,003	3,0	–	61,94	26,37	2,31	7,65

Для получения продукта с высоким содержанием надпероксида калия воздух, используемый в качестве распыливающего и сушильного агента, необходимо предварительно освобождать от паров воды. Для их поглощения могут быть рекомендованы традиционные сорбенты, например цеолиты, силикагели, γ- Al₂O₃ и др.

1.7. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАДПЕРОКСИДА КАЛИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И ГИДРОКСИДА КАЛИЯ

Полученный надпероксид калия, как правило, содержит в своем составе надпероксид, гидроксид и карбонат калия. Возможными компонентами могут также быть пероксиды калия и водорода и вода. Точное аналитическое определение состава полученного продукта необходимо для контроля и варьирования условий протекания процесса с целью получения исходного продукта с заранее заданными свойствами.

Коллектив авторов выражает глубокую благодарность канд. хим. наук А.И. Карелину (ИНПХ РАН, Черноголовка), проводившему исследования образцов надпероксида калия методами РФА, ИК и КР-спектроскопии и ст. науч. сотруднику Н.В. Кокоревой (ОАО "Корпорация «Росхимзащита»", г. Тамбов), проводившей исследования образцов методом ДТА.

1.7.1. ИК И КР-СПЕКТРОСКОПИЯ И РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ

Рентгенограммы образцов регистрировали на дифрактометре ДРОН-УМ-2 с фильтрованным CuK_α-излучения (λ = 0,15418 нм).

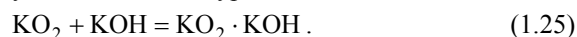
ИК-спектры поглощения суспензий в вазелиновом и суспензий во фторированном масле регистрировали на ИК спектрофотометре UR-20 в области 400...4000 см⁻¹.

Спектры КР порошков в капилляре регистрировали на спектрометре Coderg PНО с возбуждением линий 514,5 нм (300...450 мВт) аргонового лазера ІІА-120-1 при спектральной ширине щели 2 см⁻¹ в области 700...1500 и 3200...4000 см⁻¹.

Для исследований были взяты 5 образцов K₂O₂, полученных при различных технологических условиях синтеза. Технологические параметры ведения процесса и химический состав образцов, определенный химическими методами анализа [59, 60], приведены в табл. 1.4.

Дифракционные линии K₂O₂ обнаружены при изучении всех образцов. Среди них наибольшую интенсивность имеет линия при 2Θ = 31,4°, что отвечает межплоскостному расстоянию 2,849 Å.

Линия при 2Θ = 43,4° в образцах № 1 – 3 может быть отнесена к следам основной соли надпероксида калия K₂O₂ · KOH ≡ K₂(OH)O₂. У образцов № 4, 5 эта линия отсутствует. Чтобы убедиться в правильности идентификации следов основной соли, было изучено взаимодействие надпероксида калия с безводным гидроксидом калия. При этом было установлено, что эквимолярная смесь после прогрева при 300 °С в вакууме превращается в основную соль согласно уравнению:



**1.4. Состав целевого продукта
при различных технологических параметрах процесса**

Номер образца	Параметр процесса			
	$T, ^\circ\text{C}$	$\varphi, \text{г/г}$	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH}, \text{ моль/моль}$	$C_{\text{CO}_2}, \% \text{ объемные}$
1	220	0,010	1,9	0,01
2	210	0,010	2,1	0,04
3	220	0,011	2,0	0,04
4	240	0,005	1,75	0,01
5	250	0,003	1,65	–
	Химический состав, %			
	K_2O	KOH	K_2CO_3	H_2O
1	72,62	14,33	7,07	4,76
2	70,20	10,70	15,12	3,24
3	67,80	11,44	16,30	3,30
4	84,21	6,76	4,27	2,81
5	87,53	7,22	1,61	2,62

Высокотемпературная реакция сопровождается исчезновением дифракционных линий исходных веществ. Вместо них появляются две новые интенсивные линии – при $2\Theta = 30,4^\circ (I_{\text{отн}} = 100 \%)$ и $2\Theta = 43,4^\circ (I_{\text{отн}} = 52 \%)$.

У образцов 1, 2, 3 линия $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{KOH}$ при $2\Theta = 30,4^\circ$ маскируется аналогичной линией ($2\Theta = 30,8^\circ$) $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

По данным рентгенофазового анализа основная соль K_2O образуется в ходе высокотемпературной реакции K_2O с любым веществом, в котором содержатся гидроксид-ионы, например, с KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и т.д.

В табл. 1.5 приведены результаты качественного определения различных ионов по спектрам ИК и КР. Колебание $\nu(\text{O}-\text{O})$ иона O_2^- неактивно в ИК-спектре, присутствие надпероксид-иона определяется только по спектру КР. Интенсивная линия $\nu(\text{O}-\text{O})$ иона O_2^- при $1142 \dots 1147 \text{ см}^{-1}$ найдена в спектрах КР у всех пяти образцов.

1.5. Определение различных ионов в образцах надпероксида калия

Метод анализа	Ион	$\nu, \text{см}^{-1}$	Номер образца				
			1	2	3	4	5
СКР	O_2^-	$\nu(\text{o-o})$	1144	1142	1143	1146	1147
СКР	OH^-	$\nu(\text{o-h})$	3632	3637	3636	3635	3631
			3615				
ИКС	OH^-	$\nu(\text{o-h})$	3528	3528	3520	3530	3525
СКР	CO_3^{2-}	$\nu_s(\text{c}_{\dots}\text{o})$	1060	1062	1062	–	–
ИКС	CO_3^{2-}	$\nu_{\text{as}}(\text{c}_{\dots}\text{o})$	1450	1430	1420	–	–

Колебание $\nu_1 \text{CO}_3^{2-}$ с частотой $1060 \dots 1062 \text{ см}^{-1}$ активно только в спектрах КР, а колебание $\nu_3 \text{CO}_3^{2-}$ с частотой $1420 \dots 1450 \text{ см}^{-1}$ – в ИК спектре. Соответствующая линия СКР и полоса ИК поглощения карбонат-иона найдены у образцов 1 – 3, но не найдены у образцов 4, 5, полученных сжиганием металлического калия в кислороде. По данным химического анализа, образец 5 содержит 1,6 %, а образец 4 – всего 1,3 % K_2CO_3 . Указанные количества примеси находятся ниже порога чувствительности метода колебательной спектроскопии.

Метод СКР, так же как и данные химического анализа, не подтверждает присутствия K_2O_2 в исследованных образцах. Нет также никаких признаков существования пероксида водорода – стабилизированного, допустим, примесью карбоната калия. Ион O_2^{2-} и молекула H_2O_2 были бы определены по наличию линии при 840 и 880 см^{-1} , соответственно, которую, однако, не удалось обнаружить ни в одном случае. Таким образом, можно сделать вывод, что диспропорционирование дипероксигидрата пероксида калия как в случае проведения процесса синтеза K_2O_2 из KOH и H_2O_2 в ротационном вакуумном испарителе, так и в аппарате распылительного типа, происходит полностью.

Гидроксид-ионы определяют во всех образцах по наличию узкой линии $\nu(\text{OH}^-)$ при $3631 \dots 3637 \text{ см}^{-1}$ в спектре КР и наличию узкой полосы $\nu(\text{OH}^-)$ при 3528 см^{-1} . Несовпадение частот в ИК и КР спектре дает основание предполагать, что гидроксид-ионы в кристаллической структуре примеси $\text{KOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ имеют, вероятно, антипараллельную ориентацию. Благодаря мостикам $\text{HO}^- \dots \text{HOH} \dots \text{OH}^-$ может произойти расщепление колебательных уровней эквивалентных осцилляторов OH^- в соответствии с характерным для центросимметричной структуры правилом альтернативного запрета.

Мелкодисперсные частицы K_2O слипаются в комки, что может привести к образованию пор и каналов. В случае заполнения этих пор и каналов адсорбированными молекулами H_2O возникла бы в ИК-спектре характерная для цеолитной воды широкая полоса $\nu(\text{OH}^-)$ при 3400 см^{-1} . Смещенные в область $1960, 2810$ и 3040 см^{-1} широкие полосы $\nu(\text{OH}^-)$ свидетельствуют о том, что молекулы воды связаны гидроксидом калия. При этом образуются сильные водородные связи с кислородным

атомом аниона ОН⁻. Вариация интенсивности отмеченных трех широких полос от образца к образцу указывает на некоторые различия в степени гидратации гидроксида калия – состав несколько отклоняется от КОН · Н₂О.

Как видно из представленных данных колебательной спектроскопии, во всех образцах надпероксида калия, полученных из пероксида водорода и гидроксида калия предложенным способом, не обнаружено присутствия К₂О₂ и Н₂О₂, что совпадает с данными химического анализа. Таким образом, можно сделать однозначный вывод, что диспропорционирование промежуточного аддукта К₂О₂ · Н₂О₂ при получении КО₂ из пероксида водорода и гидроксида калия в реакторе распылительного типа происходит полностью [46]. Во всех образцах полученного КО₂ присутствует вода, связанная с гидроксидом калия, хотя состав полученных кристаллогидратов несколько отклоняется от КОН · Н₂О.

1.7.2. ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Несмотря на то, что надпероксид калия был получен в чистом виде почти двести лет назад [1], в литературе приводились достаточно противоречивые данные об его поведении при нагревании. Данные, полученные разными авторами [76, 78 – 80], существенно отличаются – до сих пор нет единого мнения о температуре плавления надпероксида калия и следующего за этим выделением всего активного кислорода.

Кривые нагревания образцов КО₂, записанные на воздухе при атмосферном давлении [76], характеризуются наличием двух эндотермических эффектов при 130...148 и при 390...410 °С и одного экзотермического эффекта, начинающегося сразу после второго эндотермического эффекта. Было установлено, что надпероксид калия, теряя во время первого эндотермического эффекта небольшое количество кислорода (около 4 %), остается устойчивым до температуры второго эндотермического эффекта при 390 °С. Последний сопровождается плавлением и интенсивным выделением кислорода с образованием на первой стадии, по мнению авторов работы, пероксида калия, на что указывает наличие перегиба на кривой выделения кислорода около 410 °С. В атмосфере кислорода эффект наблюдается при более высокой температуре – при 445...460 °С.

Для более полного выяснения природы этих эффектов в широком интервале давлений и с измерением объема кислорода, выделяющегося при нагревании, авторами [79] были записаны кривые нагревания чистых образцов надпероксида калия, специально для этого синтезированных. Первый эффект на кривой нагревания КО₂, содержащего 99 % основного вещества, наблюдался при 110 °С. Учитывая, что упругость диссоциации КО₂ при 100 °С составляет 0,035 мм рт.ст. и что при температуре 127 °С имеет место переход тетрагональной модификации КО₂ в кубическую [7, 75], авторами было сделано предположение, что этот эффект обусловлен энантиотропным превращением, что подтверждается обратимостью эффекта [79]. Наблюдаемое при этом небольшое выделение кислорода связано с реакцией надпероксида калия и избытком адсорбционной воды после перестройки кристаллической структуры. Второй эндотермический эффект, при котором заметно интенсивное выделение кислорода, колеблется при атмосферном давлении в пределах 500...550 °С в зависимости от чистоты исследуемого препарата. Он сопровождается образованием жидкой фазы. Многие исследования говорят о том, что этот эффект отвечает не плавлению чистого надпероксида калия, а плавлению смеси КО₂, продуктов его распада и первоначальных примесей гидроксида и карбоната [78 – 80]. Сразу после второго эндотермического эффекта следует экзотермический эффект, сопровождающийся потерей всего активного кислорода.

Как видно из приведенных данных, температура плавления для систем, содержащих надпероксид калия, и следующее за этим выделение всего активного кислорода у разных авторов отличается почти на 100 °С. Поэтому представляет интерес провести исследование методом дифференциального термогравиметрического анализа (ДТА) полученных из пероксида водорода и гидроксида калия образцов надпероксида калия и сравнить полученные результаты с данными, приведенными для различных систем, содержащих КО₂, полученный путем сжигания металлического калия.

Дифференциальный термогравиметрический анализ образцов проводился на исследовательском комплексе TAG-24 фирмы "Setaram" (Франция). Исследовались образцы массой до 70 мг. Температуру регистрировали с точностью до 0,01 °С, изменения массы образцов фиксировались с точностью до 0,01 мг. Образцы помещались в платиновый тигель. Исследования проводились на воздухе при атмосферном давлении со скоростью нагрева 3 – 5 градуса в минуту. Для измерения температуры служила платина – платино-родиевая термопара, проградуированная по общепринятым реперным точкам. На рис. 1.25 приведены результаты ДТА, снятые для образца 2 из табл. 1.4.

На кривой ДТА (рис. 1.25) имеются четыре экзотермических и пять эндотермических эффектов. Первый экзотермический эффект, начинающийся при $T \approx 65$ °С и сопровождающийся увеличением массы, отвечает взаимодействию части КОН, содержащейся в образце с диоксидом углерода атмосферного воздуха. Этот эффект не наблюдался у авторов [78, 79], так как исследуемые ими образцы изначально не содержали КОН. Следующий за ним эндотермический эффект при $T \approx 119$ °С является эффектом полиморфного превращения КО₂, соответствующим переходу тетрагональной модификации в кубическую. Данный эффект примерно при этой температуре отмечался у авторов [76, 79 – 81]. Наблюдаемое уменьшение массы образца можно объяснить взаимодействием освобождающейся при данном энантиотропном превращении сорбированной влаги с КО₂. Этому процессу соответствует второй экзотермический эффект, имеющий максимум при $T \approx 138$ °С, что согласуется с литературными данными [82].

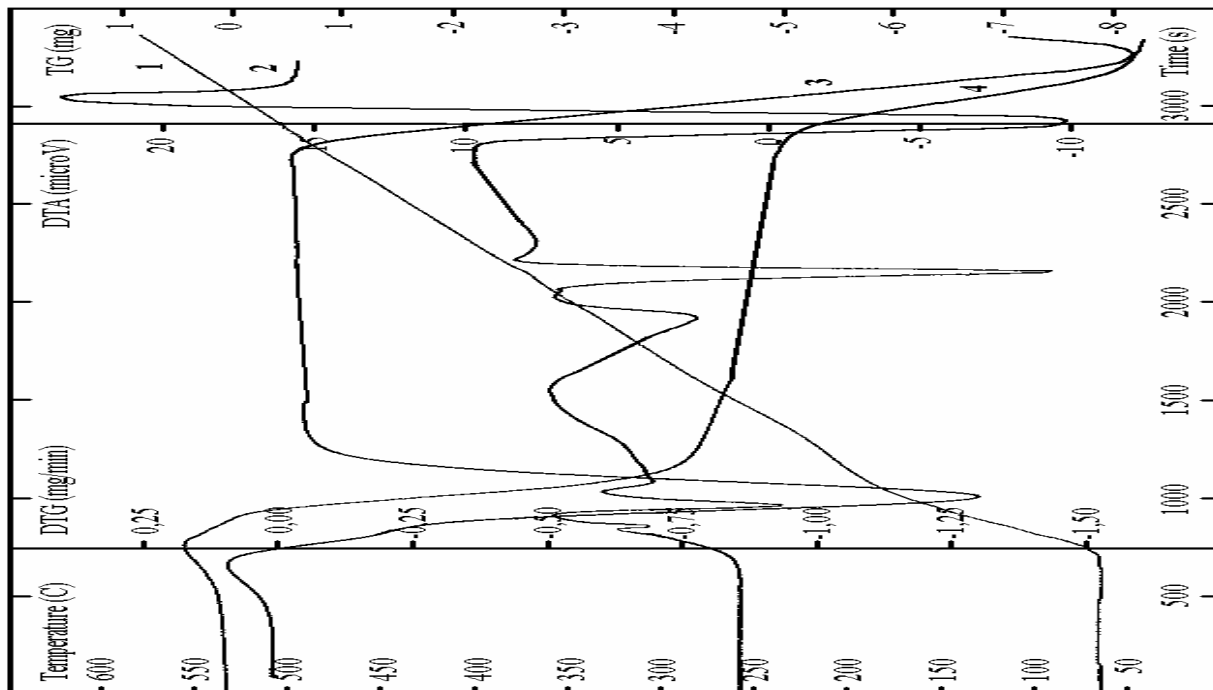


Рис. 1.25. Дериватограмма образца KO_2 , полученного путем взаимодействия гидроксида калия и пероксида водорода:
 1 – кривая изменения температуры; 2 – кривая ДТА; 3 – дифференциальная кривая изменения массы;
 4 – кривая интегрального изменения массы

Следующий за этим при $T \approx 150$ °C второй эндотермический эффект соответствует дегидратации кристаллогидратов [83] KOH и K_2CO_3 , содержащихся в исследуемом образце. Выделяющаяся при этом вода взаимодействует с KO_2 , чему соответствует третий экзотермический эффект, имеющий максимум при $T \approx 173$ °C. При этих эффектах происходит уменьшение массы образцов примерно на 5 % за счет выделения кислорода. Далее, как видно из рис. 1.25, на кривой ДТА при $T \approx 335$ °C наблюдается эндотермический эффект, соответствующий полиморфному превращению β $\text{KOH} \rightarrow \gamma$ KOH . Температуры и величины эффектов, отвечающих полиморфным превращениям, могут меняться в зависимости от состава смеси, что отмечалось и у авторов [7, 82]. В этом же интервале температур происходит твердофазовое взаимодействие гидроксида калия с надпероксидом калия по уравнению реакции (1.25) с образованием соединения $\text{KO}_2 \cdot \text{KOH}$ и дающего непрерывный ряд твердых растворов с KOH и KO_2 при повышенных температурах, что подтверждается как литературными данными [79, 81], так и данными рентгенофазового анализа, приведенными в разделе 1.7.1. Следующий эндотермический эффект на кривой ДТА при $T \approx 375$ °C соответствует фазовому переходу второго рода $\beta \text{KO}_2 \cdot \text{KOH} \leftrightarrow \gamma \text{KO}_2 \cdot \text{KOH}$. Эти эффекты не сопровождаются изменением массы исследуемого образца. Затем на кривой ДТА при $T \approx 498$ °C наблюдается эндотермический эффект, соответствующий плавлению всей системы. Авторы [82] отмечают, что система $\text{KO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3$ плавится при $T \approx 470$ °C. Состав эвтектики соответствует 12,8 мол. % K_2CO_3 . Однако в нашем случае число исходных компонентов в исследуемом образце было большим, поэтому логично будет предположить за счет этого изменение на 28 °C температуры данного эффекта. При $T \approx 524$ °C наблюдается экзотермический эффект, сопровождающийся выделением всего активного кислорода (15,4 %), что хорошо согласуется с выводами авторов [79, 81] и существенно отличается от мнения авторов [76], считающих, что температура плавления KO_2 и последующего термического разложения независимо от давления и состава составляет $T \approx 380$ °C. Около 3 % активного кислорода выделяется за счет диссоциации надпероксида калия в течение всего опыта. Следует иметь в виду, что вследствие малой скорости диссоциации вблизи равновесия начало диссоциации на кривой ДТА практически не наблюдается, что находится в согласии с выводами авторов [79].

Как видно из результатов термогравиметрических исследований, поведение при нагревании образцов надпероксида калия, полученных различными способами, существенно отличается друг от друга. Для образцов надпероксида калия, полученных из гидроксида калия и пероксида водорода, на кривой ДТА наблюдается больше эффектов, связанных с изменением внутренней энергии системы. Это объясняется большим числом компонентов в исследуемом образце. Однако полученные данные хорошо согласуются с результатами исследований [79, 81, 82], полученными для бинарных систем на основе надпероксида калия.

Данные термогравиметрического анализа для образцов KO_2 , полученных из пероксида водорода и гидроксида калия, содержащих различное количество KOH и K_2CO_3 , позволяют сделать вывод о том, что увеличение содержания KOH в исследуемом образце уменьшает точку плавления системы, а увеличение доли K_2CO_3 , наоборот, приводит к тому, что система в целом плавится при более высокой температуре. Кроме того, отмечено, что изменение состава исследуемого продукта может изменить температуры и величины эффектов, соответствующих полиморфным превращениям, что также подтверждается литературными данными [79, 81, 82].

1.8. ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМОСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННОГО НАДПЕРОКСИДА КАЛИЯ

При конструировании изолирующих дыхательных аппаратов (ИДА) и прочих средств жизнеобеспечения, где используются регенеративные продукты, необходимы количественные знания их хемосорбционных свойств. Поэтому представлялось интересным сравнение хемосорбционных свойств регенеративного продукта на основе полученного из пероксида водорода и гидроксида калия в реакторе распылительного типа надпероксида калия с промышленно выпускаемыми регенеративными продуктами – такими как ОКЧ-3 и ОКЧ-3М [84], наиболее широко используемыми для данных целей. Для этого были специально изготовлены регенеративные продукты на основе синтезированного надпероксида калия (в дальнейшем для них будет использоваться аббревиатура РПС).

Методика приготовления регенеративного продукта на основе полученного надпероксида калия заключается в следующем. Сначала прессовались пластины диаметром 94 мм и высотой 10 – 11 мм. Плотность полученных пластин составляла примерно $1,45 \text{ г/см}^3$. Отпрессованные пластины дробились в камере с осушенным и декарбонизованным воздухом. Затем отсеивалась необходимая для экспериментов фракция. Для стабилизации химического состава полученный зерненный продукт подвергался термической обработке посредством выдержки при температуре 150°C в течение 2,5 – 3 ч. Каждая партия исходного продукта перед испытаниями анализировалась на содержание KO_2 , KOH , K_2CO_3 химическими методами [59, 60].

Фракционный и химический состав исследуемых регенеративных продуктов РПС, ОКЧ-3 и ОКЧ-3М приведен в табл. 1.6 и табл. 1.7 соответственно.

1.6. Фракционный состав исследуемых регенеративных продуктов

ОКЧ-3		ОКЧ-3М		РПС	
Размер зерен, мм	Состав, %	Размер зерен, мм	Состав, %	Размер зерен, мм	Состав, %
5,5 – 6,5	2,9	больше 5,5	0,64	больше 5,5	2
3,5 – 5,5	62,9	3,5 – 5,5	8,06	3,5 – 5,5	78
1 – 3,5	33,8	2,0 – 3,5	90,1	2,0 – 3,5	17
≤ 1	0,5	1,0 – 2,0	1,14	1,0 – 2,0	3

1.7. Химический состав исследуемых регенеративных продуктов

Название продукта	Химический состав продукта, % массовых						Прочность продукта, %
	KO_2	KOH	K_2CO_3	Асбест	CaO	Активный O_2	
РПС	66,7	10,5	18,1	нет	нет	22,5	90,4
ОКЧ-3	83,1	0,2	1,6	2	13	27,4	95,3
ОКЧ-3М	83,1	0,2	1,5	2	13	27,4	95,4

Основная функция регенеративных продуктов – поглощение диоксида углерода, выдыхаемого человеком, и обеспечение его кислородом. Способность продукта поглощать диоксид углерода и выделять кислород характеризуют такие показатели, как динамическая емкость и защитная мощность слоя продукта. Защитная мощность слоя регенеративного продукта определяется временем достижения за слоем продукта концентрации диоксида углерода $1,4 + 0,1\%$ объемных.

Динамическая емкость и защитная мощность слоя регенеративных продуктов РПС, ОКЧ-3 и ОКЧ-3М определялись в динамической трубке на динамической установке. Принципиальная схема динамической установки приведена на рис. 1.26.

Сжатый воздух поступает от сети или от компрессора через тройник и фильтр в динамический прибор. Поступление воздуха в прибор регулируется винтовым зажимом 20, надетым на резиновую трубку свободного конца тройника, через который удаляется избыток воздуха. В фильтре воздух очищается от масла, влаги и механических примесей. На выходе из фильтра воздух разделяется на два потока: один поток направляется в дозирующий реометр 1, а другой – в регулятор давления 6. Из реометра 1 воздух поступает в смеситель 3, где он смешивается с CO_2 . Поступление диоксида углерода в прибор из баллона 18 регулируется редуктором 19. По выходе из редуктора диоксид углерода разделяется на два потока, один из которых направляется в дозирующий реометр 2 и далее в смеситель 3, а другой – в регулятор давления 7. Из смесителя 3 газовоздушная смесь поступает в увлажнитель 9, а затем в смеситель 11 и психрометр 12, где опреде-

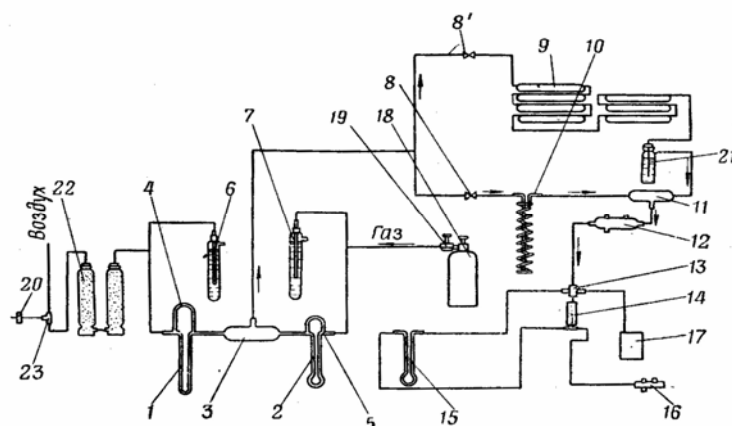


Рис. 1.26. Схема динамической установки для испытания регенеративных продуктов:

1, 2 – реометры; 3, 11 – смесители; 4, 5 – капилляры; 6, 7 – регуляторы давления; 8, 8' – двухходовые краны; 9 – увлажнитель; 10 – змеевик; 12, 16 – психрометры; 13 – подающий патрубок; 14 – динамическая трубка; 15 – манометр; 17 – газоанализатор; 18 – баллон с CO_2 ; 19 – редуктор; 20 – зажим; 21 – барботер; 22 – фильтр; 23 – тройник [46]

ляются ее влажность и температура. Если влажность ГВС на выходе из увлажнителя 9 ниже заданной, то в барботер 21 наливается дистиллированная вода, если влажность выше заданной, то открывается кран 8 и часть ГВС из смесителя 3 направляется в смеситель 11 через змеевик 10. Из психрометра 12 увлажненная ГВС через подающий патрубок 13 поступает в динамическую трубку 14 и выходит через психрометр 16 в окружающую среду.

Динамическая трубка представляет собой стеклянный цилиндр с двумя отводами у дна и постоянным внутренним диаметром по всей градуированной части. В динамическую трубку помещается стеклянное кольцо высотой 10...12 мм и с диаметром, меньшим диаметра трубки на 0,5...0,8 мм. На стеклянное кольцо накладывается кружок из металлической сетки, на который помещается исследуемый продукт.

Испытания на динамической установке проводились при следующих условиях:

диаметр динамической трубки, мм	39 ± 0,5;
высота динамической трубки, мм	220;
объемный расход ГВС, дм ³ / мин	7,0 ± 0,3;
объемный расход диоксида углерода, дм ³ / мин	0,28 ± 0,005;
концентрация диоксида углерода в ГВС, % об.	4,0 ± 0,2;
температура ГВС, °С	23,0 ± 0,5;
относительная влажность ГВС, %	95 ± 3;
высота слоя исследуемого продукта в динамической трубке, мм	185 ± 5;

Объемные расходы ГВС и диоксида углерода заданы при температуре 20 °С и давлении 101,3 кПа.

За критерий окончания опыта принималось достижение в ГВС за слоем продукта концентрации диоксида углерода 1,4 ± 0,1 % или снижение концентрации кислорода до 23,5 ± 0,1 %. Количество поглощенного диоксида углерода определялось как разница между общим количеством поданного в систему и количеством вышедшего из системы за время опыта CO₂. Количество выделенного кислорода рассчитывалось по изменению его объемной концентрации в выходящем потоке ГВС в единицу времени. Изменение концентрации CO₂ и O₂ фиксировалось с помощью газоанализатора.

Данные, полученные при испытании хемосорбционных регенеративных продуктов РПС, ОКЧ-3 и ОКЧ-3М в динамической установке, представлены в табл. 1.8, 1.9 и 1.10 соответственно.

Динамическая емкость регенеративного продукта РПС по диоксиду углерода составила 103 дм³/кг. Защитная мощность слоя – 65 мин. Опыт был остановлен, так как концентрация кислорода в выходящей ГВС достигла минимально допустимого значения.

1.8. Определение динамической емкости и защитной мощности слоя регенеративного продукта РПС

Время от начала опыта, мин	Относительная влажность ГВС, %	Концентрация диоксида углерода, %		Концентрация кислорода, %
		Вход	Выход	
0	95,0	4,1	0	20,7
5	95,3	4,1	0	30,2
10	96,1	4,1	0	29,7
15	96,1	4,1	0	29,3
20	96,2	4,1	0	29,0
25	95,6	4,1	0	27,4
30	97,1	4,1	0	26,0
35	96,8	4,1	0	25,4
40	96,7	4,1	0	25,5
45	96,7	4,1	0	25,1
50	96,8	4,1	0	24,3
55	95,7	4,1	0	24,4
60	97,4	4,1	0	23,8
65	96,3	4,1	0	23,5

Примечание. Масса исследуемого продукта составляла 181,1 г.

1.9. Определение динамической емкости и защитной мощности слоя регенеративного продукта ОКЧ-3М

Время от начала опыта, мин	Относительная влажность ГВС, %	Концентрация диоксида углерода, %		Концентрация кислорода, %
		Вход	Выход	
0	95,0	4,0	0	20,7
5	96,3	4,0	0	27,0
10	97,0	4,0	0	27,0
15	96,5	4,0	0	26,8
20	96,7	4,0	0	26,3
25	98,0	4,0	0	25,9
30	97,2	4,0	0	25,7

35	96,8	4,0	0	25,4
40	96,6	4,0	0	25,1
45	97,0	4,0	0,10	24,8
50	97,4	4,0	0,76	24,0
55	96,5	4,0	1,42	23,5

Примечание. Масса продукта в динамической трубке 210 г.

Динамическая емкость регенеративного продукта ОКЧ-3М по диоксиду углерода составила 70 дм³/кг. Защитная мощность слоя – 55 мин. Опыт был остановлен, так как концентрация диоксида углерода в выходящей ГВС достигла максимально допустимого значения.

1.10. Определение динамической емкости и защитной мощности слоя регенеративного продукта ОКЧ-3

Время от начала опыта, мин	Относительная влажность ГВС, %	Концентрация диоксида углерода, %		Концентрация кислорода, %
		Вход	Выход	
0	95,0	4,0	0	20,7
5	96,3	4,0	0	27,4
10	96,4	4,0	0	27,4
15	96,2	4,0	0	27,1
20	97,0	4,0	0	26,8
25	97,7	4,0	0	26,6
30	96,8	4,0	0	26,4
35	96,3	4,0	0	26,3
40	97,5	4,0	0	26,1
45	96,0	4,0	0,42	25,4
50	96,4	4,0	0,92	24,4
55	98,0	4,0	1,36	23,5

Примечание. Масса продукта в динамической трубке 198 г.

Динамическая емкость регенеративного продукта ОКЧ-3 по диоксиду углерода составила 74 дм³/кг. Защитная мощность слоя – 55 мин 30 с. Опыт был остановлен, так как концентрация диоксида углерода в выходящей ГВС достигла максимально допустимого значения.

В табл. 1.11 представлены данные, показывающее процентное отношение поглощенного диоксида углерода и выделившегося активного кислорода различными регенеративными продуктами при проведении испытаний на динамической установке к стехиометрической емкости единицы массы исследовавшихся продуктов по этим веществам. Как видно из представленных в табл. 1.7 – 1.11 данных, регенеративный продукт РПС превзошел по таким важным критериям, как поглощение диоксида углерода и выделение кислорода на единицу массы, серийные продукты ОКЧ-3 и ОКЧ-3М, приготовленные на основе KO₂, полученного путем сжигания металлического калия.

На рис. 1.27 представлены кривые поглощения диоксида углерода регенеративным продуктом на основе синтезированного KO₂ (РПС) и продуктами ОКЧ-3 и ОКЧ-3М. Как наглядно видно на рис. 1.27, продукт РПС имеет большую емкость по CO₂. Так, если в стандартных условиях опыта продукты ОКЧ-3 и ОКЧ-3М поглотили 14,7 и 14,5 л диоксида углерода соответственно, то продукт РПС отработал на 10 мин больше, поглотил 18,7 л CO₂ (примерно на 27 % больше) и при этом не наблюдалось начала проскока CO₂ через слой продукта.

На рис. 1.28 представлены кривые выделения активного кислорода продуктами РПС, ОКЧ-3 и ОКЧ-3М.

1.11. Сравнительные характеристики емкости по диоксиду углерода и выделению активного кислорода различными регенеративными продуктами при испытаниях на динамической установке

Регенеративный продукт	Стехиометрическое содержание активного кислорода, дм ³ /г	Стехиометрическая емкость по CO ₂ , дм ³ /г	Динамическая емкость по O ₂ , дм ³ /г	Динамическая емкость по CO ₂ , дм ³ /г	Отношение динамической емкости к стехиометрической, %	
					по O ₂	по CO ₂
ОКЧ-3	0,192	0,1274	0,105	0,074	54,69	58,1
ОКЧ-3М	0,192	0,1273	0,09	0,07	46,88	55
РПС	0,1578	0,126	0,144	0,103	91,25	81,74

Примечание. Количество поглощенного диоксида углерода определялось как разница между общим количеством поданного в систему и количеством вышедшего из системы за время опыта CO₂. Количество выделившегося кислорода рассчитывалось по изменению его объемной концентрации в выходящем потоке ГВС в единицу времени. Составы регенеративных продуктов приведены в табл. 1.8.

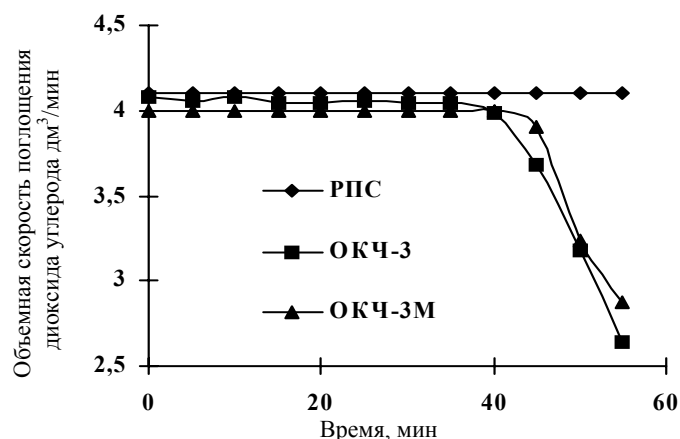


Рис. 1.27. Зависимость объемной скорости поглощения диоксида углерода от времени работы для различных регенеративных продуктов

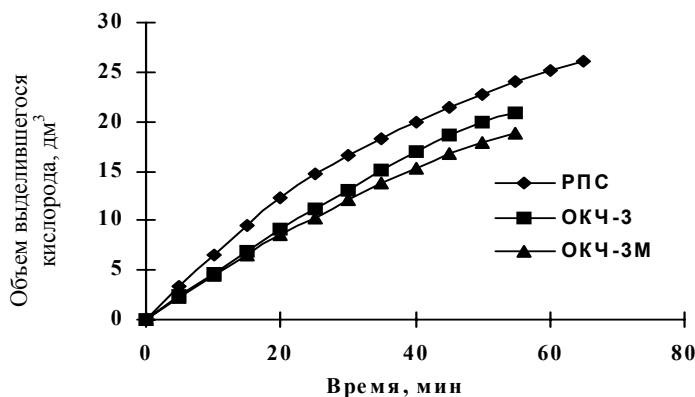


Рис. 1.28. Зависимость выделения кислорода от времени работы для различных регенеративных продуктов

Хорошо видно, что защитная мощность слоя серийных продуктов ОКЧ-3 и ОКЧ-3М составляет 55 мин. За это время из продукта ОКЧ-3 выделилось 20,9 л активного кислорода, а из продукта ОКЧ-3М – 18,8 л кислорода. У продукта РПС защитная мощность слоя составила 65 мин. За это время выделилось 26,0 л (примерно на 30 % больше) активного кислорода. При этом серийные регенеративные продукты ОКЧ-3 и ОКЧ-3М содержали в своем составе около 27,4 % массовых активного кислорода, а продукт РПС только 22,5 %. Было отмечено, что при взаимодействии с водяным паром и диоксидом углерода на поверхности гранул продуктов ОКЧ-3 и ОКЧ-3М образуется пленка расплава из исходных компонентов и продуктов реакции, которая препятствует диффузии газов в объем гранул к еще не прореагировавшему CO_2 и KOH . Из-за этого данные продукты, как показывает опыт их эксплуатации в изолирующих дыхательных аппаратах [85 – 89], обрабатывают по CO_2 и кислороду лишь на 50...70 % от своей стехиометрической емкости. В регенеративном продукте РПС эффект плавления столь ярко не проявляется и степень обработки достигает 90 %.

1.9. ИСПЫТАНИЕ РЕГЕНЕРАТИВНОГО ПРОДУКТА НА ОСНОВЕ СИНТЕЗИРОВАННОГО CO_2 В САМОСПАСАТЕЛЕ СПИ-20 НА УСТАНОВКЕ "ИСКУССТВЕННЫЕ ЛЕГКИЕ"

Из большого опыта эксплуатации различных регенеративных продуктов как в коллективных, так и в индивидуальных средствах защиты органов дыхания человека, имеющихся в ОАО "Корпорация «Росхимзащита»", известно, что одни и те же продукты, помещенные в различные по своей конструкции патроны дыхательных аппаратов, ведут себя по-разному. Это объясняется различными условиями протекания процесса регенерации воздуха (температура в зоне реакции, направление газовых потоков, условия теплообмена и др.). Поэтому представляло интерес провести испытания хемосорбционных свойств продукта РПС в реальном патроне индивидуального самоспасателя и сравнить полученные данные с результатами испытаний в тех же условиях для серийно выпускаемых регенеративных продуктов. Для проведения этих экспериментов был выбран индивидуальный самоспасатель СПИ-20, изготовленный в соответствии с требованиями ТУ 6-16-30-93. Самоспасатель СПИ-20 – один из современных изолирующих дыхательных аппаратов, массово выпускаемых Российской промышленно-

стью. Для него имеется достаточно статистических данных приемочных испытаний и он неоднократно использовался в реальных условиях. Например, был положительно оценен при ликвидации пожара на Останкинской телебашне.

Для этой серии испытаний на основе синтезированного из пероксида водорода и гидроксида калия в реакторе распылительного типа надпероксида калия была изготовлена опытная партия регенеративного продукта, имеющего следующий состав: KO_2 – 70,2 %; K_2CO_3 – 19,1 %; KOH – 5,7 % (остальное составляла кристаллогидратная вода, соединения магния и др.). Приготовленный регенеративный продукт РПС имел следующий фракционный состав: $\geq 6,5$ мм – 3 %; 5,5...6,5 мм – 2,4 %; 3,5...5,5 мм – 36,7 %; 1,0...3,5 мм – 56,3 %; $\leq 1,0$ мм – 1,6 %. Кажущаяся плотность гранул регенеративного продукта РПС составляла около 1,05...1,15 г/см³.

Были снаряжены 10 патронов для самоспасателя СПИ-20 (в патрон засыпалось около 310 г регенеративного продукта, что примерно на 10 % меньше стандартной засыпки продукта ОКЧ – 3М) и на установке "Искусственные легкие" были проведены испытания на соответствие требованиям ТУ 6-16-30-93.

Испытания проводили в режиме средней физической нагрузки при следующих параметрах:

легочная вентиляция, дм ³ /мин	30 ± 1
начальная температура ГВС, °С	37
объемная подача CO_2 , дм ³ /мин	1 ± 0,03
отсос газовой смеси из дыхательного мешка, дм ³ /мин	1,14 ± 0,05
частота дыхания, мин ⁻¹	20 ± 0,5

Объемы кислорода и диоксида углерода указаны при 10 °С и 101,3 кПа. Испытания прекращали при достижении концентрации диоксида углерода в дыхательном мешке 4 %. После этого патроны вскрывались и проводился химический анализ отработанного продукта. Во всех испытаниях время защитного действия самоспасателя составляло 20...22 мин, что соответствует предъявляемым требованиям к аппарату и сопоставимо с временем защитного действия самоспасателя СПИ-20, снаряженного продуктом ОКЧ-3М. Результаты испытаний представлены на рис. 1.29 – 1.31. Кривые среднего, максимального и минимального значения параметров на рис. 1.29 – 1.31 построены по данным, полученным на основании 40 реальных испытаний самоспасателя СПИ-20, снаряженного регенеративным продуктом ОКЧ-3М, в процессе приемо-сдаточных испытаний – как среднеарифметическое значение. Это позволило нам сопоставить результаты испытаний продукта РПС с достаточно достоверными статистически обработанными результатами. Кривые на рис. 1.29 – 1.31 для продукта РПС построены на основании данных, рассчитанных как среднеарифметическое для 10 испытаний.

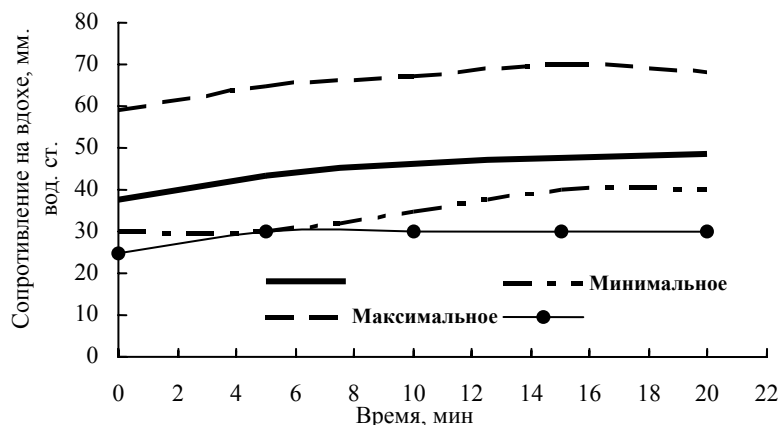


Рис. 1.29. Зависимость сопротивления на входе от времени работы регенеративного продукта в патроне СПИ-20

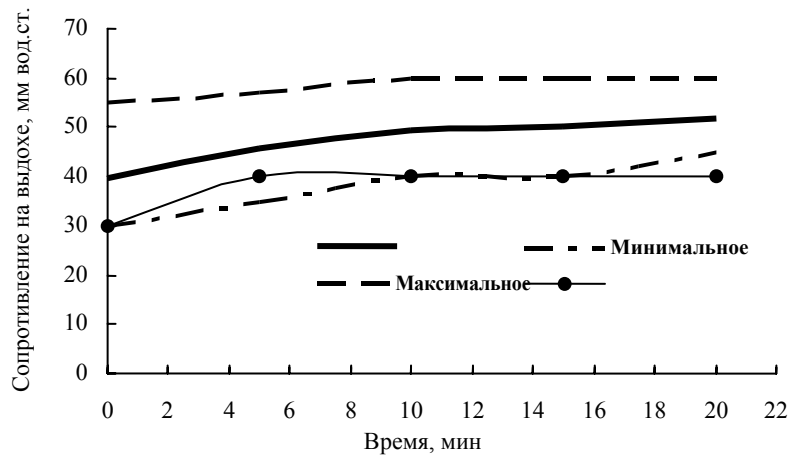


Рис. 1.30. Зависимость сопротивления на выдохе от времени работы регенеративного продукта в патроне СПИ-20

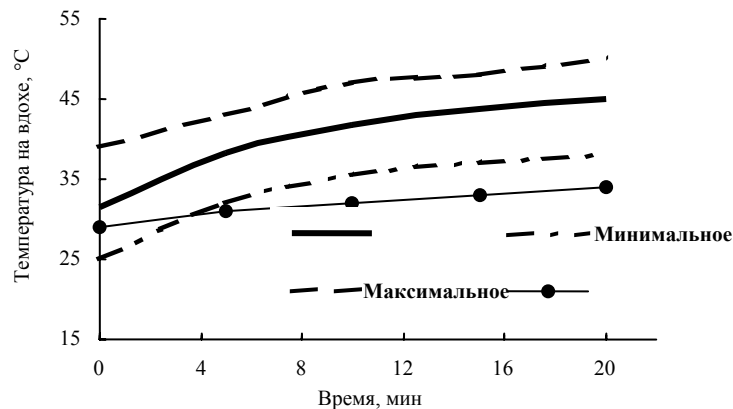


Рис. 1.31. Зависимость температуры на входе от времени работы регенеративного продукта в патроне СПИ-20

Приведенные данные наглядно иллюстрируют, что сопротивление дыханию на входе и выдохе при использовании в самоспасателе СПИ-20 регенеративного продукта на основе синтезированного надпероксида калия (РПС) меньше аналогичных средних показателей для регенеративного продукта ОКЧ-3М. Этот факт хорошо согласуется с данными, полученными при испытаниях продукта РПС в динамической трубке, где мы наглядно наблюдали отсутствие эффекта плавления при работе регенеративного продукта. Сопротивление в дыхательном мешке для продукта РПС сопоставимо со средним значением этого параметра для продукта ОКЧ-3М.

Аналогичная зависимость получена для критерия "температура на входе пользователя". Это проиллюстрировано на рис 1.31.

По завершении испытаний все патроны аппаратов были вскрыты. Отмечено, что структура слоя отработавшего регенеративного продукта РПС во всех случаях визуально осталась неизменной (не наблюдалось ни спекания, ни плавления гранул продукта), в то время как для продуктов ОКЧ-3 и ОКЧ-3М после вскрытия патронов можно наблюдать практически полностью расплавившуюся массу, представляющую смесь исходных компонентов и продуктов взаимодействия надпероксида калия с водой и диоксидом углерода и, как следствие этого, резкое увеличение сопротивления дыханию пользователя и рост температуры на входе. Данные результаты, возможно, связаны с тем, что в состав регенеративных продуктов ОКЧ-3 и ОКЧ-3М в качестве добавки входит оксид кальция, который взаимодействует с парами воды с выделением большого количества тепловой энергии, что приводит к увеличению температуры в патроне дыхательного аппарата и, как следствие этого – к оплыванию и плавлению гранул регенеративного продукта. Это приводит к ухудшению условий диффузии паров воды и диоксида углерода внутрь гранул продукта, что снижает его степень отработки. За счет этого также наблюдается рост аэродинамического сопротивления дыханию пользователя. Все это ухудшает тактико-технические параметры изделия.

Проведенные испытания показали, что промышленно выпускаемый регенеративный продукт ОКЧ-3М в самоспасателе СПИ-20 может быть заменен продуктом РПС без изменения конструкции аппарата с улучшением его основных потребительских характеристик [43 – 45, 47, 50]. Кроме того, такая замена приведет к более комфортным условиям для дыхания

пользователя и существенно расширит круг лиц, которые могут пользоваться данными самоспасателями (дети, люди, страдающие легочными заболеваниями и т.д.).

1.10. ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ОБРАЗЦОВ ПОЛУЧЕННОГО НАДПЕРОКСИДА КАЛИЯ И РЕГЕНЕРАТИВНОГО ПРОДУКТА НА ЕГО ОСНОВЕ

Большое значение при использовании химических веществ имеет стабильность во времени параметров, характеризующих их свойства. Надпероксид калия является чрезвычайно реакционноспособным веществом, при определенных условиях (следы влаги, наличие катализаторов и др.) легко отдающим активный кислород, что может привести к изменению химического состава и, соответственно, основных потребительских характеристик продукта. Поэтому целесообразно было оценить стабильность химического состава (прежде всего, содержание активного кислорода) при хранении образцов полученного надпероксида калия. В данном разделе представлены результаты исследований образцов надпероксида калия, полученные в реакторе распылительного типа при фактическом хранении в герметичной таре.

Образцы хранили в стеклянных пробирках, плотно закрытых резиновыми пробками и помещенных в герметично закрываемый металлический контейнер при комнатной температуре. Исследования проводились в режиме реального времени на протяжении двух лет. После каждых трех месяцев хранения проводился полный химический анализ исследуемых образцов [59, 60]. Результаты испытаний представлены в табл. 1.12.

1.12. Устойчивость образцов KO_2 при хранении в герметичной упаковке

Номер образца	Время хранения, месяц	Состав образца, % массовые			
		KO_2	KOH	K_2CO_3	H_2O
1	0	72,62	18,33	4,07	3,78
	3	72,60	18,31	4,10	3,74
	6	72,54	18,46	4,02	3,68
	12	72,59	18,32	4,23	3,82
	18	72,75	18,25	3,87	3,86
	24	72,54	18,51	4,46	3,81
2	0	70,22	5,71	19,13	3,76
	3	70,20	5,70	19,10	3,80
	6	70,23	5,80	18,78	3,82
	12	70,16	5,90	19,34	3,81
	18	70,27	5,62	19,34	3,86
	24	70,31	6,20	19,42	3,81

Примечание. В состав образцов входят соединения магния и примеси из исходных реагентов.

Из приведенных в табл. 1.12 данных видно, что исследуемые образцы надпероксида калия, полученные по предложенной технологии, устойчивы при фактическом хранении в герметичной упаковке на протяжении всего срока эксперимента (2 года). Некоторое изменение содержания надпероксида калия в образцах при различных сроках хранения можно объяснить погрешностью методов химического анализа.

Поскольку получаемый KO_2 планируется применять как основу регенеративных продуктов в системах СЖО, то представляет практический интерес проведение сравнения хемосорбционных свойств свежеприготовленного регенеративного продукта на основе полученного KO_2 и этого же регенеративного продукта через некоторое время, так как при длительном хранении возможно ухудшение эксплуатационных качеств продукта, связанное с изменением его химического состава или пористой структуры.

Для оценки сохраняемости регенеративного продукта на основе KO_2 , полученного из пероксида водорода и гидроксида калия в реакторе распылительного (продукт РПС) типа, были проведены следующие эксперименты. Регенеративный продукт РПС был разделен на две части. Первая часть продукта РПС прошла испытания сразу после изготовления. Вторая часть была упакована в герметично закрытую металлическую тару. Исходный регенеративный продукт РПС имел следующий химический состав: KO_2 – 68,3 %; KOH – 13,1 %; K_2CO_3 – 15,4 %; H_2O – 2,7 %. При хранении при комнатной температуре в герметичной таре в течение двух лет химический состав исследуемого продукта остался неизменным, что подтверждается результатами химического анализа.

В табл. 1.13 представлены данные, характеризующие хемосорбционные свойства свежеприготовленного продукта РПС и хемосорбционные свойства этого же продукта после хранения, полученные при испытаниях в динамической трубке по описанной в п. 1.9 методике.

1.13. Хемосорбционные свойства регенеративных продуктов РПС при различной длительности их хранения

Время от начала опыта, мин	Количество поглощенного CO_2 , дм^3		Количество выделившегося O_2 , дм^3		Аэродинамическое сопротивление, мм. вод. ст	
	РПС	РПС*	РПС	РПС*	РПС	РПС*

5	1,44	1,42	3,33	3,26	12,0	12,0
10	2,87	2,81	6,47	6,42	12,0	12,5
15	4,30	4,28	9,49	9,44	12,5	13,0
20	5,74	5,56	12,39	12,28	13,0	13,5
25	7,18	7,04	14,74	14,64	13,0	14,0
30	8,61	8,52	16,59	16,37	13,5	14,5
35	10,05	9,57	18,24	18,14	13,5	15,0
40	11,48	11,22	19,92	19,68	14,0	15,5
45	12,91	12,74	21,45	21,32	14,5	16,5
50	14,35	14,12	22,72	22,54	14,5	16,5
55	15,785	15,54	24,01	23,67	15,0	17,5
60	17,22	16,87	25,10	24,71	15,5	17,5
65	18,66	18,38	26,08	25,58	16,5	17,5

Примечание. РПС – свежеприготовленный регенеративный продукт; РПС* – регенеративный продукт после 2 лет хранения. Исследуемые образцы имели одинаковую массу (182 ± 2 г) и фракционный состав (2...6 мм).

Как видно из представленных в табл. 1.13 данных, хемосорбционные свойства регенеративного продукта на основе KO_2 , полученного из пероксида водорода и гидроксида калия в аппарате распылительного типа, остаются постоянными на протяжении хранения его в течение 2 лет в герметичной таре. На основании этого можно сделать вывод, что при данных условиях хранения в течение указанного времени не происходит каких-либо физико-химических процессов, приводящих к ухудшению его эксплуатационных характеристик. Таким образом, продукт РПС удовлетворяет требованиям, предъявляемым к регенеративным продуктам, используемым как в индивидуальных, так и в коллективных средствах защиты органов дыхания человека по такому критерию, как стабильность основных эксплуатационных характеристик при длительном хранении.

Надпероксидные соединения щелочных металлов калия и натрия (KO_2 и NaO_2) хорошо изучены и давно применяются в системах регенерации воздуха. Известно, что их использование связано с рядом проблем, поэтому в течение многих лет ведется поиск новых веществ для очистки воздуха в замкнутых объемах, по своим хемосорбционным свойствам не уступающих популярным соединениям, а по сумме различных технических показателей и превосходящих их. Наибольший интерес представляют соединения кальция, содержащие активный кислород, – это надпероксид $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ и пероксид кальция CaO_2 [90 – 94].

Теоретическая емкость по кислороду чистого надпероксида кальция на 35 % выше, чем KO_2 . Он способен выделить 323 л/кг активного кислорода и поглотить 215 л/кг CO_2 .

Пероксид кальция теоретически содержит 156 л/кг активного кислорода и его теоретическая сорбционная емкость составляет около 311 л/кг диоксида углерода.

Продуктом реакции пероксидных соединений кальция с диоксидом углерода является карбонат кальция CaCO_3 – экологически безопасное вещество и может быть использовано в дальнейшем без переработки, например, в сельском хозяйстве. При взаимодействии с парами воды этот класс соединений образует неплавкий гидрат оксида кальция.

Пероксид кальция производится промышленностью в небольших количествах в России и за рубежом, поскольку его потребности невелики. Он, в основном, используется в качестве улучшителя хлебобулочных изделий, кормовых добавок для птиц и животных, в технологии возделывания риса, в составе источников кислорода, продуктов для регенерации воздуха, детоксикации грунта, биохимической очистки воды и др. [94 – 110].

Надпероксид кальция мировой промышленностью не производится и в чистом виде не получен.

Попытки целенаправленного синтеза $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ были начаты более 40 лет назад. Единственный известный способ получения надпероксида кальция состоял в вакуум-термической обработке дипероксогидрата пероксида кальция $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Сложная методика впоследствии была значительно усовершенствована трудами отечественных (ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, г. Москва) и зарубежных исследователей. Чистый надпероксид кальция все же получить не удалось. Синтезированные препараты содержали, в основном, до 40 % $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ [90 – 92].

Несмотря на большое число публикаций, посвященных этой теме, причина низкой чистоты надпероксида кальция долгое время оставалась не установленной. Проблема заключается также в трудности получения больших количеств препаратов, содержащих надпероксид кальция.

Препараты, содержащие $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$, получали в небольших количествах, массой до 20 г, в лабораториях ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН (г. Москва) [90 – 92] и исследовательского центра США [125], массой до 600 г за один синтез – в лаборатории ОАО "Корпорация «Росхимзащита»" (до 2006 г. ТамбовНИХИ, г. Тамбов) [94].

Перечисленные выше достоинства пероксидных соединений кальция привлекают исследователей и заставляют вновь и вновь предпринять попытку реализовать потенциальные возможности этих соединений как хемосорбентов и использовать их в системах регенерации воздуха.

В настоящей главе изложены исследования в этой области за последние 20 лет, включающие совершенствование способов синтеза пероксидных соединений кальция, новые данные по физико-химическим свойствам этих веществ, а также раскрываются причины получения в течение многих лет различными исследователями надпероксида кальция низкой чистоты.

Новые сведения по свойствам пероксидных соединений кальция являются важными в практическом и научном отношении.

2.1. ПЕРОКСИД КАЛЬЦИЯ И ЕГО МОЛЕКУЛЯРНЫЕ АДДУКТЫ

Пероксидные соединения кальция являются продуктом взаимодействия оксида CaO , гидроксида $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или солей кальция с раствором пероксида водорода.

В работах [94, 111 – 120] методом растворимости в изотермических условиях изучены области существования и составы твердых фаз пероксо соединений кальция в тройной системе $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ при температурах от – 21 до 50 °С в широком интервале концентраций пероксида водорода.

Установлены следующие составы твердых фаз: $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$.

Изотерма растворимости – 21 °С и – 10 °С характеризуется наличием двух твердых фаз: $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$. Изотерма растворимости 0 °С и 10 °С дает три твердые фазы: $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$. Изотерма растворимости при 50 °С характеризуется наличием двух твердых фаз состава $\text{CaO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$.

Существование гидратов $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ доказано лишь методом "остатков" Скрейнемакерса, а октагидрат $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и дипероксогидрат, $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, пероксида кальция в твердом виде выделены и исследованы [90, 91, 94, 111 – 114].

Твердая фаза надпероксида кальция при исследовании тройной системы $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ не обнаружена.

Данные по изучению тройной системы $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ позволили оптимизировать условия синтеза гидратов и пероксогидратов пероксида кальция, что очень важно для получения безводного пероксида кальция высокой чистоты CaO_2 и надпероксида кальция $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$.

2.2. ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЗВОДНОГО ПЕРОКСИДА КАЛЬЦИЯ

В монографиях И.И. Вольнова [90, 92] приведены различные способы, разработанные отечественными и зарубежными исследователями, из которых можно выделить пять основных путей получения безводных пероксидов щелочноземельных металлов. Эти способы могут быть применимы и для получения пероксида кальция:

1. Окисление кислородом металла, оксида или гидроксида металла.
2. Термическое разложение соответствующего надпероксида.
3. Окисление с помощью кислорода или надпероксида раствора соли металла в аммиаке при низких температурах.
4. Реакции с участием растворов пероксида водорода.
5. Термическое разложение гидратов соответствующих пероксидов.

Большинство методов синтеза пероксида кальция CaO_2 высокой чистоты сводится к получению гидратов пероксида кальция с последующей дегидратацией их. Выбор именно этого пути обусловлен рядом причин, которые приводятся ниже. Рассмотрим достоинства и недостатки каждого направления.

По первому способу получения пероксидов металлов известны работы по окислению амальгамы кальция кислородом [121] и воздействию кислорода на $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в тлеющем разряде [122, 123]. Такими способами получают препараты с содержанием CaO_2 не более 50...60 %.

Второй путь получения CaO_2 термическим разложением надпероксида кальция $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ в настоящее время не может использоваться, так как это вещество промышленностью не производится.

По третьему направлению имеются сведения [124, 125] о возможности получения пероксида кальция при взаимодействии азотнокислого кальция с надпероксидом калия или натрия в жидком аммиаке при -30°C . Сложность проведения химической реакции и малое содержание основного вещества в целевом продукте не позволили осуществить его в промышленности.

В ряде работ сообщается о других возможных способах получения пероксидов щелочноземельных металлов. Например, при взаимодействии сухого оксида щелочноземельного металла при $10...20^\circ\text{C}$ с сухим озоном и последующим термическим разложением образовавшегося озонида металла в сухом кислороде до пероксида [126].

Известны способы получения пероксида кальция, основанные на реакции обменного разложения гидроксида кальция с пероксидом натрия в солянокислой среде [127], или способы, состоящие в обработке водой или водяным паром специально приготовленных смесей пероксида натрия с гидроксидом кальция. Основным недостатком этих способов является загрязнение целевого продукта натриевой щелочью.

Приемы по третьему направлению могут применяться, когда достаточно получение химического продукта с малой концентрацией пероксида кальция.

Поэтому наиболее приоритетными способами, обеспечивающими получение пероксида кальция высокой чистоты, являются последние два направления, а именно:

- а) проведение реакций в присутствии пероксида водорода;
- б) термическое разложение гидратов пероксида кальция.

Пероксид водорода производится отечественной промышленностью любой концентрации. В работах [56 – 58] подробно изложены способы промышленного получения пероксида водорода, а также его свойства и области применения.

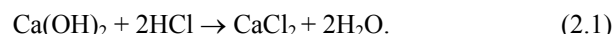
Гидраты пероксида кальция $\text{CaO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ получают двумя способами:

- 1) конверсионным, основанным на взаимодействии растворов солей кальция с пероксидом водорода в аммиачной среде;
- 2) прямым взаимодействием оксида или гидроксида кальция с раствором пероксида водорода.

Конверсионным способом, как правило, получают сначала восьмиводный кристаллогидрат пероксида кальция.

Процесс получения $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ включает следующие стадии:

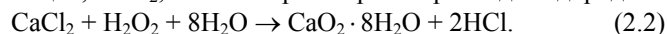
1. Растворение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в растворе соляной кислоты



2. Фильтрация полученного раствора, отделение раствора от нерастворимых в воде примесей.

3. Приготовление 3 %-ного раствора пероксида водорода.

4. Обработка полученного по реакции (2.1) раствора хлорида кальция, CaCl_2 , 3 %-ным раствором пероксида водорода



5. Высаживание кристаллогидрата $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ слабым раствором аммиака из раствора, полученного по реакции (2.2).

6. Отжим и отмывка кристаллов от хлорид-ионов и аммиака.

7. Кристаллический $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ получают осушкой влажного осадка при температуре 100°C и атмосферном давлении в течение короткого времени, удаляя свободную воду.

Способ осуществляется в холодное время года.

Для получения безводного пероксида кальция дегидратацию проводят при этой же температуре до полного обезвоживания при атмосферном давлении или в вакууме. Конверсионный способ получения пероксида кальция имеет практическое значение, когда необходимо получение пероксида кальция с содержанием основного вещества более 90 %, например, в качестве химреактива. Авторами [128] изучены оптимальные условия получения CaO_2 с чистотой более 93 % синтезированного из кристаллогидратов при концентрациях пероксида водорода от 3,8 до 20 % в диапазоне температур $20...60^\circ\text{C}$.

При многотоннажном производстве такой способ экономически невыгоден по нескольким причинам:

1. Для получения $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ используются низкоконцентрированные растворы (2...3 %), что связано с переработкой больших объемов водных растворов при невысоком выходе октагидрата. При этом образуется большое количество стоков, загрязненных остатками гидроксида аммония, требующих дополнительной очистки.

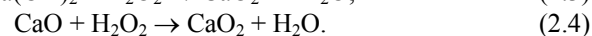
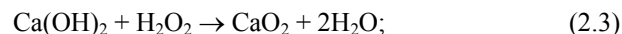
2. Осадок пероксида кальция необходимо отмывать от анионов солей и аммиака, что ведет к увеличению расхода дистиллированной воды.

3. Сухой пероксид кальция содержит примеси аммиака и не может быть использован в медицинской, пищевой и ряде других отраслей промышленности.

4. Синтез октагидрата пероксида кальция необходимо осуществлять только при низких температурах, следовательно, в технологическом процессе требуется использовать холодильное оборудование.

5. Для дегидратации восьми молекул воды расходуется значительное количество электроэнергии.

Исходя из вышеизложенного, для промышленного производства безводного пероксида кальция целесообразно использовать способ, в основу которого положены реакции (2.3 и 2.4) прямого взаимодействия сухого оксида или гидроксида кальция, либо известкового молока с раствором пероксида водорода



Это направление обеспечивает получение целевого продукта с содержанием пероксида кальция до 85 %.

В [129] способ осуществляется взаимодействием оксида или гидроксида кальция с пероксидом водорода в водной среде. Полученный пероксид отделяют от жидкой фазы фильтрованием. В основном реакция проводится при температуре 35...40 °С, мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Ca(OH)}_2 = 0,7 : 1$ и не более 1,5 : 1. Концентрация H_2O_2 – 35...65 %. Осадок после фильтрования содержит 10...45 % влаги. Сушку ведут в пневматической конверторной сушилке при температуре 150 °С и не более 550 °С.

В [130] 660 кг 50 %-ной водной суспензии гидроксида кальция и 18 вес. ч. 70 %-ного водного раствора H_2O_2 (стабилизированного добавлением 300 мг/л PO_4^{3-}) пропускают через насос-смеситель, далее полученный шлам пероксида кальция выдерживают в реакторе-теплообменнике и охлаждают водой, затем подают в распылительную сушилку. Температура на входе в сушилку 200 °С, на выходе 65 °С. Получают пероксид кальция с содержанием основного вещества 76,4 % и размером частиц 2...7 мкм.

В патенте [131] предлагается непрерывный способ получения 75 %-ного пероксида кальция при одновременной подаче в смеситель твердого оксида или гидроксида кальция и стехиометрического количества 30...70 %-ного раствора пероксида водорода. Время выдержки суспензии в смесителе 0,1...15 мин. Кратковременную сушку осуществляют в распылительной сушилке при температуре на входе в сушилку 250...300 °С, на выходе 110...120 °С.

В [132, 133] также сообщается о непрерывном способе получения пероксида кальция, в котором осуществляют реакцию между исходными компонентами, подаваемыми в реакционную зону в виде аэрозоля в присутствии воды. Количество H_2O превышает необходимое для образования гидрата.

Авторы [134 – 136] предлагают получать CaO_2 тремя способами:

1. Реакцией между оксидом или гидроксидом кальция с раствором пероксида водорода при температуре 30...120 °С в течение 0,5...60 мин при мольном соотношении H_2O_2 : оксид (гидроксид) кальция = 0,5...2.

2. Влажный пероксид кальция получают реакцией гашеной извести с раствором пероксида водорода, затем добавляют негашеную известь и проводят сушку за счет тепла, выделяющегося при реакции оксида кальция с избыточной влагой.

3. Пероксид кальция получают из гидроксида кальция и раствора пероксида водорода при температуре более 30 °С в присутствии соли магния и силиката натрия, после фильтрации продукт сушат при 80...150 °С.

Авторы [137] рекомендуют получать пероксид кальция при обработке суспензии гидроксида кальция водным раствором пероксида водорода в течение 90...150 мин при температуре 40...46 °С и мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Ca(OH)}_2 = 2...2,5$. Полученный кристаллогидрат пероксида кальция выдерживают при 54...60 °С в течение 40...60 мин. Содержание CaO_2 в сухом продукте во всех указанных способах не превышает 77 %.

По способу [138] гидратированный пероксид кальция получали взаимодействием сухого Ca(OH)_2 или его 50 %-ной водной суспензии с водным раствором пероксида водорода концентрацией 2...35 % при мольном отношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Ca(OH)}_2 = 1...7$.

Твердую фазу брутто-состава $\text{CaO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где $n = 1,5...5,5$) фильтровали и сушили при атмосферном давлении или под вакуумом при нагревании от комнатной температуры до 50...140 °С в течение 0,5...1,5 ч или выдерживали при 20...25 °С – 8 ч, при 40 °С – 5 ч, при 50 °С – 2,5 ч, при 120...160 °С – 0,5 ч. Чистота CaO_2 составила 65...91 %, выход в лабораторных условиях – 90...96 %.

Результат не менялся от последовательности смешения компонентов или при одновременном внесении их в реакционную емкость.

В ОАО "Корпорация «Росхимзащита»" совместно с сотрудниками ИОНХ РАН (г. Москва) разработаны несколько способов промышленного получения безводного CaO_2 на основе прямой реакции (2.3) гидроксида кальция с раствором пероксида водорода [139].

Способ 1 включает следующие стадии технологического процесса:

- 1) подготовка исходных компонентов;
- 2) смешение исходных компонентов (Ca(OH)_2 , H_2O , H_2O_2) – проведение синтеза при температуре ниже 40 °С, получение суспензии CaO_2 ;
- 3) отделение твердой фазы на фильтре;
- 4) сушка;
- 5) размол, рассев сухого порошка CaO_2 ;
- 6) упаковка готового продукта.

Влажный осадок сушат в вакууме или в сушильных шкафах с продувом воздухом слоя влажного вещества, что позволило снизить вероятность реакции взаимодействия CaO_2 с парами воды при повышении температуры. Однако, при таком способе сушки продукт спекался и для получения дисперсного порошка CaO_2 были необходимы дополнительные операции – размол и рассев. По такой технологической схеме получали CaO_2 с чистотой 75...82 % и выходом готового продукта 75...80 %. Около 25 % вещества терялось на стадиях 3, 5. Кроме этого, при фильтровании осадка образуется большое количество

стоков, часть которых может быть использована для синтеза в качестве маточного раствора, а оставшаяся часть должна подвергаться очистке.

Производительность установки по сухому порошку CaO_2 (сушка в вакууме) составляла 2,0...2,5 кг с одного шкафа за 6...8 ч, сушка при атмосферном давлении – 4...5 кг с одного шкафа за 5...6 ч.

Способ 2 (безотходный способ получения безводного пероксида кальция) исключает операции 3, 5 и состоит из следующих стадий:

- 1) подготовка исходных компонентов;
- 2) смешение исходных компонентов ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, H_2O , H_2O_2) – проведение синтеза при температуре ниже 40 °С, получение суспензии CaO_2 ;
- 3) сушка (при атмосферном давлении или в вакууме);
- 4) упаковка готового продукта.

При атмосферном давлении суспензию пероксида кальция, содержащую около 35 % твердой фазы, сушат на установке с виброкипящим слоем инертного носителя в потоке горячего воздуха. Температура воздуха на входе – 140...160 °С, на выходе – 90 °С. (Изготовитель сушилки марки А1-ФМУ Донецкий завод "Продмаш"). Производительность установки по сухому порошку CaO_2 составляла 8...10 кг/ч.

Дегидратацию суспензии в вакууме осуществляли методом сублимации на установке лиофилизационной сушки марки LZ-30.2. (производство ЧССР). Предварительно суспензию CaO_2 замораживали и выдерживали около часа при температуре – 30 °С, затем дегидратировали под вакуумом в течение 24 ч, постепенно повышая температуру до 70 °С. Процесс сушки проводился в автоматическом режиме. Производительность установки по сухому порошку CaO_2 составляла 3 – 4 кг/сутки.

Исключение стадии фильтрования позволило сократить потери и увеличить выход вещества до 93...96 %, а чистоту CaO_2 – до 80 % (при атмосферном давлении) и до 86 % (в вакууме).

В этом способе исключена проблема утилизации стоков. Сухой сыпучий порошок CaO_2 легко фасуется.

Каждый из этих способов имеет свои достоинства и недостатки. Целесообразность реализации в промышленности конкретного способа определяется множеством критериев, например, таких как: производительность, энергосбережение, состав сточных вод, технологические отходы производства, экологическая безопасность, себестоимость, трудозатраты и др. Основным требованием, как правило, является качество продукта, получение вещества с заданными техническими характеристиками. Для пероксида кальция, как вещества для регенерации воздуха, основными техническими показателями его химической активности являются величина удельной поверхности и содержание активного кислорода. Реакционная способность пероксида кальция к диоксиду углерода прямо пропорциональна величине удельной поверхности [94, 110]. Наиболее высокое значение удельной поверхности до 105 м²/г получают при дегидратации суспензии методом сублимации. Сушка в вакуум-шкафах влажного остатка позволяет получать пероксид кальция с удельной поверхностью до 80 м²/г, а при атмосферном давлении до 40...50 м²/г. Содержание активного кислорода в пероксиде кальция сушкой в вакууме получается выше, чем при атмосферном давлении. Поэтому выбор технологической схемы получения безводного пероксида кальция зависит от назначения вещества. Так, для систем регенерации CaO_2 следует получать в вакууме, а для использования в сельском хозяйстве, хлебопечении и других областях – при атмосферном давлении.

2.3. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Октагидрат пероксида кальция – молекулярное соединение пероксида кальция с кристаллизационной водой представляет собой вещество в виде белоснежных кристаллов. На воздухе $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ неустойчив, легко теряет воду и карбонизируется [92].

Shinemah R.S. и King A.J [140] впервые в 1951 г. определили кристаллическую структуру $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, но позиции атомов водорода не были выявлены. Новые данные по структуре и свойствам этого вещества были получены Шиловым Г.В. и Карелиным А.И. [141] в 2005 г. (ИПХФ РАН, Черноголовка, Московской обл.).

Методом рентгеноструктурного анализа (РСА), ИК- и КР-спектроскопии уточнена молекулярная и кристаллическая структура октагидрата пероксида кальция. Методом импедансной спектроскопии установлено наличие протонной проводимости.

Соединение $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в тетрагональной сингонии, параметры ячейки $a = b = 6,197(1)$, $c = 10,967(2)$ Å, пр. гр. $P4/mcc$, $Z = 2$. Объективно выявлены позиции атомов водорода молекул воды. Предложена модель формирования сетки водородных связей, объединяющей комплексные катионы $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}$ и анионы $[\text{O}_2]^{2-}$ в трехмерную структуру и позволяющей предположить возникновение кооперативного процесса переноса протона в кристалле. Монокристаллы $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ исследованы методами колебательной спектроскопии, что дало возможность получить дополнительную информацию о строении сетки водородных связей. Полученная при помощи современных методов физико-химического анализа структура кристаллов $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ представлена на рис. 2.1.

Кристаллическая структура октагидрата пероксида кальция, аналогичная описанной в [140], построена из молекулярных слоев, параллельных кристаллографической плоскости xy (рис. 2.1). На ячейку приходится два слоя, связанных

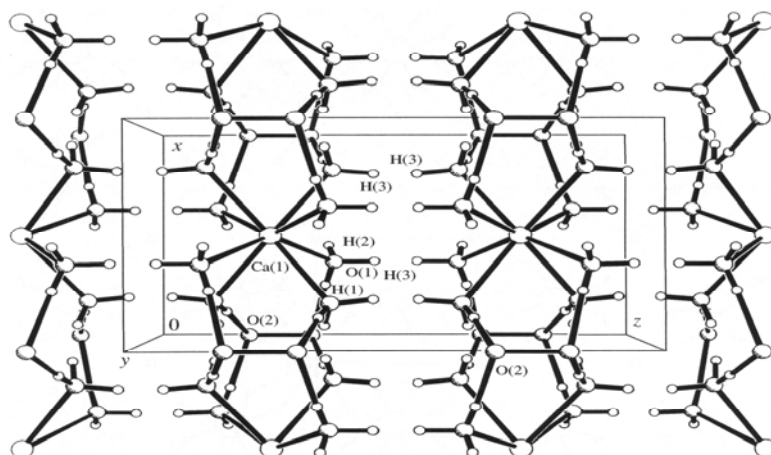


Рис. 2.1. Кристаллическая структура $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

плоскостью m . Нейтральные молекулярные слои состоят из молекул воды, анионов O_2^{2-} и катионов Ca^{2+} . Молекулы воды и анионы O_2^{2-} образуют сетку водородных связей. В пустотах располагаются атомы Ca, каждый из которых координирует восемь атомов O молекул воды (рис. 2.2). Координационный полиэдр атома Ca – квадратная антипризма. В слое наблюдаются два типа Н-связей: в первом участвуют молекулы воды и ионы O_2^{2-} , во втором – только молекулы воды. Каждый ион O_2^{2-} может формировать Н-связи с восемью молекулами воды четырех полиэдров $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. Молекулярный слой $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}[\text{O}_2]^{2-}$ в форме строго ориентированных снежинок представлен на рис. 2.2 [141].

$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ в узких пределах малых концентраций растворов пероксида водорода и аммиака при температурах близких к 0°C [92, 111 – 114].

В статье [142] рекомендованы оптимальные условия синтеза $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$: концентрация пероксида водорода в растворе, равная примерно 2,5 %; отношение концентрации CaCl_2 к H_2O_2 , равное 1 : 4; температура синтеза $0 \dots 4^\circ\text{C}$; концентрация раствора аммиака примерно 2 %.

При повышении температуры синтеза выход $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ заметно снижается, а при температуре 22°C он совсем не образуется.

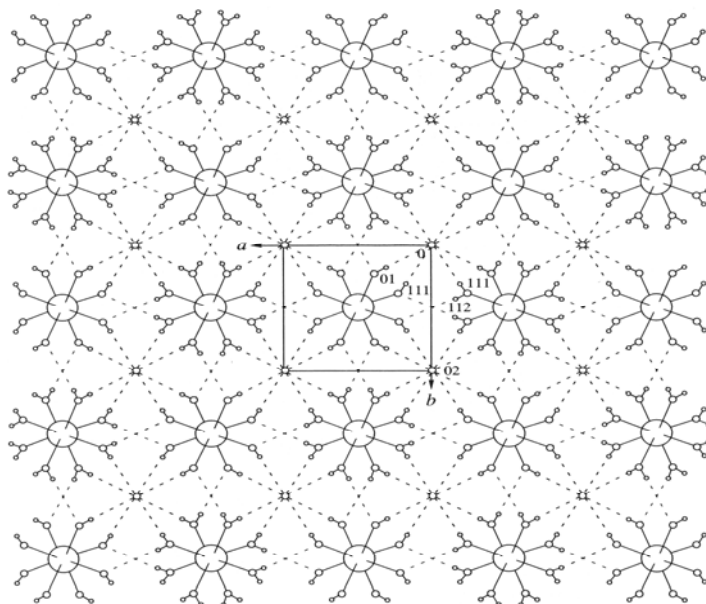
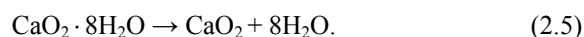


Рис. 2.2. Молекулярный слой $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}[\text{O}_2]^{2-}$

Незначительное увеличение концентрации пероксида водорода выше 2,7 % ведет к образованию смеси гидратов пероксида кальция – $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Дальнейшее увеличение концентрации пероксида водорода способствует образованию дипероксогидрата пероксида кальция $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$.

Октагидрат пероксида кальция производили в небольших количествах на Донецком заводе Химреактивов (Украина), в основном, как химический реактив для лабораторной практики и исходное вещество для получения безводного пероксида кальция с чистотой более 90 % по реакции :



Дегидратацию кристаллогидрата осуществляют при температуре не выше 100 °С в вакууме или при атмосферном давлении в промышленных сушильных шкафах с продувом воздухом. Стадии промышленного технологического процесса получения кристаллогидрата описаны в разд. 2.2 настоящей монографии. Пероксид кальция, полученный таким способом, имеет удельную поверхность 10...20 м²/г, его хемосорбционная емкость по СО₂ составляет 20...30 л/кг.

Разработанный в [143] способ осушки кристаллогидратов типа $MO_2 \cdot nH_2O$ (где М – Са, Mg, Zn) с применением сорбентов-осушителей (цеолит, мелкопористый силикагель) позволяет получать высокодисперсные порошки пероксидов щелочно-земельных металлов (кальция, магния и цинка) с чистотой: СаО₂ 93...96 %, MgO₂ 65...69 %, ZnO₂ 70...75 %. Способ можно осуществлять в вакууме и при атмосферном давлении.

2.4. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА СаО₂ · 2Н₂О₂

Дипероксосольват пероксида кальция СаО₂ · 2Н₂О₂, – молекулярное соединение пероксида кальция с пероксидом водорода, содержит около 34 % активного кислорода, является исходным соединением для получения основного надпероксида кальция.

При атмосферном давлении и положительных температурах СаО₂ · 2Н₂О₂ неустойчив и легко разлагается в течение короткого времени на пероксид кальция, кислород и воду, на открытом воздухе карбонизируется. Эту реакцию можно наблюдать визуально. Снежно-белые кристаллы увлажняются и окрашиваются в обычный для пероксида кальция кремовый цвет. При длительном хранении на воздухе СаО₂ медленно теряет активный кислород, поглощает диоксид углерода и приобретает белую окраску карбоната кальция.

Предварительно дегидратированный в вакууме дипероксосольват пероксида кальция при хранении в герметичной упаковке устойчив в течение месяца при температуре ниже – 15 °С. Влажный осадок после фильтрации СаО₂ · 2Н₂О₂ менее устойчив даже при отрицательных температурах, поскольку содержит в своем составе примесь маточного пероксида водорода и воды [144]. Нестабильность пероксосольватов пероксида кальция при положительных температурах не позволяет использовать их в качестве твердого источника кислорода. Но не все пероксосольваты ведут себя подобно СаО₂ · 2Н₂О₂, например, перфторид калия широко используется как твердая форма пероксида водорода в качестве дезинфицирующего средства и источника химически связанного пероксидного кислорода [145 – 149].

Изотермы растворимости системы Са(ОН)₂–Н₂О₂–Н₂О указывают на образование твердой фазы состава СаО₂ · 2Н₂О₂ в широкой области температур и концентраций Н₂О₂ [90 – 92, 111 – 120].

Кристаллы, близкие к составу СаО₂ · 2Н₂О₂, получают действием 30...98 %-ного раствора пероксида водорода на Са(ОН)₂, СаО₂ или СаО₂ · 8Н₂О при температурах от –20 до +50 °С с последующим отделением полученного при синтезе осадка на фильтре [111 – 118].

Изучению кристаллической структуры дипероксосольвата пероксида кальция посвящено не так много работ. В 1951 г. Ваннерберг сообщил, что монокристаллы СаО₂ · 2Н₂О₂ могут быть приготовлены двух модификаций моноклинной сингонии (α и β) [150, 151]. Методика получения кристаллической фазы не указана. Предположительно монокристаллы выращивались из растворов системы СаСl₂ – Н₂О₂ – Н₂О – NH₃ при концентрации Н₂О₂ не выше 30 % и температуре 0 °С. Результаты рентгеноструктурного анализа представлены только для модификации α.

Авторы [152 – 155] продолжили изучение строения различных фаз СаО₂ · 2Н₂О₂, начатые Ваннербергом [150, 151]. Методами рентгенофазового анализа (РФА) и спектроскопии КР (СКР) установлено, что в широком интервале температур и концентраций Н₂О₂ из раствора в системе Са(ОН)₂–Н₂О₂–Н₂О кристаллизуется одно и то же соединение состава СаО₂ · 2Н₂О₂ в двух модификациях (фазы 1 и 2) [152 – 155]. Фаза 1 кристаллизуется в интервале концентраций Н₂О₂ от 85 до 98 % при 40 °С, имеет всего одну интенсивную линию $\nu(O-O) = 880 \text{ см}^{-1}$ в спектре КР, полуширина синглетной линии равна 7,4 см⁻¹ при –180 °С.

Фаза 2 кристаллизуется в интервале концентраций Н₂О₂ 56...70 % при 40 °С и 35... 98 % при –10 и –20 °С, имеет две интенсивные линии $\nu(O-O) = 840$ и 880 см^{-1} в спектре КР, полуширины линий дублета равны 40 и 22 см⁻¹ соответственно при –180 °С.

Смеси обеих фаз кристаллизуются в интервале концентраций Н₂О₂ от 70 до 85 % при 40 °С. Спектроскопическая информация дает основание предложить разные структурные формулы для кристаллов фаз 1 и 2: Са[(НО₂)₂ · Н₂О₂] и Са[О₂ · 2Н₂О₂], соответственно. Комплексные анионы, из которых строятся полианионные ленты водородных связей в кристаллах фаз 1 и 2, являются структурными изомерами. В первом случае центром служит молекула Н₂О₂, ассоциированная через Н-связи с двумя периферийными анионами НО₂⁻, во втором – анион О₂²⁻, ассоциированный через Н-связи с двумя периферийными молекулами Н₂О₂.

Фаза 1 по термодинамической устойчивости превосходит фазу 2.

Кристаллы, выделенные из раствора при 40 °С (фаза 1), разлагаются приблизительно в четыре раза быстрее, чем выделенные при –20 °С (фаза 2).

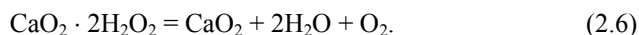
Метастабильная фаза 2 не превращается, однако, в фазу 1, так как энтальпии образования этих фаз, по-видимому, очень близки.

Кинетика и механизм разложения влажного дипероксосольвата пероксида кальция исследованы в статьях [152 – 155].

Изучению механизма изотермического разложения влажных поликристаллических образцов СаО₂ · 2Н₂О₂ методами ЭПР и КР-спектроскопии посвящена работа [156].

В [157] авторы исследовали реакцию дипероксосольвата пероксида кальция с водой при 0...60 °С в смесях с соотношением компонентов (моли) СаО₂ · 2Н₂О₂ : Н₂О = 1 : n, где n = 4...630. Найдено, что при 20 °С и выше из смеси выделяется преимущественно пероксид кальция. Кинетика накопления кислорода в ходе реакции исследована волнометрически. Кинетика распада формально описывается реакцией первого порядка при 10...60 °С. При n = 630 температурная зависимость константы скорости выражается уравнением $k = 8,89 \cdot 10^6 \exp(-6507/T)$. Показано, что разложение СаО₂ · 2Н₂О₂ в воде проходит в две стадии:

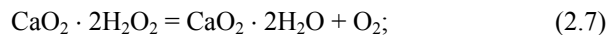
1) диссоциация на CaO_2 и H_2O_2 ,
 2) распад свободного пероксида водорода на поверхности выделившегося пероксида кальция. Суммарный процесс описывается уравнением



Скорость накопления кислорода зависит от абсолютного значения константы скорости только второй стадии, являющейся лимитирующей.

Кривые разложения кристаллического $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ при нагревании при атмосферном давлении были получены в [142]. Термолиз $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ изучался авторами методом дифференциально-термического анализа на пирометре системы Курнакова. На кривой нагревания этого вещества зарегистрированы три эффекта. Каждому эффекту авторы приписывали следующие реакции.

I Экзотермический эффект при 45...100 °С является результатом выделения активного кислорода по реакции



II Эндотермический эффект 100...140 °С, соответствующий дегидратации



III Эндотермический эффект при 350...425 °С отвечает разложению CaO_2

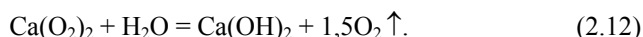
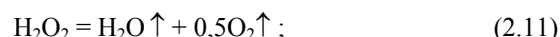
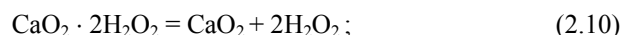


В [158] методами термогравиметрического анализа (ТГА), рентгенофазового анализа и колебательной спектроскопии были уточнены температурные границы эффектов и соответствующие им реакции. Термическое разложение образцов $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ проводили на исследовательском комплексе TAG-24 фирмы "Setaram" (Франция). Образцы массой 20...50 мг исследовали в интервале температур 22...500 °С при скорости нагрева 10 град/мин (рис. 2.3). Метод ТГА позволяет получить количественную оценку изменения массы образца при каждом эффекте.

Для анализа брали порошок предварительно дегидратированного в вакууме $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, поэтому в составе пероксо-сольвата были обнаружены небольшие примеси надпероксида кальция $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В первом эффекте учтены реакции с участием этих компонентов.

На дериватограмме были зарегистрированы четыре термоэффекта.

I Экзотермический эффект. Температурный интервал составляет 66...128 °С. Расчет изменения массы показал, что в области I эффекта идут следующие процессы:



II Эндозффект (128...198 °С), наблюдается испарение воды.

III Эндозффект (349...426 °С) – термическое разложение CaO_2 по уравнению



IV Эндотермический эффект (425...485 °С) соответствует реакции разложения гидроксида кальция:

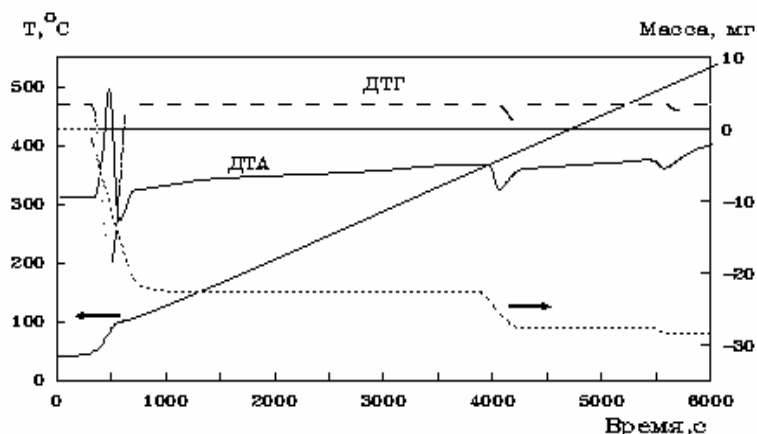
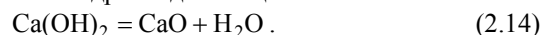


Рис. 2.3. Дериватограмма дипероксо-сольвата пероксида кальция

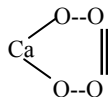
По данным ТГА потеря массы в первом эффекте более чем в четыре раза превышает потерю массы по реакции (2.7), во втором эффекте потеря массы почти в 7,5 раз меньше, чем по реакции (2.8). Даже с учетом возможности испарения избыточной воды и пероксида водорода в первом эффекте данные эксперимента почти в 1,5 раза выше, чем теоретические. Поэтому протекание реакции (2.7) представляется маловероятным и реакция разложения $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ проходит по уравнению (2.6).

Это хорошо согласуется с данными РФА, ИК-спектроскопии, т.е. при термолизе при атмосферном давлении конечным продуктом реакции (2.6) является CaO_2 и лишь небольшие примеси надпероксида и гидроксида кальция.

2.5. ОСНОВНОЙ НАДПЕРОКСИД КАЛЬЦИЯ Ca(OH)O₂ И МЕХАНИЗМ ЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

Если структура и методы получения надпероксида калия хорошо изучены [90], то в отношении надпероксида кальция в литературе нет достаточной ясности.

Первые попытки доказать существование надпероксида кальция Ca(O₂)₂ как примеси к пероксиду кальция, сделаны Траубе и Шульце в 1921 г. при исследовании свойств CaO₂. При действии 30 %-ным водным раствором пероксида водорода в 5–6-кратном избытке на CaO₂ · 8H₂O был получен продукт желтоватого цвета, который при растворении в кислотах выделял молекулярный кислород. Авторы [159] рассматривали Ca(O₂)₂ как продукт взаимодействия пероксида кальция и кислоты CaO₂ · O₂ или



Мерой содержания надпероксида было определение количества кислорода, выделяющегося при действии на препарат слабой уксусной кислотой. Содержание примеси надпероксида в препарате составляло 8...9 мас. %.

В лаборатории ИОНХ РАН под руководством И.И. Вольнова были проведены фундаментальные исследования по способам синтеза и свойствам надпероксида кальция [90 – 92]. Экспериментально доказано, что Ca(O₂)₂ образуется в процессе распада соединения дипероксосольвата пероксида кальция CaO₂ · 2H₂O₂, полученного при смешении октагидрата пероксида кальция CaO₂ · 8H₂O с высоконцентрированными растворами пероксида водорода при отрицательных температурах. Вакуум-сушкой CaO₂ · 2H₂O₂ при 50 °С, т.е. при температуре, близкой к температуре распада пероксида водорода, и при остаточном давлении 1 · 10⁻¹ мм рт. ст. были получены пероксидные препараты кальция, содержащие около 16 % примеси Ca(O₂)₂. В [160] были определены оптимальные условия протекания реакции распада пероксосольвата кальция. При температуре 40 °С, давлении 6 · 10⁻³ мм рт. ст. и при распределении образца на поверхности 1 г/100 см² были получены препараты с чистотой до 55 % Ca(O₂)₂.

В монографии И.И. Вольнова [92] представлен обзор литературных данных по другим возможным способам получения препаратов, содержащих надпероксид кальция, например, при взаимодействии паров концентрированного пероксида водорода с гидроксидом кальция или путем проведения реакции в твердом состоянии надпероксидов щелочных металлов или тетраалкиламмония с галогенидами кальция и другие. Однако концентрация Ca(O₂)₂ в этих препаратах ниже, чем в продуктах диспропорционирования CaO₂ · 2H₂O₂.

Р.С. Wood и Т. Wydeven [93] продолжили исследовательские работы И.И. Вольнова по синтезу надпероксида кальция. В основном, усилия были направлены на поиск оптимальных условий реакции диспропорционирования CaO₂ · 2H₂O₂, который получали по способу [160]. Кристаллы сушили в вакууме при температуре –15 °С. За один опыт получали до 17 г CaO₂ · 2H₂O₂ и хранили при температуре –60 °С. Для опытов по диспропорционированию использовали по 1–2 г препарата из полученной партии.

Оптимальные условия разложения CaO₂ · 2H₂O₂, позволяющие получать образцы с содержанием до 67 % Ca(O₂)₂, по данным авторов [93], следующие: температура 30 °С; время 60...90 мин; площадь распределения образца 150 см²/г; остаточное давление P_{ост} ≈ 1 · 10⁻¹ мм рт. ст. Образцы с чистотой Ca(O₂)₂ около 64 % были получены этими же авторами при диспропорционировании CaO₂ · 2H₂O₂ в потоке сжиженного газа в присутствии радиочастотного тлеющего разряда.

Вольновым И.И. [92] были высказаны сомнения о возможности получения Ca(O₂)₂ указанной чистоты. Он считал, что предельное содержание Ca(O₂)₂ в препарате должно быть равно 58,4 мас. %.

В процессе дальнейших исследований авторами [161] установлено, что трудность получения надпероксида кальция высокой чистоты объясняется наличием кристаллизационной воды, которую, в отличие от адсорбированной, трудно удалить из пероксосольвата и которая частично может входить в кристалл образующегося надпероксида кальция, как следствие, механизм реакции критически зависит от условий, в частности, от давления или, точнее, от скорости удаления молекул воды из зоны превращения. Эта зависимость проявляется в изменении состава конечных продуктов. Так, при атмосферном давлении лидирующей является реакция (2.6), продуктом которой является пероксид кальция.

При эффективной дегидратации процесса разложения кристаллов CaO₂ · 2H₂O₂ в вакууме можно изменить направление реакции (2.6) и тогда главной становится реакция (2.15) с образованием надпероксида кальция, как полагали ранее в [92]:

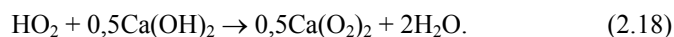
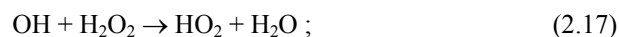
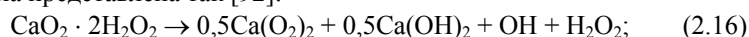


вследствие чего в твердом остатке появляются следы Ca(OH)₂.

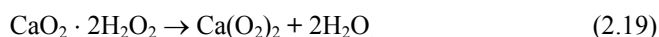
Факт различного влияния молекул воды на характер разложения CaO₂ · 2H₂O₂ до сих пор не получил надлежащего объяснения. Сделать это было непросто из-за отсутствия достоверной информации о механизме [161].

Ранее механизм образования Ca(O₂)₂ из CaO₂ · 2H₂O₂ рассматривали по аналогии с механизмом образования KO₂ из K₂O₂ · 2H₂O₂, предложенным Н.А. Казарновским и А.Б. Нейдингом [92].

На основании этого схема разложения CaO₂ · 2H₂O₂ была представлена так [92]:



Суммарная реакция имеет вид



В монографии Вольнова И.И. [92] показано, что при наиболее благоприятных условиях процесс ограничивается реакцией по уравнению (2.16) и, следовательно, предельное содержание $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ в препарате должно быть равно 58,4 мас. %.

Однако все попытки синтезировать $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ в чистом виде или выделить это вещество из смесей с гидроксидом и пероксидом кальция, подвергая разложению $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ в вакууме, оказались безуспешными. Когда же соответствующие продукты исследовали более тщательно физическими методами анализа выяснилось, что $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ в них не содержится. Вместо $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ были выделены рентгеноаморфные препараты основного надпероксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$, причем, часть надпероксид-иона оказалась замещенной пероксид-ионами [161, 162]. Образование основной соли не предусматривается рассмотренным выше механизмом диспропорционирования $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$.

По патенту [163] для исследований были получены препараты в чистом виде, т.е. свободные от примесей CaO_2 и $\text{Ca}(\text{OH})_2$, и исследованы методами колебательной спектроскопии и рентгенофазового анализа. Показано, что они представляют собой рентгеноаморфные вещества переменного состава, содержащие ионы OH^- , O_2^- , O_2^{2-} и Ca^{2+} . Вещества идентифицировали по возникновению интенсивного гало на рентгенограмме, появлению двух полос $\nu(\text{OH}^-)$ в ИК-спектре, а именно, широкой около 3540 см^{-1} и узкой около 3684 см^{-1} . В спектре КР обнаружены линии $\nu(\text{O}-\text{O})$ анионов O_2^- и O_2^{2-} с частотами 830 и 1160 см^{-1} , соответственно [161, 162].

Линия $\nu(\text{O}-\text{O}) = 880 \text{ см}^{-1}$ аниона HO_2^- и молекулы H_2O_2 не обнаружены. Она могла бы появиться при наличии не до конца разложившихся кристаллов $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ и при включении гипотетических веществ $\text{CaO}_2 \cdot \text{Ca}(\text{HO}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{HO}_2)_2$ или $\text{Ca}(\text{OH}) \cdot \text{HO}_2$ в состав твердого остатка. Таким образом, при диспропорционировании $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ вместо ожидаемого $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ образуются сложные по составу и строению препараты, содержащие надпероксид-ион.

Установлено, что в продукте диспропорционирования $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ содержание надпероксида и пероксида кальция изменяется в широких пределах, а содержание гидроксида – в узких.

Наблюдается линейная зависимость содержания $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ от содержания связанного пероксида кальция. Показано, что будучи функцией от многих параметров, пропорция $\text{Ca}(\text{O}_2)_2/\text{CaO}_2$ зависит даже от условий выделения чистых кристаллов $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ из раствора [94, 161, 162]. Прослежена ее зависимость от температуры кристаллизации сольвата. Установлено, что с температурой содержание CaO_2 растет, а содержание $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ у фазы переменного состава падает. Результаты представлены в табл. 2.1. На основании этих данных сделан вывод о том, что величина удельной поверхности уменьшается у $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ вследствие перекристаллизации при нагревании. Соответственно снижается эффективность дегидратации в процессе разложения сольвата, что, в свою очередь, отражается на величине $\text{Ca}(\text{O}_2)_2/\text{CaO}_2$.

2.1. Условия синтеза $\text{CaO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и конечный состав продуктов его разложения

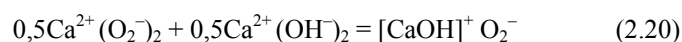
Условия синтеза и состав исходного образца $\text{CaO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$				Состав конечного продукта, мас. %		
Концентрация H_2O_2 , %	t , °C	x	y	$\text{Ca}(\text{O}_2)_2$	CaO_2	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
40,0	20	2,1	1,0	30,8	29,6	39,6
75,0	20	2,6	0,6	30,6	32,0	37,4
85,0	20	2,7	0,7	33,2	29,6	37,4
40,5	15	2,5	1,0	28,9	27,4	38,7
60,0	-10	2,2	1,3	33,4	29,4	37,2
43,7	-20	–	–	28,6	30,8	40,1
55,9	-20	3,0	2,0	33,5	26,6	39,9
55,9	-20	–	–	33,2	25,0	41,8
59,0	-20	2,5	1,0	29,5	31,0	39,5
60,0	-20	2,1	0,6	34,0	36,9	29,1
91,2	-20	3,5	0,5	33,6	28,8	37,6
93,0	-20	3,5	1,0	29,7	31,2	39,1
95,4	-20	4,0	1,0	31,0	28,1	40,8
95,4	-20	3,5	1,2	31,1	28,4	40,5
95,4	-20	3,5	0,7	31,8	28,2	40,0
45,0	-20	2,0	2,2	34,5	29,6	35,9
45,0	-20	1,8	0,6	37,2	25,9	37,0
85,0	-20	2,8	0,4	37,2	20,3	42,5
95,0	-20	5,2	0,9	42,4	21,1	36,9
95,0	-20	3,5	2,0	43,0	19,2	37,8
95,0	-20	3,2	0,7	44,3	18,0	37,7
95,0	-20	3,6	1,5	46,1	18,4	35,5
95,0	-20	3,5	1,5	48,2	14,8	37,0
95,0	-20	3,5	1,5	48,4	14,4	37,2
85,0	-20	4,2	2,4	48,5	16,4	35,1

Данные о составе чистых рентгеноаморфных препаратов использованы для нахождения химической формулы. Рассчитан предельный состав для насыщенного рентгеноаморфного вещества, соответствующий формуле $\text{Ca}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, которая отвечает простейшей структуре $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$.

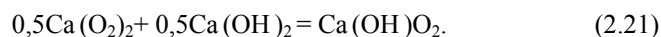
Предположили, что реакция образования $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ первична, а реакция образования фазы переменного состава – вторична.

Чистый надпероксид кальция – вещество термодинамически нестабильное. Стабилизатором надпероксида кальция служит гидроксид кальция [161, 162].

Богатые надпероксидом кальция препараты имеют состав, исходя из которого можно заключить, что стабилизатором надпероксида кальция служит гидроксид, а не пероксид. При 48 % $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ препараты содержат около 37 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и всего 15 % CaO_2 . Для того, чтобы стабилизирующий эффект возник, взаимодействие между анионами O_2^- и катионами Ca^{2+} должно быть сведено к минимуму. Вероятный механизм – реакция переноса катиона Ca^{2+} от донора $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ к акцептору $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



уравнение (2.20) можно представить



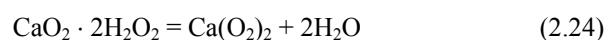
Такого рода стабилизация возможна на первом этапе диспропорционирования $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$. На первой стадии реакция идет по схеме:



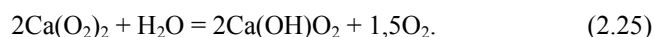
После этого следует реакция (2.21), ведущая к стабилизации O_2^- . Хотя она может протекать и одновременно с (2.22):



Когда же процесс превращения сольвата в надпероксид



закончен, единственный способ стабилизации заключается в неполном гидролитическом разложении $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ разряженными парами воды:



Таким образом, оба предполагаемых направления в [158] ведут к одному и тому же варианту структурной стабилизации. Предложенный механизм стабилизации накладывает определенные ограничения на выбор подходящей структурной модели. Простейшая формула $[\text{CaOH}]^+ \text{O}_2^-$, конечно, не отражает всей сложности реальной картины. Судя по изменениям как частоты, так и контура полосы $\nu(\text{OH}^-)$ анионов OH^- , структура $\text{Ca}(\text{OH})_2$ под влиянием избыточных катионов кальция заметно перестраивается. В то же время прослеживается и подобие структур – исходной и производной.

Катионы $[\text{CaOH}]^+$ вряд ли существуют изолированно. Они связаны между собой, вследствие этого возникает слоистая каркасная структура родственная исходной структуре $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Можно предположить, что не только свободные анионы OH^- включаются в кальций-гидроксидный каркас, но и Н-связанные. Свободное размещение надпероксид-ионов между слоями каркаса отвечало бы принципу наименьшего взаимодействия между O_2^- и Ca^{2+} . Функции анионов O_2^{2-} с достоверностью не установлены. Вероятно, CaO_2 усиливает стабилизирующий эффект $\text{Ca}(\text{OH})_2$, но самостоятельного значения как стабилизатор не имеет, иначе не были бы устойчивы препараты с низким содержанием CaO_2 .

Как уже говорилось выше, согласно полученным аналитическим данным, количество надпероксида и пероксида кальция связаны линейной зависимостью, что указывает на образование фазы переменного состава.

В работах [161, 162] показано, что само по себе существование $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ еще не может служить опровержением прежнего механизма, так как метастабильный интермедиат $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ теоретически способен дать основную соль, реагируя с влагой или парами воды.

Проведенные исследования доказательно дают право называть получаемый ранее продукт [90, 92] диспропорционирования $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ "основным надпероксидом кальция $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ " вместо применяемого ранее "надпероксид кальция" $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$.

Синтезированные образцы, по данным химического анализа, содержат в своем составе: $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$, CaO_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и небольшое (до 5 %) количество карбоната кальция.

В табл. 2.2 приведены рассчитанные значения суммарного содержания активного кислорода $\Sigma\text{O}_{\text{акт}}$. Ошибки рассчитаны при доверительной вероятности 0,99.

2.2. Среднее значение концентрации активного кислорода $\Sigma\text{O}_{\text{акт}}$ (%) в образцах, содержащих $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ и CaO_2

Исходное вещество для синтеза $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	Температура синтеза, °С		
	22	0	-20
$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	21 ± 1	21 ± 2	23 ± 1
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	19 ± 3	23 ± 1	22 ± 1
CaO_2	20 ± 3	19 ± 5	21 ± 2
Среднее	20 ± 2	21 ± 3	22 ± 1
	21 ± 2		

Суммарное содержание $\Sigma\text{O}_{\text{акт}}$ во всех полученных надпероксидных образцах составило 21 ± 2 % независимо от способа синтеза, тогда как содержание $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и CaO_2 изменяется в широких пределах, причем, с уменьшением пероксида кальция содержание надпероксида и гидроксида линейно возрастает. Этим обстоятельством мы воспользовались для нахождения предельного состава надпероксидных препаратов методом экстраполяции.

Искали коэффициенты уравнений $\text{Ca}(\text{O}_2)_2(\%) = k_1 \cdot \text{CaO}_2(\%) + d_1$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2(\%) = k_2 \cdot \text{CaO}_2(\%) + d_2$ по известным формулам методом наименьших квадратов. Результаты расчетов приведены в табл. 2.3.

2.3. Рассчитанное процентное содержание $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в надпероксидном образце при 0 % CaO_2

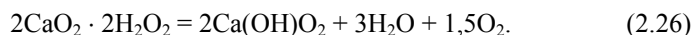
Исходное вещество для синтеза $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Температура синтеза, °C					
	22		0		-20	
	$\text{Ca}(\text{O}_2)_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{O}_2)_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{O}_2)_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	49 ± 1	46 ± 1	53 ± 2	41 ± 2	56 ± 1	38 ± 1
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	58 ± 12	37 ± 12	51 ± 2	31 ± 4	49 ± 2	37 ± 7
CaO_2	28 ± 20	62 ± 20	39 ± 15	56 ± 15	41 ± 6	31 ± 9
Среднее	$\text{Ca}(\text{O}_2)_2 = 55 \pm 4$			$\text{Ca}(\text{OH})_2 = 41 \pm 3$		

С точностью 4 % получен теоретически ожидаемый результат по [92] 58,4 % $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$, 41,6 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$ для реакции (2.16).

Эти данные не согласуются с предположением авторов [93] о возможности получения надпероксида кальция большей концентрации.

2.6. СИНТЕЗ ОСНОВНОГО НАДПЕРОКСИДА КАЛЬЦИЯ

Сложность получения целевого продукта заключается в том, что процесс превращения $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в основной надпероксид кальция не является только актом дегидратации вещества, как в случае с кристаллическими пероксогидратами. При термоллизе дипероксогидрата пероксида кальция происходит его диспропорционирование с образованием нового соединения – основного надпероксида кальция:



Сложность состоит в обеспечении условий проведения этой реакции в твердой фазе.

Способ получения основного надпероксида кальция включает несколько основных стадий.

1. Синтез дипероксогидрата пероксида кальция.

Его получают взаимодействием гидроксида кальция, октагидрата пероксида кальция или пероксида кальция с пероксидом водорода при комнатной температуре или при температуре близкой или ниже 0 °C.

2. Отделение осадка дипероксогидрата пероксида кальция на фильтре любого типа, обеспечивающего минимальную потерю твердой фазы.

3. Промывка осадка охлажденной неполярной жидкостью (например, изопропиловым спиртом) с целью удаления свободной воды и пероксида водорода.

4. Загрузка твердой фазы дипероксогидрата пероксида кальция в реактор и проведение реакции диспропорционирования при заданных параметрах.

В патенте [163] основной надпероксид кальция высокой чистоты получали в небольших количествах в лаборатории при атмосферном давлении в присутствии поглотителя паров воды. Синтез вещества вели при отрицательных температурах в герметичной емкости. Поглотитель паров воды (цеолит, силикагель) помещали в камеру, а отжатый осадок (или дегидрированный короткое время в вакууме) $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ насыпали на пористую поверхность, например, пористое стекло.

Авторы настоящей книги в патенте [164] исследование параметров реакции диспропорционирования дипероксогидрата пероксида кальция проводили в специально изготовленном малогабаритном нестандартном реакторе из нержавеющей стали объемом 20 л, снабженном рубашкой для охлаждающего агента. Пилотная установка обеспечивала постоянное или переменное вращение реактора на 180° с заданной скоростью. Схема установки приведена на рис. 2.4.

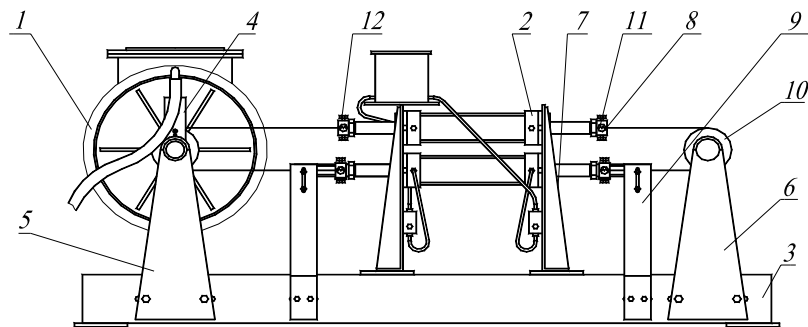
В реактор помещали термопару для регистрации температуры в зоне реакции. Параметры реакции (температура, давление) регистрировали контрольно-измерительными приборами.

Перемешивание слоя порошка осуществляли за счет вращения реактора. Температурный режим в реакционной зоне обеспечивали путем подачи жидкости (в данном случае тосола) из термостата в рубашку реактора.

Технологический процесс получения основного надпероксида кальция осуществляется следующим образом.

Твердую фазу дипероксогидрата пероксида кальция помещают в реакционную камеру вакуумного реактора при температуре ниже 20 °C, предпочтительно 0...10 °C и откачивают при этой температуре до остаточного давления $5,0 \dots 1 \cdot 10^{-1}$ (5,0...0,1) мм рт. ст., после чего повышают постепенно температуру до 160 °C. Скорость нагрева должна быть такой, чтобы давление в реакционной камере оставалось ниже $5 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст. Резкий скачок давления в зоне реакции свидетельствует о самопроизвольном разложении реакционной массы. В этом случае основным компонентом продукта реакции будет являться пероксид кальция, а не основной надпероксид кальция.

Зависимость между давлением в реакционной камере и температурой устанавливали экспериментальным путем. При наличии соответствующего оборудования процесс может быть автоматизирован с помощью микропроцессора.



**Рис. 2.4. Схема пилотной установки
для синтеза основного надпероксида кальция:**

1 – барабан; 2 – пневмоцилиндр; 3 – рама; 4 – опорное устройство; 5, 6 – стойка;
7 – ограничитель; 8 – флажок; 9 – стойка; 10 – ролик; 11 – концевик; 12 – флажок

Длительность процесса составляла от 8 до 50 ч в зависимости от массы загружаемого дипероксосольвата пероксида кальция (от 100 до 1000 г).

Для сокращения времени реакции дополнительно использовали поглотитель паров воды. Для этого в реакционную камеру наряду с дипероксосольватом пероксида кальция помещали поглотитель, например, цеолит, силикагель и т.п. При этом поглотитель паров воды не приводился в контакт с дипероксосольватом пероксида кальция, но размещался вблизи слоя вещества, например, в сетке или другом проницаемом для паров воды материале. Длительность процесса в этом случае сокращалась на 5...10 ч в зависимости от массы исходного продукта.

Другой способ получения $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ высокой степени чистоты осуществляли в промышленной лиофилизационной сушилке типа LZ-30.2 или любой другой, обеспечивающей сублимационный процесс в вакууме.

Осадок дипероксосольвата пероксида кальция замораживали при температуре ниже $-15\text{ }^\circ\text{C}$, помещали в сублимационную камеру при температуре ниже $-10\text{ }^\circ\text{C}$, либо замораживание проводили непосредственно в сублимационной камере. Камеру с веществом откачивали при этой температуре до остаточного давления $5,0...8 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст., после чего повышали температуру до $80\text{ }^\circ\text{C}$ или выше, исходя из возможностей сублимационной установки, предпочтительно до $100...115\text{ }^\circ\text{C}$. Скорость нагрева порошка устанавливали по остаточному давлению в камере (предпочтительно давление в реакционной камере должно быть ниже $5 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст.).

Длительность процесса составляла от 15 до 50 ч в зависимости от массы загружаемого дипероксосольвата пероксида кальция (от 100 до 1000 г).

Третий способ, разработанный авторами [164], осуществляли при атмосферном давлении в диапазоне температур $0...200\text{ }^\circ\text{C}$ в реакторе с динамическим потоком осушенного газа, свободного от диоксида углерода. Скорость потока газа зависит от массы загружаемого дипероксосольвата пероксида кальция и может находиться в пределах от 5 до 50 л/мин или более, если использовать реакторы большого объема (более 20 л). Скорость потока в каждом конкретном случае устанавливали экспериментально или рассчитывали применительно к массе и объему реактора. Температура газового потока обеспечивается любым источником тепла. Возможно применение микроволновых источников.

За один опыт получали целевой продукт массой до 600 г с содержанием основного надпероксида кальция от 35 (в потоке осушенного воздуха) до 65 % (в вакууме).

Эти способы представляют практический интерес и могут быть рекомендованы для промышленного освоения.

2.7. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$

Основной надпероксид кальция – вещество белого или кремового цвета бурно реагирует с водой без заметного выделения тепла в отличие от надпероксидов щелочных металлов.

Чистый надпероксид кальция – вещество термодинамически нестабильное [92]. Препараты, полученные в вакууме при диспропорционировании дипероксосольвата пероксида кальция по реакции (2.26), представляют собой рентгеноаморфные вещества переменного состава, содержащие ионы OH^- , O_2^- , O_2^{2-} , и Ca^{2+} . Вещества идентифицировали по возникновению интенсивного гало на рентгенограмме (рис. 2.5), появлению двух полос $\nu(\text{OH}^-)$ в ИК-спектре: а именно широкой около 3540 см^{-1} и узкой около 3684 см^{-1} (рис. 2.6) [161, 162]. В спектре КР обнаружены линии $\nu(\text{O}-\text{O})$ анионов O_2^{2-} и O_2^- с частотами 830 и 1160 см^{-1} соответственно.

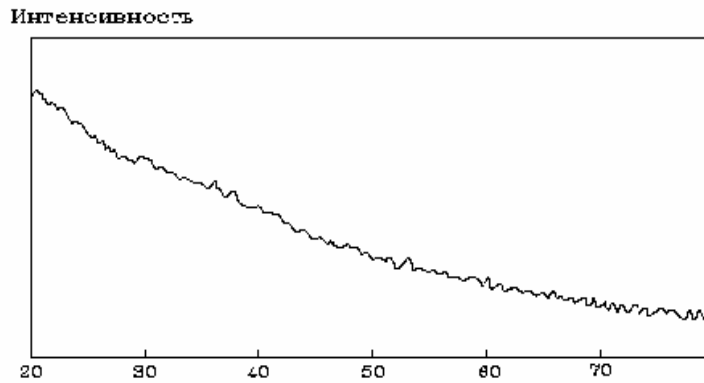


Рис. 2.5. Дифрактограмма рентгеноаморфного вещества

Рассчитан предельный состав для насыщенного надпероксида кальция рентгеноаморфного вещества, соответствующий формуле $\text{Ca}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, которая отвечает простейшей структуре $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$. Причина стабильности $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ объясняется наличием в структуре гидроксида кальция. Предложен механизм стабилизации, который сводится к реакции переноса катионов Ca^{2+} от донора $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ к акцептору $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Стабильность есть результат ослабления связи между O_2^- и Ca^{2+} . Спектры интерпретировали на основе родственной кристаллам $\text{Ca}(\text{OH})_2$ слоистой структуры $\text{Ca}(\text{OH})_2$: ионы Ca^{2+} и OH^- образуют каркас, ионы O_2^- находятся между слоями.

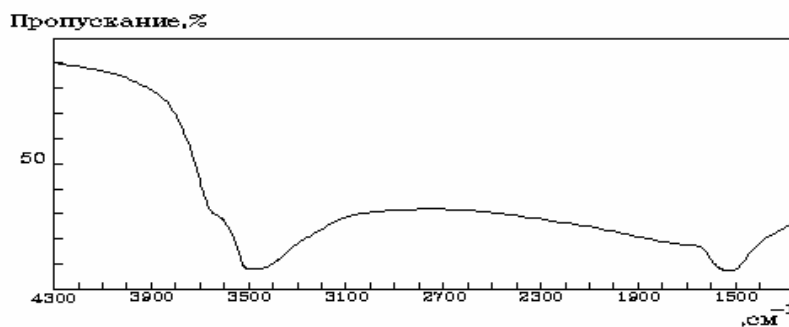


Рис. 2.6. ИК-спектр поглощения рентгеноаморфного вещества для таблетки КВг

Калориметрическим методом измерены энтальпии растворения в 0,582N растворе соляной кислоты пероксидных препаратов с содержанием надпероксида кальция от 33 до 50 %. Определена стандартная энтальпия образования $\Delta H_f(298,25 \text{ K}) = -596,8 \pm 4,4$ кДж/моль и рассчитана свободная энергия его образования $\Delta G(298,15 \text{ K}) = -524$ кДж/моль [94, 165].

Препараты, содержащие надпероксид кальция парамагнитны и магнитная восприимчивость их возрастает с увеличением процентного содержания $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ [94]. Эффективный магнитный момент $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ равен $2,83\mu_B$, что свидетельствует о наличии двух неспаренных электронов у кислорода [92]. К этому значению близко значение $2,95\mu_B$, рассчитанное Джонстоном [166].

Согласно спектру ЭПР [167], значения g -фактора: $g_{\perp} = 2,003$; $g_{\parallel} = 2,006$. Полученные спектры препаратов в [94] (рис. 2.7) по форме удовлетворяют центрам с аксиальной симметрией g -тензора, имеют $g_{\perp} > g_{\parallel}$ ($g_{\perp} = 2,07$; $g_{\parallel} = 2,003$) и большую величину Δg ($\Delta g = 0,067$).

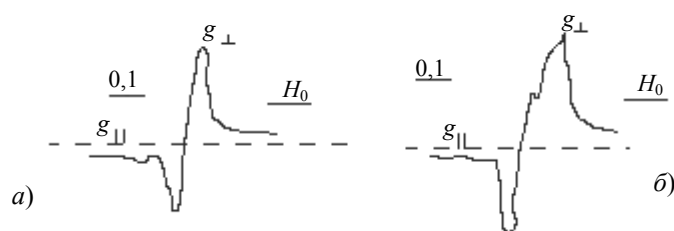


Рис. 2.7 Спектры препаратов, содержащих:

a – 33,64% $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$; 28,86 % CaO_2 ;

б – 29,19 % $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$; 30,94 % CaO_2

Результаты хорошо согласуются с данными [167]: $g_{\perp} = 2,003$; $g_{\parallel} = 2,066$; $\Delta g = 0,063$.

Измеренная объемная магнитная восприимчивость безводного CaO_2 $C_{\text{CaO}_2} = -1,29 \cdot 10^{-6}$. С учетом известной плотности CaO_2 $d = 2,92 \text{ г/см}^3$ [92], удельная магнитная восприимчивость этого соединения $C_{\text{уд}} = -4,4 \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{г}$, а молярная $C_{\text{м}} = -3,1 \cdot 10^{-5}$. Это значение хорошо согласуется с известной в литературе величиной $C_{\text{м}} = -2,4 \cdot 10^{-5}$ [92].

Измерения объемной магнитной восприимчивости надпероксидных препаратов показали, что образцы парамагнитны. Это свойство обусловлено наличием надпероксидного иона O_2^- .

Для образца, содержащего 31,64 % $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$, 27,37 % CaO_2 и 40,99 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$, объемная магнитная восприимчивость $C = 0,287 \cdot 10^{-6}$. При прокаливании образца при 290 °С (температура разложения $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ по данным [92]) значение C уменьшалось, через некоторое время образец становился диамагнитным. Значение магнитной восприимчивости образца после 20 ч прокалывания оставалось неизменным и равным $C = -0,35 \cdot 10^{-6}$. По данным [166], конечная чувствительность на грамм остаточного вещества после разложения препарата при 195 °С в течение 278 ч составила $-0,3 \cdot 10^{-6}$, что хорошо коррелирует с нашими данными [94]. Эта величина является промежуточной между значениями для CaO ($-0,27 \cdot 10^{-6}$) и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ($-0,39 \cdot 10^{-6}$).

Если считать исследуемую систему смесью трех компонентов – парамагнитного надпероксида кальция и диамагнитных CaO_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, можно оценить значение $C_{\text{Ca}(\text{O}_2)_2}$ по формуле

$$C_{\text{ан}} = \sum P_i C_i, \quad (2.27)$$

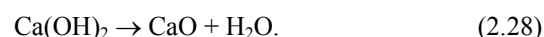
где $C_{\text{ан}}$ – измеренное значение магнитной восприимчивости надпероксидного препарата; C_i – магнитная восприимчивость компонентов; P_i – мольная доля компонента в образце.

Тогда объемная $C_{\text{Ca}(\text{O}_2)_2}$, рассчитанная по уравнению (2.27) парамагнитного компонента составляет $1,7 \cdot 10^{-6}$.

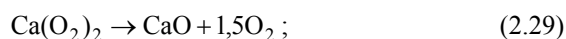
Авторы настоящей работы совместно с сотрудниками институтов РАН исследовали термическое разложение основного надпероксида кальция в широком диапазоне существования рентгеноаморфной фазы переменного состава, отвечающей существованию основного надпероксида кальция.

На рис. 2.8 представлена характерная дериватограмма образца, содержащего надпероксид кальция. На кривой ДТГ имеются три эффекта: эффект I – 65...160 °С; эффект II – 260...405 °С; эффект III – 405...495 °С.

Потеря массы образца в эффекте I составляла от 0,5 до 1,5 % в различных образцах и отвечала удалению остаточной воды и пероксида водорода при нагревании. Для выяснения природы остальных эффектов снята термограмма образца, предварительно прокаленного при 320 °С в течение 1 ч, т.е. при температуре выше температуры начала эффекта II. Химический анализ остатка после прокалывания показал отсутствие надпероксидного и пероксидного кислорода, а на кривой ДТГ наблюдали только эффект III. Чистый $\text{Ca}(\text{OH})_2$ марки "реахим" (табл. 2.4, опыт 11) разлагается в том же температурном диапазоне, следовательно, эффекту III отвечает реакция:



На основе полученной информации мы предположили, что эффект II отвечает одновременному разложению надпероксида и пероксида кальция до оксида:



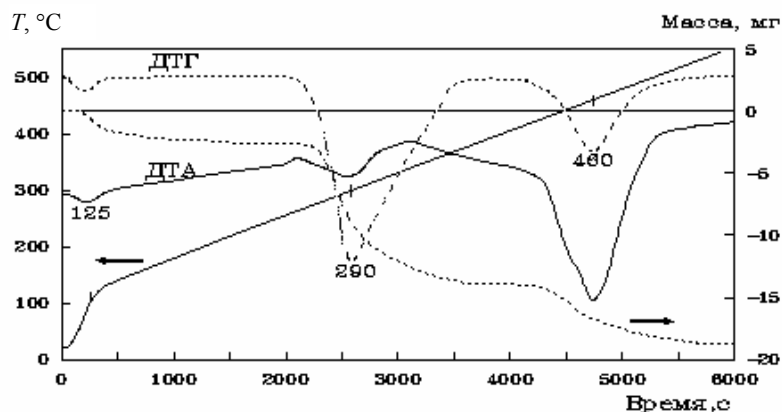


Рис. 2.8. Дериватограмма образца, содержащего:
36,0 % $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$; 25,1 % CaO_2 ; 36,3 % $\text{Ca}(\text{OH})_2$; 2,2 % CaCO_3

В табл. 2.4 представлены сравнительные данные потери массы по ДТГ и рассчитанные по результатам химического анализа. Там же приведены данные термического разложения образцов с низким содержанием $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$, а также $\text{Ca}(\text{OH})_2$ марки "реахим" и безводного CaO_2 .

Сравнение кривых ДТА надпероксидных и пероксидных образцов показало, что при разложении CaO_2 (табл. 2.4, опыты 9, 10) на кривой имеются два эффекта: I – 325...405 °С, разложение CaO_2 ; II – 405...595 °С, дегидратация $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Наличие примеси надпероксида кальция (опыты 7, 8) не проявляется на термограммах, и эффекты совпадают с эффектами чистого CaO_2 .

На термограммах образцов с большим содержанием $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ (более 14 %) пик эффекта II на кривой ДТГ смещен в область более низких температур ~290 °С, при этом не наблюдалось каких-либо значительных тепловых эффектов, что связано, по всей видимости, с наложением двух разноименных тепловых эффектов, сопровождающих одновременное разложение надпероксида и пероксида кальция. Действительно, calorиметрические исследования позволили установить, что процесс разложения надпероксида кальция протекает с выделением тепла [165].

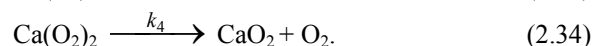
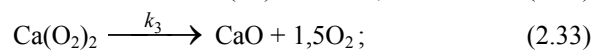
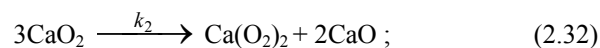
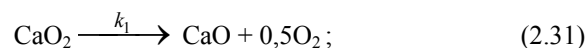
Эндоэффект разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в надпероксидных образцах находится в тех же температурных границах 405...495 °С, что и при разложении CaO_2 и чистого $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Полученные нами данные ДТГ находятся в большем согласии с выводами авторов [168], чем [160], где приведена температура разложения надпероксида кальция около 290 °С, а начальная температура выделения пероксидного кислорода 340 °С.

Проведено исследование кинетики термического разложения надпероксидных образцов в статических условиях [169].

На рис. 2.9, 2.10 и в табл. 2.5 представлено изменение состава образцов в зависимости от времени выдержки при различных температурах. Как видно, на кривых изменения содержания $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ имеется максимум. Это указывает на возможность протекания реакции диспропорционирования пероксида кальция. Из экспериментальных данных рассчитаны константы скоростей возможных реакций, протекающих в системе.

Константы скоростей рассчитывали в предположении, что в системе имеют место следующие реакции:



2.4. Сравнительные данные потери массы по ДТГ и химическому анализу

Содержание в продукте, %			Данные ДТГ			Расчетные данные потери массы, %	
Ca(O ₂) ₂	CaO ₂	Ca(OH) ₂	эффект, °С	пик эффекта, °С	потери массы, %	Ca(O ₂) ₂ → CaO + 3/2O ₂ CaO ₂ → CaO + 1/2O ₂	Ca(OH) ₂ → CaO + H ₂ O
39,90	24,28	35,82	II (254...415)	295	22,93	23,83	–
			III (425...492)	455	7,98	–	8,71
			сумма потери массы		30,91	32,54	
37,30	27,30	35,07	II (245...411)	295	21,90	23,18	–
			III (411...494)	455	7,85	–	8,53
			сумма потери массы		29,75	31,71	
39,51	17,21	41,05	II (237...406)	290	20,47	22,06	–
			III (410...521)	465	10,75	–	10,00
			сумма потери массы		31,22	32,06	
39,43	17,82	41,25	II (263...405)	290	21,62	22,16	–
			III (405...492)	460	10,93	–	10,03
			сумма потери массы		32,55	32,19	
40,19	23,72	35,79	I (251...421)	290	22,32	23,85	–
			III (421...489)	460	8,94	–	8,71
			сумма потери массы		31,26	32,56	
14,23	43,29	40,98	II (186...418)	300	15,76	16,19	–
			III (418...519)	475	10,24	–	8,97
			сумма потери массы		26,00	26,16	
1,68	64,40	24,38	II (323...397)	375	14,11	14,88	–
			III (397...481)	453	5,65	–	5,93
			сумма потери массы		19,76	20,81	
0,88	61,98	29,14	II (334...399)	380	13,52	14,18	–
			III (399...498)	465	5,79	–	7,09
			сумма потери массы		20,21	21,27	
–	90,60	9,40	II (327...395)	350			
			III (415...500)	479			
–	79,80	20,20	II (325...405)	375			
			III (405...520)	470			
–	–	98,0	III (415...520)	475	23,38		23,84

2.5. Процентное содержание $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$, CaO_2 и $1/2\text{O}_2$ в образцах при различных температурах в зависимости от времени прокаливания

Время, мин	$t = 205\text{ }^\circ\text{C}$		$t = 215\text{ }^\circ\text{C}$		$t = 235\text{ }^\circ\text{C}$		$t = 255\text{ }^\circ\text{C}$		$t = 290\text{ }^\circ\text{C}$	
	$\text{Ca}(\text{O}_2)_2$	CaO_2	$\text{Ca}(\text{O}_2)_2$	CaO_2	$\text{Ca}(\text{O}_2)_2$	CaO_2	$\text{Ca}(\text{O}_2)_2$	CaO_2	$\text{Ca}(\text{O}_2)_2$	CaO_2
0	31,02	27,03	34,52	22,38	28,24	28,96	26,23	29,91	26,23	29,91
30	32,73	26,12	34,12	20,67	32,79	15,68	27,75	12,87	4,35	4,25
60	31,49	24,35	—	—	34,71	13,42	15,67	6,22	—	—
90	30,68	23,87	—	—	35,81	7,03	7,08	5,14	3,93	1,8
120	30,89	23,29	29,89	17,35	30,32	8,02	—	—	—	—
150	—	—	29,28	16,85	—	—	2,70	4,82	—	—
180	29,35	22,75	28,57	14,65	16,67	7,25	2,37	3,01	0,18	0,27
240	28,87	21,44	27,85	13,47	17,91	6,40	3,05	2,87	—	—
300	28,03	19,70	28,40	12,03	—	—	—	—	—	—

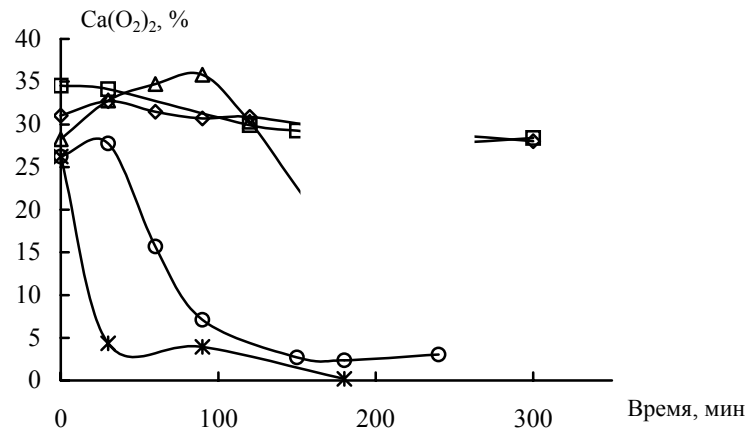


Рис. 2.9. Изменение содержания надпероксида кальция в образце в процессе его разложения:

—◇— $t = 205\text{ }^\circ\text{C}$; —□— $t = 215\text{ }^\circ\text{C}$; —△— $t = 235\text{ }^\circ\text{C}$;
—○— $t = 255\text{ }^\circ\text{C}$; —*— $t = 290\text{ }^\circ\text{C}$

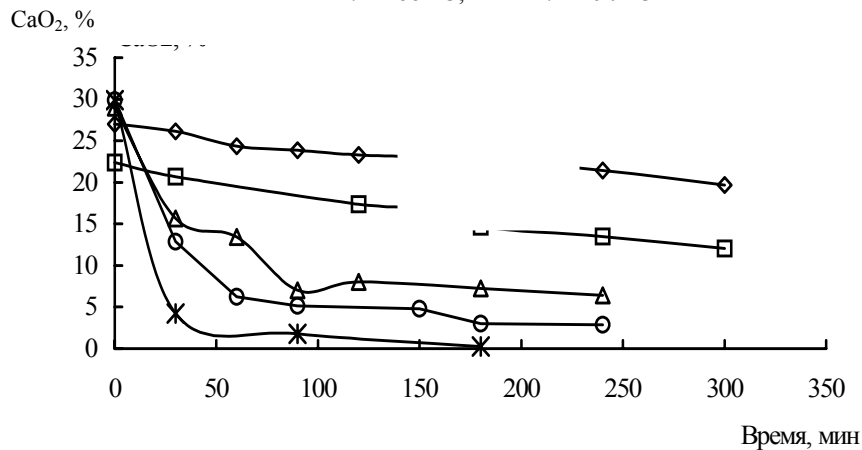


Рис. 2.10. Изменение содержания пероксида кальция в образце в процессе его разложения:

—◇— $t = 205\text{ }^\circ\text{C}$; —□— $t = 215\text{ }^\circ\text{C}$; —△— $t = 235\text{ }^\circ\text{C}$;
—○— $t = 255\text{ }^\circ\text{C}$; —*— $t = 290\text{ }^\circ\text{C}$

Решение уравнений формальной кинетики, записанных для этих реакций относительно неизвестных k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , методом наименьших квадратов показало, что для всех исследованных температур константа k_4 скорости реакции (2.34) либо близка к нулю, либо имеет отрицательную величину. Поэтому в дальнейших расчетах мы пренебрегали вкладом реакции (2.34) и рассматривали только реакции (2.31) – (2.33).

На рис. 2.11 представлены зависимости констант скоростей реакций (2.31) – (2.34) от температуры. Как видно, в координатах $\ln k - 1/T$ они могут быть описаны линейными уравнениями.

По уравнению Аррениуса рассчитаны энергии активации реакций разложения препаратов, содержащих надпероксид кальция. Они составили соответственно: для реакции (2.31) – (272 ± 33) кДж/моль, для реакции (2.32) – (88 ± 8) кДж/моль и для реакции (2.33) – (168 ± 8) кДж/моль.

Известно, что чистый пероксид кальция при разложении дает CaO , но не $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$. Однако в составе рентгеноаморфной фазы он приобретает способность к диспропорционированию на $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ и CaO и, кроме того, разлагается одновременно с $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$, если находится вместе в составе одного и того же образца. Надпероксид кальция при этом как бы катализирует распад CaO_2 , понижая температуру разложения примерно на 70°C . Предварительные результаты изучения фазового состава подвергавшихся термическому разложению препаратов показали, что CaO_2 служит компонентом рентгеноаморфной фазы. Двумя другими ее компонентами, причем важнейшими, служат $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Дифрактограмма этой фазы характеризуется наличием интенсивного гало (рис. 2.5), а ИК-спектр – наличием широкой полосы $\nu(\text{OH})$ с максимумом около 3550 см^{-1} и узким выступом (плечом) около 3684 см^{-1} (рис. 2.6).

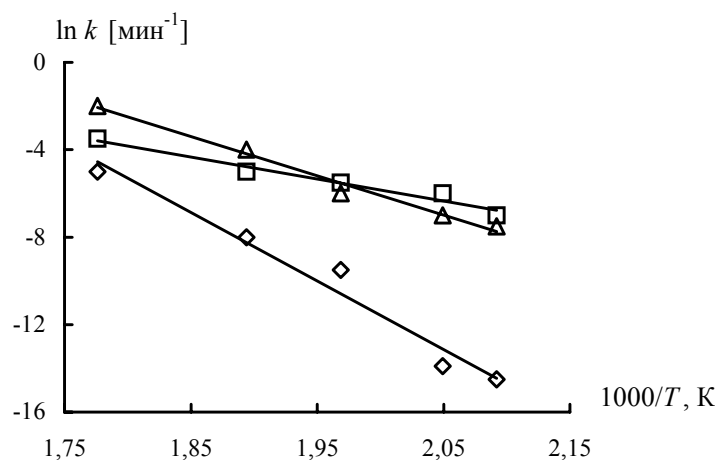


Рис. 2.11. Зависимость констант скоростей реакций, протекающих при разложении образцов рентгеноаморфной фазы, от температуры:
 \diamond – k_1 ; \square – k_2 ; \triangle – k_3

Кристаллический пероксид кальция, по-видимому, мало растворяется в рентгеноаморфной фазе, если растворяется вообще при температуре ее разложения. Поэтому, как только образуется гетерогенная смесь кристаллов CaO_2 и рентгеноаморфной фазы, это отражается на температуре эффекта II (см., например, опыт 6, табл. 2.4, в котором температура повышается на 10°C по сравнению с заданной в опыте 5). Еще более заметный рост температуры наблюдается у смеси с тридцатипятикратным избытком CaO_2 (опыт 7), из чего можно заключить, что, во-первых, "катализ" гомогенный (в составе рентгеноаморфной фазы) и, во-вторых, в процессе катализа постепенно расходуется сам катализатор (достигается предельное насыщение соединения переменного состава компонентом $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$, но в то же время само это соединение постепенно разлагается). Термографическое изучение специально приготовленных смесей CaO_2 с 5, 10 и 21 % рентгеноаморфного препарата показало, что эти вещества разлагаются независимо: на кривой ДТГ имеются экстремумы, интенсивность которых зависит от соотношения веществ – один при 290°C отвечает разложению рентгеноаморфного препарата, другой при $390\text{--}400^\circ\text{C}$ отвечает разложению кристаллов CaO_2 .

Третьим компонентом рентгеноаморфной фазы служит гидроксид кальция. Не исключается также присутствие четвертого компонента – определенного количества прочно связанной ионами кальция воды. Мы проследили за тем, как меняется состав рентгеноаморфной фазы в процессе термического разложения, анализируя состав промежуточных и конечных продуктов методами аналитической химии, ИК-спектроскопии поглощения и рентгенофазового анализа. Установлено, что состав рентгеноаморфного препарата практически не меняется в течение 17 ч при нагревании в вакууме при 100°C . Поэтому широкая полоса $\nu(\text{OH})$ в ИК-спектре с максимумом около 3550 см^{-1} никоим образом не может быть отнесена к тем или иным колебаниям остаточных форм воды и пероксида водорода, ответственных за эффект I. Следует отметить, что она наблюдается до конца разложения исходной фазы, при какой бы температуре не проводили разложение.

Гидроксид кальция находится в связанном виде в составе рентгеноаморфной фазы, что подтверждается отсутствием линий кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на рентгеновских дифрактограммах. Если, разумеется, образец по случайным причинам изначально не содержал кристаллическую примесь. Дифракционные линии кристаллов CaO_2 также отсутствуют и не появляются в процессе разложения, что свидетельствует о справедливости оценки $k_4 = 0$ в расчете констант скоростей.

Как ожидалось, оксид кальция обнаружен методами рентгенофазового анализа в твердом остатке эффекта II. Оксид выделяется в виде аморфизированных кристаллов с широкими линиями, в то время как при разложении кристаллов CaO_2 выделяется стабильная кристаллическая фаза CaO с узкими линиями.

Следы CaO практически отсутствуют в рентгеноаморфных образцах, прокаленных в вакууме при 230°C в течение 2 ч. На дифрактограмме нет их линий, в том числе и наиболее интенсивных, хотя мало заметный выступ при $2\theta = 53,8^\circ$ иногда виден; однако после 5 ч прокаливания все линии CaO прослеживаются весьма отчетливо: $2\theta = 32,2^\circ$ (26 %); $37,3^\circ$ (100 %); $53,8^\circ$ (66 %); $64,1^\circ$ (20 %); $67,3^\circ$ (20 %). Для того чтобы линии CaO появились, достаточно всего 15 мин прокаливания образца при 300°C . Хотя в одном из остатков их удалось обнаружить через 6 ч после начала прокаливания в вакууме при 270°C .

Расчет по данным табл. 2.4 показывает, что в эффекте II получается твердый остаток, где содержится около 71 мас. % CaO и 29 мас. % $\text{Ca}(\text{OH})_2$. С помощью рентгенофазового анализа обнаружить кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ между тем не удастся. Возникшее противоречие объясняется низкой чувствительностью метода по отношению к этим примесям в кристаллах оксида кальция. Присутствие кристаллов $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в смеси с CaO установлено методом ИК-спектроскопии поглощения.

Проведенные исследования свидетельствуют о том, что прокаливание образца в вакууме при 200°C в течение 8 ч приводит к появлению слабого максимума $\text{Ca}(\text{OH})_2$ около 3643 см^{-1} в ИК-спектре [169]. При 210°C следы кристаллического гидроксида кальция не появились через 1 ч прокаливания образца. При 230°C достаточно 0,5 ч прокаливания для обнаружения соответствующего максимума. При 250°C в одних опытах максимум наблюдался через 0,25 ч после начала прокаливания, а в других отсутствовал и через 1 ч. При 270°C максимум найден через 1 ч; а через 6 ч его интенсивность заметно возрастала. Очевидно, что кристаллы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ здесь не просто переходят из одной смеси в другую за счет разложения $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ и CaO_2 , а выделяются в процессе разложения сложного комплекса в виде кристаллов, этому и соответствует эффект II.

2.8. ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМОСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ОСНОВНОГО НАДПЕРОКСИДА КАЛЬЦИЯ И ЕГО СМЕСЕЙ С НАДПЕРОКСИДОМ КАЛИЯ

В монографии Вольнова И.И. [92] сообщалось, что 75 %-ный надпероксид кальция способен заменить 100 %-ный KO_2 в системах регенерации воздуха. Авторы [93, 170] проводили исследования хемосорбционных свойств надпероксида кальция и надпероксида калия, а также их смесей. Динамические испытания проводили на единичных таблетках. На основании полученных результатов авторами [93, 170] было дано положительное заключение о целесообразности проведения дальнейших исследований, но с 1985 г. новых публикаций этих авторов не последовало по причине нам неизвестной.

Нами были проведены исследования реакции взаимодействия основного надпероксида кальция с увлажненным диоксидом углерода на представительных пробах регенеративных веществ [171, 172]. Готовили двухкомпонентные составы из основного надпероксида кальция с добавкой KO_2 в количестве 25...40 %. Использовали основной надпероксид кальция с чистотой 40...50 %. Прессовали таблетки $d \approx 9\text{ мм}$, $h \approx 2...2,5\text{ мм}$, плотностью $\rho = 0,8...1,1\text{ г/см}^3$. Динамическую активность образцов исследовали на установке с постоянным потоком газоздушнoй смеси.

В качестве реактора использовали фильтр Шотта диаметром 40 мм, высотой 80 мм (рис. 2.12). Четыре-пять таблеток исследуемого состава

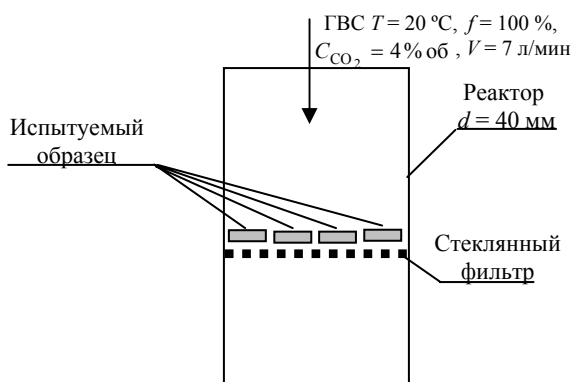


Рис. 2.12. Схема реактора для испытаний образцов смесей $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$, KO_2 и CaO_2

помещали в один слой на стекляннoй фильтр. Подсоединяли фильтр Шотта к источнику ГВС и пропускали газоздушнoй поток через слой таблеток в течение заданного времени (10, 20, 30, 40, 50, 60 или 90 мин). После этого образцы осторожно (без потери вещества) извлекали из реактора, растирали в ступке для получения усредненной пробы и проводили их полный химический анализ. Регистрировали массу таблеток до опыта и после. Состав, плотность таблеток и насыпная масса продукта приведены в табл. 2.6. Для образцов 10, 11 вместо $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ добавляли $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а в образцах 6 и 17 – CaO_2 . Для сравнения с известным продуктом изготовили таблетки ПРТ-9П, а также химический поглотитель известковый ХП-И. В состав ПРТ-9П входит 85 % KO_2 . Плотность таблеток опытных образцов рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{m}{h} \pi r^2, \quad (2.35)$$

где m – масса таблетки; h – высота таблетки; $\pi = 3,14$; r – радиус таблетки.

Насыпную массу продукта рассчитывали исходя из равенства размеров таблеток ПРТ-9П и опытных. Тогда насыпную массу продукта можно рассчитать по формуле:

$$M = \frac{\rho}{\rho_{\text{ПРТ-9П}}} \cdot M_{\text{ПРТ-9П}} \quad (2.36)$$

где ρ – плотность образца продукта; $\rho_{\text{ПРТ-9П}}$ – плотность ПРТ-9П (1,12 г/см³); $M_{\text{ПРТ-9П}}$ – насыпная масса ПРТ-9П (0,8 г/см³).

В табл. 2.7 представлено описание внешнего вида образцов после испытаний. Как видно из табл. 2.7, устойчивость формы и размеров таблеток уменьшается с увеличением содержания КО₂. Изменение формы (разрушение) таблеток наблюдается при содержании КО₂ более 40 %.

2.6. Составы образцов для исследования хемосорбционных свойств

№ образца	КО ₂ , %	Ca(OH)O ₂ , %	ρ , г/см ³	Насыпная масса M , г/см ³	Примечание
1	8,36	27,36	0,72	0,514	
2	ПРТ-9П	0	1,12	0,800	
3	ХП-И	0			гранулы
4	7,6	3,5	0,68	0,486	
5	8,3	9,17	0,72	0,514	
6	10,27	0	0,95	0,679	CaO ₂
7	8,34	15,82	0,75	0,536	
8	15	14,45	0,72	0,514	
9	20	13,81	0,8	0,571	
10	10	0	0,8	0,571	Ca(OH) ₂
11	18,3	0	0,82	0,586	Ca(OH) ₂
12	7,82	34,15	0,66	0,471	
13	25,28	27,68	0,71	0,507	
14	19,3	23,5	0,79	0,564	
15	30,53	20,15	0,79	0,564	
16	40,32	17,36	0,81	0,579	
17	40,5	0	0,88	0,629	CaO ₂
18	0	31,87	0,65	0,46429	

На рис. 2.13 и 2.14 представлены кривые изменения содержания поглощенного диоксида углерода и оставшегося после хемосорбции активного кислорода в образцах в зависимости от времени опыта. Отметим более плавное изменение содержания кислорода для образцов с основным надпероксидом кальция по сравнению с таблетками ПРТ-9П. При этом поглощение диоксида углерода остается на уровне серийного продукта ПРТ-9П и выше, чем у самого распространенного поглотителя диоксида углерода ХП-И.

Для более полного понимания процессов, происходящих в продукте, была рассмотрена зависимость от времени опыта отношения содержания CaO₂ к суммарному содержанию Ca в образце (CaO₂/ΣCa). На рис. 2.15 приведена такая зависимость для образца, содержащего 25 % КО₂. Там же представлены и кривые содержания O₂ и поглощенного CO₂ для этого же образца. На всех кривых можно выделить три периода времени.

2.7. Внешний вид образцов после проведения опытов в динамических условиях

№ образца (см. табл. 2.6)	КО ₂ , вес. %	Внешний вид образца
1	8,36	Без изменения
2	ПРТ-9П (95 %)	Образец расплавился
3	ХП-И	ХП-И
4	7,6	Таблетки после испытаний сухие и прочные, размеры не изменились
5	8,3	Таблетки после испытаний сухие и прочные, размеры не изменились
6	10,27	Таблетки после испытаний сухие и прочные, размеры не изменились
7	8,34	Таблетки после испытаний сухие и прочные, размеры не изменились

8	15	Таблетки после формования хрупкие, после испытаний сухие и прочные, размеры не изменились
9	20	Таблетки после формования хрупкие, после испытаний сухие и прочные, размеры не изменились
10	10	Таблетки после формования хрупкие, после испытаний сухие и прочные, размеры не изменились
11	18,3	Таблетки после формования хрупкие, после испытаний сухие и прочные, размеры не изменились
12	7,82	Через 60 мин испытаний таблетки прочны, слегка увлажненные. Через 90 мин таблетки влажные, но не расплавились
13	25,28	Таблетки после испытаний сухие и прочные, размеры не изменились
14	19,3	Таблетки прочные, слегка увлажненные за 60 мин
15	30,53	Таблетки прочные, слегка увлажненные за 30 мин
16	40,32	Таблетки разрушились за 40 мин
17	40,5	Таблетки разрушились за 25 мин
18	0	Без изменения

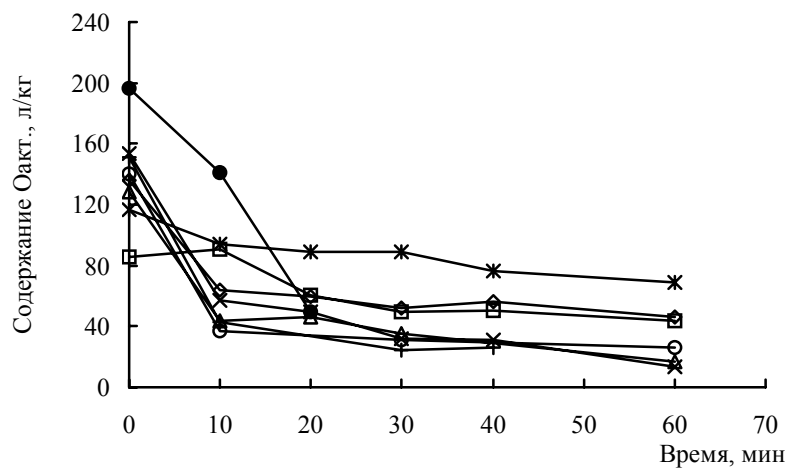


Рис. 2.13. Изменение содержания активного кислорода в образцах в зависимости от времени опыта:

—◇— 8 % KO₂; —□— 15 % KO₂; —△— 19 % KO₂; —×— 25 % KO₂;
—○— 30 % KO₂; —+— 40 % KO₂; —●— ПРТ-9П; —*— 10 % KO₂ и CaO₂

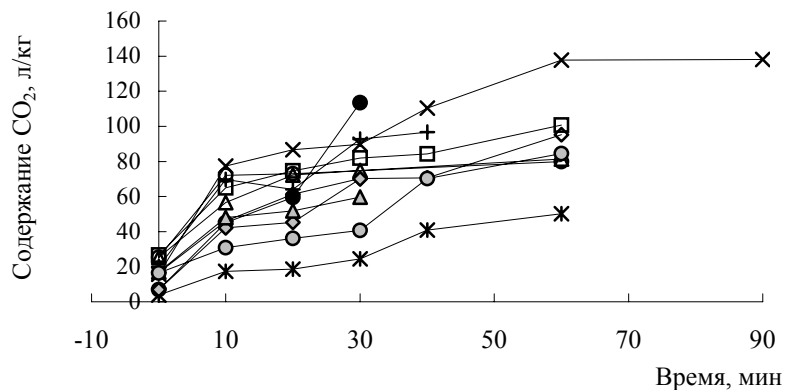


Рис. 2.14. Изменение содержания CO₂ в образцах в зависимости от времени опыта:

—◇— 8 % KO₂; —□— 15 % KO₂; —△— 19 % KO₂; —×— 25 % KO₂;
—○— 30 % KO₂; —+— 40 % KO₂; —●— ПРТ-9П; —*— ХП-И;
—◇— Ca(OH)₂/KO₂ - 10 %; —△— Ca(OH)₂/KO₂ - 18 %; —○— 10 % KO₂

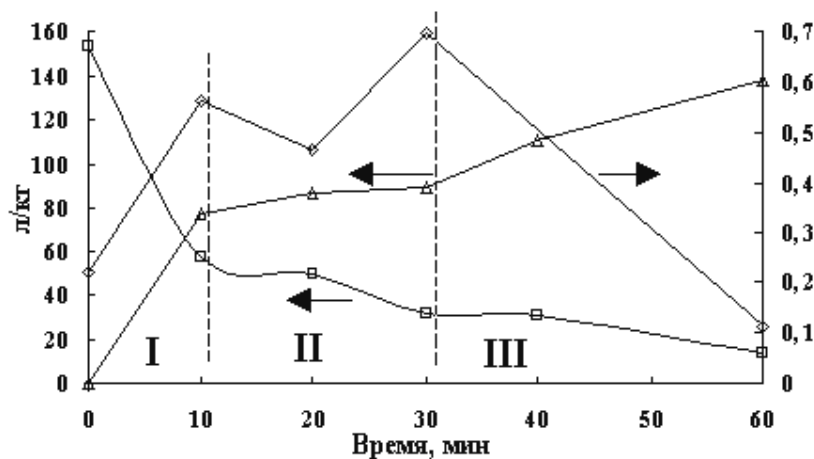
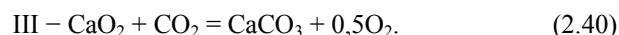
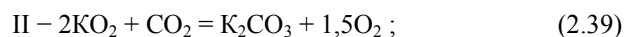
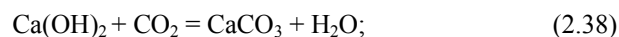


Рис. 2.15. Изменение содержания кислорода и диоксида углерода в образце, содержащем 25 % KO₂:
 —□— O₂, л/кг; —△— CO₂, л/кг; —◇— CaO₂/ΣCa

I – период – рост количества пероксида кальция, при этом интенсивно идут выделение кислорода (кривая содержания кислорода в образце резко идет вниз) и поглощение диоксида углерода; II период – период очень медленного изменения количества O₂ и CO₂. Отношение CaO₂/ΣCa практически не меняется. III период – период уменьшения количества пероксида кальция характеризуется большей, чем во втором периоде, скоростью поглощения диоксида углерода и еще более медленным выделением кислорода.

Учитывая изложенное, можно предположить основные реакции, которые соответствуют этим периодам :



В I периоде идет быстрое взаимодействие Ca(OH)O₂ с парами воды с образованием гидроксида и пероксида кальция. В свою очередь, гидроксид кальция, имеющий повышенную активность в момент образования, взаимодействует с диоксидом углерода с образованием карбоната и, возможно, бикарбоната кальция.

II период, характеризующийся постоянством отношения CaO₂/ΣCa, отвечает реакции KO₂ с влагой и CO₂ с выделением тепла. Тепло реакции второго периода дает толчок началу третьего периода – реакции CaO₂ с влажным CO₂.

На рис. 2.16 представлено изменение коэффициента регенерации, рассчитанного по формуле

$$K_p = \frac{V_{\text{O}_2}}{V_{\text{CO}_2}}, \quad (2.41)$$

где V_{O₂} и V_{CO₂} – объемы выделенного кислорода и поглощенного диоксида углерода, соответственно. Этот коэффициент характеризует эффективность процесса регенерации и является величиной обратной величине известной в физиологии дыхания как коэффициент дыхания.

Так же, как и на кривых содержания кислорода, наблюдается более плавное изменение коэффициента регенерации (K_p) во времени для образцов, содержащих основной надпероксид кальция. Отметим также, что с увеличением содержания надпероксида калия в образце не только увеличивается величина K_p, но также меняется и характер изменения кривой K_p от времени. Для образцов, содержащих более 30 % KO₂, эти кривые проходят через максимум. При этом с увеличением содержания KO₂ максимальная точка смещается в сторону меньших времен. Для образцов с содержанием KO₂ до 30 % на кривых K_p-время – максимумов нет.

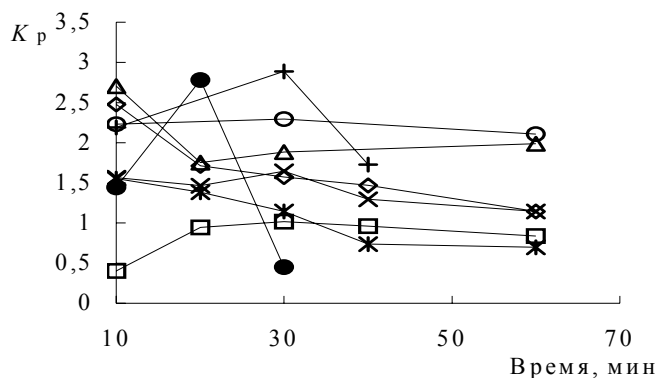


Рис. 2.16. Изменение коэффициента регенерации при испытании образцов различного состава:

◇ – 8 % KO₂; □ – 15 % KO₂; △ – 19 % KO₂; ✱ – 25 % KO₂;
○ – 30 % KO₂; + – 40 % KO₂; * – 10 % KO₂ и Ca(OH)₂; ● – ПРТ-9П

Значение коэффициента дыхания в зависимости от различных факторов находится в пределах 1,2...0,65. Поэтому коэффициент регенерации должен быть не менее 1,5. С другой стороны, чем больше K_p , тем меньше эффективность использования кислорода, а, соответственно, и химического продукта при регенерации воздуха. Следовательно, наиболее оптимальным был бы $K_p = 1,5$. С этой точки зрения образцы, содержащие Ca(OH)₂ в смеси с KO₂, наиболее подходят для использования в качестве химических продуктов для регенерации воздуха, так как K_p для них близок к оптимальному.

Основной надпероксид кальция Ca(OH)O₂ предполагается использовать в качестве сырья для производства регенеративных продуктов в системах жизнеобеспечения, в частности, в изолирующих дыхательных аппаратах (изолирующих противогАЗах) и портативных дыхательных устройствах, в дыхательных аппаратах, работающих под водой и системах очистки воздуха в герметичных объектах.

2.9. ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЖАРООПАСНОСТИ

Надпероксиды щелочных металлов (KO₂ и NaO₂) относятся к классу негорючих пожароопасных соединений, способствующих самовозгоранию горючих материалов.

Пожароопасность надпероксидов щелочных металлов определяется возможностью при взаимодействии с водой и влагой воздуха выделять активный кислород (атомарный в момент выделения), который вступает в реакцию с горючими веществами [173, 174] с последующим возгоранием их.

При взаимодействии надпероксидов с водой выделяется тепло (для KO₂ – 8 ккал/моль, NaO₂ – 9 ккал/моль), которое увеличивает активность взаимодействия выделяющегося кислорода и горючего вещества [90].

Основной надпероксид кальция (Ca(OH)O₂) также относится к классу негорючих пожароопасных соединений, но в отличие от надпероксидов щелочных металлов он при взаимодействии с водой и влагой воздуха выделяет молекулярный кислород без заметного выделения тепла, что позволяет надеяться на его меньшую пожароопасность.

Некоторые термины и определения:

– *Пожаровзрывоопасность веществ* – совокупность свойств, характеризующих их способность к возникновению и распространению горения (ГОСТ 12.1.044).

Следствием горения, в зависимости от его скорости и условий протекания, могут быть пожар (диффузионное горение) или взрыв (дефлаграционное горение) предварительно перемешанной смеси горючего с окислителем.

Показателем пожаровзрывоопасности является минимально определяемая температура, при которой смеси способны гореть или взрываться.

– *Температура самовоспламенения* – это наименьшая температура окружающей среды, при которой наблюдается самовоспламенение вещества за счет резкого увеличения скорости экзотермических реакций, сопровождающихся пламенным горением или взрывом. Сущность метода определения температуры самовоспламенения заключается во введении определенной массы вещества в нагретый объем и оценке результатов испытания. Изменяя температуру испытания, находят ее минимальное значение, при котором происходит самовоспламенение вещества. Этот метод и был выбран для оценки пожароопасности надпероксидов металлов и их смесей, а в качестве критерия оценки пожароопасности – минимальная температура самовоспламенения.

– *Температура воспламенения* – это наименьшая температура вещества, при которой исследуемое вещество выделяет горючие пары или газы с такой скоростью, что при воздействии на них источника зажигания наблюдается устойчивое пламенное горение.

– *Воспламенение* – пламенное горение вещества, инициированное источником зажигания и продолжающееся после его удаления. Сущность экспериментального метода определения температуры воспламенения заключается в нагревании определенной массы вещества с заданной скоростью, периодическом зажигании выделяющихся паров и установлении факта наличия или отсутствия воспламенения при фиксируемой температуре.

– *Температура тления* – температура вещества, при которой происходит резкое увеличение скорости экзотермических реакций окисления, заканчивающихся тлением.

– *Тление* – беспламенное горение твердого вещества, часто сопровождающееся выделением дыма. Сущность метода определения температуры тления заключается в термостатировании исследуемого вещества при обдуве воздухом, визуальной оценке температуры, при которой наблюдается тление.

2.9.1. МЕТОДИКА ОЦЕНКИ ПОЖАРООПАСНОСТИ НАДПЕРОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Испытания образцов проведены в лаборатории химико-аналитических исследований ОАО "Корпорация «Росхимзащита»". Для сравнительных испытаний брали порошкообразные вещества:

- надпероксид калия (KO_2) – серийно выпускаемый промышленностью окислением металлического калия;
- надпероксид натрия (NaO_2) – серийно выпускаемый промышленностью;
- основной надпероксид кальция – получен в "Отделе химии и новых химических технологий" ОАО "Корпорация «Росхимзащита»" (разд. 2.6 настоящей главы).

Провести сравнительную оценку способности взрываться и гореть при взаимодействии с водой, кислородом воздуха и другими веществами для регенеративных продуктов по методам ГОСТа 12.1.044–89 (СТ СЭВ 4830, СТ СЭВ 6219, МС ИСО 4589, СТ СЭВ 6427) не представляется возможным, поскольку ГОСТом не предусмотрено испытание кислородосодержащих веществ. В лаборатории химико-аналитических исследований ОАО "Корпорация «Росхимзащита»" была разработана методика на основании ГОСТ 12.1.044, п. 4.15 с учетом физико-химических свойств исследуемых веществ. Для испытаний в качестве горючих веществ использовали водно-масляную эмульсию и угольную пыль, способную к самовоспламенению. Температуры воспламенения и самовоспламенения разных марок углей для дисперсности менее 75 мкм находятся в интервале температур от 335 до 495 °С. Так как угольная пыль выше 300 °С самовоспламеняется, то исследования проводили при температурах ниже 300 °С [173, 175].

За основной показатель пожаровзрывоопасности была принята температура самовоспламенения исследуемых смесей надпероксид металла – угольная пыль.

Готовили смеси надпероксидов металлов с угольной пылью в различных соотношениях по массе (суммарная масса смеси 2 г) или по объему (в см^3) 10 : 10. Исследованы бинарные смеси надпероксид Me (K, Na, Ca) – угольная пыль, тройные смеси надпероксид Me (K, Na) – CaO – угольная пыль, надпероксид Me (K, Na) – $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ – угольная пыль и KO_2 на матрице – угольная пыль.

2.9.2. ПОВЕДЕНИЕ НАДПЕРОКСИДОВ В ПРИСУТСТВИИ ВОДНО-МАСЛЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ

В порошок надпероксида Me (K, Na, Ca) вносили несколько капель водно-масляной эмульсии и выдерживали при комнатной температуре и при 200 °С. Смесь надпероксид Na(K) – водно-масляная эмульсия возгорается в течение 5 – 10 мин при комнатной температуре и мгновенно при 200 °С.

Смесь $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ – водно-масляная эмульсия устойчива при этих условиях. Также ведет себя и KO_2 , если его разбавить основным надпероксидом кальция (более 35 % последнего).

2.9.3. ПОВЕДЕНИЕ НАДПЕРОКСИДОВ (K, Na, Ca) В ПРИСУТСТВИИ УГОЛЬНОЙ ПЫЛИ

В состав двухкомпонентных смесей входили надпероксиды калия, натрия или $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ и угольная пыль (сухая или увлажненная). Содержание влаги в угольной пыли было в пределах от 10 до 80 %. Эксперимент проводили при температурах 25, 100, 150, 200 и 250 °С [175].

В состав трехкомпонентных смесей входили надпероксид калия или натрия, оксид кальция, как инертная добавка, и угольная пыль. Сначала смешивали надпероксид калия или натрия с разным содержанием оксида кальция (25, 35, 50, 60, 70 %), затем добавляли угольную пыль.

В последующих экспериментах оксид кальция заменяли на основной надпероксид кальция.

При термостабилизации бинарных смесей в течение 2 ч при 25 °С и 100 °С возгорания не наблюдали.

При 150 °С наблюдали самовоспламенение смесей, содержащих надпероксид калия и натрия, которое носило характер взрыва, при этом температура в смеси резко повышалась. Смесь с надпероксидом калия самовоспламенялась через 5 мин, а с надпероксидом натрия – через 20 мин. Смесь $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ – угольная пыль при увеличении температуры термостата до 200 °С и выдерживании ее при этих условиях в течение 2 ч оставалась без изменения.

Смешивание надпероксидов металлов с угольной пылью разной влажности (25, 50, 80 %) при температуре 25 °С, а также внесение увлажненной угольной пыли в предварительно нагретый до температуры 100 °С надпероксид металла показало, что при 25 °С и влажности угольной пыли 10 % в течение 30 мин видимых изменений для всех смесей не наблюдалось. При увеличении влажности до 50 % наблюдали реакцию взаимодействия надпероксидов металлов с водой (гашение).

С увеличением температуры нагрева смесей и влажности угольной пыли происходило увеличение скорости взаимодействия надпероксидов калия и натрия с влагой угольной пыли. Возгорание этих смесей происходило только при 250 °С и влажности угольной пыли 25 и 50 % (табл. 2.8).

Из приведенных в табл. 2.8 данных видно, что:

- смесь надпероксид калия – угольная пыль самовоспламеняется при температуре выше 200 °С и влажности угольной пыли до 25 %;
- смесь надпероксид натрия – угольная пыль при этих условиях более устойчива (локальное самовоспламенение);
- смесь основной надпероксид кальция – угольная пыль не самовоспламенялась, наблюдали взаимодействие надпероксида с влагой (гашение) без заметного выделения тепла.

Исследование трехкомпонентных смесей показало, что добавление к кислородосодержащему веществу оксида кальция повышает температуру самовоспламенения смеси с угольной пылью. Так, при содержании оксида кальция до 50 % в смеси с надпероксидом калия с угольной пылью и температуре нагрева до 200 °С наблюдалось тление. При содержании оксида кальция выше 50 % и увеличении температуры до 300 °С возгорание и тление смеси отсутствовали.

Смесь угольной пыли с надпероксидом натрия при 300 °С и содержании оксида кальция до 40 % воспламенялась, с увеличением концентрации оксида кальция более 45 % и этой же температуре воспламенения смеси не происходило.

2.8. Исследование бинарных смесей надпероксид металла – угольная пыль

Основной компонент	Температура нагрева, °С													
	25		100			150			200		250			
	Влажность угольной пыли, %													
	25	50	25	50	80	25	50	80	25	50	80	25	50	80
КO ₂	Гашение	Бурное гашение	Гашение		Бурное гашение	Гашение, спекание	Бурное гашение		Гашение	Бурное гашение		Самовоспламенение		
NaO ₂	Гашение, спекание		Спекание				Бурное гашение	Гашение, спекание						
Ca(OH) ₂	Гашение без заметного выделения тепла													

Учитывая достаточно устойчивое поведение основного надпероксида кальция при контакте с угольной пылью и при воздействии температуры, были проведены эксперименты, в которых оксид кальция заменили на Ca(OH)₂.

Введение основного надпероксида кальция взамен оксида также повышает температуру самовоспламенения смеси в контакте с угольной пылью. При добавлении основного надпероксида кальция к КO₂ выше 30 % при температуре выше 200 °С не наблюдали взрыва, горения или тления смесей.

Проведенные исследования показали, что:

- смесь основной надпероксид кальция – угольная пыль наиболее устойчива к воздействию температур при контакте с угольной пылью;
- основной надпероксид кальция повышает устойчивость смеси КO₂– угольная пыль к воздействию температур;
- устойчивость смесей надпероксидов калия (натрия) – угольная пыль к воздействию температур возрастает при введении в смесь оксида кальция более 50 % (с КO₂) и более 40 % (с NaO₂). При более низком содержании оксида кальция смесь КO₂ – угольная пыль самовоспламеняется при 200 °С (ниже 30 % СаО), а смесь NaO₂ – угольная пыль при 300 °С (ниже 35 % СаО).

Традиционно способ получения регенеративного продукта включает в себя несколько технологических операций:

- приготовление шихты путем обычного смешения основного компонента регенеративного продукта – надпероксида калия или натрия (KO_2 или NaO_2) с модифицирующими добавками, катализаторами или другими составляющими;
- переработка шихты в виде гранул, таблеток, блоков или другой формы, пригодной для использования в системах регенерации воздуха.

Как правило, последняя технологическая операция несет до 40 % потерь шихты, которые не всегда пригодны для повторной переработки.

В целях улучшения эксплуатационных характеристик регенеративного продукта, таких как повышение активности к диоксиду углерода, равномерное выделение активного кислорода, снижение плавкости продукта, регулируемые массогабаритные характеристики изделия и т.д., был предпринят принципиально новый подход в получении регенеративного продукта, а именно, кристаллический надпероксид калия выделяли не в свободном состоянии в виде порошка, а на поверхности и в порах пористой индифферентной к пероксиду водорода матрице. Кристаллизацию KO_2 из щелочного раствора пероксида водорода на стекловолоконистой матрице осуществили авторы [176].

Способ получения надпероксидов металлов или составов на их основе на пористой матрице технологически прост, сокращает потери основного вещества при формировании регенеративного продукта.

Способ получения материала для регенерации воздуха осуществляется следующим образом. Щелочной раствор пероксида водорода диспергируют на пористую матрицу, затем термообработывают в вакууме при температуре 30...110 °С или при атмосферном давлении в потоке осушенного и декарбонизованного воздуха или инертного газа при температуре 60...200 °С.

В настоящей главе изложены результаты исследований способов получения и свойств нового материала для регенерации воздуха.

3.1. ВЫБОР МАТРИЦЫ ДЛЯ РЕГЕНЕРАТИВНОГО ПРОДУКТА ИЗ КЛАССА ТЕРМОСТОЙКИХ ПОЛИМЕРОВ

Растворы пероксосоединений являются сильными окислителями и легко разлагаются с выделением большого количества тепла при попадании в них даже незначительного количества примесей, поэтому к материалу для матрицы регенеративного продукта предъявлялись следующие требования:

- химическая стойкость к пероксиду водорода и его производным;
- высокая пористость, гигроскопичность;
- термостойкость;
- негорючесть.

Анализ литературных источников по свойствам полимерных материалов показал, что основная часть современных полимеров для конкретно решаемой задачи не может использоваться по тем или иным причинам. Например, полимеры на основе карбида кремния, силиката алюминия, титаната калия, окислов металлов, а также боросодержащие, графитовые и угольные волокна имеют высокую термостойкость, но весьма низкие физико-механические показатели, особенно эластические свойства.

Кремнийорганические полимеры работоспособны в диапазоне температур от -70 до $+350$ °С, стойкие к окислению. Однако вследствие слабого межмолекулярного взаимодействия и большой гибкости силоксановых цепей эти полимеры имеют низкую теплостойкость. Если рассматривать органические полимеры с точки зрения термостойкости, то она определяется прочностью химической связи в макромолекуле цепи – это полимеры с $-\text{C}-\text{C}-$ связями (энергия связи 58,6 ккал), гетерополимеры $-\text{C}-\text{O}-$ (энергия связи 70 ккал), $-\text{C}=\text{N}-$ (энергия связи 94 ккал) или $-\text{C}=\text{C}-$ (энергия связи 100 ккал).

В табл. 3.1 представлен перечень и характеристики современных термостойких волокон с температурой плавления выше 150°С.

Наиболее высокой термической стойкостью, по данным табл. 3.1, обладают ароматические соединения, у которых главная цепь имеет форму жесткой шестиугольной "бензольно-кольцевой" структуры. Термостойкость полимеров повышается, когда ароматические кольца соединены с помощью амидных связей – ароматические амиды или арамиды, ароматические полиимиды. Ароматические полиимиды и полиамиды являются самыми термостойкими и огнестойкими из органических полимеров. Считается, что они имеют и очень высокий кислородный индекс: аромополиамид – около 30 %, Аримид-ПМ-38 %, Аримид Т – 50 %, т.е. эти полимеры не поддерживают горения в азото-кислородной среде при концентрации кислорода 30...50 %. Из этого класса полимеров есть материалы и с более высоким кислородным индексом, например, бумага Номекс, изготавливаемая фирмой "Дюпон", имеет кислородный индекс 65 %. Термостойкость ее более 300 °С. Для изготовления каких-либо изделий из нее применяют ультразвуковую сварку.

Работа над созданием ароматических полиамидов (арамидов), а затем на их основе класса арамидных волокон велась независимо друг от друга в России, во ВНИИ полимерных волокон, и в США, в исследовательском центре американской фирмы Du Pont de Nemour (Дюпон де Немур), в конце 1970-х гг. Исследователи этих стран шли своими самостоятельными дорогами – американцы выбрали путь получения волокон из ароматических полиамидов, дав им название Кевлар. Российские ученые предпочли новые виды сополиамидов, создав волокна Терлон, СВМ и Армос.

3.1. Поведение влажных полимерных образцов при нагревании

Материал	Пропиточная жидкость	Сушильное оборудование				Поведение образца
		СВЧ-печь	Вакуум-шкаф	Сушильный шкаф	Время, мин	
		Мощность излучения, Вт	Температура, °С			
Аромополи-амидное волокно (Россия)	Вода	100			30	Без изменения
—//—	Вода	800			10	Без изменения
—//—	Щелочной раствор пероксида водорода	100			1,5	Горение
—//—	—//—	800			3 с	Горение
—//—	—//—		30...40		60	Горение
Оксолон-войлок (Россия)	—//—	800			1,5	Возгорание участка пропитки
Nomex-ткань (США)	—//—	100			1,5	Горение
Nomex-бумага (США)	—//—	100			2	Горение
Стекло-материалы (ткани, маты, бумага)	—//—	800			2	Искрение в месте пропитки
—//—	—//—		100		30	Не горит
—//—	—//—			50...200	30	Не горит
—//—	50%-ный раствор пероксида водорода	800			10	Не горит
—//—	Вода	800			10	Не горит
—//—	50%-ный раствор КОН	800			0,5	Искрение в месте пропитки

Из множества современных термостойких негорючих органических и неорганических полимерных материалов нами были отобраны и испытаны образцы из аромополиамида, оксалона (фирмы "Армоком", Россия), волокон Kevlar, Nomex (фирмы "Du Pont", США) и стеклянного волокна производства ОАО "НПО Стеклопластик" (Московская обл., п. Андреевка) и ОАО "Ивотстекло" (Брянская обл., п. Ивот) (стеклоткани, стекломат, стеклобумага).

Тестирование образцов на совместимость с щелочным раствором пероксида водорода проводили по следующей методике: полимерные материалы в виде кусочков тканей, бумаги или нетканого волокна смачивали небольшим количеством рабочего раствора и подвергали термообработке в сушильном шкафу при атмосферном давлении, в вакууме или в печи СВЧ-излучением (табл. 3.1).

Как видно из табл. 3.1, термостойкие органические материалы в контакте с щелочным раствором пероксида водорода загораются при термообработке. Из полученных экспериментальных данных следует, что материалы на основе органических полимеров даже с самым высоким кислородным индексом не могут применяться в контакте с кислородосодержащими веществами вследствие возгорания в среде повышенного содержания кислорода, выделяющегося при разложении щелочного раствора пероксида водорода. Искрение в месте пропитки материалов из стеклянного волокна обусловлено ионной проводимостью щелочного раствора пероксида водорода в поле высокой частоты. Развитие высоких температур в зоне реакции под воздействием СВЧ-излучения привело к плавлению матрицы. Температура плавления стекловолокна около 700 °С.

Как результат исследований, приведенных в табл. 3.1, в качестве матрицы для кристаллизации CO_2 целесообразно применять неорганические полимерные материалы на основе стеклянного волокна, хотя в силу своих структурных особенностей это вещество удовлетворяет не всем потребительским требованиям регенеративного продукта.

В отличие от органических химических волокон стеклянное волокнообразующее вещество построено не из удлиненных цепей молекул, а представляет собой решетку, узлами которой являются молекулы SiO_2 [174, 177 – 179]. Такая структура определяет очень жесткую систему, поэтому волокна обладают небольшим удлинением и, как следствие этого – большой хрупкостью, плохой ударной прочностью на изгиб, высокой плотностью. Эти качества стекловолоконистых материалов ограничивают их применение для создания в перспективе ряда изделий для индивидуальных средств защиты органов дыхания, например, в виде одежды, поскольку для этих целей необходимы материалы, по внешнему виду подобные тканям, т.е. удобные для раскроя и недеформируемые в процессе эксплуатации. Стекловолоконистая матрица, пропитанная щелочным раствором пероксида водорода после термообработки охрупчивается и имеет вид плотно сформованной пластины. Однако альтернатива стекловолоконистым материалам для матрицы регенеративного продукта на сегодня пока не найдена.

3.2. ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ НАДПЕРОКСИДА КАЛИЯ НА МАТРИЦЕ ИЗ СТЕКЛОВОЛОКНА

Регенеративный продукт на матрице из стекловолокна (стекломата) представляет собой пластины ярко-желтого цвета. Окраска пластин обусловлена цветом частиц KO_2 , прочно закрепленных на стекловолокне. Такой продукт практически не пылит при механической переработке (обрезка краев пластин, измельчение и др.).

В изучении процесса формирования слоев надпероксида калия на матрице из стекловолокна важным моментом является выявление механизма связывания ("прикрепления") кристаллических частиц продуктов диспропорционирования щелочного раствора пероксида водорода при термообработке. Поскольку в лабораторных образцах присутствует гидроксид калия, можно предположить, что адгезия к стекловолокну осуществляется за счет формирования слоя силиката калия, являющегося продуктом взаимодействия SiO_2 с KOH . Можно предположить и взаимодействие матрицы с другим компонентом препарата – карбонатом калия. Однако расчет свободной энергии Гиббса этой реакции показывает, что она становится возможной лишь при температурах выше 500 К. Так при $T = 400 \text{ К}$ $\Delta G^\circ_{400} = 55,32 \text{ кДж/моль}$, а при 500 К $\Delta G^\circ_{500} = -8,5 \text{ кДж/моль}$. Поэтому можно считать, что в условиях получения слоев при 453...473 К эта реакция практически не имеет места. Для взаимодействия гидроксида калия и SiO_2 $\Delta G^\circ_{500} = -82,98 \text{ кДж/моль}$, $\Delta G^\circ_{298} = -82,6 \text{ кДж/моль}$.

В табл. 3.2 (опыт 1) представлены результаты ИК спектроскопического исследования исходной матрицы из стекловолокна (в виде таблеток с KBr) и силиката калия, сопоставленные с литературными данными [180 – 183].

Небольшой кусочек стекломата выдерживали в растворе гидроксида калия, далее нагревали при температуре 160...180 °С, после чего снимали спектр полученного образца, в котором наряду с линиями воды, силикат-иона, определялись и характерные пики SiO_2 (табл. 3.2, опыт 3). Практически очень близким по характеру был и спектр образца, полученного при обработке стекломата в рабочем растворе ($\text{KOH} + \text{H}_2\text{O}_2$) и дальнейшем нагревании при 160...180 °С (табл. 3.2, опыт 4). Линий, характерных для пероксид-иона, зафиксировано не было, однако регистрировался слабый

3.2. Данные ИК спектроскопического исследования образцов с участием матрицы

№ опыта	Материал	Частоты (см^{-1}) в спектрах	Литературные данные (см^{-1})
1	SiO_2	467; 672; 776; 1130; 1542; 1636	470; 810; 1100
2	K_2SiO_3	675; 884; 1000; 1395; 1430	450; 700; 880; 1017; 1370; 1440; 1470
3	SiO_2 + раствор KOH	700, 793; 866, 977; 1461; 1656; 2921...3564	–
4	SiO_2 + исходный раствор	700, 789; 866; 973; 1075; 1464; 1666; 2964...3243	–
5	KO_2 на матрице из стекловолокна	703; 807; 866; 978; 1077; 1401; 1457; 1664; 3512; 3205...3622	–

пик при 1075 см^{-1} , позволяющий говорить о присутствии координированного иона O_2^- . Были сняты также ИК-спектры препаратов, полученных термообработкой в вакууме матрицы, пропитанной щелочным раствором пероксида водорода (табл. 3.2, опыт 5).

3.3. Определение различных групп по данным ИК спектроскопии

Группа	ν , см^{-1} [182]	Образец на матрице	Исходный раствор на матрице	Раствор KOH на матрице
O_2^-	1108	1077	1075	–
O_2^{2-}	738	–	–	–
OH^-	3528	3544	–	–
CO_3^{2-}	880; 1430	866; 1401	866	866
Линии K_2SiO_3	700; 1017; 1370; 1440; 1470	703; 1457	700, 1464	700, 1461
Линии SiO_2	470; 810; 1100	807; 978	789; 973	793; 977
H_2O крист.	ν : 3200...3550	3205...3622	2964...3243	2921...3564
	δ : 1600...1630	1664	1666	1656
H_2O изол.	ν : 3450	–	–	–
	δ : 1590	–	–	–

Сопоставление данных, представленных в табл. 3.2 и 3.3, позволяет сделать вывод о том, что характер взаимодействия препарата надпероксида калия со стекловолокном определяется наличием в нем гидроксида калия и формированием переходного

го слоя силиката калия. Этот процесс медленно протекает и при комнатной температуре, что может приводить к повышенной хрупкости пластин регенеративного продукта – KO_2 на стекловолоконистой матрице.

3.3. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА КАЧЕСТВА СТЕКЛОВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА

К стекловолоконистому материалу предъявлялись следующие требования:

- хорошая гигроскопичность;
- высокая емкость по содержанию регенеративного вещества.

Для исследований были отобраны различные по фактуре марки стекломатериалов:

– нетканый материал – стекломаты, стеклобумага марки БМД-К и БМД-Ф, иглопробивная ткань. Иглопробивная ткань выпускается толщиной не менее 6 мм, состоит из беспорядочно расположенных гибких стеклянных волокон, пробитых в процессе переработки иглами, что придает материалу прочность при растяжении, сохраняя высокую пористость.

– тканые материалы, имеющие плотное и редкое переплетение из тонких и толстых крученых или некрученых стеклянных нитей, а также ткани термообработанные (без замасливателя) и с замасливателем. Масляная аэрозоль применяется для покрытия стеклянных волокон в технологии прядения с целью исключения электризации волокон при переработке на ткацких станках.

Небольшие кусочки исследуемых материалов смачивали в щелочном растворе пероксида водорода и термообработывали при одинаковых условиях в вакууме. При пропитке образцов отмечена различная смачиваемость, так, нетканые материалы (стекломаты и иглопробивная ткань) легко пропитываются раствором, стеклобумага – гидрофобна. Тканые, даже предварительно термообработанные при температуре более 100 °С, смачиваются плохо. Результаты опытов представлены в табл. 3.4.

Из приведенных данных (табл. 3.4) прослеживается явная зависимость степени насыщения матрицы регенеративным веществом от качества переработки волокон, фактуры ткани. Поскольку нетканые материалы (опыты 1 – 3, табл. 3.4) имеют более высокую пористость и гидрофильность, по сравнению с ткаными, то и содержание регенеративного вещества на матрице получено более 70 % против 50 % для тканых материалов. Содержание активного кислорода в нетканых материалах – более 20 %, в тканых – 6...12 %. Поэтому в качестве матрицы для KO_2 целесообразно применять нетканые материалы – иглопробивную ткань или стекломаты из супертонкого стеклянного волокна [184, 185].

3.4. Влияние фактуры стекловолоконистой матрицы на состав регенеративного продукта

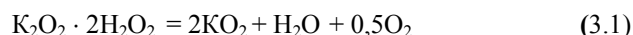
Марка ткани	Внешний вид ткани	Плотность (число нитей)	Масса матрицы до сушки, г	Площадь матрицы, см ²	Масса матрицы после сушки, г	Содержание вещества на матрице, %	Распределение вещества на матрице, г/см ²	Содержание $\Sigma\text{O}_{\text{акт}}$ на матрице, %	Содержание $\Sigma\text{O}_{\text{акт}}$ в пересчете на чистое вещество, %	Содержание KO_2 в пересчете на чистое вещество, %
1. Иглопробивная	Нетканое полотно толщиной 6 мм		20,79	250	78,16	73,4	0,29	22,1	30,11	89,12
2. Стекломат	Нетканое полотно		0,47	42	3,84	87,76	0,08	28,1	32,0	94,8
3. То же	То же		8,33	800	71,04	88,27	0,08	23,55	26,68	79,0
4. КТ-11-ПА	Нити крученые средней толщины (~0,5 мм), сетка		22,37	200	33,97	34,0	0,06	10,26	30,17	89,3
5. TP-0,7-76(90)	Нити некрученые, пучки толщиной ~3,0 мм слабо переплетены (рогожка)	30/20	34,4	400	45,0	23,6	0,03	6,37	27,0	79,9
6*. КТ-11-С8/3-ТО	Нити крученые средней толщины (~0,5 мм), переплетение плотное		31,4	400	46,74	32,82	0,04	8,3	25,3	74,86
7*. КТ-11-ТО	Нити крученые тонкие (~0,3 мм), переплетение плотное		7,06	200	10,62	33,52	0,02	7,7	23,0	68,0
8. Т-1Т-78	Нити крученые средней толщины (~0,5 мм), ткань с буклированным рисунком	40/30	7,0	200	14,5	51,65	0,04	11,95	23,13	68,48
9. Т-3т-78	Нити толщиной ~1 мм, крученые, переплетение слабое, ткань с выпуклым рисунком	60/58	13,89	200	24,75	43,89	0,05	9,36	21,33	63,12
10. Т-29-(7А)-30	Нити крученые средней толщины (~0,5 мм), сетка	60/50	10,76	200	18,62	42,21	0,04	8,72	20,66	61,5

* Ткани без замасливателя, термообработанные на предприятии-изготовителе, остальные ткани – с замасливателем.

3.4. Синтез KO_2 на матрице в вакууме

В главе 1 настоящей книги подробно рассмотрены способы получения и свойства щелочного раствора пероксида водорода и получаемого из этого раствора порошка KO_2 , а также отмечены проблемы получения надпероксида калия высокой чистоты, связанные, прежде всего, с высокой активностью KO_2 к парам воды и диоксиду углерода.

Задача получения регенеративного вещества на матрице с высоким содержанием активного кислорода становится на несколько порядков сложнее, поскольку требуется создать оптимальные условия для осуществления реакции диспропорционирования дипероксосольвата пероксида калия (3.1) в слое высоковлажного материала :



Рассматривались различные способы сушек (при атмосферном давлении и в вакууме) и сушильное оборудование. Регенеративный продукт лучшего качества был получен методом традиционной сушки под вакуумом с радиационным нагревом в промышленном вакуумном шкафу с объемом камеры около 30 л. Однако этот способ является трудоемким и малопродуктивным. За 8 – 10 ч можно было высушить только 2 пластины размером 11×18 см, в среднем по массе 20...25 г. Время сушки увеличивалось за счет малой скорости подвода тепла к увлажненному материалу, так как нагревательные элементы расположены только в верхней части вакуум-шкафа на расстоянии 10...12 см от сушимого материала. Увеличение загрузки камеры вело к снижению качества продукта вследствие низкой скорости откачки влаги из-за малого сечения выходного отверстия (15...17 мм). Скорость охлаждения материала после завершения термообработки также мала, понижение температуры от 110 °С до комнатной температуры происходит в течение примерно 4 ч.

В целях устранения указанных недостатков была разработана установка вакуумной сушки с регулировкой нагрева – охлаждения высоковлажных материалов в инфракрасном диапазоне и обеспечением равномерного распределения тепла в процессе получения KO_2 на матрице.

Известно, что при сушке в инфракрасном диапазоне интенсивность испарения влаги, по сравнению с конвективной или контактной сушкой, увеличивается в десятки раз вследствие того, что количество тепла, которое можно передать материалу при сушке в инфракрасном (ИК) диапазоне, значительно выше, чем при конвективной [186, 187]. В ИК-области можно регулировать мощность излучения.

Существующие установки для сушки высоковлажных материалов [186 – 188] обычно включают сушильный шкаф с поддоном для высушиваемого материала, с обеих сторон которого расположены ИК-излучатели и вентиляторы. Такие установки не обеспечивают равномерного температурного поля в зоне сушки, что отрицательно влияет на качество целевого продукта.

Схема пилотной установки [189], разработанной в лаборатории, представлена на рис. 3.1.

Внешний вид установки представлен на рис. 3.2.

Установка работает следующим образом. В сушильную камеру помещают сушимый материал и производят ее герметизацию крышкой из оптически прозрачного материала. В камере создают разрежение при помощи вакуум-насоса. Затем включают ИК-излучатель, расположенный сверху над камерой и одновременно с этим в теплообменник подают подогретый теплоноситель. Размещение в сушильной камере теплообменника и подача в него подогретого или охлажденного теплоносителя позволяет интенсифицировать процесс сушки и создать равномерное температурное поле в зоне сушки. Дополнительно, в целях увеличения скорости удаления выделяющихся из сушимого материала паров воды, процесс можно осуществлять в токе воздуха, очищенного от паров воды и диоксида углерода. После окончания процесса сушки прекращают подачу воздуха, отключают инфракрасный нагрев. Подача холодной воды в теплообменник позволяет произвести быстрое охлаждение сушильной камеры и продукта.

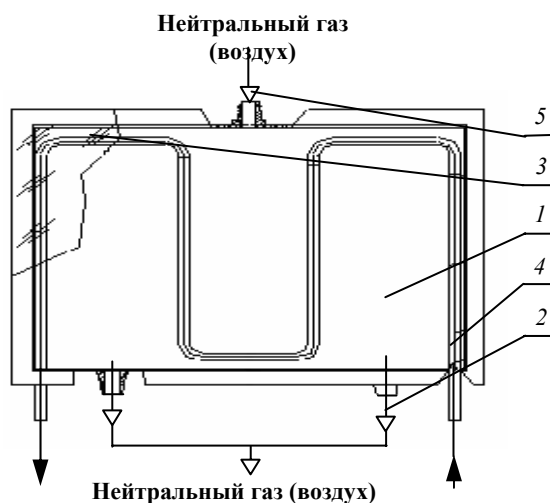


Рис. 3.1. Схема установки для сушки высоковлажных материалов (вид сверху):

- 1 – камера сушильная; 2 – штуцера откачки; 3 – крышка прозрачная;
- 4 – теплообменник; 5 – штуцер подачи нейтрального газа (воздуха)



Рис. 3.2. Внешний вид установки для сушки высоковлажных материалов

Малая инерционность установки определяется низкой материалоемкостью, универсальностью регулирования теплообмена через единый теплообменник и скорости подачи воздуха в зону сушки.

Применение ИК-излучения, уменьшение объема камеры до 4,5 л, увеличение проходного сечения вакуумного трубопровода позволили повысить производительность технологического процесса в 5–6 раз [189].

Сравнительные результаты опытов в различных сушильных камерах представлены в табл. 3.5.

Для опытов брали стекловолнистую матрицу толщиной 2–3 мм различной площади.

В таблице указаны масса стекловолнистой матрицы до пропитки щелочным раствором пероксида водорода, масса матрицы с полученным на ней продуктом после термообработки в вакууме и отношение массы продукта к матрице. В состав конечного продукта разложения щелочного раствора пероксида водорода входят: CO_2 , KOH , K_2CO_3 . Согласно набору данных химического анализа содержание карбоната кальция составляет не более 2 %. Поскольку нас интересует чистота получаемого продукта по регенеративному компоненту, то в табл. 3.5 указано содержание в продукте суммарного активного кислорода ($\Sigma\text{O}_{\text{акт}}$) и CO_2 (в пересчете $\Sigma\text{O}_{\text{акт}}$).

3.5. Условия получения и состав регенеративного продукта на матрице

№ пп	Режим сушки		Площадь матрицы, см ²	Масса матрицы до сушки, г	Масса матрицы с продуктом после сушки, г	Содержание продукта на матрице, %	Содержание $\Sigma\text{O}_{\text{акт}}$, %	Содержание CO_2 , %	Продукт к матрице	Сушильная камера
	Температура, °C	Время, мин								
1	24...110	300	200	1,55	14,09	91,10	28,31	83,80	8,28:1	Вакуум-шкаф
2	21...115	320	200	1,45	13,85	91,15	29,15	86,28	8,71:1	—//—
3	24...105	360	400	3,35	36,0	91,40	24,30	71,93	10,64:1	—//—
4	22...115	480	800	6,22	56,50	92,36	20,15	59,64	8,39:1	—//—
5	22...110	600	800	6,84	64,31	92,15	21,23	62,84	8,66:1	—//—
6	18...110	90	200	1,52	13,69	92,41	29,0	85,84	8,32:1	Вакуум-камера с ИК
7	18...110	110	200	1,63	14,52	91,83	27,22	80,57	8,18:1	—//—
8	20...120	120	800	6,12	55,40	91,14	26,31	77,88	8,25:1	—//—
9	20...135	150	1200	12,56	107,84	91,26	25,81	76,39	7,84:1	—//—
10	18...140	180	1250	13,04	110,21	90,89	26,12	76,31	7,68:1	—//—

3.5. СИНТЕЗ CO_2 НА МАТРИЦЕ В ПОТОКЕ ОСУШЕННОГО И ДЕКАРБОНИЗОВАННОГО ВОЗДУХА

Предварительно осушенный и декарбонизованный воздух подавали в камеру со скоростью до 650 л/мин. Матрицу, пропитанную щелочным раствором пероксида водорода, помещали на фторопластовую форму и устанавливали на дно камеры, которую сверху накрывали прозрачной фторопластовой пленкой, чтобы можно было наблюдать за процессом. Зазор между сушимым материалом и стенками камеры составлял примерно 7...12 мм. Схема установки изображена на рис. 3.3.

Условия проведения опытов и полученные результаты представлены в табл. 3.6. При таких больших расходах воздуха сушка проходит за 15 мин. За окончание сушки принимали переход белой окраски стекловолоконистой матрицы, пропитанной рабочим раствором, в ярко-желтый цвет.

На основании полученных режимов сушки регенеративного материала авторами [190] предложен вариант непрерывного технологического процесса по типу транспортерной ленты с участками пропитки, сушки и резки матрицы, насыщенной регенеративным веществом (рис. 3.4).

Транспортирующее устройство выполнено в виде цепного транспортера, под верхней ветвью которого установлены ролики, взаимодействующие с перфорированными пластинами. Отжимной валок снабжен выступами, входящими в перфорацию, либо углублениями перфорированной пластины. Под пропиточным устройством установлен сборник для жидкости, соединенный насосом и трубопроводом с пропиточным устройством.

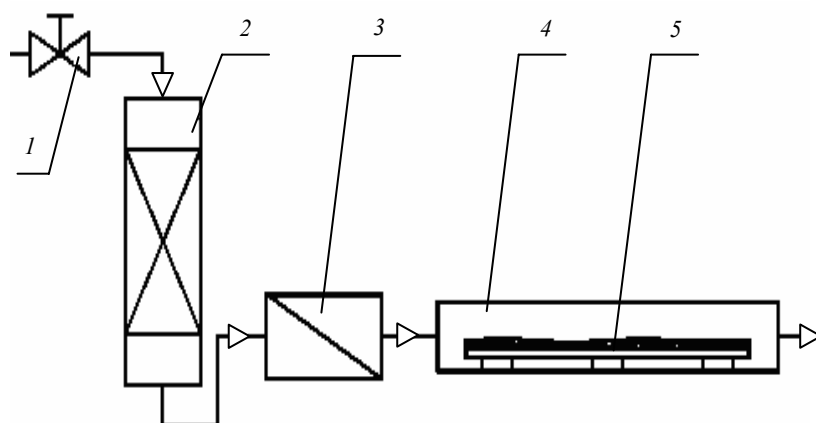


Рис. 3.3. Схема атмосферной сушилки:

1 – кран; 2 – адсорбер; 3 – калорифер; 4 – сушильная камера;
5 – сушимый материал

3.6 Условия процесса получения CO_2 на матрице в потоке осушенного воздуха и содержание CO_2

№ пп	Масса матрицы до сушки, г	Масса матрицы с продуктом после сушки, г	Площадь матрицы, см^2	Влажность воздуха, $t_{\text{тр}}$	Скорость воздуха, л/мин	Температура сушки, $^{\circ}\text{C}$	Время сушки, с	Содержание продукта на матрице, %	Содержание $\Sigma\text{O}_{\text{акт}}$, %	В пересчете на CO_2 , %
1	0,67	4,07	63	-40	650	125	270	83,5	15,0	44,4
2	1,3	10,66	126	-45	650	125	600	87,8	12,7	37,5
3	0,89	10,37	99	-45	650	125	780	91,4	11,0	32,6
4	0,93	10,83	99	-40	650	130	780	91,4	13,7	40,4
5	1,0	10,25	99	-40	650	25...140	720	90,2	11,8	34,9
6	1,7	23,35	330	-45	650	150	540	92,7	7,4	22,0
7	1,67	22,1	330	-40	600	150	600	92,4	7,8	23,1
8	1,8	18,56	330	-40	550	150	600	90,3	9,8	29,1
9	1,63	18,5	330	-43	550	150	540	92,0	11,6	34,2
10	1,4	15,25	330	-45	550	150	600	90,8	12,9	38,3
11	1,74	20,32	330	-43	550	150	660	91,4	11,1	32,8
12	1,6	18,38	330	-45	550	150	600	91,3	12,6	37,2
13	1,8	23,2	330	-40	550	150	720	92,2	16,8	49,8
14	1,86	23,9	330	-44	550	150	630	92,2	15,1	44,6
15	1,86	18,48	330	-39	570	150	900	89,9	12,6	37,3

Над холостой ветвью транспортера установлено промывочное устройство. Исходный материал (матрица) в виде мата или ленты 1 толщиной от 1 до 15 мм укладывают на перфорированные пластины 3, после чего пропитывают щелочным раствором пероксида водорода, подавая раствор насосом 7 из емкости 6 в пропиточное устройство 4, одновременно производят предварительную формовку продукта, вдавливая его в углубления либо отверстия перфорированной пластины. Затем отжимают избыток раствора валками 5 и возвращают излишек раствора в емкость пропиточного раствора через приемное устройство.

Отжим осуществляют до уменьшения толщины пропитываемого материала стекловолокнистой матрицы на 20...40%. После этого пропитанную матрицу подают на ленточный транспортер, включают его привод и на перфорированных пластинах продукт сушат пропуская через сушильную камеру 8 с температурой 100...180 °С. Окончательную формовку осуществляют одновременно с процессом сушки на перфорированных пластинах, поддерживая температуру, при которой продукт прогибается, принимая форму углублений либо отверстий, после чего продукт разрезают на листы заданного формата и выгружают в накопительную емкость 11.

Сушку осуществляют в атмосфере, очищенной от паров воды и диоксида углерода. Выполнение последующей формовки одновременно с процессом сушки на перфорированных пластинах позволяет получать регенеративный продукт на стекловолокнистой матрице в виде зигованных пластин (рис. 3.5).

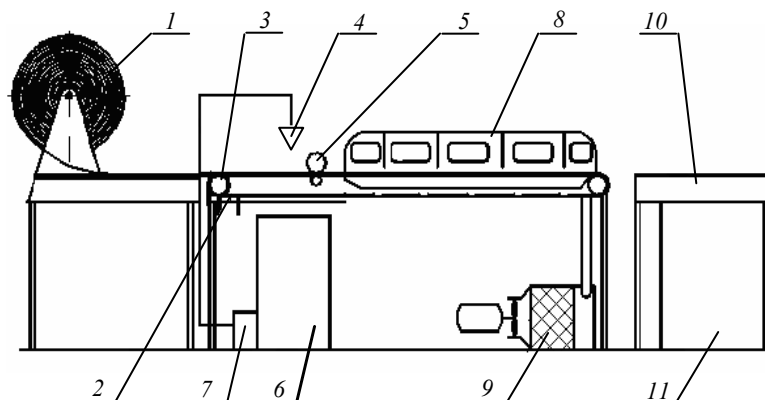


Рис. 3.4. Общий вид установки для получения регенеративного продукта:

- 1 – рулон с армирующим материалом; 2 – транспортер, 3 – перфорированные формующие пластины; 4 – пропиточное устройство;
 5 – отжимные валки; 6 – емкость с исходным раствором; 7 – насос;
 8 – сушильная камера; 9 – блок воздухоподготовки; 10 – раскройный стол;
 11 – емкость для хранения готового продукта

Материал, содержащий в своих порах кристаллы надпероксида калия, не пылит, легко поддается обработке в виде зерна, блоков, пластин и т.д.

Регенеративный продукт, полученный таким способом, имеет максимально развернутую поверхность, легко доступную (практически к каждому кристаллу надпероксида калия) к взаимодействию с парами воды и диоксидом углерода. Наблюдается полное выделение активного кислорода, в результате чего обеспечиваются условия для поддержания коэффициента регенерации (отношение объема выделившегося кислорода к объему поглощенного диоксида углерода) $\leq 1,5$, т.е. близкое к оптимальному, снижение сопротивления дыханию до 10...40 мм вод. ст., исключается оплывание продукта при работе регенеративного патрона. Содержание надпероксида калия в регенеративном материале, а следовательно, содержание активного кислорода можно регулировать в широких пределах степенью пропитки пористой матрицы исходным щелочным раствором пероксида водорода (или массовой доли щелочного раствора пероксида водорода по отношению к матрице), что дает возможность получать регенеративный материал с заданными характеристиками по сорбционной емкости регенеративного продукта и времени защитного действия в изделии.

Преимуществом данного способа изготовления материала для регенерации воздуха является получение не только чистого надпероксида калия на матрице, но и составов на его основе, аналогичных известным регенеративным продуктам, изготовленным из механических смесей.



Рис. 3.5. Внешний вид пластин регенеративного продукта на матрице

Кроме того, получение материала для регенерации воздуха, поддающегося изготовлению (выкраиванию) любых форм, открывает новые возможности для создания изделий для регенерации воздуха как в виде патрона, так и верхней одежды (жилет, куртка, варежки и т.д.).

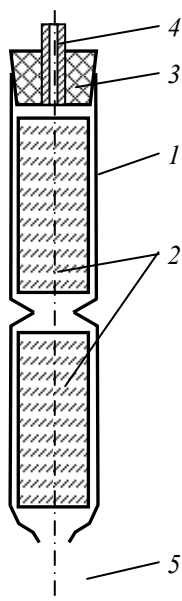
3.6. ХЕМОСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА РЕГЕНЕРАТИВНОГО ПРОДУКТА KO_2 НА МАТРИЦЕ

Пластины с регенеративным продуктом на матрице ярко-желтого цвета. Окраска по интенсивности уступает порошку KO_2 за счет более низкого содержания активного кислорода (22 % против 32 %). Реакция с водой и диоксидом углерода не отличается от кристаллического порошка. На воздухе образцы также активны и с первой минуты наблюдается изменение массы в результате реакции KO_2 с CO_2 и влагой воздуха.

По данным термогравиметрического анализа (ТГА) кривая разложения KO_2 на матрице идентична порошкообразному надпероксиду калия.

3.6.1. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РЕГЕНЕРАТИВНОГО ПРОДУКТА НА МАТРИЦЕ С ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА В ПОСТОЯННОМ ПОТОКЕ

Пластины регенеративного продукта на матрице получали по способу, описанному в патенте [176].



Исследование кинетики сорбции проводили в проточном реакторе на пластинах регенеративного продукта размером 20×140 мм. Для проведения экспериментов была разработана конструкция двухполостного реактора, позволяющая размещать различное количество продукта в разных полостях реактора. Его схема приведена на рис. 3.6: 1 – корпус динамической трубки из полипропиленовой пленки; 2 – пластины регенеративного продукта; 3 – резиновая пробка; 4 – патрубок для подачи газовой смеси (ГВС); 5 – патрубок для отбора проб и сброса ГВС

Исследование проводили при следующих условиях:

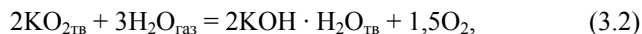
- объемная скорость газовой смеси – 2,8 л/мин;
- объемная скорость подачи диоксида углерода (соответствующая концентрации его в газовой смеси 4 % по объему) – 0,112 л/мин;
- температура газовой смеси – $23 \pm 0,5$ °С;
- относительная влажность газовой смеси при температуре $23 \pm 0,5$ °С – 96 %.

Концентрации диоксида углерода и кислорода в газовой смеси измеряли на входе и выходе из реактора. Отбор проб для измерения концентрации кислорода и диоксида углерода проводили каждые 30 секунд с начала опыта и до его окончания.

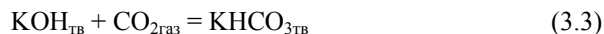
Регенеративный продукт на матрице имел состав: KO_2 – 63 %, KOH – 25,2 %, K_2CO_3 – 1,8 %, остальное – матрица.

Проведены две серии экспериментов. Первую серию экспериментов проводили в верхнем отделении реактора, пластины размещали параллельно друг относительно друга, вторую серию экспериментов проводили в двух отделениях реактора. В каждое отделение реактора помещали по 1 – 3 параллельно расположенные пластины. В каждом случае проводили по три параллельных опыта. Масса пластин была примерно одинаковой.

По экспериментальным данным рассчитывали количество поглощенного диоксида углерода и выделенного кислорода, скорости поглощения диоксида углерода и выделения кислорода, степень поглощения диоксида углерода и выделения кислорода, как отношение экспериментально определенных величин к теоретически возможным исходя из уравнений выделения кислорода:



поглощения диоксида углерода



и данных по химическому анализу пластин.

Как выяснилось при обработке результатов экспериментальных данных, выходные концентрации диоксида углерода и кислорода зависели только от количества пластин в реакторе, но не от способа расположения (параллельное или последовательное), поэтому при расчетах использовали усредненные значения концентраций диоксида углерода и кислорода.

Количество поглощенного диоксида углерода и выделенного кислорода рассчитывали, решая систему уравнений:

$$\begin{cases} C_{\text{CO}_2}^{\text{ВЫХ}} = \frac{V_{\text{CO}_2}^{\text{ВХ}} - V_{\text{CO}_2}^{\text{ПОГЛ}}}{V_0 - V_{\text{CO}_2}^{\text{ПОГЛ}} + V_{\text{O}_2}^{\text{ВЫД}}}; \\ C_{\text{O}_2}^{\text{ВЫХ}} = \frac{V_{\text{O}_2}^{\text{ВОЗД}} + V_{\text{O}_2}^{\text{ВЫД}}}{V_0 - V_{\text{CO}_2}^{\text{ПОГЛ}} + V_{\text{O}_2}^{\text{ВЫД}}}, \end{cases} \quad (3.4)$$

где $C_{CO_2}^{в\text{ых}}$, $C_{O_2}^{в\text{ых}}$ – концентрации диоксида углерода и кислорода на выходе из реактора; $V_{CO_2}^{вх}$, $V_{O_2}^{в\text{озд}}$ – объемы диоксида углерода и кислорода, поданные в реактор; $V_{CO_2}^{погл}$ – объем поглощенного диоксида углерода; $V_{O_2}^{в\text{ыл}}$ – объем выделенного кислорода; V_0 – объем поданной в реактор газовой смеси.

Зависимости скорости поглощения диоксида углерода и выделения кислорода от времени эксперимента, а также их интегральные кривые имеют характерный для топохимических реакций вид. На рис. 3.7 представлены, для примера, эти зависимости для экспериментов с двумя пластинами.

Для всех экспериментов характерно то, что максимумы на кривых зависимости скорости поглощения диоксида углерода и выделения кислорода не совпадают по времени. Это свидетельствует о том, что реакции поглощения диоксида углерода и выделения кислорода происходят на разных активных центрах, и подтверждает вывод авторов [9] о двухстадийности процесса взаимодействия диоксида углерода с надпероксидом калия.

Максимум скорости выделения кислорода отстает по времени от максимума поглощения диоксида углерода. Это, возможно, объясняется присутствием значительного количества гидроксида калия в составе вещества регенеративного продукта и, как следствие, большего количества активных центров, на которых происходит поглощение диоксида углерода, по сравнению с активными центрами выделения кислорода.

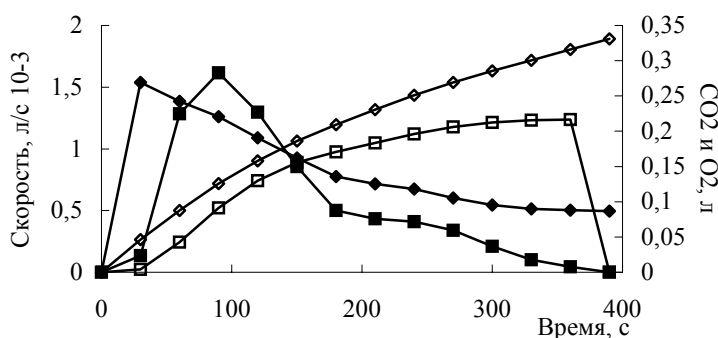


Рис. 3.7. Дифференциальные (скорость) и интегральные (количество) зависимости поглощенного диоксида углерода (1, 3) и выделенного кислорода (2, 4) от времени эксперимента. Количество пластин – две:

Зависимость степени обработки продукта по кислороду и диоксиду углерода от времени эксперимента представлена рис. 3.8.

В [176] отмечалась высокая реакционная способность полученного регенеративного продукта к диоксиду углерода. С точки зрения теории гетерогенных реакций, это можно объяснить тем фактом, что вся поверхность кристаллов на матрице покрыта активными центрами. Для выяснения этого обработку экспериментальных данных проводили по известному "уравнению сжимающейся сферы" [191]:

$$1 - (1 - x)^{1/3} = kt, \quad (3.5)$$

где x – степень превращения (в нашем случае степень поглощения диоксида углерода или выделения кислорода); t – время; k – константа скорости реакции.

Рассчитанные по уравнению (3.5) константы скоростей поглощения диоксида углерода и выделения кислорода приведены в табл. 3.7.

Как видно из данных табл. 3.7, величины констант скоростей поглощения диоксида углерода и выделения кислорода не зависят от количества пластин в реакторе. Отметим также, что соответствие уравнению (3.5) наблюдается до величин превращения 45...50 %. Это может свидетельствовать об очень развитой поверхности кристаллов KO_2 и KOH на матрице из ультратонкого стекловолокна.

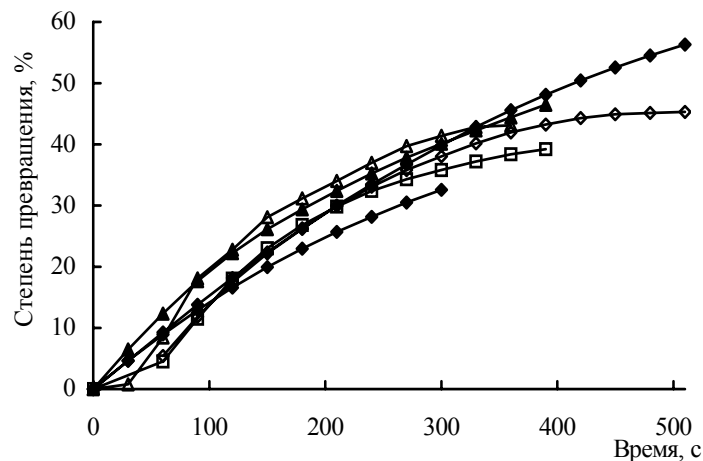


Рис. 3.8. Зависимость степени отработки продукта по кислороду (1, 2, 3) и диоксиду углерода (4, 5, 6) от времени эксперимента.

Количество пластин в реакторе: 1, 4 – две пластины в верхней полости и две пластины в нижней полости (всего четыре пластины);

2, 5 – три пластины параллельно или две пластины параллельно + одна пластина последовательно; 3, 6 – две пластины последовательно или параллельно;

—◇— 1; —□— 2; —△— 3; —◆— 4; —■— 5; —▲— 6

3.7. Константы скоростей поглощения диоксида углерода и выделения кислорода, рассчитанные по уравнению (3.5)

Поглощение диоксида углерода		Выделение кислорода	
Количество пластин в реакторе	$k, 1/c$	Количество пластин в реакторе	$k, 1/c$
Четыре	$0,000499 \pm 4,8 \cdot 10^{-5}$	Четыре	$0,000483 \pm 9,7 \cdot 10^{-6}$
Три	$0,000457 \pm 7,6 \cdot 10^{-5}$	Три	$0,000522 \pm 1,7 \cdot 10^{-5}$
Две	$0,000541 \pm 1,5 \cdot 10^{-5}$	Две	$0,000691 \pm 2,3 \cdot 10^{-5}$
Среднее	$0,000499 \pm 4,6 \cdot 10^{-5}$	Среднее	$0,000565 \pm 1,6 \cdot 10^{-5}$

3.6.2. ИСПЫТАНИЯ ПРОДУКТА В ДИНАМИЧЕСКОЙ ТРУБКЕ

Испытания образцов проводили на установке в постоянном потоке газовой смеси (ГВС) при следующих условиях:

- объемная скорость подачи диоксида углерода (соответствующая концентрации его в ГВС 4 % по объему) – 0,28...0,29 л/мин;
- объемная скорость ГВС – 7,0...7,35 л/мин;
- удельная скорость ГВС – 0,6 л/см² · мин;
- температура ГВС – 23 ± 0,5 °С;
- относительная влажность ГВС при температуре 23 ± 0,5 °С – 93...98 %;
- высота слоя продукта – 18 см.

Испытания регенеративного продукта проводили до достижения величины концентрации в газовой смеси за слоем регенеративного продукта равной 2,0 % диоксида углерода или 23,5 % кислорода.

Для испытаний в динамической трубке пластины измельчали до размера 3 × 5 мм по фракции близкой к серийному продукту, формованному из порошка.

Всего было проведено 3 опыта. Результаты представлены в табл. 3.8.

Все опыты были остановлены по достижении концентрации кислорода на выходе величины, равной 23,5 %, проскоковая концентрация диоксида углерода в течение всех трех опытов была равна нулю.

Опыты различались изначально по способу загрузки продукта. В опыте 1 продукт свободно засыпали, в опыте 2 уплотняли, в опыте 3 слегка утрясли. Способ заполнения динамической трубки опытным продуктом заметно влияет на сопротивление ГВС. В опытах 1, 3 активность по СО₂ растет примерно пропорционально увеличению массы продукта, а в опыте 2, вследствие роста сопротивления, продукт отработал на уровне опыта 3, имея массу в 1,7 раза больше.

В опыте 2 продукт частично спекся, увлажнился и оплавился, имел локальную ярко-желтую окраску исходного продукта, так как в процессе испытания газовой смеси поток не равномерно проходил через слой продукта, а "пробивался" по каналам наименьшего сопротивления, что хорошо было видно во время проведения опыта.

3.8. Результаты динамических испытаний опытного КО₂ на матрице в динамической трубке

№ опыта	1	2	3	КО ₂ (гранулы)
Масса продукта, г	36	76	45	206
С _{СО₂} на выходе, %	0	0	0	1,1
Время опыта, мин	10	24	14	48
Коэффициент регенерации	1,11	1,34	1,34	1,76
Сорбционная емкость по СО ₂ , л/кг	78	90,8	87,1	71,5
Выделено кислорода, л/кг	94	121,2	116,3	127,2

В опытах 1, 3 продукт имел белую окраску, что говорит о полной его отработке по кислороду, и легко высыпался без следов плавления.

Анализируя результаты динамических испытаний опытного продукта (табл. 3.8), делаем вывод, что регенеративный продукт на матрице не уступает по хемосорбционным свойствам серийному продукту гранулированного КО₂.

3.6.3. ИСПЫТАНИЯ ПРОДУКТА В МАКЕТЕ САМОСПАСАТЕЛЯ

Конструкционные особенности серийно выпускаемых самоспасателей не позволили в полной мере использовать преимущества нового регенеративного продукта. Специально для исследования сорбционных свойств нового продукта был разработан макет регенеративного патрона самоспасателя, рассчитанный на время защитного действия 15 мин. Его схема представлена на рис. 3.9.

За счет развитой поверхности новый продукт поглощает диоксид углерода не послойно, как гранулированный, а всей поверхностью. Как следствие, процесс регенерации воздуха осуществляется при более низких температурах. Это свойство регенеративного продукта позволяет использовать для изготовления самоспасателя полимерные материалы (например, полиамидные и фторопластовые) вместо традиционно применяемого металла [192 – 198].

В макете регенеративного патрона самоспасателя применены полимерные конструкционные материалы. Так, корпус патрона выполнен из вспененного полипропилена, а не из стали. Из металлических деталей в составе регенеративного патрона самоспасателя имеется только фильтр-теплообменник, изготовленный из пеноникеля. Такое конструктивное решение позволило снизить массу изделия в два раза по сравнению с серийными [193].

Испытания макета самоспасателя проводили испытательном стенде "Искусственные легкие" по методам Европейского стандарта EN 13794:2002 [199].

Наиболее характерные результаты работы самоспасателя на номинальном режиме приведены на рис. 3.10.

Основным и наиболее жестким режимом испытаний является номинальный режим: легочная вентиляция – 35 дм³/мин при комнатной температуре. По результатам испытаний макеты самоспасателя соответствуют по физиологическим характеристикам нормам стандарта [199], превосходя их на номинальном режиме: по сопротивлению дыханию – на 45...70 %, по средней концентрации диоксида углерода на входе – на 35...40 %; по температуре вдыхаемого воздуха – на 10...15 %.

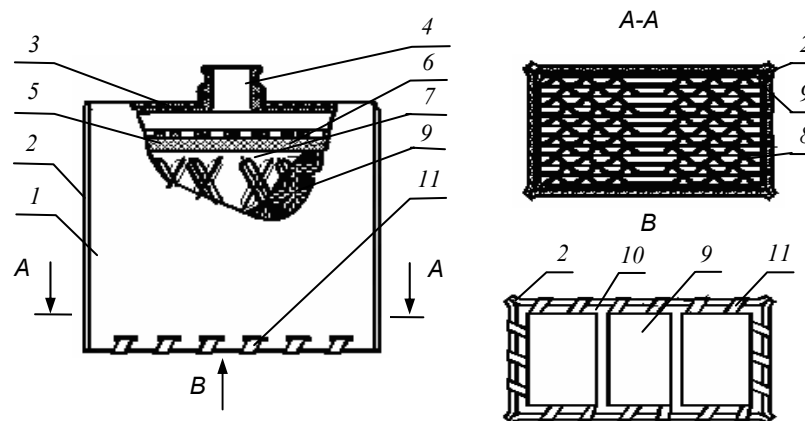


Рис. 3.9. Схема регенеративного патрона изолирующего самоспасателя:

- 1 – оболочка с газораспределительным устройством; 2 – угловые сварные швы;
- 3 – крышка; 4 – штуцер; 5 – опорная решетка; 6 – фильтр-теплообменник;
- 7 – пластина регенеративного продукта; 8 – выступ; 9 – фильтрующая оболочка;
- 10 – фиксирующая решетка; 11 – лента

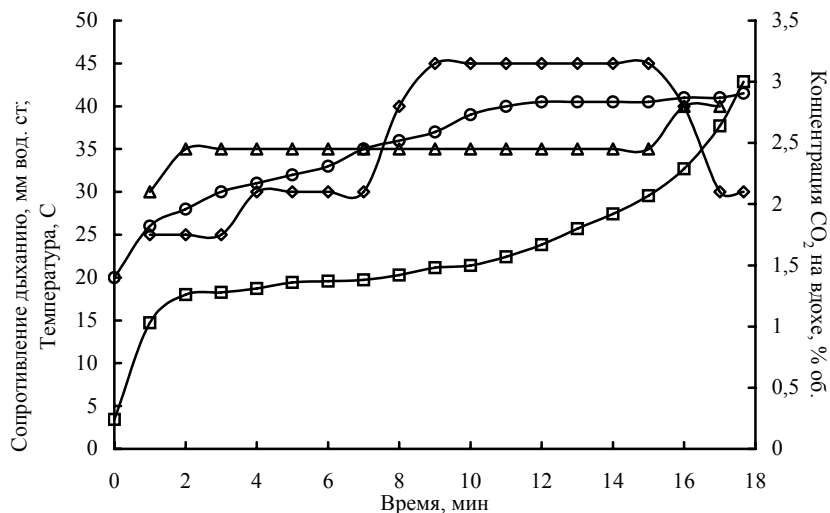


Рис. 3.10. Результаты испытания самоспасателя на номинальном режиме на стенде, имитирующем дыхание человека:

—△— — сопротивление вдыханию; —◇— — сопротивление выдыханию;
 —○— — температура газовой смеси на входе; —□— — концентрация диоксида углерода во вдыхаемом воздухе

На номинальном режиме аппарат фактически имеет среднее время защитного действия 17,7 мин (при номинальном времени защитного действия 15 мин), сопротивление дыханию – 25...45 мм вод. ст., концентрация кислорода в дыхательном мешке достигала 90 %, температура вдыхаемой газовой смеси не превышала 45 °С. Все эти параметры находились в допустимых нормах [199] пределах.

Масса и габариты экспериментального аппарата в сравнении с серийно выпускаемыми российскими и зарубежными изолирующими и фильтрующими дыхательными аппаратами приведены в табл. 3.9.

3.9. Массогабаритные характеристики серийно выпускаемых изолирующих самоспасателей с временем защитного действия 15 мин

Наименование самоспасателя	Масса, кг	Габариты, мм
Осенко М-20 (США)	1,5	172×172×83
SCRAM (США)	2,2	240×210×110
ОХУ К-расе (Германия)	4,0	350×310×170

Продолжение табл. 3.9

Наименование самоспасателя	Масса, кг	Габариты, мм
S 15 (Германия)	3,0	215×220×120
ОХУcrew (Германия)	2,5	260×220×120
СИ 15 (Украина)	2,2	240×∅145
Biocell 1 Start (Франция)	1,85	178×189×89
PN 15-40 Hood (Франция)	2,4	315×315×70
ГДЗК (Россия) – фильтрующий	0,8	180×180×130
Экспериментальный аппарат	0,9	115×190×210

Из табл. 3.9 можно сделать вывод, что экспериментальный аппарат по своим массогабаритным характеристикам превосходит все изолирующие самоспасатели и сравним по этим характеристикам с фильтрующими самоспасателями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии изложены результаты экспериментальных исследований процессов синтеза надпероксидов калия и кальция. Установлены оптимальные условия процесса синтеза надпероксида калия в аппарате распылительного типа (мольное соотношение исходных компонентов, стабилизатор процесса взаимодействия пероксида водорода и гидроксида калия, температура синтеза, влагосодержание сушильного агента и др.) по непрерывной технологии. Показано, что в случае получения KO_2 из KOH и H_2O_2 процесс идет через образование промежуточного аддукта состава $\text{K}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$, и его последующее диспропорционирование происходит полностью. В полученных образцах кристаллического порошка надпероксида калия отсутствует химически несвязанная вода. Изучено влияние карбоната калия, введенного в состав регенеративного продукта непосредственно в ходе синтеза, на его хемосорбционные свойства.

Изучена зависимость состава и свойств конечного продукта от качественных характеристик исходного сырья и технологических режимов. Показано, что целевой продукт содержит максимальное количество KO_2 при следующих условиях: использование в качестве исходных компонентов 50 % H_2O_2 и 90 % KOH ; мольное соотношение $\text{H}_2\text{O}_2/\text{KOH} = 1,70 \pm 0,05$; время выдержки исходного щелочного раствора пероксида водорода не менее 12 часов; содержание водяного пара в сушильном агенте не должно превышать $4,5 \text{ мг/дм}^3$.

Экспериментально исследована кинетика взаимодействия надпероксида калия с водяным паром сушильного агента, получено уравнение кинетики $W = \frac{dC_{\text{KO}_2}}{d\tau} = -k_0 e^{-\frac{E}{RT}} C_{\text{KO}_2}^{n_{\text{KO}_2}} p_{\text{H}_2\text{O}}^{n_{\text{H}_2\text{O}}}$ и рекуррентным методом наименьших квадратов определены кинетические параметры $k_0 = 4,05 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1} \text{ Па}^{-1,324}$, $E = 9849 \text{ Дж/моль}$, $n_{\text{KO}_2} = 0,274$, $n_{\text{H}_2\text{O}} = 1,324$.

Разработана гибкая экологически безопасная и ресурсосберегающая технология получения надпероксида калия из гидроксида калия и пероксида водорода, включающая в себя синтез промежуточного аддукта дипероксогидрата пероксида калия и его последующее диспропорционирование в аппарате распылительного типа.

Проведены исследования по отработке технологических параметров синтеза надпероксида кальция из гидроксида кальция и пероксида водорода.

Разработана и изготовлена пилотная установка, позволяющая получать препараты, содержащие надпероксид кальция массой до 600 г за один синтез. Современными методами физико-химического анализа исследованы образцы, содержащие надпероксид кальция, полученный на пилотной установке. Показано, что они представляют рентгеноаморфную фазу переменного состава, содержащую ионы кальция, гидроксида, пероксида и надпероксида. Рассчитан предельный состав для рентгеноаморфного вещества, соответствующий формуле $\text{Ca}(\text{O}_2)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, которая отвечает простейшей структуре $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ – основного надпероксида кальция. Причина стабильности $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ объясняется наличием в структуре гидроксида кальция. Предложен механизм стабилизации, который сводится к реакции переноса катионов Ca^{2+} от донора $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ к акцептору $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – стабильность есть результат ослабления связи между O_2^- и Ca^{2+} . Спектры интерпретировали на основе родственной кристаллам $\text{Ca}(\text{OH})_2$ слоистой структуры $\text{Ca}(\text{OH})_2$: ионы Ca^{2+} и OH^- образуют каркас, ионы O_2^- находятся между слоями. При помощи современных методов физико-химического анализа впервые удалось объяснить причину получения в течение многих лет различными исследователями надпероксида кальция низкой чистоты.

Экспериментально показано, что введение основного надпероксида кальция повышает температуру самовоспламенения смеси надпероксида калия с угольной пылью.

При исследовании хемосорбционных свойств основного надпероксида кальция показано, что образцы, содержащие $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ в смеси с KO_2 , наиболее подходят для использования в качестве химических продуктов для регенерации воздуха, так как коэффициент регенерации для них близок к оптимальному.

В целях улучшения эксплуатационных характеристик регенеративного продукта, таких как повышение активности к диоксиду углерода, равномерное выделение активного кислорода, снижение плавкости продукта, регулируемые массогабаритные характеристики изделия и т.д., был предпринят принципиально новый подход в получении регенеративного продукта, а именно, кристаллический надпероксид калия получали не в свободном состоянии в виде порошка, а на поверхности и в порах пористой индифферентной к пероксиду водорода матрице.

Исследованы различные способы синтеза надпероксида калия на пористой матрице при атмосферном давлении и в вакууме с различными способами подвода энергии к образцу. Разработана и изготовлена пилотная установка синтеза надпероксида калия на пористой матрице и отработаны технологические режимы получения готового продукта.

Результаты исследования хемосорбционных свойств показали, что регенеративный продукт на матрице по хемосорбционным свойствам превосходит серийный продукт – гранулированный KO_2 .

Испытания регенеративного продукта на пористой матрице в составе самоспасателя показали, что экспериментальный аппарат по своим массо-габаритным характеристикам превосходит все существующие изолирующие самоспасатели и сравним по этим характеристикам с фильтрующими самоспасателями.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gay-Lussac, J. Recherches physico-chimiques / J. Gay-Lussac, L. Thenard. – Paris. Deterville. – 1811. – Vol. 1. – P. 128 ; Vol. 2. – P. 249.
2. Касаточкин, В.А. Изучение магнитных свойств высших окислов калия / В.А. Касаточкин, В.В. Котов // Журнал физической химии. – 1936. – Т. 4. – С. 458.
3. Реми, Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. – М. : Ин. лит., 1963. – Т. 1. – С. 203.
4. Нейдинг, А.Б. Магнитная восприимчивость надперекиси натрия, калия, рубидия / А.Б. Нейдинг, И.А. Казарновский // Журнал физической химии. – 1950. – Т. 24. – С. 1407.
5. Khan, A.U. Spectral researches of potassium superoxides samples / A.U. Khan, S.D. Mahanti // J. Chem. Phys. – 1976. – Vol. 63. – P. 2271.
6. Neuman, E.W. Potassium superoxides change of state studding / E.W. Neuman // J. Chem. Phys. – 1935. – Vol. 3. – P. 243.
7. Вольнов, И.И. Перекисные соединения щелочных металлов / И.И. Вольнов. – М. : Наука, 1980. – 161 с.
8. Фирсова, Т.И. Исследование взаимодействия надперекиси калия с аммиаком / Т.И. Фирсова и др. // Изв. АН СССР. Сер. Химическая. – 1968. – № 3. – С. 259.
9. Мельников, А.Х. Исследование взаимодействия надперекиси калия с водяным паром и углекислым газом / А.Х. Мельников, Т.И. Фирсова, А.Н. Молодкина // Журнал неорганической химии. – 1962. – Т. 7. – С. 1229.
10. Мельников, А.Х. Исследование взаимодействия надперекисей натрия и калия с водяным паром и углекислым газом и синтез пероксикарбонатов / А.Х. Мельников, Т.И. Фирсова, А.Н. Молодкина // Химия перекисных соединений. – М. : Изд-во АН СССР, 1963. – С. 128.
11. Gmelens Handbuh anorg. Chem., 1937. – Vol. 22. – P. 218.
12. Kamon, E. Steady State Respiratory Responses to Tasks Used in Federal Testing of Self-Contained Breathing Apparatus / E. Kamon, T. Bernard, R. Stein // Amer Ind. Hyg. Assoc. J. – 1975. – V. 36. – P. 886.
13. Jackson, C.B. Space breathing apparatus / C.B. Jackson, G.R. Roush, R.H. Bovard // Aero-Space Engng. – 1960. – Vol. 19 (5). – P. 41.
14. Ценципер, А.Б. О взаимодействии окиси углерода с надперекисью натрия и калия / А.Б. Ценципер, С.А. Токарева // Журнал неорганической химии. – 1961. – Т. 6. – С. 2474.
15. Исследование взаимодействия надперекиси калия с сероводородом / Т.П. Фирсова, Л.А. Мохов, Н.Я. Шуинова, Н.С. Мареева // Изв. АН СССР. – 1968. – № 8. – С. 1685.
16. Рогожникова, Т.И. Изучение диаграмм плавкости систем надперекись калия – карбонат калия, надперекись калия – гидроокись калия и кинетики взаимодействия надперекиси калия с метаном и этаном : дис. ... канд. хим. наук / Т.И. Рогожникова. – М. : ИОНХ АН СССР, 1968.
17. Брауэр, Г. Руководство по неорганическому синтезу / Г. Брауэр. – М. : Мир, 1985. – Т. 3. – С. 1033.
18. Пат. 3153576 США, НКИ 23-184. Preparation of an alkali metal peroxide / Schechter D. – 1964.
19. Кляшторный, М.Н. Анодное окисление амальгамы калия / М.Н. Кляшторный // Журнал прикладной химии. – 1959. – Т. 32. – С. 337.
20. Thenevin, M. Contribution a l'etude experimentale de l'oxidation du sodium et du potassium / M. Thenevin // These. Univ. Strasburg. – 1967.
21. Berre, A. Le. Nouvelle methode de syntheses dans l'etal solide de sels alcalins / A. Le. Berre // Bull. Soc. chim. Franse. – 1961. – P. 1543.
22. Пат. 1460714 Франция, МКИ С 01d. Procédé de preparation d'un hyperoxyde alcalin. – 1966.
23. Marisle, L. Electrolytic synthesis alkali metal superoxides / L. Marisle, W.G. Odgson // Anal. Chem. 1965. – Vol. 37. – P. 1562.
24. Пат. 2405580 США, НКИ 23-184. Method for producing alkali metal oxides / Jackson C.B. – 1964.
25. Jackson, C.B. Handling and UST of the Alkali Mttals / C.B Jackson, R.C. Werner // Washington. Amer. Chem. Soc. – 1957. – № 19. – P. 169.
26. Пат. 2414116 США, НКИ 252-184. Oxidation of alkali metals / Miller R.R. – 1947.
27. Schechter, W. Handling and UST of the Alkali Mttals / W. Schechter, R. Shakley // Washington. Amer. Chem. Soc. – 1957. – № 19. – P. 124.
28. Gilbert, H.N. Chem. Process for producing potassium superoxides / H.N. Gilbert // Engng. News. – 1948. – Vol. 26. – P. 2604.
29. Добрынина, Т.А. Физико-химическое исследование тройной системы КОН – H₂O₂ – H₂O / Т.А. Добрынина, Н.А. Охапкина, А.М. Чернышева // Изв. АН СССР. Сер. Химическая. – 1967. – № 11. – С. 2569.
30. Казарновский, И.А. Исследование механизма разложения перекиси водорода в некоторых твердых пергидратах / И.А. Казарновский, А.Б. Нейдинг // Доклады АН СССР. – 1952. – Т. 86, № 4. – С. 717.
31. Казарновский, И.А. О механизме сомопроизвольного распада перекиси водорода / И.А. Казарновский // Доклады АН СССР. – 1975. – Т. 221, № 2. – С. 353.
32. Руденко, Ю.П. Осаждение пероксосолеватов щелочных металлов из водных сред / Ю.П. Руденко // Журнал Русского физико-химического общества. – 1912. – Т. 44. – С. 1209.
33. Пат. 1066190 ФРГ, НКИ 12i 15/16. Verfarten zur Herstellung von kristallwasserhaltigen Perhydratverbindungen / Habernickel V. – 1960.
34. Machu, W. Wasserstoffperoxyd und die Perverbindungen / W. Machu // Wien. Springen Verlag. – 1951.
35. Пат. 1028546 ФРГ, НКИ 12i 15/16. Verfarten zur Herstellung von stabilen, Peroxyd enthaltende Phosphaten / Habernickel V. – 1965.

36. Пат. 2193522 РФ, МПК С 01 В 15/043. Способ получения пероксида лития / Ферапонтов Ю.А., Гладышев Н.Ф., Путин Б.В., Симаненков С.И. – 2002.
37. Ферапонтов, Ю.А. Разработка безотходной технологии получения пероксида лития / Ю.А. Ферапонтов, С.И. Симаненков, Н.Ф. Гладышев // Химическая технология. – 2004. – № 4. – С. 2.
38. Пат. 2175652 Франция, МКИ С 01 b 15/00. Procédé perfectionné d'obtention d'hyperoxyde alcalin / Malafosse J. – 1973.
39. Синтез надперекиси калия / Ю.А. Ферапонтов, Н.Ф. Гладышев, С.И. Симаненков и др. // Проблемы химии и химической технологии : труды VIII Региональной конференции. – Воронеж : ВГУ, 2000. – С. 340.
40. Ферапонтов, Ю.А. Моделирование процесса получения надперекиси калия в аппарате распылительного типа / Ю.А. Ферапонтов, Д.В. Жданов, А.А. Гурьев // Труды ТГТУ. Тамбов, 2001. – Вып. 8. – С. 87.
41. Ферапонтов, Ю.А. Разработка экологически безопасной технологии синтеза надперекисей щелочных металлов. Синтез надперекиси калия из перекиси водорода и гидроксида калия / Ю.А. Ферапонтов, Н.Ф. Гладышев, С.И. Симаненков и др. // Вестник ТГТУ. – 2001. – Т. 7, № 3. – С. 422.
42. Ферапонтов, Ю.А. Анализ процесса синтеза супероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия в распылительной сушилке / Ю.А. Ферапонтов, Д.В. Жданов, Н.Ф. Гладышев // Математические методы в технике и технологиях : XV Междунар. научная конференция. – Тамбов, 2002. – С. 161.
43. Ферапонтов, Ю.А. Синтез супероксида калия и исследование хемосорбционных свойств регенеративного продукта на его основе / Ю.А. Ферапонтов, Д.В. Жданов, Н.Ф. Гладышев // Актуальные проблемы теории адсорбции, модифицирования поверхности и разделения веществ : материалы VII Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. – М. : РАН, 2002. – С. 88.
44. Исследование хемосорбционных свойств регенеративного продукта на основе надпероксида калия / Ю.А. Ферапонтов, Д.В. Жданов, М.А. Ульянова, Н.Ф. Гладышев // Актуальные проблемы теории адсорбционных процессов в пористых структурах : материалы VIII Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. – М. : РАН, 2003. – С. 93.
45. Пат. 2210416 РФ, МПК А 62 Д 9/00. Регенеративный продукт и способ его получения / Ферапонтов Ю.А., Жданов Д.В., Ульянова М.А., Гладышев Н.Ф. – 2003.
46. Ферапонтов, Ю.А. Разработка новой технологии получения супероксида калия : дис. ... канд. техн. наук // Ю.А. Ферапонтов. – СПб., 2002. – С. 19.
47. Пат. 2210417 РФ, МПК А 62 Д 9/00. Регенеративный продукт / Ферапонтов Ю.А., Жданов Д.В., Гладышев Н.Ф. – 2003.
48. Ферапонтов, Ю.А. К вопросу о выборе стабилизатора взаимодействия щелочи и пероксида водорода при синтезе супероксида калия / Ю.А. Ферапонтов, Д.В. Жданов, М.А. Ульянова и др. // Журнал прикладной химии. – 2003. – Т. 76, Вып. 11. – С. 1909.
49. Жданов, Д.В. Кинетика и аппаратное оформление ресурсосберегающего технологического процесса получения надпероксида калия : дис. ... канд. техн. наук / Д.В. Жданов. – Тамбов, 2003. – С. 17.
50. Пат. 2259808 РФ, МПК А 62 Д 9/00. Регенеративный продукт для изолирующих дыхательных аппаратов и способ его получения / Ферапонтов Ю.А., Жданов Д.В., Ульянова М.А. – 2005.
51. Жданов, Д.В. Моделирование процесса получения супероксида калия в распылительной сушилке / Д.В. Жданов, М.А. Ульянова, Ю.А. Ферапонтов // Теплофизические измерения при контроле и управлении качеством : материалы V Теплофизической школы. – Тамбов, 2004. – С. 256.
52. Жданов, Д.В. Исследование кинетики процесса получения супероксида калия из щелочного раствора пероксида водорода / Д.В. Жданов, Ю.А. Ферапонтов, М.А. Ульянова // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78, Вып. 2. – С. 191 – 194.
53. Математическое моделирование непрерывного технологического процесса получения супероксида калия в аппарате распылительного типа / С.И. Дворецкий, М.А. Ульянова, Д.В. Жданов, Ю.А. Ферапонтов // Современные энергосберегающие тепловые технологии : материалы II научно-практической конференции. – М., 2005. – Т. 1. – С. 86 – 89.
54. Разработка непрерывного ресурсосберегающего процесса синтеза супероксида калия / С.И. Дворецкий, Н.Ф. Гладышев, Д.В. Жданов, М.А. Ульянова, Ю.А. Ферапонтов // Вестник ТГТУ. – 2005. – Т. 11, № 3. – С. 658 – 672.
55. Мельников, А.Х. Взаимодействие парообразной перекиси водорода с гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов / А.Х. Мельников, Т.П. Фирсова // Журнал неорганической химии. – 1963. – Т. 8, Вып. 3. – С. 560.
56. Серышев, Г.А. Химия и технология перекиси водорода / Г.А. Серышев. – Л. : Химия, 1984. – С. 200.
57. Позин, М.Е. Перекись водорода и перекисные соединения / М.Е. Позин. – М.-Л. : Госхимиздат, 1951. – 270 с.
58. Шамб, У. Перекись водорода / У. Шамб, Ч. Сеттерфилд, Р. Вентворс. – М. : Ин. лит., 1958. – 578 с.
59. Seyb, E. Determination of superoxid oxygen / E. Seyb, J. Kleinberg // J. Am. Chem. Soc. – 1951. – Vol. 73. – P. 2308.
60. Брунере, В.Я. Определение кислорода в перекисных соединениях / В.Я. Брунере, А.Н. Докучаева // Изв. АН Латв. ССР. Сер. Химическая. – 1990. – № 6. – С. 693.
61. К вопросу о выборе стабилизатора щелочного раствора пероксида водорода / Ю.А. Ферапонтов, Д.В. Жданов, М.А. Ульянова и др. // Вестник ТГТУ. – 2003. – Т. 9, № 2. – С. 261.
62. Долинский, А.А. Оптимизация процессов распылительной сушки / А.А. Долинский, Г.К. Иваницкий. – Киев : Наука думка, 1984. – С. 240.
63. Лыков, А.В. Теория сушки / А.В. Лыков. – М. : Энергия, 1968. – С. 470.
64. Пажи, Д.Г. Основы техники распыливания жидкостей / Д.Г. Пажи, В.С. Галустов. – М. : Химия, 1984. – С. 254.
65. Ферапонтов, Ю.А. Влияние материала реактора на стабильность щелочного раствора пероксида водорода / Ю.А. Ферапонтов, М.А. Ульянова, Д.В. Жданов // Химическая технология. – 2005. – Вып. 1. – С. 15.
66. Todd, S.S. Studies in synthesis of Alkaline ears superoxides / S.S. Todd // J. Amtr. Chem. Sos. – 1953. – Vol. 75. – P. 1229.

67. Киперман, С.Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций / С.Л. Киперман. – М. : Наука, 1964. – 606 с.
68. Пажи, Д.Г. Распыливающие устройства в химической промышленности / Д.Г. Пажи, А.А. Корягин, Э.Л. Ламм. – М. : Химия, 1975. – 200 с.
69. Распыливание жидкостей / В.А. Бородин, Ю.Ф. Дитякин, Л.А. Клячко, В.И. Ягодкин. – М. : Машиностроение, 1967. – 263 с.
70. Кулагин, Л.В. Форсунки для распыливания тяжелых топлив / Л.В. Кулагин, М.Я. Морошкин. – М. : Машиностроение, 1973. – 200 с.
71. Головков, Л.Г. Распределение капель по размерам при распыливании жидкости центробежными форсунками / Л.Г. Головков // Инженерно-физический журнал. – 1964. – Т. 7, № 11. – С. 55 – 58.
72. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – М.-Л. : Госхимиздат, 1963. – Т. 1. – 1071 с.
73. Шелудко, А. Коллоидная химия / А. Шелудко. – М. : Мир, 1984. – 320 с.
74. Безденежных, А.А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических констант / А.А. Безденежных. – Л. : Химия, 1973. – 256 с.
75. Zumsteg, A. Magnetische und kalorische Eigenschaften von Alkali Hyperoxid Kristallen. Dissertation / A. Zumsteg. – Zurich. ETN, 1973.
76. Казарновский, И.А. К вопросу о свойствах надперекиси калия / И.А. Казарновский, С.И. Райхштейн // Журнал физической химии. – 1947. – Т. 21. – С. 245.
77. Leffler, A.J. The inorganic Superoxides / A.J. Leffler, N. Wiederhorn // J. Phys. Chem. – 1964. – Vol. 68. – P. 2882.
78. Роде, Т.В. К вопросу о плавлении надперекиси калия / Т.В. Роде // Доклады АН СССР. – 1953. – Т. 90. – С. 1077.
79. Фирсова, Т.П. О температуре плавления надперекиси калия / Т.П. Фирсова, А.Н. Молодкина, Т.Г. Морозова // Изв. АН СССР. ОХН. – 1965. – № 9. – С. 1678.
80. Ценципер, А.Б. К вопросу о плавлении надперекиси калия / А.Б. Ценципер, Т.И. Рогожникова // Изв. АН СССР. Сер. Химическая. – 1967. – № 1. – С. 195.
81. Ценципер, А.Б. Диаграмма плавкости системы $\text{KO}_2\text{-KOH}$ / А.Б. Ценципер, Т.И. Рогожникова, В.М. Бакулина // Изв. АН СССР. Сер. Химическая. – 1967. – № 9. – С. 2073.
82. Ценципер, А.Б. Изучение диаграммы плавкости системы $\text{KO}_2\text{-K}_2\text{CO}_3$ / А.Б. Ценципер, Т.И. Рогожникова // Изв. АН СССР. Сер. Химическая. – 1967. – № 3. – С. 700.
83. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. – М.-Л. : Госхимиздат, 1964. – Т. 2. – 1167 с.
84. Диденко, Н.С. Регенеративные респираторы для горноспасательных работ / Н.С. Диденко. – М. : Недра, 1984. – 168 с.
85. Пат. 1546513 ФРГ, НКИ 61b, 1/02. Verfahren zur Herstellung sauerstoffabgebender Austauschmassen / Beyer J. – 1970.
86. Пат. 4020833 США, НКИ 128 – 142. Oxygen source for human respiration requirements / Rind H. – 1977.
87. Пат. 0086138 ЕВП, МКИ А 62 В 21/00. Compositions a basa de superoxyde de potassium at laurs applications / Malafosse J. – 1983.
88. Пат. 2075319 РФ, МКИ А 62 Д 9/00. Регенеративный продукт / Путин Б.В., Симаненков С.И., Ульянов С.А., Шубина В.Н. – 1997.
89. Пат. 4113646 США, НКИ 252-184. Air revitalization composition / Gustafson P.R. – 1978.
90. Вольнов, И.И. Перекиси, надперекиси и озониды щелочных и щелочноземельных металлов / И.И. Вольнов. – М. : Наука, 1983. – 135 с.
91. Вольнов, И.И. Современные воззрения на природу неорганических перекисных соединений / И.И. Вольнов. – М. : Знание, 1977. – 63 с.
92. Вольнов, И.И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов / И.И. Вольнов. – М. : Наука, 1983. – 135 с.
93. Wood, P.C. Improved Oxygen Sources for Breathing Apparatus: report NASA / P.C. Wood, T. Wydeven. – 1985.
94. Гладышева, Т.В. Пероксидные соединения кальция : дис. ... канд. хим. наук / Т.В. Гладышева. – М. : ИОНХ РАН, 1994.
95. Ипполитов, Е.Г. Пероксид кальция. Новые подходы к синтезу и применению / Е.Г. Ипполитов, А.В. Артемов, Т.А. Трипольская // Экология и промышленность России. – 2000. – № 12. – С. 21.
96. Касаткин, В.С. Научное обоснование применения пероксидов и ветеринарно-санитарная оценка продуктов убоя сельскохозяйственных животных : дис. ... д-ра вет. наук / В.С. Касаткин. – М. : ВГНКИ, 1998.
97. Изучение влияния пероксида кальция на сохранность телят / В.П. Фролов, В.С. Касаткин, В.А. Душин, Т.В. Гладышева // Ветеринарная и биологическая наука – сельскохозяйственному производству / МСХиП РФ, РАСХН. – Н. Новгород, 1997.
98. Пат. 2209694 РФ, МПК В 08 В 3/08. Способ очистки объектов от токсичных компонентов топлива / Кручинин Н.А., Кузнецов А.Н, Половцев С.В., Рябых Е.В. – 2003.
99. Повышение эффективности АБИКСа-Т и применение других реагентов для детоксикации грунта от НДМГ / Кручинин Н.А., Гладышева Т.В. и др. // Двойные технологии. – 2002. – № 2. – С. 53.
100. Шубина, В.Н. Интенсификация процесса биохимической очистки сточных вод / В.Н. Шубина, Л.В. Пономарева, С.И. Симаненков // Вопросы региональной экологии : тез. докл. – Тамбов, 1995.
101. Пат. 2085064 РФ, МПК А 01 С 1/06. Способ предпосевной обработки семян риса / Третьяков Г.И., Камышанская Е.Л., Миронюк И.Ф. и др. – 1997.
102. Пат. 2121255 РФ, МПК А 01 С 1/06. Способ предпосевной обработки семян риса / Третьяков Г.И., Камышанская Е.Л., Кузнецов В.З. – 1998.

103. Пат. 2090996 РФ, МПК А 01 С 1/06. Способ ускоренного получения всходов риса / Третьяков Г.И., Камышанская Е.Л., Маилян Ш.М. и др. – 1998.
104. Пат. 2110176 РФ, МПК А 01 N 59/06. Нематоцид / Данилов С.Д., Ермакова Л.В., Ефремов А.И. и др. – 1998.
105. Пат. 2159266 РФ, МПК С 01 К 17/06. Мелиорант / Воловик А.С., Глез В.М., Гришаков Ю.С. и др. – 2000.
106. Пат. 2073436 РФ, МПК А 01 N 3/02. Средство для сохранения срезанных цветов / Витковская М.П., Гладышева Т.В., Ульянов С.А. – 1997.
107. Применение неорганических пероксидов для изменения свойств полимеров / Т.В. Гладышева, Н.Ф. Гладышев, Б.В. Путин, Г.Ф. Рачинский, Д.Г. Лемешева, В.Б. Маслиев, В.П. Коновалов // Материалы XI Международной конференции по химии органических и элементарорганических пероксидов. – М., 2003.
108. Пат. 5690099 USA, НКИ 128/202.26. Method and apparatus for revitalizing exhaled air / Abramov V. – 1997.
109. Пат. 2259344 РФ, МПК С 06 В 33/12. Воспламеняющий состав для твердых источников кислорода / Копытов Ю.Ф., Ульянова М.А. – 2005.
110. А. с. 1839945 СССР, МПК С 01 В 15/043. Способ получения перекиси кальция / Гладышева Т.В., Симаненков С.И., Шубина В.Н. – 2006.
111. Макаров, С.З. Изотерма растворимости тройной системы $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ / С.З. Макаров, Н.К. Григорьева // Изв. АН СССР. ОХН. – 1954. – № 3. – С. 385 – 391.
112. Макаров, С.З. Изучение систем с концентрированной перекисью водорода. Изотерма растворимости 10 °С тройной системы $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ и дополнительная характеристика твердых фаз / С.З. Макаров, Н.К. Григорьева // Изв. АН СССР. ОХН. – 1958. – № 11. – С. 1289.
113. Чамова, В.Н. Изотерма растворимости системы $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ / В.Н. Чамова, В.П. Сергеева // Журнал неорганической химии. – 1957. – Т. 2, № 8. – С. 1938.
114. Гладышева, Т.В. Исследование состава дипероксогидрата пероксида кальция методом растворимости / Т.В. Гладышева, Е.Г. Ипполитов, Д.Г. Лемешева // Журнал неорганической химии. – 1992. – Т. 37, № 9. – С. 1980 – 1983.
- 115 – 118. А. с. 1643453 – 1643456 СССР, НКИ С 01В 15/043. Способ получения пероксогидратов пероксида кальция / Лемешева Д.Г., Росоловский В.Я., Гладышева Т.В., Черкасов Э.Н. – 1991.
119. Гладышева, Т.В. Поиск методов синтеза фаз на основе супероксида кальция / Т.В. Гладышева, М.П. Витковская, Д.Г. Лемешева // Проблемы химии и химической технологии : тез. докл. – Воронеж : ВГУ, 1995.
120. Гладышева, Т.В. Дипероксогидрат пероксида кальция – синтез структура и свойства / Т.В. Гладышева, Н.Ф. Гладышев, Д.Г. Лемешева, А.И. Карелин // Проблемы химии и химической технологии : тез. докл. – Воронеж : ВГУ, 1998.
121. Hahn H. Ztschr. anorg. und allegm. Chem. – 1954. – Bd. 73. – S. 325 – 359.
122. Вольнов, И.И. Образование перекисей и супероксидов щелочных и щелочноземельных металлов при реакции гидроокисей с атомным кислородом / И.И. Вольнов, В.Н. Чамова, Е.И. Латышева, Е.Я. Филатов // Журнал неорганической химии. – 1967. – Т. 12, № 8. – С. 2253 – 2254.
123. Пат. 4094758 США, НКИ 204 – 164. Process for preparing higher oxides of the alkali and alkaline earth metals / James S. – 1978.
124. Schechter D.Z., Kleinberg J. J. Amer. Chem. Soc. – 1954. – V. 76. – P. 3297 – 3300.
125. Foepl H. Ztschr. anorg. und allgem. Chem. – 1957. – Bd. 29. – S. 46 – 56.
126. Пат. 3291567 США, НКИ 23-187. Process for preparing superoxides / Carey B. Yackson. – 1966.
127. Пат. 2533660 США, YRB 23-187. Preparing of calcium peroxide / Young H. – 1959.
128. А. с. СССР 1281507, МКИ С 01 В 15/043. Способ получения безводной перекиси кальция / Лемешева Д.Г., Росоловский В.Я. – 1987.
129. Пат. 0040318 ЕПВ, МКИ С 01 В 15/043. The production of alkali metal or alkaline earth metal peroxides and peroxides when so produced / Klebba E.Z. – 1981.
130. Пат. 2918137 ФРГ, МКИ С 01 В 15/043. Verfahren zur Herstellung von Alkali –oder Erdalkaliperoxiden / Dillenburg H. – 1980.
131. Пат. 3025682 ФРГ, МКИ С 01 В 15/04. Verfahren zur Herstellung von Peroxiden zweiwertiger Metalle / Dotsch W. – 1982.
132. Пат. 3105584 ФРГ, МКИ С 01 В 15/04. Verfahren zur Rontinuierlichen Gewinnung von Aeralihyperoxid / Dotsch W. – 1982.
133. Пат. 3203063 ФРГ, МКИ С 01 В 15/043. Verfahren zur Rontinuierlichen Herstellung von Peroxiden / Dotsch W. – 1983.
134. Заявка 65908/87 Япония, МКИ С 01 В 15/043. Получение пероксида двухвалентного металла / Ниппон Паокисайдо К.К. – 1987.
135. Заявка 30243/83 Япония, МКИ С 01 В 15/043. Способ получения перекиси кальция / Ниппон Паокисайдо К.К. – 1983.
136. Заявка 23279/78 Япония, МКИ С 01 В 15/043. Способ получения перекиси кальция / Ниппон Паокисайдо К.К. – 1979.
137. А. с. СССР 1778068, МКИ С 01 В 15/043. Способ получения пероксида кальция / Савоськина А.И., Саламатина И.В., Бондарь А.В. и др. – 1992.
138. Пат. 1532547 РФ, МКИ С 01 В 15/043. Способ получения перекиси кальция / Гладышева Т.В., Витковская М.П., Лемешева Д.Г., Росоловский В.Я. – 1989.
139. Пат. 2136583 РФ, МПК С 01 В 15/043. Способ получения перекиси кальция / Гладышева Т.В., Витковская М.П., Козадаев Л.Э., Симаненков С.И., Росоловский В.Я., Лемешева Д.Г. – 1999.
140. Shinemah R.S., King A.J. Acta Crystallogr. – 1951. – V. 4, № 67. – P. 67.

141. Кристаллическая структура $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и его свойства / Г.В. Шилов, А.И. Карелин, Д.Г. Лемешева, Л.С. Леонова, Л.О. Атовмян // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 50, № 6. – С. 921 – 927.
142. Макаров, С.З. К вопросу получения перекиси кальция и бария высокой чистоты / С.З. Макаров, Н.К. Григорьева // Журнал прикладной химии. – 1959. – Т. 32, № 9. – С. 2184.
143. Гурова, А.С. Использование сорбентов для получения безводных неорганических пероксидов высокой чистоты / А.С. Гурова, Т.В. Гладышева, Н.Ф. Гладышев // Современные теоретические модели адсорбции в пористых средах : материалы V Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. – М. : ИФХ РАН, 1999.
144. Гладышева, Т.В. Исследование устойчивости дипероксосолявата пероксида кальция / Т.В. Гладышева, Д.Г. Лемешева, А.И. Карелин // Журнал неорганической химии. – 1995. – Т. 40, № 7. – С. 1094 – 1097.
145. Титова, К.В. Координационные соединения пероксида водорода / К.В. Титова, В.П. Никольская, В.В. Буянов. – Черноголовка, Москва, 2000.
146. Пероксосоляват фторида калия (синтез, строение, свойства) / К.В. Титова, В.В. Буянов, И.П. Супрун, В.П. Никольская, О.Б. Пудова. – М., 2002. – 86 с.
147. Пероксосоляваты в дезинфектологии / В.В. Буянов, В.П. Никольская, О.Б. Пудова, И.П. Супрун, К.В. Титова. – Черноголовка, Москва, 2000. – 136 с.
148. Буянов, В.В. Средства индивидуальной защиты для работ в микробиологических и вирусологических лабораториях / В.В. Буянов, И.П. Супрун. – Черноголовка, Москва, 2001. – 323 с.
149. Средства дезинфекции для ликвидации заражения при различных температурах окружающей среды / В.В. Буянов, В.П. Никольская, К.В. Титова и др. – Черноголовка, Москва, 2003. – 278 с.
150. Wannerberg, N.G. II Progress in Inorganic Chemistry. N.Y. / N.G. Wannerberg // Intersci Publ. – 1962. – V. 4. – P. 125.
151. Wannerberg, N.G. II Acta Crystallorg. – 1957. – V. 10, № 7. – P. 778.
152. Карелин, А.И. Низкотемпературные спектры КР и строение различных фаз дипероксогидрата пероксида кальция / А.И. Карелин, Д.Г. Лемешева // Журнал неорганической химии. – 1994. – Т. 39, № 2. – С. 188 – 194.
153. Карелин, А.И. О методах синтеза, составе и полиморфизме дипероксосолявата пероксида кальция / А.И. Карелин, Д.Г. Лемешева // Журнал неорганической химии. – 1994. – Т. 39, № 10. – С. 1601 – 1608.
154. Карелин, А.И. Кинетические особенности автокаталитического разложения двух кристаллических фаз $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ / А.И. Карелин, В.А. Тарасенко, Д.Г. Лемешева // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 50, № 6. – С. 912 – 920.
155. Кинетика и механизм разложения влажного кристаллического вещества $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ / А.И. Карелин, В.А. Тарасенко, Д.Г. Лемешева, Н.Ф. Гладышев // Журнал неорганической химии. – 2001. – Т. 46, № 3. – С. 387 – 395.
156. Изучение механизма изотермического разложения влажных поликристаллических образцов $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ методами ЭПР и КР-спектроскопии / А.И. Карелин, А.В. Куликов, В.А. Тарасенко, Д.Г. Лемешева, А. Savitsky, Н.Ф. Гладышев // Журнал неорганической химии. – 2004. – Т. 49, № 6. – С. 993 – 1000.
157. Карелин, А.И. Кинетика и механизм разложения $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ в воде / А.И. Карелин, Д.Г. Лемешева, Н.Ф. Гладышев // Журнал неорганической химии. – 1999. – Т. 44, № 3. – С. 372.
158. Карелин, А.И. Два направления распада $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ / А.И. Карелин, Д.Г. Лемешева, Т.В. Гладышева // Журнал неорганической химии. – 1995. – Т. 40, № 3. – С. 388 – 392.
159. Traube, W. Oxygen containing oxides of Ca and Ba / W. Traube, W. Schultze // Chem. Ber. – 1921. – Bd. 54. – S. 1626 – 1630.
160. Вольнов, И.И. Образование $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ из $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ / И.И. Вольнов, В.Н. Чамова, Е.И. Латышева // Журнал неорганической химии. – 1957. – Т. 2, № 2. – С. 263 – 267.
161. Карелин, А.И. О механизме диспропорционирования кристаллов $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ / А.И. Карелин, Д.Г. Лемешева, Т.В. Гладышева // Журнал неорганической химии. – 1998. – Т. 43, № 8. – С. 1254 – 1258.
162. Карелин, А.И. Состав и строение продуктов диспропорционирования ди(гидропероксо) сольвата пероксида кальция $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ / А.И. Карелин, Д.Г. Лемешева, Т.В. Гладышева // Журнал неорганической химии. – 1996. – Т. 41, № 8. – С. 998 – 1005.
163. Пат. 2056346 РФ, МКИ С 01 В 15/043. Способ получения супероксида кальция / Гладышева Т.В., Лемешева Д.Г. – 1996.
164. Пат. 2230701 РФ, МПК С 01 В 15/055. Способ получения основного супероксида кальция (варианты) / Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф., Лемешева Д.Г., Глебова О.Н. – 2004.
165. Термохимическое исследование надпероксида кальция / Н.В. Кривцов, Д.Г. Лемешева, Т.В. Гладышева, Е.Г. Ипполитов // Журнал неорганической химии. – 1994. – Т. 39, № 5. – С. 781 – 783.
166. Johnston, R.S. Analysis of Mixed oxides of Calcium / R.S. Johnston, E.D. Osgood, R.R. Miller // Analyt Chem. – 1958. – V. 30, № 4. – P. 511 – 519.
167. Белевский, В.Н. Определение природы надперекиси стронция методом ЭПР / В.Н. Белевский, И.И. Вольнов, С.А. Токарева // Изв. АН СССР. Сер. Химическая. – 1972. – № 6. – С. 1415 – 1416.
168. Бакулина, В.М. Рентгенофазовое исследование продукта разложения дипероксигидрата перекиси кальция / В.М. Бакулина // Изв. АН СССР. Сер. Химическая. – 1968. – № 3. – С. 666 – 667.
169. Исследование кинетики разложения супероксида кальция / Д.Г. Лемешева, Т.В. Гладышева, А.И. Карелин, Н.Ф. Гладышев, А.П. Разумова // Журнал неорганической химии. – 1995. – Т. 40, № 6. – С. 908 – 914.
170. Wood, P.C. The use of superoxide mixtures as air-revitalization Chemicals in hyperbaric, selfcontained, closedcircuit breathing apparatus / P.C. Wood, T. Wydeven ; NASA Ames Research Center. Moffett Field. Calif. – 1985. – 61 P.
171. Синтез нового сорбента диоксида углерода / Т.В. Гладышева, Н.Ф. Гладышев, Д.Г. Лемешева, А.И. Карелин // Актуальные проблемы теории адсорбции и синтеза сорбентов : тез. докл. – М. : ИФХ РАН, 1999.

172. Пат. 2209647 РФ, МПК А 62 D 9/00. Регенеративный продукт / Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф., Симаненков С.И., Путин Б.В. – 2003.
173. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
174. Термо-жаростойкие и негорючие волокна / А.А. Конкин, Г.И. Кудрявцев и др. – М. : Химия, 1978. – 424 с.
175. Изучение поведения супероксидов К, Na и Ca в контакте с органическими веществами и угольной пылью при нагревании / Т.В. Гладышева, Н.Ф. Гладышев, Н.В. Кокорева, Д.Г. Лемешева // Пожары и окружающая среда : материалы XVII Междунар. науч.-практ. конф. – М., 2002.
176. Пат. 2225241 РФ, МПК А 62 D 9/00. Регенеративный продукт и способ его получения / Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф., Глебова О.Н., Путин Б.В., Андреев В.П. – 2004.
177. Полиимиды – класс термостойких полимеров / М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус. – Л. : Наука, 1983. – 328 с.
178. Копылов, В.В. Полиимидные материалы с пониженной горючестью / В.В. Копылов, С.Н. Новиков. – М. : Химия, 1986. – 224 с.
179. Флорид, Д.Е. Полиамиды / Д.Е. Флорид. – М. : Госхимиздат, 1976. – 180 с.
180. Сайдов, Г.В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии / Г.В. Сайдов, О.В. Свердлов. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1980. – 135 с.
181. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М. : Мир, 1991. – 536 с.
182. Григорьев, А.И. Введение в колебательную спектроскопию неорганических соединений / А.И. Григорьев. – М. : МГУ, 1977.
183. Формирование слоев супероксида калия разложением дипероксогидрата пероксида калия / Г.В. Семенова, Н.Ф. Гладышев, Т.П. Сушкова, Т.В. Гладышева // Вестник ВГУ. Серия Химия, биология. Фармация. – 2005. – № 1. – С. 73 – 76.
184. Регенеративный продукт на матрице. Оценка влияния фактуры стекловолокнистой матрицы на состав регенеративного продукта / Т.В. Гладышева, Н.Ф. Гладышев, Э.И. Симаненков, Н.Ю. Холодилин // Современные проблемы организации пористых структур и адсорбционного разделения веществ : материалы IX Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. – М. – Клязьма, 2004.
185. Регенеративный продукт на матрице. Способ получения. Свойства / Т.В. Гладышева, Н.Ф. Гладышев, Э.И. Симаненков, Б.В. Путин, Н.Ю. Холодилин // Современные проблемы организации пористых структур и адсорбционного разделения веществ : материалы IX Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. – М. – Клязьма, 2004.
186. Лебедев П.Д. Сушка ИК лучами / П.Д. Лебедев. – М., 1955. – 232 с.
187. Рогов, И.А. Применение ИК излучения в отраслях пищевой промышленности / И.А. Рогов. – М., 1971.
188. Рашковская, Н.Б. Сушка в химической промышленности / Н.Б. Рашковская. – Л. : Химия, 1977.
189. Установка для вакуумной сушки высоковлажных материалов в инфракрасном диапазоне / Р.В. Дорохов, Н.Ю. Холодилин, Э.И. Симаненков, Т.В. Гладышева // Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и тепловые процессы) : тез. докл. второй Междунар. науч.-практ. конф. 11 – 14 октября 2005 г. – М., 2005. – С. 248.
190. Пат. 2259231 РФ, МПК В 01 J 20/04 Способ получения регенеративного продукта и поглотителей кислых газов и устройство для его осуществления / Путин Б.В., Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Симаненков Э.И., Холодилин Н.Ю. – 2005.
191. Розовский А.Я. Гетерогенные химические реакции. Кинетика и макрокинетика / А.Я. Розовский. – М. : Наука, 1980.
192. Пат. 2244577 РФ, МПК А 62 В 19/02. Регенеративный патрон изолирующего дыхательного аппарата / Путин Б.В., Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Симаненков Э.И., Холодилин Н.Ю. – 2005.
193. Новый подход к конструированию средств индивидуальной защиты органов дыхания / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Э.И. Симаненков, Р.В. Дорохов, Б.В. Путин, Н.Ю. Холодилин // Новейшие тенденции в области конструирования и применения баллистических материалов и средств защиты : материалы VIII Междунар. конф. 15 – 16 сентября 2005 г. – Хотьково Московской обл., 2005.
194. Совершенствование процессов тепло- и массообмена в дыхательных аппаратах с химически связанным кислородом / С.И. Дворецкий, Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Э.И. Симаненков, Н.Ю. Холодилин // Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и тепловые процессы) СЭТТ-2005 : тез. докл. Второй Междунар. науч.-практ. конф. 11 – 14 октября 2005 г. – М., 2005. – С. 253.
195. Регенеративный продукт на матрице. Влияние профиля продукта на эксплуатационные характеристики изолирующего дыхательного аппарата / Н.Ю. Холодилин, Э.И. Симаненков, Т.В. Гладышева, Н.Ф. Гладышев // Современные проблемы организации пористых структур и адсорбционного разделения веществ : материалы IX Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. – М. – Клязьма, 2004.
196. Пат. 2205670 РФ, МПК А 62 В 7/08. Изолирующий дыхательный аппарат / Путин Б.В., Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Симаненков Э.И., Холодилин Н.Ю. – 2003.
197. Новый подход к конструированию средств индивидуальной защиты органов дыхания / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, Р.В. Дорохов, Б.В. Путин, Э.И. Симаненков, Н.Ю. Холодилин // Вопросы оборонной техники : науч.-техн. сборник. – М., 2005. – Серия 15, Вып. 3(140) – 4(141). – С. 45.
198. Пат. 2244576 РФ, МПК А 62 В 18/08, А 62 В 9/04. Изолирующий дыхательный аппарат / Путин Б.В., Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Симаненков Э.И., Холодилин Н.Ю., Хробак Н.А. – 2005.
199. EN 13794:2002. Respiratory protective devices – Self-contained closed-circuit breathing apparatus for escape – Requirements, testing, marking. – 2002.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
Глава 1. РАЗРАБОТКА РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ И АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОИЗВОДСТВА НАДПЕРОКСИДА КАЛИЯ И РЕГЕНЕРАТИВНОГО ПРОДУКТА НА ЕГО ОСНОВЕ	7
1.1. Получение надпероксида калия	7
1.1.1. Получение надпероксида калия окислением металлического калия или соединений калия	7
1.1.2. Получение надпероксида калия взаимодействием пероксида водорода с гидроксидом калия и последующее разложение полученных аддуктов	9
1.2. Выбор оптимальных условий получения надпероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия в реакторе распылительного типа	12
1.2.1. Выбор стабилизатора процесса взаимодействия пероксида водорода и гидроксида калия	12
1.2.2. Выбор оптимального соотношения исходных реагентов	15
1.2.3. Исследование влияния содержания воды в щелочном растворе пероксида водорода на состав конечного продукта	16
1.2.4. Влияние времени хранения щелочного раствора пероксида водорода на состав конечного продукта	17
1.2.5. Выбор материала реактора для смешения исходных реагентов	18
1.3. Изучение физико-химических свойств щелочного раствора пероксида водорода	23
1.3.1. Кинематическая вязкость	23
1.3.2. Плотность	25
1.3.3. Поверхностное натяжение	26
1.3.4. Удельная теплоемкость	27
1.4. Сушильный агент	29
1.5. Кинетика и механизм получения надпероксида калия из щелочного раствора пероксида водорода в токе сушильного агента	33
1.6. Технологическая схема процесса получения надпероксида калия из пероксида водорода и гидроксида калия в реакторе распылительного типа	40
1.7. Исследование физико-химических свойств надпероксида калия, полученного из пероксида водорода и гидроксида калия	43
1.7.1. ИК и КР-спектроскопия и рентгенофазовый анализ ...	43
1.7.2. Термогравиметрический анализ	46
1.8. Исследование хемосорбционных свойств полученного надпероксида калия	50
1.9. Испытание регенеративного продукта на основе синтезированного KO_2 в самоспасателе СПИ-20 на установке "Искусственные легкие"	57
1.10. Исследование устойчивости образцов полученного надпероксида калия и регенеративного продукта на его основе	61
Глава 2. ПЕРОКСОСОЕДИНЕНИЯ КАЛЬЦИЯ. ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА, РЕГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА	64
2.1. Пероксид кальция и его молекулярные аддукты	65
2.2. Основные способы получения безводного пероксида кальция	66
2.3. Способы получения и свойства $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	71

2.4. Способы получения и свойства $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	74
2.5. Основной надпероксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ и механизм его образования	78
2.6. Синтез основного надпероксида кальция	85
2.7. Исследование физико-химических свойств $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$	88
2.8. Исследование хемосорбционных свойств основного надпероксида кальция и его смесей с надпероксидом калия	99
2.9. Исследование пожароопасности	106
2.9.1. Методика оценки пожароопасности надпероксидов металлов	107
2.9.2. Поведение надпероксидов в присутствии водно-масляной эмульсии	108
2.9.3. Поведение надпероксидов (K, Na, Ca) в присутствии угольной пыли	108
Глава 3. НАДПЕРОКСИД КАЛИЯ НА МАТРИЦЕ – НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ В СОЗДАНИИ РЕГЕНЕРАТИВНЫХ ПРОДУКТОВ	112
3.1. Выбор матрицы для регенеративного продукта из класса термостойких полимеров	112
3.2. Формирование слоев надпероксида калия на матрице из стекловолокна	116
3.3. Обоснование выбора качества стекловолокнистого материала	118
3.4. Синтез KO_2 на матрице в вакууме	120
3.5. Синтез KO_2 на матрице в потоке осушенного и декарбонизованного воздуха	124
3.6. Хемосорбционные свойства регенеративного продукта KO_2 на матрице	128
3.6.1. Исследование кинетики реакции взаимодействия регенеративного продукта на матрице с диоксидом углерода в постоянном потоке	128
3.6.2. Испытания продукта в динамической трубке	132
3.6.3. Испытания продукта в макете самоспасателя	133
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	137
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	139