

Использование пероксида кальция для **ОБОГАЩЕНИЯ** водных растворов **АКТИВНЫМ КИСЛОРОДОМ** в пролонгированном **РЕЖИМЕ**

В статье рассмотрен процесс разложения пероксида кальция в присутствии неорганических кислот. Показано, что использование смеси борной и фосфорной кислот позволяет обеспечить максимальную концентрацию пероксида водорода в растворе. Исследована динамика выделения молекулярного кислорода в раствор при растворении пероксида кальция в статическом режиме в течение 100 сут. Показано, что пероксид кальция позволяет достичь стабильного содержания растворенного кислорода в воде в пределах 85-90% ($6,7 \pm 0,5$ мг/л) от полного насыщения в течение всего времени эксперимента.



Введение

В практике современной водоподготовки в качестве альтернативного хлорирования метода обеззараживания все чаще используется обработка воды пероксидом водорода в комбинации с ультрафиолетом и озоном [1, 2]. Пероксид водорода является уникальным окислителем, сочетающим в себе такие свойства как селективность, универсальность, экологическая безопасность. С одной стороны при разложении он образует гидроксильный радикал, окислительный потенциал которого уступает только фтору. С другой стороны H_2O_2 – естественный продукт обмена веществ (метаболит) живых организмов, в которых он синтезируется, а затем разлагается на кислород и воду. Перечисленные свойства пероксида водорода позволяют одновременно использовать его как для обеззараживания, так и для очистки воды от различных органических и неорганических соединений природного и антропогенного происхождения.[3, 4] Следует отметить, что механизм воздействия пероксида водорода на бактериальную клетку на сегодняшний день до конца не изучен. В ряде работ указывается, что механизм антибактериального

И.О. Мельников*,
кандидат химических наук, заведующий сектором прикладной экологии воды, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)

Т.А. Трипольская,
кандидат химических наук, заведующий сектором окислителей, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)

действия пероксида водорода связан с образованием в его растворах супероксидных и гидроксильных радикалов, содержащих активный кислород (уравнения 1, 2) [3, 5], которые способны окислять все классы биологических макромолекул, включая липиды, белки и нуклеиновые кислоты [2].

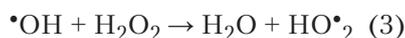
Действительно, в большинстве случаев в качестве активных промежуточных частиц при разложении пероксида водорода образуются свободные радикалы. В области щелочных значений pH процесс схематично может быть представлен уравнениями 1-6:

Образование супероксидных и гидроксильных радикалов:

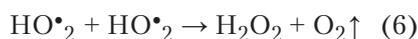
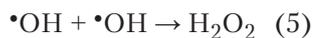


Распад пероксида водорода:

* Адрес для корреспонденции: melnikov@bwf.ru

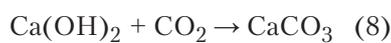


Обрыв цепи:



Однако индивидуальное применение пероксида водорода в качестве дезинфектанта в практике водоподготовки сдерживается необходимостью создания относительно высоких его концентраций в растворе для достижения эффективного обеззараживания.

Альтернативным вариантом, позволяющим решить эту проблему, является использование твёрдых пероксидов щелочноземельных металлов как генераторов пероксида водорода. При взаимодействии с водой они разлагаются с выделением H_2O_2 и экологически безвредных карбонат- и гидроксид-ионов [6]. На примере пероксида кальция процесс можно представить уравнениями 7, 8. Далее разложение пероксида водорода сопровождается образованием кислорода и активных радикалов по приведенным выше уравнениям 1-6.



По сравнению с растворами твердые источники пероксида водорода обладают лучшими потребительскими характеристиками (стабильность, возможность создания необходимых концентраций H_2O_2 , простота использования, хранения и транспортировки). Пероксид кальция также отличается рядом свойств, делающих его привлекательным для использования в качестве генератора пероксида водорода в процессе водоподготовки:

- ◆ повышенная устойчивость по сравнению с другими пероксидами, что увеличивает срок хранения и обеспечивает пролонгированный обеззараживающий эффект;
- ◆ возможность регулирования скорости выделения пероксида водорода при разложении;
- ◆ экологическая безопасность конечных продуктов гидролиза;
- ◆ низкая себестоимость.

В рамках данной работы было проведено исследование динамики выделения активного кислорода в раствор при разложении пероксида кальция в пролонгированном режиме при кислых значениях pH исходного раствора.

Н.С. Бусыгина,
кандидат химических наук, научный сотрудник, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН (ИОНХ РАН)

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований использовали гранулированный пероксид кальция состава: CaO_2 – 50-55 % или 24-26 % H_2O_2 ; 45-50 % – гидроксид и карбонат кальция. Определение динамики выделения пероксида водорода в раствор проводили при растворении 5 г пероксида кальция без перемешивания в дистиллированной воде (pH 6,2); в дистиллированной воде с добавкой серной кислоты (pH 1,8); в воде с добавкой смеси борной и фосфорной кислот (pH 4,1) при температуре 23 ± 2 °С. Содержание пероксида водорода в тестируемых растворах определяли перманганатометрически. Для контроля содержания кислорода использовали термооксиметр «КиТ-2Э-3» (Россия). Значения pH контролировали с использованием pH-метра (pH-150).

Результаты и их обсуждение

Исследование динамики выделения кислорода при растворении пероксида кальция. Динамика выделения пероксида водорода и кислорода в раствор при различных значениях pH в течение первых 48 ч приведена на рис. 1-3. На рис. 4 приведены данные по содержанию кислорода в растворе в течение последующих 100 сут.

В начале эксперимента максимальное количество кислорода (6,2 мг/л) выделяется в присутствии серной кислоты (рис. 1), далее в течение 2-4 сут. концентрация снижается до 2,8-3,2 мг/л и остается неизменной в течение более чем 3-х месяцев (рис. 4). Возможно, образующийся при разложении пероксида кальция в сернокислой среде малорастворимый сульфат кальция образует оболочку на зернах пероксида и мешает его дальнейшему гидролизу с образованием гидроксид-ионов

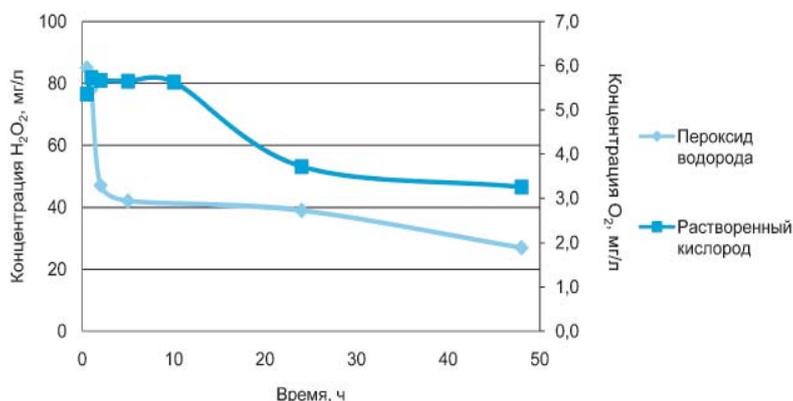


Рис. 1. Изменение концентрации пероксида водорода и растворенного кислорода в присутствии серной кислоты (pH_{исх} 1,8).

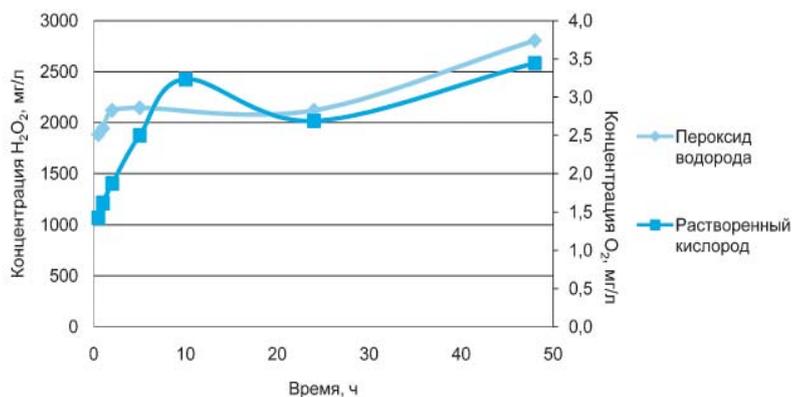


Рис. 2. Изменение концентрации пероксида водорода и растворенного кислорода в присутствии борной и фосфорной кислот ($pH_{исх}$ 4,1).

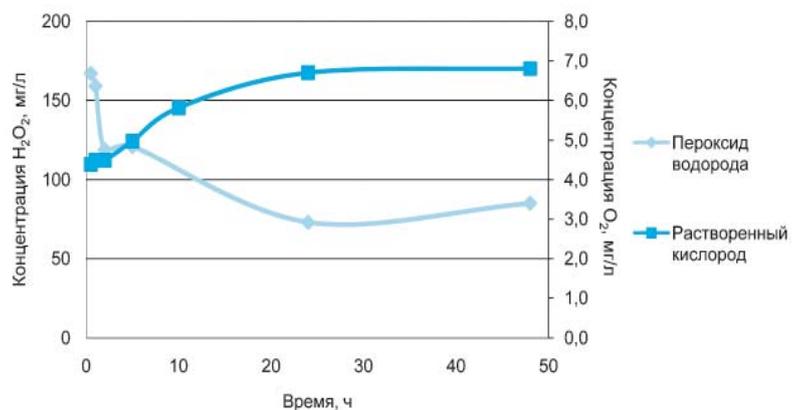


Рис. 3. Изменение концентрации пероксида водорода и растворенного кислорода в дистиллированной воде ($pH_{исх}$ 6,2).

и выделением кислорода в соответствии с уравнениями 1-6.

Следует отметить, что процессы разложения пероксида кальция в присутствии фосфорной и борной кислот (рис. 2) и в дистиллированной воде (рис. 3) существенно различаются на начальной стадии. Это связано с установленной ранее способностью борной кислоты стабилизировать выделяющийся пероксид водорода [7]. Из рис. 2 следует, что в присутствии борной и фосфорной кислот в растворе происходит накопление пероксида водорода, образующегося при гидролизе. При этом его концентрация на порядок превышает значения, приведенные на рис. 1 и 3. Однако независимо от высокой концентрации пероксида водорода, содержание кислорода в этом растворе после 48 ч инкубации составляет 3,5 мг/л, что в два раза ниже аналогичной характеристики для раствора пероксида кальция в дистиллированной воде. После инкубации в течение 30 сут. количество растворенного кислорода, генерируемого в присутствии фосфорной и борной кислот и в дистиллированной воде,

выравнивается и достигает максимального значения (7,2 мг/л) и начинает медленно снижаться. Через 100 сут. концентрация кислорода в растворах составляет 6,4 и 6,8 мг/л, соответственно.

В ходе исследования также было установлено, что выделение кислорода при разложении пероксида кальция имеет колебательный характер (рис. 4). В настоящее время известно несколько десятков гомогенных и гетерогенных химических систем, процессы в которых осуществляются по колебательному принципу. Согласно теории И. Пригожина, колебательный режим предполагает существование в механизме процесса автокаталитической стадии. Механизм разложения пероксида водорода, сопровождающийся образованием атомарного (активного), а затем молекулярного кислорода предполагает накопление радикалов в системе, что можно рассматривать как «линейный автокатализ». Таким образом, полученные результаты находятся в соответствии с имеющимися данными по классическому механизму разложения пероксида водорода.

Заключение

Проведенные исследования показали, что пероксид кальция является эффективным реагентом для получения высоких концентраций пероксида водорода в растворе, что обеспечивает принципиальную возможность применения этого материала в качестве экологически чистого дезинфектанта. При этом скорость распада самого пероксида водорода существенно зависит от используемой среды. Изменяя последнюю,

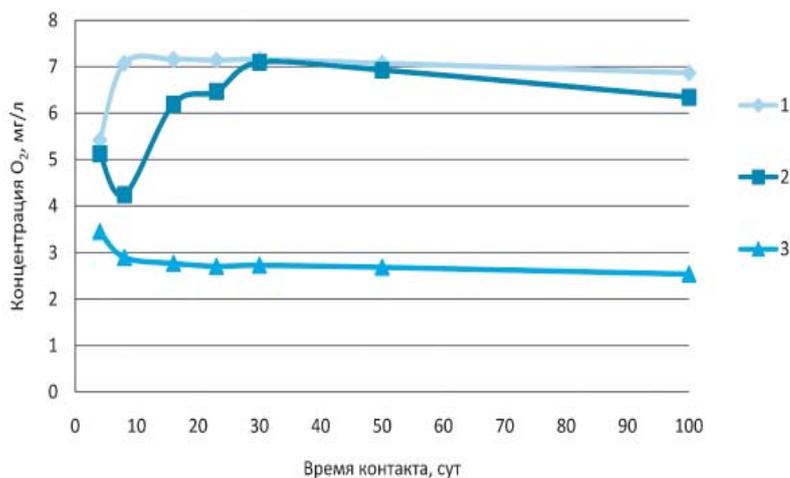


Рис. 4. Динамика выделения кислорода в раствор в пролонгированном режиме. Ряд 1 – $pH_{исх}$ 6,2; ряд 2 – $pH_{исх}$ 4,1; ряд 3 – $pH_{исх}$ 1,8.

можно увеличить стабильность пероксида водорода в растворе и тем самым обеспечить более высокую его концентрацию. Кроме того, использование пероксида кальция позволяет поддерживать высокую концентрацию кислорода в растворе в течение 100 сут. Возможность управления кинетикой гидролиза пероксида кальция с образованием пероксида водорода и кислорода делают этот материал исключительно перспективным для многих процессов, где необходимо поддерживать концентрацию активного и молекулярного кислорода в течение достаточно длительного промежутка времени.

Литература:

1. Гутенёв В.В., Ажгиревич А.И., Павлов А.В., Гутенева Е.Н. Ресурсосберегающие аспекты обеззараживания питьевой воды на основе интенсификации бактерицидного действия пероксида водорода и ультрафиолета // Экологические системы и приборы, 2002, № 10, с. 40-43
2. Ufuk Alkan, Arzu Teksoy, Ahu Ateply. Efficiency of the UV/H₂O₂ process for the disinfection of humic surface waters // Journal

Ключевые слова:

активный кислород,
пероксид водорода,
пероксид кальция

of environmental science and health, Part A (2007) 42, p.497

3. Гутенев В.В. Бактерицидные технологии повышения экологической безопасности систем питьевого водоснабжения // Дис. докт. техн. наук. Нижний Новгород, 2004.
4. Чеснокова С.М., Селиванова Н.В. Очистка воды питьевого назначения с применением пероксида водорода // Физика и радиоэлектроника в медицине и биотехнологии, 1996, ч. 2, с. 219-223
5. Авчинников А.В. Гигиеническая оценка современных способов обеззараживания питьевой воды (обзор) // Гигиена и санитария, №2, 2001, с. 13
6. Hu J.Y., Wang Z.S., Ng W.J., Ong S.L. Disinfection by-products in water produced by ozonation and chlorination // Environmental Monitoring and Assessment 59: 81-93, 1999
7. Мельников И.О., Бусыгина Н.С., Трипольская Т.А. Исследование динамики выделения активного кислорода в раствор при растворении пероксида кальция // Вода: химия и экология. – 2009, – № 2, – с. 39-42.



I.O. Melnikov, T.A. Tripolskaya, N.S. Busigina

CALCIUM PEROXIDE FOR WATER SOLUTION OXYGEN SATIATION IN PROLONGED REGIME

Calcium peroxide decomposition in the presence of inorganic acids has been described. Maximum hydrogen peroxide concentration was reached when mixture of boric and phosphoric acids being used.

Dynamics of oxygen satiation when solving calcium peroxide has been investigated under static conditions in the period of 100 days. Calcium peroxide was shown to be effective for water oxygen saturation in the

range of 85-90% ($6,7 \pm 0,5$ mg/l) of total saturation.

Key words: active oxygen, hydrogen peroxide, calcium peroxide