

# ПЕРСПЕКТИВНЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ СТАБИЛЬНОСТИ ТВЕРДЫХ ФОРМ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

**Пероксид водорода - дешевый, экологически безопасный источник активного кислорода. Этими свойствами обусловлена широта применения и возрастающие объемы производства его жидких и твердых форм. В современном производстве твердых пероксидов существует проблема контроля их стабильности, поскольку используемые методы не всегда адекватно воспроизводят реальное влияние окружающей среды на пероксид-содержащий продукт. В работе предложен эффективный метод оценки стабильности твердых пероксидов, основанный на исследовании зависимости содержания активного кислорода в образце от времени его нахождения в токе влажного углекислого газа. Мерой стабильности исследуемого продукта предложено считать время полуразложения пероксид-содержащего вещества в образце, т.е. время нахождения образца в токе влажного  $\text{CO}_2$ , при котором содержание активного кислорода снижается в два раза.**

## Введение

**П**ероксид водорода - дешевый, экологически безопасный источник активного кислорода, который широко используется в текстильной и пищевой промышленности, медицине, производстве косметических и моющих средств, в качестве реагента в химических производствах и других отраслях. Одной из важных областей применения пероксида водорода и его твердых источников является рыболовство, где пероксиды, выделяя кислород, способствуют поддержанию его высокой концентрации в воде, а также, генерируя радикалы, выполняют бактерицидные функции [1]. Многочисленные области применения пероксида водорода обуславливают возрастающие объемы производства его твердых источников, таких как пероксид кальция и перкарбонат натрия (ПКН). В этой связи актуальной проблемой является контроль качества твердых пероксидов, которое определяется, в первую оче-

**А.Г. Медведев\***,  
аспирант, ФГБУН  
Институт общей  
и неорганической  
химии  
им. Н.С. Курнакова  
Российской академии  
наук (ИОНХ РАН)

**А.В. Жубриков**,  
соискатель, кафедра  
информационных  
компьютерных  
технологий,  
ФГБОУ ВПО  
Российский химико-  
технологический  
университет  
им. Д.И. Менделеева



редь, их стабильностью, т.е. сохранением в течение длительного времени высокого содержания активного кислорода в реальных условиях хранения.

Стандартный метод, позволяющий охарактеризовать стабильность ПКН и других твердых пероксидов, основан на исследовании зависимости содержания активного кислорода в исследуемом образце от времени его нахождения в климатической камере при относительной влажности 80 % и температуре 30-35 °С [2]. Однако многократные испытания образцов ПКН, полученных в лабораторных условиях, а также различными производителями (ОАО «ХИМПРОМ», ОАО «Перкарбонат») показали, что указанные выше условия эксперимента не являются критическими для ПКН. После нахождения образцов ПКН в климатической камере при влажности 80 % и температуре до 40 °С в течение 72 ч относительное снижение содержания активного кислорода не превышало 5 % от исходных значений. По-видимому, пары воды не являются единственным определяющим фактором разложения кристал-

\* Адрес для корреспонденции: [sashka21ru@gmail.com](mailto:sashka21ru@gmail.com)

лов ПКН и выдерживание образцов при температуре 30–40 °С существенно не влияет на их стабильность.

Наши наблюдения совпадают с ранее опубликованными данными. В работе [3] показано, что 1,5-пероксисольват карбоната натрия (ПКН) значительно медленнее разлагается в присутствии относительно небольшого количества водяного пара (парциальное давление 20 мм рт.ст.), чем в вакууме. Авторы [4] предполагают, что водяной пар разрушает слой карбоната натрия, образующегося в процессе распада на поверхности пероксисольвата, давая возможность быстро испариться воде, возникающей при термическом разложении пероксисольвата. В отсутствие водяного пара слой карбоната оказывается более прочным, вода испаряется медленнее и в большей степени катализирует распад. В любом случае, повышение влажности напрямую не способствует разложению ПКН. Термическая стабильность ПКН также достаточна высока. По данным [5], которые подтверждаются нашими исследованиями, разложение ПКН не наблюдается при повышении температуры до 90 °С. При дальнейшем нагревании ПКН разлагается со взрывом вследствие автокаталитического разложения пероксида водорода.

Таким образом, известные методы определения стабильности ПКН (выдерживание в климатической камере при повышенной влажности и температуре) не являются достаточно эффективными, поскольку не создают критические условия для исследуемого образца и не приводят к его заметному разложению. С другой стороны, по-видимому, простое повышение температуры в климатической камере не позволит контролировать во времени процесс разложения ПКН. Поэтому представляется актуальным разработка новых эффективных методов оценки

**Д.А. Бобров,**

доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой (2001–2008 гг.) информационных компьютерных технологий, ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

**А.А. Михайлов,**

аспирант, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

**Артемов А.В.,**

доктор химических наук, профессор, ГОУ ВПО Московский государственный университет дизайна и технологий

**П.В. Приходченко,**

кандидат химических наук, старший научный сотрудник, ФГБУН Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук

стабильности ПКН и других твердых пероксидов. В данной работе нами предложен новый метод, позволяющий охарактеризовать стабильность ПКН.

## Материалы и методы исследования

Исследуемые образцы стабилизированного ПКН были получены путем взаимодействия карбоната натрия с водным раствором пероксида водорода в лабораторной сушилке-грануляторе, состоящей из двухшнекового смесителя-гранулятора и сушилки кипящего слоя. В качестве гранулирующего и стабилизирующего агента использовали метасиликат натрия. Концентрации исходных реагентов соответствовали ТУ для коммерческого ПКН [6]. В качестве дополнительного стабилизатора использовали полифосфат натрия (ПФН): образцы ПКН получали без добавления ПФН (образец 1) и с добавлением ПФН в реакционный раствор с концентрацией 1, 3 и 5 % (образцы 2–4, соответственно).

Содержание активного кислорода определяли перманганатометрически [7].

Образцы загружали в керамические тигли объемом 15 мл и помещали одновременно в сосуд вместимостью 5 л (таким образом, обеспечивается идентичность условий эксперимента для всех исследуемых образцов), в нижнюю часть которого подавали углекислый газ с относительной влажностью в пределах 50–55 % и расходом 1 м<sup>3</sup>/час. Чистота исходного углекислого газа 99,5 %. Необходимую влажность углекислого газа создавали его барботированием через слой воды высотой около 10 см и контролировали гигрометром ИВГ-1 К-П (Россия).

Масса навески исследуемых образцов – 500–800 мг.



## Результаты и их обсуждение

Предлагаемый нами метод оценки стабильности коммерческих твердых пероксидов заключается в исследовании зависимости содержания активного кислорода в образцах от времени их нахождения в токе влажного углекислого газа при комнатной температуре. Преимущество данного метода заключается в том, что он учитывает воздействие на исследуемый продукт наиболее агрессивного компонента окружающей среды, а именно углекислого газа. Ранее было показано, что углекислый газ взаимодействует с ПКН [8], а также с пероксидами щелочных [9, 10] и щелочно-земельных металлов [11, 12], что приводит к их разложению и, соответственно, снижению содержания в них активного кислорода. Поэтому исследование воздействия углекислого газа на содержание активного кислорода в ПКН и других твердых пероксидах позволяет наиболее адекватно оценивать их стабильность. Очевидно, что такое воздействие углекислого газа будет наблюдаться и для других твердых пероксидов, имеющих в своем составе основные группы или соединения, которые могут взаимодействовать с молекулами  $\text{CO}_2$ .

Мерой стабильности исследуемых образцов предлагается считать время полуразложения действующего вещества, т.е. уменьшения содержания активного кислорода в два раза по сравнению с исходным.

В данной работе в качестве демонстрационного эксперимента проведено сравнительное исследование стабильности образцов ПКН, полученных в лабораторной сушилке-грануляторе из реакционных растворов с различной концентрацией стабилизатора – ПФН.

Результаты сравнительного исследования содержания активного кислорода в гранулах ПКН, полученных без добавления (образец 1) и с добавлением 1, 3 и 5 % ПФН в реакционный раствор (образцы 2-4, соответственно), в зависимости от времени их нахождения в токе влажного  $\text{CO}_2$  представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Полученные предложенным нами методом результаты исследования стабильности образцов ПКН позволяют сделать однозначный вывод о том, что введение ПФН в гранулы ПКН приводит к значительной стабилизации продукта. При этом наиболее значительная стабилизация (увеличение периода полуразложения продукта в 2 раза) достигается при добавлении к реакционному раствору 1 % ПФН.

Следует отметить, что на содержание активного кислорода в исследуемых образцах

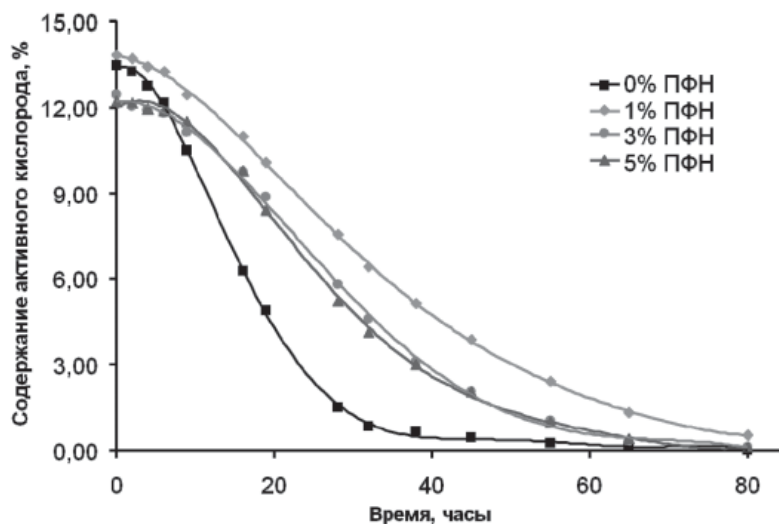


Рис. 1. Содержание активного кислорода в гранулах ПКН, полученных без добавления (образец 1) и с добавлением 1, 3 и 5 % ПФН в реакционный раствор (образцы 2-4, соответственно), в зависимости от времени их нахождения в токе влажного  $\text{CO}_2$ .

Таблица 1

Результаты исследования стабильности образцов гранулированного ПКН, полученных в лабораторной сушилке-грануляторе при добавлении ПФН в реакционный раствор

Образец	Содержание ПФН в реакционном растворе, %	Период полуразложения образца, ч
Образец 1	0	15,0
Образец 2	1	30,5
Образец 3	3	27,0
Образец 4	5	25,5

существенно влияет влажность углекислого газа, а также его температура. В связи с этим необходим строгий контроль указанных условий в течение всего эксперимента. Желательно также использовать эталонный образец с известной стабильностью, который должен подвергаться воздействию влажного углекислого газа в тех же условиях, что и исследуемые образцы.

## Заключение

Приведенный нами пример сравнительного исследования стабильности образцов ПКН в зависимости от концентрации ПФН в реакционном растворе демонстрирует преимущества данного способа оценки стабильности твердых пероксидов. Это относительно простой, дешевый и быстрый метод, который отражает реальное воздействие окружающей среды и позволяет эффективно дифференцировать и оценивать стабильность близких по составу и свой-

твам пероксид-содержащих продуктов. Данный метод представляется нам перспективным и может быть распространен на исследование стабильности других твердых пероксидов, содержащих в своем составе основные группы или соединения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 11-03-12131-офи-м-2011; 11-03-00551)*

### Литература

1. Артемов А.В. Улучшение экологической обстановки водоемов с использованием пероксида кальция / А.В. Артемов, Т.А. Трипольская, И.В. Похабова // Дизайн и технология. 2008. № 9. С. 72-76.
2. Zonfrilli F. Thermal stability of dry detergent formulation containing sodium percarbonate / Zonfrilli F., Germana S., Guida V. // Procter & Gamble, Italia. Электронный ресурс: <http://www.aidic.it/ichear9/webpapers/303Zonfrilli.pdf>.
3. Остапкевич Н.Н. Термостабильность перкарбоната натрия / Н.Н. Остапкевич, П.А. Трефилов // Технология синтеза органических соединений. Сб. тр. Гос. ин-та прикл. химии. Ленинград. 1983. С. 88-89.
4. Януш А.В. Стійкість активного кісню в перекисних сколупах. // Хім. промісл. 1964. № 4. С. 18-19.

### Ключевые слова:

пероксид водорода,  
перкарбонат натрия,  
твердые формы  
пероксида водорода,  
активный кислород,  
стабильность

5. Nagaishi T. Thermal decomposition of addition compounds of sodium carbonate with hydrogen peroxide. // J. Industr. Expl. Soc. Jap. 1976. V. 37. P. 84-90

6. ТУ 2144-284-05763441-99 с изм. № 1. Перкарбонат натрия технический. Новочеркасск: ОАО «Химпром», 1999. 24 с.

7. Перекись водорода и перекисные соединения / Под ред. М.Е. Позина. М.-Л.: Госхимиздат, 1951. 445 с.

8. Вольнов И.И. О действии двуокиси углерода на пероксигидраты карбонатов калия и натрия / И.И. Вольнов, В.Н. Чамова // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1968. Т. 7. С. 1615-1616.

9. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочных металлов. М.: Наука, 1980. 160 с.

10. Markowitz M.M. Concurrent carbon dioxide absorption and oxygen evolution by lithium peroxide / M.M. Markowitz, D.A. Boryta, H. Stewart // J. Inorg. Nucl. Chem. 1964. V. 26. № 11. P. 2028-2033.

11. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов. М.: Наука, 1980. 160 с.

12. Вольнов И.И. О реакционной способности оксидов щелочноземельных металлов по отношению к  $H_2O$  и  $CO_2$  / И.И. Вольнов, А.Н. Шатунина // Журн. неорганической химии. 1957. Т. 2. № 7. С. 1474-1478.

A.G. Medvedev, A.V. Zhubrikov, **D.A. Bobrov**, A.A. Mikhaylov, A.V. Artemov, P.V. Prikhodchenko

## PROMISING METHOD FOR ASSESSING STABILITY OF SOLID FORMS OF HYDROGEN PEROXIDE

Hydrogen peroxide is a cheap, environmentally safe source of active oxygen. Due to this properties it has been widely used nowadays. We can also witness increasing volumes of production of its liquid and solid forms. In the modern production of solid peroxides there is a problem of control of their stability, since the methods used do not always adequately

reproduce the real impact of the environment on the peroxide-containing product. In this paper we propose an effective method for assessing the stability of solid peroxides, based on a study of the dependence between active oxygen in the sample and the time of its location in a stream of moist carbon dioxide. A half-life time of peroxide is proposed

to be the stability measure of the investigated product, that is the time that sample spend in the current moist  $CO_2$ , in which the active oxygen content is reduced by 2 times.

**Key words:** hydrogen peroxide, sodium percarbonate, solid hydrogen peroxide, active oxygen, stability