

**Н.Ф. ГЛАДЫШЕВ, Т.В. ГЛАДЫШЕВА, Д.Г. ЛЕМЕШЕВА,  
Б.В. ПУТИН, С.Б. ПУТИН, С.И. ДВОРЕЦКИЙ**

# **ПЕРОКСИДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ КАЛЬЦИЯ**

---

**СИНТЕЗ • СВОЙСТВА • ПРИМЕНЕНИЕ**



**Москва, 2013**

УДК 546.41-39  
ББК Г243  
П27

Рецензенты:

Доктор технических наук, профессор,  
заместитель директора по научной работе ИХФ РАН  
*А.В. Роцин*

Доктор химических наук, профессор,  
заведующий кафедрой общей и неорганической химии  
ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет»  
*В.Н. Семенов*

**Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Лемешева Д.Г.,  
Путин Б.В., Путин С.Б., Дворецкий С.И.**

П27 Пероксидные соединения кальция. Синтез. Свойства. Применение. – М.: Издательский дом «Спектр», 2013. – 216 с. – 400 экз. – ISBN 978-5-4442-0044-5.

Изложены способы синтеза, свойства и применение пероксидных соединений кальция в различных областях, где необходим источник химически связанного легко выделяющегося кислорода (химические процессы, растениеводство, животноводство, птицеводство, экология почвы и воды и многие другие). Обзор патентной информации дает полное представление о возможности синтеза и применения высших оксидов кальция.

Предназначена для научных работников, инженеров, аспирантов, магистрантов и студентов, специализирующихся в областях разработки технологии, исследования и применения пероксосоединений. Представляет интерес для широкого круга специалистов различных областей химии, экологии, промышленности и сельского хозяйства.

УДК 546.41-39  
ББК Г243

ISBN 978-5-4442-0044-5

© Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В.,  
Лемешева Д.Г., Путин Б.В.,  
Путин С.Б., Дворецкий С.И., 2013

## ВВЕДЕНИЕ

---

---

Кислород – самый распространенный элемент на Земле. В свободном состоянии он содержится в атмосферном воздухе. Кислород – газ, без которого невозможна жизнь. Наибольшая его часть находится в связанном состоянии и входит в состав воды, почвы, горных пород, многих химических соединений, которые, находясь в жидком или твердом состоянии, способны сохранять его длительное время и при определенных условиях высвободить кислород в активном состоянии. Высшими формами кислородных соединений являются неорганические пероксиды. Они были открыты более двух веков назад и не перестают привлекать внимание исследователей в связи с необычайной окислительной способностью. Много исследований посвящено свойствам пероксидов бария, магния, кальция, цинка [1 – 3], ведутся поиски синтеза пероксидов непереходных элементов, к примеру, станнаты, силикаты и фосфаты и другие [4 – 17], но всех их объединяет одно свойство – они являются твердыми носителями пероксида водорода или активного кислорода.

К числу них относятся и пероксидные соединения кальция – пероксид кальция  $\text{CaO}_2$  и его аддукты с водой и пероксидом водорода, а также высший оксид – основной надпероксид кальция. Из этих соединений кислород легко выделяется в активной форме, что обусловлено своеобразием его связи в кристалле. Это и определяет в конечном виде возможность и широкие области использования этих соединений.

В книге рассматриваются известные на сегодня способы получения и их влияние на физико-химические свойства пероксидных соединений кальция, таких как безводный пероксид кальция  $\text{CaO}_2$  и его соединения – октагидрат пероксида кальция  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , дипероксо-сольват пероксида кальция  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  и основной надпероксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ .

Прослежено влияние исходных материалов на состав и свойства синтезированных пероксидных соединений кальция.

Исследованы способы синтеза пероксидных соединений кальция с различными источниками подвода энергии: ИК-излучение, СВЧ-поле при атмосферном давлении и в вакууме.

Стабильность свойств веществ во времени в конечном итоге определяет возможность их использования. В книге большое внимание уделено исследованию условий хранения пероксосоединений кальция,

влиянию условий хранения (температура, влажность) на изменение состава и свойств этого класса веществ. Исследованы физико-химические свойства основного надпероксида кальция и пероксида кальция после длительного до 20 лет хранения в герметичной упаковке.

Обзор патентной информации дает полное представление о возможности синтеза и применения высших оксидов кальция (химические процессы, растениеводство, животноводство, птицеводство, экология почвы и воды и многие другие).

На сегодня известно более 400 патентов, относящихся к разработке способов получения и областям практического использования пероксида кальция.

Лидирующими странами по применению пероксида кальция являются Япония (более 100 патентов), США и Великобритания (более 60 патентов). За последние годы значительно возросла патентная активность Китая. Основная область применения пероксида кальция в Японии и Китае – выращивание риса (обеззараживание почвы, покрытие семян). В России известно около 50 патентов, 15 из которых относятся к способам получения, остальные – к различным областям использования.

Мировое производство пероксида кальция в настоящее время составляет несколько тысяч тонн в год. В России его годовое производство исчисляется несколькими тоннами. Поэтому большой раздел в книге посвящен областям использования пероксосоединений кальция и, в первую очередь, пероксиду кальция с конкретными примерами из практики применения его в нашей стране: в качестве окислителя, сырья для средств регенерации воздуха в герметичных объектах, для обеззараживания различных сред, в том числе почвы и сточных вод, кормов для животных и птиц, а также при добыче благородных и цветных металлов, рыбоводстве и растениеводстве, очистке окружающей среды.

Авторы надеются, что эта книга привлечет внимание исследователей и производителей, позволит ускорить промышленный выпуск пероксосоединений кальция в необходимых для нашей страны масштабах.

Монография подготовлена по проекту «Новые принципы создания средств регенерации воздуха систем коллективной защиты промышленного персонала и гражданского населения на основе наноструктурированных хемосорбентов» при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках Государственного задания (Техническое задание от 07.02.2013 г. № 10.117.2011).

# 1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПЕРОКСОСОЕДИНЕНИЙ КАЛЬЦИЯ

Пероксидные соединения кальция являются продуктом взаимодействия оксида CaO, гидроксида Ca(OH)<sub>2</sub> или солей кальция с раствором пероксида водорода. В работах [1 – 3, 18 – 20] методом растворимости в изотермических условиях изучены области существования и составы твердых фаз пероксосоединений кальция в тройной системе Ca(OH)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O при температурах от –21 °С до 50 °С в широком интервале концентраций пероксида водорода.

Установлены следующие составы твердых фаз: CaO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, CaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O, CaO<sub>2</sub>·0,5H<sub>2</sub>O и CaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Изотерма растворимости –21 °С и –10 °С характеризуется наличием двух твердых фаз: CaO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O и CaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Изотерма растворимости 0 °С и 10 °С дает три твердые фазы: CaO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, CaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и CaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Изотерма растворимости при 50 °С характеризуется наличием двух твердых фаз состава CaO<sub>2</sub>·0,5H<sub>2</sub>O, CaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Существование гидратов CaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O и CaO<sub>2</sub>·0,5H<sub>2</sub>O доказано лишь методом «остатков» Скрейнемакерса, а октагидрат CaO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O и дипероксосолеват пероксида кальция CaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в твердом виде выделены и исследованы [1 – 3, 19 – 32].

В настоящей книге рассмотрены условия получения, свойства и применение пероксидных соединений кальция, синтезированных на сегодня: октагидрат пероксида кальция CaO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, безводный CaO<sub>2</sub>, дипероксосолеват пероксида кальция CaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, основной надпероксид кальция Ca(OH)O<sub>2</sub>, сведения о которых получены более чем за 50 лет.

Для исследования состава и свойств продуктов синтеза пероксидных соединений кальция использовали комплекс методов химического и физико-химического анализа: термогравиметрический, рентгенофазовый, КР-, ИК-спектроскопию, ЭДРА, СЭМ-исследования и другие.

Исследования проводили в лабораториях ИПХФ РАН (г. Черногловка), ИОНХ РАН (г. Москва), ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (до 2006 г. ТамбовНИХИ, г. Тамбов) и НОЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» (ТГУ им. Г.Р. Державина, г. Тамбов).

## 1.1. МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННОГО РАСТВОРА ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

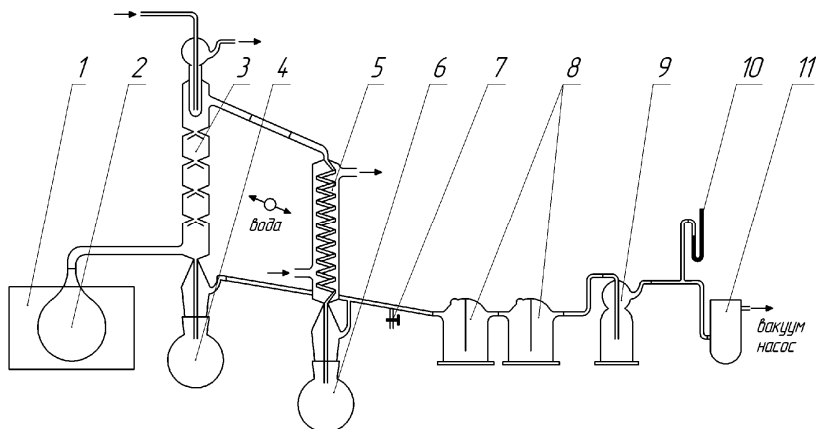
Для синтеза пероксидных соединений кальция использовали растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$  концентрацией от 2 до 96 %.

Раствор пероксида водорода производится в России по ГОСТ 177–84 с содержанием не более 50 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Товарная продукция более высокой концентрации не поступает в свободную продажу, как в России, так и за рубежом, поскольку водные растворы с содержанием  $\text{H}_2\text{O}_2$  более 60 % взрывоопасны [33 – 36]. Такие растворы получают в лабораторных условиях методом дистилляторной перегонки. Высокая летучесть воды по сравнению с пероксидом водорода дает возможность получать высококонцентрированные растворы вплоть до 96...98 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В лабораторных условиях перегонку проводят в вакууме, чтобы снизить температуру процесса и избежать разложения пероксида водорода, имеющего взрывной характер. Точка кипения  $\text{H}_2\text{O}_2$  при давлении 0,55 мм рт. ст. – 4,65 °С, при давлении 72,3 мм рт. ст. – 90,35 °С. При 90 °С даже при пониженном давлении  $\text{H}_2\text{O}_2$  начинает разлагаться, поэтому рабочей является температурная область 60...80 °С.

Схема вакуумной установки представлена на рис. 1. Перед сборкой установки все детали обрабатывают последовательно щелочью, азотной кислотой, пергидролем.

Процесс осуществляют следующим образом. В колбу 2 наливают 200...250 мл 20...30 %-ного пергидроля (марки ч. или ч.д.а) и помещают на водяную баню 1 комнатной температуры. Перегонку проводят при давлении в системе 10...25 мм рт. ст. и температуре бани 45...70 °С в течение примерно 2–3 ч. При этом отгоняются вода и немного  $\text{H}_2\text{O}_2$ , который конденсируется и собирается в колбах 4, 6.

Проскоковые пары  $\text{H}_2\text{O}_2$  в системе разлагаются катализатором, находящимся в склянках Тищенко 8, а остаточные пары воды вымораживаются в ловушке с жидким азотом 11. Концентрация  $\text{H}_2\text{O}_2$  в колбе 2 после завершения процесса составляет 85...95 %, а в приемниках: колба 4 – 20...30 %, колба 6 – 10...15 %. Низкоконцентрированные растворы используют в лабораторном синтезе или для повторной дистилляции. В зависимости от времени дистилляции в колбе можно получать раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  любой требуемой концентрации и хранить при низких температурах.



**Рис. 1. Схема установки вакуумной дистилляции раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ :**

- 1 – водяная баня; 2 – колба с раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 3, 5 – холодильники;  
 4, 6 – дистиллят высококонцентрированного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;  
 7 – кран для запуска атмосферы; 8 – склянки Тищенко,  
 наполненные сорбентом влаги с катализатором; 9 – склянка Дрекслея  
 с концентрированной серной кислотой; 10 – ртутный манометр;  
 11 – ловушка для паров воды с жидким азотом

При хранении в холодильнике за 7 суток концентрированный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  теряет примерно 1,5...3 % активного кислорода, поэтому при длительном хранении необходимо в раствор добавлять стабилизаторы.

Работа с концентрированным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  требует особой осторожности в виду потенциальной взрывоопасности.

## 1.2. МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Препарат, полученный при термическом разложении дипероксо-сольвата пероксида кальция, содержит: основной надпероксид, пероксид, гидроксид и небольшое количество карбоната кальция. Возможными компонентами могут быть также вода и пероксид водорода.

Полный химический анализ продуктов разложения  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  проводили следующим способом. Содержание основного надпероксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  рассчитывали по количеству выделенного молекулярного кислорода по реакции взаимодействия анализируемого вещества с водой согласно уравнению



Для определения количества выделенного кислорода навеску вещества 0,2...0,4 г разлагали в 10 мл воды в легком тонкостенном приборе по конструкции сходном с аппаратом Киппа. Образующийся газообразный кислород выходил в атмосферу через патрубок, заполненный ангидроном для поглощения влаги. Количество кислорода рассчитывали по убыли массы образца. Образующийся по реакции (1) и имеющийся в продукте пероксидный кислород ( $O_2^{2-}$ ) определяли из той же навески перманганатометрическим титрованием.

Общее содержание кальция определяли трилонометрически после разложения пероксидных соединений.

По привесу массы сорбционной трубки, заполненной аскаритом, рассчитывали количество поглощенного  $CO_2$  и пересчитывали на  $CaCO_3$  по реакции



или газообъемным методом (экспресс-метод) по ГОСТ 22688–77, гидроксида кальция  $Ca(OH)_2$  – косвенно по остаточному кальцию, израсходованному на пероксидные соединения и карбонат кальция.

Содержание  $H_2O_2$  и  $H_2O$  определяли термогравиметрически.

В литературе имеются некоторые разногласия по методике определения массовой доли активного пероксидного и надпероксидного кислорода в составе пероксосоединений кальция.

Траубе и Шульце в своей работе [37] определяли надпероксид и карбонат кальция измерением объема выделившегося газа при растворении образца в 20 %-ном растворе уксусной кислоты.

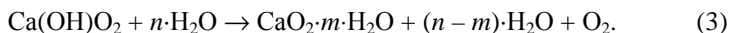
В работах [38, 39] суммарный кислород в продукте разложения  $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$  определяли в две стадии из одной навески: 1) надпероксидный кислород – газометрически по Сейбу [40]; 2) пероксидный – перманганатометрически титрованием аликвоты уксуснокислого раствора, содержащего диэтилфталат после доведения раствора до 250 мл и подкисления  $H_3PO_4$  (1:4).

Авторы [41] показали, что волюмометрический метод может надежно использоваться только для кислородосодержащих соединений щелочных металлов, поскольку пероксиды щелочноземельных металлов полностью не растворяются.

В работе авторов [42] отмечается, что метод Сейба – Клейнберга дает завышенные результаты по кислороду, поскольку при растворении образца в уксусной кислоте выделяется одновременно и  $CO_2$  (из присутствующего в образце карбоната кальция). Это увеличивает ошибку химического анализа пероксида и основного надпероксида кальция. Чем выше содержание карбоната кальция в образце, тем больше ошибка анализа.



Авторы [43, 44] разработали метод анализа на основе реакции гидролиза  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$



Образцы, содержащие надпероксид кальция, помещали в дистиллированную воду при  $0^\circ\text{C}$ . По объему выделившегося кислорода рассчитывали массовую долю надпероксида кальция. Содержание  $\text{CaO}_2$  определяли перманганатометрическим титрованием после растворения остатка в 35 %-ном растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . В этом методе исключается ошибка определения надпероксидного кислорода для образцов, содержащих  $\text{CaCO}_3$ .

В работах [1, 45] сообщается, что определение активного кислорода в пероксидах щелочноземельных металлов следует проводить в фосфорнокислой среде с добавлением раствора хлористого марганца. Для этого 0,20...0,25 г образца смачивают в конической колбе холодной водой, растворяют в 20 мл охлажденного раствора, содержащего в литре воды 50 мл 80 %-ной фосфорной кислоты и 1 мл 10 %-ного раствора  $\text{MnCl}_2$ , титруют 0,1 N раствором  $\text{KMnO}_4$ . Использовать соляную кислоту авторы не рекомендуют, поскольку хлорид-ион катализирует разложение пероксида водорода. Не следует применять, по мнению этих же авторов, иодометрическое титрование и ферроцианидное. Однако авторы [46] считают иодометрическое титрование наиболее достоверным методом определения активного кислорода и в наши дни, а в публикации [47] помещают навеску вещества в смесь растворов 6 %-ного  $\text{HCl}$  и 14 %-ного  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , затем титруют 0,5 N  $\text{KMnO}_4$ .

По нашим исследованиям, расхождения результатов анализов при растворении анализируемого пероксидного соединения в солянокислой или фосфорнокислой среде не было отмечено, тогда как при использовании серной кислоты наблюдаются заниженные значения по активному кислороду вследствие образования нерастворимого сульфатного остатка, который, по всей видимости, препятствует полному извлечению пероксидного кислорода из кристаллического  $\text{CaO}_2$ . Поэтому пероксидный кислород с использованием серной кислоты целесообразно определять, только предварительно переведя активный кислород из твердой формы в жидкую в виде пероксида водорода согласно ГОСТ 177–88.

### 1.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Пероксидные соединения кальция исследовали комплексом методов физико-химического анализа.

Спектры КР регистрировали на спектрометре Coderg РНО в интервале температур от  $-196$  до  $20^\circ\text{C}$ . Использовались возбуждаю-

щие линии  $l = 632,8$  нм гелий-неонового и  $l = 488,0$  нм аргонового лазеров. Образцы помещали при температуре синтеза в капилляры, закрывали пробками из тефлона, охлаждали и помещали в кювету для исследований.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20. Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом масле или без него.

Рентгенограммы образцов снимали на дифрактометре ДРОН-УМ-2 с фильтрованным  $\text{Cu K}\alpha$ -излучением ( $l = 0,15418$  нм). Образцы готовили в виде суспензии в вазелиновом или фторированном масле, помещали в кюветы из фторопласта и экранировали пленкой из тефлона. При изучении пероксосольватов иногда обходились без масла.

В качестве эталона были получены дифрактограммы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$ , которые полностью соответствовали литературным данным [48].

Для идентификации составов, содержащих основной надпероксид кальция, были сняты также дифрактограммы механических смесей в различных молярных отношениях  $\text{CaO}_2$  с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}$  с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , растертых при комнатной температуре, и этих же смесей, выдержанных при температурах  $200 \dots 300$  °С.

Спектры ЭПР снимали на спектрометре «E-3 Varian» при комнатной температуре [27, 49]. Для проведения измерений магнитной восприимчивости использовали принцип Гуи [27, 50].

Энтальпии растворения исследуемых веществ определяли в калориметре с изотермической оболочкой. Калориметром служил стеклянный сосуд Дьюара. Перемешивание раствора проводилось тефлоновой мешалкой. Вещество вводили в сосуд в стеклянных ампулах.

Измерение температуры калориметра во время растворения вещества фиксировалось электронным металлическим термометром сопротивления с цифровым счетчиком с точностью  $\pm 0,001$  °С. Установку калибровали электрическим способом по количеству поданной электроэнергии. Энергия на нагреватель подавалась импульсами с помощью электронного конденсаторного устройства с точностью  $\pm 0,01$  %. Для проверки работы установки были измерены энтальпии растворения  $\text{KCl}$  и  $\text{KClO}_4$  в воде при  $25$  °С. Полученные величины  $\Delta H$  растворения (в кДж/моль) ( $17,54 \pm 0,04$  и  $51,1 \pm 0,1$ ) удовлетворительно согласуются с приведенными в [51, 52] ( $17,55 \pm 0,04$  и  $51,1 \pm 0,2$ ). Измеренная теплоемкость  $0,582$  н.  $\text{HCl}$  оказалась равной  $4,075 \pm 0,004$  Дж/(г·°С). Для измерений использовали два калориметрических сосуда Дьюара:  $300$  мл при навеске  $1$  г и  $200$  мл при  $0,5$  г. Перед опытом все детали, погружаемые в раствор, обрабатывали пергидролем.

Дисперсионный анализ размера частиц порошков  $\text{CaO}_2$  проводили на лазерном анализаторе «Микросайзер-201С» в среде воды и спирта.

Термическую устойчивость веществ исследовали на термогравиметрическом/дифференциальном термическом анализаторе EXSTAR TG/DTA 7200 (SII NanoTechnology, Япония) при следующих условиях:

- метод взвешивания – дифференциальный метод определения массы;
- динамический диапазон изменения массы  $\pm 400$  мг;
- метод измерения сигнала ДТА – дифференциальная термопара;
- динамический диапазон ДТА  $\pm 1000$  мкВ;
- скорость изменения температуры – от 0,01 до 150 °С/мин (дискретность 0,01 °С/мин);
- температурный диапазон – от комнатной до 1100 °С;
- масса навески образца – от 15 до 80 мг;
- среда – азот;
- линейная скорость нагрева – 5 и 10 °С/мин.

Микроснимки поверхности образцов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) марки Neon фирмы Carl Zeiss.

#### **1.4. ОЦЕНКИ СТАБИЛЬНОСТИ CaO<sub>2</sub>**

Стабильность образцов пероксида кальция оценивали по ГОСТ 15150–69. Сущность метода заключается в имитировании естественных условий хранения воспроизведением климатических циклов в специальной камере, эквивалентных определенному сроку хранения (месяц, год).

В работе [53] 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 CO<sub>2</sub>, при котором содержание активного кислорода снижается в два раза.

В настоящей работе данный метод не использовался, хотя представляет определенный интерес в качестве экспресс-методики.

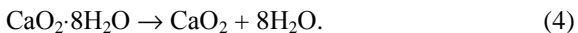
## 2. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Октагидрат пероксида кальция  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  – молекулярное соединение пероксида кальция с кристаллизационной водой получено впервые около двух веков назад, представляет собой вещество в виде белоснежно-серебристых кристаллов [1], выделяется 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  $0^\circ\text{C}$  [1].

### 2.1. СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

В статье [20] рекомендованы оптимальные условия синтеза  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ : общая концентрация пероксида водорода в растворе, равная примерно 2,5 %; отношение концентрации  $\text{CaCl}_2$  к  $\text{H}_2\text{O}_2$ , равное 1:4; температура синтеза  $0 \dots 4^\circ\text{C}$ ; концентрация аммиака примерно 2 %. Показано, что при повышении температуры синтеза выход  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  заметно снижается, а при температуре  $22^\circ\text{C}$  он совсем не образуется. Увеличение концентрации пероксида водорода более 2,5 % способствует образованию дипероксогидрата пероксида кальция  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ .

В России  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  не производится. В СССР его синтезировали в небольших количествах на Донецком заводе «Химреактивы» (Украина), в основном, как химический реактив для лабораторной практики и исходное вещество для получения безводного  $\text{CaO}_2$  с чистотой более 90 % по реакции



Технологический процесс получения восьмиводного гидрата пероксида кальция включает три основные стадии.

1. Образование хлорида кальция из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и соляной кислоты.
2. Получение  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , для чего к охлажденному до  $8 \dots 10^\circ\text{C}$  раствору хлорида кальция  $\text{CaCl}_2$  прибавляют 3 %-ный водный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ , затем кристаллогидрат высаливают 2,5 %-ным раствором аммиака. Осадок фильтруют.
3. Дегидратацию отжатого осадка проводят при  $100^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении.

Способ осуществлялся в холодное время года. Способ получения в лабораторных условиях описан авторами [1, 20, 31]. Кристаллогидрат  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в настоящей работе синтезировали по методике,

указанной в статье [20]. Для удаления свободной влаги осадок, отделенный на фильтре, дегидратировали в вакууме без нагрева в течение 30...40 мин. Получали белоснежное кристаллическое вещество с содержанием активного кислорода примерно 7,4 %.

Система  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при 0 °С была детально изучена А.И. Карелиным и В.Д. Сасновской (ИПХФ РАН, Черноголовка) [31] с применением современных физических и физико-химических методов анализа – рентгенофазового, термогравиметрии и спектроскопии ИК-поглощения при 0 °С в интервале концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  от 0,02 до 40 %. В результате исследований устранены неточности, согласно [18, 20], границ полей кристаллизации  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  при 0 °С и последующей корректировки границ в [1]. В исследованном интервале наблюдается отчетливая зависимость габитуса выделяющихся кристаллов и размеров от концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  и от массы водного раствора в составе реакционной смеси.

Идентифицированы две твердые фазы, из которых одна имеет состав  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , а другая – состав  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ . Найдена общая граница полей кристаллизации  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  в области 39 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Существование твердой фазы состава  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не подтверждается результатами работы авторов [31]. Нижняя граница поля кристаллизации  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , для которой в литературе приводятся два разных значения 0,0 и 3,34 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ , была проведена через концентрацию менее 0,02 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Кристаллы, имеющие форму квадратных и прямоугольных пластинок, относятся к одной и той же тетрагональной фазе  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Отмечено, что поблизости от нижней границы концентраций выделяются преимущественно тонкие квадратные пластинки. В то время как вблизи верхней границы концентраций выделяются преимущественно утолщенные кристаллические пластинки прямоугольной формы (прямоугольные параллелепипеды) и в меньшем количестве кристаллы квадратной формы.

Наблюдения под микроскопом свидетельствуют о высокой степени дисперсности снежно-белого кристаллического осадка  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , выделяющегося при 0,02 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Хорошо огранные мелкие квадратные пластинки выделяются, однако, уже при 0,05 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

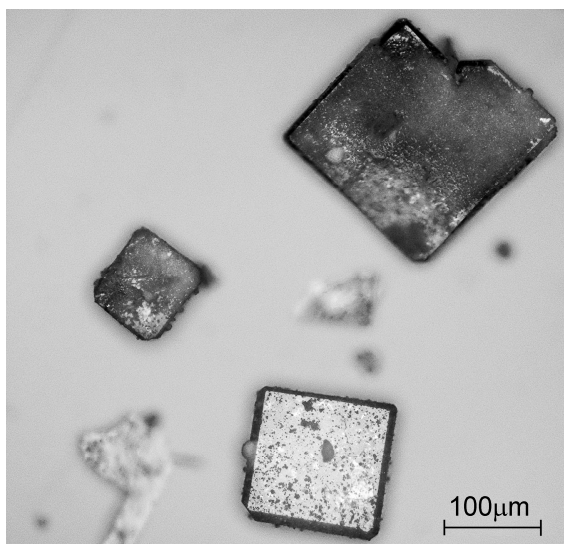
Среди пластинок квадратной формы встречаются также мелкие пластинки прямоугольной формы при 0,5 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Размеры кристаллов увеличиваются от 100 – 150 мкм при 0,05 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  до 200 – 400 мкм при 29,7 – 37 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Отметим, что растворимость  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  возрастает при этом от  $0,7 \cdot 10^{-2}$  М до  $4 \cdot 10^{-2}$  М.

Прямоугольные пластинки образуются вблизи верхней границы поля кристаллизации в количестве большем по сравнению с квадратными пластинками. Среди них встречаются в немалом количестве толстые пластинки квадратной и даже кубической формы. Утолщенные кристаллы преимущественно прямоугольной формы выделяются при концентрации 37 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Проверка показала, что пространственная группа симметрии и параметры элементарной ячейки прямоугольных и квадратных пластинок совпадают при определении методом РСА с установленными в работе [30] для тетрагональной фазы  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Именно для концентрации 35 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  авторами [31] были получены крупные хорошо ограниченные кристаллы  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

Микрофотографии кристаллов  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , полученных при различных концентрациях пероксида водорода, представлены на рис. 2, *a – г*.

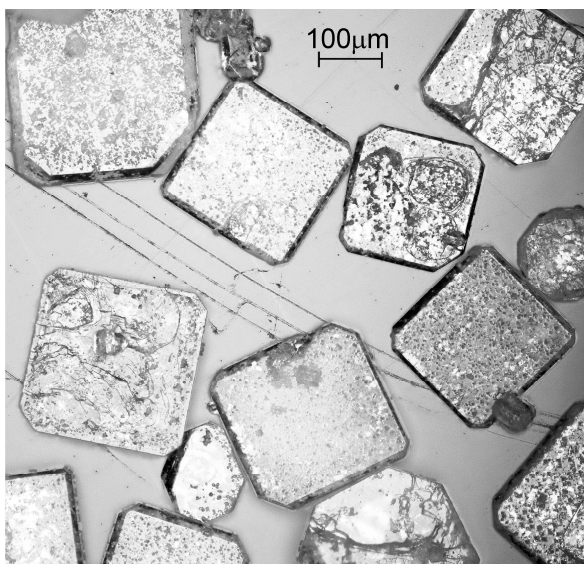
Shinemah R.S. и King A.J [54] впервые в 1951 г. определили кристаллическую структуру  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , но позиции атомов водорода не были выявлены. Новые данные по структуре и свойствам этого вещества были получены Шиловым Г.В. и Карелиным А.И. [30] в 2005 г. (ИПХФ РАН, Черногловка).

На рисунке 2, *д* показаны спектры трех исследованных образцов. В каждом таком спектре обнаруживаются интенсивные широкие полосы при  $1617 \pm 7$ ,  $2205 \pm 5$ ,  $2725 \pm 5$  и  $3325 \pm 5 \text{ см}^{-1}$ , характерные для тетрагональной фазы  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

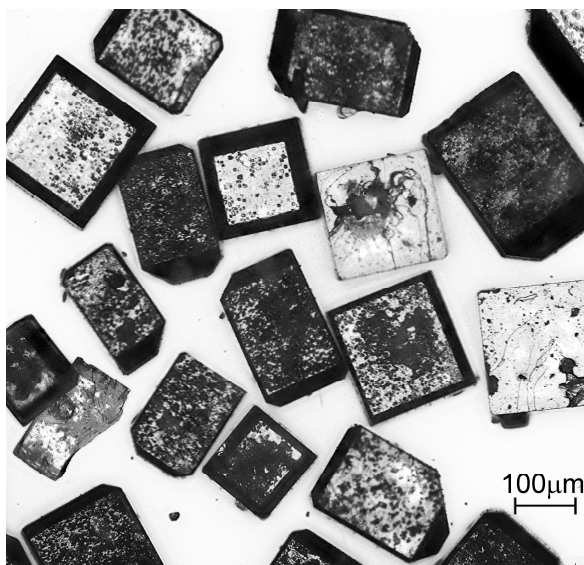


*a)* мелкие квадратные пластинки, полученные при 0,05 %  $\text{H}_2\text{O}_2$

**Рис. 2.** Микрофотографии кристаллов  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

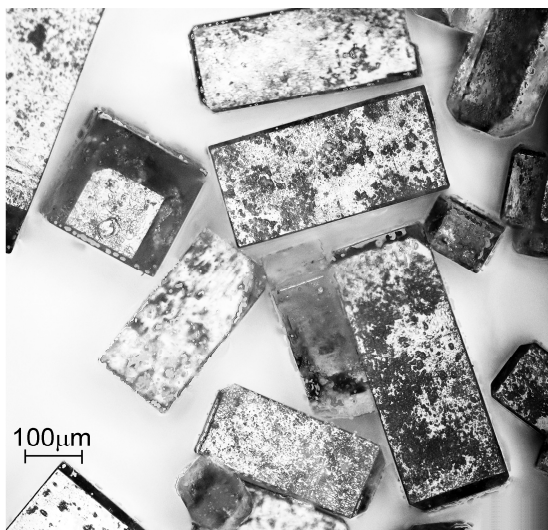


б) квадратные пластинки, полученные при 0,5 %  $\text{H}_2\text{O}_2$

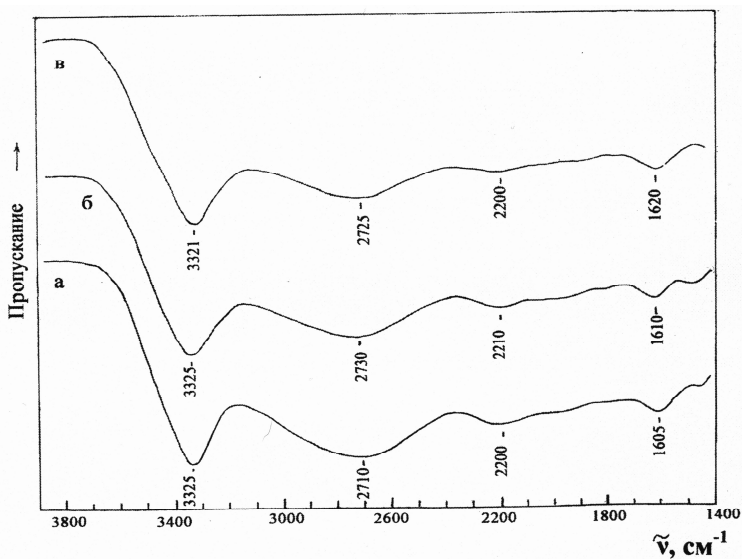


в) толстые пластинки квадратной и прямоугольной формы, полученные при 15 %  $\text{H}_2\text{O}_2$

Рис. 2. Продолжение



з) преимущественно пластинки прямоугольной формы, полученные при 37 %  $\text{H}_2\text{O}_2$



д) контуры полос деформационных и валентных колебаний ОН в ИК-спектрах поглощения суспензий  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  во фторированном масле, синтезированных из растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$ , %: а – 0,02; б – 0,05; в – 22,2

Рис. 2. Окончание



Методом рентгеноструктурного анализа (РСА), ИК- и КР-спектроскопии уточнена молекулярная и кристаллическая структура  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . 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.  $P4/mcc$ ,  $Z = 2$ . Полученная при помощи современных методов физико-химического анализа структура кристаллов  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  представлена на рис. 3.

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.

Кристаллическая структура октагидрата пероксида кальция, аналогичная описанной в [54], построена из молекулярных слоев, параллельных кристаллографической плоскости  $xy$ . Молекулярный слой  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}[\text{O}_2]^{2-}$  в форме строго ориентированных снежинок представлен на рис. 4 [30].

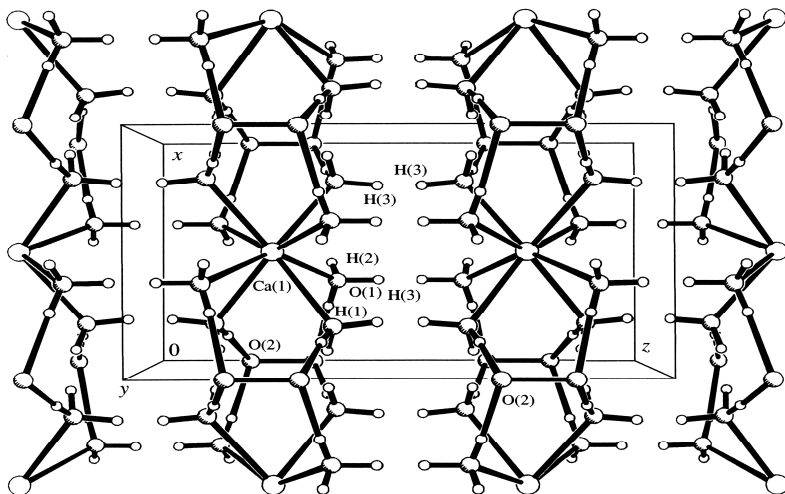


Рис. 3. Кристаллическая структура  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

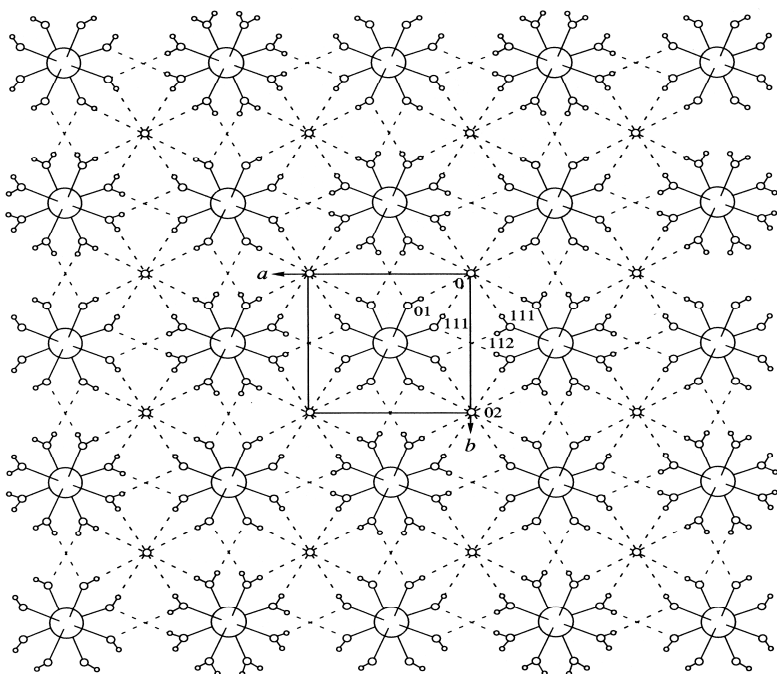


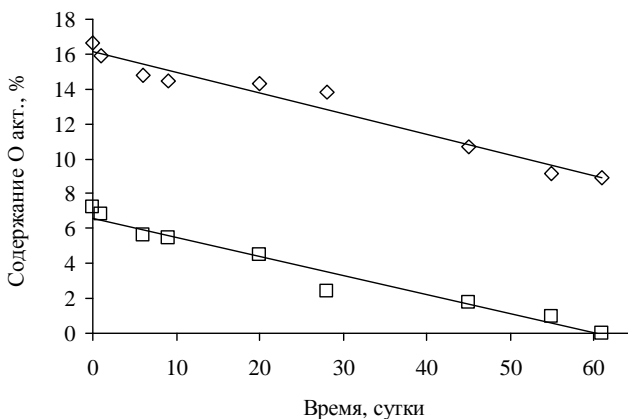
Рис. 4. Молекулярный слой  $[\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_8]^{2+}[\text{O}_2]^{2-}$

На ячейку приходится два слоя, связанных плоскостью  $m$ . Нейтральные молекулярные слои состоят из молекул воды, анионов  $\text{O}_2^{2-}$  и катионов  $\text{Ca}^{2+}$ . Молекулы воды и анионы  $\text{O}_2^{2-}$  образуют сетку водородных связей. В пустотах располагаются атомы Ca, каждый из которых координирует восемь атомов O молекул воды (рис. 3). Координационный полиэдр атома Ca – квадратная антипризма. В слое наблюдаются два типа Н-связей: в первом участвуют молекула воды и ионы  $\text{O}_2^{2-}$ , во втором – только молекулы воды. Каждый ион  $\text{O}_2^{2-}$  может формировать Н-связи с восемью молекулами воды четырех полиэдров  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

## 2.2. СВОЙСТВА $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Кристаллы  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  выветриваются на воздухе и хорошо сохраняются в течение полугода при температуре ниже  $10^\circ\text{C}$  в упаковке без доступа воздуха.

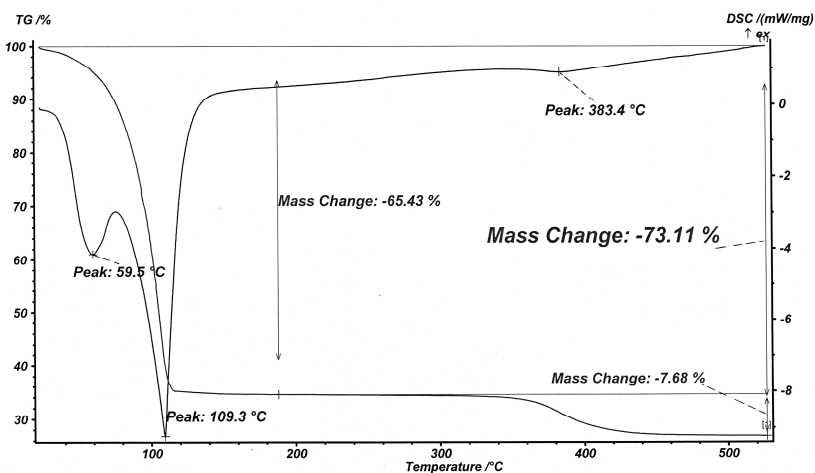
На воздухе  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  неустойчив, легко теряет воду и активный кислород, карбонизируется. Характерная потеря активного кислорода



**Рис. 5. Потеря активного кислорода при хранении CaO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O и безводного CaO<sub>2</sub> на воздухе:**  
 ◇ – безводный CaO<sub>2</sub>; □ – CaO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O

в процессе хранения образца на открытом воздухе в течение двух месяцев показана на рис. 5. Для сравнения там же представлены результаты исследования безводного CaO<sub>2</sub>. Параллельные линии снижения массовой доли активного кислорода в образцах свидетельствуют о равноценности механизма разложения образцов на воздухе. В конечных продуктах разложения обнаружены карбонат и гидроксид кальция.

Типичная термограмма CaO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O, полученная авторами [31], показана на рис. 6.



**Рис. 6. Термограмма CaO<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O [31]**

Кривая нагревания  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  имеет три эндотермических эффекта, из которых первый при  $40^\circ\text{C}$  связан с процессом инконгруэнтного плавления, второй при  $100^\circ\text{C}$  – с обезвоживанием до  $\text{CaO}_2$  и третий при  $370^\circ\text{C}$  – с распадом обезвоженного пероксида кальция на  $\text{CaO}$  и  $1/2 \text{O}_2$  [1].

Кристаллогидрат  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  является протонным проводником, в то время как многие соединения этого класса обладают диэлектрическими свойствами [54].

### **2.3. ПРИМЕНЕНИЕ $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$**

Кристаллический октагидрат пероксида кальция  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  является исходным соединением для синтеза веществ системы  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$ : дипероксосольвата пероксида кальция  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  и безводного  $\text{CaO}_2$ .

### 3. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

Дипероксосольват пероксида кальция  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  – молекулярное соединение пероксида кальция с кристаллизационным пероксидом водорода известно с 1914 г., содержит около 34 % активного кислорода [1].

В работах, проведенных в 50 – 90-х годах XX в. сотрудниками ИОНХ РАН (г. Москва) и ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (г. Тамбов), определены области существования  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  методом растворимости при концентрациях растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  выше 30 % и температурах: –21, –10, 0, 10, 50 °С [1 – 3, 18 – 20, 22 – 27].

В настоящей главе изложены основные способы получения и свойства кристаллического пероксосольвата  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ .

Твердая фаза состава  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  системы  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  образуется в широкой области температур от –21 °С до 50 °С и концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  20 % и более [1 – 3, 18 – 20, 22 – 27] при реакции взаимодействия с  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}_2$  или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Составы продуктов синтеза, полученных при температурах –20, 0 и 20 °С, представлены в табл. 1 – 3.

Определенный в [22] состав твердой фазы не соответствует формуле  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , которая дается авторами [18], исследовавшими эту систему ранее. Твердая фаза имеет небольшое количество кристаллизационной воды около 0,2 молей на моль  $\text{CaO}_2$ .

Необходимо отметить, что минимальные концентрации растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$ , при которых образуется исследуемая твердая фаза пероксосольвата пероксида кальция, для  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  примерно одинаковы (~21 %) при всех исследованных температурах (табл. 1 – 3), тогда как для безводного  $\text{CaO}_2$  минимальные концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  на 10 % выше.

Учитывая, что полученный состав твердой фазы  $\text{CaO}_2 \cdot 1,91\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 0,19\text{H}_2\text{O}$  [22] близок к составу  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , мы и в дальнейшем будем пользоваться термином «дипероксосольват пероксида кальция» для обозначения этой твердой фазы.

Результаты исследования выявили возможность получения  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  при положительных температурах и пожаровзрывобезопасных концентрациях раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Замена  $\text{CaO}_2$  и  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  позволяет получать дипероксосольват пероксида кальция в одну стадию, что значительно упрощает этот процесс.

**1. Изотерма растворимости (температура –20 °С) системы Ca(OH)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O**

№ п/п	Исходные вещества			Состав остатка, %			Состав фильтрата, %			Предполагаемый состав твердой фазы	Мольное соотношение состава на фильтре CaO <sub>2</sub> :xH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :yH <sub>2</sub> O
	Соединение кальция	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	1/2 O <sub>2</sub> , %	1/2 O <sub>2</sub>	CaO	H <sub>2</sub> O	1/2 O <sub>2</sub>	CaO	H <sub>2</sub> O		
1	Ca(OH) <sub>2</sub>	25,1	11,78	90,55	28,66	60,23	9,42	0,49	90,09	CaO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	1:0,17:6,5
2	Ca(OH) <sub>2</sub>	27,0	12,67	30,89	39,90	29,21	11,96	0,80	87,24	переходная	1:1,71:0,56
3	CaO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	29,1	13,68	27,10	40,88	14,57	12,80	1,11	86,09	переходная	1:1,32:1,11
4	CaO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	31,0	15,62	32,49	39,74	13,30	12,80	0,54	86,09	CaO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	1:1,87:0,30
5	CaO <sub>2</sub>	32,0	15,02	17,54	36,14	38,14	14,92	0,59	84,49	CaO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	1:0,70:3,30
6	Ca(OH) <sub>2</sub>	33,2	15,62	31,66	36,87	31,47	14,47	0,50	84,73	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,01:0,64
7	Ca(OH) <sub>2</sub>	33,2	15,62	32,20	30,29	37,51	14,32	0,42	85,26	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,50:1,00
8	Ca(OH) <sub>2</sub>	33,2	15,62	32,30	36,52	31,18	12,67	0,59	86,72	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:0,70:3,30
9	CaO <sub>2</sub>	34,0	15,96	31,51	35,96	48,49	14,52	0,70	84,78	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,08:0,74
10	CaO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	40,0	18,75	32,30	35,98	31,72	17,60	0,54	81,86	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,00: 0,90

11	Ca(OH) <sub>2</sub>	40,0	18,75	32,35	34,50	33,15	17,51	0,47	82,02	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,29:0,70
12	CaO <sub>2</sub>	41,0	18,78	30,66	35,10	17,12	17,12	0,70	82,18	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,07:0,97
13	Ca(OH) <sub>2</sub>	42,2	19,85	27,68	31,88	40,46	16,50	0,35	83,15	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,04:1,91
14	Ca(OH) <sub>2</sub>	42,8	20,10	31,50	35,21	33,29	16,01	0,28	83,71	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,13:0,80
15	Ca(OH) <sub>2</sub>	50,33	23,66	31,82	33,79	34,39	21,30	0,87	77,83	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,30:0,87
16	CaO <sub>2</sub>	50,3	23,66	31,20	38,25	30,55	15,80	0,68	83,52	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:1,86:0,62
17	Ca(OH) <sub>2</sub>	56,3	26,49	31,10	28,58	40,22	22,13	0,55	77,32	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:3,00:1,50
18	Ca(OH) <sub>2</sub>	58,0	27,37	32,49	32,99	34,52	25,94	0,96	73,10	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,45:0,80
19	CaO <sub>2</sub>	58,0	27,37	30,20	34,84	34,96	24,92	1,00	74,08	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,00:1,08
20	Ca(OH) <sub>2</sub>	60,0	28,17	30,98	32,33	36,69	21,27	0,44	78,29	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,37:1,17
21	Ca(OH) <sub>2</sub>	60,0	28,17	31,52	32,90	35,58	23,81	0,50	75,69	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,36:1,00
22	Ca(OH) <sub>2</sub>	60,0	28,17	31,41	32,22	36,37	21,99	0,42	77,59	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,42:1,09
23	CaO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	60,0	28,17	32,00	32,20	35,80	25,40	0,52	74,08	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,50:1,00
24	CaO <sub>2</sub>	60,0	28,17	32,82	35,97	31,21	25,83	0,50	73,67	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,20:0,50
25	Ca(OH) <sub>2</sub>	67,5	31,55	32,60	27,93	39,47	29,54	0,36	70,10	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:3,02:1,30
26	Ca(OH) <sub>2</sub>	74,8	35,20	32,30	24,35	43,34	30,06	0,33	69,61	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:3,69:1,89

Продолжение табл. 1

№ ПП	Исходные вещества			Состав остатка, %			Состав фильтрата, %			Предполагаемый состав твердой фазы	Мольное соотношение состава на фильтре $\text{CaO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
	Соединение кальция	$\text{H}_2\text{O}_2$ , %	$1/2 \text{O}_2$ , %	$1/2 \text{O}_2$	$\text{CaO}$	$\text{H}_2\text{O}$	$1/2 \text{O}_2$	$\text{CaO}$	$\text{H}_2\text{O}$		
27	$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	76,2	35,77	32,26	30,11	37,63	29,47	0,52	70,01	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:2,76:1,12
28	$\text{CaO}_2$	76,2	35,77	33,02	37,44	29,54	32,34	0,65	67,01	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:2,09:0,36
29	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	77,0	36,15	32,23	34,24	33,53	35,08	0,40	64,52	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:2,40:0,54
30	$\text{CaO}_2$	77,0	36,15	32,43	36,46	31,11	29,14	0,47	70,39	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:2,10:0,42
31	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	82,1	38,54	35,41	30,28	34,31	37,92	0,31	61,77	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:3,11:0,41
32	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	85,2	40,00	34,85	28,62	36,53	38,20	0,72	61,08	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:3,27:0,59
33	$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	86,0	40,39	33,94	29,57	46,49	33,67	0,29	66,04	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:5,10:2,30
34	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	95,3	44,74	35,42	30,97	33,61	41,70	0,98	57,32	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:2,76:1,12
35	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	95,3	44,74	34,64	25,08	40,28	39,11	0,19	60,70	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:3,01:0,36
36	$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	98,1	46,06	35,40	22,33	42,37	36,54	0,30	63,16	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:4,56:1,32



## 2. Изотерма растворимости (температура 0 °С) системы Ca(OH)<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O

№ ПП	Исходные вещества			Состав остатка, %			Состав фильтрата, %			Предполагаемый состав твердой фазы	Мольное соотношение состава на фильтре CaO <sub>2</sub> :xH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :yH <sub>2</sub> O
	Соединение кальция	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	1/2 O <sub>2</sub> , %	1/2 O <sub>2</sub>	CaO	H <sub>2</sub> O	1/2 O <sub>2</sub>	CaO	H <sub>2</sub> O		
1	Ca(OH) <sub>2</sub>	20,0	9,39	10,82	32,21	55,12	8,90	0,44	90,66	CaO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	1:0,18:5,32
2	CaO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	20,0	9,39	8,37	25,79	64,69	9,55	0,69	89,76	CaO <sub>2</sub> ·nH <sub>2</sub> O	1:0,11:7,81
3	Ca(OH) <sub>2</sub>	21,6	10,16	31,20	36,10	32,70	9,00	0,32	90,68	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,05:0,79
4	CaO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	23,0	10,80	32,65	38,00	29,35	10,00	0,32	90,68	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,01:0,38
5	Ca(OH) <sub>2</sub>	25,1	11,78	30,60	39,60	29,80	10,37	0,71	88,92	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:1,71:0,63
6	Ca(OH) <sub>2</sub>	25,1	11,78	31,38	37,42	31,22	10,31	0,68	89,01	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:1,94:0,65
7	CaO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	27,0	12,67	32,07	39,47	28,46	11,04	0,57	88,39	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:1,85:0,39
8	CaO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	37,3	17,51	31,80	34,39	33,81	15,33	0,62	84,05	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,25:0,82
9	CaO <sub>2</sub>	38,0	17,84	25,10	36,07	22,11	8,70	0,41	12,59	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:1,44:1,91
10	Ca(OH) <sub>2</sub>	40,2	18,87	31,85	35,66	32,49	17,77	1,02	81,21	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,13:0,70

Продолжение табл. 2

№ ПП	Исходные вещества			Состав остатка, %			Состав фильтрата, %			Предполагаемый состав твердой фазы	Мольное соотношение состава на фильтре $\text{CaO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
	Соединение кальция	$\text{H}_2\text{O}_2$ , %	$1/2 \text{O}_2$ , %	$1/2 \text{O}_2$	CaO	$\text{H}_2\text{O}$	$1/2 \text{O}_2$	CaO	$\text{H}_2\text{O}$		
11	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	42,0	19,76	32,10	33,58	34,32	17,10	0,40	82,50	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:2,35:0,82
12	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	45,0	21,13	32,99	33,98	33,03	20,04	0,70	79,26	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:2,40:0,61
13	$\text{CaO}_2$	50,3	23,61	32,90	39,89	27,21	20,00	0,49	79,52	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:1,89:0,22
14	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	47,0	22,21	32,13	34,40	33,47	20,04	0,70	79,26	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:2,29:0,78
15	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	50,3	23,61	30,90	33,12	35,98	21,79	0,57	77,64	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:2,28:1,08
16	$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	50,3	23,61	31,75	35,62	32,63	17,74	0,60	81,66	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:2,10:0,75
17	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	56,3	26,49	31,90	33,72	34,38	21,00	0,38	78,62	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:2,32:0,85
18	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	58,0	27,37	31,57	33,37	35,06	24,95	0,47	74,58	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:2,52:1,15
19	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	60,0	28,17	32,24	33,82	33,94	26,87	0,67	72,46	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:2,33:0,77

20	CaO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	60,0	28,17	32,24	32,55	35,21	22,63	0,45	76,91	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,48:0,89
21	CaO <sub>2</sub>	60,0	28,17	31,71	34,84	33,45	25,85	0,64	73,51	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,19:0,79
22	CaO <sub>2</sub>	60,0	28,17	32,90	40,08	27,02	23,90	0,24	75,86	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:1,88:0,21
23	Ca(OH) <sub>2</sub>	67,5	31,50	32,30	32,90	34,80	29,10	0,32	70,58	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,42:0,61
24	CaO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	71,2	33,43	32,71	30,66	35,63	28,60	0,56	70,84	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,74:0,97
25	CaO <sub>2</sub>	72,0	33,85	32,90	32,23	34,87	31,61	0,38	68,01	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,60:0,78
26	Ca(OH) <sub>2</sub>	72,9	34,30	32,70	28,20	39,10	30,30	0,18	69,52	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:3,09:1,25
27	Ca(OH) <sub>2</sub>	77,0	36,15	33,13	32,80	34,07	32,08	0,68	67,24	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,54:0,68
28	CaO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	86,3	40,52	34,83	31,00	34,17	34,08	0,31	65,61	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,86: 0,62
29	Ca(OH) <sub>2</sub>	91,2	42,87	35,60	25,30	39,10	41,47	0,18	58,35	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,95:0,67
30	CaO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	93,1	43,71	34,81	27,27	37,92	35,42	0,40	64,15	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:3,40:4,10
31	Ca(OH) <sub>2</sub>	95,0	44,60	34,60	30,03	35,37	41,30	0,29	58,41	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:3,04:0,61
32	Ca(OH) <sub>2</sub>	95,8	45,08	35,80	28,64	35,56	41,80	0,16	58,04	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:3,29:0,47
33	Ca(OH) <sub>2</sub>	96,1	45,20	35,50	27,56	36,94	38,60	0,15	61,24	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:3,53:0,65
34	Ca(OH) <sub>2</sub>	96,1	45,20	34,10	28,92	36,98	38,80	0,14	60,06	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:3,11:0,63

### 3. Изотерма растворимости (температура 10 °С) системы $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$

№ ПП	Исходные вещества			Состав остатка, мас. %			Состав фильтрата, мас. %			Предполагаемый состав твердой фазы	Мольное соотношение состава на фильтре $\text{CaO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$
	Соединение кальция	$\text{H}_2\text{O}_2$ , %	$1/2 \text{O}_2$ , %	$1/2 \text{O}_2$	CaO	$\text{H}_2\text{O}$	$1/2 \text{O}_2$	CaO	$\text{H}_2\text{O}$		
1	$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	27,3	12,82	28,63	42,00	29,37	11,57	0,40	88,03	переходная	1:1,40:0,78
2	$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	30,1	14,13	32,30	39,24	29,46	12,87	0,50	86,53	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:1,88:0,36
3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	30,1	14,13	17,97	42,10	39,93	14,02	0,55	59,52	переходная	1:1,50:2,45
4	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	32,3	15,19	31,90	38,32	29,78	12,56	0,45	86,99	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:1,62:1,00
5	$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	33,0	15,49	30,89	38,43	30,68	13,60	0,82	85,58	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:1,82:0,66
6	$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	35,0	16,43	31,80	36,97	31,23	14,32	0,53	85,15	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:2,00:0,56
7	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	37,3	17,51	30,50	36,05	33,45	16,20	0,66	83,14	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:1,90:0,90
8	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	42,0	19,76	31,60	34,30	34,10	18,90	0,53	80,57	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:2,24:1,20
9	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	44,0	20,68	30,32	36,00	33,68	19,10	0,47	80,43	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:1,95:0,95
10	CaO <sub>2</sub>	47,0	22,07	27,60	37,69	15,70	18,60	0,20	81,20	$\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	1:1,57:0,21

11	CaO <sub>2</sub>	50,0	27,70	32,00	33,17	34,83	22,79	0,59	76,62	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,39: 0,88
12	CaO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	50,4	23,66	32,00	36,65	31,35	19,46	0,46	80,08	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,07:0,56
13	Ca(OH) <sub>2</sub>	56,3	26,49	32,50	35,82	31,68	22,20	0,50	77,30	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,18:0,56
14	Ca(OH) <sub>2</sub>	60,0	28,17	32,60	34,30	33,10	27,12	0,48	72,40	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,33:0,67
15	Ca(OH) <sub>2</sub>	67,5	31,51	32,10	33,58	34,32	27,15	0,34	72,53	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,35:0,82
16	Ca(OH) <sub>2</sub>	72,2	33,90	32,52	32,96	34,52	32,32	0,34	67,34	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,45:0,82
17	CaO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	75,2	35,31	33,00	32,59	34,41	30,25	0,32	69,43	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,56:0,73
18	CaO <sub>2</sub>	75,2	35,31	33,60	35,84	30,56	30,30	0,62	69,08	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,27:0,40
19	CaO <sub>2</sub>	81,0	38,03	33,70	37,85	28,45	36,30	0,57	63,13	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,12:0,21
20	CaO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	81,0	38,03	33,14	32,29	34,57	32,88	0,57	66,65	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,58:0,72
21	CaO <sub>2</sub> ·8H <sub>2</sub> O	91,3	42,86	33,63	30,97	35,40	36,52	0,42	63,06	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,81:0,74
22	CaO <sub>2</sub>	95,3	44,74	35,30	36,42	29,28	43,61	0,20	56,19	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:2,40:0,01
23	Ca(OH) <sub>2</sub>	95,3	44,74	35,30	29,66	35,04	39,70	0,30	60,00	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:3,29:0,27
24	Ca(OH) <sub>2</sub>	96,1	45,22	34,46	28,49	37,05	41,74	0,21	58,06	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:3,24:0,79
25	Ca(OH) <sub>2</sub>	96,1	45,22	36,20	27,14	38,66	41,30	0,14	58,56	CaO <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1:3,70:0,52

Кристаллическое вещество белого цвета  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  отличается низкой стабильностью, хранится недолго даже при отрицательных температурах, разлагается в течение часа на воздухе (подробнее см. разд. 3.1).

О физико-химических свойствах порошка  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  сообщалось в работах [1, 55 – 63]. Напомним главное.

Методами рентгенофазового анализа (РФА) и спектроскопии КР (СКР) установлено, что в широком интервале температур и концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  из раствора в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  кристаллизуется одно и то же соединение состава  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  в двух модификациях (фазы 1 и 2). Фаза 1 кристаллизуется в интервале концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  от 85 до 98 % при 40 °С, имеет всего одну интенсивную линию  $\nu(\text{O} - \text{O}) = 880 \text{ см}^{-1}$  в спектре КР, полуширина синглетной линии равна  $7,4 \text{ см}^{-1}$  при  $-180 \text{ °С}$ .

Фаза 2 кристаллизуется в интервале концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  56...70 % при 40 °С и 35...98 % при  $-10$  и  $-20 \text{ °С}$ , имеет две интенсивные линии  $\nu(\text{O} - \text{O}) = 840$  и  $880 \text{ см}^{-1}$  в спектре КР, полуширины линий дублета равны 40 и  $22 \text{ см}^{-1}$ , соответственно, при  $-180 \text{ °С}$ .

Смеси обеих фаз кристаллизуются в интервале концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  от 70 до 85 % при 40 °С. Спектроскопическая информация дает основание предложить разные структурные формулы для кристаллов фаз 1 и 2:  $\text{Ca}[(\text{HO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2]$  и  $\text{Ca}[\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2]$ , 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  $\text{H}_2\text{O}_2$ , ассоциированная через Н-связи с двумя периферийными анионами  $\text{HO}_2^-$ , во втором – анион  $\text{O}_2^{2-}$ , ассоциированный через Н-связи с двумя периферийными молекулами  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

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  $-20 \text{ °С}$  (фаза 2). Метастабильная фаза 2 не превращается, однако, в 1, так как энтальпии образования этих фаз, по-видимому, очень близки [55 – 61].

Кинетика распада влажных препаратов изучена в работах [59 – 61].

В публикациях [1, 55, 62, 63] методами термогравиметрического анализа (ТГА), рентгенофазового анализа и колебательной спектроскопии были уточнены температурные границы эффектов и соответствующие им реакции (рис. 7).

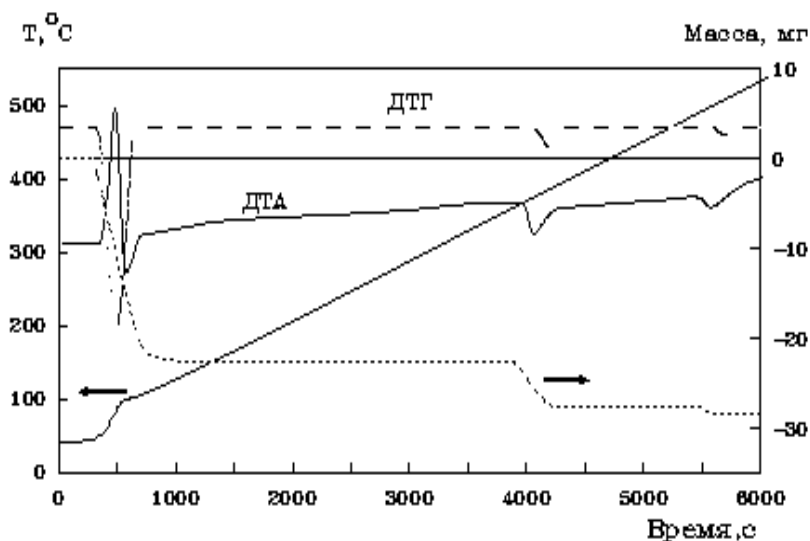


Рис. 7. Дериватограмма дипероксосолявата пероксида кальция

На дериватограмме были зарегистрированы четыре термоэффекта.

I – экзотермический эффект в температурном интервале 66...128 °С, отвечает за разложение  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

В эффекте II (128...198 °С) наблюдается испарение воды (эндоэффект).

В III (349...426 °С) – термическое разложение  $\text{CaO}_2$  (эндоэффект).

IV – эндотермический эффект (425...485 °С) соответствует реакции разложения гидроксида кальция

### 3.1. СТАБИЛЬНОСТЬ $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

В статьях [64, 65] со ссылками на работы [22, 57, 62, 63] отмечается, что в литературе недостаточно сведений о стабильности  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , чтобы использовать это вещество самостоятельно. В соответствии с этим в данном разделе постараемся подробнее изложить полученные нами данные об условиях хранения и устойчивости дипероксосолявата  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  при положительных и отрицательных температурах.

В работе [1] сообщается, что  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  устойчив только в равновесии с растворами пероксида водорода определенной концентрации. Он может храниться при температуре  $-5$  °С в течение 10 – 12 суток.

Кристаллический  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  для исследований получали взаимодействием  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с 60 %-ным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  при температуре: 22, 40 и  $-20$  °С.

Белый влажный осадок с фильтра при комнатной температуре «вскипал» в течение часа. Экзотермическая реакция разложения проходила быстро с выделением паров воды и переходом окраски от белой до кремовой, свойственной пероксиду кальция.

При хранении в морозильной камере продукт с фильтра, содержащий свободную влагу и пероксид водорода, теряет активный кислород в течение нескольких суток, возможна экзотермическая реакция саморазложения, поэтому это вещество нельзя хранить в больших количествах длительное время даже при отрицательных температурах.

Для дальнейших исследований устойчивости  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  влажный осадок после фильтрации дегидратировали в вакууме в течение 20...30 мин при комнатной температуре до остаточного давления  $(1,5 \dots 2,0) \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. Увеличение времени вакуумирования свыше указанного (30 мин) приводит к частичному диспропорционированию  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ . Критерием окончания сушки являлось начало роста давления в системе свыше  $2,0 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. При более высоких давлениях останавливать сушку не рекомендуется, поскольку при запуске атмосферы в систему наблюдается разложение порошка, сопровождающееся активным выделением кислорода и тепла.

Получали дегидратированный порошок  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  с массовой долей пероксидного кислорода 30,2...34,5 %.

Дегидратированные образцы  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  хранили в бюксах с притертыми крышками в эксикаторах при температурах: 22, 10 и  $-20$  °С.

В образцах периодически анализировали массовую долю активного кислорода. Полученные данные представлены на рис. 8.

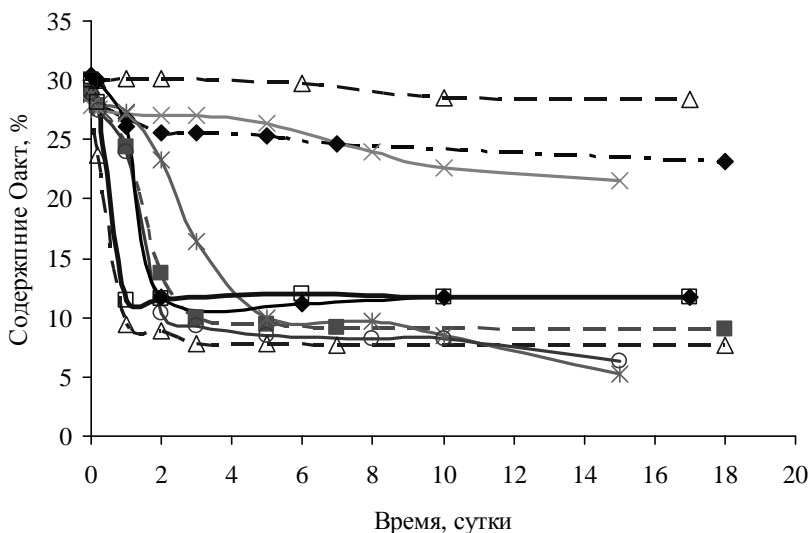
Если дегидратированный  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  хранить в бюксе при 10 °С, он распадается до  $\text{CaO}_2$  в течение 3 суток, содержание пероксидного кислорода снижалось с 34,2 до 14,0 %.

При  $-20$  °С герметично упакованный безводный порошок  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  устойчив в течение приблизительно 10 суток.

Из представленных данных видно, что  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  неустойчив при положительных температурах. Скорость потери активного кислорода в образцах тем выше, чем выше температура, при которой они хранятся.

Порошок  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , полученный при 40 °С, более стабилен. При отрицательной температуре хранения содержание активного кислорода в нем не меняется в течение примерно 6 суток.





**Рис. 8. Содержание активного кислорода в образцах в зависимости от условий хранения и синтеза  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ :**

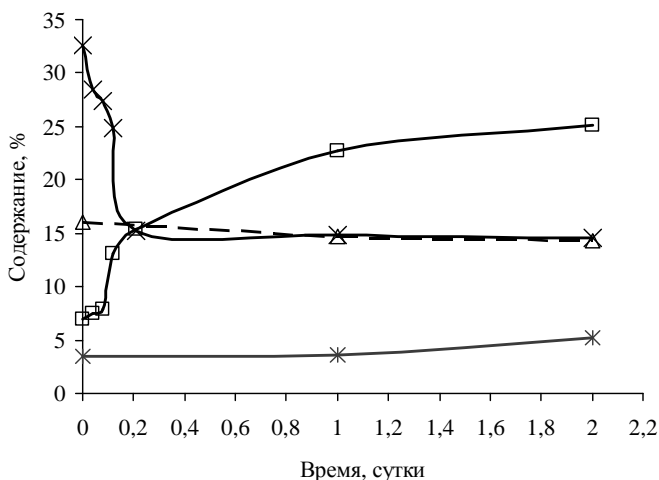
- $\Delta$  – синтез 40 °C, хранение -20 °C;  $\blacklozenge$  – синтез -20 °C, хранение -20 °C;
- $\times$  – синтез 22 °C, хранение -20 °C;  $\text{ж}$  – синтез 22 °C, хранение 10 °C;
- $\blacksquare$  – синтез -20 °C, хранение 10 °C;  $\square$  – синтез 40 °C, хранение 22 °C;
- $\circ$  – синтез 22 °C, хранение 22 °C;  $\Delta$  – синтез -20 °C, хранение 22 °C;
- $\blacklozenge$  – синтез 40 °C, хранение 10 °C

Соответствующие закономерности установлены также для препаратов, синтезированных при других температурах. Увеличение стабильности при хранении препаратов, синтезированных при повышенных температурах, объясняется тем фактом, что с ростом температуры синтеза увеличиваются размеры кристаллов дипероксосольвата пероксида кальция и уменьшается количество адсорбированного маточного раствора пероксида водорода и воды.

Независимо от температуры синтеза процесс разложения дипероксосольвата существенно замедляется при отрицательных температурах.

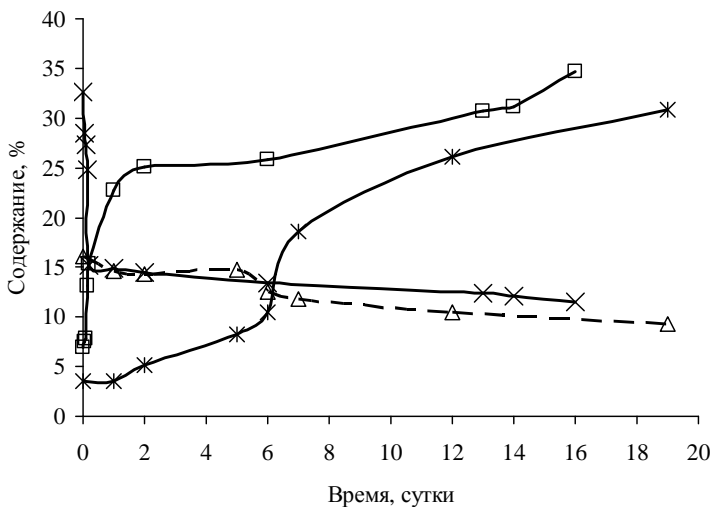
Часть дегидратированного препарата помещали на воздухе при комнатной температуре, насыпали тонким слоем в чашку Петри и периодически анализировали содержание активного кислорода и карбоната кальция. Одновременно анализировали безводный  $\text{CaO}_2$ , который хранился при тех же условиях, что и образец  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ .

Изменение содержания активного кислорода и карбоната кальция при хранении на воздухе образцов  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  и безводного  $\text{CaO}_2$  представлено на рис. 9 и 10.



**Рис. 9. Изменение состава образцов в течение 2 суток**

x – O<sub>акт</sub> в CaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; □ – CaCO<sub>3</sub> в CaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;  
 \* – CaCO<sub>3</sub> в безводном CaO<sub>2</sub>; Δ – O<sub>акт</sub> в безводном CaO<sub>2</sub>



**Рис. 10. Изменение состава образцов в течение 20 суток:**

x – O<sub>акт</sub> в CaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; □ – CaCO<sub>3</sub> в CaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>;  
 \* – CaCO<sub>3</sub> в CaO<sub>2</sub>; Δ – O<sub>акт</sub> в безводном CaO<sub>2</sub>

Дегидратированный порошок CaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> неустойчив на воздухе и разлагается до CaO<sub>2</sub> в течение 5 ч. Этот вывод подтверждается хим-анализом состава препарата и визуально изменением окраски от белой до кремовой.

Периодически от партии, хранящейся при  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , отбирали по  $1...2\text{ г CaO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  и сушили в вакууме при одних и тех же условиях. Температура сушки  $22...95\text{ }^{\circ}\text{C}$ , давление в системе  $1,5...2,0\cdot 10^{-2}\text{ мм рт. ст.}$ , время сушки  $4...6\text{ ч}$ , удельная площадь распределения вещества  $80\text{ см}^2/\text{г}$ .

Результаты, представленные в табл. 4 и на рис. 11, свидетельствуют о том, что препарат с содержанием  $\text{Ca(OH)O}_2$   $68...81\%$  воспроизводимо получался в течение времени сохранения качества  $\text{CaO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ .

#### 4. Состав продукта разложения $\text{CaO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

Время хранения $\text{CaO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , сутки	Содержание пероксидного кислорода в $\text{CaO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , %	Состав продукта разложения, %		
		$\text{Ca(OH)O}_2$	$\text{CaO}_2$	$\Sigma\text{O}_{\text{акт}}$
0	31,14	0	$\text{CaO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$	34,14
3	31,22	81,3	9,17	22,27
4	31,00	81,1	11,17	21,86
6	31,10	71,3	13,65	24,38
7	31,15	79,9	13,67	25,09
9	30,95	71,6	15,94	23,00
10	30,87	69,7	16,44	23,98
28	28,58	63,1	20,94	21,67
55	13,76	13,4	68,52	19,01
65	13,81	11,9	79,47	20,15
72	15,10	8,9	70,64	18,08
129	14,06	7,2	70,32	18,37

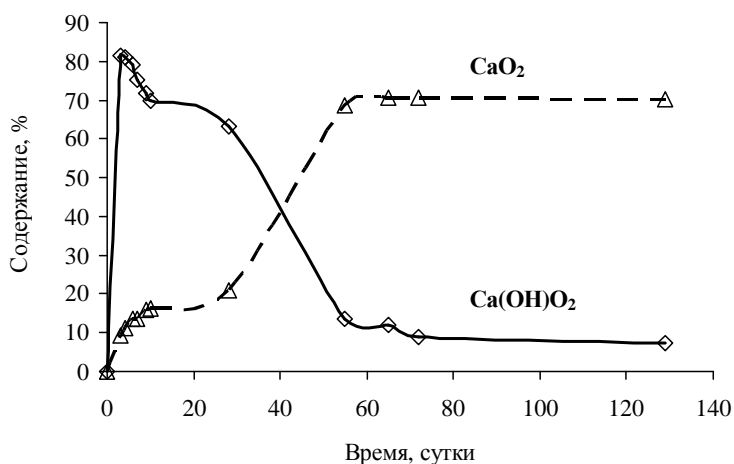


Рис. 11. Зависимость содержания  $\text{Ca(OH)O}_2$  и  $\text{CaO}_2$  от времени хранения  $\text{CaO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

Проведенные исследования позволили изучить устойчивость  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  при различных температурах хранения и получить укрупненные партии препарата массой до 600 г за один опыт.

### 3.2. ПРИМЕНЕНИЕ $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

Дипероксосольват пероксида кальция  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  занимает особое положение среди пероксидных соединений кальция, благодаря своим довольно необычным химическим свойствам. Из него можно получить при разложении кристаллическую соль  $\text{CaO}_2$  или рентгено-аморфный основной надпероксид кальция, как установлено авторами [32, 63].

В статьях [64, 65] сообщается, что  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  может быть экологически чистым генератором синглетного кислорода ( $^1\text{O}_2$ ,  $^1\Delta\text{g}$ ) и использоваться в органическом синтезе в качестве альтернативы фотохимического метода.

Синглетный кислород обычно получают фотосенсибилизацией. Этот метод требует наличие сложного оборудования в виде фотохимического реактора, который не всегда имеется в научно-исследовательских лабораториях и на промышленных предприятиях.

Например, известно, что  $\text{MoO}_4^{2-}$  способствует каталитическому разложению  $\text{H}_2\text{O}_2$  до  $\text{H}_2\text{O}$  и производству синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$ . Альтернативой пероксиду водорода может вполне служить твердый источник синглетного кислорода  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ .

Контрольные эксперименты показали, что органические растворители (N,N-диметилформамид и N-метилформамид) остались неизменными после нагревания с  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  в течение 3 ч при 50 °С. Кроме того, никакой реакции не наблюдалось, когда гидроксид натрия был добавлен к смеси с  $\text{H}_2\text{O}_2$  в присутствии двух органических растворителей. Это ведет к заключению, что  $^1\text{O}_2$  возникает из-за термоллиза  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , а не от возможного катализа  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Содержание синглетного  $^1\text{O}_2$  в  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  составляет 25 %.

В статье [66] предложен вариант применения суспензии  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  в качестве нового твердого источника кислорода для использования в топливных элементах взамен взрывоопасного пероксида водорода высокой концентрации.

## 4. ОСНОВНОЙ НАДПЕРОКСИД КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ . СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

---

---

Из класса кислородосодержащих соединений кальция основной надпероксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  можно выделить как одно из самых замечательных соединений, обладающих свойствами надпероксидов щелочных металлов легко выделять активный кислород при реакции с водой и диоксидом углерода, но с очень низким тепловыделением.  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  по активности к  $\text{CO}_2$  не уступает надпероксидам щелочных металлов  $\text{KO}_2$  и  $\text{NaO}_2$ , при этом не образует «щелочных коктейлей», продуктом реакции является экологически чистое вещество карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$ .

Фундаментальные исследования по синтезу и свойствам пероксидных соединений кальция проводились в 50 – 80-е годы XX в. в СССР под руководством заведующего лабораторией окислителей доктора химических наук, профессора Ильи Ивановича Вольнова ИОНХ им Н.С. Курнакова РАН (г. Москва) [1 – 3].

В 80 – 90-е годы XX в. исследования были продолжены под руководством заведующего этой же лабораторией доктора химических наук, профессора В.Я. Росоловского, к которым подключились сотрудники ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (до 2006 г. ТамбовНИХИ, г. Тамбов) [27, 32, 55, 60, 63, 67 – 75].

Большой вклад в изучение структуры синтезированных образцов методами физико-химического анализа внес ведущий научный сотрудник, кандидат химических наук Александр Иосафович Карелин (ИПХФ РАН, г. Черноголовка).

Попытки совершенствовать методику получения надпероксида кальция высокой чистоты, разработанную И.И. Вольновым [1 – 3], предпринимались в США в 80-е годы [42, 76], о результатах более поздних исследований не сообщалось.

Отечественными и зарубежными учеными комплексом методов химического и физико-химического анализа достаточно хорошо изучены природа и свойства препаратов, содержащих надпероксид-ион [1 – 3, 27, 32, 42, 55, 60, 63, 67 – 76], однако его производство в промышленном масштабе в мире не освоено и до настоящего времени.

Тем не менее, по истечении многих лет, авторы книги вновь решили вернуться к этому веществу и изучить свойства образцов, находящихся на хранении в упаковке без доступа воздуха в течение последних 10 – 20 лет в естественных условиях окружающей среды,

поскольку вопрос стабильности качественных характеристик веществ во времени является одним из основных для его освоения в промышленности и применения в качестве источника кислорода, продуктов для регенерации воздуха в герметичных объектах и других областях. Достоинством основного надпероксида кальция является его экологическая и пожарная безопасность.

#### **4.1. ОСНОВНОЙ НАДПЕРОКСИД КАЛЬЦИЯ. ИСТОРИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ**

Впервые о существовании надпероксида кальция  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ , как примеси к пероксиду кальция, заявили Траубе и Шульце в 1921 г. Препарат, полученный при действии избыточного количества 30 %-ного водного раствора пероксида водорода на  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , выделял молекулярный кислород при растворении в кислотах [77]. Содержание примеси надпероксида в препарате составляло 8...9 %.

Вольновым И.И. с сотрудниками экспериментально доказано, что  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  образуется в процессе распада соединения дипероксосольвата пероксида кальция  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , полученного при смешении октагидрата пероксида кальция  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с высококонцентрированными растворами пероксида водорода при отрицательных температурах. Вакуум-сушкой  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  при 50 °С, т.е. при температуре, близкой к температуре распада  $\text{H}_2\text{O}_2$ , и при остаточном давлении  $1 \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст. были получены пероксидные препараты кальция, содержащие около 16 % примеси  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ .

В статье [78] определены оптимальные условия протекания реакции распада персольвата кальция: температура 40 °С, давление  $6 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст и распределение кристаллического  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  на поверхности 1 г/100 см<sup>2</sup>, при которых были получены препараты с чистотой до 55 %  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ .

В монографиях И.И. Вольнова [1, 3] представлен обзор литературных данных по другим возможным способам получения препаратов, содержащих надпероксид кальция, например, при взаимодействии паров концентрированного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  с гидроксидом кальция или путем проведения реакции в твердом состоянии надпероксидов щелочных металлов или тетраалкиламмония с галогенидами кальция и другие. Однако концентрация  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  в этих препаратах ниже, чем в продуктах диспропорционирования  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ .

Wood P.C. и Wydeven T. [76] продолжили исследовательские работы И.И. Вольнова по синтезу надпероксида кальция. В основном, усилия были направлены на поиск оптимальных условий реакции диспропорционирования  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  [78]. Кристаллы дегидратировали в вакууме при температуре -15 °С. За один опыт получали до

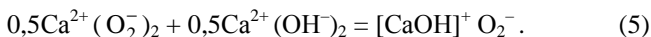
17 г  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  и хранили при температуре  $-60^\circ\text{C}$ . Для опытов по диспропорционированию отбирали по 1...2 г препарата.

По данным авторов [76] условия разложения  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , позволяющие получать образцы с содержанием до 67 %  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ , следующие: температура  $30^\circ\text{C}$ ; время 60...90 мин; площадь распределения образца  $150\text{ см}^2/\text{г}$ ; остаточное давление  $P_{\text{ост}} \approx 1 \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст. Образцы с чистой  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  около 64 % были получены этими же авторами при диспропорционировании  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  в потоке сжиженного газа в присутствии радиочастотного тлеющего разряда.

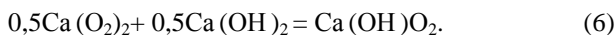
Вольновым И.И. [1] были высказаны сомнения о возможности получения  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  указанной чистоты. Он считал, что предельное содержание  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  в препарате должно быть равно 58,4 %.

В процессе дальнейших исследований А.И. Карелиным, Д.Г. Лемешевой и Т.В. Гладышевой [71] было установлено, что трудность получения надпероксида кальция высокой чистоты связана с тем, что химического соединения  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ , как самостоятельной кристаллической фазы, не существует, а в результате реакции диспропорционирования кристаллов  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  выделяется рентгеноаморфная фаза основного надпероксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ , причем часть надпероксид-иона оказалась замещенной пероксид-ионами.

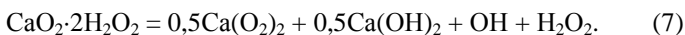
На основании достоверных данных, полученных методами физико-химического анализа, авторы [71] полагают иной механизм процесса термического превращения, и реакция диспропорционирования кристаллов  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  имеет вид



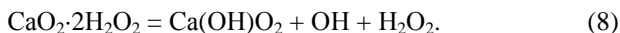
Уравнение (5) можно представить как



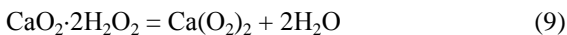
Такого рода стабилизация возможна на первом этапе диспропорционирования  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ . На первой стадии реакция идет по схеме:



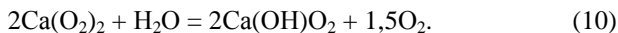
После этого следует реакция (6), ведущая к стабилизации  $\text{O}_2^-$ . Хотя она может протекать и одновременно с (7):



Когда же процесс превращения сольвата в надпероксид кальция



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

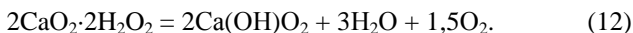
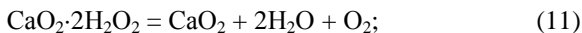


При этом количество надпероксида и пероксида кальция связано линейной зависимостью, что указывает на образование фазы переменного состава. Вместе они образуют рентгеноаморфное химическое соединение  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ .

Исследования, представленные в работах [32, 71], дают право называть продукт диспропорционирования  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  «основным надпероксидом кальция» и выражать формулой  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  вместо принятого ранее названия «надпероксид кальция» и формулы  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$ . 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.

## 4.2. ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ ОСНОВНОГО НАДПЕРОКСИДА КАЛЬЦИЯ

Сложность получения целевого продукта  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  заключается в том, что процесс образования основного надпероксида кальция из  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  не является только актом дегидратации вещества, как в случае с кристаллическим гидратированным пероксидом кальция, о котором речь пойдет в следующем разделе. При термолизе  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  происходит его диспропорционирование с образованием нового соединения – основного надпероксида кальция. При этом процесс термического разложения  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , рассмотренный в [63], может протекать по двум направлениям, продуктами которых могут быть гидратированный пероксид кальция (реакция 11) либо основной надпероксид кальция в смеси с другими веществами – пероксидом и гидроксидом кальция (реакция 12):



Конечный результат разложения кристаллов  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  критически зависит от внешних условий, в частности, от давления или, точнее, от скорости удаления молекул воды из зоны превращения. Поэтому наиболее благоприятные условия для осуществления реакции (12) обеспечиваются в вакууме и чем ниже давление, тем выше (до определенного предела) чистота основного надпероксида кальция. Тем не менее, как правило, образуются рентгеноаморфные препараты, состоящие не только из  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , но также из  $\text{CaO}_2$ .

Основной надпероксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  образуется и при атмосферном давлении, если для дегидратации использовать цеолит при



низких температурах окружающей среды. Первые попытки в этом направлении были сделаны в работе [70].

Научиться управлять этим процессом – сложная задача, которая создает определенные препятствия для реализации способа получения основного надпероксида кальция в промышленных условиях.

Авторами настоящей книги был апробирован ряд методик получения препаратов, содержащих надпероксид-ион, в лаборатории и на пилотной установке [55].

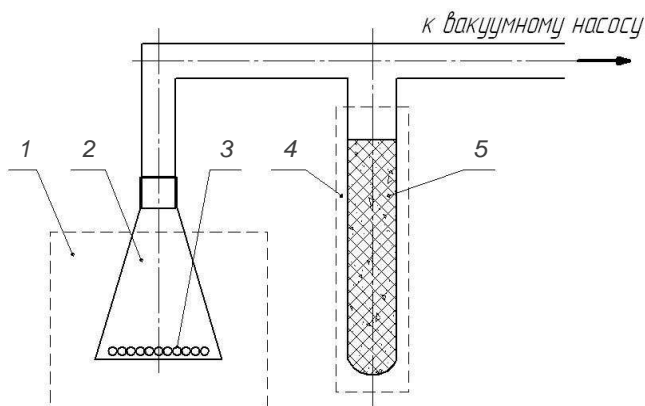
Установлено, что препараты с содержанием основного надпероксида кальция 70...80 % могут быть получены несколькими способами разложения кристаллического  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  при различных условиях:

- в вакууме при комнатной температуре;
- при атмосферном давлении и отрицательных температурах с использованием цеолита [70];
- методом сублимационной сушки.

Рассмотрим особенности каждого способа.

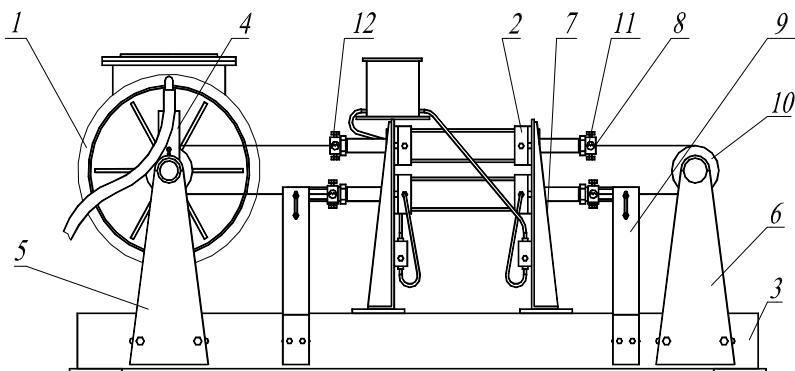
#### 4.2.1. СИНТЕЗ ПРЕПАРАТОВ $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ В ВАКУУМЕ

Диспропорционирование кристаллического  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  (см. раздел 3) проводили на лабораторной установке с загрузкой порошка дипероксосольвата пероксида кальция массой от 1 до 20 г (рис. 12) и на пилотной установке – от 100 до 1000 г  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  (рис. 13). Порошок  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  до проведения работ по синтезу  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  хранили в герметичной емкости при  $-20^\circ\text{C}$ .



**Рис. 12. Схема лабораторной установки для сушки и диспропорционирования кристаллического  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  под вакуумом:**

- 1 – термостат; 2 – реакционная колба; 3 – порошок  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ ;  
4 – сосуд с жидким азотом; 5 – цеолит



**Рис. 13. Схема пилотной установки для сушки и диспропорционирования кристаллического  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  под вакуумом:**  
 1 – барабан; 2 – пневмоцилиндр; 3 – рама; 4 – опорное устройство;  
 5, 6 – стойка; 7 – ограничитель; 8 – флажок; 9 – стойка;  
 10 – ролик; 11 – концевик; 12 – флажок

Для увеличения скорости удаления паров воды и пероксида водорода из реакционной зоны на лабораторной установке (рис. 12) предусмотрена емкость, заполненная цеолитом 5, которую размещали как можно ближе к реакционной колбе. Установку предварительно вакуумировали до остаточного давления  $2,0 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., после чего подключали реакционную емкость с порошком  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ .

Пилотная установка (рис. 13) включает малогабаритный нестандартный барабан 1 из нержавеющей стали объемом 20 л, снабженный рубашкой для охлаждающего агента (в данном случае тосолом). Перемешивание порошка в процессе термического разложения  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  обеспечивалось путем постоянного покачивания реактора на  $180^\circ$  с регулируемой скоростью. В барабан помещали термпару для регистрации температуры в зоне реакции. Параметры реакции (температура, давление) регистрировали контрольно-измерительными приборами.

Порошок дипероксосольвата пероксида кальция помещали в реакционную камеру в форме барабана 1 (рис. 13), предварительно охлажденную до температуры ниже  $20^\circ\text{C}$ , предпочтительно  $0 \dots 10^\circ\text{C}$  и откачивали при этой температуре до остаточного давления  $5,0 \dots 1 \cdot 10^{-1}$  ( $5,0 \dots 0,1$ ) мм рт. ст., после чего повышали постепенно температуру до  $160^\circ\text{C}$ .

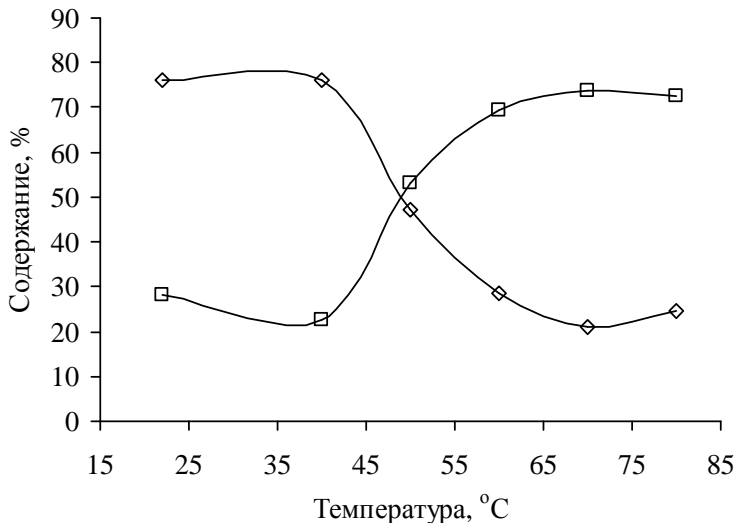
Для сокращения времени реакции дополнительно использовали поглотитель паров воды. Для этого в реакционную камеру одновременно с порошком  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  помещали поглотитель, например, цеолит, силикагель и т.п. При этом поглотитель паров воды не приводился

в контакт с порошком  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , но размещался вблизи слоя вещества, например, в тонкой сетке из нержавеющей стали или другом проницаемом для паров воды материале. Длительность процесса в этом случае сокращалась на 5...10 ч в зависимости от массы загружаемого исходного продукта.

Зависимость между давлением в реакционной камере и температурой устанавливали экспериментальным путем на лабораторной установке (рис. 12), затем воспроизводили на пилотной (рис. 13).

Для определения оптимальных условий получения препаратов  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  на лабораторной установке 1...3 г влажного порошка  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , помещали в стеклянную колбу объемом 500 мл (рис. 12). Колбу с порошком помещали в термостат с фиксированной заданной температурой от 22 до 80 °С, подключали к системе и вакуумировали. Площадь поверхности (дна колбы), на которой распределяли порошок  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , составляла 80 см<sup>2</sup>. Результаты представлены на рис. 14 и в табл. 5.

В процессе вакуумирования порошка  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  происходит реакция диспропорционирования, которую можно наблюдать визуально и предположить направление реакции по цвету продукта разложения: образовавшийся  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  белого цвета с лимонным оттенком и  $\text{CaO}_2$  – кремового.



**Рис. 14. Влияние температуры сушки  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  на состав конечного продукта:**  
□ –  $\text{CaO}_2$ , %; ◇ –  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ , %

### 5. Влияние температуры разложения $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ на состав конечного продукта

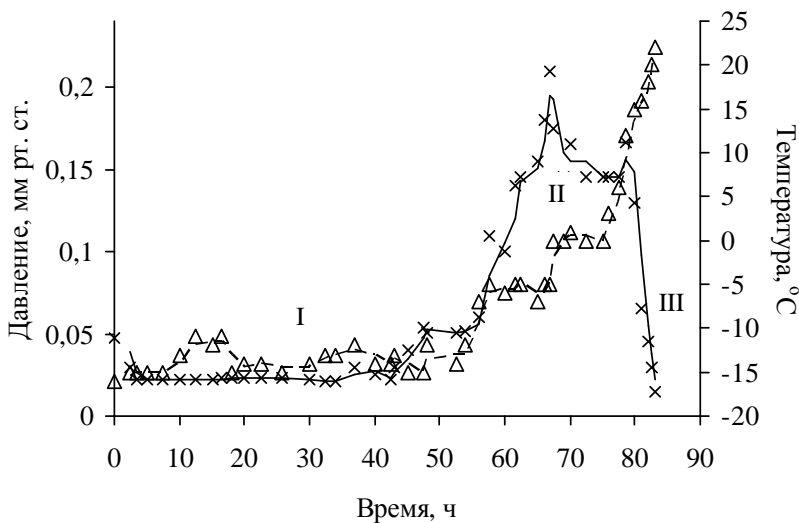
Номер опыта	Условия		Время начала разложения, мин	Состав конечного продукта, %		
	Температура, °С	Время, мин		$\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$	$\text{CaO}_2$	$\Sigma\text{O}_{\text{акт}}$
1	22	215	40...50	76,0	28,1	19,7
2	40	60	10	76,3	22,6	18,7
3	50	60	6	47,1	53,3	20,3
4	60	60	4	28,4	69,2	20,5
5	70	60	2	21,1	73,9	20,2
6	80	60	2	24,7	72,4	20,5

Особенности этих двух реакций заключаются в том, что по первому направлению наблюдаются «вскипание» порошка без заметного повышения температуры и небольшое увеличение давления, по второму – «разложение» сопровождается саморазогревом продукта и ростом давления, осаждением конденсата влаги на стенках стеклянной колбы и изменением окраски порошка от белой до кремовой, причем, с повышением температуры сушки от 22 до 80 °С время начала реакции разложения образца  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  сокращается от 40...50 мин до 2 мин с изменением количественного соотношения продуктов реакции  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  и  $\text{CaO}_2$ , представленного на рис. 14.

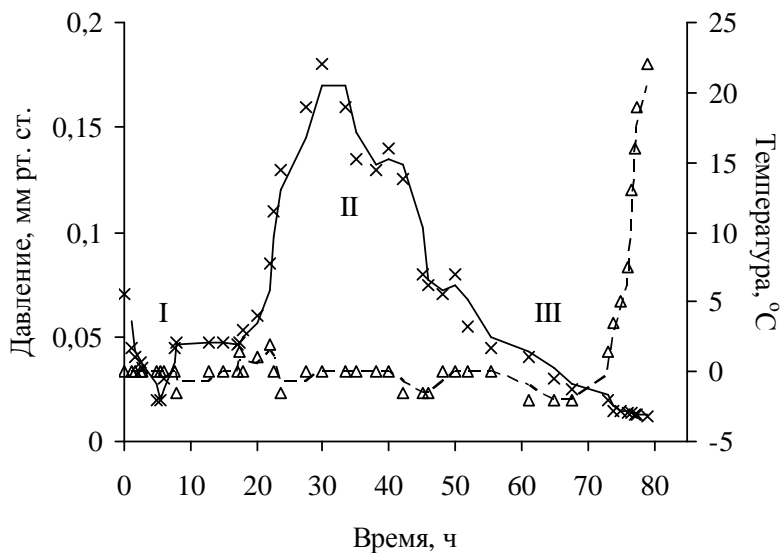
В таблице 6 и на рис. 15 – 17 представлены результаты исследований зависимости конечного состава продукта от давления при температурах опыта 22 и 40 °С.

### 6. Влияние давления разложения $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ на состав конечного продукта

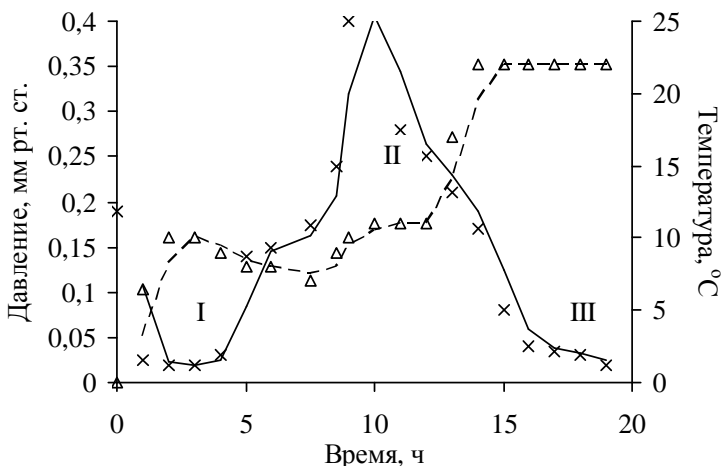
Номер опыта	Условия сушки			Состав конечного продукта, %		
	Температура, °С	Давление, мм рт. ст.	Время, ч	$\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$	$\text{CaO}_2$	$\Sigma\text{O}_{\text{акт}}$
1	40	$1,5 \cdot 10^{-2}$	1	57,5	43,1	19,9
2	40	$2,9 \cdot 10^{-2}$	1	39,9	55,0	19,3
3	40	9,5	2,5	6,8	85,5	20,2
4	22	3,8	3	33,0	54,7	18,3
5	22	$1,9 \cdot 10^{-2}$	4,5	65,8	28,2	19,1



**Рис. 15. Изменение давления в системе при температуре опыта от  $-15$  до  $22$  °C:**  
 × – давление, мм рт. ст.; Δ – температура, °C



**Рис. 16. Изменение давления в системе при температуре опыта от  $0$  до  $20$  °C:**  
 × – давление, мм рт. ст.; Δ – температура, °C



**Рис. 17. Изменение давления в системе при температуре опыта от 10 до 22 °С:**  
 × – давление, мм рт. ст.; Δ – температура, °С

Приведенные в табл. 6 данные нескольких опытов показывают, что при постоянной температуре увеличение давления в системе также ведет к снижению содержания  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  и увеличению  $\text{CaO}_2$  в целевом продукте.

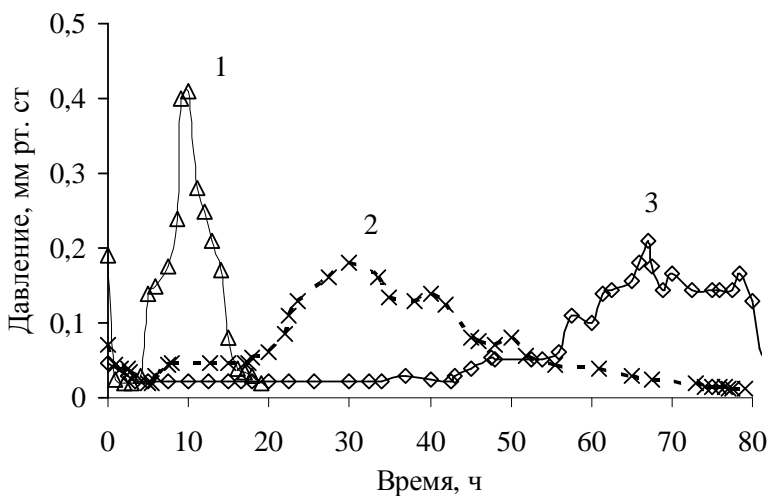
Таким образом, установлено, что для успешного протекания реакции (12) существенное значение имеет как температура, так и давление, при котором происходит разложение  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ .

Наблюдение за изменением давления в системе в течение всего процесса синтеза позволило выявить некоторые закономерности и разделить весь период термического преобразования дипероксосолявата пероксида кальция в вакууме в твердой фазе до  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  и сопутствующих соединений кальция на три основные части, которые обязательно присутствуют независимо от температуры процесса (рис. 15 – 17), отличаются только временным периодом, поскольку известно, что при повышении температуры скорость реакции, в данном случае реакции диспропорционирования  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , а, следовательно, и начало разложения дипероксосолявата пероксида кальция значительно ускоряются (табл. 7 и рис. 18, 19).

Стадия I – дегидратация  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  – удаление воды и маточного пероксида водорода из отфильтрованного осадка, что подтверждено химическим анализом конденсата, осажденного на стенках ловушки с жидким азотом. На этой стадии давление падает до минимально возможного значения (см. табл. 7), что свидетельствует о завершении первой стадии дегидратации.

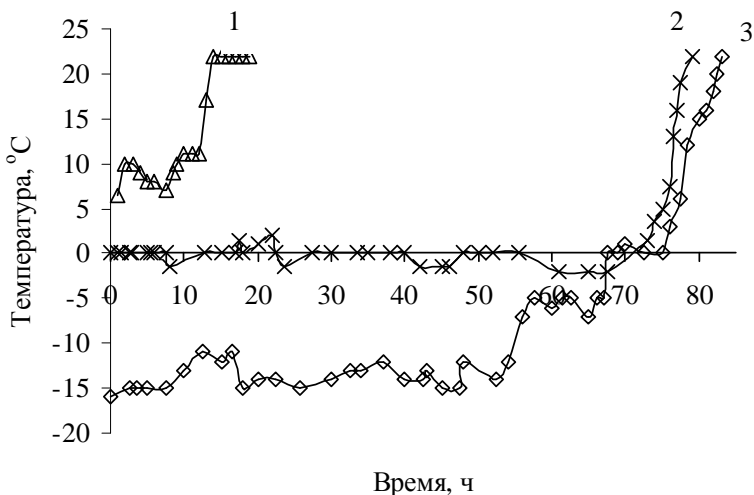
## 7. Характерные значения для трех стадий термоллиза $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

Номер опыта	Время опыта, ч	Температура опыта, °С	Стадии					
			I		II		III	
			$P_{\min}$ , $1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст.	Время, ч	$P_{\max}$ , $1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст.	Время, ч	$P_{\min}$ , $1 \cdot 10^{-1}$ мм рт. ст.	Время, ч
1	83	От -15 до 22	0,2	40	2,1	39	0,15	4
2	79	От 0 до 22	0,3	8	1,8	55	0,12	16
3	19	От 10 до 22	0,3	4	4,0	12	0,2	3



**Рис. 18. Сравнительные графики изменения давлений при термоллизе  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ :**

1,  $\Delta$  – температура от 10 до 22 °С; 2,  $\times$  – температура от 0 до 22 °С;  
3,  $\diamond$  – температура от -15 до 22 °С



**Рис. 19. Сравнительные графики изменения температур при термоллизе  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ :**

1,  $\Delta$  – температура от 10 до 22 °С; 2,  $\times$  – температура от 0 до 22 °С; 3,  $\diamond$  – температура от -15 до 22 °С

Стадия II – реакция диспропорционирования  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  (8) сопровождается ростом давления в системе за счет выделения кислорода. В таблице 7 представлены максимально достигаемые значения при различных температурах разложения  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ .

Именно эта стадия является определяющей в реализации реакции (11) или (12). За окончание второй стадии процесса – реакции диспропорционирования также принимается снижение давления в системе до первоначального значения  $P_{\text{ост}} \sim 2,0 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.

Стадия III – удаление остаточной влаги. Достаточно откачку проводить до  $P_{\text{ост}} \sim 1,5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст.

Следует отметить, что стадию III (рис. 15 – 17) во всех случаях необходимо проводить при более высокой температуре, чтобы полностью удалить остатки воды и пероксида водорода для обеспечения стабильности образцов при хранении. Нагрев необходимо проводить плавно с небольшой скоростью во избежание реакции взаимодействия образовавшегося  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  с остаточной влагой в продукте реакции.

На рисунках 18, 19 представлены сравнительные графики изменения давления (рис. 18) и температуры (рис. 19) при термоллизе  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , из которых следует, что с увеличением температуры раз-



ложения заметно сокращается время начального периода реакции диспропорционирования  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  от 40 ч (кривая 3) до 4 ч (кривая 1), что сопровождается увеличением давления в системе (табл. 7).

Реакция диспропорционирования протекает даже при  $-15^\circ\text{C}$  (рис. 18). Об этом свидетельствуют рост давления примерно через 40 ч от начала опыта и появление светло-лимонного оттенка основного надпероксида кальция. При  $0^\circ\text{C}$  этот процесс начинается примерно через 8 ч, а при  $10^\circ\text{C}$  через 4 ч.

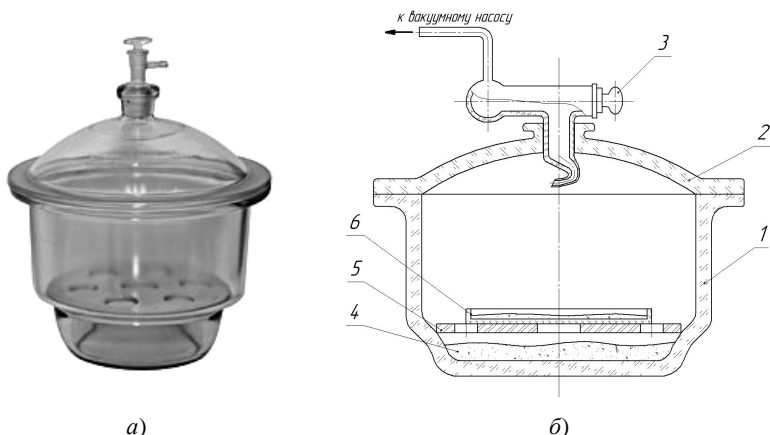
Обеспечить протекание реакции (12) при температуре  $10 \dots 22^\circ$  можно, контролируя давление в зоне реакции при периодическом помещении реакционного сосуда в емкость со льдом, в противном случае происходит самопроизвольная реакция по пути (11) с образованием кремового остатка  $\text{CaO}_2$ . Поэтому целесообразно активный период процесса проводить при температурах ниже  $10^\circ\text{C}$ .

Полученные препараты по своему составу мало отличались и содержали:  $70 \dots 75\%$   $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $16 \dots 18\%$   $\text{CaO}_2$ .

Термогравиметрический метод анализа показал, что образцы, термообработка которых прекращалась при давлении более  $1,5 \cdot 10^{-1}$  мм рт. ст. или при температуре ниже  $60^\circ\text{C}$ , содержали небольшое количество воды и пероксида водорода, о чем свидетельствовали экзо- и эндотермические эффекты на кривой нагревания в диапазоне температур  $50 \dots 100^\circ\text{C}$ . После выдержки образцов до  $100^\circ\text{C}$  эти эффекты отсутствовали, образцы хорошо сохранялись в течение длительного времени в упаковке без доступа воздуха (см. разд. «Устойчивость при хранении»).

Исследования на лабораторной установке также показали, что на качество целевого продукта существенное влияние оказывает площадь поверхности, на которой распределяется испытуемый образец, о чем сообщалось ранее [1]. С увеличением толщины слоя (или увеличением массы навески на той же площади поверхности  $80 \text{ см}^2$ ) наблюдается активное разложение образца  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  даже при интенсивном встряхивании колбы и охлаждении.

Образцы с содержанием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  более  $80\%$  были получены в статических условиях в вакуум-эксикаторе диаметром 240 мм (рис. 20), который представляет собой емкость из толстого стекла с краном, крышкой и керамической вставкой. Эксикатор состоит из корпуса и крышки, плотно прилегающей к корпусу. Для достижения герметичности плоскость соединения с крышкой смазывается специальной вакуумной смазкой.



**Рис. 20. Вакуумный эксикатор:**

- а* – внешний вид вакуумного эксикатора; *б* – схема размещения образца;  
 1 – корпус; 2 – крышка с отшлифованными фланцами; 3 – кран;  
 4 – слой адсорбента влаги; 5 – решетчатая фарфоровая вставка;  
 6 – чашка Петри с образцом

Исследуемый порошок массой 1 г насыпали тонким слоем в чашку Петри, которую размещали на решетчатую фарфоровую вставку. На дно эксикатора насыпали слой адсорбента влаги (дегидратированного цеолита или силикагеля), откачивали воздух. Опыты проводили при температуре окружающей среды. Время опыта составляло от 20 до 90 ч, при меньшем времени выдержки образец расплылся, превращаясь в  $\text{CaO}_2$ , либо содержал небольшое количество  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ . Этим способом получали образцы высокой чистоты для исследования свойств методами физико-химического анализа (ИК-, КР-спектроскопия и др.).

Для увеличения массы целевого продукта сушку проводили в лабораторном вакуумном шкафу. Для этого порошок  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  размещали на противне площадью 400...500  $\text{cm}^2$ , а для интенсификации удаления паров воды, как продукта реакции диспропорционирования, над слоем вещества размещали цеолит на расстоянии 1...2 см от порошка. Предельно возможная масса навески  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  составляла около 35 г. Полученные результаты представлены в табл. 8.

Из данных, представленных в табл. 8, следует, что с увеличением массы образца дипероксосольвата пероксида кальция содержание  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  в конечном продукте снижается. В отсутствие цеолита  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  либо присутствует в небольших количествах (опыт № 8), либо не образуется вовсе (опыт № 9). Рост давления в системе также неблагоприятно сказывается на продукте диспропорционирования  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  (опыт № 5). Недостатком данного способа сушки является также отсутствие перемешивания и охлаждения порошка в процессе сушки.

### 8. Режимы и результаты сушки $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в лабораторном вакуумном шкафу

Номер опыта	Порошок $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		Условия сушки			Химанализ, %			Примечание
	Масса, г	Вид	Температура, °C	$P$ , мм рт. ст.	Время, ч	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaO}_2$	$\Sigma\text{O}_{\text{акт}}$	
1	1	Сухой	От 16 до 115	7	7	75,9	5,6	21,2	Цеолит
2	12	Влажный	От 16 до 115	3...7	9	63,6	110,0	19,5	Цеолит
3	16	Сухой	16 От 16 до 120	3...7	25,5 6	63,3	22,54	22,1	Цеолит
4	20	Сухой	От 8 до 105	3...7	6	62,6	10,7	19,1	Цеолит
5	20	Сухой	От 21 до 125	3...70	5,5	42,1	31,9	18,4	
6	35	Сухой	16 От 16 до 120	3...7	25,5 6	58,6	39,5	24,6	Цеолит
7	50	Сухой	От 16 до 120	3...7	27	32,5	38,5	17,3	Цеолит
8	3	Сухой	От 21 до 110	7	7	11,6	44,2	14,0	Без цеолита
9	20	Сухой	От 21 до 110	7	7	0	75,2	16,7	Без цеолита

По результатам исследований двух способов сушки были определены оптимальные условия, обеспечивающие содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  более 70 %: температура от 10 до 120 °С, давление ниже  $2,0 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., площадь распределения образца более 80  $\text{см}^2/\text{г}$  порошка  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ .

Для интенсификации и масштабирования процесса получения основного надпероксида кальция дальнейшие работы проводили на пилотной установке (рис. 13) с постепенным увеличением массы кристаллического порошка  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  от 100 г до 1000 г, при этом учитывались режимы (температура, давление), обеспечивающие получение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с содержанием более 70 % на лабораторной установке (рис. 12). Длительность процесса составляла от 8 до 90 ч в зависимости от массы загружаемого образца  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  (от 100 до 1000 г). Результаты некоторых опытов приведены в табл. 9.

Характерные кривые изменения давления и температуры в процессе термолитиза порошка  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  представлены на рис. 21, 22, где также сохраняются три основные стадии, которые были обнаружены

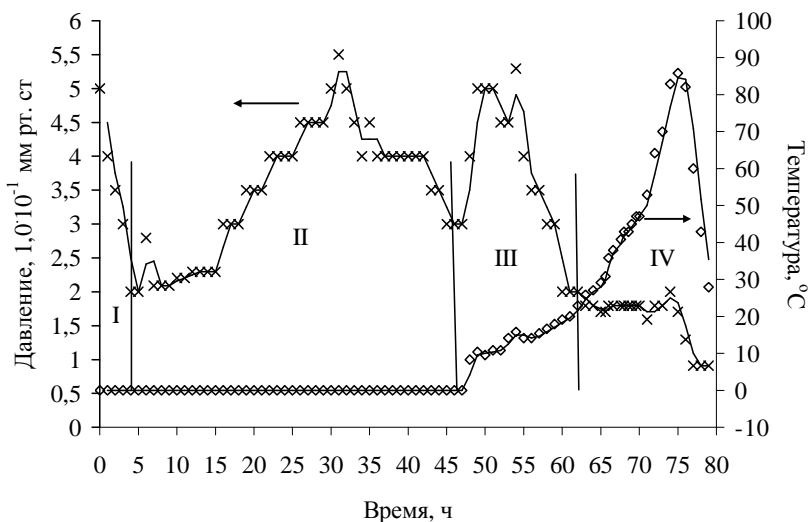
### 9. Условия сушки и состав продукта разложения $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

Номер опыта	Масса, г	Условия сушки				Состав конечного продукта, %		
		Температура, °С			Суммарное время, ч	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaO}_2$	$\Sigma \text{O}_{\text{акт}}$
		0...10	10	подъем от 10 до 90				
		Время, ч						
1	118	0	0	9,5	9,5	0	94,8	21,1
2	150	8	13	8,5	30,5	66,1	29,1	24,2
3	200	1,5	19,5	16	37	62,1	15,8	20,3
4	200	1,5	15	17	33,5	65,0	13,9	20,6
5	250	3	24	14	41	64,3	13,5	20,3
6	250	47	0	28	75	70,1	13,0	21,8
7	420	5	43	12,5	60,5	58,8	10,2	18,8
8	500	3,5	63	18	84,5	52,5	20,1	18,7
9	550	5,5	50	20	75,5	57,8	15,4	18,1
10	630	4	54	20	74	58,3	16,3	19,3
11	935	35	27	26	88	64,6	14,5	20,7

на малых количествах вещества (рис. 15 – 17): I – дегидратация  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ ; II – реакция диспропорционирования  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ ; III – удаление остаточной влаги. Стадия IV – термостабилизация продукта выделена дополнительно, поскольку протекает длительно в течение нескольких часов в отличие от лабораторного способа (рис. 12). Подъем температуры регулируется в зависимости от давления в системе. На этой стадии реакция диспропорционирования отсутствует, но возможна реакция взаимодействия остаточной влаги с образовавшимся  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ , о чем свидетельствует рост давления при резком увеличении температуры сушки, что также снижает содержание основного надпероксида кальция в целевом продукте.

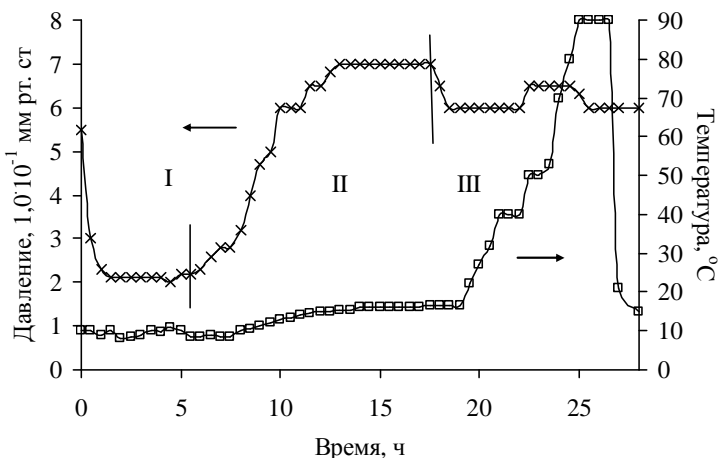
В опыте № 1 (табл. 8) цеолит не применялся, в результате чего произошло самопроизвольное разложение порошка  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  и получен продукт кремового цвета с содержанием  $\text{CaO}_2$  до 95 % (рис. 22). Процесс разложения  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  начался через 5...6 ч от начала сушки и продолжался в течение 8...10 ч. Весь процесс можно разделить также на 3 стадии: I – дегидратация  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ ; II – реакция саморазложения  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ ; III – удаление остаточной влаги при нагревании.

На рисунке 21 хорошо видно, что процесс по реакции (12) протекает в течение примерно 80 ч, а по реакции (11) – продукт реакции  $\text{CaO}_2$  – за 27 ч.



**Рис. 21.** Изменение давления и температуры в процессе разложения  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  до образования  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ :

× – давление; ◊ – температура



**Рис. 22. Изменение давления и температуры в процессе разложения  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  до образования  $\text{CaO}_2$ :**

× – давление; □ – температура

Особенность процесса разложения  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  и выбор направления реакции (11 или 12) определяется температурными режимами и давлением в системе. Нагрев продукта следует проводить после полного завершения стадии II с такой скоростью, 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  $\text{CaO}_2$ , а не основной надпероксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ .

#### 4.2.2. ВЛИЯНИЕ ИСХОДНЫХ ПАРАМЕТРОВ СИНТЕЗА $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ НА СОСТАВ ПРОДУКТА ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ

Кристаллический порошок по составу близкий к составу  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  получали по методике, описанной в главе 3 настоящей книги при различных температурах: 22, 0 и  $-20$   $^{\circ}\text{C}$  из соединений кальция:  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaO}_2$ . Пероксид водорода использовали в широком диапазоне концентраций от 10 до 98 %. Мольное соотношение исходных компонентов  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{CaX}_2 = 2 \dots 50$ , где X = OH или  $\text{O}_2$ . Приготовленную суспензию выдерживали от 10 мин до 96 ч при температуре синтеза. Осадок на фильтре, полученный при реакции  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с растворами  $\text{H}_2\text{O}_2$ , промывали 10...15 мл охлажденного изопропилового спирта. При высоких концентрациях  $\text{H}_2\text{O}_2$  (более 80 %) получаются вязкие, плохо фильтруемые смеси. Промывка осадка

на фильтре охлажденным изопропиловым спиртом позволяет удалить избыток влаги и пероксида водорода и получить сыпучие порошки. Промывание осадка, полученного из  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , увеличивает содержание  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  в конечном продукте. Промывание осадка, полученного из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaO}_2$  – не влияет или даже снижает содержание  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  в конечном продукте, поэтому в последнем случае использование спирта нецелесообразно.

Осадок с фильтра после фильтрации сушили в вакууме при одних и тех же условиях: температура 22...95 °С, давление в системе поддерживали ниже  $P_{\text{ост}} \sim 1,5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., периодически охлаждая реакционную емкость. Результаты представлены в табл. 10.

Содержание  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  в образцах, полученных из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , во всем интервале концентраций и температур синтеза примерно одинаково, из безводного  $\text{CaO}_2$  – на 10...20 % ниже. Реакция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с растворами  $\text{H}_2\text{O}_2$  проходит спокойно при всех температурах. При использовании  $\text{CaO}_2$  наблюдается разогрев реакционной массы, особенно при высоких концентрациях пероксида водорода, температуру реакции трудно контролировать.

Увеличение времени выдержки суспензии (более часа) при температурах, равных или ниже 0 °С, способствует увеличению содержания активного кислорода в осадке с фильтра, когда используются растворы  $\text{H}_2\text{O}_2$  с концентрацией ниже 30 %.

При 22 °С увеличение времени выдержки суспензии ведет к разложению смеси. Поэтому при концентрациях раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  более 40 % достаточно выдерживать суспензию в течение 1 ч.

Препараты, содержащие до 26,0 %  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ , получали из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с растворами  $\text{H}_2\text{O}_2$  концентрацией ниже 25 %.

В работе [79] отмечается, что надпероксид кальция можно получить из  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , когда в осадке с фильтра есть маточный пероксид водорода. В этой же работе сообщается, что содержание  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  около 30 % (или в пересчете на  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  51,3 %) получается, когда подвергаются распаду осадки с фильтра, полученные взаимодействием  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с  $\text{H}_2\text{O}_2$  концентрацией 55...94 %.

Нам удалось получить препараты указанной чистоты из дипероксосолювата, полученного при температурах 20, –20 и 0 °С из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при концентрации  $\text{H}_2\text{O}_2$  выше 40 %, из  $\text{CaO}_2$  с растворами  $\text{H}_2\text{O}_2$  выше 50 %.

Препараты с содержанием  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  более 65 % получены из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при концентрациях исходных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  более 80 % и температурах синтеза 0 и –20 °С. При 22 °С – из  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при указанных выше условиях сушки.

Проведенные исследования показали, что препараты большей чистоты образуются при термоллизе в вакууме  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , полученного при высоких концентрациях растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$ , следовательно, чем меньше маточной воды содержится в пероксосолевате, тем выше концентрация  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  в синтезированном продукте.

Результаты исследований о влиянии исходных параметров синтеза  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  на состав конечного продукта приведены в табл. 10.

**10. Влияние исходных параметров синтеза  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  на конечный продукт его разложения**

Исходный компонент	Температура синтеза, °С	Концентрация $\text{H}_2\text{O}_2$ , %	Мольное отношение	Время выдержки, ч	$\text{O}_{\text{акт}}$ в осадке на фильтре, %	Содержание в сухом продукте, %		
						$\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$	$\text{CaO}_2$	$\Sigma \text{O}_{\text{акт}}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	-20	96	36	1	33,0	79,1	19,4	25,6
		90	15	1	35,1	53,2	30,0	20,9
		90	36	15	35,3	45,5	30,2	20,1
		86	9	1	33,4	62,2	25,0	22,4
		85	15	1	32,9	72,3	22,3	24,5
		85	30	1	34,8	65,3	23,4	22,9
		82	36	1	34,2	70,1	20,5	23,6
		60	9	1	31,0	63,3	23,8	22,4
		60	15	20	32,2	65,8	26,5	23,6
		60	30	1	32,5	61,8	28,7	23,1
		45	9	1	26,4	50,5	36,6	21,8
		45	15	1	26,4	58,9	29,6	22,5
		45	30	1	31,1	63,5	25,9	22,9
		33	6	1	14,4	27,0	83,7	25,9
		33	36	24	31,7	48,14	38,7	21,5
27	36	24	30,9	52,4	33,3	21,5		
$\text{CaO}_2$	-20	91	25	1	37,3	60,1	35,2	22,7
		82	25	1	33,0	58,8	30,6	22,7
		77	25	24	32,4	47,6	35,8	20,8
		60	25	24	32,4	45,8	35,9	20,3



Продолжение табл. 10

Исходный компонент	Температура синтеза, °С	Концентрация $\text{H}_2\text{O}_2$ , %	Мольное отношение	Время выдержки, ч	$\text{O}_{\text{акт}}$ в осадке на фильтре, %	Содержание в сухом продукте, %		
						$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaO}_2$	$\Sigma \text{O}_{\text{акт}}$
$\text{CaO}_2$	-20	50	4	0,5	21,6	48,7	67,6	23,8
		50	10	0,5	21,9	48,1	37,7	21,4
		50	25	16	31,7	51,0	34,6	21,4
		42	25	24	27,6	37,7	30,1	16,9
		33	10	3	19,2	16,1	81,7	21,0
$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	-20	27	25	24	16,4	6,7	55,0	15,4
		98	25	1	35,4	81,2	16,7	25,7
		98	25	24	35,5	74,2	20,2	24,5
		95	25	0,5	36,4	84,8	11,4	25,4
		95	25	96	35,9	83,8	14,4	25,2
		95	8	1	30,5	76,7	15,3	24,2
		95	50	1	37,3	72,3	21,0	24,2
		85	8	1	30,5	76,7	15,3	24,2
		85	20	1	33,0	70,1	20,4	23,4
		80	25	1	33,2	69,1	24,6	24,1
		75	20	1	31,3	65,3	11,3	20,1
		60	10	1	32,3	49,1	34,8	22,1
		44	10	0,5	30,8	46,3	42,8	22,0
		44	10	24	31,7	39,5	42,8	20,2
		44	10	48	31,1	53,5	45,1	24,5
33	25	1	16,6	41,2	41,8	20,4		
33	25	24	32,5	42,0	44,8	21,3		
29	25	1	8,6	20,5	49,7	24,1		
29	25	24	27,1	39,6	44,5	20,6		
20	25	1	8,2	13,8	71,6	19,6		
18	25	24	8,1	16,7	66,3	19,2		
10	25	1	7,2	9,2	65,3	17,1		

Продолжение табл. 10

Исходный компонент	Температура синтеза, °С	Концентрация $\text{H}_2\text{O}_2$ , %	Мольное отношение	Время выдержки, ч	$\text{O}_{\text{акт}}$ в осадке на фильтре, %	Содержание в сухом продукте, %		
						$\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$	$\text{CaO}_2$	$\Sigma \text{O}_{\text{акт}}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	22	96	36	1	36,3	53,7	31,7	21,5
		80	15	1	33,1	55,1	36,4	23,0
		80	36	1	35,2	44,0	35,3	19,8
		60	36	1	32,6	63,3	27,8	23,25
		45	8	1	31,8	49,8	32,7	20,7
$\text{CaO}_2$	22	95	25	1	35,3	40,7	38,6	19,5
		81	25	1	33,7	50,8	34,4	21,3
		50	25	1	31,4	51,7	29,6	20,5
		47	25	1	27,6	40,5	25,7	16,6
$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	22	96	25	1	34,2	75,7	19,3	24,7
		91	10	1	32,2	54,5	27,9	20,9
		91	25	1	33,7	57,8	27,2	21,6
		81	10	1	32,0	49,7	32,0	20,5
		81	40	1	33,1	54,4	30,4	21,5
		60	25	1	31,9	51,1	35,8	21,3
		51	25	1	32,2	56,2	29,3	21,9
		40	25	1	30,9	52,7	29,6	20,8
		33	25	1	30,9	45,1	39,8	21,0
		33	25	24	29,4	40,7	43,2	20,55
		27	25	1	28,0	6,7	77,6	19,0
		21	25	1	25,5	5,2	78,2	18,8
		$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0	95	36	24	34,6	59,8
91	36			1	35,7	74,0	20,2	24,5
77	36			24	33,1	61,5	25,9	22,3
60	15			1	33,0	65,75	26,5	23,6

Исходный компонент	Температура синтеза, °С	Концентрация $\text{H}_2\text{O}_2$ , %	Мольное отношение	Время выдержки, ч	$\text{O}_{\text{акт}}$ в осадке на фильтре, %	Содержание в сухом продукте, %		
						$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaO}_2$	$\Sigma \text{O}_{\text{акт}}$
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	0	60	30	1	32,2	64,3	25,2	23,0
		60	36	24	30,2	58,9	27,1	21,9
		47	36	24	32,1	55,3	30,9	21,8
$\text{CaO}_2$	0	20	36	1	16,2	22,1	72,6	22,09
		72	25	1	32,9	58,0	34,9	23,4
		54	25	24	25,6	41,8	25,8	17,0
$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	0	38	25	24	25,3	30,5	34,8	16,0
		25	25	24	15,8	9,6	74,3	19,1
		93	25	1	34,8	57,7	27,1	21,6
		86	25	24	34,8	75,6	20,0	24,8
		71	25	24	32,7	64,3	24,2	22,7
		51	25	24	30,8	56,9	26,3	21,2
		45	2	0	12,5	8,8	73,2	18,6
		45	25	1	31,4	50,9	32,6	21,0
		40	25	22	29,8	49,9	42,5	22,9
		27	25	24	32,1	38,7	41,6	19,7
		20	25	24	8,37	16,5	65,6	19,0

#### 4.2.3. СИНТЕЗ МЕТОДОМ СУБЛИМАЦИИ (ЛИОФИЛИЗАЦИИ) ВЕЩЕСТВА

Принцип данного способа сушки заключается в десорбции влаги из твердого агрегатного состояния непосредственно в газообразное при температурах, исключающих образование жидкой фазы, что предотвращает или снижает нежелательную реакцию целевого продукта с парами воды. Такой способ сушки не разрушает структуру материалов, сохраняет в них до 95 % питательных веществ, витаминов, ферментов и других биологически активных веществ, поэтому ее используют в производстве продуктов питания, лекарств, биологически активных добавок.

Способ сушки был апробирован на лабораторной (рис. 12) и промышленной сублимационной установке типа LZ-30.2 (рис. 23).



*a)*



*б)*

**Рис. 23. Сублимационная установка LZ-30.2:**

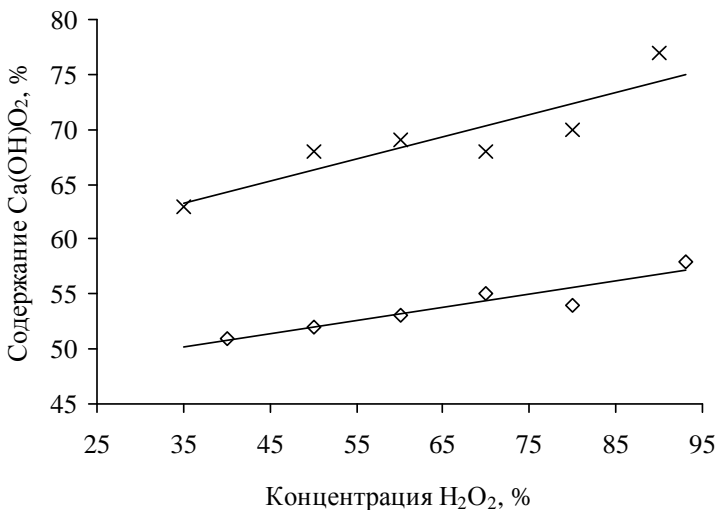
*a* – бак-испаритель (сублиматор); *б* – полочная стойка (корзина)

Исследуемое вещество тонким слоем распределяется на противне из нержавеющей стали, который размещается на полке корзины. На каждую полку можно установить по 4 противня, затем полочная стойка с противнями устанавливается подъемником в бак-испаритель (сублиматор).

Продукт в сублиматоре может быть охлажден до  $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$  и нагрет до  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 24 ч, возможно достигаемое давление составляет  $3 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. (4 Па).

Исследования на лабораторной установке проводили следующим образом. Порошок  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  массой 2...3 г помещали в колбу объемом 500 мл, выдерживали в жидком азоте 30...40 минут, после чего подключали к вакуумной линии (рис. 12). Вакуумировали при комнатной температуре в течение 2...3 ч до остаточного давления  $1,5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., затем емкость с порошком прогревали до  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 1,5...2 ч. Наблюдали небольшой кратковременный рост давления через 2 ч от начала сушки, отвечающий реакции диспропорционирования  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ . Этот период визуально отмечается изменением окраски порошка от белого до лимонно-желтого. Таким способом сушили дипероксосольваты, полученные из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с растворами пероксида водорода 33...96 %-ной концентрации.

Замораживание  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  перед сушкой увеличивает содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  на 7...15 % в конечном продукте для  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , полученного при  $22\text{ }^{\circ}\text{C}$  из  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  во всем диапазоне концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  (рис. 24).



**Рис. 24. Зависимость содержания  $Ca(OH)O_2$  в конечном продукте от условий синтеза. Температура синтеза  $22\text{ }^\circ\text{C}$ :**

$\times$  – заморозка  $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ ;  $\diamond$  – без заморозки  $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$

На образцы, полученные при  $0$  и  $-20\text{ }^\circ\text{C}$  при концентрациях  $H_2O_2$  выше  $60\%$  – не влияет, а при концентрациях  $H_2O_2$   $40\text{...}50\%$  содержание  $Ca(OH)O_2$  увеличивалось на  $15\%$ .

Этот положительный эффект можно объяснить тем, что в дипероксосольвате, полученном из  $40\text{...}50\%$ -ных растворов  $H_2O_2$ , присутствует больше маточной воды, чем при более высоких концентрациях раствора  $H_2O_2$ . Сублимация снижает вероятность реакции гидролиза с образующимся основным надпероксидом кальция. На сухой  $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$  выдержка в жидком азоте заметного влияния не оказала.

Сублимационный способ сушки позволяет получать продукт с содержанием  $Ca(OH)O_2$  до  $77\%$  при использовании растворов  $H_2O_2$   $40\text{...}50\%$ -ной концентрации прямой реакцией с  $Ca(OH)_2$  при положительных температурах, что исключает дополнительную операцию синтеза  $CaO_2 \cdot 8H_2O$ .

На промышленной сублимационной установке LZ-30.2 использовали образцы  $CaO_2 \cdot 2H_2O_2$ , синтезированные из  $36\text{...}82\%$ -ного  $H_2O_2$  при температуре  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Режим сушки: подъем температуры от  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  до  $70\text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $24\text{ ч}$  с равномерной скоростью нагрева. За один опыт получали до  $150\text{ г}$  препарата, содержащего от  $55$  до  $77\%$   $Ca(OH)O_2$ . Эти результаты показывают принципиальную возможность получения основного надпероксида кальция в промышленных условиях.

Использование вакуума в промышленных условиях для получения химвеществ значительно усложняет технологический процесс. Целесообразно при создании новых химических материалов вести поиск альтернативных, более простых и технологичных способов их осушки, без применения вакуума, если это возможно.

Например, хорошо известно, что сорбенты (цеолиты, силикагели, угли и др.) широко используются в различных отраслях промышленности для глубокой очистки и осушки газов и жидкостей в различных технологических процессах [80].

#### 4.2.4. СИНТЕЗ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

В патенте [70] показано, что  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  образуется также и при атмосферном давлении, если для дегидратации использовать цеолит при низких температурах окружающей среды.

Может ли осушитель быть потенциальным заменителем вакуума? Ответу на этот вопрос посвящен настоящий раздел, а точнее, изучению условий получения основного надпероксида кальция в контакте или в присутствии осушителей (цеолитов и силикагелей) при атмосферном давлении, как при отрицательных, так и при положительных температурах окружающей среды.

В таблицах 11, 12 представлены величины активности силикагеля и цеолита при различных температурах и остаточном давлении водяных паров [81 – 83].

### 11. Активность силикагеля в мг/г сорбента при различных температурах и давлениях паров воды

Давление паров воды <i>P</i> , мм рт. ст.	Температура, °С				
	0	12	35	40	50
0,1	30,0	22,0	7,0	5,0	3,0
0,2	60,0	43,0	11,0	9,0	6,0
0,3	75,0	53,0	16,0	13,0	8,0
0,4	88,0	60,0	20,0	16,0	10,0
0,5	100,0	67,0	25,0	19,0	11,5
0,6	114,0	75,0	29,0	21,5	14,0
0,7	127,0	82,0	32,0	24,0	16,0
0,8	139,0	88,0	35,0	26,0	17,5
0,9	150,0	95,0	39,0	28,0	19,0
1,0	160,0	100,0	42,0	30,0	20,0

**12. Активность цеолита в мг/г сорбента  
при различных температурах и давлениях паров воды**

Давление паров воды $P$ , мм рт. ст	Температура, °C		
	0	25	50
0,001	45	30	21
0,002	75	35	25
0,003	92	39	29
0,004	105	42	31,1
0,005	114	45	33
0,006	121	47	34
0,007	126	50	35,3
0,008	132	54	36,5
0,01	140	62	37,1
0,02	162	87	42
0,03	172	105	45,5
0,04	179	115	50
0,05	183	124	55
0,06	185	130	59
0,07	187	136	64
0,08	191	140	68
0,09		144	72,5
0,1		150	80
0,2		166	107

Из 1 г дипероксосольвата выделяется 0,19 г воды. Следовательно, для полного удаления воды из 1 г  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  при  $t \leq 0$  °C теоретически, для обеспечения остаточного давления паров воды  $P \leq 2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст., достаточно взять количество цеолита в отношении 1:1,5 по массе к  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , при 25 °C  $\approx 1:2,5$ , при 50 °C  $\approx 1:5$ . Эти величины рассчитаны для равновесных состояний системы  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ . Однако в реальных условиях большую роль играют кинетические факторы, в данном случае – скорость удаления воды, поэтому для опытов брали цеолит с избытком в соотношении  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2 / \text{цеолит} = 4 \dots 10$ .

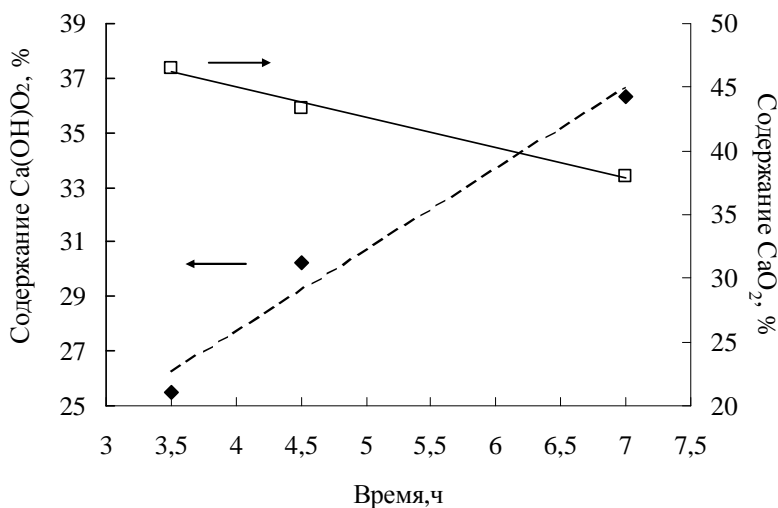
По данным табл. 11 силикагель не обеспечивает давление  $P \leq 2 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. при всех температурах, тем не менее, сравнительные опыты с его участием были проведены. Использовали порошок брутто-состава  $\text{CaO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$  (где  $x = 1,80 \dots 2,1$ ;  $y = 0 \dots 0,2$ ).

В бюксах с притертой крышкой объемом 50 мл смешивали 8...10 г цеолита марки NaA-2мм-Т с 1 г  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  и выдерживали заданное время при 10, 22 и  $-15$  °С, после чего полученный продукт отделяли от цеолита на сите № 1. Продукт и цеолит анализировали. Результаты представлены в табл. 13 и на рис. 25 – 27.

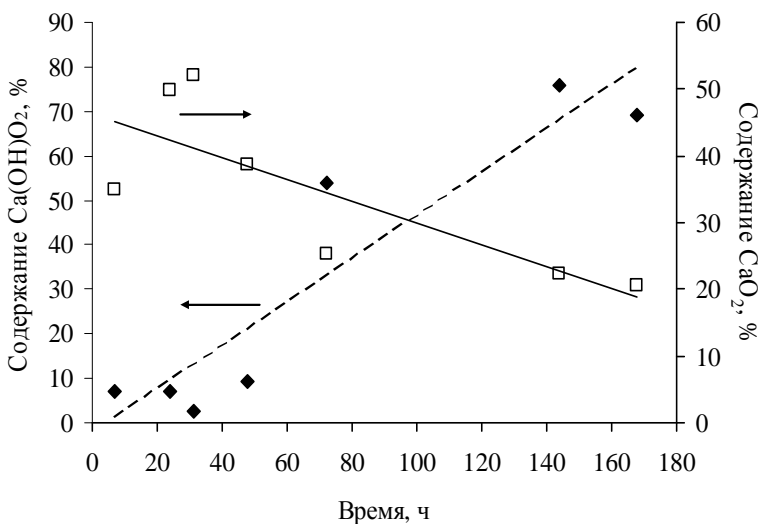
### 13. Условия и результаты опытов по разложению $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$

Номер опыта	Температура, °С	Время опыта, ч	Отношение цеолит/сопльват	Состав конечного продукта, %				
				$\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$	$\text{CaO}_2$	$\Sigma \text{O}_{\text{акт}}$	$\text{CaCO}_3$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
1	22	3,5	8,8:1	25,5	46,5	17,2	2	16,6
2	22	4,5	9,0:1	30,2	43,4	17,8	2	8,4
3	22	6	10,5:1	9,5	73,9	19,0	2	18,0
4	22	7	9,7:1	36,3	38,0	18,3	2	5,4
5	10	7	9,9:1	4,6	52,6	30,1	2	0
6	10	24	8,1:1	4,8	74,7	22,6	2	5,4
7	10	48	9,1:1	6,1	57,9	14,5	2	15,8
8	10	72	9,9:1	35,9	38,0	18,2	2	15,7
9	10	144	9,7:1	50,5	33,5	20,6	5,3	0
10	10	168	9,0:1	46,2	30,8	19,3	3,5	25,1
11	-15	55	10,2:1	6,0	51,3	31,4	2	0
12	-15	144	9,4:1	12,6	55,5	32,1	1,3	0
13	-15	168	10,1:1	13,1	47,9	31,6	2	0
14	-15	71 сут	9,0:1	53,7	27,1	20,5	2	5,7
15	-15	71 сут	10:1	53,8	26,6	20,4	0,8	5,5

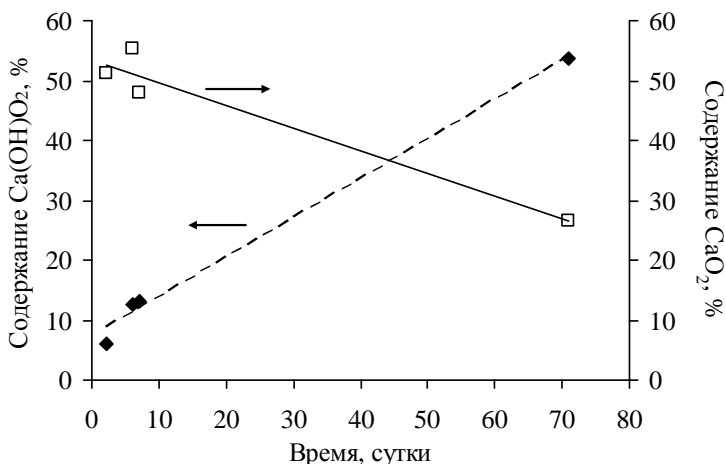




**Рис. 25.** Зависимость содержания  $\text{Ca(OH)}_2$  и  $\text{CaO}_2$  от времени контакта  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  и цеолита при температуре 22 °С:  
 ◆ –  $\text{Ca(OH)}_2$ ; □ –  $\text{CaO}_2$



**Рис. 26.** Зависимость содержания  $\text{Ca(OH)}_2$  и  $\text{CaO}_2$  от времени контакта  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  и цеолита при температуре 10 °С:  
 ◆ –  $\text{Ca(OH)}_2$ ; □ –  $\text{CaO}_2$



**Рис. 27. Зависимость содержания  $\text{Ca(OH)O}_2$  и  $\text{CaO}_2$  от времени контакта  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  и цеолита при температуре  $-15^\circ\text{C}$ :**  
 ◆ –  $\text{Ca(OH)O}_2$ ; □ –  $\text{CaO}_2$

Из данных табл. 13 следует, что чистый основной надпероксид кальция этим способом получить не удалось. Наилучшие результаты 45...54 %  $\text{Ca(OH)O}_2$  получены в опытах № 9, 10, 14, 15 при 10 и  $-15^\circ\text{C}$ . Следует также отметить, что  $\text{Ca(OH)O}_2$  образуется и при  $22^\circ\text{C}$ , но роста процентного содержания основного надпероксида кальция от времени выдержки механической смеси  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  и цеолита не наблюдается в отличие от серии опытов при более низких температурах, где прослеживается четкая зависимость содержания  $\text{Ca(OH)O}_2$  от времени реакции. В двух параллельных опытах (№ 14, 15) получены совершенно одинаковые результаты, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости при низких температурах.

При сушке  $10^\circ\text{C}$  результаты двух параллельных опытов отличаются на 2...3 %, а при  $22^\circ\text{C}$  и того больше. Это можно объяснить различной скоростью реакции разложения пероксосольвата и различной активностью цеолита (табл. 14) при положительных и отрицательных температурах окружающей среды. Чем ниже скорость реакции, тем меньше отрицательных факторов влияет на ход реакции. Так, при положительных температурах активность цеолита ниже и не исключено, что образующийся  $\text{Ca(OH)O}_2$  может вступать в реакцию с парами воды. При более низких температурах также протекают обе реакции (11 и 12), но доля участия реакции (11) снижается.

**14. Условия и состав продукта разложения  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$   
в контакте с различными марками цеолита и силикагеля  
при соотношении  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  : осушитель = 1 : 10**

Номер опыта	Температура, °С	Время опыта, ч	Состав конечного продукта, %				
			$\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$	$\text{CaO}_2$	$\Sigma\text{O}_{\text{акт}}$	$\text{CaCO}_3$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
<b>Цеолит NaA</b>							
1	30	2	12,52	63,1	17,4	2,1	26,7
2	30	4	19,68	51,9	16,8	0,7	33,0
3	30	5	7,16	56,6	18,8	–	–
4	30	6	7,97	63,0	16,1	13,4	15,5
<b>Цеолит NaX-B2Г</b>							
5	30	2	3,18	64,2	15,1	12,5	8,9
6	30	3	32,11	34,7	16,4	9,3	17,9
7	30	4	27,78	35,2	15,3	10,2	25,2
8	30	5	30,86	34,6	16,0	9,9	25,6
9	30	5	38,85	31,9	17,6	12,1	15,4
10	20	3	0	66,3	14,7	10,8	23,1
11	20	4	48,70	25,3	18,8	10,4	9,5
12	10	312	48,61	25,4	18,7	10,1	13,3
13	10	456	41,50	25,9	16,9	12,5	6,7
14	10	624	38,52	56,2	22,9	10,3	0
15	–15	456	2,02	57,0	13,2	10,2	28,6
16	–15	624	37,23	32,6	17,3	10,2	13,8
17	–15	816	45,66	27,0	18,3	10,1	20,8
18	10	20 сут	78,94	22,0	22,3	2,8	0
19	–15	35 сут	84,37	11,0	25,2	–	–
<b>Цеолит КЦ-67</b>							
20	20	3,5	5,90	68,3	16,2	12,6	13,5
21	20	3,5	3,81	65,5	15,6		

Номер опыта	Температура, °С	Время опыта, ч	Состав конечного продукта, %				
			Ca(OH)O <sub>2</sub>	CaO <sub>2</sub>	ΣO <sub>акт</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>
Силикагель КСМГ							
22	15	72	5,90	68,3	16,2	–	–
23	15	72	3,81	65,5	15,6	–	–
24	15	72	6,48	69,3	17,1	12,3	1,2
25	15	4	4,36	85,8	20,2	3,15	0
26	15	5	5,23	83,2	19,0	3,8	0
27	15	6	13,39	64,5	17,9	3,6	12,8
28	15	24	24,0	43,0	16,0	4,0	19,7
29	15	31	2,0	35,1	8,34	5,4	49,2
30	15	48	14,71	69,2	19,3	4,5	1,3
31	10	13 сут	49,60	25,0	19,0	–	–
32	10	21 сут	47,25	25,0	18,3	3,7	23,3
33	10	37 сут	55,66	19,7	19,4	4,0	23,9
34	–15	13 сут			32,5	1,9	–
35	–15	48 сут	78,35	3,1	21,8	4,3	21,9
36	–15	48 сут	75,53	0,2	20,4	4,3	25,8

Полученные и графически представленные на рис. 25 – 27 данные иллюстрируют особенности реакции диспропорционирования, скорость образования и состав конечных продуктов в зависимости от температуры разложения кристаллического порошка CaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, так, при 22 °С 25 %-ный Ca(OH)O<sub>2</sub> образуется уже через 3,5 ч, при 10 °С примесь 5 %-ного Ca(OH)O<sub>2</sub> наблюдается через 7 ч, а при –15 °С – через 2,5 суток. Однако нельзя не отметить значительную положительную роль цеолита при всех температурах опытов. Если безводный CaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> хранить в бюксе при 22 °С, он разлагается до CaO<sub>2</sub> в течение 5 ч, при 10 °С – в течение 3 суток, при –15 °С сохраняет свои свойства более 30 суток, затем медленно теряет кислород, образуя CaO<sub>2</sub>, при этих условиях не обнаружено даже следов Ca(OH)O<sub>2</sub> в конечном продукте реакции разложения CaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

В таблице 14 представлены результаты опытов контактной сушки 1 г  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  с цеолитами марки NaA, NaX-B2Г, КЦ-67, силикагелем марки КСМГ при температурах от  $-15$  до  $30$  °С.

Продукт, содержащий  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  до 39 %, получен при  $30$  °С в смеси с NaX-B2Г, тогда как в смеси с NaA – содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  значительно ниже. В смеси с силикагелем получено при  $15$  °С – 5...24 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  против 48 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в опытах с цеолитом NaX-B2Г.

При  $10$  °С с силикагелем получили 57 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  за 37 суток, с цеолитом NaX-B2Г – 50,5 % за 6 суток.

При  $-15$  °С с силикагелем – 75...78 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  за 48 суток, с цеолитом – 84 % за 71сутки.

В таблице 15 представлены результаты опытов на укрупненных партиях  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  от 10 до 100 г при соотношении  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ : осушитель = 4:10. В опытах № 1 – 9 механическую смесь  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  и осушителя помещали в пакеты из плотного полиэтилена, края заваривали. В опытах № 10, 11 использовали металлическую тару объемом 1,5 л с плотно завинчивающейся крышкой. В опытах № 12 – 14 металлическую тару заменили на стеклянную колбу объемом 1 л и плотно закрыли пробкой, исключая доступ воздуха.

### 15. Результаты контактной сушки смеси $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ и осушителя. Масса $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ от 10 до 100 г

Номер опыта	Температура, °С	Время опыта, сут	Отношение осушитель/сульфат	Масса сульфата, г	Состав конечного продукта, %				
					$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaO}_2$	$\Sigma\text{O}_{\text{акт}}$	$\text{CaCO}_3$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Силикагель КСМГ									
1	10	12	10	10	17,8	58,8	17,9	3,5	15,2
2	10	27	10	10	38,8	32,4	17,4	2,7	24,3
3	10	33	10	10	48,3	28,0	19,2	3,2	21,3
4	10	11	5,7	53	0	84,5	18,8	3,5	-
NaX-B-2Г									
5	10	27	10	10	25,0	56,3	19,2	2,6	10,2
6	10	7	10	25	50,8	28,8	20,2	3,1	14,6
7	10	11	10	25	51,7	29,5	19,3	2,9	14,6
98	10	14	10	25	71,6	18,7	23,5	2,7	8,5
	10	20	10	25	39,5	29,6	17,2	3,6	22,7

Номер опыта	Температура, °С	Время опыта, сут	Отношение осушитель/солеват	Масса сольвата, г	Состав конечного продукта, %				
					Ca(OH)O <sub>2</sub>	CaO <sub>2</sub>	ΣO <sub>акт</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>
NaX-B-2Г									
10	10	6	7,2	120	10,0	68,3	17,9	4,2	0
11	10	7	8,2	100,6	18,9	61,6	18,9	7,8	8,3
12	10	13	4	65	54,7	26,6	20,7	4,5	14,4
13	10	15	4,7	92	61,0	22,9	21,6	1,8	15,3
14	10	25	4,7	92	64,3	18,7	21,5	2,4	16,7

На основании представленных результатов исследований можно сделать вывод, что препараты, в состав которых входит основной надпероксид кальция Ca(OH)O<sub>2</sub>, можно синтезировать различными способами. Во всех способах процесс синтеза основного надпероксида кальция проходит в три стадии:

- удаление маточного раствора (подготовительная стадия);
- проведение реакции диспропорционирования дипероксогидрата пероксида кальция (основная стадия);
- удаление остаточной влаги из синтезированного образца для повышения его сохраняемости (завершающая стадия).

Недооценка влияния любой из стадий приводит к снижению процентного содержания целевого продукта при всех описанных методах синтеза.

#### 4.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРЕПАРАТОВ Ca(OH)O<sub>2</sub>

Основные физико-химические свойства продуктов диспропорционирования CaO<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O изучены и изложены в работах [1, 27, 32, 55, 62, 63, 68, 69, 42 – 74]. Напомним кратко основные из них и изложим новые данные, полученные на образцах, находящихся на хранении более 10 лет.

Синтезированные препараты имеют окраску от белого со светло-лимонным оттенком Ca(OH)O<sub>2</sub> до кремоватого оттенка CaO<sub>2</sub> в зависимости от преимущественного содержания в них тех или иных компонентов.

Чистый основной надпероксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  бурно реагирует с водой без заметного выделения тепла в отличие от надпероксидов щелочных металлов [1]. Получены препараты с содержанием  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  более 70 %.

Препараты, содержащие основной надпероксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ , представляют собой рентгеноаморфные вещества переменного состава, содержащие ионы  $\text{OH}^-$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ , и  $\text{Ca}^{2+}$ . Вещества идентифицировали по возникновению интенсивного гало на рентгенограмме (рис. 28), появлению двух полос  $\nu(\text{H})$  в ИК-спектре: а именно широкой около  $3540 \text{ см}^{-1}$  и узкой около  $3684 \text{ см}^{-1}$  (рис. 29) [32, 71]. В спектре КР обнаружены линии  $\nu(\text{O}-\text{O})$  анионов  $\text{O}_2^{2-}$  и  $\text{O}_2^-$  с частотами  $830$  и  $1160 \text{ см}^{-1}$  соответственно.

ИК-спектры, полученные на образцах, находящихся на хранении более десяти лет, хорошо согласуются с ИК-спектрами исходных образцов.

Методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа исследованы состав и строение ряда продуктов диспропорционирования дисперсолювата пероксида кальция  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , химический состав которых указан в табл. 16.

По данным рентгенофазового анализа все, без исключения, исследованные препараты являются рентгеноаморфными. Примеси кристаллических веществ  $\text{CaO}_2$  и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  отсутствуют. Данные спектроскопии ИК-поглощения подтверждают отсутствие кристаллических примесей и, в первую очередь, кристаллов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Ионы  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  принадлежат аморфной фазе переменного состава.

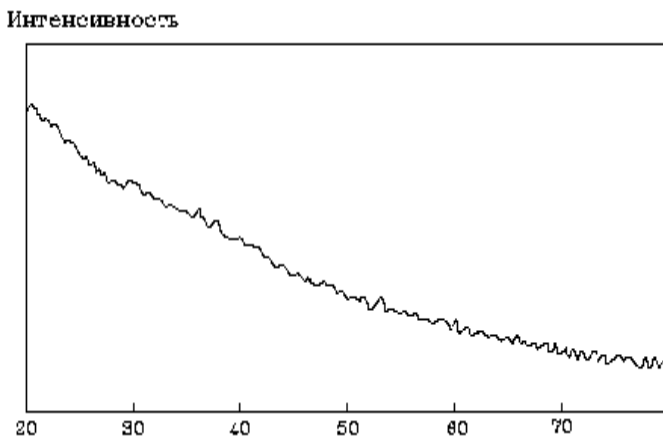
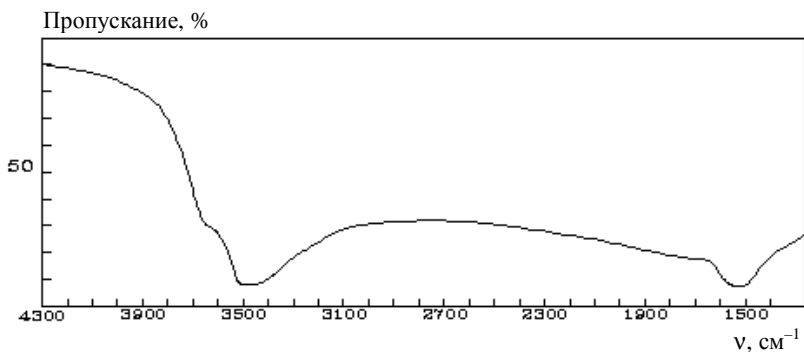


Рис. 28. Дифрактограмма рентгеноаморфного вещества



**Рис. 29. ИК-спектр поглощения рентгеноаморфного вещества для таблетки КВг**

## 16. Химический состав исходных образцов и после хранения 18 лет

Номер образца	Состав исходного образца, %				Состав, % (после 18 лет хранения)			
	Ca(OH)O <sub>2</sub>	CaO <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Ca(OH)O <sub>2</sub>	CaO <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
1	67,3	23,7	5,8	3,2	65,6	23,8	7,0	3,6
2	56,8	33,2	8,1	1,9	55,3	33,7	8,9	2,1
3	47,6	28,1	18,1	6,2	45,3	26,2	21,6	6,9

В ИК-спектре поглощения у препаратов найдены две характерные для свободных и связанных ионов OH<sup>-</sup> полосы поглощения с частотами 3585 и 3550 см<sup>-1</sup>, из которых первая является слабой и узкой, а вторая более интенсивной и широкой.

По данным химического анализа образцы частично теряли кислород при хранении. По всей видимости, они содержали остатки пероксосолявата или воды. В процессе синтеза все образцы были прогреты при 90 °С в течение 2...3 ч, следовательно, для стабилизации основного супероксида кальция в технологическом процессе следует увеличить температуру дегидратации.

Метод ИК-спектроскопии отличается высокой чувствительностью к наличию в исследуемых образцах примесей жидкой воды и пероксида водорода, однако, в ИК-спектрах исследованных образцов полосы указанных примесей найти не удалось. Можно предположить, что часто наблюдаемое разложение сухих образцов вызывается каталитическим действием следов влаги и пероксида водорода, не поддающихся спектральному определению.

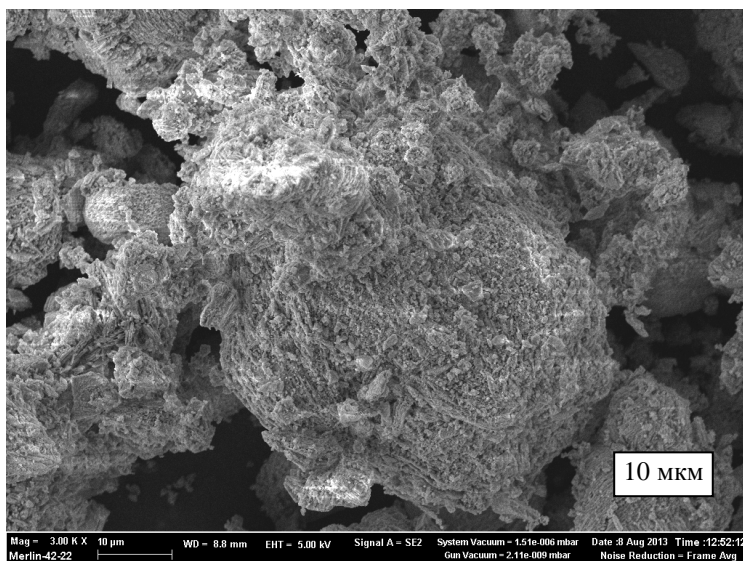
Препарат № 2 (табл. 16) дополнительно был проанализирован методом ЯМР широких линий. Предварительные данные свидетельствуют



ют о наличии в образце двух видов протонов, т.е. подтверждают результаты ИК спектроскопического исследования. Один вид протонов обладает некоторой подвижностью, другой – жестко фиксирован. Процентное содержание тех и других протонов равно 19 и 81 %, соответственно.

Микроснимок рентгеноаморфного образца, содержащего 65,3 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 24,9 %  $\text{CaO}_2$ , 8,3 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , 1,5 %  $\text{CaCO}_3$  представлен на рис. 30.

Проведенный энергодисперсионный рентгеновский микроанализ поверхности кристаллов порошка, содержащего  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в трех произвольно взятых участках размером  $100 \times 100$  мкм дал следующие результаты (табл. 17).



**Рис. 30. СЭМ-изображение рентгеноаморфного образца, содержащего 65,3 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$**

### 17. Результаты элементного анализа

Химический элемент	Область № 1	Область № 2	Область № 3
	Атомный %		
C	3,89	7,18	4,65
O	47,55	65,94	50,80
Ca	48,56	26,88	44,55

Микроанализ подтверждает наличие элементов, присутствующих в составе образца. Дополнительных примесей не обнаружено.

Вид рентгеновского энергодисперсионного спектра участка поверхности представлен на рис. 31 (интегральный сигнал с области  $\sim 100 \times 100$  мкм).

Измерения изотерм адсорбции-десорбции паров азота проведены при температуре жидкого азота ( $-195,8$  °С) в диапазоне относительных давлений от 0,0025 до 0,995 на измерителе сорбции газов NOVA-1200e фирмы Quantachrome Ins. (США). В качестве источника азота использовался баллонный азот со степенью чистоты 99,999 %. Пробоподготовка образцов включала в себя дегазацию в течение 1 ч при температуре  $50$  °С в вакууме

Характеристики исследованных образцов представлены в табл. 18.

Регистрация данных и их обработка осуществлялась с использованием программного обеспечения NovaWin V.11.0, поставляемого вместе с прибором, с привлечением модельных уравнений БЭТ (определение удельной поверхности) и ВЖН (метод Баррета, Джойнера и Халенда) (определение распределения пор по диаметрам исходя из десорбционной ветви изотермы).

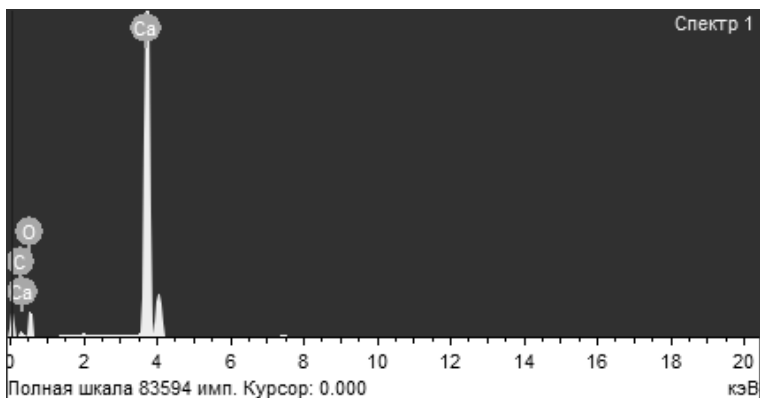


Рис. 31. Характеристический спектр рентгеновского излучения для препарата, содержащего  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

### 18. Химический анализ исследованных образцов

Номер образца	Содержание в образце, %				
	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaO}_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaCO}_3$	$\Sigma \text{O}_{\text{акт}}$
1	65,3	26,7	6,5	1,5	18,1
2	44,9	33,5	20,3	1,3	15,4
3	22,5	53,8	21,9	1,8	15,9

Для всех исследованных образцов изотермы адсорбции азота относятся к структурному типу II, в соответствии с классификацией IUPAC, характерному для непористых или макропористых материалов. При этом для всех образцов характерно наличие петли капиллярного гистерезиса, точка смыкания которого находится в диапазоне относительных давлений 0,4...0,46.

Усредненные диаметральные размеры пор, определенные по методу БДХ по десорбционным ветвям изотерм, для всех образцов вместе с величиной удельной поверхности, рассчитанной по уравнению БЭТ, и суммарным измеренным объемом пор приведены в табл. 19.

Калориметрическим методом измерены энтальпии растворения в 0,582 N растворе соляной кислоты пероксидных препаратов с содержанием надпероксида кальция от 33 до 50 %. Определена стандартная энтальпия образования  $\Delta H_f(298,25 \text{ K}) = -596,8 \pm 4,4 \text{ кДж/моль}$  и рассчитана свободная энергия его образования  $\Delta H_f G(298,15 \text{ K}) = -524 \text{ кДж/моль}$  [27, 68].

Препараты, содержащие основной надпероксид кальция парамагнитны и магнитная восприимчивость их возрастает с увеличением процентного содержания  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  [27]. Эффективный магнитный момент  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  равен  $2,83\mu_{\text{в}}$ , что свидетельствует о наличии двух неспаренных электронов у кислорода [1]. К этому значению близко значение  $2,95\mu_{\text{в}}$ , рассчитанное Джонстоном [84].

Согласно спектру ЭПР [85], значения  $g$ -фактора:  $g = 2,003$ ;  $g = 2,006$ . Полученные спектры препаратов в [27] 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  $\Delta g$  ( $\Delta g = 0,067$ ). Результаты хорошо согласуются с данными работы [75]:  $g_{\perp} = 2,003$ ,  $g_{\parallel} = 2,066$ ;  $\Delta g = 0,063$ .

Измерения объемной магнитной восприимчивости надпероксидных препаратов показали, что образцы парамагнитны. Это свойство обусловлено наличием надпероксидного иона  $\text{O}_2^-$ .

Вопросу термического разложения препаратов, содержащих основной надпероксид кальция посвящено ряд работ.

### 19. Сорбционно-структурные свойства исследованных образцов

Номер образца	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	Метод БДХ ( $0,35 \leq P/P_0 \leq 0,99$ ) десорбция		
		$S_{\text{БДХ}}, \text{ м}^2/\text{Г}$	$d, \text{ нм}$	$V, \text{ см}^3/\text{Г}$
1	11,909	9,620	4,214	0,026
2	28,398	37,361	4,184	0,057
3	44,561	26,684	3,849	0,056

В статьях [38, 78] впервые приведены кривые нагревания препаратов, содержащих 5,48 и 16,65 %  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  (или в пересчете на  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  9,37 и 26,76 %, соответственно), на которых зарегистрированы термические эффекты, отвечающие следующим процессам:

I. 100 °С – эндотермический эффект удаления маточной воды;

II. 280 – 300 °С – экзотермический эффект распада  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  по реакции:



III. 390...420 °С – эндотермический эффект распада  $\text{CaO}_2$  по реакции



IV. 515 °С – эндотермический эффект распада  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  по реакции



Авторы [84] предложили термический метод анализа химического состава продуктов разложения  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , основываясь на том, что соединения кальция разлагаются до оксида кальция в различных температурных областях: надпероксид и пероксид кальция одновременно теряют активный кислород, начиная со 195 °С до 460 °С,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – 500...550 °С,  $\text{CaCO}_3$  – выше 550 °С.

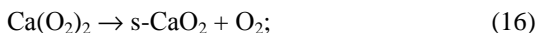
Об одновременном разложении надпероксида и пероксида кальция говорилось в работах [86, 87]. При выдержке препарата при 300 °С в течение 60 мин содержание надпероксида кальция снижалось от 35 до 1 %, а  $\text{CaO}_2$  – от 25 до 7 %. Авторы работ [86, 87] так же, как и [84] рассматривали разложение пероксидных соединений кальция до  $\text{CaO}$  без образования промежуточных соединений.

По данным, изложенным в работе [88], кривая нагревания имеет четыре температурные области:

I. 25...155 °С – образец относительно термически стабилен, большую потерю массы следует отнести к удалению свободной воды;

II и III, соответственно, 155...341 °С и 341...498 °С – области разложения образцов, которые сопровождались значительными потерями массы. Максимальные скорости разложения наблюдали в области II – около 300 °С, в области III – примерно 450 °С.

Авторы предположили, что здесь наиболее вероятны реакции



где  $s\text{-CaO}_2$  – пероксид, образованный при разложении надпероксида кальция;  $o\text{-CaO}_2$  – пероксид в исходном образце.

IV. 498...644 °С – незначительная потеря массы, которую можно отнести к разложению примеси CaCO<sub>3</sub> до CaO и газообразного CO<sub>2</sub>.

Пероксид и надпероксид полностью разлагаются в одной температурной области около 350 °С до начала разложения Ca(OH)<sub>2</sub> (470 °С), т.е. эффекты разложения надпероксида и пероксида кальция налагаются. При этом экзотерма разложения надпероксида «гасит» эндотерму CaO<sub>2</sub>.

Следует отметить, что авторы [88] полагали, как и автор [1], что разложение надпероксида идет до CaO<sub>2</sub>, а не до CaO.

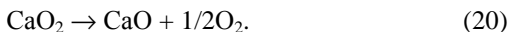
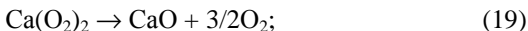
Авторы [89] показали, что разложение CaO<sub>2</sub> начинается со 175 °С, которое быстро возрастает при 300 °С, согласно [90 – 92] разложение CaO<sub>2</sub> характеризуется коротким периодом индукции 240...300 °С, а быстрый и полный распад CaO<sub>2</sub> протекает при 300...400 °С с максимумом 375 °С.

Природа эффектов II и III подробно изучалась комплексом методов физико-химического анализа [69].

Установлено, что разложение надпероксида и пероксида кальция идет одновременно в одном и том же температурном интервале (260...290 °С) II эффекта.

III эффект – разложение Ca(OH)<sub>2</sub> по реакции (15).

На основе проведенных исследований авторы [69] показали, что эффект II отвечает одновременному разложению надпероксида и пероксида кальция до оксида:



Показано, что разложение образцов CaO<sub>2</sub> с чистотой 79,8 и 90,6 % протекает в области температур 325...405 °С (максимум 350...375 °С), а Ca(OH)<sub>2</sub> – в области 405...520 °С (максимум 470 °С).

Во всех опубликованных ранее работах, представленных в табл. 20, сообщается, что разложение пероксидных соединений кальция завершается до начала удаления химически связанной воды из Ca(OH)<sub>2</sub>.

Термические эффекты, представленные в табл. 20, показаны для CaO<sub>2</sub>, Ca(OH)<sub>2</sub> и основного надпероксида кальция Ca(OH)O<sub>2</sub>. Значения надпероксида кальция Ca(O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> в образцах, исследованных авторами [38, 69, 86, 87], пересчитаны на основной надпероксид кальция Ca(OH)O<sub>2</sub>, чтобы не было разногласий в терминологии и на основании работ, проведенных авторами [32].

В таблицу 20 не включены термические эффекты удаления воды и CO<sub>2</sub>, поскольку они хорошо согласуются, отвечают, соответственно, температурным областям 50...180 °С (максимум 90...120 °С) и 600...780 °С (максимум 700...720 °С). Массовая доля воды во всех образцах не превышала 2,5 %.

## 20. Сравнительные данные температурных областей разложения исследованных веществ

№ пп	Содержание в продукте, %				Область разложения, °С						Источник
	Ca(OH)O <sub>2</sub>	CaO <sub>2</sub>	Ca(OH) <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>	Ca(OH)O <sub>2</sub>		CaO <sub>2</sub>		Ca(OH) <sub>2</sub>		
					Эффект I, °С	Пик эффекта I, °С	Эффект II, °С	Пик эффекта II, °С	Эффект III, °С	Пик эффекта III, °С	
1	9,4	89,8				320		420			38
2	5,3	90,6				320		420			38
3	26,8	70,9			280...300	290	390...415	392		515	78
4	54,7					280		360			88
5					Ca(OH)O <sub>2</sub> + CaO <sub>2</sub>						
6	42,7	25,0	35,0	5	280...300			300			87
7	68,2	24,3	35,8		254...415			295	425...492	455	69
8	68,5	23,7	35,8		251...421			290	421...489	460	69
9	24,3	43,3	41,0		186...418			300	418...519	475	69
10	2,9	64,4	24,4		323...397			375	397...481	453	69
11	1,50	62,0	29,1		338...399			380	399...498	465	69
12		95,7		4			330...461	401	461...625		94
13		99,1					305...370	370			95
14		82,1					300...350				93
15		75,1		14,5			240...420	375			96
16							275				82
17		90,6	9,4				327...395	350	415...500	479	69
18		79,8	20,2				325...405	375	405...520	470	69
19			98,0							530	78
20			98,0						378...590	528	94
21										580	96
22			98,0						415...520	475	69

Термический анализ препаратов, содержащих  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , проводили на термогравиметрическом/дифференциальном термическом анализаторе EXSTAR TG/DTA 7200 (SII NanoTechnology, Япония) со скоростью нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Программное обеспечение прибора (см. разд. 1.3) позволяло регистрировать следующие параметры и характерные кривые: Т – температурная кривая; ТГ – термогравиметрическая кривая изменения массы образца; ДТГ – дифференциальная термогравиметрическая кривая; ДТА – кривая дифференциального термического анализа.

Характерные кривые ДТА и ДТГ для образцов, содержащих  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , представлены на рис. 32. Запись проведена при скорости нагревания  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ . На кривых ДТА и ДТГ (рис. 32) в диапазоне температур  $250\dots550^\circ\text{C}$  зарегистрированы два эффекта:

I.  $255\dots300^\circ\text{C}$  – разложение пероксидных соединений кальция с максимумом  $288^\circ\text{C}$ , что подтверждено отсутствием остаточного активного кислорода методом химического анализа [32, 63];

II.  $340\dots450^\circ\text{C}$  – разложение  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с максимумом  $404^\circ\text{C}$ .

Представленные результаты полностью согласуются с данными, полученными ранее [69, 89]. Уже делались предположения, что надпероксидный и пероксидный кислород выделяются в одной температурной области одновременно и в работе [89] сообщалось, что к  $500^\circ\text{C}$  практически полностью завершается разложение образцов и только небольшой процент потери массы наблюдается в области высоких температур  $600\dots720^\circ\text{C}$  с максимумом около  $640\dots700^\circ\text{C}$ , который уверенно можно отнести к удалению  $\text{CO}_2$  при разложении  $\text{CaCO}_3$ .

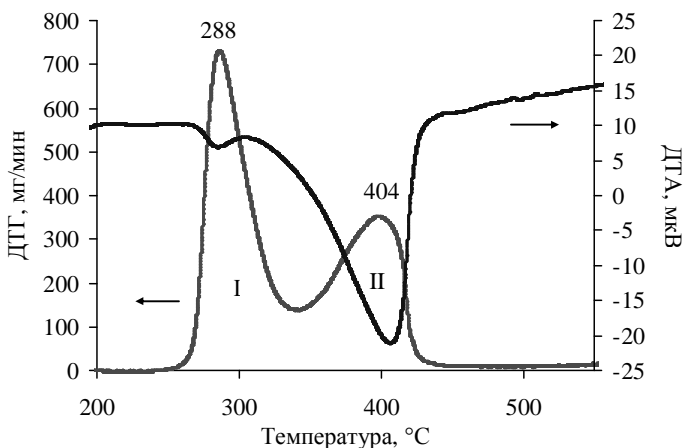


Рис. 32. Дифференциальные кривые ДТА и ДТГ образца, содержащего 67,3 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$

В работе [55] показано, что препараты, содержащие  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , активны к диоксиду углерода в потоке влажного воздуха и могут использоваться в качестве сырья для производства регенеративных продуктов в системах жизнеобеспечения наряду с применяющимися сегодня продуктами на основе надпероксидов калия и натрия, основной надпероксид кальция снижает пожароопасность  $\text{KO}_2$  и  $\text{NaO}_2$  [55, 73].

Основной надпероксид кальция неустойчив на открытом воздухе, реагирует с  $\text{CO}_2$  и влагой, теряя активный кислород (табл. 21).

Установлено, что препараты, содержащие  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , при хранении в герметично закрытой упаковке без доступа воздуха устойчивы более 10 лет (табл. 22).

Хранение препаратов с различным содержанием основного надпероксида кальция в течение 10 лет в герметичной таре, исключающей взаимодействие их с атмосферной влагой и диоксидом углерода, не оказало существенного влияния на состав и свойства образцов. Это подтверждает механизм образования и стабилизации основного надпероксида кальция, предложенный авторами [32, 71].

### 21. Химический анализ образца при хранении на открытом воздухе

Номер опыта	Время хранения, ч	Содержание, %		
		$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaO}_2$	$\text{CaCO}_3$
1	0	63,3	32,0	3,1
2	48	9,9	40,7	5,9
3	6 сут	7,0	38,0	20,5
4	8 сут	6,2	21,8	36,7

### 22. Химический анализ образцов при хранении

Номер опыта	Время хранения, год	Содержание, %		
		$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaO}_2$	$\text{CaCO}_3$
1	0	71,8	8,5	1,9
	1	71,4	8,3	1,8
	4	71,6	8,4	2,0
	7	70,9	8,5	2,0
	12	71,2	8,2	1,9
2	0	62,6	12,7	2,5
	1	62,0	12,3	2,4
	4	62,3	12,5	2,6
	8	61,9	12,6	2,5
	13	62,2	12,4	2,3
3	0	43,8	25,6	3,2
	1	43,4	25,3	3,5
	5	43,6	25,1	3,1
	8	42,9	25,7	3,7
	11	42,6	25,3	3,4



## 5. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА $\text{CaO}_2$

---

Из класса пероксидных соединений кальция, рассмотренных ранее, таких как восьмиводный кристаллогидрат  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , дипероксо-сольват  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , основной надпероксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$  безводный пероксид кальция  $\text{CaO}_2$  является наиболее востребованным в течение многих десятилетий благодаря своим уникальным свойствам сохранять активный кислород, находясь в твердом состоянии. Благодаря этому  $\text{CaO}_2$ , как источник пероксида водорода и активного кислорода, известен с начала 19-го столетия. Впервые подробное исследование этого вещества было проведено в 1810 г. французским химиком Ж. Гей-Люссаком. Многотоннажное производство его в настоящее время налажено, главным образом, в Китае и Индии, он широко применяется в Китае, США, европейских странах для отбеливания, окисления, дезодорации, дезинфекции и т.д. Исходя из этих свойств, к числу высокопотребляемых областей приложения  $\text{CaO}_2$  следует, прежде всего, отнести сельское хозяйство, пищевую, парфюмерную, фармацевтическую промышленность и другие области.

Пероксид кальция имеет следующие классификационные и сертифицированные индексы: CAS – 1305-79-9; EINECS – 215-139-4; TSCA – R117-7967.

В России, к сожалению, пероксид кальция не находит столь широкого применения. ОАО «Корпорация «Росхимзащита» (бывший «ТамбовНИХИ») пероксид кальция производит с 1991 г. В отдельные годы объем выпуска порошка  $\text{CaO}_2$  достигал 20 т/год. В настоящее время он производится в небольших количествах, так же как и на предприятиях ОАО «Синтез» (г. Дзержинск, Нижегородская обл.) и ОАО «Химпром» (Чувашская Республика, г. Новочебоксарск) из-за высокой стоимости исходного сырья – пероксида водорода, что ведет к удорожанию и продукта синтеза – пероксида кальция.

Сотрудниками ИОНХ РАН им. Н.С. Курнакова и ОАО «Корпорация «Росхимзащита» [1 – 3, 27, 55] внесен большой научный вклад в исследовании методов синтеза, изучении физико-химических свойств и областей применения пероксидных соединений кальция в России.

Сегодня известно более 300 патентов, относящихся к разработке способов получения и областям практического использования пероксида кальция.

Лидирующими странами являются Япония (более 100 патентов), США и Великобритания (более 60 патентов). За последние годы возросла патентная активность Китая. Основная область применения

пероксида кальция в Японии и Китае – сельское хозяйство, где  $\text{CaO}_2$  используется в составах для покрытия семян риса, обеззараживания почвы и т.д.

В России получено около 50 патентов, пятнадцать из которых относятся к способам получения, остальные – к различным областям использования (выращивание риса в Краснодарском крае, в составах твердых источников кислорода, для обеззараживания воды и др.).

В настоящей главе изложены способы получения, физико-химические свойства, благодаря которым  $\text{CaO}_2$  находит все новые и новые области применения.

## 5.1. СИНТЕЗ $\text{CaO}_2$

Анализ патентной и научно-технической информации показал, что все способы получения безводных пероксидов щелочноземельных металлов можно подразделить на 5 основных направлений, о которых сообщалось в работах [1 – 3, 27, 55]:

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

Как показали многолетние научные и прикладные исследования ученых различных стран, наиболее востребованными в настоящее время способами, обеспечивающими получение пероксида кальция высокой чистоты и реализованными в промышленности являются способы, основанные на проведении реакций с растворами пероксида водорода:

- 1) конверсионный – взаимодействие растворов солей кальция с пероксидом водорода в аммиачной или щелочной среде [1 – 3, 18, 55, 86 – 103];
- 2) реакция прямого взаимодействия оксида или гидроксида кальция с раствором пероксида водорода различной концентрации [1 – 3, 104 – 121].

Конверсионным способом, как правило, получают сначала восьмиводный кристаллогидрат пероксида кальция  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , затем его дегидратируют при температуре 100...110 °С при атмосферном давлении или в вакууме и получают безводный  $\text{CaO}_2$ .

Конверсионный способ получения пероксида кальция  $\text{CaO}_2$  имеет практическое значение, когда требуется вещество с массовой долей  $\text{CaO}_2$  более 90 %, например, в качестве химреактива.

Широкого практического значения способ синтеза  $\text{CaO}_2$  из солей кальция не получил, поскольку при многотоннажном производстве такой способ, во-первых, экономически невыгоден, так как используются разбавленные растворы и дистиллированная вода, и, во-вторых, возникает экологическая проблема утилизации большого количества стоков, загрязненных остатками гидроксида аммония или щелочи, требующих дополнительной очистки. При этом осадок пероксида кальция необходимо отмывать от анионов солей, аммиака или щелочи, что ведет к увеличению расхода дистиллированной воды.

Применение концентрированных растворов аммиака или щелочи требует более сложного оборудования и средств защиты органов дыхания людей, работающих на данном производстве.

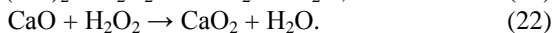
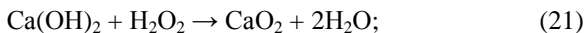
Подробнее способы получения  $\text{CaO}_2$  из растворов солей кальция изложены в монографиях И.И. Вольнова [1 – 3] и работах [18 – 26].

В настоящей книге подробно представлены исследования параметров синтеза и сушки  $\text{CaO}_2$ , получаемого реакцией взаимодействия  $\text{CaO}$  или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с раствором пероксида водорода, приемы, реализованные в промышленности разных стран. Получение  $\text{CaO}_2$  по этому способу гораздо экономичнее, производительнее и экологически безопаснее, обеспечивает высокое качество целевого продукта с массовой долей  $\text{CaO}_2$  до 85 %.

В лабораторных условиях в небольших количествах из твердого  $\text{CaO}$  или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и парообразного пероксида водорода с концентрацией 33,5...94,5 % в ИОНХ РАН (г. Москва) получали  $\text{CaO}_2$  с содержанием до 90 % [104, 105], но, как замечено авторами [105], синтез энергоемок и имеет невысокий практический выход вещества.

На основании обзора патентной и научно-технической информации установлено, что в промышленных условиях пероксид кальция начали производить в 70-х годах XX столетия.

В основу производства положены следующие реакции:



В качестве сырья применяется сухой оксид, гидроксид кальция, либо известковое молоко и пероксид водорода с концентрацией, в основном, 30...50 %, редко – низкоконтрированные растворы от 2 до 20 %  $\text{H}_2\text{O}_2$  [114, 116 – 118, 121] и высококонтрированные более 60 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ . В последнем случае пероксид водорода наносится на оксид или гидроксид аэрозольно. Мольное соотношение  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Ca}(\text{OH})_2$  (или  $\text{CaO}$ ) может быть от 0,2 до 7 и выше. Получают порошкообразный продукт с содержанием  $\text{CaO}_2$  до 90 %.

Самый длительный технологический процесс получения  $\text{CaO}_2$  включает несколько стадий:

- 1) подготовка исходных компонентов;
- 2) синтез – смешение исходных компонентов твердого  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{CaO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  или известкового молока с раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ ;
- 3) отделение твердой фазы на фильтре;
- 4) сушка;
- 5) размол, рассев сухого порошка  $\text{CaO}_2$ ;
- 6) упаковка готового продукта.

По такому способу получали  $\text{CaO}_2$  авторы работ [100, 99, 114 – 116, 118].

По способу, описанному в патенте [121], гидроксид кальция используют в виде водной суспензии, раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  приливают путем регулируемой подачи со скоростью 0,006...0,060 моль  $\text{H}_2\text{O}_2$  на моль  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в минуту. Перед стадией термической дегидратации осадок гидрата пероксида кальция отделяют от раствора декантацией. Термическую дегидратацию проводят в токе нагретого воздуха.

Японскими авторами предложены способы получения [106, 112], в которых реакцию между оксидом или гидроксидом кальция с раствором пероксида водорода проводят при температуре 30...120 °С в течение 0,5...60 мин и подают на сушку либо влажный  $\text{CaO}_2$  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.

В некоторых способах взаимодействие гидроксида кальция с водным раствором пероксида водорода осуществляют в присутствии стабилизатора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , который выбирают из ряда: фосфат щелочного металла, этилендиаминтетрауксусная кислота, комплекс полиэтиленгликоля с оксидом фосфора (V) и добавляют из расчета  $10^{-3}$ ... $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> [99, 119 – 121].

По способу, изложенному в работе [107], 50 %-ную водную суспензию  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и 70 %-ный раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  (стабилизированного добавлением 300 мг/ дм<sup>3</sup>  $\text{PO}_4^{3-}$ ) 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.

В работах [108, 110, 113, 117] предлагается непрерывный способ получения 75 %-ного  $\text{CaO}_2$  при одновременной подаче в смеситель твердого  $\text{CaO}$  или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и стехиометрического количества 30...70 %-ного раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ . 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 ОАО «Корпорация «Росхимзащита» суспензию сушили на установке с виброкипящим слоем инертного материала марки А1-ФМУПС, а осадок после фильтрации – в вакууме в поле СВЧ [122, 123].

### 5.1.1. ИСХОДНОЕ СЫРЬЕ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЕРОКСИДА КАЛЬЦИЯ

Сырьем для получения пероксида кальция являются  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в основном, 25...50 %-ной концентрации. Требования к сырью определяются качеством пероксида кальция, так для получения пероксида кальция с содержанием выше 70 % необходимо использовать марки исходных компонентов «хч», «ч». Содержание  $\text{CaO}_2$  в продукте значительно зависит от примесей, содержащихся в исходных продуктах, которые вызывают разложение пероксида водорода и  $\text{CaO}_2$ .

Цена на пероксид кальция заметно колеблется в зависимости от марки применяемого сырья – «хч», «ч» или «техническое».

Исследовали гидроксид кальция различного качества, например, продукт, который используется на сахарных заводах Тамбовской области для очистки сахара, на металлургическом комбинате г. Липецка, как сырье месторождений (г. Елец) и др. Гидроксид кальция получают газовым или угольным обжигом карбоната кальция до оксида кальция с последующим гашением водой. В образцах, получаемых угольным обжигом, присутствовали остатки продуктов горения угля, что придавало продуктам серый оттенок. Во всех образцах содержалось более 10...15 %  $\text{CaCO}_3$ .

В поисках исходного сырья для получения  $\text{CaO}_2$  было проведено несколько синтезов из известкового молока (плотность  $\rho = 1,11 \text{ г/см}^3$ , содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  – 17,84 %), которое применяется на заводах ЖБИ (железобетонные изделия) г. Тамбова для выпуска бетона. Сухой синтезированный порошок содержал  $\text{CaO}_2$  не более 60 % и  $\text{CaCO}_3$  более 10 %.

На основании проведенных работ для получения  $\text{CaO}_2$  в промышленных условиях было рекомендовано применять  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  по ТУ У 142 91840.005–99 (г. Славянск Донецкой обл., Украина). Содержание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в таком продукте составляет более 95 %, отсутствуют видимые примеси, порошок белого цвета с небольшими примесями оксида кальция и карбоната. Такое качество обеспечивает получение продукта с содержанием  $\text{CaO}_2$  более 80 %.

Проводились исследования по влиянию качества раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  на состав продукта синтеза.

Известны следующие промышленные методы производства пероксида водорода [33, 34, 124]:

- каталитическое восстановление органических растворов алкилантирахинонов;
- жидкофазное окисление изопропилового спирта ИПС кислородом воздуха;

– гидролиз раствора пероксодисерной кислоты (электрохимический метод).

Получение пероксида водорода антрахиноновым способом осуществляется за рубежом. Каталитическое восстановление органического раствора алкилантрахинона, в первую очередь, 2-этил-, 2-трет-бутил- и 2-пентилантрахинонов, водородсодержащим газом с получением алкилантрагидрохинона и последующим окислением его кислородом или воздухом до пероксида водорода, экстрагируемого водой. В основе технологии производства пероксида водорода органическим методом лежит использование реакции жидкофазного окисления изопрпилового спирта кислородом воздуха, протекающей по цепному механизму. Благодаря использованию высокоэффективных методов разделения по данной технологии, получают два конечных продукта: пероксид водорода и ацетон.

Первая стадия: получение технического изопрпилового спирта гидратацией пропилена на сильноокислом сульфокатоните с последующим выделением изопрпилового спирта ректификацией. Побочный продукт – диизопрпиловый эфир, применяемый в производстве бензинов в качестве высокооктановой добавки.

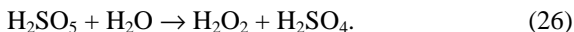
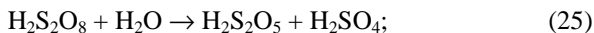
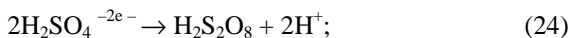
Вторая стадия: получение пергидроля (30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) окислением ИПС:



Технологическая схема получения пероксида водорода изопрпиловым методом включает три главных стадии: стадию окисления спирта и две стадии ректификации для разделения реакционной смеси. На первой из них происходит выделение пероксида водорода в виде его водного раствора, который может содержать от 27,5 до 50 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

В настоящее время этим способом в России получают пероксид водорода в ОАО «Химпром» (г. Новочебоксарск), ООО «Синтез Ацетон» (на базе ОАО «Синтез», г. Дзержинск Нижегородской обл.), а также на ФКП «Анозит» (ФГУП «Куйбышевский химический завод» Новосибирской обл.).

Процесс получения пероксида водорода гидролизом пероксодисерной кислоты состоит в переводе пероксодисерной кислоты в пероксид водорода и серную кислоту при нагревании исходного раствора до температуры кипения и отгонки образовавшегося готового продукта 35...40 %-ной концентрации.



В промышленности гидролиз раствора пероксодисерной кислоты осуществляется в две стадии. На первой стадии при нагревании растворов пероксодисерной кислоты в пленочных испарителях основное количество пероксида водорода переводится в паровую фазу. На второй стадии пероксид водорода, оставшийся в жидкой фазе, выделяется перегонкой с острым паром.

Электрохимический метод получения перекиси водорода является очень энергоемким. Затраты на электроэнергию составляют до 40 % себестоимости продукта.

Специфические особенности технологии электрохимического метода позволяют получать сорта перекиси водорода с диапазоном концентраций от 30 до 98 % и водные растворы пероксида водорода высокой степени чистоты. Благодаря этому такой пероксид водорода находит широкое применение в медицине, фармацевтике, радиотехнике, электронике и др. В настоящее время этим способом в России получает пероксид водорода только ФКП «Анозит».

В качестве возможного сырья раствора пероксида водорода исследовали 29 %-ный раствор  $H_2O_2$  марки «чда», ГОСТ 10929–78, 30 %-ный раствор марки «медицинская», ГОСТ 177–88, 35...50 %-ный раствор марки «техническая» отечественного производителя.

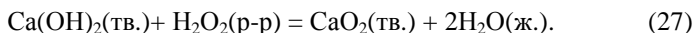
Необходимо отметить, что технический пероксид водорода содержит примесь ацетона и уксусной кислоты, так как получается по реакции окисления органических компонентов кислородом воздуха, при электрохимическом синтезе пероксида водорода эти примеси отсутствуют.

При использовании технического пероксида водорода в синтезе пероксида кальция наблюдали обильное вспенивание суспензии, в результате чего твердую фазу трудно было отделить на фильтре и в продукте после сушки содержалось не более 60 %  $CaO_2$ . При введении в суспензию 3...4 % фосфорной или борной кислот образование пены не наблюдалось, осадок представлял собой труднофильтруемую гелеобразную массу, которую приходилось промывать дистиллированной водой. Содержание  $CaO_2$  в продукте составляло до 70 %.

Продукт лучшего качества с содержанием  $CaO_2$  более 80 % получали при использовании раствора пероксида водорода, полученного электрохимическим синтезом, поэтому целесообразно применять пероксид водорода, не содержащий органические примеси.

### 5.1.2. СИНТЕЗ $CaO_2$ В ЛАБОРАТОРНЫХ УСЛОВИЯХ

В настоящем разделе изложены результаты исследований условий получения  $CaO_2$  высокой чистоты на небольших количествах  $Ca(OH)_2$  (до 50 г):



Согласно данным работ [1, 18 – 20] и нашим исследованиям [22 – 27],  $\text{CaO}_2$  в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  образуется при использовании растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  с концентрацией ниже 35 %. При более высоких концентрациях  $\text{H}_2\text{O}_2$  продуктом реакции с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  являются молекулярные аддукты состава  $\text{CaO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}_2$  (см. раздел 3 настоящей книги).

Гидратированный пероксид кальция получали взаимодействием сухого  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или его 50 %-ный водной суспензии с водным раствором пероксида водорода концентрацией 2...50 %, в мольном отношении  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Ca}(\text{OH})_2 = 1 \dots 10$ .

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

Результат не менялся от последовательности смешения компонентов или при одновременном внесении их в реакционную емкость [114]. На содержание  $\text{CaO}_2$  не оказывало влияние время выдержки суспензии перед фильтрацией от 1 до 40 мин.

Условия проведения экспериментов и конечные результаты представлены в табл. 23.

Пероксид кальция с чистотой 75...91 % можно получить в широком диапазоне концентраций  $\text{H}_2\text{O}_2$  и молярном отношении исходных компонентов. Увеличение молярного отношения от 1,2 до 10 позволяет получить пероксид кальция с высоким содержанием основного вещества более 85 %  $\text{CaO}_2$  даже при использовании разбавленных растворов  $\text{H}_2\text{O}_2$  ниже 8 %. Этот же результат может быть получен и при использовании разбавленных растворов, если продукт реакции до сушки обработать на фильтре пергидролем в массовом отношении 1:1 (опыты № 2 и 6, табл. 23).

Не отмечено существенного влияния на содержание  $\text{CaO}_2$  в конечном продукте концентрации суспензии, содержащей от 10 до 50 %  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . При более высокой концентрации получается паста гидроксида кальция, которую трудно перемешивать и регулировать температуру в зоне реакции.

Образцы № 22, 23 сушили в вакууме без фильтрации, такой способ не снижает качество целевого продукта, но для промышленного применения не представляет интереса в связи с высокой энергоемкостью. Синтезы проводили на 1...2 г порошка  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Содержание влаги в остатке на фильтре влияет на качество целевого продукта, чем меньше свободной воды остается в твердой фазе, тем выше концентрация  $\text{CaO}_2$  в сухом препарате.



### 23. Условия проведения синтезов и конечные результаты

Номер опыта	Раствор H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %	Молярное отношение H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> : Ca(OH) <sub>2</sub>	Температура синтеза, °С	Условия сушки			Содержание CaO <sub>2</sub> , %	S <sub>уд.</sub> , м <sup>3</sup> /г
				Температура, °С	Время, мин	Давление		
1	2,0	1,0	18...22	20...120	60	атм.	65,2	95,5
2	2,0	1,3	18...22	20...120	60	атм.	89,3	38,2
3	3,2	1,2	18...25	20...120	60	атм.	77,6	44,7
4	3,2	1,2	20...25	150...160	35	атм.	65,0	45,1
5	5,0	1,0	18...52	20...120	60	атм.	87,6	37,6
6	5,0	1,1	20...23	20...130	60	атм.	70,8	33,4
7	5,0	2,4	20...23	20...130	60	атм.	85,7	46,1
8	5,0	2,4	20...25	20...140	60	вакуум	89,4	75,1
9	5,0	3,6	20...23	20...85	90	вакуум	85,3	77,3
10	5,0	7,0	19...25	50	90	вакуум	86,6	69,2
11	5,0	7,0	20...23	50...120	90	вакуум	85,1	70,6
12	8,5	1,2	20...30	20...140	60	вакуум	85,5	79,1
13	16,0	2,4	20...40	20...120	60	вакуум	86,4	73,4
14	32,2	2,4	20...40	25	480	вакуум	89,9	68,9
15	33,0	1,2	20...40	50	90	вакуум	91,0	61,0
16	34,2	1,0	18...24	60	90	атм.	66,8	43,2
17	32,5	10,0	20...37	20...140	60	атм.	88,6	72,3
18	49,8	1,5	20...28	20...130	60	атм.	83,6	68,9
19	35,6	1,5	35	20...130	60	атм.	80,8	55,4
20	35,6	1,5	55	20...130	60	атм.	80,3	49,6
21	32,4	1	28	25	10	вакуум	85,6	77,4
22	32,4	1	26	100	2	вакуум	83,9	69,5

Процессу фильтрования суспензии  $\text{CaO}_2$  были посвящены отдельные исследования, поскольку эта стадия занимала много времени. Проблема заключалась в том, что при синтезе образуются частицы различного размера от 0,2 мкм и более (см. разд. 2.1), в результате чего при разделении суспензии наблюдался либо проскок мелкодисперсной фракции в фильтрат, что вело к значительным потерям продукта, либо мелкие частицы забивали поры фильтра, что также осложняло процесс фильтрования в целом, поэтому необходимо было выбрать производительный способ фильтрования и фильтрующий материала.

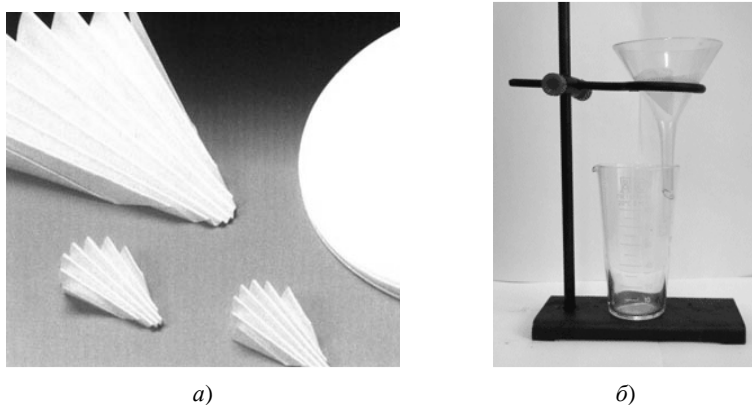
Последний должен удовлетворять двум основным требованиям: быть химически инертным по отношению к компонентам суспензии и обеспечивать полное и быстрое отделение твердых частиц от жидкой фазы.

Способ фильтрования через стеклянную воронку с бумажным фильтром при окружающем давлении является в лабораторном синтезе самым простым и удобным, но в данном случае не пригоден по причинам, указанным выше, как при использовании складчатого или многослойного фильтра, так и при использовании нескольких слоев из фильтровальной бумаги (рис. 33).

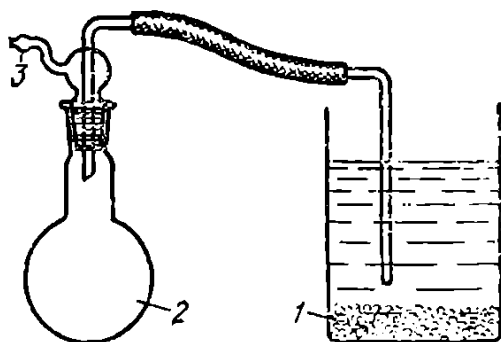
Воронка с перегородкой из пористого стекла также не улучшила результата.

Повышение температуры синтеза до 40...50 °С способствовало увеличению скорости фильтрования, в этом случае получали сыпучий крупнокристаллический осадок, но содержание  $\text{CaO}_2$  и удельная поверхность сухого порошка снижались.

Проверен был способ декантации жидкой фракции с отстоявшегося осадка (рис. 34).



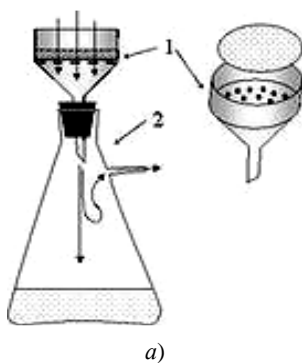
**Рис. 33. Фильтрование через стеклянную воронку с плотным фильтром:**  
*a* – подготовка бумажного фильтра; *б* – установка для фильтрования



**Рис. 34. Схема процесса декантации:**  
 1 – отстоявшийся осадок; 2 – колба для сбора жидкости;  
 3 – отвод к водоструйному насосу

Этот способ имеет ряд недостатков. Во-первых, скорость оседания частиц  $\text{CaO}_2$  в растворе очень низкая, процесс занимает до нескольких суток, что ведет к потере активного кислорода в результате реакции гидролиза образовавшегося  $\text{CaO}_2$  с водой. Во-вторых, при откачке жидкости происходит взмучивание и мелкокристаллическая фракция твердой фазы захватывается с раствором. В-третьих, твердый остаток содержит до 70 % свободной воды и требуется дополнительное отделение на фильтре, поэтому этот способ нецелесообразно применять для получения  $\text{CaO}_2$ .

Для интенсификации процесса фильтрование проводили с применением вакуума (рис. 35). Создание разности давлений по обеим сторонам фильтра позволило ускорить выделение твердой фазы из суспензии.



**Рис. 35. Фильтрование суспензии под вакуумом:**  
 а – схема; 1 – воронка Бюхнера; 2 – колба Бунзена; б – лабораторная установка

Прибор для фильтрования под вакуумом (рис. 35) состоит из фарфоровой воронки с перфорированной (дырчатой) перегородкой – воронки Бюхнера и колбы Бунзена. В воронку помещали круглый фильтр из фильтрующего материала. Необходимо, чтобы диаметр фильтра был равен диаметру перегородки, фильтр должен ложиться без складок и закрывать все отверстия. Отросток колбы соединяют вакуумным резиновым шлангом с предохранительным сосудом – склянка Тищенко, чтобы уловить фильтрат при случайном выбросе его из колбы.

В настоящее время в распоряжении химиков имеются фильтры на основе бумаги и тканей из различных синтетических материалов – полиамидов, полиэфиров, полиэтилена и полипропилена, поливинилхлорида и его сополимеров с винилацетатом и акрилонитрилом, нитрона и других. К преимуществам синтетических фильтровальных материалов относятся их высокая механическая прочность в сочетании с термостойкостью (кроме некоторых полимеров), устойчивость к действию многих агрессивных жидкостей. Имеется большой ассортимент фильтров из стеклоткани саржевого или полотняного переплетения, из стекловолнистой бумаги, нетканого стекловолнока.

Опыт показывает, что наиболее практичны щелочестойкие тканые фильтрующие материалы из синтетических и стекловолокон. При использовании ворсистых нетканых материалов (например, иглопробивная ткань из стекловолнока) осадок трудно снять с поверхности фильтра, он забивается, для очистки фильтр необходимо промыть разбавленным раствором соляной кислоты.

Пригодна для фильтрования и хлопчатобумажная ткань (бельтинг), но в процессе фильтрования наблюдается проскок твердой фазы, поэтому под слой ткани следует прокладывать слой фильтровальной бумаги. В принципе, эта рекомендация в той или иной мере сохраняется для всех материалов. В процессе исследований не удалось из проверенных в лаборатории материалов, указанных выше (кроме полиэтилена и полипропилена), выбрать фильтр-материал, который бы полностью задерживал твердую фазу.

Фильтрование суспензии проводили следующим образом. На дно фарфоровой воронки диаметром 10 см помещали один слой фильтровальной бумаги, затем слой из капроновой ткани, затем жидкую фракцию пропускали 2-3 раза через фильтр до получения прозрачного раствора.

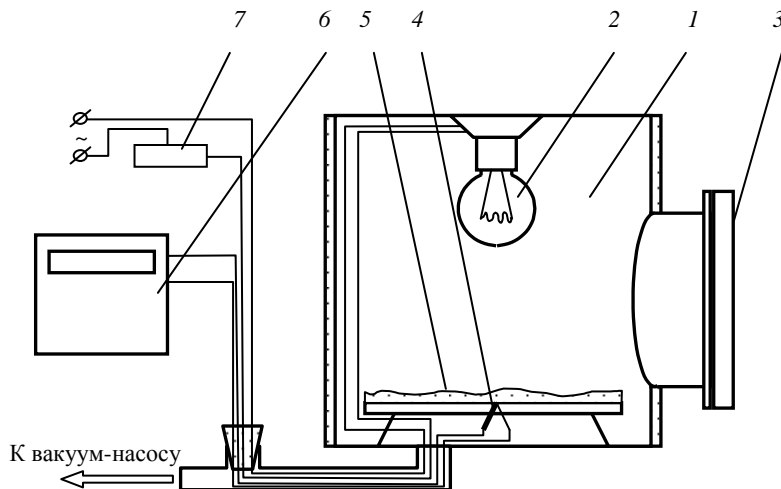
По результатам проведенных исследований можно заключить, что на качество целевого продукта оказывают влияние много параметров на всех стадиях процесса синтеза, фильтрования и сушки. Сложно оптимизировать и выделить основные из них. Главная задача – создать условия для полной кристаллизации твердой фазы  $\text{CaO}_2$  и снизить, а лучше, исключить возможность протекания обратной реакции взаимодействия  $\text{CaO}_2$  и воды.

### 5.1.3. СПОСОБЫ СУШКИ CaO<sub>2</sub>

В лабораторных условиях исследованы различные способы сушки: в вакууме с нагревом в инфракрасном ИК-диапазоне, при атмосферном давлении в лабораторном сушильном шкафу при температурах от 50 до 200 °С, в СВЧ-поле, в бытовой микроволновой печи объемом 20 л марки «Samsung» при мощности от 700 до 800 Вт.

Вакуум-сушку с нагревом в ИК-диапазоне проводили на пилотной установке, разработанной в ОАО «Корпорация «Росхимзащита». Сушка в вакуум-сушильном лабораторном шкафу малопроизводительна. Время сушки увеличивалось за счет малой скорости подвода тепла к увлажненному материалу, так как нагревательные элементы располагались только в верхней части шкафа на расстоянии 10...12 см от сушеного материала. Скорость охлаждения шкафа была также мала. Конструкция вакуум-сушильного шкафа не позволяла разместить в нем термодатчик, поэтому температуру регистрировали по ртутному термометру, помещенному на полку шкафа, где размещали продукт, что вносило большую ошибку измерения.

Пуск вакуумной установки с инфракрасным нагревом позволил в 2-3 раза сократить время сушки. Схема установки изображена на рис. 36.



**Рис. 36. Схема вакуумной сушилки с ИК-нагревом:**

1 – вакуумная камера; 2 – инфракрасный излучатель; 3 – загрузочный люк;  
4 – датчик температуры; 5 – сушимый материал; 6 – потенциометр; 7 – реостат

В качестве сушильной камеры использовали емкость 1 из нержавеющей стали объемом примерно 20 л. Инфракрасную лампу 2 размещали над пастой  $\text{CaO}_2$  5 на расстоянии, обеспечивающем возможно равномерное излучение по всей поверхности продукта. Температуру в зоне реакции во время сушки замеряли при помощи термопары 4, которую подключали к потенциометру 6, а ИК-лампу – к реостату 7 через вакуумный шланг, подсоединенный к камере. Визуальный контроль процесса сушки осуществляли через стеклянный загрузочный люк 3. Интенсивность излучения лампы регулировали с помощью реостата. Пасту  $\text{CaO}_2$  толщиной 1,5...2 см размещали в фарфоровой чашке или на противне из нержавеющей стали. Применение ИК-излучения позволило уменьшить время нагрева и охлаждения пластин, в результате чего общее время сушки удалось сократить примерно в 2-3 раза по сравнению с сушкой в лабораторном вакуумном шкафу.

Дополнительно использовали осушители (цеолит, силикагель), который размещали в непосредственной близости к сушимому материалу. В разд. 4.2.1 сообщалось о применении осушителей для получения основного надпероксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ .

В СВЧ-поле сушили образцы влажного  $\text{CaO}_2$  (пасту) в бытовой микроволновой печи объемом 20 л марки «Samsung», мощностью 1000 Вт, частотой 2450 МГц.

Микроволновый нагрев известен с 40-х годов, он использовался, в основном, в радиоэлектронике. В настоящее время он применяется в различных отраслях промышленности для сушки многих материалов и изделий, разрушения горных пород и бетона, сварки пластмасс, очистки сточных вод, термообработки пищевых продуктов и др. В последние годы широкое внедрение получили микроволновые печи в быту.

В химической технологии были известны отдельные случаи применения микроволнового нагрева, например, при вулканизации каучука, сушке древесины, порошковых материалов. В 1986 г. появились первые публикации, посвященные проведению органического синтеза в условиях микроволнового нагрева.

Из анализа литературных источников последних лет следует, что исследователи стали чаще применять воздействие микроволнового излучения на химические вещества с целью инициирования и/или ускорения химических реакций, дегидратации химических веществ. Разрабатываются принципиально новые установки для проведения химических процессов, где микроволновой нагрев заменяет традиционный способ подвода тепла как при атмосферном давлении, так и вакууме.

СВЧ-нагрев – частный случай диэлектрического нагрева. К СВЧ-диапазону принято относить область частот 300...30 000 МГц, соответствующую длинам волн  $1...10^{-2}$  м. В промышленности и для научных исследований используют 4 частоты:  $915 \pm 25$ ,  $2450 \pm 13$ ,  $5800 \pm 75$ ,  $22\ 125 \pm 125$  МГц. Мощность бытовых микроволновых печей не превышает 1 кВт, а мощность промышленных СВЧ-установок лежит в пределах 2,5...300 кВт.

При сушке материалов любым из существующих способов действуют основные закономерности: влага перемещается от мест с большей влажностью к местам с меньшей влажностью, от мест с высокой температурой – к местам с низкой, от мест с высоким давлением к местам с более низким давлением, т.е. перемещение влаги происходит против направления градиентов влагосодержания, температуры и давления. При высокочастотном способе нагрева температура внутри нагреваемого тела оказывается выше, чем в поверхностных слоях, с которых происходит удаление влаги. Высокочастотная сушка является легко регулируемым и управляемым процессом.

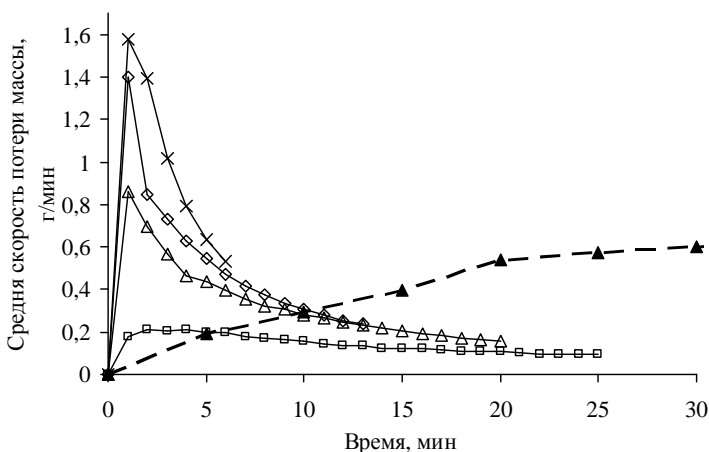
Образцы пасты  $\text{CaO}_2$  сушили при мощности СВЧ-печи 300, 600, 800 Вт. Условия сушки и результаты представлены в табл. 24. В сушильном шкафу образцы дегидратировали при температуре 140 °С.

При сушке пасты  $\text{CaO}_2$  в сушильном шкафу менее 90 мин продукты дегидратации содержат влагу.

На рисунке 37 представлены сравнительные данные средней скорости потери массы (влаги) в образцах, высушенных в шкафу при температуре 140 °С и в поле СВЧ, по которым видно, что скорость сушки образцов в СВЧ-поле значительно выше, чем при нагревании в сушильном шкафу, поэтому целесообразно использовать этот способ подвода энергии для промышленного получения  $\text{CaO}_2$ .

#### 24. Условия сушки и содержание $\text{CaO}_2$ в продукте

Номер опыта	Мощность, Вт	Время сушки, мин		Содержание $\text{CaO}_2$ , %
		СВЧ-шкаф	Сушильный шкаф	
1	100	31		76,1
2	300	15		81,5
3	450	13		82,0
4	600	7		82,3
5	800	5		81,7
6			90	81,3



**Рис. 37. Изменение средней скорости потери массы:**

× – мощность СВЧ 800 Вт; ◇ – мощность СВЧ 600 Вт; △ – мощность СВЧ 300 Вт;  
□ – мощность СВЧ 100 Вт; ▲ – сушильный шкаф 140 °С

#### 5.1.4. ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ ПЕРОКСИДА КАЛЬЦИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

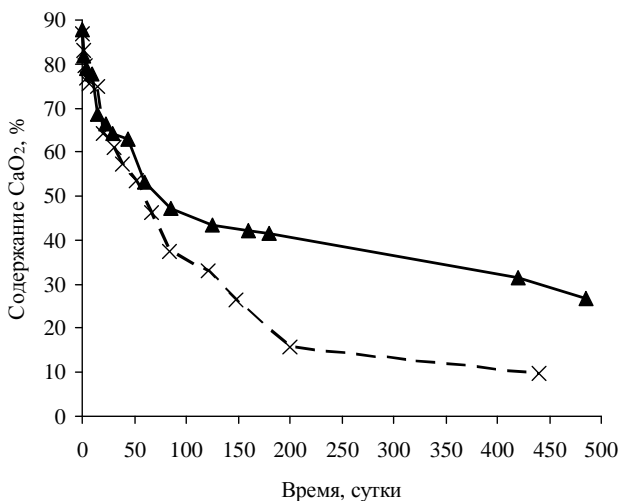
Немаловажным фактором для промышленной технологии, влияющими на содержание  $\text{CaO}_2$ , имеют такие параметры, как время выдержки суспензии и пасты, способ и условия сушки.

Цель эксперимента заключалась в оценке возможности и времени хранения влажного пероксида кальция в виде пасты или суспензии без заметной потери активного кислорода. Эти результаты необходимы для рассмотрения возможности производства и поставки  $\text{CaO}_2$  в виде пасты или суспензии для некоторых областей по более низким ценам за счет исключения дорогостоящей энергоемкой технологической операции сушки суспензии пероксида кальция, поскольку, например, в животноводстве сухой порошок разбавляют при применении водой для вспаивания молодняка.

Эксперимент проводили следующим образом. В 50 %-ное известковое молоко приливали 30...50 %-ный раствор пероксида водорода при мольном соотношении исходных компонентов  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Ca}(\text{OH})_2$  равном 1,2...1,7. Температура в зоне реакции не превышала 40 °С. Одну половину объема приготовленной суспензии пероксида кальция хранили в закрытой колбе объемом 250 мл при комнатной температуре (обозначим образец № 1).

Вторую половину суспензии отфильтровали и влажную пасту (обозначим образец № 2) поместили в полимерную емкость объемом 250 мл с плотно закрывающейся крышкой, хранили при комнатной температуре, периодически проводя анализ на содержание активного кислорода.





**Рис. 38. Зависимость содержания CaO<sub>2</sub> от времени хранения в системе CaO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O:**

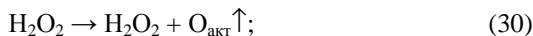
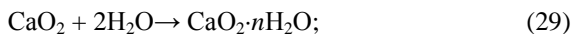
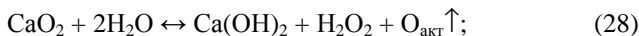
× – содержание CaO<sub>2</sub> после сушки образца № 1;

▲ – содержание CaO<sub>2</sub> после сушки образца № 2

Образцы № 1 и 2 периодически сушили в вакууме при температуре 140 °С, затем в сухом образце анализировали содержание активного кислорода и пересчитывали на CaO<sub>2</sub> (рис. 38). Из графических данных на рис. 38 хорошо видно, что пероксид кальция, находясь в равновесии с жидкой фазой (суспензия), в образец № 1 менее устойчив по сравнению с влажным пероксидом кальция, полученным из образца № 2.

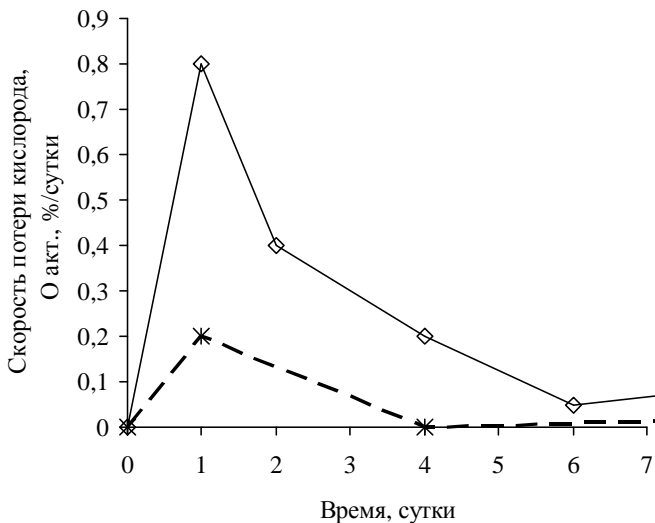
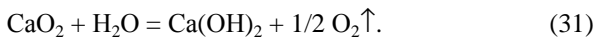
В течение почти 500 суток наблюдения за системой CaO<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O в образце № 1 (суспензия) содержание CaO<sub>2</sub> снизилось до 5,4 %, в образце № 2 – до 33,4 %, содержание Ca(OH)<sub>2</sub> в продукте возросло до 68,4 %, что свидетельствует о реакции взаимодействия CaO<sub>2</sub> с водой.

Эти выводы подтверждаются графически – скорость разложения (рис. 39) и потеря активного кислорода (рис. 40) в системе CaO<sub>2тв</sub> – H<sub>2</sub>O (суспензия) выше, чем в той же системе в отсутствии жидкой фракции в процессе хранения. Потеря активного кислорода происходит постоянно, но скорость потери активного кислорода в первые трое суток выше, чем в последующие дни. По всей видимости, в системе устанавливается некоторое равновесие, где имеют место следующие реакции:

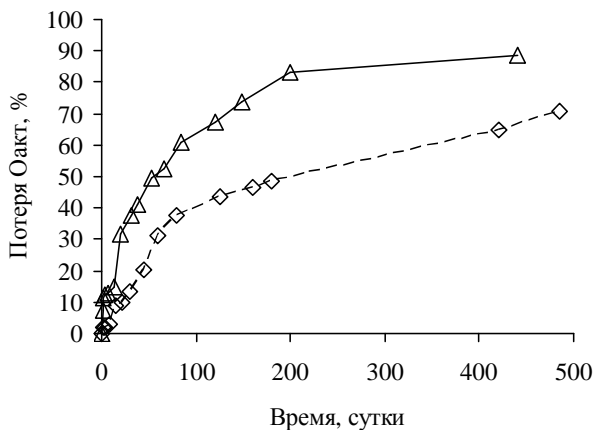


Ca(OH)<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ↔ CaO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O, возможны и другие.

Конечной реакцией является разложение  $\text{CaO}_2$  и образование  $\text{Ca(OH)}_2$  с потерей активного кислорода в системе  $\text{CaO}_{2\text{тв}} - \text{H}_2\text{O}$ :



**Рис. 39.** Изменение скорости потери активного кислорода при хранении в системе  $\text{CaO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ :  
ж – образец № 1;  $\diamond$  – образец № 2



**Рис. 40.** Изменение потери активного кислорода при хранении в системе  $\text{CaO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ :  
 $\Delta$  – образец № 1;  $\diamond$  – образец № 2

Пасту  $\text{CaO}_2$  после фильтрования не следует хранить более 2 ч при комнатной температуре. Превышение этого времени ведет к потере активного пероксидного кислорода, а следовательно, снижению содержания  $\text{CaO}_2$  в продукте сушки.

Из полученных результатов можно отметить следующие преимущества хранения пастообразного пероксида кальция в сравнении с суспензией:

- содержание активного кислорода выше;
- паста занимает меньший объем при более высоком содержании активного кислорода;
- влажный пероксид кальция в виде пасты, содержащий около 45 % влаги, более устойчив при хранении, чем в виде суспензии в равновесии с жидкой фазой;
- паста пероксида кальция может быть упакована в любую полимерную плотно закрывающуюся тару, исключая доступ воздуха, и транспортироваться на дальние расстояния или храниться в полимерной таре при охлаждении в течение 2–3 месяцев, тогда как суспензия значительно быстрее разлагается.

#### 5.1.5. СИНТЕЗ $\text{CaO}_2$ В ОПЫТНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

В опытном производстве ОАО «Корпорация «Росхимзащита» в 90-х гг. были освоены несколько способов получения безводного  $\text{CaO}_2$  на основе прямой реакции гидроксида кальция с раствором пероксида водорода [114, 118].

Во всех способах суспензию  $\text{CaO}_2$  готовили следующим образом. В 50 %-ное известковое молоко приливали 30...50 %-ный раствор пероксида водорода при мольном соотношении исходных компонентов  $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{Ca}(\text{OH})_2$  равном 1,2...1,7. Температура в зоне реакции не превышала 40 °С.

**Способ 1** включает следующие стадии технологического процесса:

- 1) подготовка исходных компонентов;
- 2) смешение исходных компонентов ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) – проведение синтеза при температуре ниже 40 °С, получение суспензии  $\text{CaO}_2$ ;
- 3) отделение твердой фазы на фильтре;
- 4) сушка;
- 5) размол, рассев сухого порошка  $\text{CaO}_2$ ;
- 6) упаковка готового продукта.

Влажный осадок сушили в вакуум-шкафу или в сушильном шкафу с продувом воздухом слоя влажного вещества при атмосферном давлении, что позволило снизить вероятность реакции взаимодействия  $\text{CaO}_2$  с парами воды при повышении температуры. Но при этом про-

дукт спекался и для получения дисперсного порошка  $\text{CaO}_2$  были необходимы дополнительные операции – размол и рассев. По такой технологической схеме получали  $\text{CaO}_2$  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. Производительность установки по сухому порошку  $\text{CaO}_2$  (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.

Для фильтрования суспензии применяли нутч-фильтр, фильтр-пресс и центрифугу.

Нутч-фильтр – открытый цилиндрический резервуар с плоским дном, на которое укладывается фильтрующий материал (рис. 41). Суспензия заливается в фильтр сверху, а с противоположенной стороны дна под фильтрующим материалом создается вакуум, под действием которого происходит разделение (отделение) твердой фазы суспензии (осадок) и жидкой фазы. Применение нутч-фильтра значительно лимитировало технологический процесс получения  $\text{CaO}_2$ . Так же как и на лабораторной установке (разд. 5.1.2) мелкодисперсный осадок забивал поры и фильтрование занимало очень много времени. К недостаткам относятся также сложность выгрузки осадка с фильтра, высокий пропуск мелкодисперсной твердой фазы в фильтрат, для отделения которой требуется дополнительная фильтрация, высокая влажность пасты. Этот способ фильтрации не получил одобрения для промышленного использования.

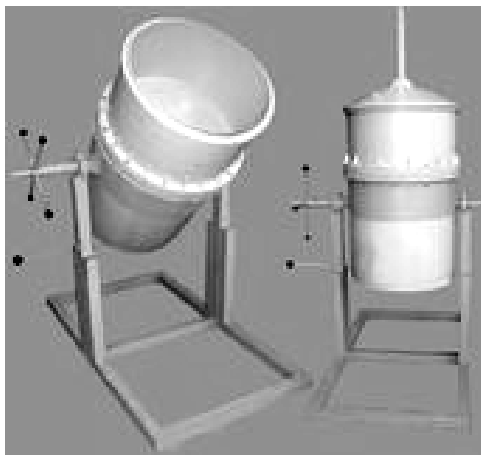


Рис. 41. Нутч-фильтр

Фильтр-пресс рамный – аппарат периодического действия (рис. 42) для разделения под давлением жидких неоднородных систем (суспензий, пульп) на жидкую фазу (фильтрат) и твердую фазу (осадок).

Фильтрацию суспензии пероксида кальция проводили на рамном фильтр-прессе марки ФПР-315. На рисунке 42 показана схема устройства фильтр-пресса рамного и габаритные размеры.

Движущей силой процесса фильтрации является напор подаваемой в аппарат суспензии. Суспензия под давлением поступает внутрь пакета плотно сжатых фильтровальных плит (плит и рам). Плиты обтягиваются фильтровальной тканью. Частицы твердой фазы задерживаются на поверхности фильтровального полотна, а жидкая фаза свободно проникает через мелкие поры фильтроткани и далее через систему каналов выводится из фильтра. Пасту выгружают в чистую тару и направляют на сушку.

Внешний вид аппарата представлен на рис. 43.

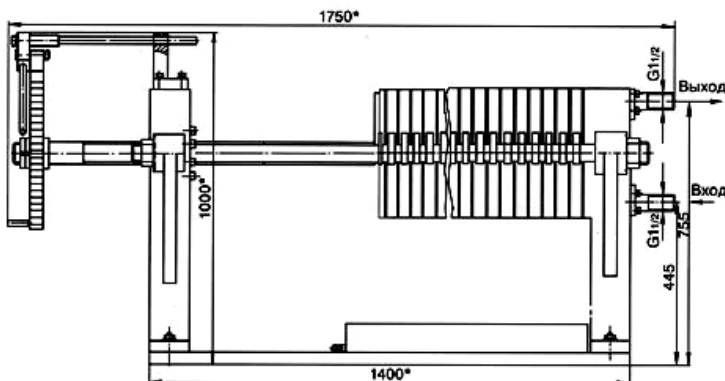


Рис. 42. Схема фильтр-пресса рамного

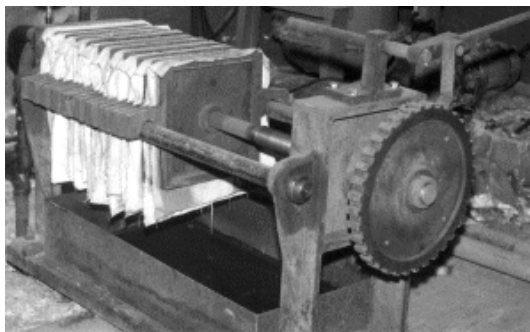


Рис. 43. Фильтр-пресс рамный марки ФПР-315

Из литературных источников известно, что фильтрование под давлением не получило широкого распространения в промышленности, главным образом вследствие серьезного недостатка этого способа – затруднений в подаче суспензии на фильтр в процессе фильтрования. Кроме того, этот способ фильтрования трудоемок, малопроизводителен, высока потеря основного вещества. Если время фильтрования суспензии пероксида кальция на фильтр-прессе меньше, чем на нутч-фильтре, то потеря основного вещества на фильтр-прессе выше.

Центрифуга фильтрующего типа (рис. 44) состоит из кожуха и вращающегося перфорированного цилиндрического сосуда («корзины»), в который вставляется мешок из плотной фильтровальной ткани. Разделяемая суспензия может подаваться на центрифугирование периодически или непрерывно. Фильтрование происходит под действием центробежной силы, которая пропорциональна радиусу корзины и квадрату частоты вращения. Движущая сила процесса на центрифугах может в несколько сотен (а для суперцентрифуг – даже в несколько тысяч) раз превышать таковую для других видов фильтрования.

Применение центрифуги позволило ускорить стадию фильтрования, снизить потери основного вещества. Проскок твердой фазы наблюдался и при этом способе фильтрования, что обусловлено свойствами применяемого фильтр-полотна бельтинга.



**Рис. 44. Центрифуга фильтрующего типа**

Недостатками бельтинг-полотна являются быстрый износ (оборачиваемость 60 – 80 раз), забивание полотна частицами массы, что ведет к ухудшению фильтрации.

Лучшие результаты получаются при использовании нейлонового или капронового полотна или же их совместном использовании с бельтинг-полотном, так как улучшаются условия фильтрации, удлиняется срок службы, сокращается расход полотна. В отсутствие капронового полотна под слой бельтинга простилали два слоя фильтровальной бумаги, что дает равноценный результат. При наличии твердой фазы в фильтрате, его повторно возвращали в центрифугу. Получаемый отфильтрованный раствор использовали при следующем синтезе.

Однако, в целом, технология, включающая стадию фильтрования, является трудоемкой и лимитирует процесс получения продукта  $\text{CaO}_2$ , поэтому искали пути интенсификации процесса, обеспечивающие улучшение качества продукта, увеличение производительности, уменьшение потребляемой энергии, трудозатрат и т.д.

**Способ 2 и Способ 3** – безотходные способы получения  $\text{CaO}_2$ , включают операции 3, 5 по Способу 1 и состоят из следующих стадий:

- 1) подготовка исходных компонентов;
- 2) смешение исходных компонентов ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) – проведение синтеза при температуре ниже  $40^\circ\text{C}$ , получение суспензии  $\text{CaO}_2$ ;
- 3) сушка (в вакууме или при атмосферном давлении);
- 4) упаковка готового продукта.

**По способу 2** дегидратацию суспензии осуществляли в вакууме методом сублимации на установке лиофилизационной сушки марки LZ-30.2 (рис. 23). Предварительно суспензию  $\text{CaO}_2$  замораживали и выдерживали около часа при температуре  $-30^\circ\text{C}$ , затем дегидратировали под вакуумом в течение 24 ч, постепенно повышая температуру до  $70^\circ\text{C}$ . Процесс сушки проводился в автоматическом режиме. Производительность установки по сухому порошку  $\text{CaO}_2$  составляла 3...4 кг/сутки.

Исключение стадии фильтрования позволило сократить потери и увеличить выход вещества до 93...96 %, содержание  $\text{CaO}_2$  в продукте – до 86%, удельную поверхность до  $80\text{ м}^2/\text{г}$ .

**По способу 3** суспензию пероксида кальция, содержащую около 35 % твердой фазы, сушили на установке с виброкипящим слоем гранул инертного материала в потоке горячего воздуха при атмосферном давлении марки УСМ «АІ-ФМУ». Внешний вид установки представлен на рис. 45, схема – на рис. 46.

Сушность способа сушки состоит в том, что суспензия  $\text{CaO}_2$  впрыскивается в виброкипящий слой гранул (кубиков) из фторопласта. Суспензия покрывает поверхность гранул, нагревается, высушивается, сухой порошок отделяется от гранул за счет их движения в «кипящем» слое и уносится потоком горячего воздуха из сушильной камеры в сепарирующее устройство (приемный бак). Воздух, необходимый для сушки, нагнетается вентилятором, нагревается в калорифере и поступает в сушильную камеру, затем проходит через циклон, рукавный фильтр и удаляется в атмосферу.

Процесс поддержания температуры в сушильной установке ведется автоматически по следующему режиму: температура воздуха на входе –  $140...160\text{ }^\circ\text{C}$ , на выходе –  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .

Производительность установки по сухому порошку  $\text{CaO}_2$  составляет  $8...10\text{ кг/ч}$ , содержание  $\text{CaO}_2$  в продукте  $80...85\%$ . В 90-е годы выпуск продукции достигал  $20\text{ т/год}$ .

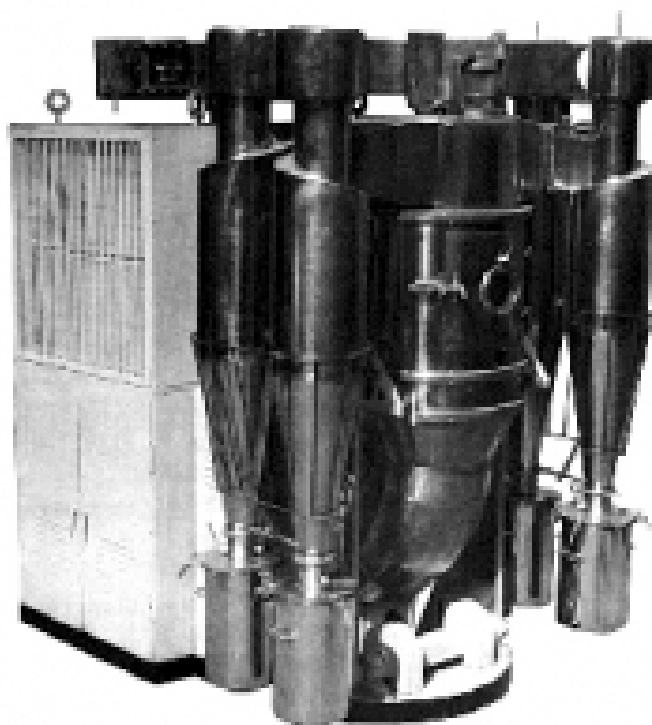
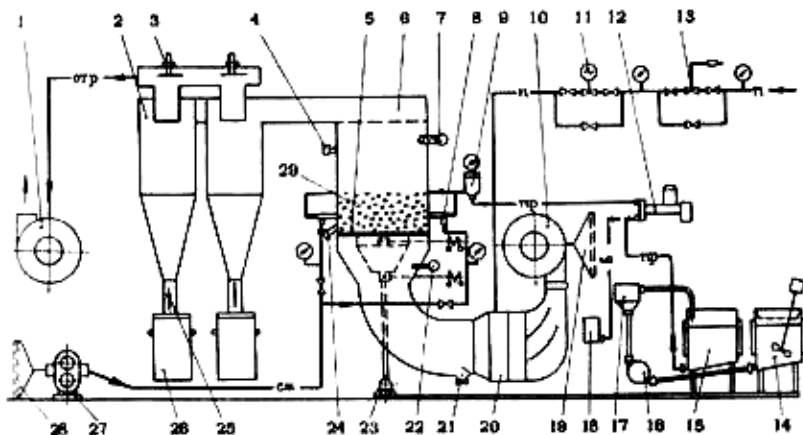


Рис. 45. Установка для сушки меланжа «АІ-ФМУ»





**Рис. 46. Схема установки для сушки меланжа AI-ФМУ:**

- 1 – вентилятор отсасывающий; 2 – циклоны; 3 – регулирующий шибер;  
 4 – патрубок для воды; 5 – решетка; 6 – камера; 7 – термометр;  
 8 – форсунки; 9 – воздушный колпак; 10 – вентилятор нагнетающий;  
 11 – клапан регулирующий; 12 – насос-дозатор; 13 – клапан редукционный;  
 14 – бак приемный; 15 – бак расходный; 16 – насос перекачивающий;  
 17, 19, 28 – фильтр; 18 – бачок для воды; 20 – калорифер; 21 – слив;  
 22 – термометр; 23 – вибропривод; 24 – патрубок; 25 – шибер;  
 26 – приемные бачки; 27 – газодувка; 29 – гранулы фторопласта

Сушка в «кипящем слое» позволяет повысить интенсивность данного процесса по сравнению с плотным слоем (способ 1) за счет того, что активная поверхность частиц материала, участвующая в тепло- и влагообмене, практически равна их полной геометрической поверхности, а также за счет более высоких скоростей агента сушки. Это позволяет достичь предельно допустимой температуры нагрева вещества при сравнительно низкой температуре сушильного агента.

В способах 2 и 3 исключена проблема утилизации стоков. Сухой сыпучий порошок  $\text{CaO}_2$  легко фасуется.

Способы 2 и 3 также не лишены недостатков. Способ сублимации – малопроизводительный, следовательно, продукт будет иметь высокую стоимость, рекомендуется применять этот способ для получения вещества с высоким содержанием  $\text{CaO}_2$  и удельной поверхностью.

Существенным недостатком теплообменных аппаратов с «кипящим слоем» является большой расход сушильного агента и как следствие – достаточно большие потери теплоты с отработанным сушильным агентом. Потери вещества также имеют место за счет налипания

на гранулах носителя из фторопласта, которые периодически необходимо промывать в растворе соляной кислоты. Присутствует износ частиц инертного материала, попадание сколотых частиц в продукт.

**По способу 4** пасту  $\text{CaO}_2$  сушили в вакуумной микроволновой установке «Муссон-2». Внешний вид установки представлен на рис. 47.

В этом способе присутствуют все операции по способу 1. Увеличение производительности процесса достигали за счет использования высокопроизводительного оборудования на стадии сушки.

Сушка в вакуумной камере идет при более низкой температуре, чем при атмосферном давлении. В установке «Муссон-2» возможна интенсивная сушка при температуре 30 °С. Несмотря на низкую температуру, вода в продукте находится в состоянии близком к кипению. Управление – микропроцессорное с возможностью записи и коррекции введенных программ.

Микроволновая энергия подается от магнетронов, расположенных на торцах цилиндрических камер. Вакуум создается общим водокольцевым насосом. Для эффективной конденсации паров предусмотрены внешние охлаждающие «рубашки». В эти «рубашки» подается вода или антифриз. Сбор сконденсировавшегося дистиллята осуществляется в специальных емкостях. Охлаждение магнетронов обеспечивает внешний радиальный вентилятор.



Рис. 47. Микроволновая вакуумная установка ВМУ «Муссон-2»

Пасту пероксида кальция после фильтрования выкладывают на поддоны слоем высотой не более 30 мм. Взвешивают поддоны с пастой и определяют массу пасты. Устанавливают поддоны в камеру, закрывают люк камеры, открывают вентиль подачи воды в вакуум-насос установки.

Режим сушки задается на основании результата анализа влажности пасты пероксида кальция.

Расчет необходимого количества доз в магнетроно-минутах проводится по формуле

$$X = \left( \frac{m_{\text{вл}}}{0,016} + A \right) 0,9, \quad (32)$$

где  $X$  – общая доза в магнетроно-минутах;  $m_{\text{вл}}$  – масса воды в пасте, кг;  $A$  – коэффициент загрузки камеры:  $A = 20$  при сушке 5 кг пасты;  $A = 35$  при 10 кг пасты;  $A = 50$  при 15 кг пасты;  $A = 75$  при 20 кг пасты.

Масса влаги в пасте рассчитывается по формуле

$$m = \frac{m_{\text{п}} W_{\text{п}}}{100}, \quad (33)$$

где  $m_{\text{вл}}$  – масса влаги в пасте, кг;  $m_{\text{п}}$  – масса пасты, кг;  $W_{\text{п}}$  – массовая доля влаги в пасте, % (лабораторный анализ).

Наиболее производительными из четырех способов получения  $\text{CaO}_2$  являются способы 3, 4. В таблице 25 представлены сравнительные характеристики по времени, затраченному на каждой стадии технологического процесса по способам 3 и 4. Максимальная масса получаемого продукта за один технологический цикл по способу 1 – около 15 кг, а по способу 2 – около 44 кг.

Время сушки указано при максимальной загрузке сушильных установок.

## 25. Сравнительные характеристики получения $\text{CaO}_2$ по способам 3 и 4

Наименование стадии технологического процесса	Время, ч	
	Способ 3	Способ 4
1. Синтез	1,8	1,8
2. Выдержка суспензии	2,0	2,0
3. Фильтрация	–	1,5
4. Сушка	1,8	3,5
5. Размол	–	2,1
Суммарное время технологического цикла, ч	3,6	7,9

Технологический процесс лимитируется на стадии сушки. Если считать, что стадии подготовки суспензии или пасты можно организовать непрерывно, то производительность сушильных установок для способа 3 будет 8,3 кг/ч, для способа 4...12,6 кг/ч, суммарное время одного технологического цикла по способу 4 примерно в два раза выше.

На рисунке 48 наглядно представлены энергозатраты данных способов на получение 1 кг  $\text{CaO}_2$ .

Из приведенных выше расчетов видно, что производительность по сушке по способу 4 выше в 1,5 раза, а энергозатраты ниже в 9 раз. Себестоимость продукции по способу 4 в 1,4 раза ниже, чем по способу 3. Массовая доля  $\text{CaO}_2$  в обоих способах – более 70 %. Поэтому для получения пероксида кальция целесообразно использовать технологию с применением оборудования на основе микроволновой энергии.

В таблице 26 представлены результаты синтеза  $\text{CaO}_2$  по способам 1 – 4.

Каждый из представленных четырех способов имеет свои достоинства и недостатки. Целесообразность реализации в промышленности конкретного способа определяется множеством критериев, например, таких как: производительность, энергосбережение, состав и объем сточных вод, технологические отходы производства, экологическая безопасность, себестоимость, трудозатраты и др.

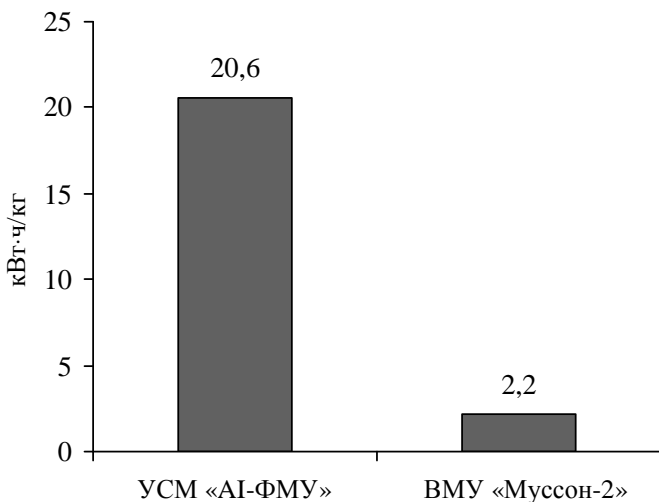


Рис. 48. Энергозатраты на производство 1 кг  $\text{CaO}_2$  по способам 3 и 4

## 26. Условия сушки и характеристики сухого продукта $\text{CaO}_2$

Номер опыта	Условия сушки		Способ сушки	Содержание $\text{CaO}_2$ , %	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Давление			
1	20...140	Вакуум	1	88,4	85,0
2	20...140	Вакуум	1	86,3	80,7
3	20...140	Атм.	1	82,1	26,2
4	20...140	Атм.	1	78,5	21,6
5	-50...+70	Вакуум	2	87,6	114,7
6	-50...+70	Вакуум	2	86,4	109,8
7	140...160	Атм.	3	84,1	45,4
8	140...160	Атм.	3	83,2	44,0
9	140...160	Атм.	3	81,2	48,4
10		Вакуум	4	78,5	62,1
11		Вакуум	4	77,9	70,3
12		Вакуум	4	75,3	68,3

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.

Наиболее высокое значение удельной поверхности до  $115 \text{ м}^2/\text{г}$  получают методом сублимации при дегидратации суспензии, полученной из хлорида кальция в среде аммиака. Сушка в вакуум-шкафах влажной пасты позволяет получать пероксид кальция с удельной поверхностью до  $80 \text{ м}^2/\text{г}$ , а при атмосферном давлении до  $20...50 \text{ м}^2/\text{г}$ . Вакуум- и микроволновое излучение позволяют получать препараты  $\text{CaO}_2$  с удельной поверхностью до  $70 \text{ м}^2/\text{г}$ . Содержание активного кислорода в продукте после сушки в вакууме получается выше, чем при атмосферном давлении. Поэтому выбор технологической схемы полу-

чения безводного пероксида кальция зависит от назначения вещества. Так, продукт для применения в системах регенерации  $\text{CaO}_2$  следует получать в вакууме, а для использования в сельском хозяйстве, хлебопечении и других областях – при атмосферном давлении.

## 5.2. СВОЙСТВА $\text{CaO}_2$

Физико-химические свойства пероксида кальция на сегодня хорошо изучены. Основные свойства этого вещества изложены в монографии И.И. Вольнова [1].

Пероксид кальция – порошок белого или светло-кремового цвета, обладает значительной термической устойчивостью. При нагревании при атмосферном давлении в интервале температур 175...200 °С выделение активного кислорода незначительно. Интенсивное разложение его начинается при 375 °С и полное разложение наступает при 425 °С. Пероксид кальция практически не растворим в воде, растворах аммиака, растворим в водных растворах хлористого аммония. Насыпная масса 80 %-ного пероксида кальция составляет 0,74 г/см<sup>3</sup>. Безводный пероксид кальция не реагирует с сухим диоксидом углерода при температуре ниже температуры диссоциации даже в присутствии катализаторов. В струе влажного диоксида углерода  $\text{CaO}_2$  разлагается, начиная с температуры 145 °С, хотя взаимодействие заметно при комнатной температуре [1].

В настоящем разделе представлены данные исследований, полученные современными методами физико-химического анализа, результаты после хранения  $\text{CaO}_2$  более 10 лет.

Исследования представляют большой интерес с целью оценки возможности регулирования параметрами технологического процесса получения  $\text{CaO}_2$  его физико-химических характеристик, к примеру, размера и морфологию поверхности частиц, удельную поверхность и др.

Исследования проводились в УИЦ «Нанотехнологии и наноматериалы» ТГУ им. Державина, г. Тамбов.

Химический состав образцов анализировали по методикам, указанным в разд. 1. Исследовали образцы  $\text{CaO}_2$ , полученные реакцией взаимодействия раствора хлорида кальция с раствором пероксида водорода в среде аммиака или калиевой щелочи и прямой реакцией твердого  $\text{Ca(OH)}_2$  с раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Химический состав и способы получения исследованных образцов  $\text{CaO}_2$  представлены в табл. 27.

## 27. Химический состав и способы получения CaO<sub>2</sub>

Номер образца	Исходные вещества для синтеза	Способ сушки	Температура, °С	Давление	Содержание CaO <sub>2</sub> , %
1	Растворы CaCl <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> OH, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Вакуум	140	0,1 мм рт. ст.	93,4
2	Растворы CaCl <sub>2</sub> , KOH, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Атмосфера	100	Атм.	80,3
3	Тв. Са(ОН) <sub>2</sub> , раствор Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub>	Атмосфера (распылительная сушилка)	150	Атм.	72,8
4	Тв. Са(ОН) <sub>2</sub> , раствор Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub>	Вакуум, СВЧ-поле		20...40 мм рт. ст.	76,7
5	Тв. Са(ОН) <sub>2</sub> , раствор Н <sub>2</sub> О <sub>2</sub>	Вакуум, сублимация	От -30 до +70	0,1 мм рт. ст.	81,4

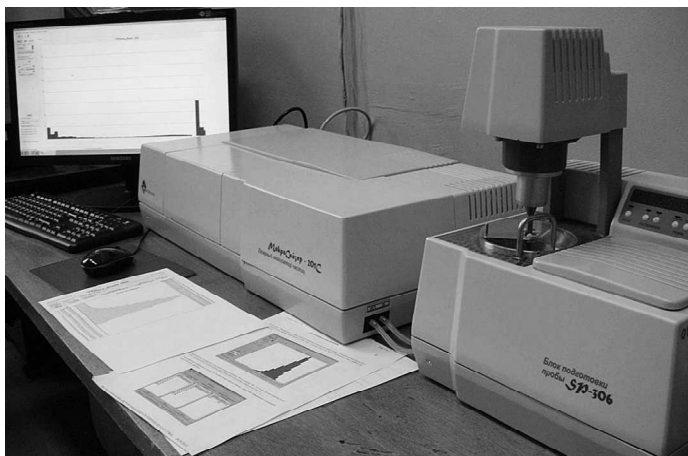
Средняя насыпная плотность порошков CaO<sub>2</sub>, полученных различными способами, составляет  $0,73 \pm 0,02$  г/см<sup>3</sup>.

### 5.2.1. ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Свойства порошковых материалов, суспензий и эмульсий во многом зависят от размера создающих их частиц. Поэтому гранулометрический анализ (измерение распределений по размерам частиц в дисперсных средах) является одной из важнейших составляющих современных производств и научных разработок.

Анализ проводили на лазерном анализаторе частиц «Микросайзер-201С» (рис. 49). Анализатор предназначен для быстрого и точного измерения распределения частиц по размерам от 0,2 до 600 мкм.

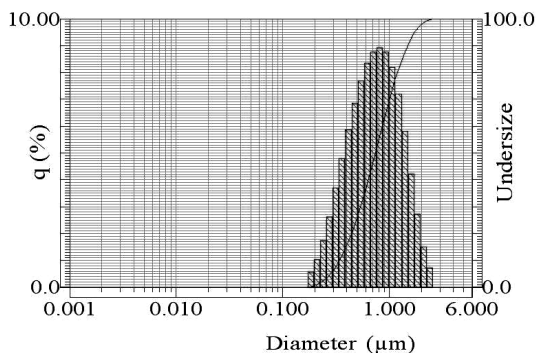
Для определения размера частиц порошкообразных образцов CaO<sub>2</sub> приготавливали их суспензии на основе 96 %-ного этилового спирта. Навеску тест-объекта массой 0,05 г помещали в кварцевую кювету и добавляли 3,2 мл спирта. Для получения однородной суспензии взвесь обрабатывали ультразвуком мощностью 70 Вт и частотой 42 кГц в течение 3 минут. Затем кювету помещали в лазерный анализатор «Микросайзер-201С». Для каждой суспензии диаграммы распределения частиц по размерам снимались через временные промежутки, в основном, в интервале от 0 до 30 минут после помещения кюветы в анализатор. В промежутках между измерениями суспензия не подвергалась никакому внешнему воздействию. Такой подход позволял исследовать естественный процесс агрегации частиц вещества в суспензии.



**Рис. 49. Внешний вид лазерного анализатора частиц «Микросайзер-201С»**

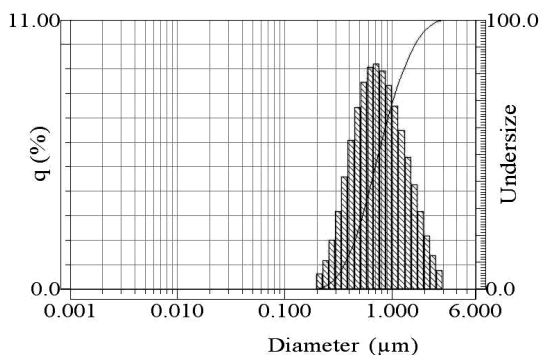
Диапазон размеров частиц с течением времени увеличивается в образцах № 3 – 5. Его нижняя граница в среднем оценивается величиной 0,35 мкм, а верхняя – 5 мкм. При этом наиболее распространенными становятся частицы диаметром около 2,5 мкм вместо доминирующих первоначально частиц диаметром около 1,5 мкм. В случае же с образцами № 1, 2 характер распределения частиц  $\text{CaO}_2$  практически не изменяется со временем.

Для наглядности диаграммы распределения частиц  $\text{CaO}_2$  представлены для образцов № 1 и 3 (рис. 50 – 53).

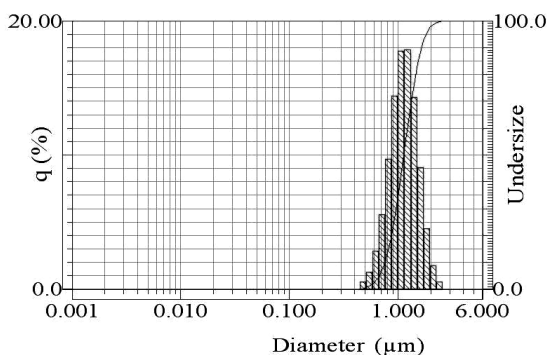


**Рис. 50. Диаграммы распределения частиц  $\text{CaO}_2$  (образец № 1) по размерам в начальный момент времени**

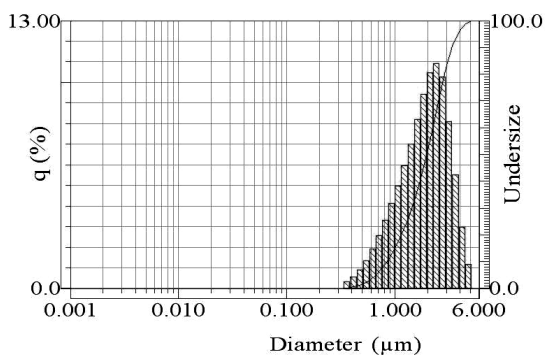




**Рис. 51. Диаграммы распределения частиц  $\text{CaO}_2$  (образец № 1) по размерам через 30 мин**



**Рис. 52. Диаграммы распределения частиц  $\text{CaO}_2$  (образец № 3) по размерам в начальный момент времени**



**Рис. 53. Диаграммы распределения частиц  $\text{CaO}_2$  (образец № 3) по размерам через 30 мин**

## 5.2.2. СЭМ-ИССЛЕДОВАНИЯ

Морфологию порошка  $\text{CaO}_2$  исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), в качестве инструментальной базы исследований использовали СЭМ Neон 40 (фирма Carl Zeiss, Германия).

Микрофотографии образцов представлены на рис. 54 – 57.

Порошок  $\text{CaO}_2$  (образец № 2, рис. 54), синтезированный из раствора хлорида кальция в щелочной среде, состоит из микрочастиц аморфной фазы, имеющих произвольную форму и размеры от нескольких десятков до нескольких сотен микрометров. На поверхности данных агрегатов наблюдаются массивы мелкодисперсных бесформенных образований размером менее 1 мкм.

В составе образцов № 3, 4, полученных прямой реакцией суспензии гидроксида кальция с раствором пероксида водорода и дегидратированных методом распыления и в поле СВЧ, доминируют частицы с размером менее 10 мкм, однако присутствуют и крупные агломераты (более 100 мкм). На поверхности и мелких, и крупных аморфных образований визуализируются как наномасштабные неровности (~100...200 нм), так и сплошные участки вещества. В целом, образцы № 3, 4 по своей морфологии похожи на образец № 2.

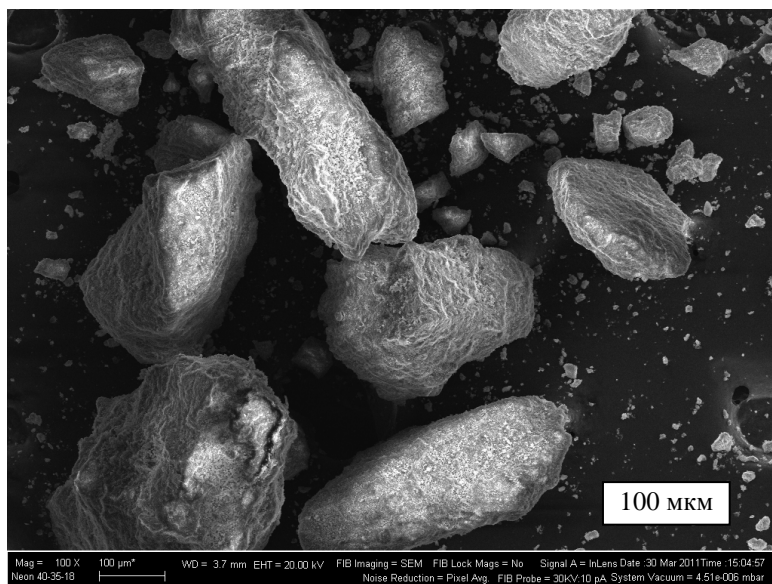


Рис. 54. СЭМ-изображение порошка  $\text{CaO}_2$  (образец № 2)

Образец № 5 (рис. 55) получали в сублиматоре с предварительной заморозкой суспензии пероксида кальция. Порошок  $\text{CaO}_2$ , в отличие от способов № 3, 4, состоит из крупинок размером до нескольких десятков микрометров, имеющих чешуйчатую структуру. На поверхности пластинчатых образований присутствуют скопления аморфного вещества.

Микроснимки (рис. 56 и 57) образца  $\text{CaO}_2$  № 1, синтезированного из раствора хлорида кальция в аммиачной среде, демонстрируют, что порошок с содержанием 93 %  $\text{CaO}_2$  [98] имеет кристаллическую структуру в виде агломератов частиц.

Из разбавленных растворов солей кальция, аммиака и пероксида водорода при определенных условиях можно получать нанокристаллический  $\text{CaO}_2$  [17, 124 – 127], который используется для очистки почв и грунтовых вод от толуола и других органических веществ.

У наноразмерного порошка  $\text{CaO}_2$  возрастает отношение поверхности к объему, что позволяет увеличить скорость реакции, а значит, реакционную способность такого вещества при использовании.

Проведенный энергодисперсионный рентгеновский микроанализ поверхности кристаллов  $\text{CaO}_2$  образца № 1 в трех произвольно взятых участках размером  $100 \times 100$  мкм дал результаты, представленные в табл. 28.

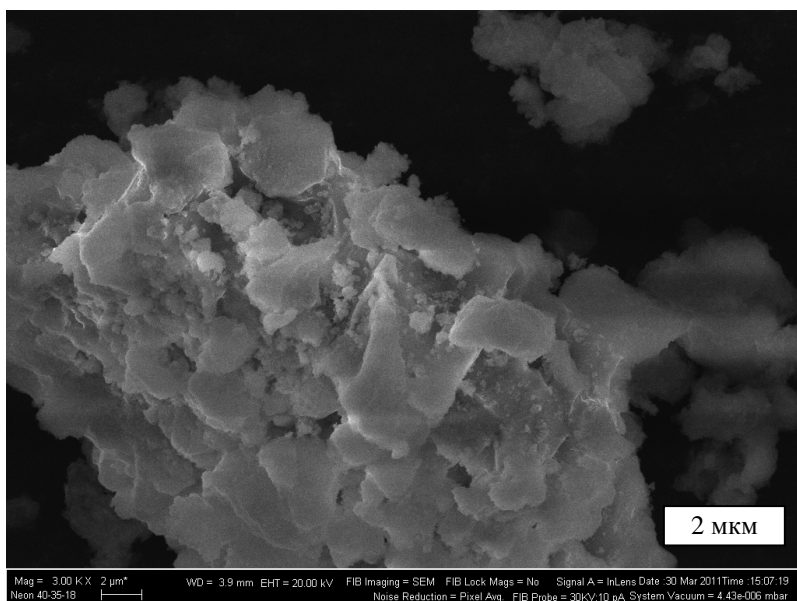
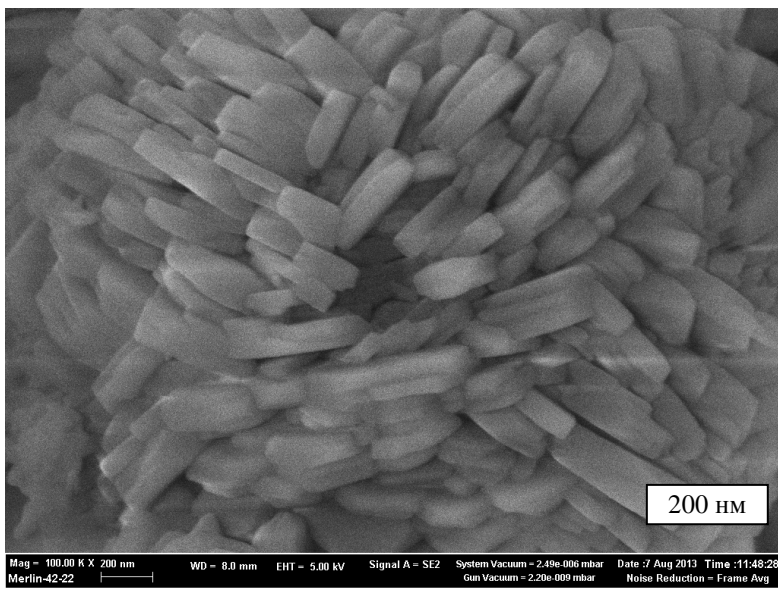
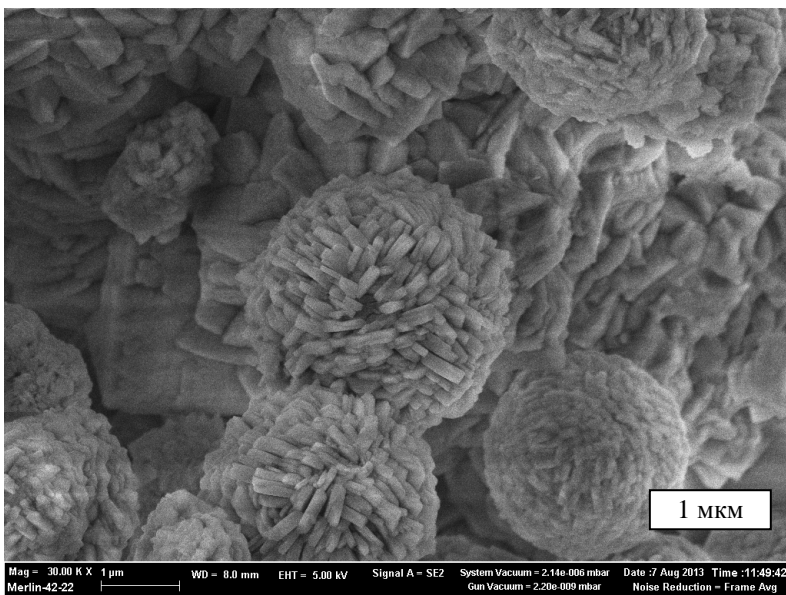


Рис. 55. СЭМ-изображение порошка  $\text{CaO}_2$  (образец № 5)



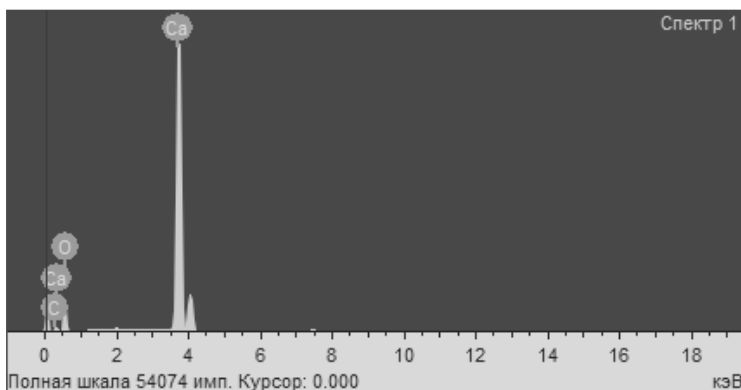
**Рис. 56. СЭМ-изображение порошка  $\text{CaO}_2$  (образец № 1)**



**Рис. 57. СЭМ-изображение порошка  $\text{CaO}_2$  (образец № 1)**

## 28. Результаты элементного анализа образца № 1

Химический элемент	Участок № 1	Участок № 2	Участок № 3
	Атомный %		
С	6,89	4,91	6,15
О	74,32	67,26	72,91
Са	18,79	27,83	20,94



**Рис. 58. Типичный характеристический спектр рентгеновского излучения для порошка  $\text{CaO}_2$**

Микроанализ подтверждает наличие элементов, присутствующих в составе  $\text{CaO}_2$ . Дополнительных примесей не обнаружено, что свидетельствует о чистоте полученного образца, синтезированного в аммиачной среде. Вид рентгеновского энергодисперсионного спектра участка поверхности представлен на рис. 58 (интегральный сигнал с области  $\sim 100 \times 100$  мкм).

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что структура порошка  $\text{CaO}_2$  существенно зависит от условий и способа синтеза, причем более ощутимо влияние состава исходных компонентов, чем способ дегидратации продукта реакции. Кристаллические препараты с содержанием более 90 %  $\text{CaO}_2$  можно получить только из разбавленных растворов хлорида кальция, аммиака и пероксида водорода (опыт № 1). Использование концентрированных растворов (опыт № 2 –  $\text{CaCl}_2$  20 %,  $\text{KOH}$  50 %,  $\text{H}_2\text{O}_2$  50 %) или твердого  $\text{Ca(OH)}_2$  способствует образованию аморфизированных образований с нечетко выраженной структурой.

Рентгенограммы всех образцов являются типичными для кристаллического пероксида кальция  $\text{CaO}_2$  [1].

### 5.2.3. УДЕЛЬНАЯ ПОВЕРХНОСТЬ, ПОРИСТОСТЬ

Измерение изотерм адсорбции–десорбции паров азота проведены при температуре жидкого азота ( $-195,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в диапазоне относительных давлений от 0,0025 до 0,995 на измерителе сорбции газов NOVA-1200e фирмы Quantachrome Ins. (США). В качестве источника азота использовался баллонный азот со степенью чистоты 99,999%. Пробоподготовка образцов включала в себя дегазацию в течение 1 часа при температуре  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$  в вакууме.

Регистрация данных и их обработка осуществлялись с использованием программного обеспечения NovaWin V.11.0, поставляемого вместе с прибором, с привлечением модельных уравнений БЭТ (определение удельной поверхности) и ВЖН (метод Баррета, Джойнера и Халенда) (определение распределения пор по диаметрам исходя из десорбционной ветви изотермы).

Характеристики исследованных образцов № 1, 3, 4 представлены в табл. 29.

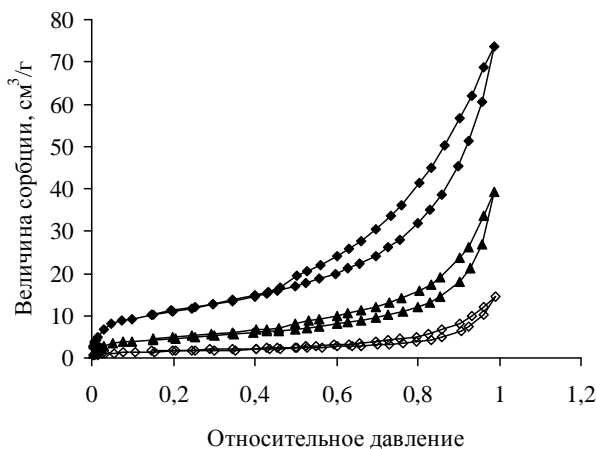
Результаты определения изотерм сорбции-десорбции паров азота на исследуемых образцах представлены на рис. 59.

Для всех исследованных образцов изотермы адсорбции азота относятся к структурному типу II, в соответствии с классификацией IUPAC, характерному для непористых или макропористых материалов. При этом для всех образцов характерно наличие петли капиллярного гистерезиса, точка смыкания которого находится в диапазоне относительных давлений 0,4...0,46. Однако величина данного гистерезиса существенно различается в зависимости от образца. В наименьшей степени явление капиллярного гистерезиса прослеживается у образцов № 1.

Усредненные диаметральные размеры пор, определенные по методу БДХ по десорбционным ветвям изотерм, для всех образцов вместе с величиной удельной поверхности, рассчитанной по уравнению БЭТ, и суммарным измеренным объемом пор приведены в табл. 29.

#### 29. Сорбционно-структурные свойства исследованных образцов

Номер образца	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	Метод БДХ ( $0,35 \leq P/P_0 \leq 0,99$ ) десорбция		
		$S_{\text{БДХ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$d, \text{ нм}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$
1	5,454	5,749	2,083	0,023
3	15,970	18,787	4,198	0,061
4	39,344	48,349	3,891	0,114



**Рис. 59. Изотермы сорбции-десорбции паров азота на образцах № 1, 3, 4 при температуре  $-195,8\text{ °C}$ :**

◆ – образец № 4; ▲ – образец № 3; ◇ – образец № 1

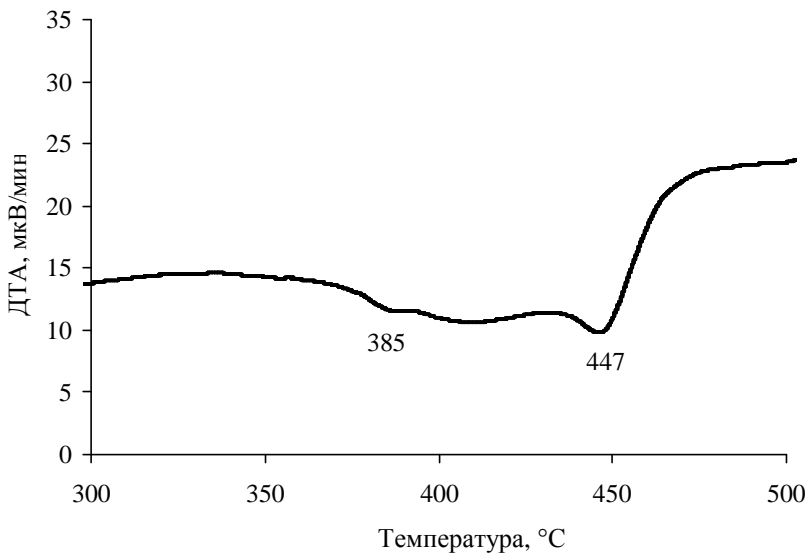
Усредненные размеры пор и величины удельных поверхностей хорошо коррелируют с результатами определения изотерм сорбции-десорбции паров азота. Чем больше развита поверхность, тем больше величина сорбции азота. Сопоставление величин удельной поверхности с морфологическими особенностями структуры образцов позволяет сделать вывод о том, что чем кристалличнее структура (образец № 1), тем меньше ее поверхность. Наличие аморфной составляющей увеличивает поверхность и объем пор (образцы № 3 и 4).

#### 5.2.4. ТЕРМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

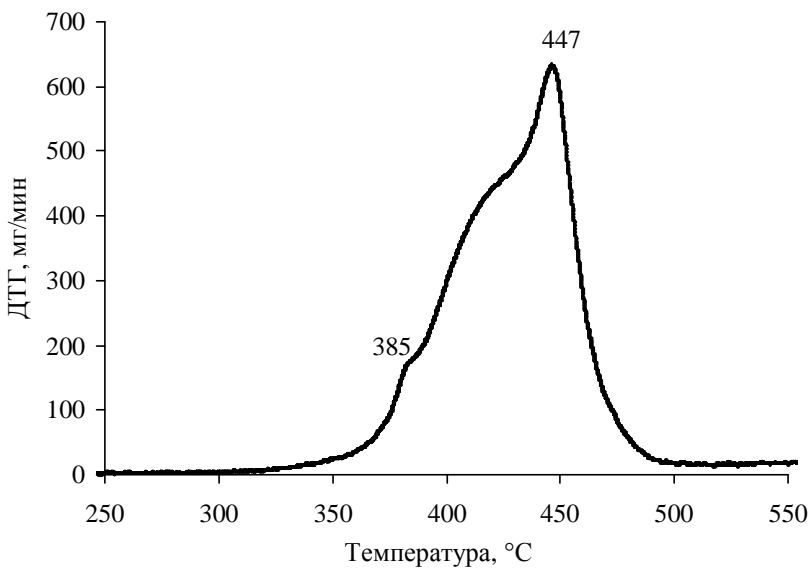
Термическую устойчивость исследовали на термогравиметрическом/дифференциальном термическом анализаторе EXSTAR TG/DTA 7200 (SII NanoTechnology, Япония). Условия проведения анализа представлены в разд. 1.

При исследовании поведения порошков  $\text{CaO}_2$  в условиях нагрева с линейной скоростью 5 и 10 °C/мин от комнатной температуры до 500 °C было обнаружено, что их характеристические термогравиметрические кривые имеют схожий вид. У образцов не наблюдается существенной потери массы вплоть до температуры 320 °C.

На рисунках 60 и 61 показаны кривые ДТА и ДТГ образца с содержанием 93 %  $\text{CaO}_2$ , где отмечены два эффекта: I – область разложения  $\text{CaO}_2$  с максимумом 385 °C и II – область разложения  $\text{Ca(OH)}_2$  с максимумом 447 °C. Этим же температурам отвечают и максимальные скорости потери массы на кривой ДТГ (рис. 61).



**Рис. 60.** Кривая ДТА термического анализа 93 %-ного СаО<sub>2</sub>  
(скорость нагрева 5 °С/мин)



**Рис. 61.** Кривая ДТГ термического анализа 93 %-ного СаО<sub>2</sub>  
(скорость нагрева 5 °С/мин)



### 5.2.5. УСТОЙЧИВОСТЬ СаО<sub>2</sub> ПРИ ХРАНЕНИИ

Стабильность (устойчивость) при хранении – это фактор качества вещества. Критерием стабильности служит сохранение его качества, отвечающего требованиям, заложенным в технической документации. Основными требованиями для пероксида кальция являются количественное содержание основного вещества СаО<sub>2</sub>, влаги, СО<sub>2</sub> и полное отсутствие горючих примесей.

Пероксид кальция СаО<sub>2</sub> – термодинамически устойчивое химическое соединение, может сохранять свои свойства без дополнительного введения стабилизаторов при правильном хранении. СаО<sub>2</sub> способен разрушаться под влиянием внутреннего и внешнего воздействия.

К внутренним можно отнести химический состав продукта синтеза и сушки. К внешним – способ упаковки, условия и сроки хранения.

Химический состав имеет решающее значение для устойчивости. Для СаО<sub>2</sub> влажность вещества – важнейший фактор, определяющий его качество при длительном хранении, поскольку при хранении влага реагирует с СаО<sub>2</sub>, что ведет к потере основного вещества за счет необратимой реакции гидролиза.

Исследования по хранению порошка СаО<sub>2</sub> на воздухе проводили по следующей методике. Препарат насыпали в чашку Петри слоем 1,5 см и хранили при окружающей температуре на воздухе в течение года, периодически перемешивали и отбирали пробы на анализ активного кислорода и СО<sub>2</sub>. Результаты анализов представлены на рис. 62 и в табл. 30.

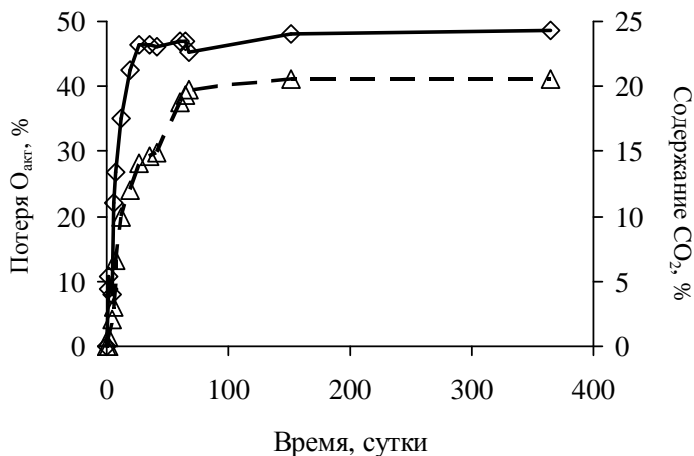


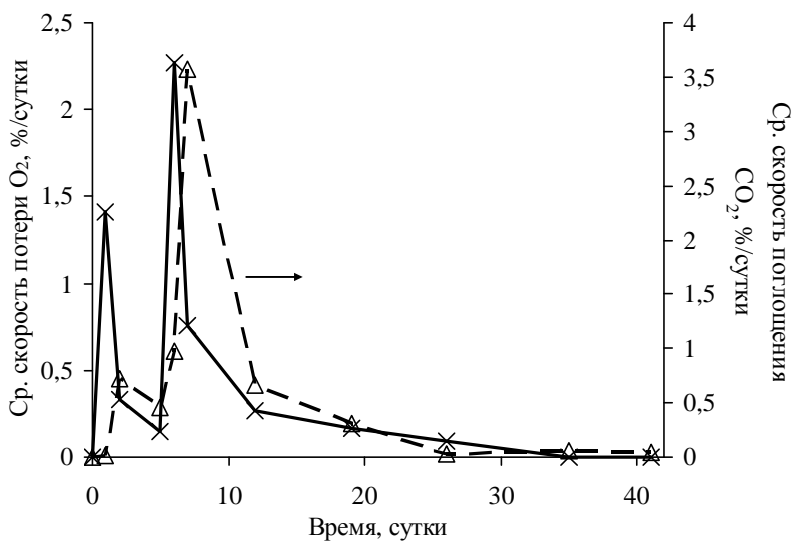
Рис. 62. Зависимость потери активного кислорода и содержания СО<sub>2</sub> от времени хранения СаО<sub>2</sub> на открытом воздухе:  
◇ – потеря активного кислорода; Δ – поглощение СО<sub>2</sub>

### 30. Условия хранения порошка $\text{CaO}_2$ на воздухе и состав продуктов после хранения

Время опыта, сут	Температура воздуха, °С	Содержание в продукте, %					
		$\text{O}_{\text{акт}}$	$\text{CaO}_2$	$\text{CO}_2$	$\text{CaCO}_3$	$\text{Ca(OH)}_2$	$\text{H}_2\text{O}$
0	27,5	16,08	72,47	1,54	3,5	22,53	1,5
1	27,5	14,67	66,5	1,56	3,55		
2	29	14,34	64,6	2,29	5,2		
5	29,5	14,8	66,8	3,66	8,3		
6	31	12,53	56,44	4,63	10,5		
7	31	11,77	53,02	8,19	18,6		
12	28	10,44	47,03	11,50	26,1		
19	24	9,25	41,65	13,61	30,9		
26	24	8,68	38,72	15,59	35,4		
35	24	8,67	38,71	16,21	36,8		
41	24	8,66	39,03	16,48	37,4		
61	19	8,51	38,34	20,31	46,1		
64	20	8,55	38,51	20,93	47,5		
68	20	8,79	39,6	21,26	48,27		1,69
152	20	8,36	37,66	22,07	50,11	7,63	1,85
365	23	8,28	37,2	22,15	50,28	6,28	1,93

Из представленных в табл. 30 данных видно, что  $\text{CaO}_2$  активно взаимодействует с  $\text{CO}_2$  воздуха, теряя активный кислород (рис. 63), при этом содержание  $\text{CaO}_2$  уменьшилось с 72,47 до 38,7 % в течение 26 суток, далее разложение практически прекратилось и за последующие 11 месяцев содержание  $\text{CaO}_2$  снизилось лишь на 1,5 %, а содержание  $\text{CaCO}_3$  за 12 месяцев наблюдения увеличилось с 3,5 до 50,3 %. По всей видимости, слой карбоната на поверхности частиц  $\text{CaO}_2$  препятствовал дальнейшему взаимодействию  $\text{CaO}_2$  с влагой воздуха, карбонизация порошка практически прекратилась через 60 суток хранения, что подтверждают кривые средней скорости поглощения  $\text{CO}_2$  и потери активного кислорода за сутки на рис. 64.

Результаты испытаний препаратов  $\text{CaO}_2$ , которые хранились в различных упаковках в естественных условиях окружающей среды, представлены в табл. 31.



**Рис. 63. Зависимость средней скорости поглощения CO<sub>2</sub> и потери активного кислорода от времени:**  
 × – активный кислород; Δ – CO<sub>2</sub>

### 31. Содержание CaO<sub>2</sub> в образцах после хранения

Номер опыта	Способ хранения	Время хранения, год	Содержание CaO <sub>2</sub> , %	
			Исходное	После хранения
1	Стеклоянная колба с резиновой пробкой	17	93,8	93,7
2	Герметичная металлическая емкость	7	94,1	94,0
3	Полипропиленовый пакет	4	74,2	60,8
4	Полиэтиленовый пакет	4	77,8	70,4
5	Бутылка ПТФЭ с завинчивающейся пробкой	12	64,7	59,8
6	Стеклоянный бюкс	0,5	81,4	78,6
7	Герметичная металлическая емкость	7	82,6	82,5

Полученные экспериментальные данные показывают, что пероксид кальция необходимо хранить в упаковках, обеспечивающих защиту от контакта с окружающим воздухом.

Способ упаковки, как внешний фактор, защищает вещество от механических, климатических и других воздействий. Защитное действие упаковки зависит от вида, способа и свойств упаковки. Для выбора упаковки провели испытания порошка  $\text{CaO}_2$  в климатической камере.

Для оценки сохраняемости свойств химических веществ и материалов со временем используется метод ускоренного хранения ГОСТ 28198–89 «Основные методы испытаний на воздействие внешних факторов». Сущность метода заключается в имитировании естественных условий хранения воспроизведением климатических циклов, эквивалентных определенному сроку хранения (месяц, год). Испытания проводятся в климатической камере, представленной на рис. 64. Климатическая камера – камера, позволяющая точно моделировать условия воздействия окружающей среды.

Ускоренные испытания, эквивалентные одному году хранения в условиях неотапливаемого хранилища, проводили в климатической камере по программе, представленной в табл. 32.



**Рис. 64.** Внешний вид климатической камеры

### 32. Режимы испытаний порошка CaO<sub>2</sub> в климатической камере

Номер цикла	Температура, °C	Влажность	Время, ч
1	-40 ± 2	Окружающая среда	20 ± 1
2	+50 ± 2	Окружающая среда	36 ± 1
3	+20 ± 2	Окружающая среда	4,0 ± 0,1
4	-15 ± 2	Окружающая среда	2,0 ± 0,1
5	+15 ± 2	95 ± 5	2,0 ± 0,1
6	+40 ± 2	Окружающая среда	4,0 ± 0,1
7	+40 ± 2	95 ± 3	120 ± 0,1
8	+25 ± 5	95 ± 3	10,0 ± 0,1

При этих условиях проводили испытания порошка CaO<sub>2</sub> при имитировании срока хранения, эквивалентного 2 годам. Характеристика исходного порошка CaO<sub>2</sub> для хранения: CaO<sub>2</sub> = 80,5 %, CO<sub>2</sub> = 1,5 %, S<sub>уд</sub> = 68 м<sup>2</sup>/г, насыпная плотность ρ = 0,6 г/см<sup>3</sup>. По 100 г порошка CaO<sub>2</sub> размещали в стеклянную емкость с завинчивающейся крышкой объемом 250 мл, емкость из полиэтилена с плотно закрывающейся крышкой объемом 250 мл, герметичную металлическую тару объемом 500 мл, заваренный полиэтиленовый пакет из плотной пленки толщиной 0,5 мм. Результаты испытаний представлены в табл. 33.

Полученные результаты позволили оценить условия хранения пероксида кальция в зависимости от времени, что очень важно при реализации продукта различным потребителям. Наилучший результат получен при хранении порошка в герметичной металлической таре, но такой вид упаковки нецелесообразно использовать для поставок.

### 33. Результаты испытаний образцов CaO<sub>2</sub> в климатической камере

Упаковка	Содержание, %			S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	Потеря O <sub>акт</sub> , %
	CaO <sub>2</sub>	O <sub>акт</sub>	CO <sub>2</sub>		
Стеклянная емкость	79,5	17,6	1,6	67,9	1,0
Стеклянная емкость	79,3	17,6	1,6	66,2	1,2
Полиэтиленовая емкость	80,1	17,8	1,5	62,3	0,4
Полиэтиленовая емкость	79,8	17,7	1,25	58,8	0,7
Металлическая емкость	80,5	17,9	1,3	61	0
Металлическая емкость	80,5	17,7	1,3	68,1	0
Полиэтиленовый пакет	77,2	17,1	1,4	45,8	9,3
Полиэтиленовый пакет	69,0	15,3	1,41	32,3	11,5

В настоящее время имеется большой выбор тароупаковочных материалов с широким спектром функциональных свойств, что позволяет максимально учитывать специфические особенности  $\text{CaO}_2$ . Возможно использование упаковочных материалов на основе полимеров в комбинировании, например, с металлической фольгой или использовать другие облегченные материалы, обеспечивающие сохранность вещества.

Упаковки с пероксидом кальция должны храниться в сухих складских помещениях, обеспечивающих сохранность качества, вдали от нагревательных приборов. Нельзя хранить  $\text{CaO}_2$  в одном помещении с легковоспламеняющимися веществами и горючими материалами. Не допускается увлажнение пероксида кальция, при транспортировании упаковка должна быть предохранена от воздействия агрессивных сред, масел, влаги, воздействия солнечных лучей.

#### 5.2.6. ИССЛЕДОВАНИЕ ХЕМОСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ $\text{CaO}_2$

Пероксидные соединения кальция, как уже говорилось в разд. 4, способны вступать в реакцию с диоксидом углерода влажного воздуха. Известны сведения из патентных источников об использовании  $\text{CaO}_2$  в качестве поглотителя кислых газов [128 – 136].

Для очистки воздуха от  $\text{CO}_2$  широко используется поглотитель ХП-И (химический поглотитель известковый на основе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , содержит 16...18 % влаги). Исследовали возможность применения поглотителя на основе  $\text{CaO}_2$ . Его преимущества заключаются в том, что он содержит 22,2 % кислорода и не содержит влаги, что позволяет использовать его совместно с регенеративными продуктами на основе надпероксидов калия и натрия.

Пероксид кальция формовали в виде гранул диаметром 2...3 мм или таблеток диаметром около 10 мм, затем дробили до фракции 3...5 мм, получали зерненный продукт.

Реакционная способность чистого  $\text{CaO}_2$  мала по отношению к  $\text{CO}_2$ , как уже отмечалось в работе [1], поэтому в опытные составы вводили катализирующие добавки (табл. 34).

Для оценки эффективности вводимого компонента были выбраны следующие условия испытаний в динамической трубке: скорость газовой смеси (ГВС) – 0,56  $\text{дм}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{мин})$ , концентрация  $\text{CO}_2$  – 0,5 %, влажность ГВС –  $65 \pm 5$  % при комнатной температуре. Время испытаний 8 ч.

Результаты представлены в табл. 34.

При этих же условиях проведены сравнительные испытания ХП-И и гранулированного продукта на основе  $\text{CaO}_2$  при различных влажностях. Результаты представлены в табл. 35.

Из полученных результатов испытаний следует, что поглотительная способность поглотителя на основе  $\text{CaO}_2$  сравнима со стандартным ХП-И при влажности 50...65 %.

**34. Результаты испытаний составов на основе CaO<sub>2</sub>  
в динамических условиях**

Номер опыта	Состав поглотителя	Форма продукта	Поглощено CO <sub>2</sub> , дм <sup>3</sup> /кг	Содержание O <sub>акт</sub> , %		Потеря O <sub>акт</sub> , %
				до опыта	после опыта	
1	CaO <sub>2</sub> + 7 % CaCl <sub>2</sub>	Гранулы	55,88	15,0	11,39	3,61
2	CaO <sub>2</sub> + 15 % NaO <sub>2</sub>	Зерно	49,43	13,77	12,34	1,43
3	CaO <sub>2</sub> + 15 % KO <sub>2</sub>	То же	47,44	14,36	11,94	2,42
4	CaO <sub>2</sub> + 5 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	40,70	Не анализ.	Не анализ.	
5	CaO <sub>2</sub> + 5 % MgO	—	38,08	13,9	10,12	3,78
6	CaO <sub>2</sub> + 5 % Ca(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	—	29,71	14,60	12,11	2,49
7	CaO <sub>2</sub> + 4 % NaOH	—	15,17	13,97	13,44	0,53

**35. Сравнительные испытания ХП-И и продукта  
на основе CaO<sub>2</sub> при различных влажностях  
в динамических условиях**

Номер опыта	Поглотитель	Важность ГВС, %	Поглощено CO <sub>2</sub> , дм <sup>3</sup> /кг	Остаточное содержание O <sub>акт</sub> в продукте, %
1	ХП-И	50	38,07	
2	CaO <sub>2</sub> + 7 % CaCl <sub>2</sub>	50,5	50,31	12,52
3	ХП-И	61,7	51,26	
4	ХП-И	63,0	63,69	
5	CaO <sub>2</sub> + 7 % CaCl <sub>2</sub>	63,4	51,7	10,71
6	CaO <sub>2</sub> + 7 % CaCl <sub>2</sub>	64,5	69,97	10,40
7	ХП-И	75,7	93,1	
8	CaO <sub>2</sub> + 7 % CaCl <sub>2</sub>	76,7	72,98	11,16

Химический продукт на основе CaO<sub>2</sub> в настоящее время в России не производится для применения в регенерационной технике очистки воздуха, но входит в состав регенеративного продукта, который выпускается в «ОАО «Корпорация «Росхимзащита» [133, 136] и в составах твердых источников кислорода [137].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВАМ 1 – 5

---

---

1. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов. М.: Наука, 1983. 135 с.
2. Вольнов И.И. Современные воззрения на природу неорганических перекисных соединений. М.: Знание, 1977. 63 с.
3. Вольнов И.И. Перекиси, надперекиси и озониды щелочных и щелочноземельных металлов. М.: Наука, 1964. 135 с.
4. Скогарева Л.С., Ипполитов Е.Г. Растворимость пероксодисульфатов в пероксиде водорода // Журнал неорганической химии. 1998. Т. 43, № 11. С. 1796 – 1798.
5. Ипполитов Е.Г., Скогарева Л.С., Трипольская Т.А. Смешанные гидроксогидропероксокомплексы олова (IV) // Журнал неорганической химии. 1999. Т. 44, № 8. С. 1291 – 1295.
6. Скогарева Л.С., Ипполитов Е.Г. Пероксоалюмосиликаты // Журнал неорганической химии. 2001. Т. 46, № 4. С. 622 – 625.
7. Скогарева Л.С., Пилипенко Г.П., Ипполитов Е.Г. Пероксо-сольваты метасиликата магния // Журнал неорганической химии. 2002. Т. 47, № 10. С. 1581 – 1585.
8. Скогарева Л.С., Минаева Н.А. Синтез и исследование «пероксоталька» // Журнал неорганической химии. 2010. Т. 55, № 6. С. 890 – 895.
9. Приходченко П.В. Синтез и строение гидропероксостаннатов щелочных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 2002.
10. Мельник Е.А. Полимеризация соединений кремния и олова (IV) в реакциях с пероксидом водорода: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 2009.
11. Hydrogen peroxide induced formation of peroxytannate nanoparticles / E.A. Mel'nik, T.A. Tripol'skaya, P.V. Prikhodchenko and ol. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2009. V. 50, № 2. P. 229 – 240.
12. Наночастицы пероксостанната калия / Е.А. Мельник, Т.А. Трипольская, П.В. Приходченко и др. // Журнал неорганической химии. 2009. Т. 54, № 6. С. 889 – 893.
13. Antimony Tin Oxide (ATO) Nanoparticle formation from H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions: a new generic film coating from basic solutions / S. Sladkevich, A.A. Mikhaylov, P.V. Prikhodchenko, T.A. Tripol'skaya, O. Lev // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 9110 – 9112.



14. Preparation of pure hydrogen peroxide and anhydrous peroxide solutions from crystalline serine perhydrate / O. Lev, A.G. Medvedev, V.M. Novotortsev, P.V. Prikhodchenko // *Tetrahedron*. 2010. V. 66, Is. 27–28. P. 5130 – 5133.

15. Mikhaylov A.A., Mel'nik E.A., Prikhodchenko P.V. Synthesis, crystal structure and characterization of alkali metal hydroxoantimonates // *Inorg. Chim. Acta*. 2011. V. 378, Is. 1. P. 24 – 29.

16. The formation of a peroxyantimonate thin film coating on graphene oxide (GO) and the influence of the GO on its transformation to antimony oxides and elemental antimony / P.V. Prikhodchenko, A.A. Mikhaylov, A.G. Medvedev, T.A. Tripol'skaya // *Carbon*. 2012. V. 50, Is. 15. P. 5463 – 5471.

17. Wolanov Y., Prikhodchenko P.V., Medvedev A.G. Zinc Dioxide Nanoparticulates: A Hydrogen Peroxide Source at Moderate pH // *Environ. Sci. Technol.* 2013. P. 8769 – 8774.

18. Макаров С.З., Григорьева Н.К. Изотерма растворимости тройной системы  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  // *Известия АН СССР. ОХН*. 1954. № 3. С. 385 – 391.

19. Чамова В.Н., Сергеева В.П. Изотерма растворимости системы  $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$  при 50 °С // *Журнал неорганической химии*. 1957. Т. 2, № 8. С. 1938–1939.

20. Макаров С.З., Григорьева Н.К. 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 // *Известия АН СССР. ОХН*. 1958. № 11. С. 1289 – 1295 .

21. Макаров С.З., Григорьева Н.К. К вопросу получения перекисей кальция и бария высокой чистоты // *Журнал прикладной химии*. 1959. Т. 32, № 9. С. 2184.

22. Гладышева Т.В., Ипполитов Е.Г., Лемешева Д.Г. Исследование состава дипероксигидрата пероксида кальция методом растворимости // *Журнал неорганической химии*. 1992. Т. 37, № 9. С. 1980 – 1983.

23. А. с. 1643453 СССР, МПК С 01 В 15/043. Способ получения пероксигидратов пероксида кальция / Д.Г. Лемешева, В.Я. Росоловский, Т.В. Гладышева, Э.Н. Черкасов; ИНХ РАН, п/я В-2130. 1991.

24. А. с. 1643454 СССР, МПК С 01 В 15/043. Способ получения пероксигидратов пероксида кальция / Д.Г. Лемешева, В.Я. Росоловский, Т.В. Гладышева, Э.Н. Черкасов; ИНХ РАН, п/я В-2130. 1991.

25. А. с. 1643455 СССР, МПК С 01 В 15/043. Способ получения пероксигидратов пероксида кальция / Д.Г. Лемешева, В.Я. Росоловский, Т.В. Гладышева, Э.Н. Черкасов; ИНХ РАН, п/я В-2130. 1991.

26. А. с. 1643456 СССР, МПК С 01 В 15/043. Способ получения пероксигидратов пероксида кальция / Д.Г. Лемешева, В.Я. Росоловский, Т.В. Гладышева, Э.Н. Черкасов; ИИХ РАН, п/я В-2130. 1991.
27. Гладышева, Т.В. Пероксидные соединения кальция: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОНХ РАН, 1994.
28. Гладышева Т.В., Витковская М.П., Лемешева Д.Г. Поиск методов синтеза фаз на основе супероксида кальция // Проблемы химии и химической технологии: Тез. докл. Воронеж: ВГУ, 1995.
29. Диперокосольват 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.
30. Кристаллическая структура  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  и его свойства / Г.В. Шилов, А.И. Карелин, Д.Г. Лемешева и др. // Журнал неорганической химии. 2005. Т. 50, № 6. С. 921 – 927.
31. Карелин А.И., Сасновская В.Д. Влияние условий синтеза на габитус кристаллов  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  // Журнал неорганической химии. 2013. Т. 59, № 9. С. 1 – 8.
32. Карелин А.И., Лемешева Д.Г., Гладышева Т.В. Состав и строение продуктов диспропорционирования ди(гидропероксо) сольвата пероксида кальция  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  // Журнал неорганической химии. 1996. Т. 41, № 8. С. 998 – 1005.
33. Химия и технология перекиси водорода / Под ред. Г.А. Серышева. Л.: Химия, 1984. 200 с.
34. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Ветворе Р. Перекись водорода / Под ред. А.И. Горбанева. М.: ИЛ, 1958. 578 с.
35. Позин М.Е. Перекись водорода и перекисные соединения. М.–Л.: Госхимиздат, 1951. 270 с.
36. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М.: Мир, 1985. Т. 3. 392 с.
37. Traube W., Schultze W. // Chem. Ber. 1921. Bd. 54. S. 1626 – 1630.
38. Поиски в области синтеза надперекиси щелочноземельных металлов. Сообщение 1. Взаимодействие  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  с пергидролем при  $\sim 100^\circ$  / И.И. Вольнов, В.Н. Чамова, В.П. Сергеева, Е.И. Латышева // Журнал неорганической химии. 1956. Т. 1, вып. 9. С. 1937 – 1942.
39. Вольнов И.И., Латышева Е.И. О раздельном определении перекисного и надперекисного кислорода в надперекисях // Журнал неорганической химии. 1959. Вып. 2, № 14. С. 242 – 244.
40. Seyb E., Kleinberg, J. Anal. Chem. 1951. № 23. P. 115 – 117.
41. Макаров С.З., Григорьева Н.К. К вопросу получения перекисей кальция и бария высокой чистоты // Журнал неорганической химии. 1956. Т. 1, № 7. С. 1607 – 1612.

42. Wood P.C., Wydeven T. The use of superoxide mixtures as air-revitalization chemicals in hyperbaric, self-contained, closed-circuit breathing apparatus // S. and Techn. AR. STAR. 1985. V. 23, № 20. P. 3515.
43. Pat. 4101644 US, МПК С 01 В 15/043. Process for the preparation of calcium superoxide / Frosch R.A., Ballou E.V., Wydeven T., Spitze Z.A. 1978.
44. Reichert J.S., Mcneight S.A., Rudel H.W. Determination of Hydrogen Peroxide and some related peroxygen. compounds // Ind. and Eng. Chem. 1939. V. 11, № 4. P. 194 – 197.
45. Yul A.O., Bing M.A. Comparative study on calcium peroxide content by different determination methods // Hubei Agric. Sci. 2011. № 17.
46. Polychlorinated biphenyls-containing electrical insulating oil contaminated soil treatment with calcium and magnesium peroxides / A. Goi, M. Viisimaa, M. Trapido, R. Munter // Chemosphere. 2011. V. 82. Is. 8, № 2. P. 1196 – 1201.
47. Pat. 6193776 US, МПК С 01 В 15/043, С 05 F 17/0045. Alkaline earth metal peroxide product / Doetsch Werner, Caspar Otto; Solvay Interlox GmbH. 2001.
48. ASTM. Powder Duffraction Tile. Philadelphia, 1973.
49. Хедвиг П. Прикладная квантовая химия. М.: Мир, 1977. 595 с.
50. Селвуд П. Магнетохимия. М.: Изд-во Ин. лит., 1958. 457 с.
51. Handbook of Chemistry and Physics // Chem. Rub. Publ. Co. 21-st ed. 1936.
52. Термодинамические константы веществ / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ АН СССР, 1978.
53. Перспективный метод оценки стабильности твердых форм пероксида водорода / А.В. Артемов, Д.А. Бобров, А.Г. Медведев, А.В. Жубриков, А.А. Михайлов, П.В. Приходченко // Вода: химия и экология. 2012. № 3. С. 65 – 68.
54. Shinemah R.S., King A.J. Acta Crystallogr. 1951. V. 4, № 67. P. 67.
55. Регенеративные продукты нового поколения: технология и аппаратное оформление: монография / Н.Ф. Гладышев, Т.В. Гладышева, С.Б. Путин, Ю.А. Ферапонтов и др. М.: Машиностроение-1, 2007. 156 с.
56. Карелин А.И., Лемешева Д.Г. Низкотемпературные спектры КР и строение различных фаз дипероксогидрата пероксида кальция // Журнал неорганической химии. 1994. Т. 39, № 2. С. 188 – 194.
57. Карелин А.И., Лемешева Д.Г. О методах синтеза, составе и полиморфизме дипероксогидрата пероксида кальция // Журнал неорганической химии. 1994. Т. 39, № 10. С. 1601 – 1608.

58. Карелин А.И., Тарасенко В.А., Лемешева Д.Г. Кинетические особенности автокаталитического разложения двух кристаллических фаз  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  // Журнал неорганической химии. 2005. Т. 50, № 6. С. 912 – 920.

59. Карелин А.И., Лемешева Д.Г., Гладышев Н.Ф. Кинетика и механизм разложения  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  в воде // Журнал неорганической химии. 1999. Т. 44, № 3. С. 372.

60. 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.

61. 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.

62. Гладышева Т.В., Лемешева Д.Г., Карелин А.И. Исследование устойчивости дипероксосольвата пероксида кальция // Журнал неорганической химии. 1995. Т. 40, № 7. С. 1094 – 1097.

63. Карелин А.И., Лемешева Д.Г., Гладышева Т.В. Два направления распада  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  // Журнал неорганической химии. 1995. Т. 40, № 3. С. 388 – 392.

64. Calcium peroxide diperoxohydrate as a storable chemical generator of singlet oxygen for organic synthesis / С. Pierlot, J. Schrive, С. Mabile, J. Barbillat, В. Sombret, Jean-Marie Aubry // J. Org. Chem. 2002. V. 67. P. 2418 – 2423.

65. Trokinera A., Bessiere A., Thouvenot R. Solid state and solution  $^{43}\text{Ca}$  NMR of calcium peroxides involved in the disproportionation of hydrogen peroxide by calcium hydroxide // Solid state nuclear magnetic resonance. 2004. V. 25. Is. 4, № 6. P. 209 – 215.

66. Convenient storage of concentrated hydrogen peroxide as a  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2(\text{s})/\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$  slurry for energy storage applications / Robert S. Disselkamp // Applied Energy. 2011. V. 88, Is. 11, № 11. P. 4214 – 4217.

67. Исследование способов получения пероксигидратов пероксида кальция / Т.В. Гладышева, С.И. Симаненков, Э.Н. Черкасов, Д.Г. Лемешева, В.Я. Росоловский // I Всесоюз. конф. по химии пероксокомплексов и пероксосольватов: Тез. докл. Черногловка; М.: Наука, 1991. С. 26.

68. 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.

69. 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.
70. Пат. 2056346 РФ, МКИ С 01 В 15/043. Способ получения супероксида кальция / Гладышева Т.В., Лемешева Д.Г. 1996.
71. Карелин А.И., Лемешева Д.Г., Гладышева Т.В. О механизме диспропорционирования кристаллов  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  // Журнал неорганической химии. 1998. Т. 43, № 8. С. 1254 – 1258.
72. 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.
73. 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.
74. Пат. 2209647 РФ, МПК А 62 D 9/00. Регенеративный продукт / Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф., Симаненков С.И., Путин Б.В. 2003.
75. Пат. 2230701 РФ, МПК С 01 В 15/055. Способ получения основного супероксида кальция (варианты) / Гладышева Т.В., Гладышев Н.Ф., Лемешева Д.Г. 2004.
76. Improved oxygen sources for breathing apparatus: report NASA / Wood P.C., Wydeven T. 1985.
77. Traube W., Schultze W. Oxygen containing oxides of Ca and Ba // Chem. Ber. 1921. Bd. 54. S. 1626 – 1630.
78. Вольнов И.И., Чамова В.Н., Латышева Е.И. Образование  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  из  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  // Журнал неорганической химии. 1957. Т. 2, № 2. С. 263 – 267.
79. Вольнов И.И., Шатунина А.Н. Новые данные по образованию  $\text{Ca}(\text{O}_2)_2$  через  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  // Известия АН СССР. Сер. хим. 1966, № 11. С. 2032–2033.
80. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия, 1976.
81. Авгуль Н.Н., Муттик Г.Г. Теплота адсорбции полярных молекул цеолитом NaX // Цеолиты, их синтез, свойства и применение. М.–Л.: Наука, 1965.
82. Джигит О.М., Кисилев А.В., Муттик Г.Г. Дифференциальные теплоты адсорбции пара воды на тонкодисперсном силикагеле // Коллоидный Журнал. 1962. Т. 24, № 1.
83. Краткий справочник химика. М.–Л.: Химия, 1964.

84. Johnston R.S., Osgood E.D., Miller R.R. Analysis of Mixed oxides of Calcium // *Analyt Chem.* 1958. V. 30, № 4. P. 511 – 519.
85. Белевский В.Н., Вольнов И.И., Токарева С.А. Определение природы надперекиси стронция методом ЭПР // *Известия АН СССР. Сер. Химическая.* 1972. № 6. С. 1415–1416.
86. Бакулина В.М. Рентгенофазовое исследование продукта разложения дипероксигидрата перекиси кальция // *Изв. АН СССР. Сер. Химическая.* 1968. № 3. С. 666–667.
87. Ценципер А.Б., Васильева Р.П. Термическое разложение надперекиси кальция // *Известия АН СССР. Сер. Хим.* 1968. Т. 5, № 6. С. 1380 – 1382.
88. Wood P.C., Wydevon T. Improved Oxyden Sources. Final Report Apr. 1974. Sep. 1982. (NASA). 1985
89. Макаров С.З. Бюл. АН СССР, разд. Химические науки, 1954. С. 511.
90. Павлюченко М.М., Рубинчик Я.С. Кинетика диссоциации перекисей бария и кальция // *Журнал физической химии.* 1958. Т. 32, № 4. С. 848.
91. Брунере В.Я., Докучаева А.Н. Кинетика неизотермического разложения пероксидов щелочноземельных металлов. III. Разложение пероксида кальция // *Изв. АН Латв. ССР. Сер. Хим.* 1990. № 6. С. 693 – 697.
92. Авербух Б.Д., Чуфаров П.И. О диссоциации и восстановлении перекисей бария и кальция // *Журнал общей химии.* 1951. Т. 21, № 4. С. 626 – 631.
93. Термический анализ двухкомпонентных смесей  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaO}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  с перхлоратами натрия и калия / В.В. Ключарев, С.М. Синельников, А.П. Разумова, В.Д. Сасновская // *Известия АН. Сер. Хим.* 1996. № 1. С. 33 – 38.
94. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. М.–Л.: Госхимиздат, 1963. Т. 1. 1071 с.
95. Pat. 2533660 US, МПК С 01 В 15/043. Preparation of calcium peroxide / Young J.H.; Du Pont. 1950.
96. Pat. 1108302 GB, МПК С 01 В 15/023, С 01 В 15/04. Preparation of calcium peroxide / Canadian Ind. 1968.
97. Пат. 421621 РФ, МПК С 01 В 15/043. Способ получения перекиси кальция / Емельнов Б.В., Шишкина А.Ф. 1974.
98. Пат. 1281507 РФ, МПК С 01 В 15/043. Способ получения безводной перекиси кальция / Лемешева Д.Г., Росоловский В.Я.; ИОНХ РАН. 1987.

99. Пат. 1756268 РФ, МПК С 01 В 15/043. Способ получения пероксида кальция / Савоськина А.И., Саламатина И.В. и др.; ВНИИРИ ХЧМЭТ. 1992.

100. Пат. 2069171 РФ, МПК С 01 В 15/04, С 01 В 15/043. Способ получения безводного пероксида кальция / Ипполитов Е.Г., Болотова Е.Л.; ИОНХ РАН. 1996.

101. Пат. 1839945 РФ, МПК С 01 В 15/043, В 01 J 20/04. Способ получения перекиси кальция / Гладышева Т.В., Симаненков С.И., Шубина В.Н. 2006.

102. Pat. 101186277 CN, МПК С 01 В 15/043. Method for preparing calcium peroxide from calcium chloride / Weiwei W.; Shanghai Zhongyuan Chem. Co. 2008.

103. Пат. 2341449 РФ, МПК С 01 В 15/043. Способ получения безводного пероксида кальция / Бахонина Е.И., Бикбулатов И.Х. и др.; ГОУВПО «УфГНТУ». 2008.

104. Ценципер А.В., Васильева Р.П. Взаимодействие гидроокиси кальция с паром перекиси водорода // Известия АН СССР. Сер. Хим. 1967. № 11. С. 2565 – 2567.

105. Болотова Е.Л., Ипполитов Е.Г. Изучение физико-химических параметров реакции взаимодействия паров пероксида водорода с твердым оксидом и гидроксидом кальция // Журнал неорганической химии. 1993. С. 921 – 924.

106. Pat. 52139695 JP, МПК С 01 В 15/043. Production of calcium peroxide / Sakamaki T., Tanji K.; Nippon Peroxide Co. Ltd., Nippon Karuokisaido KK. 1977.

107. Pat. 2918137 DE, МПК С 01 В 15/043. Process for the Preparation of Inorganic peroxides / Peroxid Chemie GmbH. 1980.

108. Pat. 55164285 JP, МПК С 01 В 15/043, С 09 К 17/00. Preparation of soil conditioner composition / Machida Y., Sakamaki T.; Nippon Peroxide Co. Ltd., Nippon Karuokisaido KK. 1980.

109. Pat. EP 0040318, МПК А 01 С 1/06, С 01 В 15/043. The production of alkali metal or alkaline earth metal peroxides and peroxides when so produced / Haughey D.P., Millar M.H.; Interlox Chem. Ltd. 1981.

110. Pat. 3025682 DE, МПК С 01 В 15/04. Process for producing peroxides of bivalent metals / Doetsch W., Dillenburg H., Honig H.; Peroxid Chemie GmbH. 1982.

111. Pat. 3203063 DE, МПК С 01 В 15/043. Process for the continuous preparation of peroxides Doetsch W., Dillenburg H., Honig H.; Peroxid Chemie GmbH. 1983.

112. Pat. 62065908 JP, МПК С 01 В 15/043. Production of bivalent metal peroxide/ Ito Yoshiro, Togashi Kenzo; Nippon Peroxide Co Ltd. 1985.

113. Pat. 60166204 JP, МПК С 01 В 15/043. Preparation of calcium peroxide composition / Nomura Kunio; Yahashi Kogyo KK. 1985.

114. Пат. 1532547 РФ, МПК С 01 В 15/043. Способ получения пероксида кальция / Гладышева Т.В., Витковская М.П., Лемешева Д.Г., Росоловский В.Я.; ТамбовНИХИ. 1989.

115. Пат. 1778068 РФ, С 01 В 15/043. Способ получения пероксида кальция / Савоськина А.И., Саламатина И.В., Завьялова Т.З. и др.; ВНИИРИ ХЧМЭТ. 1992.

116. Pat. 1104996 CN, МПК С 01 В 15/043. Calcium peroxide powder and its making method / Guoxing D., Xiufang H. 1995.

117. Pat. EP 0782540, МПК В 01 J 19/24, С 01 В 15/043. Reactor and process for producing calcium peroxide / Bailey J.E.,Wyborn P.J.; Solvay Interox Ltd. 1996.

118. Пат. 2136583 РФ С 01 В 15/043. Способ получения перекиси кальция / Гладышева Т.В., Витковская М.П., Лемешева Д.Г., Росоловский В.Я., Симаненков С.И. и др.; ТамбовНИХИ.1999.

119. Pat. 6280495 US, МПК С 01 В 15/043, С 05 F 17/00. Alkaline earth metal peroxide product / Doetsch W., Caspar O.; Solvay Interox GmbH. 2001.

120. Заявка WO 03078313, МПК С 01 В 15/043. Process for the preparation of a lime product containing active oxygen / Aitta E., Varila E.; Kemira Chemicals OY. 2003.

121. Пат. 2315708 РФ, МПК С 01 В 15/043. Способ получения пероксида кальция / Трипольская Т.А., Артемов А.В., Новоторцев В.М.; ООО «Химновотех». 2008.

122. Интенсификация процесса получения пероксида кальция / Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Гагапова Н.Ц., Соломоненко Е.В. // Вестник ТГТУ. 2010. Т. 16, № 1. С. 67 – 73.

123. Разработка промышленной технологии получения пероксида кальция в поле СВЧ / Гладышев Н.Ф., Гладышева Т.В., Бабков В.С., Соломоненко Е.В. и др. // Фундаментальная наука – ресурс сохранения здоровья здоровых людей: Материалы Всерос. науч. конгресса. 4-5 декабря 2008 г. Тамбов: Издательский дом ТГУ им. Г.Р. Державина, 2008. С. 35 – 37.

124. Обзор рынка перекиси водорода в СНГ. М., 2012. <http://megaresearch.ru>.



125. Yajie Qian, Xuefei Zhou, Yalei Zhang. Performance and properties of nanoscale calcium peroxide for toluene removal // *Chemosphere*. 2013. V. 91. Is. 5. P. 717 – 723.

126. Khodaveisia J., Banejad H. Synthesis of calciumperoxide nanoparticles as an innovative reagent for in situ chemical oxidation // *J. of Hazardous Materials*. 2011. V. 192. Is. 3. P. 1437 – 1440.

127. Oxygen-generating nanofiber cell scaffolds with antimicrobial properties / Junping Wang, Yizhou Zhu и др. // *Interfaces*. 2011. 3(1). P. 67 – 73.

128. Pat. 853664 FR, МПК А 62 В 21/00. Procédé de production d'oxygène sous très faible volume et son adaptation aux masques et appareils de protection contre les gaz de combat / Saissi E.E. 1940.

129. Pat. 52114485 JP, МПК В 01 D 53/34, В 01 D 53/56. Treatment of exhaust gas / Mizumaki K., Inami T., Wakasugi N.; Apan Metals & Chem Co. Ltd. 1977.

130. Pat. 4114734 JP, МПК А 61 L 9/01, В 01 J 20/02. Deodorant / Yoshida N., Kimura Y.; Nippon Kayaku KK. 1992.

131. Pat. 20000058214 KR, МПК А 61 L 9/01. Air purifying agent / Yang Seung Hee. 2000.

132. Pat. 2816521 FR, МПК А 61 L 9/013, В 01 J 20/32. Air purification and perfuming comprises circulating air through container with agent that extracts pollutants and adds perfume / Berrebi G., Gravier J.F., Laurens J.P.; Cool Sarl. 2002.

133. Пат. 2210417 РФ, МПК А 62 D 9/00. Регенеративный продукт / Ферапонтов Ю.А., Жданов Д.В., Гладышев Н.Ф.; ФГУП ТамбовНИХИ. 2003.

134. Pat. 20040064826 KR, МПК В 09 С 1/10. Method for treating methane and volatile organic compounds using oxygen releasing agent containing nutrients / Ahn Yeong Mi, Kim Jae Yeong; Seoul Nat Univ. Ind. Foundation. 2004.

135. Пат. 2325205 РФ, МПК А 62 D 9/00. Способ получения продукта для регенерации воздуха / Ферапонтов Ю.А., Гладышев Н.Ф., Путин С.Б. и др.; ОАО «Корпорация «Росхимзащита». 2008.

136. Pat. 2009240958 JP, МПК В 01 D 53/14, В 01 D 53/62. Method and device for removing carbon monoxide and carbon dioxide / Nogami T., Arao Y.; Kawasaki Heavy Ind. Ltd. 2009.

137. Пат. 2259344 РФ, МПК С 06 В 33/12. Воспламенительный состав для твердых источников кислорода / Копытов Ю.Ф., Ульянова М.А.; ФГУП «ТамбовНИХИ». 2005.

## 6. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ $\text{CaO}_2$

Неорганические пероксидные соединения, в частности пероксидные соединения кальция, находят все новые области применения в различных отраслях промышленности, сельского хозяйства и в XXI веке.

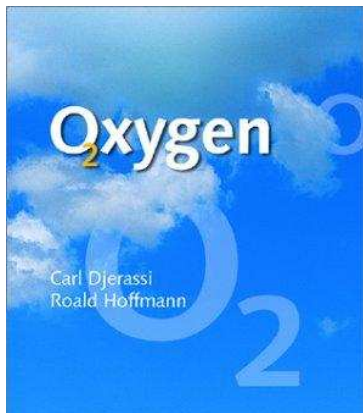
Анализ научно-технической и патентной информации позволил выявить широкий спектр практического использования  $\text{CaO}_2$  как самостоятельного вещества, так и в составе композиций на его основе с момента его создания. Предлагаемый раздел является продолжением обзора, представленного И.И. Вольновым в монографиях [1, 2], опубликованных в 1964 и 1983 гг.

В разделе также изложены результаты исследований, проведенных сотрудниками «ОАО «Корпорация «Росхимзащита» совместно со специалистами в конкретных областях: птицеводство, животноводство, рисоводство, производство хлебобулочных изделий и др.

Одним из важных свойств пероксида кальция является наличие активного кислорода, который легко высвобождается при нагревании вещества выше температуры разложения, переходя в газообразное состояние или взаимодействуя в активной форме со многими веществами, выполняя окислительную функцию. При взаимодействии с кислотными газами, растворами кислот, водой активный кислород может выделяться, как в молекулярном виде, так и в виде раствора пероксида водорода, выполняя все его основные свойства.

\*\*\*

**Источник кислорода.** Составы, в которых пероксид кальция



$\text{CaO}_2$  является источником кислорода, известны давно [3, 4]. Например, в патенте [5] было предложено заменить карбид на  $\text{CaO}_2$ , чтобы зажечь шахтерскую лампу.

Один из первых воспламеняемых составов включал  $\text{CaO}_2$ , Sb,  $\text{KMnO}_4$  и другие компоненты [6].

Воспламеняемый состав для твердого источника кислорода (ТИК) по патенту [7] включает титан, бор, оксид меди и  $\text{CaO}_2$  при следующем соотношении компонентов, %: титан – 5...34; бор – 2...9;  $\text{CaO}_2$  – 3...14;

CuO – остальное. Изобретение позволяет повысить надежность инициирования брикета ТИК за счет увеличения механической прочности воспламенительного состава при прессовании.

Для получения кислорода в системах жизнеобеспечения на летательных и подводных аппаратах, в спасательных средствах защиты органов дыхания по способу [8] предложен следующий пиротехнический состав, %: хлорат натрия 75...90; магний 2...5; катализатор – 5...23; кислородное соединение кальция из ряда, включающего CaO<sub>2</sub>, CaO или Ca(OH)<sub>2</sub> или их смесь в любом соотношении. Выход кислорода составляет 230...265 дм<sup>3</sup>/кг, температура горения – 610...700 °С. Состав не содержит токсичных соединений.

По патенту [9] состав из хлората натрия, CaO<sub>2</sub> и Mg формируют в виде блоков. Переходные воспламенительные элементы готовят из смеси CaO<sub>2</sub> и Mg и в виде таблетки впрессовывают либо в торец, либо в боковую грань блока, а сами блоки укладывают послойно и зигзагообразно в каждом слое.

В составе [10] на основе хлоратов или перхлоратов щелочных металлов содержится CaO<sub>2</sub> в количестве 0,1...10 %, который добавляют для регулирования скорости выделения кислорода. По способу [11] смешивают 15...35 % алюминиевого порошка с 65...85 % CaO<sub>2</sub>, по патенту [12] генератор кислорода содержит CaO<sub>2</sub> и натронную известь.

Способ [13] определения золота в рудах и концентратах включает окислительный обжиг и последующую плавку огарка с флюсами, оксидом свинца и восстановителем для получения золото-свинцового сплава. Затем проводят его купелирование, выделение и взвешивание золотой корточки. При этом окислительный обжиг проводят с CaO или CaO<sub>2</sub> или бария в количестве 110...130 % от стехиометрически необходимого для связывания серы в сульфат кальция или бария при температуре 400...700 °С. Полученный огарок плавят для получения золото-свинцового сплава.

Известны составы твердого топлива, в которые входит CaO<sub>2</sub> в качестве источника кислорода и окислителя [14, 15, 16]. Для полноты сгорания угля в костре используют таблетированный состав на основе серы с добавлением 4,8...9,1 % CaO<sub>2</sub> [17], а в патенте [18] для этих целей рекомендуют использовать следующий состав, %: 3...15 буры, 1...10 NaOH, 0,2...2,5 катализатора, 5,5...32 CaO<sub>2</sub>, 15...68 глюконата кальция, 5,5...16 глицерина, как присадка к топливу для очистки газовых «хвостов» и улучшения экологии [19, 20].

В качестве окислителя CaO<sub>2</sub> используется в количестве 0,001...0,01 % в композициях для очистки водорастворимых силикатов от железистых соединений [21, 22]. В составе абразивов [23 – 30] для защиты металлов от коррозии используются различные составы, включающие 3...15 % CaO<sub>2</sub>, компонентами могут быть карбоновая кислота, толуолсульфокислоты или их смеси, комплексообразующие агенты [31 – 39].

В составе эмульгатора растительных масел  $\text{CaO}_2$  регулирует степень его окисления [40], а в качестве окислителя сернистых соединений его вводят до 15 % в металлургические шлаки [41].

Примеси  $\text{Sb}$ ,  $\text{As}$ ,  $\text{Bi}$  легко и эффективно удаляются, если к расплавленной меди добавить  $\text{CaO}_2$  [42].

\*\*\*



**Способ выщелачивания золота из руд.** Осуществляется цианистыми растворами с применением заменителей кислорода, таких как пероксиды водорода, натрия, бария, кальция. Сложность заключается в том, что драгоценные металлы находятся в рудах, как в матрице. Традиционный процесс выщелачивания золота и серебра из руд и рудных концентратов

заключается в растворении руды или концентрата в водном растворе, содержащем цианид при pH от 8 до 13. Предварительное насыщение кислородом цианистых растворов ускоряет растворение золота, сокращает время обработки пульпы и в среднем на 6 % сокращает расход цианида.

Процесс выщелачивания происходит с использованием воздуха или газообразного кислорода в качестве окислителя. Так, например, максимальная концентрация кислорода в воде путем аэрации составляет около  $9 \text{ мг/дм}^3$  при температуре  $20^\circ\text{C}$  и давлении 1 атм. Даже при использовании чистого кислорода в идеальных условиях маловероятно, что насыщение составит выше 70 %, около  $31 \text{ мг/дм}^3$ . Пероксидные соединения решают эту проблему.

В процессе выщелачивания кучи высотой более 5 метров при просачивании цианистого раствора в нижние слои штабеля концентрация кислорода снижается до предельной, что ведет к уменьшению скорости растворения золота на 70 и более процентов. Поэтому на выходе из штабеля или в его середине возникает дефицит кислорода. При дефиците окислителя возможна остановка процесса. Растворимость кислорода составляет около трех объемов на 100 объемов раствора при температуре  $15\dots 20^\circ\text{C}$ . Насыщение им цианистого раствора ограничено по причине низкой растворимости молекулярного кислорода. Следует учесть, что 20...30 % кислорода расходуется на окисление примесей, присутствующих в руде (например, таких как  $\text{Fe}^{+2}$ ,  $\text{Cu}^{+1}$  и др.).

По способам [43 – 45] интенсификацию извлечения золота цианированием осуществляют в два этапа. На первом этапе – раствором, содержащим водный раствор гидроксида щелочного металла или  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

На втором этапе – раствором, содержащим полученный после первичной обработки минерального сырья продуктивный раствор, доукрепленный водным раствором гидроксида щелочного металла или  $\text{CaO}$  и  $\text{H}_2\text{O}_2$ , в который вводят цианид натрия до концентрации его в растворе 0,1 % и количественного соотношения с раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  от 5:1 до 10:1. Результат достигается тем, что для исключения дефицита окислителя в нижних слоях штабеля большой высоты (более 5 метров), компенсации 15...20 % кислорода, необходимого для протекания химических реакций, и повышения эффективности растворения золота предлагается до ввода в раствор цианистого натрия вводить подщелоченный до  $\text{pH} = 10,5 \dots 11$  1,0 %-ный раствор пероксида водорода. Подача раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  и цианида натрия в качестве окислителя поддерживается в соотношении от 5:1 до 10:1. При кучном выщелачивании значение  $\text{pH}$  находится в пределах от 10,5 до 11,0. Способ интенсификации процесса цианирования в результате увеличения концентрации кислорода в цианистых рабочих растворах за счет введения  $\text{H}_2\text{O}_2$  дает большой эффект в ускорении растворения золота, повышении его извлечения из руды в раствор, сокращении расхода реагентов [43 – 45].

Пероксид водорода, разлагаясь, поставляет кислород, который окисляет драгоценные металлы, переводя их в растворимые формы, и образует комплекс с цианидом. Однако очевидно, что использование пероксида водорода для этих целей малоэффективно.

По сравнению с ранее известными методами выщелачивания при использовании пероксида водорода  $\text{CaO}_2$  рекомендуется применять как очень эффективный и экологически безопасный компонент, который медленно разлагается в воде, выделяя кислород.  $\text{CaO}_2$  является средством регулирования и поддержания уровня растворенного кислорода и  $\text{pH}$ , обеспечивает и ускоряет процесс добычи драгоценных металлов и снижает расход цианида [46 – 54].

\*\*\*

***В керамический состав для диэлектриков или изделий***, например керамических конденсаторов, добавляют  $\text{CaO}_2$ ,  $\text{SrO}_2$  и/или  $\text{BaO}_2$  в размере 0,1...40 %. Неорганические пероксиды служат для удаления органического связующего при обжиге керамических составов, снижают до минимума содержание остаточного углерода в обожженном керамическом составе [55].



Смесь [56] для огнеупорных изделий содержит MgO, CaO, FeO (II), CaO<sub>2</sub> или волластонит и другие компоненты [57 – 60].

С целью повышения сверхпроводящих характеристик материала, шихта содержит висмут или таллий и/или медь в виде металлов, а щелочноземельные элементы в виде пероксидов, при этом компоненты содержатся в стехиометрических соотношениях, отвечающих составу керамического материала общей формулы Me<sub>x</sub>M<sub>y</sub>Cu<sub>z</sub>O<sub>w</sub>, где Me – висмут или таллий; M – кальций и/или барий, и/или стронций; x, z = 1...3, y = 2...6; w = 4,5...13 [61].

Новый энергосберегающий материал с повышенными теплоизоляционными характеристиками предложен авторами работы [62] для производства неорганических изоляционных огнеупорных тарелок.

В способе получения порошковых материалов на основе алюминида никеля или алюминида титана методом СВС используют экзотермическую смесь, %: порошки Al – 19,2; Mg – 32,4 и добавки оксида титана – 44,4, CaO<sub>2</sub> – 4,0 или по другому способу, %: оксид титана 20,2...34,0; оксид ниобия 2,0...10,5; Al 30,0...43,2; энергетическую добавку, выбранную из ряда: пероксид Ca, Mg, Ba – 24,0...32,0 [63 – 65].

Способ получения керамического материала на основе хромита лантана в режиме горения включает, %: оксид лантана – 5,0...55,0; оксид хрома (VI) – 15,0...52,0; CaO<sub>2</sub> – 5,0...20,0; Al – 1,0...5,0; Cr – 3,0...12,0; La – не более 55,0 [66].

\*\*\*



**В черной металлургии**, в частности в технологии производства лигатур, для получения низко- и высокопроцентного ферротитана алюминотермические компоненты шихты берут в следующем соотношении: ильменитовый концентрат – 0,38...0,43, рутил – 0,11...0,13, алюминиевый порошок – 0,22...0,25, известь – 0,035...0,05, CaO<sub>2</sub> – 0,025...0,065, бертолетова соль – 0,055...0,065, флюорит – 0,08...0,011, ферросилиций – 0,01...0,015, оксид железа – 0,05...0,06.

При разложении CaO<sub>2</sub> высвободившийся кислород связывает избытки алюминия в расплаве, которые не участвуют в восстановлении оксида титана и железа, тем самым снижает его количество, растворимое в ферротитане. CaO<sub>2</sub> в количестве 2,5...6,5 % позволяет стабилизировать процесс и разрешает поддерживать оптимальное соотношение алюминия, участвующего в реакции восстановления оксидов

металлов, в то же время ограничивает его растворение в растворе ферритана [67].

Пероксид кальция входит в составы для извлечения цветных и благородных металлов в металлургии цветных металлов. Способ включает смешивание исходного концентрата с CaO и CaO<sub>2</sub> и обжиг в два этапа. На первом этапе обжиг ведут при температуре 350...500 °С в течение 30...40 мин, на втором – при температуре 500...800 °С в течение 30...60 мин. После обжига из огарка ведут выщелачивание цветных металлов. Расход CaO составляет 50...100 % от стехиометрически необходимого для связывания серы в гипс, а расход CaO<sub>2</sub> составляет 1...10 % от массы концентрата. Техническим результатом является повышение степени извлечения цветных металлов и сокращение продолжительности выщелачивания огарка в 1,5 – 2 раза [68].

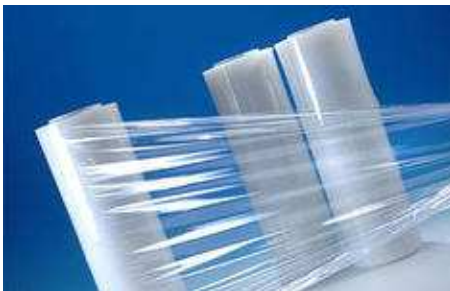
Негорючие волокна, как огнезащитный материал, могут использоваться в качестве теплоизоляционного материала и для производства изоляционных, огнеупорных накладок содержат, %: целлюлозные волокна – 20...70; CaCO<sub>3</sub> – 15...45; катионные ПАВ – 0,01...1; в качестве активного вещества CaO<sub>2</sub> – 0,25...6,5; цемент – 5...35; остальное – наполнители (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO, алюмосиликаты кальция, BaSO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, KCl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, оксиды железа и их смеси) [69, 70]. Формовочный песок в своем составе также содержит CaO<sub>2</sub> от 0,1 до 20 % [71].

\*\*\*

### ***В технологии получения полимеров***

в качестве источника свободных радикалов, сшивающих и вспенивающих полимеры, используются органические пероксиды, однако они обладают рядом серьезных недостатков: повышенная взрывоопасность, что требует принятия специальных мер при транспортировке, хранении и разбавлении. С органическими пероксидами нельзя иметь дело в чистом виде по причинам безопасности, они устойчивы только при низких температурах. Разложение органических пероксидов приводит к выделению токсичных продуктов, которые выделяются при переработке и частично остаются в полимерных материалах.

Уже в 40-х годах прошлого столетия проводились работы для решения этих проблем путем замены органических пероксидов и раствора H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на неорганические пероксиды (кальция, магния, цинка) в твердом виде [72].



Пероксид кальция в количестве 0,01...0,1 % является хорошим ускорителем отверждения жидких полисульфидных полимеров, которые используются в качестве герметика в строительной отрасли.  $\text{CaO}_2$  выступает в роли стабилизатора для полимеров и сополимеров при хранении [73 – 92], является инициатором полимеризации [93], улучшает адгезионные свойства к стеклу под воздействием УФ-излучения, является компонентом термопластичных смол [94 – 96]. Пероксид кальция является вулканизирующим агентом при изготовлении каучуков [97 – 104], придавая эластические свойства.

Сотрудниками «ОАО «Корпорация «Росхимзащита» и МНПЗ (нефтеперерабатывающий завод, г. Москва) проводились работы по возможности применения неорганических пероксидов в технологии получения полипропилена волоконной марки методом регулируемой деструкции в процессе грануляции на промышленном оборудовании взамен органических пероксидов,

Неорганические пероксиды кальция, магния, цинка проявили себя как эффективная и безопасная добавка, позволяющая в широких пределах регулировать показатель текучести расплава (ПТР) полипропилена на стадии переработки. Эти вещества выпускаются в порошкообразном виде и могут добавляться как в виде сухой добавки, так и, при необходимости, суспензии в вязкой жидкости, например вазелиновое масло. Неорганические пероксиды имеют высокие температуры разложения от 180 °С (Zn) до 350 °С (Ca и Mg). Практически безопасны, что упрощает транспортировку и хранение. Продуктами их термического распада являются кислород и окислы металлов (Ca, Zn, Mg), что позволяет исключить наличие вредных примесей при переработке и сохранить экологически чистую основу полипропилена [105].

\*\*\*



Пероксид кальция входит в различные композиции для отбеливания тканей, бумаги, пряжи, обесцвечивания красителей в сточных водах, в технологии получения высококачественной рисовой бумаги [106 – 122].

Разработаны составы для дезинфекции текстильных изделий из хлопка, полиэстера и других волокон, зараженных бактериями, когда нежелательно применять хлорсодержащие препараты [123, 124].



### **Отбеливающий компонент**

**зубных порошков и паст.** Современная адгезивная техника, благодаря микрогибридным составам последнего поколения, позволяет добиться продления жизненного цикла зубов. Входящие в составы различных препаратов стоматологии пероксидные соединения, в том числе и  $\text{CaO}_2$ ,

выполняют двойную функцию как отбеливающие зубы, так и освежающие дыхание, что стало эстетической необходимостью современного человека, неотъемлемой частью имиджа. Белые зубы считаются признаком молодости и здоровья, что дает более широкое социальное признание.



Составы для зубных порошков и паст, в которые с целью отбеливания и дезинфекции добавляли до 5 %  $\text{CaO}_2$ , были получены в Великобритании в начале прошлого столетия [125 – 127].

Основным компонентом композиций для чистки зубов является мел с различным набором функциональных добавок: вкусовые, подслащающие, дезодорирующие вещества синтетического и натурального происхождения (пектины, камеди, крахмал, аскорбиновая кислота, масло мяты перечной, гвоздики, экстракт зеленого чая, декстроза, сахароза, лактоза и многие другие) [128 – 139].

Активный кислород из  $\text{CaO}_2$  выполняет функции как окислительного бактерицидного агента, чтобы уничтожить анаэробные бактерии, связанные с налетом на зубах, профилактики или лечения такого заболевания, как пародонтоз, одновременно обладает отбеливающим эффектом.

Лечебные пасты или кремы для отбеливания могут применяться путем шлифования эмали зубов или нанесения на поверхность зубов и прилегающие ткани десен, сохраняются на этих поверхностях в активном состоянии в течение нескольких часов. Состав включает в себя синергическое сочетание пероксида магния и кальция, при этом активный кислород выделяется относительно медленно [140 – 168].

Композиции выпускаются в виде зубных паст, гелей, порошков, таблеток, пленок, жевательных резинок и других форм.

Для обеззараживания ротовой полости пероксид кальция добавляют в составы жевательных резинок, при этом  $\text{CaO}_2$  смешивают с жестким гидрогенизированным жирным маслом арахиса, которое

находится в твердом состоянии при окружающей температуре и не реагирует с пероксидом до момента использования. В состав также включается глюкоза и ароматические добавки [169].

Для этих же целей применяются составы в форме зубной нити. Антибактериальное вещество, генерирующее активный кислород, заключено в микрокапсулу с полимерной оболочкой, которая сохраняет активный компонент до механического воздействия на зубную нить. Активный ингредиент равномерно распределяется по всей длине нити при изготовлении. Под действием ферментов слюны или воды оболочка разрушается или растворяется и  $\text{CaO}_2$  начинает оказывать бактерицидное действие [170].

Пероксид кальция как вещество, генерирующее активный кислород, в составе гелей, паст не оказывает вредного воздействия на эмаль зубов и слизистую оболочку полости рта.

\*\*\*



В качестве *дезинфицирующего и обеззараживающего средства* применение пероксида кальция известно с 1904 г.

Для стерилизации пищевых продуктов, таких как молоко, газированная вода и другие, рассматривались пероксиды щелочных, щелочноземельных металлов и магния, которые при взаимодействии с диоксидом углерода или кислотами, присутствующими в продуктах, выделяют активный кислород или образуют пероксид водорода. Например, на  $100 \text{ дм}^3$  молока добавляются 75 г пероксида (например, 30 %-ного  $\text{MgO}_2$  или 50 %-ного  $\text{CaO}_2$ ) и 178,9 г вторичного фосфата кальция  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  или 141,25 г фосфата кальция. Смесь термостатируется при  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для стерилизации сливочного масла рекомендуется добавить  $\text{CaO}_2$  и вторичный или первичный фосфат кальция [171].

Составы с  $\text{CaO}_2$  используются для создания среды, обеспечивающей сохранность овощей и фруктов при нормальной температуре в течение длительного периода времени. В состав могут входить соли железа, гидроксиды металлов. Когда овощи и фрукты упакованы вместе с консервантом, атмосфера в пакете является сбалансированной. Концентрация кислорода должна быть 2...6 %,  $\text{CO}_2$  – 5...15 % [172].

Обеззараживание воды в патенте [173] предлагается производить путем добавления 2...3 г сухого пероксида кальция и по одному грамму квасцов и бикарбоната натрия. По способу [174] для стерилизации

воды предложена смесь пероксида кальция с хлоридом или нитратом серебра, капсулированная в растворимой в воде оболочке, например, из желатина. Подготовленная таким образом вода может быть использована в качестве стерилизующего агента для яиц, фруктов, мяса, овощей, табака, медицинских инструментов, ваты, ран и др. Для обеззараживания и обесцвечивания кровесодержащих белковых продуктов (мяса, печени) перед их переработкой в продукты питания рекомендуется применять пероксид водорода или пероксиды натрия, кальция [175].

Пероксид кальция рекомендуется использовать для увеличения срока жизни срезанных цветов или комнатных растений. Например, кислородгенирующий состав содержит 30...80 %  $\text{CaO}_2$ , легкоплавкие смолы, имеющие температуру плавления 50...110 °С (парафин, воск и др.), дополнительные ингредиенты: карбонат натрия, калия, кальция, метаборат натрия, калия, диоксид титана для равномерного выделения кислорода или рекомендуется состав из  $\text{CaO}_2$  и борной кислоты при соотношении компонентов, %:  $\text{CaO}_2$  – 40...99,9; борная кислота 0,1...60 [176 – 178].

Для терапевтических и профилактических целей предложен состав, включающий 10 частей  $\text{CaO}_2$  и 0,01 частей  $\text{ZnO}_2$  в сочетании с добавками органического происхождения, например гексаэтиленгликоля [179]. Твердый гранулированный антимицробный состав [180] включает пероксиды цинка, щелочных и щелочноземельных металлов, водорастворимые иодид калия, бисульфат (или карбонат, бикарбонат) натрия и катализатор, который стабилен в сухом состоянии, например, молибдат аммония, хромат и бихромат аммония. Компоненты берутся в таком соотношении, чтобы при растворении смеси в воде значение pH составляло от 1 до 2. Например, на 1 л воды добавляют смесь из 15 г бисульфата натрия; 0,06 г иодистого калия; 0,2 г  $\text{CaO}_2$  и молибдата натрия.

Состав для стерилизации и дезинфекции [181] содержит гипохлорит, тетрапирофосфат, пирофосфат, триполифосфат натрия, пероксиды (кальция, натрия, водорода, мочевины) и органические кислоты.

Антибактериальные и/или фунгицидные средства [182, 183] широкого спектра действия эффективны против стафилококков для использования в косметических, фармацевтических и ветеринарных препаратах, выращивания сельскохозяйственной и садоводческой продукции и других областях в виде кремов, паст, гелей, мазей, лосьонов, пен или других вязких или полувязких жидкостей, что позволяет применять их в виде капель и/или спрея. Препарат содержит большое число компонентов, в том числе органические (пероксид бензоила и др.) и неорганические пероксиды (кальция, магния, натрия).

Компанией LG Household & Health Care Ltd. разработана удобная для применения форма обеззараживающего средства в виде пленки, которая может храниться в течение длительного времени, устойчива к атмосферной влаге. Пленка состоит из водорастворимых полимеров и содержит активные компоненты: пиррофосфат натрия кислый, гипохлорит натрия, пероксиды, карбамид кальция, триполифосфат натрия и др. [184] или стерилизующие салфетки [185]. Состав кислородогенерирующего материала для подгузников подготовлен путем смешивания одного или нескольких пероксидов (кальция, магния), перкарбоната натрия и твердых кислот в количестве 0,1...4 г, катализатора – 0,001...0,05 г из расчета на 1 г кислородосодержащего материала [186].

Известны составы на основе пероксида кальция для дезодорации неприятных запахов в воздухе, причиной которых, как правило, являются примеси аммиака, меркаптанов, сульфидов, аминов, ацетальдегидов и др. В работах [187, 188] предложена композиция из оксида титана, марганца, железа, магния, алюминия или кремния, пероксида кальция (перкарбоната натрия) или их смесь и активированного угля с удельной поверхностью не менее 600 м<sup>2</sup>/г. Композицию, включающую СаО<sub>2</sub> и соли железа, рекомендуется применять в качестве очистителя воздуха. Дополнительно такие составы освежают воздух, генерируют активный кислород и поглощают вредные для дыхания человека газы.

\*\*\*



Пероксид кальция входит также в состав различных **кремов для косметических целей** [189]. Дополнительными компонентами являются карбонат или бикарбонат натрия, фосфаты, увлажняющие вещества (вода, глицерин, пропиленгликоль), очищающий (например, натрия лаурил сульфат) или отбеливающий агент (например, диоксид титана).

Косметическая композиция по патенту [190] содержит 3...12 % одного из пероксидов (кальция, бария, водорода, мочевины, пербората натрия) и 5...20 % хлорсодержащего вещества.

Для лечения дерматитов и бронхитов предлагается состав, который выделяет кислород и поглощает вредные примеси [191].

\*\*\*

Известны составы с  $\text{CaO}_2$ , рекомендованные для использования во время **приема ванны**. Гранулы или таблетки содержат в своем составе пероксид кальция, который при взаимодействии с водой медленно выделяет кислород. Растворение  $\text{CaO}_2$  обеспечивается его взаимодействием со слабой кислотой (лимонная, янтарная, яблочная, винная или др.), которая входит в состав препарата. Кислород, выделяющийся в ванне, является эффективным средством для снятия усталости мозга и тела, для улучшения обмена веществ, кровообращения в кровеносной системе организма. Такие процедуры полезны для восстановления кожи, оздоровления дыхательной системы [192 – 194].



Химический состав, включающий  $\text{CaO}_2$  как источник кислорода, размещают во влагопроницаемую для паров воды сумку, мешок или контейнер, который используют для обогащения воды кислородом [195 – 199].

\*\*\*

Благоприятный кислородный режим – необходимое условие эффективного **выращивания рыбы**.  $\text{Ca}_2\text{O}$  успешно справляется с этой задачей, его применение выгодно для проведения химической аэрации водоемов, поскольку в результате взаимодействия с водой образуется не только кислород, но и гашеная известь  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , которую также используют в прудах, в том числе и для улучшения кислородного режима. Из 4,5 кг  $\text{Ca}_2\text{O}$  образуется 1 кг кислорода и 4,6 кг  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Доза внесения пероксида кальция – 2 кг/м<sup>3</sup> воды.



Пероксид кальция для этих целей может применяться как в чистом виде, так и в композициях с другими веществами в таблетированных или гранулированных составах, которые обеспечивают выделение кислорода в течение длительного времени и используются, например, при перевозке икры или мальков рыб.

В состав включают, как правило, дополнительно катализатор (соединения железа), слабую кислоту (лимонную, янтарную и др.). В качестве связующего компонента добавляют гипс, водорастворимые смолы. Например, состав таблеток:  $\text{CaO}_2$  – 1...50 г, гипс или кварцевый песок – 3...8 г, уголь – 1...5 г. При погружении такой таблетки в воду происходит равномерное длительное выделение кислорода, причем вода не мутнеет, таблетки не разрушаются и не растворяются в воде [200, 201].

По способу [202] используют  $\text{CaO}_2$ , органическую кислоту (например, лимонную), катализатор – активированный уголь, вещества, регулирующие pH, гипс. Нитроцеллюлоза растворяется или диспергируется в метилэтилкетоне, затем смешивается с композицией. Полученная смесь плавится и формуется в виде таблеток.

Разработаны специальные составы, способные работать при низких температурах и с различной скоростью выделения кислорода [203 – 216]. Для обеспечения высокой скорости  $\text{CaO}_2$  смешивают с гидроперитом [217].

Пероксид кальция позволяет существенно улучшить ряд гидрохимических характеристик открытых водоемов. Предложено использовать пероксид кальция при избыточном содержании органического вещества в водоеме, при «цветении» воды для уменьшения фитопланктона, при попадании в нее загрязненных стоков, а также при дефиците растворенного кислорода в воде и вероятности появления в ней сероводорода, сульфидов, закисного железа. Желательно проводить обработку воды прудов в зимнее время [218, 219].

В практике для обогащения воды кислородом при перевозке рыбы применяется баллонный газ. Для этого используют пакеты из полиэтиленового рукава шириной 40...80 мм, толщиной 0,07...0,15 мм. Стандартный пакет объемом 40 дм<sup>3</sup> изготавливают из рукава шириной 50 см, длиной 95 см. Для увеличения прочности пакет изготавливают из нескольких слоев пленки. В пакет помещают рыбу, вставляют в него резиновую трубку длиной 5...6 см. Освободив пакет от воздуха, подают кислород из баллона, затем герметизируют с помощью зажима и помещают в картонную коробку.

Такой способ имеет ряд недостатков, основным из которых является неконтролируемая подача кислорода, поэтому в упаковке с рыбой может быть как избыток, так и недостаток последнего, что отрицательно сказывается на сохранности рыб при транспортировке.

Второй известный способ наркотизации рыбы, при котором она впадает в анабиоз на 30 ч, состоит в добавлении в воду  $\text{CO}_2$  и кислорода в определенном соотношении.

Для обеспечения жизнедеятельности рыб в воде должна быть определенная концентрация растворенного кислорода: для лососевых – 8...11 мг/дм<sup>3</sup>, для карповых – 5...8 мг/ дм<sup>3</sup>.

Для мальков при транспортировании необходимо 1000 мг кислорода на 1 кг веса личинок в час, при этом общая жесткость воды не должна превышать 1,8...4,3 мг-экв./дм<sup>3</sup>, что соответствует 0,1...0,3 г СаО<sub>2</sub>. Однако в этом случае будет наблюдаться нехватка растворенного в воде кислорода, потребность которого составляет 1200 мл в сутки на 0,05 кг личинок мальков. В этом случае возможно применение газопроницаемой гидрофобной оболочки, которая позволит предотвратить попадание ионов кальция в воду и обеспечить необходимую концентрацию кислорода в воде при перевозке мальков и рыб.

Сведений по свойствам пероксида кальция при растворении в воде в литературе недостаточно, чтобы в полной мере оценить его кинетические и концентрационные характеристики.

Сотрудниками ТамбовНИХИ (с 2006 г. ОАО «Корпорация «Росхимзащита») в 90-е гг. XX века проводились работы, результаты которых представлены ниже.

Для оценки выделения кислорода при растворении СаО<sub>2</sub> в воде навеску 80 %-ного СаО<sub>2</sub> в количестве от 0,1 до 100 г засыпали в колбу с дистиллированной водой объемом 1 дм<sup>3</sup>. Изменение концентрации кислорода в воде определяли химическим анализом (йодометрическое титрование) и объемным методом по вытеснению воды из емкости выделяющимся газом. В первом случае в емкость наливали 4,5 дм<sup>3</sup> воды и помещали пакет из газо- и влагопроницаемой пленки со смесью порошка СаО<sub>2</sub> и катализатора (соли железа). Масса образца составляла примерно 50 г. Определяли содержание кислорода в воде до опыта и через каждый час в течение суток, а затем через сутки в течение 14 дней.

Результаты представлены в табл. 36 и на рис. 65, там же представлены справочные данные предельного содержания растворенного кислорода в воде в зависимости от температуры. Полученные значения превышают литературные величины, следовательно, кислород, выделяющийся при гидролизе пероксида кальция, частично растворяется в воде.

Известно, что с повышением температуры воды содержание растворенного в воде кислорода понижается. С первых минут после погружения образца в воду наблюдали выделение пузырьков газа. Экспериментальные данные на рис. 65 свидетельствуют о том, что не весь кислород выделяется в атмосферу, а частично растворяется в воде. Наблюдается повышение концентрации кислорода в течение примерно 8 суток и дальнейшее понижение концентрации до достижения исходного значения кислорода в воде в течение 4 – 6 суток.

### 36. Содержание растворенного кислорода в воде

Время, сутки	Массовая доля кислорода (эксперимент), мг/ дм <sup>3</sup>	Температура воды, °С	Массовая доля кислорода (справочные данные), мг/ дм <sup>3</sup>
0	7,84	20	9,02
2 ч	8,96	20	9,02
3 ч	9,76	20	9,02
4 ч	9,92	20	9,02
5 ч	10,40	20	9,02
6 ч	10,24	20	9,02
1	14,08	19	9,21
2	15,84	19	9,21
3	14,56	19	9,21
4	15,52	20	9,02
7	14,56	21	8,84
8	13,44	23,5	8,42
9	14,20	24	8,33
10	10,24	23	8,50
11	8,96	22	8,67
14	8,46	22	8,67

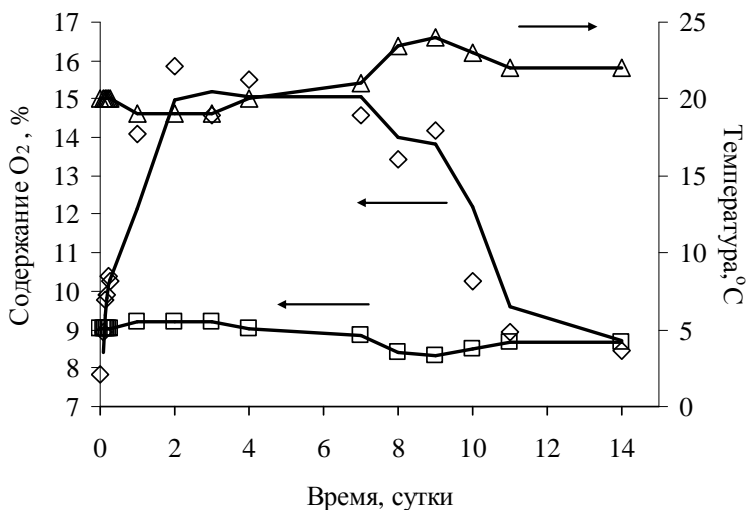


Рис. 65. Изменение массовой доли растворенного в воде кислорода:

◇ – эксперимент; □ – справочные данные; Δ – температура воды, °С

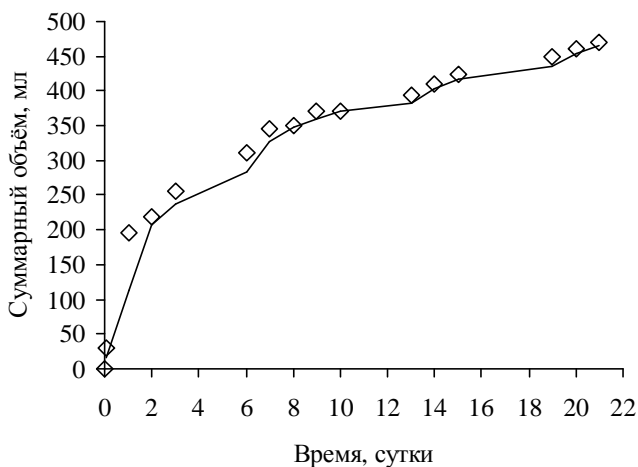


По второму способу доказательством выделяющегося кислорода в атмосферу при погружении навески  $\text{CaO}_2$  в воду служило вытеснение объема воды из герметичной емкости. Метод заключался в следующем. В емкость с нижним тубусом наливали 5 дм<sup>3</sup> дистиллированной воды, погружали пакет из газо- и влагопроницаемой пленки со смесью порошка  $\text{CaO}_2$  и катализатора. Масса образца, как и в первом случае, составляла примерно 50 г. Наблюдение проводили в течение 22 суток до полного прекращения вытеснения воды. Порошок содержал 75 %  $\text{CaO}_2$ . Заметное выделение кислорода наблюдали в течение 21 суток и максимальное – 195 мл в первые сутки. Результаты представлены в табл. 37.

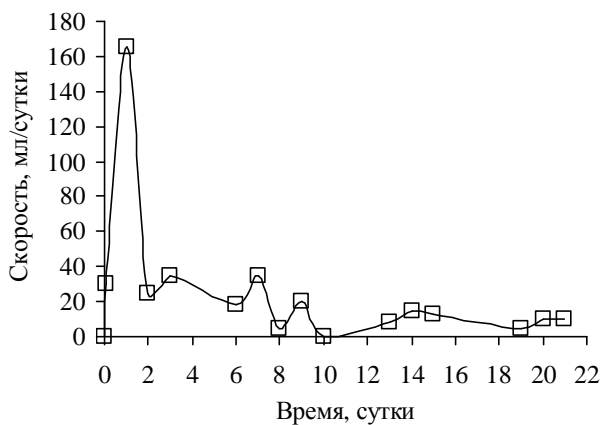
Интегральные и дифференциальные зависимости объема и скорости вытеснения кислородом воды от времени представлены на рис. 66, 67.

### 37. Экспериментальные данные по вытеснению объема воды кислородом

Время, сутки	Суммарный объем вытесненной воды, мл	Объем вытесненной воды, мл/сутки	Температура воды, °С
0,06	30	0	19
1	195	195	19
2	220	25	18
3	255	35	20
6	310	18	22
7	345	35	22
8	350	5	24
9	365	15	23
10	370	5	23
13	395	8	22
14	410	15	22
15	423	13	22
19	450	7	22
20	460	10	21
21	470	10	22
22	0	0	22
Суммарный объем воды, мл		470	



**Рис. 66. Объем вытесненной кислородом воды**



**Рис. 67. Скорость вытесненной кислородом воды**

Полученные экспериментально данные свидетельствуют о протекании реакции гидролиза  $\text{CaO}_2$ , причем выделяющийся из пероксида кальция кислород не полностью растворяется в воде, а частично удаляется в атмосферу.

Другим важным показателем для среды обитания рыб является жесткость воды.

Для исследований навеску  $\text{CaO}_2$  массой от 0,1 до 10 г растворяли в 1  $\text{дм}^3$  дистиллированной воды (жесткость дистиллированной воды имеет нулевое значение). Изменение жесткости воды определяли в течение суток через каждый час. Результаты представлены в табл. 38 и на рис. 68.

### 38. Изменение жесткости воды в зависимости от массы растворенной навески $\text{CaO}_2$ в течение одних суток

Масса $\text{CaO}_2$ , г	Жесткость, мг-экв./дм <sup>3</sup>								
	Время, ч								
	1	2	3	4	5	6	7	8	24
0,1	1,4	1,7	н/а	1,9	2,0	2,0	2,0	н/а	2,6
0,2	2,0	2,1	2,1	2,1	2,15	2,25	2,35	2,5	3,5
0,3	2,4	2,8	2,8	н/а	3,0	н/а	н/а	3,0	3,6
0,4	2,8	2,9	3,4	н/а	3,4	н/а	н/а	3,2	3,65
0,5	2,8	3,2	3,4	н/а	3,5	н/а	н/а	3,4	3,65
1,0	3,0	3,5	н/а	3,65	3,7	3,8	4,1	н/а	5,5
1,5	4,05	3,9	н/а	3,8	4,4	4,6	5,0	н/а	6,95
2,0	4,1	5,5	н/а	5,1	5,6	5,8	6,8	н/а	10,6
5,0	6,1	7,0	8,0	10,6	н/а	11,1	12,1	12,1	13,9
8,0	9,5	10,9	11,2	12,8	н/а	15,3	16,2	16,3	17,6
10,0	10,5	11,6	12,2	15,2	н/а	18,1	19,1	19,5	21,0
100,0									54,8

Примечание: н/а – не анализировали.

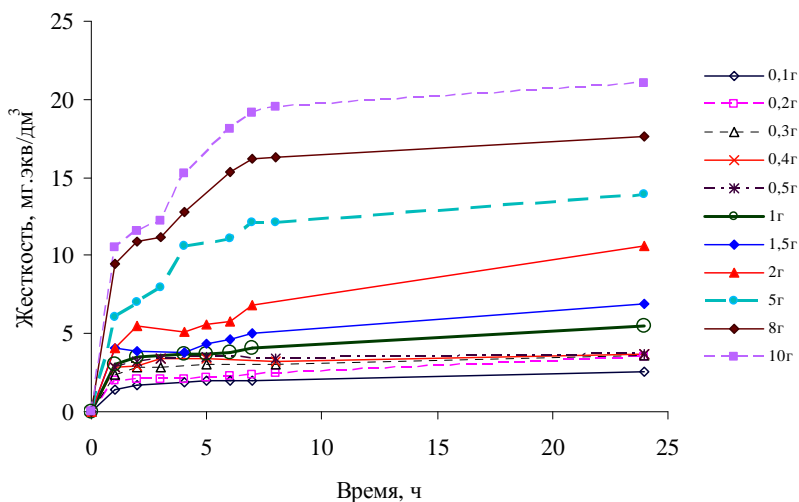
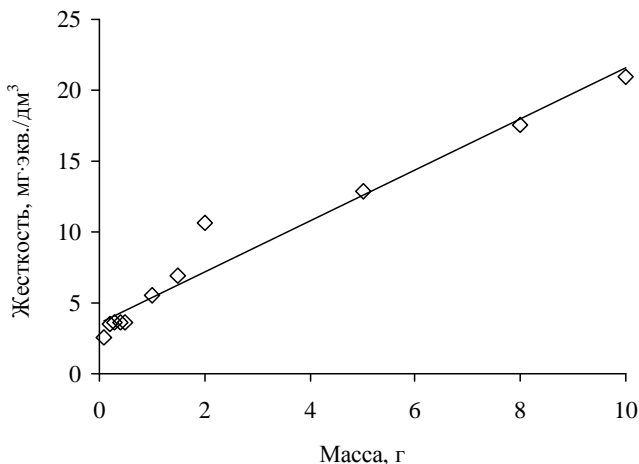
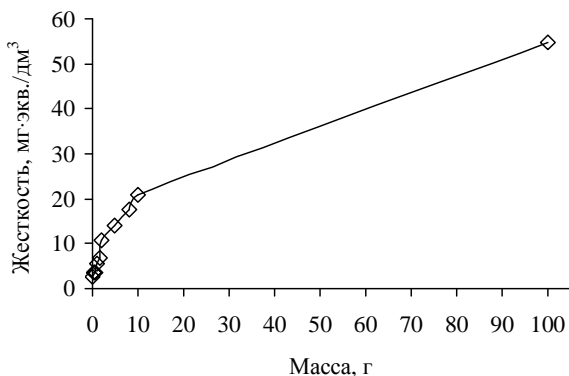


Рис. 68. Зависимость жесткости воды от массы навески  $\text{CaO}_2$



**Рис. 69.** Зависимость жесткости воды от массы навески  $\text{CaO}_2$  (анализ через 24 ч)



**Рис. 70.** Зависимость жесткости воды от массы навески  $\text{CaO}_2$  (анализ через 24 ч)

Из представленных данных (рис. 69, 70, табл. 38) прослеживается рост жесткости воды через час даже при самой маленькой массе взятой навески 0,1 г. С увеличением массы порошка  $\text{CaO}_2$  жесткость воды непрерывно увеличивается в течение суток наблюдения.

С увеличением массы навески в 10 раз (от 0,1 до 1,0 г) жесткость возрастает примерно в 2 раза, при увеличении в 100 раз (от 0,1 до 10 г) – в 8 раз, при увеличении навески в 1000 раз (от 0,1 до 100 г) – в 21 раз. Предельного значения жесткости при растворении  $\text{CaO}_2$  в воде в течение суток достигнуто не было, поэтому исследования были продолжены в течение 15 суток (табл. 39, рис. 71, 72).

**39. Изменение жесткости воды в зависимости  
от массы навески CaO<sub>2</sub> в течение 15 суток**

Масса CaO <sub>2</sub> , г	Жесткость, мг·эquiv./дм <sup>3</sup>											
	Время, сутки											
	1	2	5	6	7	8	9	12	13	14	15	
0,1	1,8	1,8	2,0	2,0	1,9	1,9	1,9	1,9	н/а	н/а	н/а	
0,2	2,8	3,1	3,6	4,0	4,4	4,5	4,6	4,6	н/а	н/а	н/а	
0,3	3,6	3,3	4,0	4,4	5,3	5,6	5,6	5,6	н/а	н/а	н/а	
0,4	3,6	3,5	4,2	4,6	4,7	4,8	5,1	5,1	н/а	н/а	н/а	
0,5	3,6	4,6	6,4	6,9	7,2	7,4	7,9	8,6	н/а	н/а	н/а	
1,0	4,5	6,5	8,65	10,3	10,7	12,4	12,9	16,0	16,0	16,8	16,8	
1,5	4,9	7,7	11,6	12,9	13,6	14,5	15,9	19,2	19,2	21,2	21,2	
2,0	5,8	9,5	13,5	15,5	16,1	17,5	18,3	20,2	23,2	24,4	24,8	
5,0	10,0	13,8	н/а	29,2	30,8	34,0	36,0	н/а	43,0	46,0	45,0	
8,0	12,9	17,0	н/а	29,6	29,2	33,0	35,0	н/а	38,0	41,0	43,0	
10,0	14,7	20,5	н/а	33,2	34,8	38,0	42,0	н/а	44,0	43,0	43,0	
	Время, сутки											
	1	3	4	5	6	7	10	11	13	14	15	
100,0	54,8	56,0	56,0	53,6	54,0	54,0	54,4	54,0	н/а	н/а	54,7	

Примечание: н/а – не анализировали.

Из представленных в табл. 39 и на графиках (рис. 71, 72) значений наблюдается дальнейшее увеличение жесткости при массе порошка от 0,1 до 10 г при растворении свыше 1 суток, а для 100 г CaO<sub>2</sub>, по всей видимости, получено предельное значение жесткости, которое остается примерно постоянным в течение 15 суток эксперимента.

При размещении порошка CaO<sub>2</sub> в пакете из газопроницаемой пленки жесткость воды не увеличивалась и соответствовала нулевому значению жесткости исходной дистиллированной воды в течение длительного времени наблюдения, при этом кислород свободно выделялся, о чем сообщалось выше.

Таким образом, показано, что пероксид кальция при растворении в воде без оболочки увеличивает ее жесткость, причем с увеличением массы от 0,1 до 100 г эта величина возрастает от 2,6 до 54,8 мг·эquiv./дм<sup>3</sup> в течение суток. Если при малых навесках (0,1...10 г) жесткость

постепенно растет в течение 15 суток растворения  $\text{CaO}_2$ , то при массе 100 г эта величина остается примерно постоянной.

Все полученные результаты полезны для разработки препаратов, обеспечивающих создание условий жизнеобеспечения рыб в природных акваториях и хозяйствах, выращивающих рыб.

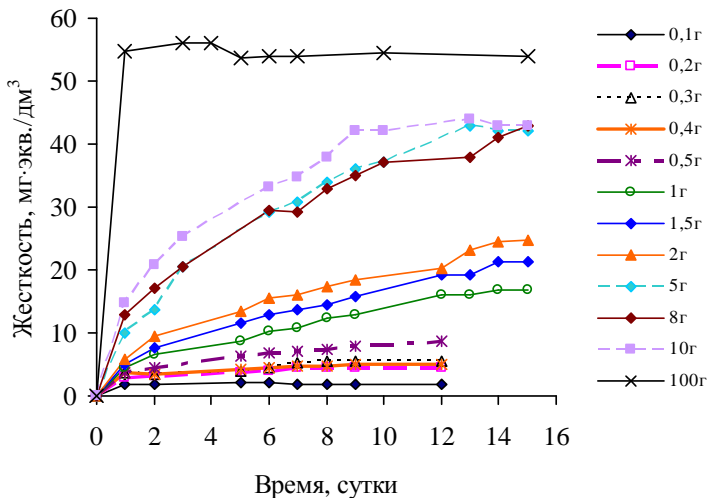


Рис. 71. Зависимость жесткости воды от массы навески  $\text{CaO}_2$  в течение 15 суток

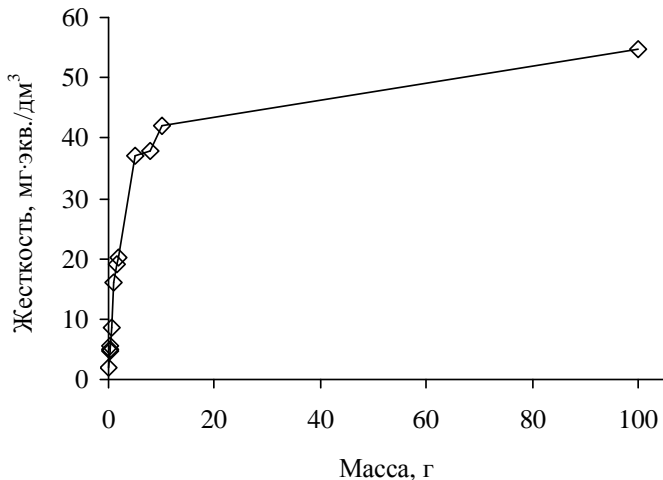


Рис. 72. Зависимость жесткости воды от массы навески  $\text{CaO}_2$  через 12 суток

Первые работы в нашей стране по применению  $\text{CaO}_2$  в птицеводстве были начаты в 70-х годах XX века под руководством заведующего отделом, канд. биолог. наук И.П. Кривопишина (ВНИТИП – Всесоюзный научно-исследовательский институт птицеводства, г. Сергиев Посад). На примере цыплят-бройлеров он показал положительное влияние пероксида кальция на их сохранность, прирост биомассы, снижение затрат кормов, изучал влияние данного соединения на сохранность комбикормов, стимуляцию роста и развития цыплят. Применение пероксида кальция в рационах цыплят-бройлеров на 8...10 % повысило их сохранность, на 5...8 % увеличило прирост биомассы, на 10...15 % снизило затраты кормов [220 – 222].



В 90-х годах прошлого века исследования были продолжены совместно с сотрудниками нашего предприятия ТамбовНИХИ (в настоящее время «ОАО «Корпорация «Росхимзащита»).

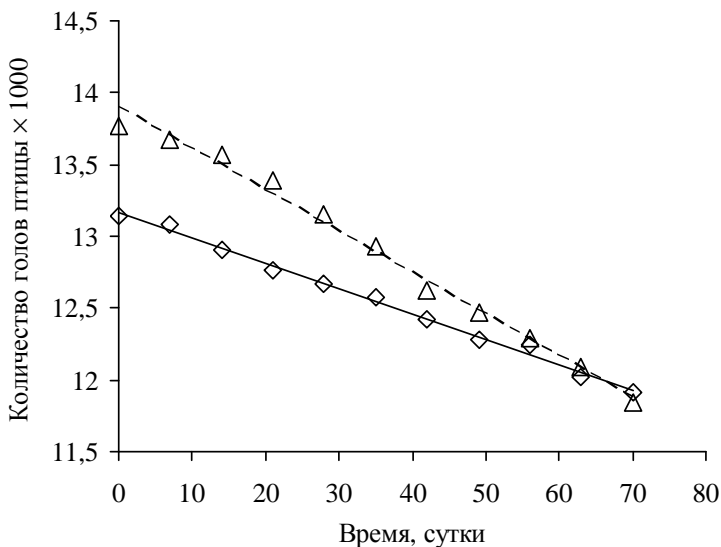
Первые производственные эксперименты были проведены на госплемптицезаводе ГППЗ «Арженка» Тамбовской обл. на яичных курах промышленного стада. Цель работы заключалась в оценке  $\text{CaO}_2$  как улучшителя корма, его влияния на микрофлору корма, яйценоскость, качество скорлупы и сохранность птиц.

Испытания проводили в течение 70 дней. Для испытаний в опытном производстве ТамбовНИХИ было изготовлено 400 кг порошка 75 %-ного  $\text{CaO}_2$ .

Для проведения экспериментальных работ на ГППЗ «Арженка» были выделены 2 корпуса – опытный (13 146 птиц) и контрольный (13 771 птица) с примерно одинаковым количеством птиц в возрасте 378 дней. В опытном корпусе толщина скорлупы яиц на начало опыта была ниже, чем в контрольном (0,33 мм против 0,36 мм). Корм равноценного состава для двух корпусов готовили в кормоцехе. Пероксид кальция в количестве 0,7 % вносили в корм для опытного корпуса непосредственно в смеситель перед раздачей кормов. В первый день начала эксперимента и далее раз в неделю в корпусах проводили контрольный учет по показателям, указанным выше. Через 4 недели кормления для опытного корпуса был сделан перерыв и последующие две недели птиц в двух корпусах кормили кормом одного состава. Было отмечено, что при прекращении введения  $\text{CaO}_2$  в корма на пятый день наблюдались тенденция роста количества слабой птицы, снижение

яйценоскости и при повторном введении после перерыва – количество слабой птицы вновь сократилось.

На рисунке 73 представлена количественная характеристика изменения численности поголовья оставшихся после выбраковки птиц (отбирали слабую и павшую птицу) в течение 70 дней испытания.



**Рис. 73. Изменение численности птиц от времени:**

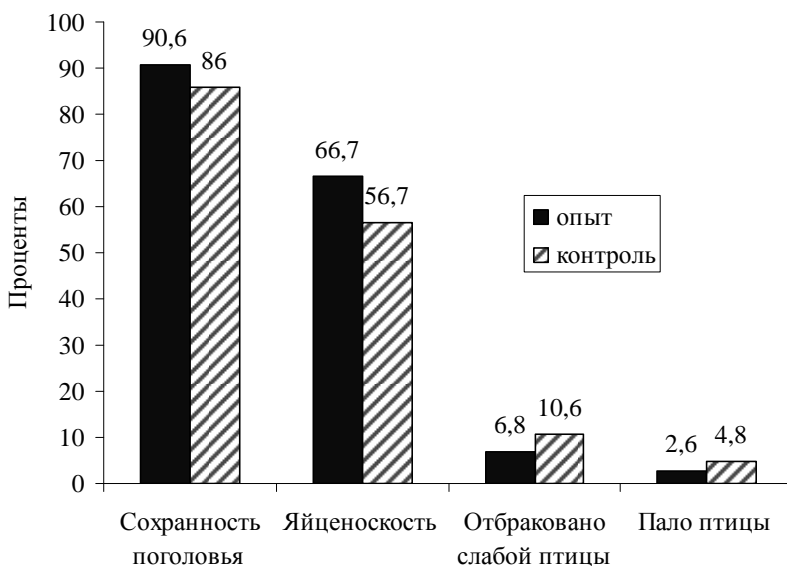
Δ – контроль; ◇ – опыт

Из рисунка 73 видно, что введение в корм  $\text{CaO}_2$  замедляет выбраковку птицы. В контрольном корпусе примерно на 500 голов птицы было больше на начальный период эксперимента, выбраковка по нему составила 1930 голов, а по опытному – 1230 голов, разница – примерно 700 голов или 4,6 %, при этом выбраковка слабой птицы в опытном корпусе составила 8,0 % (против 13,0 % в контроле), а падеж – в опытном 2,6 % (против 3,3 % в контроле).

На рисунке 74 представлена гистограмма результатов испытания.

За время эксперимента в производственных условиях на яичных курах промышленного стада было установлено заметное положительное влияние  $\text{CaO}_2$  по контролируемым параметрам: количество выбраковки слабой птицы снизилось на 4 %, падеж птицы уменьшился на 0,8 %, в целом сохранность птицы оказалась выше на 4,6 %, суммарный сбор яиц повысился на 8,6 %, толщина скорлупы увеличилась от 0,33 до 0,37 мм, в результате чего количество брака яиц (в пересчете на 1000 кур) за время проведения эксперимента снизилось примерно на 14,5 % [222].





**Рис. 74. Гистограмма достигнутых результатов**

Ветлабораторией был проведен анализ влияния  $\text{CaO}_2$  на микрофлору комбикормов по стандартной методике. Для этого были взяты две пробы комбикорма, в одну из которых добавили 0,7 %  $\text{CaO}_2$ , тщательно перемешали и выдержали двое суток, после чего проанализировали. Количество микробных тел после двухсуточной экспозиции было снижено в два раза. Положительное заключение было получено по результатам токсикологических исследований в областной ветлаборатории г. Тамбова.

Специалистами госплемптице завода «Арженка» был проведен расчет-обоснование экономического эффекта от применения  $\text{CaO}_2$  в рационе кур-несушек и показано, что в 1990 г., когда средняя реализационная цена яиц 94,6 к. за десяток, цена пероксида кальция 10 р. за 1 кг и расход 7 кг/т, была получена прибыль. При лимитной цене пероксида кальция 12,5 р./кг производство не несет убытка.

Более 40 т пероксида кальция было произведено в ТамбовНИХИ в период с 1990 г по 1997 г. и успешно реализовано в различных хозяйствах Тамбовской, Воронежской, Тульской, Курской, Белгородской, Московской обл. и других регионах России и бывшего СССР. Препарат получил торговое наименование «АБИКС-Т» (антибактериальное и кальциевое средство – Тамбов). По результатам испытаний на ряде птицефабрик препарат «АБИКС-Т» в качестве улучшителя кормов для птиц был зарегистрирован в Госреестре РФ под

№ ПВИ 2.05.0108–95 от 23 декабря 1997 г. Регистрационное удостоверение № Р 048-2.1575 было выдано Департаментом ветеринарии МСХиП РФ. Производство пероксида кальция в ТамбовНИХИ было аттестовано в соответствии с законодательством на разрешение выпуска ветпрепаратов и кормовых добавок для птиц и животных.

\*\*\*



Сведения в зарубежной литературе по применению  $\text{CaO}_2$  в *птицеводстве и животноводстве* практически отсутствуют. Известны работы авторов [223, 224], которые предложили кормовой состав, содержащий  $\text{CaO}_2$ , для свиней и способ их откорма. Пероксид кальция рекомендовано

вводить в количестве 0,3...0,7 % по массе от общего веса рациона. Показано, что такая добавка повышает привес и улучшает качество мяса свинины. Предложены составы для дезодорации отходов свиноферм [225 – 227].

Большой вклад в научное обоснование применения пероксидных соединений кальция, магния и цинка в птицеводстве и животноводстве внес заслуженный ветврач РФ, доктор ветеринарных наук, профессор, академик Петровской Академии наук и искусств Валерий Семенович Касаткин, посвятив этому направлению более 20 последних лет своей жизни (1981 – 2000 гг. ГСХА, г. Н. Новгород, 2001 – 2007 гг. зав. кафедрой вет.-сан. экспертизы, хирургии, акушерства и внутренних болезней животных РГАУ, г. Рязань).

Под руководством Валерия Семеновича Касаткина проводились работы совместно и с сотрудниками отдела химии и новых химических технологий ТамбовНИХИ (с 2006 г. ОАО «Корпорация «Росхимзащита»), которые разрабатывали технологию получения пероксидов Ca, Mg, Zn с различными техническими характеристиками, необходимыми для проведения токсикологических исследований на бройлерных курах и животных, а также для разработки рецептур ветпрепаратов.

Профессором В.С. Касаткиным с учениками по результатам проведенных исследований показана эффективность применения  $\text{CaO}_2$  в качестве антидиарейных и антистрессовых средств, повышения продуктивности и естественной резистентности животных, разработана технология применения пероксидов кальция, магния и цинка для ускорения роста и развития молодняка сельскохозяйственных живот-

ных при откорме свиней, крупного и мелкого рогатого скота, птицы, повышения их сохранности [228 – 238].

Установлено, что  $\text{CaO}_2$  в дозе 0,1 г/кг живой массы, выпиваемый в смеси с молозивом новорожденными телятами в течение трех суток по три раза в день, начиная с первой выпойки, предупреждает образование в сычуге казеинобзоаров, способствует повышению сохранности поголовья на 12...27 %.

Выпаивание  $\text{CaO}_2$  поросятам на отъеме в дозе 0,1 г/кг живой массы; магния и цинка – по 0,075 г/кг массы тела по два раза в день с обезжиренным молоком, начиная за 15 дней до отъема, снижает стрессовое состояние, возникновение диарей, вынужденный убой, падеж животных.

Включение в рацион растущего молодняка сельскохозяйственных животных  $\text{CaO}_2$  в дозе 0,1 г/кг живой массы телят в течение всего откормочного периода способствует ускорению роста и увеличению привесов на 7...12 %.

Как показали исследования, проведенные под руководством проф. Касаткина В.С., использование  $\text{CaO}_2$  в промышленном птицеводстве в смеси с комбикормом способствует не только увеличению сроков сохранности кормов, но и повышению живой массы (дополнительно 30...40 г белого мяса на голову), яйценоскости птиц (на 12...20 %), качества яиц (обогащение минеральными элементами), толщины скорлупы (на 2 микрона), выводимости цыплят и их сохранности (на 5...6 %), усвояемости кормов за счет активизации пищеварительных желез, снижает бой яиц.

*Использование пероксида кальция в качестве антидиарейных и антистрессовых средств* для профилактики образования казеинобзоаров в сычуге новорожденных телят с помощью пероксида кальция показал, что в совхозе «Новоликеевский» Кстовского района Нижегородской области процент от падежа в контроле составил 9,35, в опыте – 2,74, вынужденно убито в контроле 74, в опыте 50. Ущерб от падежа вынужденного убоя составил 16,72 и 6,89 % соответственно. Ущерб сократился на 9,83 %. Кроме того, у опытных телят среднесуточный привес оказался на 250 г выше. В совхозе «Ворсменский» Павловского района сохранность новорожденных опытных телят составила 96,6...99,3 %, в контроле 95,5...97,9 %, в колхозе им. Чкалова Арзамасского района сохранность поголовья в опытных группах была 90,4 %, в контроле – 82,7 %, т.е. пало на 8,5 % телят больше, чем в опыте.

Научно-производственные опыты, проведенные в различных регионах России и Ближнего Зарубежья на 16 773 новорожденных телятах, показали, что пероксид кальция, заданный с первой и последую-

щими порциями молозива в дозе 0,1 г/кг или 0,15 мл/кг массы тела в течение трех суток три раза в день, предупреждает образование казеинобзоаров в сычуге телят.

При отъеме поросят от свиноматок у них наблюдалось снижение пищевой возбудимости, возбуждение, учащение пульса и дыхания, повышение температуры тела на 1...1,5 °С, нередко с явлениями мышечной дрожи, пятнистой гиперемии кожи. В опыте поросята на отъеме получали с обезжиренным молоком 0,1 г/кг пероксида кальция. Стресс и диарея наблюдались у 26 контрольных поросят из 50 (52 %), тогда как в опытной группе – от 20 до 26 % от общей численности (по 50 голов). В опытной группе пало 6 поросят, вынужденно убиты 9 голов в то время как в контроле 11 и 17 соответственно.

Таким образом, пероксид кальция смягчает отъемный процесс и стрессовое состояние поросят, снижает падеж и вынужденный убой, благотворно влияют на продуктивность.

*Исучено влияние СаО<sub>2</sub> на продуктивность животных.* Исследования проводили на молодняке свиней крупной белой породы с 60 до 165-дневного возраста. В общий рацион (ОР) животным опытной группы вводили пероксид кальция из расчета 0,1 г/кг массы тела (105 голов) по два раза в день, вторая группа (100 голов) служила контролем. К 165-му дню опыта среднесуточный прирост массы тела в опытной группе был равен 779 ± 2,37, в контроле – 689 ± 2,17 г, масса тела соответственно – 89,9 ± 3,35 и 83,3 ± 6,05 кг, что составило 107,9 % к контролю.

Бычкам черно-пестрой породы с 15 – 18-дневного до 18-месячного возраста в ОР вводили СаО<sub>2</sub> по 0,1 г/кг массы тела дважды в день. Были подобраны 2 группы животных-аналогов – опытная и контрольная, по 35...50 голов каждая. В опытной группе за период опытов общий прирост составил 462,7, в контрольной – 435,4 кг, что составило 105,9 % по отношению к контролю. Благодаря этому дополнительно получено по 27,3 кг живой массы на голову.

У бычков красной горбаговской породы (по 50 голов в группе), получавших с 15 до 18-месячного возраста в ОР пероксид кальция в приведенных выше дозах, также был хорошо заметен рост живой массы. В опытной группе она возросла на 71,9, в контрольной – на 63,6 кг. Среднесуточный прирост был соответственно равен 799 и 707 г/голову, что позволило дополнительно получить 7,2 кг живой массы.

Овцам вятской породы шерстно-мясного направления 4 – 6-месячного возраста препараты скармливали с концентратами два раза в день в течение трех месяцев из расчета СаО<sub>2</sub> 0,7 г/кг живой массы. Для опытов подобрали две группы животных – опытную и контрольную по 17 голов в каждой. В опытной группе прирост живой массы составил

18,4 ± 1,86, в контроле – 14,5 ± 1,75 кг/голов. Об этом также свидетельствует среднесуточный привес, который составил соответственно 204,4 ± 3,19, а в контроле 161,1 ± 3,04 г/голову. Дополнительно получено в опытной группе 3,9 кг/голову прибавки к массе тела.

Таким образом, результаты исследований показали, что повышение биосинтетических процессов в организме животных опытной группы способствовало увеличению приростов живой массы и среднесуточных привесов.

**Результаты исследования мясных качеств животных при включении в их рационы пероксида кальция.** После длительного скармливания пероксида кальция животных убивали с целью исследования выходов продуктов убоя, санитарно-гигиенических и биологических показателей мяса. При изучении мясной продуктивности животных, которые в рационе получали пероксид кальция, определяли живую и убойную массу, выход туши, жира, сырца, субпродуктов. Все основные показатели мясной продуктивности были лучше у опытных животных. Так, предубойная масса свиней опытной группы была 89,9 ± 3,35, в контроле – 83,3 ± 6,5 кг, масса туш в шкуре с головой – 64,4 ± 0,86, 59,6 ± 1,28 кг. Убойный выход туши составлял в опытной группе 73,4, в то время как в контроле – 72,7 %. Туши всех борозков были отнесены ко второй категории (мясной).

Показатели мясной продуктивности бычков черно-пестрой породы 18-месячного возраста, получавших завышенные (тройные) дозы пероксида кальция в течение трех месяцев, были близкими к контрольным. В опытной группе масса парной туши была 221,1 ± 4,19, а в контроле – 222,4 ± 3,44 кг, убойный выход – 52,5 и 52,6 %, соответственно.

Живая масса бычков красной горбатовской породы после 4-месячного скармливания пероксида в опытной группе была 415,3 ± 2,79, в контрольной – 389,1 ± 1,64 кг, масса парной туши – 227,1 ± 1,36 и 206,2 ± 1,73 кг, убойный выход – 55,5 и 53,8 %, соответственно. Данные свидетельствуют о разнородности живой массы и массы парных туш. В опытной группе масса парных туш составила 103,98 % по отношению к контролю. Соответственно убойный выход в опытных группах был равен 54,6 %, а в контроле – на 0,8...2,5 % меньше.

При включении в рацион овец пероксидов увеличились не только среднесуточные приросты, но и масса туш повысилась в опытных группах на 9,6 % по сравнению с контролем, убойный выход – на 2,9 %, выход мякоти – на 1,2 %, коэффициент мясности – на 0,31 %, что свидетельствовало о повышении пищевой ценности мяса.

Результаты определения абсолютной и относительной массы паренхиматозных органов опытных и контрольных животных всех видов

показали, что масса легких, печени, почек, сердца и селезенки в опытных группах и контроле различалась несущественно и за пределы параметров физиологической нормы не выходила. Следовательно, результаты исследований свидетельствуют о стимуляции роста и развития молодняка сельскохозяйственных животных за счет скармливания пероксида кальция.

***Изучение влияния CaO<sub>2</sub> на естественную резистентность животных.*** Исследования опытного молодняка крупного рогатого скота показали, что по мере увеличения возраста количество форменных элементов и гемоглобина в крови снижается с некоторыми колебаниями, особенно до 6-месячного возраста. Более высокий уровень эритроцитов и лейкоцитов мы объясняем сгущением крови, вызванным потерей воды вследствие ее активного испарения у новорожденных. Заметные возрастные изменения наблюдаются и в лейкоцитарной формуле. В ней происходит сдвиг ядра нейтрофилов вправо, уменьшение процента молодых форм. Затем наблюдается снижение нейтрофилов, а содержание лимфоцитов соответственно увеличивается. После приема молозива содержание общего количества белка в сыворотке крови телят и поросят закономерно повышалось соответственно на 14,1; 9,7...24,3 %, а гамма-глобулинов – до 20,29 % у телят и на 2,3...6,5 % – у поросят. При применении пероксида кальция наиболее заметно уровень общего белка возрастал у овец (на 6,5...16,4 % по сравнению с контролем).

Фагоцитарная активность лейкоцитов у телят до сосания молозива и приема пероксида кальция составляла в опытной группе 31,23 %, фагоцитарное число – 2,21, фагоцитарный индекс – 7,14, фагоцитарная емкость – 27 407 микробных тел, в контрольной группе соответственно 32,39 %. Показатели фагоцитоза повысились к 10-дневному возрасту, а затем наблюдалось их снижение к месячному возрасту. Количество лейкоцитов, участвующих в фагоцитозе, в этот период снизилось до 29,57 % в опытной группе, до 30,24 % – в контрольной.

Существенных различий по лизонимной активности сыворотки крови между группами животных не установлено, но лизоцимная и бактерицидная активность сыворотки крови овец при применении пероксида кальция неуклонно возрастала: в опытных группах на 150 %, в контроле – на 130 % по сравнению с исходными данными. Таким образом, пероксид кальция повышает иммуно-биологические показатели молодняка сельскохозяйственных животных.

Пероксиду кальция, магния и цинка действительно принадлежит будущее в XXI веке как препаратам экологически чистым, легко разлагающимся в организме животного с выделением кислорода.

В полевом овощеводстве, в защищенном грунте, в условиях индивидуального огорода *предпосевная подготовка семян* – один из важнейших элементов агротехники, позволяющих повышать их всхожесть, а в конечном итоге – урожайность растений.

Получение высоких урожаев возможно лишь при использовании семян с высокими посевными качествами и хорошей всхожестью. «От худого семени

не жди доброго племени» – так народная мудрость характеризует значение семян в получении высокого урожая хорошего качества.

Система подготовки и обработки семян включает шлифование, калибрование, термическое и химическое обеззараживание, обогащение микроэлементами, регуляторами роста, кислородом, проращивание, дражирование, инкрустирование и другие способы.

Применение пероксидных соединений для оздоровления семян перед посевом, как раствора пероксида водорода, так и его твердых солей известно много десятилетий назад, к примеру, в Великобритании, хотя народные средства применялись и веками раньше, для чего использовали зольную вытяжку, сок алоэ, марганцовку, борную кислоту и многие другие.

В растворе пероксидных соединений семена выдерживали некоторое время для обеззараживания и насыщения кислородом, после чего высушивали и проращивали. Этот способ подходил практически для всех семян, отмечалось скорое прорастание и высокая всхожесть семян [239 – 241]. Однако для посева на больших площадях такая технология имела много недостатков, поскольку, к примеру, повышенная влажность семян вызывала их преждевременное прорастание и т.д.

В 70-х годах появилась новая технология, которая состояла в покрытии семян оболочкой, что позволило включать в состав защитного покрытия различные компоненты: стимуляторы роста, фунгициды, ингибиторы, микроэлементы, источники кислорода, стабилизаторы, гидрофильное или гидрофобное составляющее, дезинфицирующее, бактерицидное средство и др.

Эта технология, которая на первый взгляд казалась эффективной, разрабатывалась многие годы на различных семенах, отрабатывались составы оболочки, обеспечивающие прочно облегающие покрытия



с защитными свойствами. В ходе нанесения оболочки часто наблюдается набухание семян из-за адсорбции влаги. После сушки семя сжималось до своего первоначального положения, в то время как оболочка не сжимается в тех же пропорциях, и поэтому она достаточно хорошо не прилегает к семени, осыпается или трескается. В некоторых случаях очень трудно высушить семя под оболочкой и результатом этого может быть его гибель в ходе хранения. Этот эффект особо значителен, если речь идет о бобовых, семенах кукурузы и крестоцветных. Кроме того, некоторые покрытия наряду с положительными свойствами, могут оказывать на семена вторичное фитотоксическое воздействие, а в некоторых случаях трудно добиться однородности покрытий по толщине при нанесении на семена, так как их поверхность неровная. В настоящее время эта технология прочно вошла в процесс предпосевной подготовки семян, как для индивидуальных пользователей, так и для промышленного земледелия [242 – 245].

Многофункциональное покрытие готовят из смеси 0,3...1% фульвокислоты, 5...15 % сорбента воды, 3...10 %  $\text{CaO}_2$ , 0,01...0,09 % 1-нафталин уксусной кислоты, 0,5...1,5 % карбофурана, 0,2...1 % цинка сульфата, 0,2...0,5 % сульфата марганца, 2...10 % сульфата магния, 0,2...1 % сульфата железа, 3...10 % нейтральных кремниевых удобрений, 50...80 % глины, 2...8 % целлюлозы [246].

В Голландии, Венгрии и ряде других европейских стран способ покрытия семян композиционными составами применяется как для овощных, так и для цветочных культур. Особенно востребована такая технология в рисоводстве Японии и Китая [247 – 277].

Для покрытия семян оболочкой в качестве источника кислорода, по сведениям из патентной информации, могут использоваться все виды органических и неорганических пероксидов.

Из органических – пероксид бензоила и его галогенпроизводные, гидроперит и многие др.

Из неорганических – пербораты, перкарбонаты, персульфаты, перфосфаты, пероксиды щелочных и щелочноземельных металлов. Чаще всего используются неорганические пероксиды, а точнее пероксиды щелочноземельных металлов. Очень хорошие результаты получены при использовании  $\text{CaO}_2$  и  $\text{MgO}_2$ , их количество в составе оболочки может изменяться в широких пределах. В основном это 0,1...99 % от общего веса покрытия. Чаще всего покрытие содержит от 10 до 80 % вещества.

Другими компонентами могут быть: метилцеллюлоза, поливинильные спирты, желатин, соли полиакриламида, алкилцеллюлозы, первичный фосфат кальция, железа, сульфаты железа, магний, алюминия в качестве стабилизатора,  $\text{Ca(OH)}_2$ , молочная кислота, парафин, аскорбиновая кислота.



Для упрочнения покрытия применяются: сепиолит, хлопок, волокнистый гипс, целлюлоза, аморфный кремнезем,

Семена могут покрываться прочной оболочкой или опрыскиваться составом в виде спрея перед посадкой, при этом покрытие имеет минимальную толщину [278].

В России первые работы по возможности разработки и внедрения новой экологически безопасной технологии возделывания риса, включающей применение гербицидов на полях Кубани, основанной на капсулировании зерен риса, были начаты в начале 90-х годов XX века специалистами в области физиологии и выращивания риса ВНИИРиса (Кубанский Агроуниверситет, г. Краснодар) под руководством ведущего научного сотрудника канд. биол. наук Г.И. Третьякова [279 – 282]. Немного позже работы проводились в тесном сотрудничестве с сотрудниками отдела химии и новых химических технологий ТамбовНИХИ (с 2006 г. «ОАО «Корпорация «Росхимзащита»).

При возделывании сельскохозяйственных культур используются минеральные удобрения и пестициды, которые неполностью используются растениями и с дождями, тальми водами попадают в пруды, реки, озера. В водоемах на обильном минеральном питании бурно размножаются водоросли. При разложении азотных удобрений азот в виде газа поступает в атмосферу, фосфор переходит в трудноусвояемые формы для растений и т.д.

Пестициды также обладают высокой биологической активностью, но в то же время они способны длительно сохраняться во внешней среде, почве, водоемах и накапливаться в зернах и корнеплодах, т.е. в продуктах питания: нередко они токсичны для человека и теплокровных животных. Поэтому массовое, иногда бесконтрольное применение химических средств часто приводит к нарушению экологического равновесия. В результате этого, например, некоторые насекомые и клещи прежде малозаметные превращаются в опасных вредителей.

Важное место отводится внедрению интегрированной системы защиты растений, которая включает агрохимические, биологические и химические методы, а именно, поиск, разработку и внедрение экологически безопасных технологий.

Технология возделывания риса в России включает в себя необходимость применения гербицидов. Это обусловлено технологическим процессом, так как после прорастания зерен в воде в течение первой декады с целью развития мощной корневой системы, для успешного роста растений им необходим дополнительный кислород. В воде содержание кислорода недостаточно на весь период развития, поэтому после появления всходов воду с полей спускают. После того как корневая система растений укрепится, получит достаточное количество кислорода из воздуха, чеки вновь заполняют водой. Этот «безводный»

период способствует активному росту сорняков и для их уничтожения применяют гербициды.

После вызревания риса вода с полей попадает в прилегающие водоемы, унося с собой избыток химических веществ, применяющихся в период выращивания. Пропанид, ордрам, фундозол, гранозан наносят большой ущерб почвам, флоре, фауне и человеку.

Альтернативная технология заключается в капсулировании семян риса (покрытие зерен оболочкой) с введением в капсулу кислородосодержащего компонента (пероксида кальция) – препарат «калпер» и регулятора роста.

Главное достоинство предложенной технологии – выращивание риса на заливных полях без сброса воды, в результате чего подавляется рост злаковых сорняков и применение гербицидов не требуется. При этом экономится расход воды на полях, повышается урожайность и качество продукции. Вода с полей не представляет угрозы для флоры и фауны местного региона, а в покрывающую семена оболочку можно внести все необходимые для полноценного развития микроэлементы.

Пероксид кальция – основной компонент в составе покрытия зерна, при попадании в воду (почву) медленно разлагается с выделением кислорода.

В период формирования корневой системы и стеблей побеги риса интенсивно поглощают из воздуха кислород. На заливных полях в течение 2–3 недель источником кислорода является  $\text{CaO}_2$ , он компенсирует полностью недостаток кислорода в воде, что позволяет исключить ее сброс с полей. Помимо этого, выделяющийся кислород предупреждает гниение корневой системы, поскольку  $\text{CaO}_2$  обладает фунгицидными свойствами. Препарат на основе  $\text{CaO}_2$  стимулирует прорастание и ускоряет рост семян риса.

Благодаря применению  $\text{CaO}_2$  при выращивании риса урожайность на полях Японии была увеличена на 10...15 % при полном исключении гербицидов.

Продуктом реакции пероксида кальция с водой является экологически чистый гидроксид кальция, который необходим почвам, особенно с повышенной кислотностью.

Проводимые на Кубанских полях исследования показали, что одной из проблем реализации данного способа посадки риса был выбор состава оболочки и пленкообразователя (связующего), обеспечивающего прочность оболочки, растворимость ее в воде. Кроме того, оболочка должна обладать такими свойствами, чтобы исключить возможность нарушения биологической активности зерна.

Второй, не менее важной проблемой, являлся способ покрытия семян, подбор оборудования для покрытия и посева риса, обеспечивающего их сохранность в процессе обработки и посадки.

Покрывающее средство, согласно патентной информации, для семян риса состоит, в основном, из двух компонентов:  $\text{CaO}_2$  и катализатора разложения – соединений железа (например, оксида, сульфата или органических солей), в количестве, соответственно, 100 и 5...100 вес. ч. (из расчета на железо). При необходимости к смеси добавляют связующее.

Длительность эффекта может быть увеличена, если поверхность порошкообразного соединения железа покрыть плохо растворимым в воде органическим полимером (например, парафином) или добавить к нему органическое соединение – восстановитель, например, органическую кислоту.

В Кубанском Агроуниверситете были испытаны такие пленкообразователи на основе органических соединений, как Дэман, Полиам, Фодекс, а также на основе неорганических соединений: кремниевый силиказоль, аэросил.

По данным исследований из приведенного ряда веществ наилучшим образом зарекомендовал себя аэросил, который в дальнейшем использовался во всех опытных составах, разработанных сотрудниками Кубанского Агроуниверситета.

Сотрудниками ТамбовНИХИ в качестве пленкообразователя использовали: поливиниловый спирт, поливинилацетат, карбоксометилцеллюлоза, силикат натрия и другие.

Опытные образцы были представлены в Кубанский Агроуниверситет для оценки возможности их применения с точки зрения влияния на всхожесть и урожайность риса в сравнении с контрольными образцами (без покрытия).

Проведенные исследования показали, что существенное влияние на всхожесть семян оказывает содержание в составе оболочки пероксида кальция, а точнее, содержание активного кислорода. Чем выше процент содержания активного кислорода, тем выше всхожесть семян. Наличие в составе других компонентов не оказывает столь заметного влияния на исследуемый показатель. С увеличением содержания пероксида кальция в составе оболочки увеличивается урожайность опытных образцов риса.

Для проведения работ на опытных участках силами сотрудников Кубанского Агроуниверситета ТамбовНИХИ был поставлен 75 %-ный  $\text{CaO}_2$  в количестве 1 тонны.

Перед посевом проводилась обработка семян. Процесс обработки семян происходил следующим образом: в дражиратор засыпают семена, покрывают сначала пленкой предварительно подготовленного раствора ПВА или аэросила, затем наносят пастообразный пероксид кальция. После обработки полученные семена в виде гранул требуют подсушки при «мягких» условиях, температура воздуха не должна пре-

вышать 35...40 °С, чтобы не загубить зерно. Опытная технология была апробирована на 40 га пашни.

На опытных чеках сброс воды для получения всходов не проводился, всходы были получены из-под слоя воды. Густота стояния растений выросла в 1,4 раза в сравнении со старой технологией. Гербициды не применялись. Остальные элементы технологии возделывания риса были общеприняты.

После уборки было установлено, что урожайность в контроле составила 48,8 ц/га, а в опытных посевах – 51,1 ц/га.

Промышленные испытания на площади 40 га одного хозяйства подтвердили полученные положительные результаты на лабораторных образцах.

Проведенная работа показала положительное влияние СаО<sub>2</sub> на растения риса и целесообразность внедрения безгербицидной технологии посева риса, но к сожалению, и по настоящее время этот способ выращивания риса не освоен в России по ряду экономических и организационных причин.

\*\*\*



Рост загрязнения воды неочищенными стоками промышленных предприятий во многих странах мира является тревожным обстоятельством и требует принять безотлагательные меры. Традиционные подходы и технические решения в области обработки воды зачастую неэф-

фективны для очистки и утилизации сточных вод (СВ), содержащих ядовитые, бионеразлагаемые и трудноокисляемые органические загрязняющие вещества. В этой связи перспективными являются технологии водоочистки, в основе которых лежит использование сильных окислителей. На сегодняшний день они являются наиболее востребованными, так как возможно более эффективное осуществление процесса водоочистки, а также использование нетоксичных окислителей. Используются химические и электрохимические окислительные методы обработки.

В качестве химического окислителя широко применяется пероксид водорода, возможность стерилизации воды при помощи твердых пероксидов известна с 1913 г. [283], но разработкой составов на его основе стали заниматься в 70-х годах прошлого столетия.

Пероксид кальция применяется, когда необходима обработка воды кислородом в течение длительного периода времени [284, 285]. Ско-

рость разложения  $\text{CaO}_2$  регулируется катализаторами, специально подобранными из ряда солей, содержащих ионы Fe, Ti, Ce или Cu [286].

Для окисления и очистки воды от ионов растворимого железа и марганца применяется фильтр, содержащий частицы  $\text{CaO}_2$ . Такой фильтр может также использоваться для удаления и инактивации микроорганизмов из водных растворов [287 – 290]

$\text{CaO}_2$  эффективно подавляет размножение микроорганизмов в воде водохранилищ в течение длительного периода, препятствует образованию слизи [291, 292], применяется против обрастания морскими организмами рыболовных сетей, подводных сооружений, корпусов кораблей [293 – 295].

В статьях авторов работ [296 – 303] рассмотрена принципиальная возможность применения для обеззараживания воды твердого  $\text{CaO}_2$ , исследована динамика выделения активного кислорода из  $\text{CaO}_2$ . Показано, что пероксид кальция в различных условиях позволяет генерировать концентрацию пероксида водорода в растворе в интервале  $0,03...2,00$  г/дм<sup>3</sup>, кислорода  $0,010...0,035$  г/дм<sup>3</sup> и сохранять ее на протяжении длительного промежутка времени, 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. Пероксид кальция позволяет достичь стабильного содержания растворенного кислорода в воде в пределах  $85...90$  % ( $6,7 \pm 0,5$  мг/дм<sup>3</sup>) от полного насыщения в течение всего времени эксперимента.

В целях возможности применения  $\text{CaO}_2$  для промышленной биохимической очистки сточных вод были проведены исследования сотрудниками ТамбовНИХИ (с 2006 г. ОАО «Корпорация «Росхимзащита») совместно со специалистами в данной области.

На очистных станциях используют аэраторы для насыщения активного ила кислородом. Все это приводит к необходимости прокачивать огромное количество воздуха. Более эффективным, с точки зрения энергозатрат, является использование веществ, выделяющих кислород в условиях биологической очистки.

При выращивании аэробных микроорганизмов большое влияние на кинетику роста микроорганизмов и синтез биологически активных веществ оказывает концентрация растворенного кислорода. Показано, что для всех аэробных микроорганизмов имеется два значения  $p\text{O}_2$ , которые оказывают влияние на рост и дыхание. При концентрации  $p\text{O}_2$  выше 30 % от насыщения скорость роста микроорганизмов не зависит от  $p\text{O}_2$ , при  $p\text{O}_2$  ниже 30 % от насыщения скорость начинает снижаться, ниже 5 % прекращается рост культуры. С другой стороны, показана

но, что концентрация растворенного кислорода выше 50 % сопровождается токсическим эффектом кислорода на микроорганизмы.

В связи с этим, при работе с пероксидными соединениями необходимо было определить пороговые концентрации данных соединений. Показано, что для дрожжеподобных грибов концентрация пероксидного соединения выше 5 мг/мл приводит к ингибированию роста культуры, а концентрация 7...10 мг/мл – к ингибированию дыхания. При концентрациях до 3 мг/мл отмечается интенсификация общего и микросомального дыхания, увеличивается продуцирующая активность микроорганизмов. Данное обстоятельство может быть эффективно использовано при биологической очистке сточных вод от жиров с помощью микроорганизмов – продуцентов липаз. Под действием этой группы ферментов происходит гидролиз жиров на глицерин и жирные кислоты, которые далее окисляются до воды и  $\text{CO}_2$ .

В качестве пероксидных соединений прорабатывалась возможность использования следующих веществ, выделяющих кислород при взаимодействии со средой сточных вод: пероксид кальция, перкарбонаты, персульфаты и ферраты щелочных металлов, в основном калия, не являющегося токсичным по отношению к окружающей среде.

При гидратации этих соединений в среде сточных вод помимо кислорода образуются следующие вещества: гидроксид кальция, карбонат калия, сульфат кальция и гидроксид железа, которые не загрязняют окружающую среду, а гидроксиды кальция и железа являются хорошими коагулянтами и их используют в процессах химической очистки сточных вод.

В целом полученные данные показывают, что изучаемый применительно к биотехнологии тип пероксидных соединений открывает достаточно широкую область их применения, в том числе и для интенсификации очистки сточных вод [304].

Для удаления фосфатов из воды применяется состав, содержащий 80...95 %  $\text{CaO}_2$ , от 5 до 10 % пероксида мочевины или 5...15 %  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  [305].

Для высокоэффективной очистки промышленных и бытовых сточных вод от органических веществ, например, нефтепродуктов и ионов тяжелых металлов, добавляют катализатор в концентрации не менее 0,01 %, который содержит фталоилжелатину,  $\text{CaO}_2$ , полистиролазосалициловую кислоту, конканавалин А и сульфат железа (II) при соотношении компонентов, %: 25...55, 10...30, 10...30, 1...20 и 1...10, соответственно [306 – 309].

Составы с  $\text{CaO}_2$  применяются для дезодорирования ила [310, 311], очистки его от тяжелых металлов. Пероксид кальция может быть использован для обогащения кислородом донных слоев воды озер, прудов, сборников сточных вод и т.д. [312 – 322].

\*\*\*

***Благополучие окружающей среды во многом зависит от состояния почвы.***

Большинство техногенных ландшафтов в теперешнем их состоянии явно неблагоприятны и даже опасны для здоровья человека, существует необходимость восстановления нарушенных и загрязненных земель с целью улучшения условий окружающей среды. Рекультивация земель включает в себя и такие мероприятия, как внесение химического мелиоранта, органических и минеральных удобрений, бактериального препарата и многие другие.



Прежде всего, для нормального функционирования почва должна быть обогащена кислородом в достаточной мере и для этих целей разработано много составов на основе  $\text{CaO}_2$ . Например, для обогащения почвы кислородом в течение длительного периода времени  $\text{CaO}_2$  смешивают с добавками, формируют в виде стержней или таблеток и используют для питания корневой системы растений. В состав могут входить: связующее – метилцеллюлоза 5...25 %, наполнитель 5...25 %  $\text{CaCO}_3$ , 10 % стабилизатора – полифосфата натрия [323 – 326] или 5...95 % вспученного вермикулита и 95...5 %  $\text{CaO}_2$  [327].

Составы удобрения в виде порошка или других форм могут вноситься в прикорневую систему [328 – 339].

Применяются составы с  $\text{CaO}_2$  и при культивации съедобных грибов [340 – 345], для замачивания семян, например, томатов в водном растворе, включающем полиэтилен гликоль, нитрат калия, пероксид водорода.  $\text{CaO}_2$  добавляется перед посевом [346].

Композиция, которая не разрушается водой и длительное время работает как удобрение, удерживает воду, защищает, ускоряет рост сельскохозяйственных культур, включает: полиакриламид 75...85 %, бентонит 5...10 %,  $\text{CaO}_2$  15...50 % и калия дигидрофосфат 10...20 % [347, 348].

Хороший поставщик кислорода для картофеля состоит из 30...50 %  $\text{CaO}_2$ , 40...50 %  $\text{CaCO}_3$ , 10...25 % сульфата алюминия. Композиция обеззараживает почву, ускоряет прорастание, повышает температуру земли, способствуют росту корневой системы и урожайности [349, 350].

Пероксид кальция предложено использовать в качестве химического средства защиты растений от картофельной и галловой нематод.

Испытания, проведенные в России в конце 90-х годов XX в., показали, что применение  $\text{CaO}_2$  в качестве нематоцида представляет интерес, поскольку по своей активности по отношению к галловой и картофельной нематодам он превосходит другие препараты, менее токсичен, является экологически чистым препаратом, уменьшает закисление и засоление почвы и одновременно обогащает почву кислородом.

Установлено, что  $\text{CaO}_2$  в дозе 2...3 т/га является мощным биологическим фактором «почва-растение». Он повышает рН почвы, переводит в доступные для растений формы элементы минерального питания (P, K, Mg, Cu) за счет активации почвенных микроорганизмов, активизирует почвенные ферменты, типа протеазы и дигидрогеназы. Кроме того, препарат под воздействием жидкой фракции почвенного комплекса выделяет атомарный кислород, подавляя патогенные микроорганизмы в почве, и активизирует процессы потребления растениями питательных элементов [351 – 353].

При применении  $\text{CaO}_2$  увеличивается урожайность огурцов и томатов, картофеля и многих других с/х культур, сообщается о положительном влиянии и на многие сорта растений сои, кофе, бамбука [354 – 357].

Известен состав для чистки загрязненных почв от нефтепродуктов [358], удаления масляных и нефтяных пятен на воде [359, 360], тяжелых металлов, мышьяка [361 – 364].

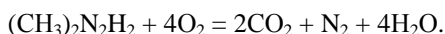
\*\*\*



Метод детоксикации почвы и грунта был разработан и испытан под руководством ведущего специалиста ЦНИИ МО РФ (Московская обл.) Кручинина Николая Александровича в конце 90-х годов XX века в тесном сотрудничестве со специалистами отдела химии и новых химических технологий ТамбовНИХИ (с 2006 г. ОАО «Корпорация «Росхимзащита»). Проведена серия испытаний, на основании которых предложено применение химреагентов на основе  $\text{CaO}_2$  для детоксикации мест разлива гептила в процессе эксплуатации техники, при падении отделяющихся частей ракет, при авариях. Основой метода является окисление гептила и его токсичных производных до нетоксичных веществ активным кислородом, выделяющимся при разложении пероксидов.



Предложен новый химреагент типа «АБИКС» для нейтрализации в почве и грунте одного из самых распространенных в ракетно-космической технике токсичных и химических веществ – горючего несимметричный диметилгидразин (НДМГ), иначе гептил [365 – 367]. Метод обезвреживания почвы от горючего НДМГ основан на процессе окисления токсичных соединений кислородом в момент его выделения при разложении  $\text{CaO}_2$ . Конечными продуктами окисления горючего НДМГ являются диоксид углерода, азот и вода:



В качестве промежуточных продуктов окисления выступают, в основном, диметиламинформальдегид, аммиак. Наиболее устойчивое и токсичное соединение – нитрозодиметиламин – также окисляется.

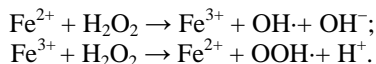
Степень разложения  $\text{CaO}_2$  во влажных почвах при 20 °С в течение 20 суток достигает примерно 43 %, полное разложение наблюдается в течение 50...60 суток. В присутствии катализатора (соли железа, оксида железа и др.) скорость разложения при нагревании увеличивается в 2 – 4 раза.  $\text{CaO}_2$  нетоксичен, распадаясь служит удобрением для растений, не загрязняет почву, можно успешно применять для нейтрализации НДМГ в грунте. При концентрации НДМГ до 20 мг/кг, температуре 18 °С и относительной влажности грунта 12,5 % полная нейтрализация происходит за 5...10 суток.

Преимуществами использования кислородосодержащих композиций для очистки почвы и грунта от гептила являются: экологическая чистота, универсальность, восстановление потребительских свойств почвы, не требуется выемка грунта, доступность реагента, снижение трудозатрат в 2–3 раза, ускорение самоочистки почвы в 30 – 50 раз. Это обусловлено тем, что использование кислородосодержащих веществ и составов на их основе в качестве щелочного и пероксидного агента в землепользовании оказывает дезинфицирующее и фунгицидное действие, улучшает аэрацию почвы, способствует прорастанию корней и адаптации пересаженных растений, ускоряет биоразложение отходов растительного и животного происхождения, регулирует кислотность рН почвы, обогащает почву микроэлементами.

Для рекультивации почвы от продуктов сгорания топлива при запуске ракет рекомендовано использование абиотических окислительно-восстановительных технологий с реагентом Фентона [368 – 370].

Реакция Фентона – реакция пероксида водорода с ионами железа, которая используется для разрушения многих органических веществ. Реакция Фентона названа в честь Генри Фентона, открывшего в 1894 г. способность некоторых металлов иметь специфические особенности переноса кислорода. В системе Фентона  $\text{H}_2\text{O}_2$  является окислителем,

а  $\text{Fe}^{2+}$  выступает как катализатор. Ионы железа (II) окисляются пероксидом водорода до ионов железа (III), а затем снова под действием пероксида превращаются в железо (II):



Окисление гидроксильной группы  $\alpha$ -оксикислот или  $\alpha$ -гликолей в карбонильную группу действием пероксида водорода в присутствии солей железа (II) (реактив Фентона) протекает по свободно-радикальному механизму. Первичные спирты в условиях реакции не окисляются, сахара подвергаются окислительному расщеплению. Третичные спирты под действием реактива Фентона димеризуются [371 – 375].

Помимо этого, метод был применен, например, для очистки почвы от углеводов, очистки сточных вод.

Результаты исследования ясно показали, что модифицированная Фентон-химия была выше биологической очистки в условиях сокращения общей концентрации нефтяных углеводов, и, в частности, в устранении фракций нефти с высокой молекулярной массой ( $>C_{17}$ ). Этот эффект был выше с использованием в качестве окислителя  $\text{CaO}_2$ , чем пероксида водорода [374].

Положительные результаты получены и при очистке сточных вод авторами работы [372]. Исследования показали, что с кристаллическим  $\text{CaO}_2$  работать удобнее, чем с раствором пероксида водорода, поскольку скорость образования  $\text{H}_2\text{O}_2$  при растворении  $\text{CaO}_2$  автоматически регулируется путем изменения pH, которым можно управлять. Скорость растворения  $\text{CaO}_2$  увеличиваются с уменьшением pH. Установлено, что 62 дня необходимо для полного растворения  $\text{CaO}_2$  при  $\text{pH} = 12 \dots 13$  и только 4 ч при  $\text{pH} = 6$ , соответственно, выход  $\text{H}_2\text{O}_2$  при растворении  $\text{CaO}_2$  также значительно увеличивается с уменьшением pH.  $\text{CaO}_2$  – более эффективный окислитель, чем раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  при всех значениях pH.

Авторами [376] предложен способ обезвреживания радиоактивных отходов, который заключается в том, что готовят смесь из предварительно кальцинированных отходов, отверждающей добавки, энергоносителя и окислителя, уплотняют ее и вводят в герметичный реактор. Проводят термическую обработку в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Горячий продукт синтеза компактируют до получения высокоплотного материала, который направляют на дальнейшее захоронение. В качестве энергоносителя преимущественно используют алюминий и/или титан, а в качестве окислителя – пероксид кальция и/или бария. Способ отличается простотой исполнения и позволяет надежно фиксировать радиопродукты в твердой матрице.

Пероксид кальция применяется в области экологии, например, для очистки и переработки вторичных отходов ПВХ (поливинилхлорид) [377 – 379].

Решение проблемы реабилитации химически зараженных объектов и территорий становится перед человечеством все актуальнее вследствие наличия многочисленных источников опасности для окружающей среды, связанных с несовершенством технологических процессов различных производств, отсутствием или недостаточной эффективностью очистных сооружений, попадания в окружающую среду токсических реагентов при их транспортировке, хранении, переработке и т.д.

\*\*\*

Использование пероксида кальция *в пищевой промышленности* известно с начала XX века, например, для рафинирования и обесцвечивания сахара в процессе его извлечения из свеклы и тростника [380, 381], патент получен в Великобритании в 1902 г.



Свежесть фруктов, овощей и зерновых при транспортировке может быть сохранена в присутствии небольшого количества пероксида кальция [382, 383].

По патенту [384] для хранения пищевых продуктов может использоваться лед со стерилизующими свойствами, где в качестве обеззараживающего агента выступает пероксид кальция. Механизм его действия заключается в том, что в случае таяния льда пероксид кальция, реагируя с водой, выделяет активный кислород, который оказывает бактерицидное действие и препятствует затуханию пищевых продуктов.

Состав для консервации айвы, к примеру, готовят путем смешения пероксида кальция, сорбата натрия, лимонной и/или яблочной кислот и гликоля. Рецепт обеспечивает низкую себестоимость, высокую сохранность продукции и рекомендован для промышленного применения [385].

Самые большие исследования как в России, так и за рубежом проводились по применению пероксида кальция в хлебопекарной промышленности. Известно, что в США с 1921 г. он вводился в составы улучшителей в качестве влагоудерживающей добавки, благодаря чему увеличивается срок сохранения качества хлеба. Предложен состав,

в который на ряду с пероксидом кальция входят кислые соли: 28,5 фунта бикарбоната натрия  $\text{NaHCO}_3$ , 41,5 фунта  $\text{CaH}_2\text{PO}_4$ , 30,25 фунта крахмала и 2 фунта  $\text{CaO}_2$ . В процессе приготовления теста пероксид кальция взаимодействует с кислыми компонентами, в результате чего выделяется кислород, который выступает в роли окислителя и разрыхлителя муки [386 – 388].

Состав улучшителя для выпечки хлеба или аналогичной продукции в виде таблеток или порошков включает неорганические компоненты: бромат калия, пероксид кальция, сульфат аммония, фосфат и безводный сульфат кальция [389]. В России разрешена в качестве улучшителя муки и хлеба пищевая добавка E930 в количестве до 50 мг/кг (п. 3.7.9 СанПиН 2.3.2.1293.03).

Фирмой Short Milling Co.J. разработаны несколько составов с  $\text{CaO}_2$  улучшителей кондитерских, хлебобулочных изделий и технология его применения в хлебопекарной промышленности [390 – 394].

Разработаны составы улучшителей для непрерывных процессов автоматизированного производства хлеба [395 – 397]:

- для домашней выпечки хлеба, булочек, тортов и т.п. [398];
- для дрожжевого кислого теста.

Для улучшения устойчивости, снижения крошения хлебобулочных изделий, более тонкой нарезки, создания внешнего вида, вкуса и текстуры в композицию входят пероксид кальция и сорбиновая кислота, так на 100 в. ч. муки добавляется от 0,002 до 0,012 в. ч.  $\text{CaO}_2$  и от 0,0025 до 0,090 в. ч. сорбиновой кислоты или ее солей [399, 400].

Для кондитерских изделий [401, 402] композиция, состоящая в основном из  $\text{CaO}_2$ , соли железа (сульфат железа) и аскорбиновой кислоты, заменяет неустойчивые броматы [403].

Для модификации кукурузного крахмала [404 – 407] используют пероксид кальция и добавляют соляную кислоту, которая переводит нерастворимый в воде кристаллический порошок в растворимую соль кальция, в результате чего выделяется активный кислород.

За период с 1900 по 2012 гг. известно 28 патентов по введению пероксида кальция в различные составы, применяющиеся в пищевой промышленности. Распределение по странам выглядит следующим образом: США – 11 шт. (1921 – 1977 гг., фирма Short Milling Co.J.); Великобритания – 7 шт. (1902 – 1957 гг., фирмы Campbell Baking Co., Corn Prod. Refining Co.); Япония – 2 шт. (фирма Nippon Peroxide Co. Ltd., 1987 г.); Китай – 7 шт. (2006 – 2010 гг.).

С 90-х гг. нет новых данных о продолжении исследований в этой области и в других странах-патентообладателях (США, Великобритания), тогда как в Китае, начиная с 2006 г. по настоящее время, ведутся

работы по использованию  $\text{CaO}_2$  в составах улучшителей для пищевой промышленности.

С 2006 г. фирмами Angel Yeast Co. Ltd. и Henan Xingtai Science & Techno (Китай) отмечена высокая активность по разработке составов улучшителей теста и хлебобулочных изделий, в которых пероксид кальция вводится до 5 в. ч. для укрепления клейковины [404 – 407]. В качестве модификатора и разрыхлителя пероксид кальция включен в составы, разработанные фирмами Flour Industry Co Ltd. и Henan Xing Tai Science & Techn. Пероксид кальция используется в хлебопечении также с целью отбеливания муки [408 – 411].

В России исследования по использованию пероксида кальция в качестве улучшителя хлебобулочных изделий и модификатора крахмала проводились в 60 – 80-х гг. прошлого века во ВЗИПП (Всесоюзный заочный институт пищевой промышленности, г. Москва) и в 90-х гг. исследования были продолжены во ВНИИХП (Всесоюзный научно-исследовательский институт хлебопекарной промышленности, г. Москва).

ТамбовНИХИ было изготовлено и поставлено для испытаний более 200 кг  $\text{CaO}_2$  с содержанием основного вещества 75...80 %.

Сотрудниками указанных институтов разработан ряд составов улучшителей и проведены промышленные испытания улучшителей хлебобулочных изделий, которые подтвердили положительный эффект от введения в состав улучшителей пероксида кальция. Были получены новые данные, к примеру, предложен способ приготовления теста, основанный на использовании совместного действия молочной сыворотки и окислителей ( $\text{CaO}_2$ ,  $\text{KBrO}_3$ , моноиодистая и аскорбиновая кислоты). Такой способ позволяет сократить процесс брожения жидкой опары благодаря комплексному использованию молочной сыворотки и улучшителей окислительного действия и снизить затраты сухих веществ муки в среднем на 20...30 % по сравнению с обычными способами тестоведения [412, 413].

Оптимальная механическая обработка теста при его замесе на жидкой молочной опаре с использованием улучшителей окислительного действия повышает качество готовых изделий. Удельный объем хлеба возрастает на 15...20 % по сравнению с контролем, пористость на 5...6 %. Улучшается эластичность и сжимаемость мякиша, который становится более светлым. Органолептическая оценка образцов хлеба показала, что они обладают более выраженным приятным вкусом и ароматом.

Установлено, что  $\text{CaO}_2$  является улучшителем качества хлеба из пшеничной муки высшего, первого и второго сорта. Наибольший эффект улучшителя отмечается при выпечке подовых сортов изделий.

При добавлении  $\text{CaO}_2$  увеличивается объемный выход до 14 %, пористость до 2...4 %, несколько уменьшается кислотность хлеба,

улучшаются физические свойства мякиша хлеба и повышается минеральная ценность хлеба.

На основании исследований установлена дозировка  $\text{CaO}_2$ : для муки высшего сорта – 0,0025...0,005 %, первого сорта – 0,005...0,002 %, второго сорта – 0,02...0,04 %.

Показано, что улучшающее действие  $\text{CaO}_2$  проявляется при всех способах приготовления теста и что добавление препарата не вносит изменений в ход технологического процесса.  $\text{CaO}_2$  по сравнению с броматом является быстродействующим улучшителем, в связи с этим оказывает более сильное воздействие на водопоглотительную способность теста и его реологические свойства.

Пероксид кальция укрепляет консистенцию теста, уменьшает расплаваемость и увеличивает упругость теста. В меньшей степени добавление препарата сказывается на увеличении газодерживающей способности.

При определении водопоглотительной способности выявлено, что  $\text{CaO}_2$  увеличивает этот показатель в условиях недрожевого и дрожжевого теста.

Подтверждено укрепляющее влияние  $\text{CaO}_2$  на клейковину муки. При добавлении  $\text{CaO}_2$  особенно заметно изменяются удельная растяжимость и расплаваемость клейковины.

При сравнительном изучении влияния  $\text{CaO}_2$ ,  $\text{KBrO}_3$  и  $\text{KJO}_3$  на свойства клейковины, теста и качество хлеба установлено, что  $\text{CaO}_2$  отличается более резко выраженным укрепляющим действием на свойства клейковины и физические свойства теста. По степени воздействия на качество хлеба  $\text{CaO}_2$  занимает промежуточное положение между броматом и иодатом калия [414 – 416].

Введение в состав жировой композиции пероксида кальция позволяет снизить ее дозу до 1,0 % при положительных результатах такого качества улучшителей. При этом  $\text{CaO}_2$  в количестве 0,0075 % к массе муки дает больший улучшающий эффект по сравнению с повышенной дозой окислителя. Формоустойчивость хлеба увеличивается на 63 %, что очень важно при выработке подовых изделий, тесто легко поддавалось обработке, а готовые изделия имели привлекательный вид, нежный, эластичный и тонкостенный мякиш [417 – 421].

Однако эти добавки в промышленности не были внедрены из-за высокой стоимости пероксидного компонента, что приводило к удорожанию хлебобулочных изделий при строго фиксированных ценах на эту продукцию согласно государственной политике.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 6

---

---

1. Вольнов, И.И. Перекиси, надперекиси и озониды щелочных и щелочноземельных металлов. М.: Наука, 1964. 143 с.
2. Вольнов И.И. Перекисные соединения щелочноземельных металлов. М.: Наука, 1983. 135 с.
3. Pat. 190421387 GB. The preparation of substances containing easily liberated oxygen / Jaubert G.F. 1905.
4. Pat. 191206888 GB, МПК С 01 В 13/08. New or Improved Process of Generating Oxygen / Gutensohn A. 1912.
5. Pat. 191126091 GB, МПК F 23 Q 1/00. Improvements in and relating to Miners' Safety Lamps and Igniting Appliances for use therewith / Nailwood E.A. 1912.
6. Pat. 371596 GB, МПК С 06 С 15/00. An improved process for making electrical time and instantaneous fuses of all kinds / Wilhelm Eschbach. 1932.
7. Пат. 2259344 РФ, МПК С 06 В 33/12. Воспламенительный состав для твердых источников кислорода / Копытов Ю.Ф., Ульянова М.А.; ФГУП «ТамбовНИХИ». 2005.
8. Пат. 2056341 РФ, МПК С 01 В 13/02. Пиротехнический состав для получения кислорода / Синельников С.М., Разумова А.П., Сасновская В.Д., Ключарев В.В.; ИНХП РАН. 1996.
9. Пат. 2052283 РФ, МПК В 01 J 7 /00, С 01 В 13/02. Пирохимический генератор кислорода / Сасновская В.Д., Разумова А.П., Алешин В.В., Ключарев В.В., Синельников С.М., Логунов А.Т., Смирнов И.А., Шибков В.Г.; ИНХП РАН. 1996.
10. Pat. 8283004 JP, МПК А 62 D 9/00, С 01 В 13/02. Oxygen generator / Nishii Shigeki, Asai Yukio; Daicel Chem. 1996.
11. Pat. 2008137880 JP, МПК С 06 В 33/00, С 06 В 43/00. Gunpowder composition for launching shooting-up fireworks / Fukui H., Hatanaka S.; Rokkusu Japan KK., Kawai Sekkai KK. 2008.
12. Pat. 54020987 JP, МПК С 01 В 13/02. Oxygen generating capsule / Monma Kimimichi. 1979.
13. Пат. 2434063 РФ, МПК С 22 В 11/02, G 01 N 33/20. Способ определения золота в рудах и концентратах / Лобанов В.Г., Викулов В.И., Набиуллин Ф.М.; ФГАОУВПО. 2011.
14. Pat. 860001093 KR, МПК С 10 L 9/10. Solid fuel / Kim Su-Hui. 1986.

15. Pat. 4072169 JP, МПК А 47 J 36/30, В 65 D 81/34. Container with exothermic function / Hayashida Y., Sato Shunichi; Asahi Chem. Ind. 1992.
16. Pat. 7081986 JP, МПК С 04 В 28/08, С 04 В 5/06. Decoloring and usage of blast furnace water granulated slag and blast furnace cement composition / Hanada Mitsuo. 1995.
17. Pat. 101921645 CN, МПК С 10 L 9/10. New application of calcium peroxide and fire coal combustion-supporting solid sulfide additive / Liangying Wen, Chong Zou, Chenguang Bai; Univ Chongqing. 2010.
18. Pat. 101275095 CN, МПК С 10 L 9/10. Coal burning additive / Xuelong Xu. 2008.
19. Effect of calcium peroxide on combustion efficiency of pulverized coal / Zou Chong, Wen Liangying et al.; Tan Xiuqin (Chongqing University) // Proceedings of the CSEE. 2012. № 5. P.112.
20. Pat. 1184146 CN, МПК С 10 L 1/18. Fuel additive / Yuan Yuquan. 1998.
21. Pat. 840039 GB, МПК С 01 В 33/32. Improvements in or relating to soluble silicates / Hurt Norman Albert, Mortimore Henry; Unilever Ltd. 1960.
22. Pat. 5248818 US, МПК С 07 С 53/06. Process for the production of calcium formate / Werle P., Trageser M., Duderstadt U.; Degussa. 1993.
23. Pat. 20100070530 KR, МПК С 09 K 3/14. Chemical mechanical polishing slurry compositions for polishing metal wirings / Kim Tae Wan, Kang Dong Hun; Cheil Ind. Inc. 2010.
24. Pat. 20100075174 KR, МПК С 09 K 3/14. Cmp slurry composition for polishing metal wiring and polishing method using the same / Kim Tae Wan, Kang Dong Hun; Cheil Ind. Inc. 2010.
25. Pat. 20100077814 KR, МПК С 09 K 3/14. Cmp slurry composition for polishing metal wiring and polishing method using the same / Kim Tae Wan, Kang Dong Hun; Cheil Ind. Inc. 2010.
26. Pat. 20010037315 KR, МПК С 09 K 3/14. Chemical and mechanical polishing slurry / Lee Jong Won, Yoon Bo Eon; Samsung Electr. Co. Ltd. 2001.
27. Pat. 20040050564 KR, МПК С 09 K 3/14. Cmp slurry composition for polishing metal wire layer / Kang Dong Heon, Kim Won Rae; Cheil Ind Inc. 2004.
28. Pat. 20040050565 KR, МПК H 01 L 21/304. Cmp slurry composition for polishing metal line layer / Kang Dong Heon, Kim Won Rae; Seokcheil Ind Inc. 2004.



29. Pat. 20040059572 KR, MПК C 09 K 3/14. Slurry composition for polishing tungsten wire with improved polishing velocity and dispersion stability / Kang Dong Heon, Kim Won Rae; Cheil Ind Inc. 2004.
30. Pat. 20040059573 KR, MПК C 09 K 3/14. Slurry composition for polishing aluminium wire with improved polishing velocity and dispersion stability / Kang Dong Heon, Kim Won Rae; Cheil Ind Inc. 2004.
31. Pat. 2003277181 JP, MПК B 02 C 19/00, C 06 B 27/00. Composition for crushing / Ikuta Kazunari. 2003.
32. Pat. 2006272461 JP, MПК B 21 C 9/00, C 10 M 103/00. Metallic material for plastic working, method for manufacturing the same, and surface treating agent for metallic material for plastic working / Ido Hidekazu, Shozaki Tamotsu; Kobe Steel Ltd. 2006.
33. Pat. 20070075078 KR, MПК C 09 K 3/14. Slurry composition for chemical mechanical polishing / Lim Geon Ja, Lee In Kyung; Cheil Ind. Inc. 2007.
34. Pat. 20090122610 KR, MПК C 23 F 1/18. Echant without hydrogen peroxide for layers of copper or copper alloy / Park Hyo Jun, Jeon Hyung Jin; Exax Inc. 2009.
35. Pat. 20100040004 KR, MПК C 23 F 1/18. Echant without hydrogen peroxide for layers of copper or copper alloy / Park Hyo Jun, Jeon Hyung Jin; Exax Inc. 2010.
36. Pat.DE3407513, MПК C 23 C 22/12, C 23 C 22/13. Process for the zinc/calcium phosphatizing of metal surfaces at low treatment temperatures / Opitz R., Breuer M.; Collardin Gmbh Gerhard. 1988.
37. Pat. 3407513 DE, MПК C 23 C 22/12; C 23 C 22/13. Process for the zinc/calcium phosphatizing of metal surfaces at low treatment temperatures / Opitz R., Breuer M.; Collardin Gmbh Gerhard. 1988.
38. Pat. 52097317 JP, MПК C 21 C 7/076, C 22 B 9/20. Dephosphorizing agent of molten metal / Niimi K., Fujita M.; Sumitomo Metal Ind. 1977.
39. Pat. 20100040010 KR, MПК C 09 K 13/00, C 09 K 13/06. Echant with low concentration of hydrogen peroxide for layers of copper or copper alloy / Jeon H. Jin, Park Hyo Jun, Cheun Il Kun; Exax Inc. 2010.
40. Pat. 101223895 CN, MПК A 21 D 8/02. Package-coating calcium superoxide and preparing method thereof / Xiaozhen Liu, Songmin Chai; Science and Tech. 2008.
41. Pat. US2010282686, MПК C 02 F 1/52, C 02 F 103/10. Method for the treatment of acid mine drainage / Sharkey Jr W.S., Baker P.J.; Waterways Restoration Gr. Inc. 2010.
42. Pat. 61153241 JP, MПК C 22 B 15/14. Refining method of crude copper / Otsubo H., Shimizu F.; Nippon Mining Co. 1986.

43. Пат. 2361076 РФ, МПК Е 21 В 43/28. Способ кучного выщелачивания золота из окисленных и смешанных руд / Шумилова Л.В., Резник Ю.Н и др.; ЧитГУ, г. Чита. 2009.
44. Пат. 2403301 РФ, МПК С 22 В 11/00. Способ активационного выщелачивания металлов из руд и концентратов / Секисов А.Г., Резник Ю.Н и др.; ЧитГУ, г. Чита. 2010.
45. Пат. 2458160 РФ, МПК С 22 В 11/00. Способ извлечения золота из цианидных растворов, содержащих ртуть / Доброскокин В.В., Овчаренко Е.В., Акимова И.Д.; ОАО «ВНИИХТ», г. Москва. 2012.
46. Pat. 2219474 GB, МПК С 22 В 11/08. Gold leaching / Mobbs D.B., Ball S. P.; Interlox Chem. Ltd. 1989
47. Pat. 2092149 CA, МПК В 08 В 3/08. Detoxification / Damon Laura L. 1993.
48. Pat. 2645176 FR, МПК С 22 В 11/08, С 22 В 3/44. Manufacture of peroxides / Nugent A.J.; Interlox Chem. Ltd. 1990.
49. Pat. 2051698 CA, МПК С 22 В 11/08, С 22 В 3/14. Recovery of gold and silver from complex refractory sulphide ores by cyanidisation and oxidation with peroxides / Smith T.J., Spieth M.A.; CRA Services. 1990.
50. Pat. 5336474 US, МПК С 22 В 11/08. Process for leaching of precious metals / Diehl Ma., Koenig Karl-Heinz; Degussa. 1991.
51. Pat. 1186867 CN, МПК С 22 В 11/08. Method of extracting gold by mixed oxidant in cyaniding leaching / Zhang P.; Changsha Railway College. 1998.
52. Industrial preparation of calcium peroxide and its application in gold leaching / Liu Yaxiong; Fujian Wanqi Non-Metallic Materials Co., Ltd. // Inorg. Chem. Ind. 2010. № 1. P. 21.
53. Research status of the application and mechanism of lead salts in the cyanide leaching of gold / Liu Xuli 1, Wu Gang et al.; Fuzhou Un., Kunming Un. of Sci. and Eng. // Gold. 2002. № 12. P. 14.
54. Application of calcium peroxide to gold cyanide leaching / Zhang Pengfei; Dep. of Mathem., Phys. and Mech. // J. of changsha railway Un. 1998. № 2. P. 32.
55. Pat. 4755493 US, МПК С 04 В 35/00, С 04 В 35/465. Ceramic composition for dielectric ceramic bodies / Takeuchi Y., Masumori H.; NGK Insulators Ltd. 1988.
56. Pat. 4221480 DE, МПК В 05 D 1/08, С 04 В 35/01. Forming coherent refractory masses / Meynckens Jean-Pierre, Mottet Leon-Philippe; Glaverbel. 1993.
57. Заявка WO9526324, МПК С 04 В 35/00, С 04 В 35/44. Mixture of chemicals for forming a refractory composition / Di Loreto Oswaldo; Fib Services SA. 1997.

58. Pat. 60221358 JP, МПК С 03 С 3/087, С 04 В 35/00. Ceramic composition for dielectrics / Takeuchi Y., Masumori H.; NGK Insulators Ltd. 1987.

59. Pat. EP 0124227, МПК С 04 В 28/02, С 09 К 8/46. Gasified cements for cementing wells / Burkhalter J.F., Childs J.D., Sutton D.L.; Halliburton Co. 1984.

60. Pat. 3075257 JP, МПК С 04 В 35/00, Н 01 В 3/02. Ceramic composition for electrical insulating material / Takeuchi Y., Masumori H.; NGK Insulators Ltd. 1991.

61. Пат. 1773031 РФ, МПК С 04 В 35/00. Шихта для получения сверхпроводящего керамического материала / Мержанов А.Г., Боровинская И.П. и др.; ИСМ АН СССР. 2003.

62. Pat. 102206094 CN, МПК С 04 В 28/14, С 04 В 38/02. Method for producing inorganic insulation fire-proof plate by using industrial by-product gypsum / Chunling W., Tonggang Z.; Anhui Jinma Environmental Prot Energy Saving Techn. Co. Ltd. 2011.

63. Пат. 2354501 РФ, МПК В 22 F 3/23, С 22 С 1/04. Способ получения порошковых материалов на основе алюминидов никеля или алюминидов титана / Вершинников В.И., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.; Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН. 2009.

64. Пат. 2320744 РФ, МПК В 22 F 3/23, С 22 С 1/02. Способ получения литого сплава на основе алюминидов титана / Санин В.Н., Юхвид В.И., Андреев Д.Е.; ИСМИПМ РАН. 2008.

65. Андреев Д.Е. СВС литых сплавов на основе интерметаллидов и функциональных композиционных материалов под центробежным воздействием: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Черноголовка, 2009.

66. Пат. 2361845 РФ, МПК С 04 В 35/42, С 04 В 35/50. Способ получения керамического материала на основе хромита лантана / Горшков В.А., Юхвид В.И.; Учреждение Российской академии наук Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН. 2009.

67. Пат. 2325456 РФ, МПК С 22 С 33/04. Шихта для получения ферротитана / Альтман П.С., Дубровский А.Я. и др.; ОАО «Корпорация Всмпо-Ависма». 2008.

68. Пат. 2337162 РФ, МПК С 22 В 15/00. Способ переработки сульфидных концентратов / Лобанов В.Г., Елфимова Л.Г. и др.; ГОУВПО «Уральский ГТУ-УПИ». 2008.

69. Pat. 19654836 DE, МПК С 04 В 28/02, Е 04 В 1/74. Non-combustible heat insulating fibre product / Wihsmann M., Ebner L.; Protekum Umweltinstitut GmbH. 1998.

70. Pat. 57096453 JP, МПК H 01 J 61/067. Sintered electrode for discharge lamp / Sugiyama Hiroshi; Matsushita Electric Works Ltd. 1982.
71. Pat. 57156858 JP, МПК B 22 C 1/02, B 22 C 1/22. Resin coated sand for castings / Sakamoto S., Suzuki M., Ishibashi T.; Hitachi Chemical Co. Ltd. 1982.
72. Pat. 47991 GB, МПК C 07 C 407/00. Manufacture of acyl peroxides / IG Farbenindustrie AG. 1938.
73. Pat. 647896 GB, МПК C 08 F 214/06. Improvements in or relating to copolymers of vinyl chloride and vinylidene chloride and method of forming same / Goodrich Co. BF. 1950.
74. Pat. 653822 GB, МПК C 08 K 13/02. Stabilization of polymeric organic compounds / Frank W.B., Robert G.L., John P. H. 1951.
75. Pat. GB883805, МПК C 08 G 2/00, H 01 B 3/18. Process for the production of eupolyoxymethylenes / Degussa. 1961.
76. Pat. 3748314 US, МПК C 08 L 81/00. One package heat activatable polysulfide cure system / Bertozzi E.; Thiokol Chem.Corp. 1973.
77. Pat. 957594 GB, МПК C 08 L 81/00. White or pastel colored elastomeric product and process / Thiokol Chem. Corp. 1964.
78. Pat. 3225017 US, МПК C 08 L 81/00. Modified polysulfide composition / Products Res. Co. 1965.
79. Pat. 1035209 GB, МПК C 08 L 81/04. Improvements in sealing compounds / Moore R.C.; Evomastics Ltd. 1966.
80. Pat. 3991039 US, МПК C 08 G 75/14, C 08 L 81/04. One part curing compositions for mercaptan polymers / Gunter E.J., Young M.B.; Prod Res. & Chem. Corp. 1976.
81. Pat. 58187452 JP, МПК C 08 G 75/00, C 08 L 81/00. One component type curable composition / Matsui T., Kojima Y.; Toray Thiokol KK. 1983.
82. Pat. EP 0377485, МПК C 08 G 75/14, C 08 L 81/04. Curing of polysulphides / Lee Timothy C.P., Lowe G.B., Robinson R.; Morton Int. Ltd. 1990.
83. Pat. 3028103 JP, МПК C 01 B 13/02. Oxygen generating solid agent and its production / Kitamura T., Yamane S.; Kitamura Toichi. 1991.
84. Pat. 2071816 CA, МПК A 47 B 47/04, A 47 B 96/20. Methods for the construction of invisible holes-fissures and their finding, in furniture elements and elements of place separation / Nikolaos Kokkalas. 1992.
85. Pat. 1098671 GB, МПК C 07 F 7/18, C 08 L 81/00. Mercapto alkyl amino alkyl alkoxy silanes / Thiokol Chem. Corp. 1968.
86. Pat. 1203578 GB, МПК C 08 G 75/06, C 08 K 5/14. Poly (epi-sulphide) compositions Wragg Reginald Trevor; Woodhouse Colin George / Dunlop Co. Ltd. 1970.

87. Pat. 1298583 GB, МПК В 01 J 13/02, С 08 L 81/00. One-part polythiol compositions containing encapsulated activators / Thiokol Chem. Corp. 1972.

88. Pat. 3654241 US, МПК С 08 L 81/00. Fast curing one-part sealant / Doughty J.L., Christman P.G.; Minnesota Mining & MFG. 1972.

89. Pat. 1413724 GB, МПК С 08 G 75/14, С 08 L 81/04. Abietate polysulphide polymers as adhesive additives for liquid polysulphide polymer based adhesive compositions / Thiokol Corp. 1975.

90. Pat. 1329477 GB, МПК С 08 L 81/00. Polysulphide sealants / Thiokol Chem. Corp. 1973.

91. Pat. 560770 GB, МПК С 07 D 301/10. Improvement in catalytic process for making ethylene oxide / Frank Clifford Mawer.; Ici. Ltd. 1944.

92. Пат. 2318002 РФ, МПК С 08 F 4/34, С 07 С 409/34. Способ полимеризации этилен-ненасыщенных мономеров в присутствии диацилпероксидов в качестве источника свободных радикалов / Таммер М.К., Де Йонг Йоханнес Я.Т. и др. 2008.

93. Pat. 649434 IT, МПК С 08 F 14/24. Process for the polymerisation of perhalogenated olefines / Ragazzini M., Gozzo F.; Sicedison SPA. 1965.

94. Pat. 1325391 GB, МПК С 03 С 17/32, С 08 L 81/00. Polysulphide sealant containing ultra-violet absorbers as adhesion stabilizers / Thiokol Chem. Corp. 1973.

95. Pat. 3618760 US, МПК С 08 G 59/00, С 08 G 59/66. Improvements in or relating to liquid polymercapto resin compositions / Strong D.H.; Diamond Shamrock Corp. 1972.

96. Pat. 2001011315 JP, МПК С 08 K 3/22, С 08 L 101/00. Thermoplastic resin composition / Watanabe Masashi. 2001.

97. Pat. 2010069271 US, МПК С 09 K 8/68, С 09 K 8/88A. Viscosity breaker for polyacrylamide friction / Valeriano Oscar L., Dyer R.J. 2010.

98. Pat. 2666753 US, МПК С 08 K 3/06, С 08 K 5/372. Stabilization of vulcanized copolymers of isobutylene zapp / Robert L.; Standard Oil Dev Co. 1954.

99. Pat. 747451 GB, МПК С 08 K 3/22. Improvements in processing natural and/or synthetic rubber / US Rubber Co. 1956.

100. Pat. 1021406 GB, МПК С 08 С 19/36, С 08 K 3/22. Curing carboxylic rubbers / Int. Latex Corp. 1966.

101. Pat. 1060714 GB, МПК С 08 G 63/68, С 09 D 167/00. Spreadable viscous fluid coating compositions / Minnesota Mining & MFG. 1967.

102. Pat. 60118175 JP, МПК А 23 В 7/12, А 23 L 3/34. Freshness retaining agent / Tsukisaka R., Kondou S.; Shiraishi Chuo Kenkyusho KK. 1985.

103. Pat. 4508867 US, МПК С 08 К 13/02, С 08 К 3/16. Polymer compositions comprising polyamides, carboxylated (meth)acrylonitrile-butadiene rubber, and nonpolymeric additives / Sato Kyosaku; Polysar Ltd. 1985.

104. Pat. 2010084080 JP, МПК В 60 С 1/00, С 08 J 3/24. Rubber composition and production method of the same, and carbon black master batch / Nakamura N. Hayashi H.; Toyo Tire & Rubber Co. 2010.

105. 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 Междунар. конф. по химии органических и элементарно-органических пероксидов. М., 2003.

106. Pat. 187575 GB, МПК D 06 L 3/02, D 06 L 3/10. Improved process for bleaching linen / Carl Bochter. 1923.

107. Pat. 317133 GB, МПК D 06 M 11/30. Improvements in the treatment of wool and other animal fibres or textiles containing them / S.W.Wilkinson. 1929.

108. Pat. 3230171 US, МПК С 11 D 3/39, D 06 L 3/02. Bleaching composition / Moyer John R; Dow Chem. Co. 1966.

109. Pat. 3259584 US, МПК D 06 L 3/02. Bleaching composition / Moyer John R.; Dow Chem. Co. 1966.

110. Pat. 3251780 US, МПК С 11 D 3/39, D 06 L 3/02. Bleaching composition / Moyer John R.; Dow Chem. Co. 1966.

111. Pat. 2596432 FR, МПК С 11 D 3/39, С 11 D 7/54. Process for bleaching household linen in a household washing cycle / Dubreux B., Dugenet Y.; Atochem. 1987.

112. Pat. 2598728 FR, МПК С 11 D 3/39, D 06 L 3/02. Method and composition for bleaching laundry / Dubreux B., Chosson F.; Atochem. 1988.

113. Pat. 8011106 JP, МПК В 27 К 5/02. Bleaching and decoloring of timber / Murotani M., Yasui T.; Shinsanso Kagaku KK. 1996.

114. Пат. 2031858 РФ, МПК С 02 F 1/72. Способ очистки сточных вод от красителей / Бабкина С.Б. и др.; ТФМО «Полимаш». 1995.

115. Pat. 10226630 JP, МПК А 61 К 8/22, А 61 Q 5/10. Oxidation dyeing agent of hair / Doehling A., Lauscher D.; Wella AG. 1998.

116. Заявка WO 0017312, МПК С 11 D 17/00, С 11 D 3/39. A laundry detergent bar composition containing a peroxygen bleach / Trajano Trace Wendell de Guzman, Tee Johannson Jimmy Jr.; Procter & Gamble. 2000.

117. Pat. 2000319401 JP, МПК С 08 G 63/08, С 08 G 63/91. Method for decoloring grafted cellulose derivative / Kajikawa Yasuteru; Daicel Chem. 2000.

118. Pat. 2006115437 US, МПК А 61 К 8/22. Dental whitening compositions / Hayman R., Quan N.N., Macdonald J. 2006.
119. Pat. 101575199 CN, МПК С 04 В 18/30, С 04 В 30/02. Production method of paper mill sludge landscape ornamental material / Jinping Pan, Hongwei Yu; Jinping Pan. 2009.
120. Pat. EP 2180095, МПК D 21 C 9/10, D 21 C 9/16. Production method for bleached organic fibre materials, use of a bleaching agent for bleached organic fibre materials and bleached fibre materials / Kraeuter Reinhard; Bene Fit Systems Gmbh & Co. KG. 2010.
121. Pat. 102206001 CN, МПК С 02 F 1/52, С 02 F 1/72. Composite decolorizer as well as preparation method and application thereof / Fengting Li, Bingru Zhang; Univ Tongji. 2011.
122. Pat. 102400403 CN, МПК D 21 B 1/00, D 21 C 3/22. Clean and industrial production method for high-grade rice paper pulp / Chaowang Li. 2012.
123. Pat. 2597126 FR, МПК А 01 N 59/00, С 11 D 3/02. Method of disinfection of textile contaminated with bacteria/Dugenet Y., Isoard P.; Atochem. 1988.
124. Pat. 2598728 FR, МПК С 11 D 3/39. Method and composition for bleaching laundry / Dubreux B., Chosson F.; Atochem. 1988.
125. Pat. 190407479 GB. Improvements in Tooth Powders / Kirk E.C. 1904.
126. Pat. 190704244 GB. A New or Improved Process for the Preparation of a dentifrice / Sensburg L. 1907.
127. Pat. 455611 GB, МПК А 01 N 25/22, С 02 F 1/50. Improvements in or relating to bleaching and germicidal compositions and processes of using the same / Albright & Wilson. 1936.
128. Pat. 4897258 US, МПК А 61 К 7/20. Periodontal composition and method / Denholtz M., Rudy J.B.; Peroxydent Group. 1990.
129. Заявка WO9509603, МПК А 61 К 8/00, А 61 К 8/19. Calcium-peroxide-bicarbonate oral composition / Huetter T.E., Ruffin C.T.; Procter & Gamble. 1995.
130. Pat. 9903532 HU, МПК А 61 К 7/16, А 61 К 7/18. Dentifrice composition containing polyphosphate and fluoride as active ingredient in two detached compositions / Cox E.R., Mcclanahan S.F., White D.J.; The Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio. 2000.
131. Pat. 9903606 HU, МПК А 61 К 7/16, А 61 К 7/18. Dentifrice compositions containing polyphosphate and monofluorophosphate / Cox E.R., Mcclanahan S.F., White D.J.; The Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio. 2000.

132. Pat. 6645472 US, МПК А 61 К 8/02, А 61 К 8/22. Oral hygiene powder composition and method / Anderson M.R. 2003.
133. Пат. 336018 РФ, МПК А 61 К 6/06. Материал для пломбирования корневых каналов зубов / Вольнов И.И., Кругляков О.И., Марченко А.И.; НИИС, ИОНХ РАН. 1972.
134. Пат. 336017 РФ, МПК А 61 К 6/06. Материал для пломбирования корневых каналов зубов / Вольнов И.И., Кругляков О.И., Марченко А.И.; НИИС, ИОНХ РАН. 1972.
135. Pat. 4603045 US, МПК А 61 К 6/02, А 61 К 8/22. Toothpaste for bonded (composite filling material) as well as natural teeth / Smigel I.E. 1986.
136. Pat. 4405599 US, МПК А 61 К 8/19, А 61 К 8/24. Toothpaste for natural teeth as well as composite filling material / Smigel I.E. 1983.
137. Pat. 4925655 US, МПК А 61 К 33/40, А 61 К 8/2. A powder composition for forming a mouthwash / Smigel I., Raziq S.I.; Robell Research. 1990.
138. Pat. 5041280 US, МПК А 61 К 8/19, А 61 К 8/24. Toothpaste composition for stain removal / Smigel I.E.; Epilady USA Inc. 1991.
139. Pat. 2006069186 US, МПК С 04 В 24/22. Teeth whitening and cleaning composition / Smigel I.E. 2006.
140. Pat. 5000942 US, МПК А 61 К 8/22, А 61 Q 11/00. Oral hygiene composition / Libin Barry M. 1991.
141. Pat. 5264205 US, МПК А 61 К 8/22, А 61 Q 11/00. Oral hygiene composition / Kelly M.H.; Faria Ltd. 1993.
142. Pat. 5698182 US, МПК А 61 К 8/24, А 61 Q 11/00. Dentifrice composition containing calcium peroxide having heightened tooth whitening effect / Prencipe M., Masters J.G., Drago V.O.; ColGate Palmolive Co. 1997.
143. Заявка WO 9810737, МПК А 61 К 8/22, А 61 Q 11/00. Antimicrobial oral care compositions / Charbonneau D.L.; Procter & Gamble. 1998.
144. Заявка WO 9810738, МПК А 61 К 8/22, А 61 Q 11/00. Antimicrobial oral care compositions / Charbonneau D.L. 1998.
145. Pat. 20010089957 KR, МПК А 61 К 6/00. Teeth-coating liquid / Jang Seok Yun, Kim Ji Yeong; LG Household & Health Care Ltd. 2001.
146. Pat. 20020096264 KR, МПК А 61 К 8/02, А 61 Q 11/00. Patch for whitening tooth surfaces in which peroxides are stabilized / Jang Seok Yun, Kim Ji Yeong, Kim Jong Ho; LG Household & Health Care Ltd. 2002.
147. Pat. 20030003973 KR, МПК А 61 К 8/02, А 61 Q 11/00. Soft patch for whitening teeth / Jang Seok Yun, Kim Ji Yeong, Kim Jong Ho; LG Household & Health Care Ltd. 2003.



148. Pat. 20030005155 KR, MPK A 61 K 8/00, A 61 K8/18. Patches for teeth whitening / Jang Seok Yun, Kim Ji Yeong, Kim Jong Ho.; LG Household & Health Care Ltd. 2003.

149. Pat. 6447757 US, MPK A 61 K 33/40, A 61 Q 11/02. Teeth whitening composition with increased bleaching efficiency and storage stability / Orłowski J.A., Butler D.V., Noss A.P.; Scient Pharm. Inc. 2002.

150. Pat. 20030003476 KR, MPK A 61 K 8/22, A 61 Q 11/00. Tablet type oral rinse composition for whitening teeth / Kim Hu Deok, Kim Yeong Ho; LG Household & Health Care Ltd. 2003.

151. Pat. 5811080 US, MPK A 61 K 8/22, A 61 K 8/34. Process for increased flavor impact in oral care products / Burgess S.C., Upson J.G., Sanker L.A.; Procter & Gamble. 1998.

152. Pat. 20040076179 KR, MPK A 61 K 8/22, A 61 Q 11/00. Stick for whitening tooth surfaces which is made using emulsion system such as o/w, w/o, w/o/w and o/w/o / Hwang Tae Sun, Jung Yeong Myeong; Bios-tech Co. Ltd. 2004.

153. Pat. 20040095898 KR, MPK A 61 K 8/02, A 61 Q 11/00. Teeth whitening patch comprising first agent containing teeth whitening substances and second agent containing the first agent activating substances / Baek In Seop, Cho In Sik; AE Kyung Ind. Co. Ltd. 2004.

154. Pat. 2412315 GB, MPK A 61 K 8/58, A 61 Q 11/00. Peroxide tooth whitening composition / Gordon J.J.; Glaxo Group Ltd. 2005.

155. Pat. 2412316 GB, MPK A 61 K 8/73, A 61 Q 11/00. Peroxide tooth whitening composition / Gordon J.J., Makin S., Yoon Weng Li; Glaxo Group Ltd. 2005.

156. Pat. 20060134564 KR, MPK A 61 K 8/19, A 61 Q 11/00. Nano silver contain gelatin the mouth cleaning / Yang Won Dong. 2006.

157. Pat. 20060134566 KR, MPK A 61 K 8/19, A 61 Q 11/00. Nano silver contain water the mouth cleaning / Yang Won Dong. 2006.

158. Pat. 20060134570 KR, MPK A 61 K 8/03, A 61 K 9/16. Nano silver contain atablet the mouth cleaning / Yang Won Dong. 2006.

159. Pat. 1739482 CN, MPK A 61 K 8/25, A 61 Q 11/00. Photocatalyst beautifying and whitening toothpaste and its prepn process / Chen H.W.; Huazhiteayin Special Material. 2006.

160. Pat. 2006013778 US, MPK A 61 K 8/22. Method and composition for preventing tooth hypersensitivity when using passive bleaching agents / Hodosh Milton. 2006.

161. Pat. 2006251591 US, MPK A 61 K 8/00. Tooth bleaching compositions / Montgomery R.E.; Britesmile Professional Inc. 2006.

162. Pat. 20070012907 KR, МПК А 61 К 8/22, А 61 Q 11/00. Tooth-paste composition for tooth whitening / Lee Byung Ryeul, Kang Kye Hong; Amorepacific Corp. 2007.

163. Pat. 20070071225 KR, МПК А 61 К 8/38, А 61 Q 11/00. Tooth whitening composition / Baik In Sub, Cho In Shik; Ae Kyung Ind. Co. Ltd. 2007.

164. Pat. 100765062 KR, МПК А 61 К 8/37, А 61 Q 11/00. Be improved the stability for the dental whitening solid product / Jung Y.M., Nam B.W.; Biostech Co. Ltd. 2007.

165. Pat. 2007065376 US, МПК А 61 К 8/22. Method and composition for preventing tooth hypersensitivity when using passive bleaching agents / Hodosh Milton. 2007.

166. Pat. 2008007439 JP, МПК А 61 К 31/17, А 61 К 33/40. Teeth bleaching material, method for producing the teeth bleaching material and mount for bleaching teeth / Mizuno Kayoko; Shesutei Creative KK. 2008.

167. Pat. 2009035230 US, МПК А 62 D 9/00, B 65 D 25/08. Perманганат containing whitening compositions and methods of their use / Creamer C.E, Paradiso V.A.; Millennium Dental Internat Inc. 2009.

168. Pat. 2010059207 JP, МПК А 61 C 19/06, А 61 К 8/00. Tooth whitening substance / Goodhart L.M., Bernheim Sue E; Procter & Gamble. 2010.

169. Pat. 631426 GB, МПК А 23 G 4/00, А 23 G 4/06. Process of making chewing gum and product of same / Gum Lab.Inc. 1949.

170. Pat. 5423337 US, МПК А 61 C 15/04, А 61 Q 11/00. Medicated dental floss / Ahlert G., Evert S. 1995.

171. Pat. 361-190412113 GB. Improvements in and relating to the sterilization of food and other substances / Schroeder A. 1904.

172. Pat. 59210843 JP, МПК А 23 B 7/12, А 23 B 7/144. Preservative for vegetable and fruit / Nakamura H., Kageyama M.; Toppan Printing Co. Ltd. 1984.

173. Pat. 190421558 GB. Improvements in Sterilizing and Purifying Water and other Liquids / Freyssinge L., Roche R. 1905.

174. 432101 GB, МПК А 23 G 1/10, C 02 F 1/50. Improvements relating to the sterilization of liquids / Katadyn AG. 1935.

175. Pat. 1562618 GB, МПК А 23 J 1/06, А 23 K 1/04. Food protein product / Buckley K., Lowe P.J.; Mars Ltd. 1979.

176. Pat. 8217409 JP, МПК А 01 G 7/00, B 01 J 7/00. Sustained-release oxygen-generating material / Ikei K., Nagai S.; Mitsubishi Rayon Co. 1996.

177. Pat. 2000060423 JP, МПК А 01 G 5/06, C 01 B 13/02. Oxygen-releasing tool / Shimizu M.; Compex Co.Ltd. 2000.

178. Пат. 2073436 РФ, МПК А 01 N 3/02. Средство для сохранения срезанных цветов / Витковская М.П., Гладышева Т.В., Ульянов С.А. 1997.
179. Pat. 2436673 US, МПК А 61 К 33/40. Therapeutic peroxide composition / Shelton R.S.; Wm S Merrell Co. 1948.
180. Pat. 3248281 US, МПК А 01 N 59/12. Goodenough R.D. / Dow Chemical Co. 1966.
181. Pat. 20020050459 KR, МПК А 61 L 2/00. A designed oxygen releasing complex with sustainable oxygen releasing capability / Jang Seok Yun, Kim Ji Yeong and [etc.]; LG Household & Health Care Ltd. 2002.
182. Pat. 2424581 GB, МПК А 01 N 35/06, А 61 К 31/122. Pharmaceutical formulation comprising a synergistic combination of a peroxide and a quinone and its antimicrobial uses / Eady E.A., Cove J.H.; Syntopix Ltd. 2006.
183. Pat. 20070079600 KR, МПК А 61 L 2/00, А 61 L 2/16. Patch having sterilizing and disinfective power and for decomposition / Yun Sei Y., Chang Sug Y.; LG Household & Health Care Ltd. 2007.
184. Pat. 20090037040 KR, МПК А 61 L 2/00, А 61 L 2/16. A film typed cleaning agent / Cho Sung Uk, Bae Jung Hwan; LG Household & Health Care Ltd. 2009.
185. Pat. 20090119942 KR, МПК А 61 L 15/00, А 61 L 15/16. Oxygen generating sanitary napkin and oxygen generating composition thereof / Rho Man Khyun; Solid Oxygen Tech. Inc. 2009.
186. Pat. 20090119943 KR, МПК А 61 F 13/49, А 61 L 15/00. Oxygen generating diaper and oxygen generating composition thereof / Rho Man Khyun; Solid Oxygen Tech. Inc. 2009.
187. Pat. 20100117730 KR, МПК А 61 L 9/015, С 01 В 13/08. Oxygen generating air purifier / Rho Man Khyun, Yang Seung Hee; Solid Oxygen Tech. Inc. 2010.
188. Pat. EP 0411206, МПК А 61 L 9/01, В 01 D 53/38. Deodorant and deodorizing method / Yoshida N., Matsumoto M.; Nippon Kayaku KK. 1991.
189. Pat. 2000044449 JP, МПК А 61 К 8/38, А 61 Q 11/02. Solid deodorant / Demokurita E.Baagara, Michael E. Torama, Kuo-Chen Iee; Block Drug Co. 2000.
190. Pat. 20040080754 KR, МПК А 61 К 8/22, А 61 Q 19/02. Whitening and decolorizing cosmetic composition using nascent oxygen to whiten, disinfect and massage the skin without causing skin damage as well as decolorize hair / Jung Chong Hyun, Kim In Geol. 2004.
191. Pat. 20100079696 KR, МПК С 01 В 13/08. Composition, cartridge and pouch for removing harmful gas and generating oxygen / Kim Gui Sam, Kim Taek Wan; Global Lohas Tec. 2010.

192. Pat. 61233611 JP, МПК А 61 К 8/00, А 61 К 8/22. Oxygen-generating bathing agent / Marumo K., Nishi Akizo. 1986.
193. Pat. 4217623 JP, МПК А 61 К 8/00, А 61 К 8/22. Bathing agent composition of oxygen generation / Yoshida M., Kawakami H.; Nippon Soda Co., Nissho KK. 1992.
194. Pat. 2001149905 JP, МПК В 09 В 3/00, С 02 F 3/12. Oxygen supplying method for facilitating decomposition of organic substance / Asami M., Hirano F. 2001.
195. Pat. 61145270 JP, МПК А 01 К 63/02, А 01 К 63/04. Oxygen generating material / Sawada K., Kawakami T.; Toppan Printing Co. Ltd. 1986.
196. Pat. 7016038 JP, МПК А 01 К 63/04. Oxygen generator / Sawara Hajime, Ikei Kiyooki; Mitsubishi Rayon Co. 1995.
197. Pat. 1176988 CN, МПК С 09 К 5/00. High effective heat producing bag, and method for preparing same / Yang Nianbo, Chen Lian. 1998.
198. Pat. EP 0845258, МПК А 61 К 8/22, А 61 К 8/24. Method of making a tartar control dentifrice containing fluoride and peroxide / Burgess S.C., Berta J.A.; Procter & Gamble. 1998.
199. Pat. 63319203 JP, МПК А 01 G 5/06, А 01 К 63/04. Oxygen supply device / Urushiyama T., Minowa A.; Nippon Kayaku KK. 1988.
200. Pat. 61077605 JP, МПК А 01 К 63/04, А 23 В 4/00. Oxygen generating pellet / Kimura T.; Daiichi Sangyo KK. 1986.
201. Pat. 61068304 JP, МПК А 01 К 63/00, А 23 В 4/00. Oxygen generating agent / Okamoto Y., Ino K.; Sanesu Sekko KK. 1986.
202. Pat. 61145272 JP, МПК А 01 К 63/02, А 01 К 63/04. Oxygen generating material / Kawakami T., Sawada K.; Toppan Printing Co. Ltd. 1986.
203. Pat. 63156001 JP, МПК А 01 К 63/04, С 01 В 13/02. Oxygen generating member / Wakayama Y., Tanaka Y.; Meiwa Kouyu KK. 1988.
204. Pat. 63182203 JP, МПК С 01 В 13/02, С 01 В 13/08. Solid agent for generating oxygen / Kitamura T. 1988.
205. Pat. 2157105 JP, МПК А 01 С 1/06, С 01 В 13/02. Oxygen generating agent / Matsubayashi H., Sasaki T.; Koran Sangyo, Fuji Titanium Ind. 1990.
206. Pat. 2157106 JP, МПК А 01 С 1/06, А 01 G 7/00. Oxygen generating agent / Shimoda H. Terajima K.; Norin Suisansyo Nogyo Kenkyu C, Koran Sangyo. 1990.
207. Pat. 2204307 JP, МПК С 01 В 13/02. Method for generating oxygen and oxygen generating agent / Imura T., Hayashi H.; Tomita Pharma. 1990.

208. Pat. 4089302 JP, МПК C 01 B 13/02. Oxygen supplier / Ito Yoshiro; Nippon Peroxide Co. Ltd. 1992.
209. Pat. 1336099 CN, МПК A 01 G 1/04, C 12 M 1/16. Fast strain prep. For edible and medicinal fungus / Wang Zheng. 2002.
210. Pat. 1092592 CN, МПК A 01 K 61/00, C 02 F 1/72. Dual-functional oxygen enriching agent / Zhongxi L., Liqian H.; Changsha Animal Medicine Facto. 1994.
211. Pat. 8301605 JP, МПК A 01 G 31/00, C 01 B 13/02. Solid oxygen-generation agent / Hiratsu Y., Fujiwara Y.; Tateho Kagaku Kogyo KK. 1996.
212. Pat. 2002001548 US, МПК A 62 B 7/08, C 01 B 13/02. Oxygen generating materials, carbon dioxide absorbing materials, and transport system and transport method of live fishery products / Yoshida K., Hiro Y.; Mitsubishi Gas Chemical Co. Inc. 2002.
213. Pat. 2003180196 JP, МПК A 01 K 63/04, B 01 F 3/08. Technique for activating inhabitation of aquatic organism by feeding high eh water, and apparatus for feeding high eh water / Kamimura C.; Joho Kagaku Kenkyusho KK. 2003.
214. Pat. 1850660 CN, МПК C 02 F 1/28, C 02 F 3/34. Improved composition of base of aquatic cultivation pool / Wang L.P.; Tianjin Shengji Group Co. Ltd. 2006.
215. Pat. 20070081257 KR, МПК A 61 K 31/327, A 61 P 33/00. A compound for prevention and treatment of diseases in cultured fishes / Park Byung Bae; An Tech De. 2007.
216. Pat. 20090017150 KR, МПК C 01 B 13/02, C 01 B 13/08. Ready to use oxygen generating device / Jurng Tae Hoon, Rho Man Khyun; JC Technologies Inc. 2009.
217. Pat. 5193905 JP, МПК A 61 M 16/10, A 62 B 7/08. Nonaqueous oxygen generating agent / Tsuda K., Imai K.; Sumitomo Chemical Co. 1993.
218. Pat. EP1256278, МПК A 01 K 63/04, C 02 F 1/50. Phytoplankton growth inhibitors and method of water purification with the use of the same / Hiratsu Y., Handa T.; Tateho Kagaku Kogyo KK. 2002.
219. Pat. 100420253 KR, МПК A 01 N 59/00, C 02 F 1/52. Composition for eliminating green algae and red algae having effects of dissolved oxygen increase, elimination of nutrient sources and bottom property improvement, and method for eliminating green algae and red algae using the same / Park Byung Bae; An Tech Co. Ltd. 2004.
220. А. с. СССР 600995, МПК A 23 K 1/16. Способ стимулирования роста цыплят / Кривопишин И.П., Емельянов Б.В., Фисинин В.И., Маслобоев А.Я. 1978

221. Кривопишин И.П. Перспективы использования некоторых перекисных соединений в промышленном птицеводстве // Вопросы охраны здоровья с/х птицы: Сб. науч. тр. ВНИИТИП. Загорск, 1980. Т. 49. С. 18 – 23.

222. Кривопишин И.П., Гладышева Т.В., Ульянова М.А. Абикс-Т экологически чистая добавка // Птицеводство. 1993. № 8. С. 20–21.

223. Pat. EP 0054995, МПК А 23 К 3/03. Silage fodders / Coppens Guillaume, Gago Ignace; Interlox SA. 1982.

224. Pat. 2508769 FR, МПК 23 К 1/175, А 23 К 1/18. Food compositions for pigs and processes for the feeding of pigs / Gago Ignace, Coppens Guillaume; Interlox SA. 1986.

225. Deodorization of Swine Manure Using Minced Horseradish Roots and Peroxides / Ephraim M. Govere, Masami Tonegawa и др. // J. Agric. Food Chem., 2005. 53 (12). P. 4880 – 4889.

226. Deodorization of swine manure slurry using horseradish peroxidase and peroxides / Fen Xia Ye, Rui Fen Zhu, Ying Li // J. of Hazardous Materials. 2009. V. 167. P. 148 – 153.

227. Reducing odorous VOC emissions from swine manure using soybean peroxidase and peroxides / Parkera D.B., Lingshuang Caib, Ki-Hyun Kimc et al. // Bioresource Technology. 2012. V. 124. P. 95 – 104.

228. А. с. СССР 1808323, МПК А 61 К 31/00. Профилактическое средство «Терокс» для новорожденных телят / Касаткин В.С., Федяй А.В., Емельянова О.В. и др. 1993.

229. Касаткин В.С., Фролов В.П., Вдовина Н.В. и др. Ветеринарно-санитарная характеристика мяса животных при добавлении в корм неорганических перекисей // Ветеринария. 1985. № 1. С. 54 – 59.

230. 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.

231. Касаткин В.С. Научное обоснование применения пероксидов и ветеринарно-санитарная оценка продуктов убоя сельскохозяйственных животных: Автореф. ... д-ра вет. наук. М.: ВГНКИ, 1998.

232. Пат. 2102899 РФ, МПК А 23 К 1/16. Способ кормления сельскохозяйственных животных / Касаткин В.С., Фролов В.П. 1998.

233. Касаткин В.С., Молев А.И., Серегин И.Г. и др. Ветеринарно-санитарная характеристика говядины при использовании пероксидов в кормах для животных // Мясная индустрия. 2000. № 7. С. 57 – 61.

234. Касаткин В.С. Препараты XXI века. Использование твердых перекисей в ветеринарной медицине // Зооиндустрия. 2001. № 10. С. 11.

235. Алымов О.Е., Касаткин В.С. Влияние пероксида кальция на морфологические и биохимические показатели крови свиней // Ветеринария сельскохозяйственных животных. 2005. № 12. С. 82 – 86.

236. Алымов, О.Е. Боровков М.Ф., Касаткин В.С. Ветеринарно-санитарная оценка свинины при использовании в рационе пероксида кальция // Ветеринария сельскохозяйственных животных. 2005. № 12. С. 86 – 91.

237. Преображенская С.В. Ветеринарно-санитарная характеристика мяса цыплят-бройлеров при использовании в рационах перекисных соединений: Автореф. ... канд. вет. наук. М., 2009.

238. Алымов О.Е. Ветеринарно-санитарная экспертиза мяса свиней при использовании в рационе пероксида кальция: Автореф. ... канд. биол. наук. М., 2010.

239. Pat. 413907 GB. Improvements in or relating to the treatment of seeds / Oesterr Chem. Werke. 1934.

240. Pat. 1190522 GB, МПК А 23 N 5/00. A Method of Removing the Skin of Nuts, Beans and various Other Seeds / Akeuchi Yoshiichi. 1970.

241. Pat. 1467545 GB, МПК А 01 G 1/00, А 01 G 9/00. Process for growing bean sprouts / Hodogaya Chem.Co. Ltd. 1977.

242. Pat. 9313013 JP, МПК А 01 С 1/00, Е 02 D 17/20. Germination promoting treatment in greening operation and germination promoting treatment pack / Yoshida Hirosh; Toko Kensetsu KK. 1997.

243. Pat. 1265832 CN, МПК А 01 N 59/06. Calcium peroxide wettable powder / Xie Junfeng. 2000.

244. Pat. 101305665 CN, МПК А 01 C1/00. Seed moisture keeping and oxygen supplying functional group / Longhao Q., Jianmin J. 2008.

245. Pat. EP2002702, МПК А 01 С 1/02, А 01 С 1/06. Method for pre-germinating seed / Bruno P. 2008.

246. Pat. 1663391 CN, МПК А 01 С 1/06, А 01 N 59/02. Multifunctional coating agent for dry culturing straight seeding / Xuan J. 2005.

247. Pat. 75993 LU, МПК А 01 С 1/06, А 01 N 59/06. Coating beet seed / Interlox SA. 1978.

248. Pat. 54078856 JP, МПК С 01 В 15/043, С 02 F 1/72. Solid particles containing calcium peroxide and utilization thereof for water treatment / Igunasu Gago; Interlox SA. 1979.

249. Pat. EP 0017193, МПК А 01 С 1/06, А 01 N 59/06. Method for obtaining coated seeds / Gago I., Coppens G.; Interlox SA. 1980.

250. Pat. 60214716 JP, МПК А 01 N 25/32, А 01 N 59/06. Germination and growth improver for directly sown paddy rice seed / Kishimoto K., Asano M.; Onoda Chem. Ind. Co. Ltd. 1985.

251. Pat. 4554171 US, МПК А 01 С 1/06, А 0 1N 59/06. Process for coating rice seed with calcium peroxide by chemical reaction on the seed / Bowling C.C. 1985.

252. Pat. 85103517 CN, МПК А 01 С 1/06. Improved method for accelerating germination of rice seed / Terunobu Y., Manabu I.; BASF Aktiengesellschaft., BASF AG. 1986.

253. Pat. 61015805 JP, МПК А 01 N 25/00, А 01 N 25/26. Powder coating agent for rice plant seed / Kawada Hiroshi; Okamura Shiyouzou; Wakui Akira; Hodogaya Chemi. Co. Ltd. 1986.

254. Pat. 62252705 JP, МПК А 01 N 25/22, А 01 N 59/06. Germination improving agent for directly sowed rice plant seed / Kishimoto K., Asano M.; Onoda Chem. Ind. Co. Ltd. 1987.

255. Pat. 62103002 JP, МПК А 01 С 1/06, С 05 D 1/00. Oxygen supplying agent for agricultural use / Noda O., Ike T., Morikawa A.; Ishihara Hiro Kogyo. 1987.

256. Pat. 62270407 JP, МПК С 01 В 13/02. Oxygen generator Tsukisaka R., Kondo S., Deguchi T.; Shiraishi Chuo Kenkyusho KK. 1987.

257. Pat. 62249901 JP, МПК А 01 С 1/06, А 01 N 25/00. Coating agent for plant seed / Umeda K., Numata M., Kinoshita S.; Onoda Chem. Ind. Co. Ltd. 1987.

258. Pat. 62246505 JP, МПК А 01 С 1/06, А 01 N 59/06. Coating agent for seed-rice / Umeda K., Numata M., Kinoshita S.; Onoda Chem. Ind. Co. Ltd. 1987.

259. Pat. 62059202 JP, МПК А 01 С 1/06, А 01 N 43/12. Powdery coating agent for paddy rice seed / Kawada H., Okamura S., Wakui A.; Hodogaya Chem. Co. Ltd. 1987

260. Pat. 63270612 JP, МПК А 01 С 1/06, А 01 N 25/22. Oxygen feeDER for agricultural purposes / Noda O., Ike T., Morikawa A.; Ishihara Hiro Kogyo. 1988.

261. Pat. 1075407 JP, МПК А 01 N 59/00, А 01 N 61/00. Bacteriostatic agent and germination and rooting promoting agent for directly sowed paddy rice seed / Sakamoto N.; Soft Silica KK. 1989.

262. Pat. 1149704 JP, МПК А 01 С 1/06, С 05 D 3/00. Dressing agent for improving sprouting and growth of directly sowed rice plant seed / Shimoda H., Takanashi J.; Nogyo Kenkyu Center Shocho, Koran Sangyo. 1989.

263. Pat. 2279609 JP, МПК А 01 N 59/08. Seed disinfectant and method for disinfecting seed / Hiramatsu M., Yamamoto S.; Hokko Chem. Ind. Co. 1990.



264. Pat. 3090006 JP, МПК А 01 N 59/06. Preventive agent for damping-off of rice seedling and prevention thereof / Hiramatsu M., Yamamoto S.; Hokko Chem. Ind. Co. 1991.

265. Pat. 3157309 JP, МПК А 01 N 59/08, А 01 N 59/1. Seed dUST coating agent for paddy rice / Aoki Hiroshi, Takahashi N.; Mitsubishi Chem. Ind. 1991.

266. Pat. 3236703 JP, МПК А 01 C 1/04, А 01 C 1/06. Pellet-like seed and seed block for direct sowing utilizing thereof / Oshima Masaru. 1991.

267. Pat. 3251103 JP, МПК А 01 C 1/00, А 01 N 33/12. Method for promoting germination and growth of directly sown paddy rice / Sutsui Yasushi; Yotsukaichi Gosei KK. 1991.

268. Pat. 3281031 JP, МПК В 22 C 1/02. Shell mold having excellent collapsibility / Taguchi Chobe. 1991.

269. Pat. 11220907 JP, МПК А 01 C 1/06. Seed covered with coating layer containing thifluzamide / Inoue Ko; Yamaguchi Prefecture, Roomu and Haasu Japan KK. 1999.

270. Заявка WO 02082905, МПК А 01 C 1/06, А 01 N 43/16. Plant growth promoters, coating compositions for seeds, seeds coated with coating composition for seeds and method of pretreating seeds / Ohashi O., Kakuta S.; Toyama Chem.Co. Ltd. 2002.

271. Pat. 101589726 CN, МПК А 01 C 1/00, А 01 N 59/06. Rice seed germination growth rate enhancer / Yunshu Gao; Beijing Science & Tech. 2009.

272. Baker A.M., Hatton W. Calcium peroxide as a seed coating material for padi rice // Plant and soil. 1987. V. 99. P. 379 – 386.

273. Baker A.M., Hatton W. Calcium peroxide as a seed coating material for padi rice // Plant and soil. 1987. V. 99. P. 365 – 377.

274. Baker A.M., Hatton W. Calcium peroxide as a seed coating material for padi rice // Plant and soil. 1987. V. 99. P. 357 – 363.

275. Yamauchi M., Chuong P.V. Rice seedling establishment as affected by cultivar, seed coating with calcium peroxide, sowing depth, and water level // Field Crops Research. 1995. V. 41. Is. 2. P. 123 – 134.

276. Yang Li. Effect of applying CaO<sub>2</sub> to cold water paddy field in hilly area in brown red soil of southeast / Hubei Academy of Agricultural Sciences // Hubei agricultural sciences. 1997. № 4.

277. Zhai Yong-Qing, Ding Shi-Wen. Experimental Study of CaO<sub>2</sub> in the application of rice seeds direct-sowing in water-saturated soil // J. of Hebei Univ. (Natural Science Edition). 2002. № 4.

278. Pat. 20084588 TW 6, МПК А 01 G 13/00. Method for against chilling damage of plant / Lin Chin-Но, Yu Chih-Wen. 2008.

279. Пат. 2085064 РФ, МПК А 01 С 1/06. Способ предпосевной обработки семян риса / Третьяков Г.И., Камышанская Е.Л. и др.; Кубан. ГАУ. 1997.

280. Пат. 2073400 РФ, МПК А 01 С 1/08. Способ предпосевной подготовки семян риса / Третьяков Г.И., Камышанская Е.Л. и др.; Кубан. ГАУ. 1997.

281. Пат. 2090996 РФ, МПК А 01 С 1/06. Способ ускоренного получения всходов риса / Третьяков Г.И., Камышанская Е.Л. и др.; Кубан. ГАУ. 1997.

282. Пат. 2121255 РФ, МПК А 01 С 1/06. Способ предпосевной обработки семян риса / Третьяков Г. И., Камышанская Е. Л., Кузнецов В.З.; Кубан. ГАУ. 1998.

283. Pat. 191303529 GB, МПК С 02 F 1/76. Process for Rendering Water, Sterilized by Means of Halogen or Salts of Hypohalogenous Acids, Tasteless and Odourless / Chemische W.V. 1913.

284. Pat. 54078856 JP, МПК С 01 В 15/043, С 02 F 3/00. Solid particles containing calcium peroxide and utilization thereof for water treatment / Igunasu G.; Interlox SA. 1979.

285. Pat. JP60261600, МПК А 01 К 63/04, С 01 В 13/02. Bottom quality improving composition and its technique / Satou M., Kageyama M. и др.; Sumitomo Cement Co. 1985.

286. Pat. 2078488 JP, МПК С 02 F 1/72. Complete treatment of waste water / Yamamoto I., Yokomaku T.; Kankyo Eng. 1990.

287. Pat. 4361486 US, МПК В 01 D 29/41, В 01 D 39/02. Filter media, method for oxidizing and removing soluble iron, method for removing and inactivating microorganisms, and particulate filter aid / Hou K.C., Webster T.J.; AMF Inc. 1982.

288. Pat. 2004073972 JP, МПК В 09 С 1/02, С 02 F 1/72. Improving agent of soil and water using either one or both of fossil shell and oxygen producing agent / Nagashima M.; Senpuku Sogyo KK. 2004.

289. Pat. 9215462 JP, МПК А 01 К 63/04, В 01 D 35/027. Filter medium for aquarium fish basin / Yoshida N.; Nippon Doubutsu Yakuhi KK. 1997.

290. Гайфуллин Р.А. Получение пероксидов кальция и циклогексанона на основе пероксидсодержащих сточных вод производства стирола и оксида пропилена: Автореф. ... канд. техн. наук. Казань. 2011.

291. Pat. 62089885 JP, МПК А 01 N 25/00, А 01 N 59/06. Solid slime inhibitor / Ikuta S., Yoshii T.; Mitsubishi Gas Chem. Co. 1987.

292. Pat. CN1490258, МПК С 02 F 1/74, С 02 F 3/02. Method for inhibiting pollutant release in water body / Zhang Xihui, Yuan Wenquan; Univ. Tsinghua. 2004.

293. Pat. 58023604 JP, МПК А 01 N 55/02. Controlling agent for adhesion of marine animal / Ikuta S., Kuriyama I.; Mitsubishi Gas Chem. Co. 1983.

294. Pat. 58023608 JP, МПК А 01 N 59/00, А 01 N 59/06. Preventing agent for adhesion of marine animal / Ikuta S., Kuriyama I.; Mitsubishi Gas Chem. Co. 1983.

295. Inorganic precursor peroxides for antifouling coatings / S.M. Olsen, L.T. Pedersen, M.H. Hermann и др. // J. Coat. Technol. Res. 2009. V. 6 (2). P. 187 – 199.

296. Экологические аспекты применения пероксида кальция / А.В. Артемов, Т.А. Трипольская, И.В. Похабова, П.В. Приходченко // Дизайн и технол. 2008. № 9. С. 86 – 92.

297. Пероксид кальция – перспективный промышленный продукт / А.В. Артемов, Т.А. Трипольская, И.В. Похабова, П.В. Приходченко // Российский химический журнал. 2008. Вып. 52, № 2. С. 136 – 139.

298. Артемов А.В., Трипольская Т.А., Похабова И.В. Улучшение экологической обстановки водоемов с использованием пероксида кальция // Дизайн и технология. 2008. № 9. С. 72 – 76.

299. 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.

300. Применение пероксидных соединений щелочноземельных металлов для обеззараживания воды и улучшения гидрохимических характеристик открытых водоемов / И.О. Мельников, Т.А. Трипольская, С.А. Родионова, А.В. Артемов // Вода: химия и экология. 2011. № 8. С. 61 – 65.

301. Исследование обеззараживающих свойств пероксида кальция и возможности его применения для улучшения гидрохимических характеристик открытых водоемов / В.М. Новоторцев, И.О. Мельников, Т.А. Трипольская, Н.С. Бусыгина, С.А. Родионова, А.В. Артемов // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85, вып. 5. С. 723 – 728.

302. Мельников И.О., Трипольская Т.А., Бусыгина Н.С. Использование пероксида кальция для обогащения водных растворов активным кислородом в пролонгированном режиме // Вода: химия и экология. 2011. № 6. С. 82 – 85.

303. Пероксид кальция: новые подходы к синтезу и применению / Е.Г. Ипполитов, А.В. Артемов, Т.А. Трипольская, А.А. Колобов // Экология и промышленность России. 2000. № 12. С. 21.

304. Интенсификация процесса биохимической очистки сточных вод / В.Н. Шубина, Л.В. Пономарева, С.И. Симаненков, Т.В. Гладышева // Вопросы региональной экологии: Тез. докл. Тамбов, 1995.

305. Пат. 20020030983 KR, МПК А 01 N 59/00. Metal peroxide composition for eliminating and preventing chlorophyceae / Cho In Gi, Jang Deok Jin. 2002.

306. Пат. 2189949 РФ, МПК С 02 F 1/72, С 02 F 1/62. Катализатор очистки сточных вод от органических веществ и солей тяжелых металлов / Елин А.Я., Попович П.Р. и др.; ООО «Возрождение надежды». 2002.

307. Пат. 2005046711 JP, МПК С 01 F 11/02, С 02 F 1/72. Treating method and treating agent of organic substance-containing water / Joko Isao, Enomoto Hiroyuki, Anzai Shogo; Kurita Water Ind. Ltd. 2005.

308. Пат. 101643266 CN, МПК С 02 F 1/72. Method for mineralizing and degrading organic waste water and processing equipment / Qinpei Wu, Yunzheng Li; Beijing Inst. Technology. 2010.

309. Пат. 101654297 CN, МПК С 02 F 1/68. Method and equipment for mineralizing and degrading organic wastewater / Qinpei Wu. 2010.

310. Пат. 2000185290 JP, МПК С 02 F 1/72, С 02 F 11/00. Deodorizing method / Takayoshi H., Kazuyuki M., Tomonori K.; Mitsubishi Gas Chemical Co. 2000.

311. Пат. 2005177552 JP, МПК С 02 F 1/00, С 02 F 1/56. Coating booth water treatment agent and method / Watai H., Kamiya M; Yuken Kogyo Co. Ltd. 2005.

312. Пат. 52041447 JP, МПК В 01 D 37/04, С 02 F 11/14. Sludge treating method / Umezawa H., Sasaki T.; Denki Kagaku Kogyo KK, Denka Eng. 1977.

313. Пат. 2059095 JP, МПК С 02 F 1/72, Е 02 В 15/00. Method for improving water quality and deposit / Otsuki T.; Toa Harbor Works Co. Ltd. 1990.

314. Пат. 101906389 CN, МПК А 01 К 61/00, С 12 N 1/20. Micro-ecological preparation for promoting cyclic utilization of substrate sludge nitrogen and phosphorus and preparation method and application thereof / Xuwen Gu, Quanli Liu; Dalian Thrive Biolog Techn. Co. Ltd. 2010.

315. Пат. 10118629 JP, МПК С 02 F 1/00, С 02 F 1/28. Apparatus and method for cleaning water / Mizuno Kunio; DIA Corp. 1998.

316. Пат. 6268205 US, МПК В 09 С 1/08, С 12 S 9/00. Subsurface decontamination method / Kiest J.L., Trezzo J.A.; Bioman Services Inc. 2001.

317. Заявка WO 9958457, МПК В 09 С 1/02, С 02 F 1/52. Method for treating waters, soils, sediments and/or sludges / Willuweit T., Nowivki S. 2002.

318. Pat. 1367147 CN, МПК С 02 F 9/02, С 02 F 9/08. High-concentration ammonia nitrogen waste water treatment method / Chen P., Chen Y., Chen Di. 2002.

319. Increasing lake water and sediment oxygen levels using slow release peroxide / A. Nykänena, H. Kontioa, O. Klutasb и др. // Science of The Total Environment. 2012. V. 429. P. 317 – 324.

320. Novel oxygen-releasing immobilized cell beads for bioremediation of BTEX-contaminated water / Chi-Wen Lina, Chih-Hung Wub и др. // Bioresource Technology. 2012. V. 124. P. 45 – 51.

321. Effect of Calcium Peroxide on the Growth and Proliferation of microcystis aeruginosa, a water-blooming cyanobacterium / Inki Cho, Kisay Lee // Biotechnol. Bioprocess Eng. 2002. P. 231 – 233.

322. Laboratory column study for remediation of MTBE-contaminated groundwater using a biological two-layer permeable barrier / She-Jiang Liua, Bin Jianga, Guo-Qiang Huanga // Water Research. 2006. V. 40. Is. 18. P. 3401 – 3408.

323. Pat. 61097107 JP, МПК А 01 G 7/00, С 01 B 13/02. Oxygen generating molding / Sakamaki T., Shimada Y.; Nippon Karuokisaido KK. 1986.

324. Pat. 2044003 JP, МПК С 01 B 13/02. Oxygen-generating solid agent and production thereof / Nishi M., Kitamura T. 1990.

325. Заявка WO9109821, МПК 05 D 1/00, С 05 G 3/04. Metallic peroxides with enzyme active metals as supplements for plants / Farone W.A.; Plant Research Lab. Inc. 1991.

326. Pat. 101658122 CN, МПК А 01 G 31/00. Aeration treating method of tobacco floating seedling / Wenguang Ma, Yunye Zheng; Yunnan Inst. of Tobacco Agricul. 2010.

327. Pat. 10195435 JP, МПК А 01 G 7/00, С 05 G 3/00. Oxygen-generating material for soil and its production / Kamitsubara Y.; Chisso Corp. 1998.

328. Pat. 4139103 JP, МПК А 01 N 59/06. Agent for controlling plant blight / Wakui Akira; Hodogaya Chem. Co. Ltd. 1992.

329. Pat. 1072832 CN, МПК А 23 L 1/218. Reduction technique of chlorophyll for edible wild herb after pickling / Zhixin Yuan; Beverage and food factory of G. 1993.

330. Pat. 5319805 JP, МПК А 01 G 7/00, С 01 B 13/02. Oxygen generation type plant nutrient / Kitamura T., Yamane S.; Miton House KK. 1993.

331. Заявка WO9429242, МПК А 62 D 3/02, В 09 С 1/10. The bio-remediation of soils containing hydrocarbon using calcium peroxide / Crockett E.L., Manissero C.E.; FMC Corp. 1994.

332. Pat. 10057804 JP, МПК В 01 D 15/00, С 01 В 25/26. Absorbent for phosphoric acid, arsenic, and fluorine manufactured from clear-water-generating soil and its manufacture / Yanagida T., Kou Y.; Kureatera KK. 1998.

333. Pat. 6133177 US, МПК С 03 С 1/00, С 03 С 13/00. Process for removing organic impurities while melting mineral compositions / Cowap S.F.; Owens Corning Fiberglas Tech. 2000.

334. Pat. 2000007506 JP, МПК А 01 N 25/32, С 05 G 3/02. Improvement of soil nematode phase / Kawada H., Wakui A.; Hodogaya Chem. Co. Ltd., Hodogaya Agros KK. 2000.

335. Pat. 1181181 CN, МПК А 01 С 1/00, А 01 N 25/10. Tobacco pill-type high water absorbing seed's coating agent and its prepn. tech. / Hu Zilin, Wang G.; Jiangsu Tobacco Leaf Prodo AND. 1998.

336. Lynch J.M., Harper S.H., Sladdin M. Alleviation, by a formulation containing calcium peroxide and lime, of microbial inhibition of cereal seedling establishment // Current microbiology. 1981. V. 5. P. 27 – 30.

337. Sladdin M., Lynch J.M. Effect of calcium peroxide, lime and other seed dressings on winter wheat establishment under wet conditions // Crop Protection. 1983. V. 2. Is. 1. P. 113 – 119.

338. Ollerenshaw J.H. Influence of waterlogging on the emergence and growth of lolium perenne L. shoots from seed coated with calcium peroxide // Plant and soil. 1985. V. 85. P. 131 – 141.

339. Daniel P. Cassidy, Robert L. Irvine. Use of calcium peroxide to provide oxygen for contaminant biodegradation in a saturated soil // J. of Hazardous Materials. 1999. V. 69. Is. 1. P. 25 – 39.

340. Pat. 1108872 CN, МПК А 01 G 1/04. Chemical method for providing oxygen for edible fungus / Weitian Zhao. 1995.

341. Pat. 8231329 JP, МПК А 01 G 7/00, С 05 F 11/08. Vesicular arbuscular mycorrhizal fungus-inoculating agent and method for infecting with the same agent / Okuya I., Kubo S., Fujiwara K.; Osaka Gas Co. Ltd. 1996.

342. Pat. 1060573 CN, МПК А 01 G 1/04. Mushroom growing method by wheat and rice straw / Quanyong Chen. 1992.

343. Pat. 8277530 JP, МПК E 02 D 17/20. Greening work on slope / Tan A., Sakate M.; Nippon Shokusei KK. 1996.

344. Pat. 9220025 JP, МПК А 01 G 7/00, А 01 N 59/06. Rooting promoting method for transplanted seedling / Nahara Y., Momoi M.; Ma-

rumo Suisan Shizai KK., Momoi Fishing Net MFG Co. Ltd., Nippon Karu-  
okisaido KK. 1997.

345. Pat. 2001199810 JP, МПК А 01 М 17/00, А 01 N 37/02. Fungi-  
cide for field and method for sterilizing field / Hashimoto S.; Nippon Perox-  
ide Co. Ltd. 2001.

346. Pat. 9233911 JP, МПК А 01 С 1/00. Germination stimulating  
method for plant seed / Hayashi T., Kobayashi Y.; Yazaki Corp. 1997.

347. Pat. 101003657 CN, МПК С 08 К 3/26, С 08 К 3/30. Permeabil-  
ity-reducing admixture for paddy field / Sun Lijun. 2007.

348. Pat. 10330561 DE, МПК С 09 К 17/40. Soil improvement agent  
comprising a mixture of comminuted crystalline diabas (sic), molasses, cal-  
cium and magnesium hydroxides, and calcium magnesium peroxide useful  
for improvement of silicate based soils / Gieger Hans-J. 2005.

349. Pat. 1436442 CN, МПК А 01 С 1/06, А 01 G 7/00. Oxygen-  
supplying potato coating agent / Liu Shisheng. 2003.

350. Pat. 101461312 CN, А 01 G 1/04. Thousandfold reproduction  
method for mother culture of *Lyophyllum shimeji* / Xiao Li; Univ Jilin  
Agricultural. 2009.

351. Пат. 2110176 РФ, МПК А 01 N 59/06. Нематоцид / Дани-  
лов С.Д., Ефремов А.И. и др.; АООТ «Химпром». 1998.

352. Эффективный метод борьбы с картофельной золотистой не-  
матоидой / Васютин А.С., Воловик А.С. и др. // Агро XXI. 1999. № 2.

353. Пат. 2159266 РФ, МПК С 01 К 17/06. Мелиорант / Воло-  
вик А.С., Глез В.М., Гришаков Ю.С. и др.; АОО «Химпром»;  
ООО «Эконар». 2000.

354. Ogunremi L.T., Lal R., Babalola O. Effects of water table depth  
and calcium peroxide application on cowpea (*vigna unguiculata*) and soy-  
bean (*glycine max*) // Plant and soil. 1981. V. 63. P. 275 – 281.

355. Research on how to keep bamboo shoots fresh with  $\text{CaO}_2$  / Wu  
Li-Li, Liuxing-Li et al. / College of Chem.& Envir. Prot. Eng. // J. of  
Southwest Un. for Nationalities (Natur. Sci. Edition). 2005. № 5. P. 41.

356. Deng Yumin. The Application of calcium peroxide // Guangdong  
Chem. Ind. 2000. № 6. P. 120.

357. You Xiande. Production and application of inorganic peroxide in  
China // Inorg. Chem. Ind. 2001. № 4. P. 36.

358. Pat. 20010086551 KR, МПК В 09 С 1/08. Purification method of  
contaminated soil with petroleum oil and equipment thereof / Lee Hyo  
Sang, Lee Ki Sei. 2001.

359. Pat. 867797 GB, МПК А 61 К 9/50, В 01 J 13/10. Oil-containing  
capsules and a process for their manufacture / Ncr. Co. 1961.

360. Pat. 2482399 GB, МПК С 02 F 1/00, С 02 F 1/68. Oil spill remediation method / Gertler C., Golyshin P.; Bangor Un. 2012.

361. Pat. 101491724 CN, МПК А 62 D 3/02. Method for quickening plant degrading cyanide complex of cyanidation tailings / Haijuan W., Ping N.; Univ. Kunming Science & Tech. 2009.

362. Chuan-ping Liu, Chun-ling Luo. Effects of calcium peroxide on arsenic uptake by celery (*Apium graveolens* L.) grown in arsenic contaminated soil // *Chemosphere*. 2012. V. 86. Is. 11. P. 1106 – 1111.

363. Olyaie, Ehsan, Banejad, Hossein. Development of a cost-effective technique to remove the arsenic contamination from aqueous solutions by calcium peroxide nanoparticles // *Separation and Purification Technology*. 2012. V. 95. P. 10 – 15.

364. Liu Chuan-Ping, Wu Chang-An. The use of calcium peroxide ( $\text{CaO}_2$ ) as a process applied to arsenic contaminated soil around an abandoned tungsten mine, southern China // 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World. Australia, 2010.

365. 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.

366. Кручинин Н.А., Солодовников, Гладышева Т.В. и др. Повышение эффективности АБИКСа-Т и применение других реагентов для детоксикации грунта от НДМГ // *Двойные технологии*. 2002. № 2. С. 53.

367. Кручинин Н.А, Нехорошев Н.И., Андреева Л.В. Метод очистки почвы и грунта от гептила. <http://www.sipria.ru>.

368. Pat. 11114371 JP, МПК В 01 D 53/56, В 01 D 53/62. Removing method of air pollution material and its device / Tsuji H., Ishikawa Y.; Ohbayashi Corp. 1999.

369. Arienzo M. Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene in water and soil slurry utilizing a calcium peroxide compound // *Chemosphere*. 2000. V. 40. Is. 4. P. 331 – 337.

370. Arienzo M. Use of abiotic oxidative-reductive technologies for remediation of munition contaminated soil in a bioslurry reactor // *Chemosphere*. 2000. V. 40. Is. 4. P. 441 – 448.

371. Fenton H. J. H. Oxidation of tartaric acid in presence of iron // *J. Chem. Soc., Trans.* 1894. 65 (65): 899–911.

372. Abraham Northup, Daniel Cassidy. Calcium peroxide ( $\text{CaO}_2$ ) for use in modified Fenton chemistry // *J. of Hazardous Materials*. 2008. V. 152. Is. 3. P. 1164 – 1170.



373. Anne-Clarisse Ndjou'ou, Daniel Cassidy. Surfactant production accompanying the modified Fenton oxidation of hydrocarbons in soil // *Chemosphere*. 2006. V. 65. P. 1610 – 1615.

374. Study on condition of CaO<sub>2</sub>-based Fenton reaction by methylene blue spectrophotometric method / Liu Jiao, Meng Fanping et al.; Key Laboratory Of Marine Environmental Science And Ecology, Ministry of Education, Ocean University Of China, Qingdao // *CIESC Journal*. 2011. № 9.

375. Bogan B.W., Trbovic V., Robert J. Paterek. Inclusion of vegetable oils in Fenton's chemistry for remediation of PAH-contaminated soils // *Chemosphere*. 2003. V. 50. P. 15 – 21.

376. Пат. 2065216 РФ, МПК G 21 F 9/16. Способ обезвреживания радиоактивных отходов переменного состава / Мержанов А.Г., Боровинская И.П. и др.; ИСМ РАН. 1996.

377. Polychlorinated biphenyls-containing electrical insulating oil contaminated soil treatment with calcium and magnesium peroxides / A. Goi, M. Viisimaa, M. Trapido, R. Munter // *Chemosphere*. 2011. V. 82. Is. 8. P. 1196 – 1201.

378. Viisimaa M., Karpenkob O. Influence of biosurfactant on combined chemical-biological treatment of PCB-contaminated soil // *Chem. Eng. J.* 2013. V. 220. P. 352 – 359.

379. Пат. 2005177552 JP, МПК C 02 F 1/00, C 02 F1/56. Coating booth water treatment agent and method / Watai H., Kamiya M.; Yuken Kogyo Co. Ltd. 2005.

380. Пат. 190121985 GB. Improvements in the process of extracting sugar from beetroot and sugar-cane juices and other fluids containing sugar / Hlavati F. 1902.

381. Пат. 2082656 US, МПК C 13 B 20/08, C 13 B 20/12. Process of purification of sugar solutions / Reichert J. S., Elliott R.B.; Du Pont. 1937.

382. Пат. 51003959 JP, МПК A 01 F 25/00, A 23 B 7/12. Process for retaining freshness of fruits, vegetables and cereals / Sakai Isao. 1976.

383. The application of CaO<sub>2</sub> in preservation of fresh fruits / Wu Li-Li, Liu Xing-Li et al. // *School of Chemistry and Envir. Prot. Eng. // J. of Southwest Un. for Nat.* 2009. № 6. P. 115.

384. Пат. 430090 GB, МПК A 23 L 3/37. Improvements in and relating to ice manufacture / Katadyn AG. 1935.

385. Пат. 101766215 CN, МПК A 23 B 7/153, A 23 B 7/154. Quince preservative / Yonghong Guan. 2010.

386. Пат. 1370354 US, МПК A 21 D 2/04. Bread-making / Patterson C.J., Mitchell R.W. 1921.

387. Pat. 177783 GB, МПК А 21 D 2/04. Process of bread making / Campbell Baking Co. 1922.

388. Pat. 1775037 US, МПК А 21 D2/02. Baking powder / Diske A.H.; Rumford Chemical Works. 1930.

389. Pat. 770072 GB, МПК А 21 D 2/04. Improved dough conditioner for bread and similar bakery goods / Hill G.J., Spotts E.K., Dalby G.; Ward Baking Co. 1957.

390. Pat. 2978332 US, МПК А 21 D 2/02, А 21 D 2/16. Bread improver compositions and methods for preparing the same / Ferrari Charles G.; Short Milling Co. J. 1961.

391. Pat. 2978331 US, МПК А 21 D 2/16. Bread improver compositions and methods for preparing the same / Ferrari Charles G.; Short Milling Co. J. 1961.

392. Pat. 2978330 US, МПК А 21 D 2/02, А 21 D 2/16. Methods for producing baked goods / Ferrari Charles G.; Short Milling Co. J. 1961.

393. Pat. 2971845 US, МПК А 21 D 2/02, А 21 D 2/16. Continuous bread making methods / Ferrari Charles G.; Short Milling Co. J. 1961.

394. Pat. 2970915 US, МПК А 21 D 2/04, А 21 D 2/16. Method of preparing bread / Ferrari Charles G.; Short Milling Co. J. 1961.

395. Pat. 3531294 US, А 21 D 2/26, А 21 D 2/36. Preparation of a baking agent for use in yeast-leavened products / Glabau Charles A. 1970.

396. Pat. 3666486 US, МПК А 21 D 2/00, А 21 D 2/02. Bread improver compositions and methods for continuous bread making therewith / Hodgson W, Ash D. J.; ITT. 1972.

397. Pat. 1400972 GB, МПК А 21 D 2/00, А 21 D 2/16. Dough conditioner product and process of manufacture and dough process and product / Patent Technology. 1975.

398. Pat. 3615680 US, МПК А 21 D 2/00, А 21 D2/28. Home baking process / Foremost Mckesson. 1972.

399. Pat. 4028471 US, МПК А 21 D 2/14, А 21 D 2/20. Yeast leavened dough composition / Krum J.K., Wollermann L.A.; ITT. 1977.

400. Pat. 1056200 CA, МПК А 21 D 2/00. Dough-improver tablets containing strong oxidizing agents / Vidal F.D., Gerrity A.B.; Pennwalt Corp. 1979.

401. Pat. 62121699 JP, МПК С 02 F11/00, С 02 F 11/04. Method for deodorizing dehydrated cake / Takano M., Yasunaga T., Goto M.; Nippon Peroxide Co. Ltd. 1987.

402. Pat. 62057698 JP, МПК С 02 F 11/00. Deodorizing method for dehydrated cake / Takano M., Yasunaga T.; Nippon Peroxide Co. Ltd. 1987.

403. Pat. 2264429 GB, МПК А 21 D 2/02, А 21 D 2/04. Compositions useful in improving dough and bread, and their use / Destefanis Vincent; Atochem North America ELF. 1993.

404. Pat. 530344 GB, МПК С 08 В 30/12. Improvements in or relating to the production of thin boiling, thick setting starch / Corn Prod Refining Co. 1940.

405. Pat. 1830265 CN, МПК А 21 D 2/08. Cake powder modifier / Liu Xiaozhen; Henan Xingtai Science & Techno. 2006.

406. Pat. 101396036 CN, МПК А 21 D 2/36, А 21 D 8/04. Improver of self-rising flour, self-rising flour using the improver and steamed food / Xuefeng Yu, Zhihong Li, Minghua Yu; Angel Yeast Co. Ltd. 2009.

407. Pat. 101491268 CN, МПК А 21 D 8/02. Steamed bread modifier / Xuefeng Yu, Zhihong Li, Minghua Yu; Angel Yeast Co. Ltd. 2009.

408. Pat. 101828584 CN, МПК А 21 D 2/36. Modifier for quick-frozen pastry powder, quick-frozen pastry powder and preparation method thereof / Gaobo Chu, Minhe Chu; Flour Industry Co. Ltd. 2010.

409. Pat. 101731294 CN, МПК А 21 D 2/14. Caramel treat flour modifier / Danyang Li, Xiaozhen Liu; Henan Xing Tai Science & Techn. 2010.

410. Pat. 101755868 CN, МПК А 21 D 2/36. Bread modifying agent, preparation method thereof and flour product / Xinping Hu, Jianxin Leng; Angel Yeast Co. Ltd. 2010.

411. Pat. 101491264 CN, МПК А 21 D 2/00. Flour whitening strengthening agent / Haixia Wu, Kuitao Wang; Univ Hebei Science & Tech. 2009.

412. Ковалева Л.С., Козьмина Н.П. Применение молочной сыворотки в сочетании с улучшителями окислительного действия // Хлебопекарная и кондитерская промышленность. 1976. Вып. 12. С. 13–14.

413. Ковалева Л.С., Беянина Н.Д. Влияние улучшителей окислительного действия и молочной сыворотки на состав свободных аминокислот в хлебе // Хлебопекарная и кондитерская промышленность. 1981. Вып. 2. С. 35.

414. Козьмина Н.П., Ковалева Л.С. Влияние улучшителей окислительного действия на белковые вещества муки в процессе тестоведения // Хлебопекарная и кондитерская промышленность. 1976. Вып. 1. С. 11 – 13.

415. Шкваркина Т.И., Сомина В.К. Влияние улучшителей окислительного действия на хлебопекарные свойства пшеничной муки // Хлебопекарная и кондитерская промышленность. 1972. Вып. 11. С. 20.

416. Ковалева Л.С., Кветный Ф.М., Маслова И.Е. Оптимальная механическая обработка теста на жидкой молочной опаре // Хлебопекарная и кондитерская промышленность. 1978. Вып. 2. С. 38 – 40.

417. Люшинская И.И., Потавина В.С., Ковалева Л.С. Эффективное использование модифицированного крахмала и молочной сыворотки в хлебопечении // Хлебопекарная и кондитерская промышленность. 1980. Вып. 2. С. 26 – 29.

418. Козьмина Н.П., Потавина В.С. Влияние  $\text{CaO}_2$  на свойства клейковины // Хлебопекарная промышленность. 1965. Вып. 16. С. 1 – 5.

419. Касаткина Т.Д., Потавина В.С., Люшинская Н.К. Изменение в пшеничном тесте с добавлением улучшителей // Изв. Вуз. Пищевая технология. 1977. Вып. 6. С. 82 – 84.

420. Дятлов В.А., Мазур П.Я., Карпенко В.И. Действие перекиси кальция на адгезионные свойства теста // Хлебопекарная и кондитерская промышленность. 1981. Вып. 4. С. 30.

421. Малкина В.Д., Потавина В.С., Творогова Н.Н. и др. Влияние комплексных улучшителей на качество хлеба // Хлебопекарная и кондитерская промышленность. 1980. Вып. 2. С. 19 – 21.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

---

---

Изложенный в предыдущих главах фактический материал по способам получения, свойствам и применению пероксидных соединений кальция свидетельствует о большом интересе химиков, химиков-технологов и представителей других областей знаний к этому классу соединений, о значимости этих соединений как в теоретическом, так и в прикладном аспекте.

Рассмотрены известные на сегодня способы получения пероксидных соединений кальция: пероксида кальция  $\text{CaO}_2$  и его аддуктов с пероксидом водорода и водой, октагидрат пероксида кальция  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , дипероксосольват пероксида кальция  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ , а также основного надпероксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ . Исследованы способы синтеза пероксидных соединений кальция при атмосферном давлении, в вакууме и с различными источниками подвода энергии к образцу: ИК-излучение, СВЧ-поле.

Анализ патентной и научно-технической информации показал, что все способы получения безводного пероксида кальция можно подразделить на 5 основных направлений:

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

Наиболее востребованными в настоящее время, обеспечивающими получение пероксида кальция высокой чистоты и реализованными в промышленности, являются способы, основанные на проведении реакций с растворами пероксида водорода.

Рассмотрены различные технологические схемы производства пероксида кальция. Показано, что выбор технологической схемы получения безводного пероксида кальция зависит от назначения вещества. Для применения в системах регенерации  $\text{CaO}_2$  следует получать в вакууме, а для использования в сельском хозяйстве, хлебопечении и других областях – при атмосферном давлении.

Экспериментально определены оптимальные условия процесса синтеза основного надпероксида кальция  $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ : мольное соотношение исходных компонентов, температура и давление синтеза.

Результаты исследования различными физико-химическими методами образцов основного надпероксида кальция после длительного свыше 10 лет хранения позволили установить практическое отсутствие изменений его состава и свойств, что подтверждает ранее сделанные выводы о механизме образования и стабилизации этого соединения. Это открывает перспективы практического использования основного надпероксида кальция.

Анализ большого объема патентной и научно-технической информации и фактический материал, полученный в сотрудничестве со специалистами различных отраслей, по научному обоснованию применения пероксида кальция в различных областях от растениеводства, животноводства, рыбоводства и птицеводства до металлургии и производства полимерных материалов и изделий из них показал перспективы применения пероксида кальция в этих и других отраслях промышленности и сельского хозяйства.

Применение составов на основе пероксида кальция в рисоводстве позволяет увеличить урожайность при полном исключении гербицидов. В животноводстве пероксид кальция повышает иммунобиологические показатели молодняка сельскохозяйственных животных, смягчает отъемный процесс и стрессовое состояние молодняка, снижает падеж и вынужденный убой, способствует увеличению приростов живой массы и среднесуточных привесов. В птицеводстве применение пероксида кальция в рационах цыплят-бройлеров повышает их сохранность, увеличивает прирост биомассы, снижает затраты кормов.

Пероксид кальция является хорошим ускорителем отверждения жидких полисульфидных полимеров и эффективным и безопасным, регулятором показателя текучести расплава полипропилена на стадии переработки.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

---

---

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И СВОЙСТВ ПЕРОКСОСОЕДИНЕНИЙ КАЛЬЦИЯ .....	5
1.1. Методика получения высококонцентрированного раствора пероксида водорода .....	6
1.2. Методы химического анализа .....	7
1.3. Физико-химические методы .....	9
1.4. Оценки стабильности $\text{CaO}_2$ .....	11
2. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .....	12
2.1. Синтез и кристаллическая структура $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .....	12
2.2. Свойства $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .....	18
2.3. Применение $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .....	20
3. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ .....	21
3.1. Стабильность $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ .....	31
3.2. Применение $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ .....	36
4. ОСНОВНОЙ НАДПЕРОКСИД КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ . СИНТЕЗ И СВОЙСТВА .....	37
4.1. Основной надпероксид кальция. История исследований и полученные результаты .....	38
4.2. Особенности процесса образования основного надпероксида кальция .....	40
4.2.1. Синтез препаратов $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ в вакууме .....	41
4.2.2. Влияние исходных параметров синтеза $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ на состав продукта диспропорционирования .....	54
4.2.3. Синтез методом сублимации (лиофилизации) вещества .....	59
4.2.4. Синтез $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ при атмосферном давлении .....	62
4.3. Физико-химические свойства препаратов $\text{Ca}(\text{OH})\text{O}_2$ .....	70

5. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА $\text{CaO}_2$ .....	81
5.1. Синтез $\text{CaO}_2$ .....	82
5.1.1. Исходное сырье для производства пероксида кальция .....	85
5.1.2. Синтез $\text{CaO}_2$ в лабораторных условиях .....	87
5.1.3. Способы сушки $\text{CaO}_2$ .....	93
5.1.4. Исследование устойчивости пероксида кальция в водной среде .....	96
5.1.5. Синтез $\text{CaO}_2$ в опытном производстве .....	99
5.2. Свойства $\text{CaO}_2$ .....	110
5.2.1. Гранулометрический анализ .....	111
5.2.2. СЭМ-исследования .....	114
5.2.3. Удельная поверхность, пористость .....	118
5.2.4. Термические исследования .....	119
5.2.5. Устойчивость $\text{CaO}_2$ при хранении .....	121
5.2.6. Исследование хемосорбционных свойств $\text{CaO}_2$ .....	126
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВАМ 1 – 5 .....	128
6. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ $\text{CaO}_2$ .....	138
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 6 .....	183
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	213