

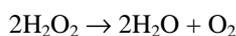
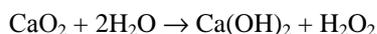
## Экология

### Пероксид кальция — перспективный промышленный продукт

А. В. Артёмов, Т. А. Трипольская, И. В. Похабова, П. В. Приходченко

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН  
Московский государственный университет дизайна и технологий*

Пероксид кальция  $\text{CaO}_2$  известен химикам давно: впервые подробное исследование этого вещества было проведено в 1810 году французским химиком Ж. Гей-Люссаком. Пероксид кальция — одно из немногих пероксидных соединений, которое находит разнообразное применение. Пероксидные композиции на основе  $\text{CaO}_2$  обычно содержат 30—70% (масс.) основного вещества, остальное —  $\text{CaCO}_3$  и/или  $\text{Ca(OH)}_2$  в смеси с натуральными связующими агентами и наполнителями. Пероксид кальция обычно применяется в виде твердой композиции, медленный распад которой в течение длительного времени приводит к выделению пероксида водорода, гидроксида кальция и активного кислорода:



Наличие этих продуктов распада ( $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{O}_2$ ) способствует развитию целого ряда окислительных процессов, на чем и основано широкое применение  $\text{CaO}_2$  на практике (отбеливание, обесцвечивание, устранение дурных запахов, локальное дезинфицирующее действие и др.). Кроме того, образование гидроксида кальция способствует нейтрализации нежелательных кислот.

Повышенный интерес к пероксиду кальция объясняется не столько спецификой его действия, сколько экологической безопасностью конечных продуктов его превращения ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ), а именно этому аспекту использования химических препаратов уделяется в последнее время пристальное внимание.

Препаративный метод получения пероксида кальция известен с начала XIX века. Обычно  $\text{CaO}_2$  выделяют из октагидрата  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  при осторожном нагревании при температуре  $\sim 130^\circ\text{C}$ . Сам октагидрат пероксида кальция синтезируют следующим образом:  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  растворяют в небольшом количестве воды и обрабатывают 3%-ным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ , к полученному раствору добавляют 25%-ный водный аммиак.

Октагидрат  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  представляет собой белые блестящие кристаллы, которые на воздухе становятся непрозрачными под действием углекислого газа с образованием соответствующих карбонатов. Гидрат

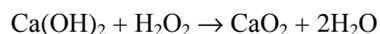
$\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  в воде гидролизует, не растворяется в абсолютном спирте и эфире [1].

В безводном состоянии  $\text{CaO}_2$  можно получить путем непосредственного осаждения из раствора  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в 3%-ном пероксиде водорода при обработке 25%-ным водным аммиаком.

Пероксид кальция  $\text{CaO}_2$  — тетрагональные белые кристаллы, без запаха, имеет следующие основные физико-химические характеристики: разлагается при температуре  $275^\circ\text{C}$ ; насыпная плотность  $\sim 600 \text{ кг/м}^3$ ; растворимость в воде при  $20^\circ\text{C}$   $\sim 1,65 \text{ г/л}$ ; рН насыщенного раствора при  $20^\circ\text{C}$  12,3; при концентрации 75% (масс.) содержание активного кислорода составляет около 17%.

Современные производства пероксида кальция базируются в основном на методах, заявленных в патентах [2—5]. В [5] предлагается метод, основанный на взаимодействии раствора  $\text{CaCl}_2$  с 10%-ным раствором  $\text{NaOH}$  и 30%-ным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; раствор  $\text{NaOH}$  может дополнительно содержать 6—10% (масс.)  $\text{NaCl}$ . Выпавший осадок отфильтровывают, промывают водой, сушат при температуре  $125^\circ\text{C}$ . Содержание  $\text{CaO}_2$  в получаемом продукте 81—88% (масс.), выход по пероксиду водорода 76—90% (масс.).

Пероксид кальция может быть получен и другим способом — непосредственным взаимодействием гидроксида кальция и 50%-ного раствора пероксида водорода [6]:



Использование строительной извести в качестве исходного сырья существенно снижает себестоимость конечного продукта. Выделение и очистку целевого продукта проводят при температуре  $50\text{—}60^\circ\text{C}$ . Продукт получается в виде порошка (размер частиц не более  $0,5 \text{ мкм}$ ), который затем может быть сформован в таблетки или гранулы любой требуемой формы. Содержание целевого продукта достигает 60% (обычно 40—50%). Продукт не содержит примеси тяжелых металлов в экологически неприемлемых количествах. Основными примесями, которые включаются в  $\text{CaO}_2$  при получении его этим новым способом, являются экологически безвредные вещества — карбонат и алюмосиликат кальция.

Эти примеси присутствуют либо в исходном продукте, либо являются следствием протекания побочных процессов.

Выпускаемый и достаточно широко применяемый в европейских странах пероксид кальция имеет следующие классификационные и сертификационные индексы: CAS — 1305-79-9; EINECS — 215-139-4; TSCA — R117-7967. К сожалению, в России пероксид кальция не находит столь широкого применения, как в странах Западной Европы. Поэтому основной целью этой работы является обзор наиболее интересных направлений применения  $\text{CaO}_2$ .

Как было отмечено выше, применение пероксида кальция, как и пероксида водорода, связано в основном с экологическим аспектом его действия (генерация кислорода, окислительная и нейтрализующая способности). Соответственно применение  $\text{CaO}_2$  имеет экологическую и санитарно-гигиеническую направленность (отбеливание, дезодорация, дезинфекция, аэрация и др.). Несомненным преимуществом  $\text{CaO}_2$  является его повышенная устойчивость и больший срок хранения по сравнению с другими пероксидными соединениями. Основные области применения пероксида кальция представлены на рис. 1.

Пероксид кальция вводят в фармацевтические препараты и косметические средства. Он входит в состав зубных паст — способствует удалению остаточных частиц пищи из полости рта, препятствует образованию зубного камня, а в композиции с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  обеспечивает более эффективную нейтрализацию пищевых кислот. В частности, пероксид кальция входит в состав зубной пасты «Tooth white», обладающей интенсивным отбеливающим эффектом. Помимо  $\text{CaO}_2$  в состав этой пасты входят глицерин, карбонат кальция, диоксид кремния, диоксид титана, лаурилсульфат натрия и вкусовые добавки. Клинические исследования подтвердили высокую отбеливающую способность продуктов этой линии

— зубы осветляются на 2—3 тона. Активный кислород, содержащийся в пероксиде кальция, устраняет бактерии, способствующие возникновению неприятного запаха изо рта.

В состав препарата «Сансмайл» (жевательные таблетки) входит пероксид кальция (совместно с ксилитом, сорбитом, гидрокарбонатом калия, лимонной кислотой, диоксидом кремния, гидроксипропилцеллюлозой и др.). Этот препарат обладает общеукрепляющим действием и освежает дыхание.

Еще одна область применения препарата  $\text{CaO}_2$  связана с сельскохозяйственными работами на дачных и садовых участках и с выращиванием растений в домашних условиях. Основное действие  $\text{CaO}_2$  в этом случае сводится к аэрации (окисации) почвы, что улучшает прорастание корней и ускоряет адаптацию пересаженных растений. Частый и обильный полив растений не особенно сказывается на «работоспособности»  $\text{CaO}_2$  в силу его малой растворимости в воде.

Пероксид  $\text{CaO}_2$  ускоряет биологическое разложение отходов жизнедеятельности растительного и животного происхождения и существенно снижает неприятный запах при гниении отходов. Поэтому эффективно добавление  $\text{CaO}_2$  в так называемые компостные ямы — в присутствии  $\text{CaO}_2$  перегнивание травы и листьев ускоряется. При этом  $\text{CaO}_2$  используется в виде таблеток (для того чтобы пролонгировать действие  $\text{CaO}_2$  в течение всего периода перегнивания) в количестве, обычно не превышающем 1—2% от массы первичного компостного материала. Ускорение перегнивания достигается за счет практически полного исключения образования анаэробных зон, в которых процесс перегнивания существенно замедляется. Внесенный в почву  $\text{CaO}_2$  одновременно оказывает дезинфицирующее и фунгицидное действие (за счет пероксида водорода, выделяющегося в ходе превращений  $\text{CaO}_2$ ) на токсины, образующиеся при гниении растений. Введение  $\text{CaO}_2$  позволяет также регулировать pH посредством поступления в почву другого продукта —  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

В некоторых странах, в частности, в США, пероксид кальция добавляют в тесто при выпечке хлебных изделий. Количество этой добавки обычно составляет 0,001—0,004% (масс.), ее введение улучшает текстуру хлеба, увеличивает срок годности хлеба, сохраняется его мягкость в течение длительного времени.

Введение добавок пероксида кальция в хлебобулочные изделия рекомендовано в России Государственным научно-исследовательским институтом хлебопекарной промышленности [7]. Этот препарат относится (наряду с бензоилпероксидом, перборатами, персульфатами, аскорбиновой кислотой и др.) к улучшителям окислительного



Рис. 1. Некоторые области применения  $\text{CaO}_2$

действия. Особенностью улучшителей окислительного действия является их способность регулировать реологические свойства теста путем упрочнения структуры теста, инактивации протеиназы и активирования протеолиза. В результате этих процессов повышается газо- и формоудерживающая способность теста, увеличивается объем выпекаемого хлеба, уменьшается расплываемость подовых изделий, мякиш хлеба становится белее. Дозы внесения улучшителей окислительного типа в зависимости от конкретного вида этих веществ изменяются в широких пределах: от 0,0004 до 0,02% (масс.) по отношению к массе муки [8]. По данным [9], пероксид кальция, обогащенный пищевыми ферментами и витаминами, может служить натуральной добавкой к ежедневному рациону питания. Пероксид кальция используется как добавка не только при выпечке хлебобулочных изделий, но также и при изготовлении печенья [10]. Аспекты промышленного производства и использования комплексных хлебопекарных улучшителей, в том числе и  $\text{CaO}_2$ , рассмотрены в работе [11].

Содержание  $\text{CaO}_2$  в хлебе регулируется соответствующими нормативами, поэтому особое внимание уделяется чистоте производимого  $\text{CaO}_2$ . Ниже приведены результаты анализа  $\text{CaO}_2$ , полученного по технологии [6] (патент РФ).

Оценку синтезированного  $\text{CaO}_2$  на соответствие экологическим нормам по содержанию тяжелых металлов и других элементов проводили методом элементного и изотопного анализа с ионизацией в индуктивно связанной плазме с использованием прибора VG PLASMA QUAD PQ 2-TURBO (производство США). Этот метод позволяет определять концентрации элементов и изотопов на уровне  $10^{-9}$  г/мл. Результаты определения содержания примесей элементов в синтезированном  $\text{CaO}_2$  приведены на рис. 2.

Анализ показал, что содержание элементов не превосходит уровень ПДК. Исключение составляет лишь алюминий (отмечен звездочкой на рис. 2), количество

которого незначительно превышает требуемый уровень. Такие элементы, как P, Mn, Fe, Ni, Co, Cu, As, Te в образце обнаружены не были.

Во многих европейских странах нет каких-либо принципиальных количественных ограничений на добавки  $\text{CaO}_2$  в пищевые продукты. Например,  $\text{CaO}_2$  добавляют в корм для кур-несушек, что приводит к суммарному эффекту: в организм кур поступает кислород и кальций — компоненты, необходимые для производства яиц и для обеззараживания кормов.

Еще одно промышленное применение пероксида кальция — введение его в состав герметиков (например, полисульфидных) в качестве активатора вулканизации. Действие пероксида, введенного в безводную смесь герметика, в данном случае основано на том, что он адсорбирует атмосферную влагу, которая инициирует процесс вулканизации. Обычно такие герметики включают 5—15 масс. ч.  $\text{CaO}_2$  (с содержанием основного компонента около 75%) на 100 масс. ч. полисульфидного полимера (включающего добавки пластификаторов и др.). Герметики, содержащие  $\text{CaO}_2$ , могут быть компаундированы и окрашены другими компонентами. При обычной температуре и влажности воздуха герметик с поверхности вулканизируется в течение 24 ч после применения, полная вулканизация достигается через 2—4 недели.

Пероксид кальция используется как источник кислорода в алюмотермических и других металлургических процессах. Добавки  $\text{CaO}_2$  позволяют регулировать температурный режим процесса, делают более легкой операцию отделения шлака от металла, способствуют снижению дефектов в изделии.

Пероксид кальция имеет широкий спектр применения в области защиты окружающей среды от загрязнений для решения конкретных инженерных задач. Так, например, пероксид кальция может быть успешно использован для насыщения кислородом питьевой воды и для удаления слизи на фильтрах, предназначенных для очистки воды. Одновременно удаляются дурно пахнущие вещества. Использование  $\text{CaO}_2$  в системах очистки воды приводит к эффективному удалению из воды катионов железа, марганца и некоторых других металлов. Поэтому весьма перспективно применение  $\text{CaO}_2$  в составе адсорбента (активный уголь с другими добавками) для непосредственной очистки питьевой воды.

Не менее перспективным является использование таблеток (или других твердых форм)  $\text{CaO}_2$  для насыщения кислородом нижних (профундальных) слоев искусственных или естественных водоемов. Обычно с этой целью осуществляется аэрация, однако она часто приводит к неудовлетворительному результату из-за чрезмерного перемешивания, перемещения питательных веществ на поверхность, что инициирует рост водорослей. В отличие от этого метода, таблетки  $\text{CaO}_2$ , опускаясь на дно водоема и

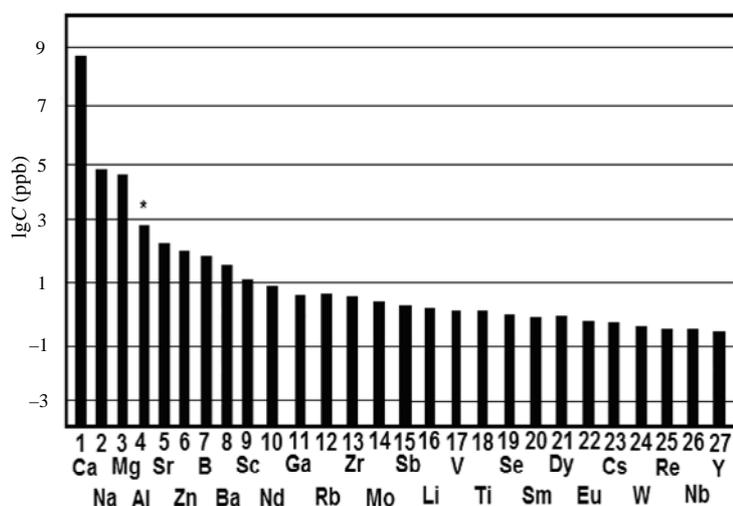


Рис. 2. Результаты элементного анализа пероксида кальция, полученного по методу [6]

постепенно генерируя кислород, обеспечивают более удовлетворительный режим насыщения кислородом низких слоев. Именно этот принцип действия  $\text{CaO}_2$  был использован в свое время для очистки Женевского озера от красных водорослей, которые наиболее интенсивно размножаются в анаэробных условиях.

Использование  $\text{CaO}_2$  для аэрации воды позволяет дополнительно очищать воду от нежелательных ионов, например фторид-ионов, путем образования мало растворимых в воде соединений.

Известно применение пероксида кальция при биологическом очищении почвы, загрязненной нефтью [12, 13]. Степень очистки почвы от нефтезагрязнений при совместном действии биосорбента «С-Верад» и  $\text{CaO}_2$  составляет через три месяца 70—72%, что в природных условиях достигается лишь через 1,5 года.

Перспективным является применение  $\text{CaO}_2$  одновременно в качестве щелочного и пероксидного агента для бесхлорной отбели макулатурной массы. Технология отбели позволяет достичь белизны целлюлозы 88—90% и существенно сократить водопотребление (с 100—150 м<sup>3</sup> до 10—20 м<sup>3</sup> на 1 т целлюлозы). Использование  $\text{CaO}_2$  позволяет по крайней мере частично заменить дорогостоящий NaOH, применяемый в качестве щелочной добавки в этом процессе.

При работе с  $\text{CaO}_2$  необходимо соблюдать определенные меры предосторожности. Препарат должен храниться в холодном сухом помещении, преимущественно в герметичных контейнерах. Согласно списку ООН (список потенциально опасных веществ) [14], пероксид кальция относится к классу опасности 5.1 и может быть допущен к перевозке автомобильным транспортом. Если применять достаточно простые методы предосторожности — хранение в специальных контейнерах при температуре, не превышающей комнатную, и защиту от влажности и загрязнений, то  $\text{CaO}_2$  может храниться в течение двух лет без заметной потери активности. Допускается хранение пероксида кальция в количестве 25 кг в бумажных или полипропиленовых мешках с полиэтиленовым вкладышем или в двойных полиэтиленовых мешках. В этом случае продукт хранят в упаковке изготовителя в крытых складских помещениях при температуре не выше 40 °С в условиях, исключающих действие прямого солнечного света. Гарантийный срок хранения 6 месяцев. Под действием водяных паров происходит

потеря кислорода и образование  $\text{Ca(OH)}_2$ . При смешивании  $\text{CaO}_2$  с другими веществами необходимо убедиться, что эти вещества не обладают каталитической активностью по отношению к  $\text{CaO}_2$  или восстановительной активностью в условиях применения. В противном случае эти операции могут привести к быстрому распаду  $\text{CaO}_2$ , увеличению давления и возможному взрыву, а при образовании большого количества кислорода — и к воспламенению. Смешивание  $\text{CaO}_2$  с органическими продуктами может увеличить потенциальный риск при работе с пероксидом кальция.

Большой спектр возможного применения  $\text{CaO}_2$  и экологическая безопасность продуктов его распада создают безусловные предпосылки для более широкого производства и использования этого препарата. В заключение отметим, что пероксид кальция производится на Чебоксарском химкомбинате (по заказу).

\* \* \*

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 07-03-12199 оф).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по препаративной неорганической химии. Под ред. Г. Бауера. М.: Издатинлит, 1956, с. 440.
2. Авт. свид. СССР № 153254 МПК C01B 15/043, 1989.
3. Авт. свид. СССР № 421621 МПК C01B 15/04, 1971.
4. Авт. свид. СССР № 1281507 МПК C01B 15/043, 1986.
5. Патент России № 2069171 м.кл. C01B 15/04, 1994.
6. Патент России № 2006115939, МПК C01B 15/043, 2007.
7. <http://www.ark-inform.com>
8. <http://www.kolobok.biz>
9. <http://rusbiz.net>
10. <http://www.babyton.ru>
11. Поландова Р.Д., Уайтхест Б. Проблемы промышленного производства комплексных хлебопекарных улучшителей // <http://www.hleb.net>.
12. Пономарева Л.В., Крунчак В.Г., Торгованова В.А. Биотехнология, 1998, № 1, с. 79—84.
13. Зосин А.П., Приймак Т.И., Алеев Н.Г., Сулименко Л.П. Использование биосорбента «С-Верад» для биодеградациии нефтезагрязнений при ремедиации нарушенных земель // <http://www.bstu.ru>.
14. <http://www.lider1.ru>.