

Фізичні та хімічні експерименти

УДК 53.044

В.И. Голота, Г.В. Таран, А.А. Замуриев, М.А. Егоров

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт», Харьков

НЕЙТРАЛИЗАЦИЯ ГЕПТИЛА В ВОДНОМ РАСТВОРЕ МЕТОДОМ ОЗОНОВОЙ ОБРАБОТКИ

Приведены результаты экспериментальных исследований по разложению 0,1% модельных водных растворов гептила при обработке озono-кислородной газовой смесью с концентрацией озона 15 – 30 г/м³. Показано, что использование каталитических добавок значительно ускоряет процесс нейтрализации гептила. Образующийся в результате промежуточной реакции окисления нитрозодиметиламин имеет скорость разложения озонном в 3 раза ниже, чем гептил.

Ключевые слова: гептил, нитрозодиметиламин, озono-кислородная смесь, нейтрализация.

Введение

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ), известный под названием «гептил» $-(\text{CH}_3)_2\text{-N-NH}_2$, является эффективным топливом, широко применяемым в ракетно-космических системах. НДМГ - токсичное вещество I класса опасности, обладающее канцерогенными и мутагенными свойствами, относится к супероксидантам. Для НДМГ приняты следующие значения гигиенических показателей: предельно-допустимая концентрация (ПДК) для воды хозяйственно-бытовой – 0,02 мг/дм³, ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения – 0,0005 мг/дм³ [1].

Для детоксикации проливов и обезвреживания промывочных стоков (промстоков) НДМГ в ракетных войсках стратегического назначения широко применялись хлорная известь и две трети основная соль гипохлорита кальция (ДТС ГК). При использовании хлорной извести обычное отношение пролитого компонента к количеству реагента составляло 1:24, при использовании ДТС ГК – 1:30. При таких соотношениях осуществляется полная нейтрализация проливов (промстоков). Вместе с тем, необходимый эффект достигается при использовании больших доз реагентов, что сопровождается образованием огромного количества осадка. Этот факт, также как и сравнительно медленное действие и значительная стоимость реагента при большом количестве нейтразуемого вещества, существенно ограничивают применение хлорного известкования и делают его не всегда приемлемым для использования. Поэтому **целью экспериментальных исследований**, результаты которых приведены в настоящей работе, был поиск эффективных, экологически безопасных, методов нейтрализации гептила.

Экспериментальные исследования

В настоящее время перспективным методом обезвреживания промстоков при содержании НДМГ

0,1 – 0,2%, является озонирование, особенно в сочетании с активирующими добавками — пероксидом водорода или металлами с высокой каталитической активностью [2,3,4].

Экспериментальные исследования были разделены на 2 этапа. На первом этапе экспериментальной проверки необходимо было оценить возможность достижения полного разложения гептила озонном в водном растворе.

Для этого был разработан и изготовлен экспериментальный стенд (рис. 1), в состав которого входили:

- сепаратор кислорода (1) AirSep-12 с расходом газовой смеси, обогащенной кислородом (до 95% O₂), 0,2 м³/час;
- газовый расходомер (2) типа РМ-02 0,63 ГУЗ;
- озонаторная установка (3) серии StreamOzone OzW-10/18, которая генерирует озono-кислородную газовую смесь, с концентрацией озона в смеси в диапазоне 10-60 г/м³ [5,6];
- измеритель концентрации озона (4) TELEDYNE-API model 465 Н.
- аэратор жидкости (5) со стеклянной пористой пластиной, которая способствует интенсивному и равномерному барботированию обрабатываемой пробы водного раствора.

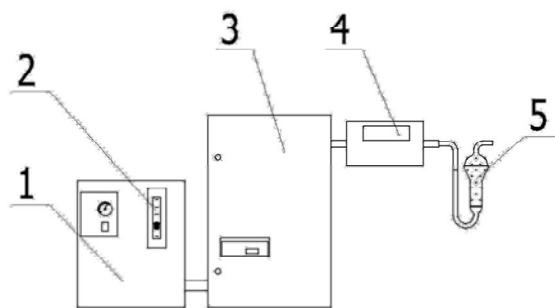


Рис. 1. Схема экспериментального стенда

Все експерименти проводились в вытяжном шкафу, для предотвращения попадания остаточного озона, паров и продуктов разложения гидразина в рабочую зону.

Для проведения экспериментов по проверке возможности деструкции гептила озоном были взяты модельные растворы с содержанием гептила 0,1%. Для приготовления растворов использовалась дистиллированная вода. Экспериментальная проба составляла 20 мл раствора. Время обработки одной пробы – 20 мин. Концентрация озона в озонкислородной смеси составляла 30 г/м³.

Предварительные эксперименты показали, что в качестве побочной реакции окисления гептила происходит образование нитрозодиметиламина (НДМА), который также является особо опасным веществом и требует полной нейтрализации. Для НДМА ПДК для воды хозяйственно-бытовой составляет 0,01 мг/дм³.

Анализ содержания гептила и нитрозодиметиламина в водном растворе проводился в ООО «Харьковский научный центр военной экологии» фотокolorиметрическим методом согласно стандартной методике [7].

Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 1. Знаком (н/о) обозначено то, что в обработанной пробе НДМГ или НДМА не обнаружено.

Таблица 1
Результаты экспериментальных исследований

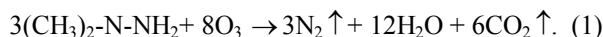
№ экс-та	исход. НДМГ мг/л	3,5% H ₂ O ₂ мл	40% NaOH мл	металл	конеч. НДМГ мл/л	конеч. НДМА мл/л
1	1000	–	–	–	0,03	28,3
2	1000	1,0	–	–	0,007	27,1
3	1000	1,0	–	CuSO ₄ 0,5г	н/о	26,25
4	1000	1,0	1,0		н/о	н/о
5	1000	1,0	1,0	CuSO ₄ 0,5г	н/о	н/о
6	1000	1,0	1,0	Al ₂ O ₃ 0,5г	н/о	н/о
7	1000	1,0	1,0	Zn 0,5г	н/о	н/о

Из приведенных в табл. 1 экспериментальных данных видно, что обработка пробы озонкислородной смесью не привела к полной деструкции НДМГ и привела к образованию значительного количества НДМА. Добавка перекиси водорода привела к уменьшению содержания НДМГ в 4 раза. Однако, количество НДМА практически не снизилось. Добавка металлического катализатора (CuSO₄) значительно уменьшила содержание НДМГ в конечной пробе (не обнаружено), однако содержание НДМА осталось на том же уровне. Добавка щелочи в раствор и увеличение Ph первоначального раство-

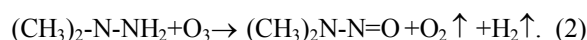
ра до 12 позволило полностью нейтрализовать НДМГ и НДМА в водном растворе. Применение других металлических катализаторов также показало их эффективность. Быстрое окисление НДМГ и НДМА в экспериментальной пробе как в присутствии металлических катализаторов, так и без них связано с большим количеством озона, который подавался в данном эксперименте на единицу раствора НДМГ (500 г на 1 л 0,1% раствора).

В общем виде химические реакции при разложении промстоков НДМГ можно описать следующими уравнениями.

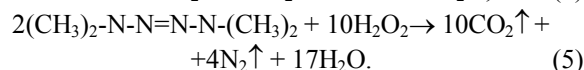
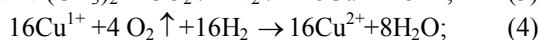
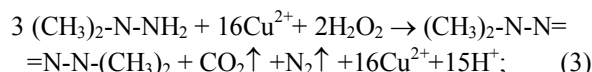
Реакция с озоном:



Образование НДМА в качестве побочной реакции можно описать следующим образом:



Реакции с медью (металлическим катализатором) и перекисью водорода:



Реакции с перекисью водорода с образованием НДМА:



На втором этапе экспериментальных исследований была поставлена задача проверки эффективности разложения НДМГ в водном растворе посредством окисления озоном. Для решения этой задачи была разработана и изготовлена экспериментальная установка емкостью порядка 20 л раствора.

Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.

Установка состоит из водяного насоса (1) производительностью 3 м³/час и с максимальным давлением до 4 атм. (Gardena). Расход жидкости контролируется водяным ротаметром (2), а давление в системе – двумя манометрами (3), которые расположены до и после эжектора (4). Для более полного растворения озонкислородной смеси в воде установлен миксер (5). Водный раствор гептила заливается в контактную камеру (6) объемом 22 л. Озон генерируется из газовой смеси, обогащенной кислородом до 95 %, безбарьерным озонатором Stream Ozone (7). Концентрация озона в смеси в экспериментах составляла 20 г/м³. Концентрация озона в смеси контролируется измерителем концентрации озона LOM-A2A (8), который разработан и изготовлен в НИЦ ХФТИ. Для предотвращения попадания жидкости в озонаторную установку в момент пуска, установлены каплеуловитель (9) и гидрозатвор (10). Газовая смесь, обогащен-

ная кислородом, подается от генератора кислорода ONYX (11) с максимальной производительностью $0,6 \text{ м}^3/\text{час}$. В экспериментах расход газовой смеси составлял $0,3 \text{ м}^3/\text{час}$. Расход газовой смеси контролируется ротаметром газовым (12).

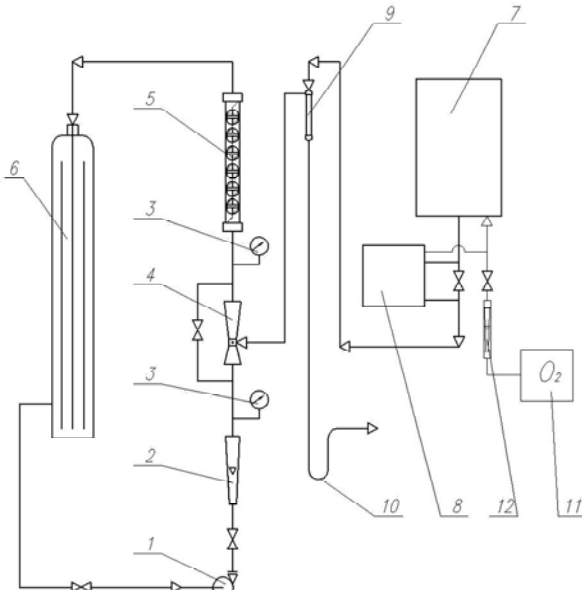


Рис. 2. Принципиальная схема экспериментальной установки нейтрализации НДМГ в водном растворе

Фотография экспериментальной установки представлена на рис. 3.



Рис. 3. Экспериментальная установка для нейтрализации НДМГ в водном растворе

Проведены экспериментальные исследования динамики изменения концентрации НДМГ и НДМА в водных растворах как функция времени обработки и в зависимости от наличия каталитических добавок в растворе. В качестве металлического катализатора использовался патрон, заполненный медной неизолированной проволокой.

Экспериментальные исследования проводились в следующих режимах:

1. Водный раствор гептила (0,1%) без каталитических добавок.
2. Добавка в водный раствор гептила 3,5% раствор перекиси водорода.
3. Добавка в водный раствор гептила 40% раствор NaOH и 3,5% раствор H_2O_2 .
4. Добавка в водный раствор гептила 40% раствор NaOH и 3,5% раствор H_2O_2 и использование в качестве катализатора медной неизолированной проволоки.

Результаты экспериментальных исследований нейтрализации НДМГ в водном растворе представлены на графиках (рис. 4). Значения изменения концентрации НДМГ представлено в логарифмическом масштабе. По экспериментальным данным была построена средняя линия, тангенс угла наклона которой определяет скорость нейтрализации НДМГ (T_0).

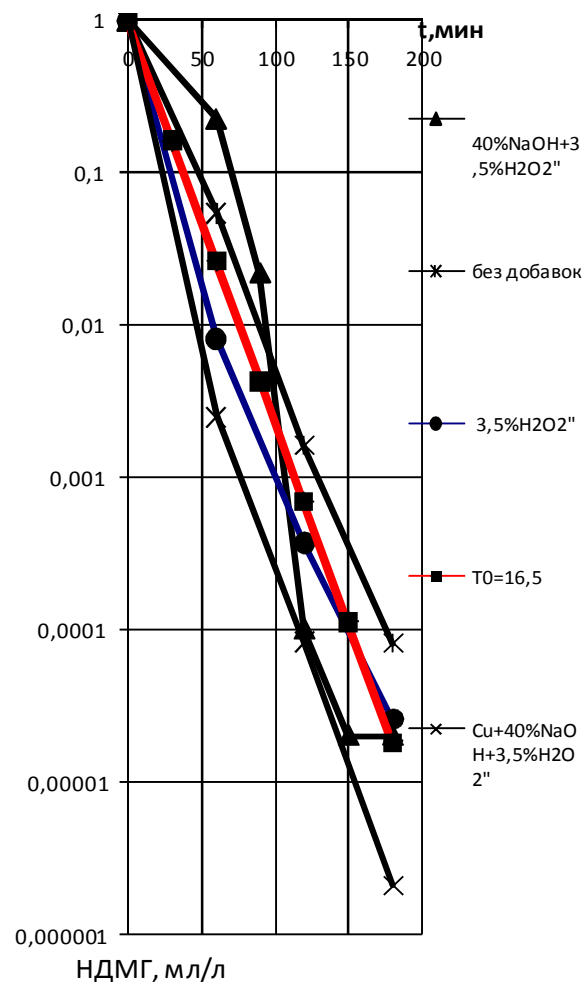


Рис. 4. Зависимость концентрации НДМГ в растворе от времени обработки (логарифмический масштаб для концентрации НДМГ)

Из приведенных на экспериментальных графиках данных видно, что в экспериментальной установке нейтрализация НДМГ достигается за 50-80 минут (в зависимости от наличия катализаторов хи-

мических реакций). Эффективность нейтрализации НДМГ составляет 0,3-0,5 г озона на 1 мл гептила. Однако, образовавшийся в результате окислительной реакции НДМА нейтрализуется значительно медленнее. Поэтому, основная задача применения катализаторов состоит в смещении реакции окисления в сторону уменьшения образования НДМА.

Результаты экспериментальных исследований нейтрализации НДМА в водном растворе представлены на графиках (рис. 5). Значения изменения концентрации НДМА представлено в логарифмическом масштабе. По экспериментальным данным была построена средняя линия, тангенс угла наклона которой определяет скорость нейтрализации НДМА (Т0).

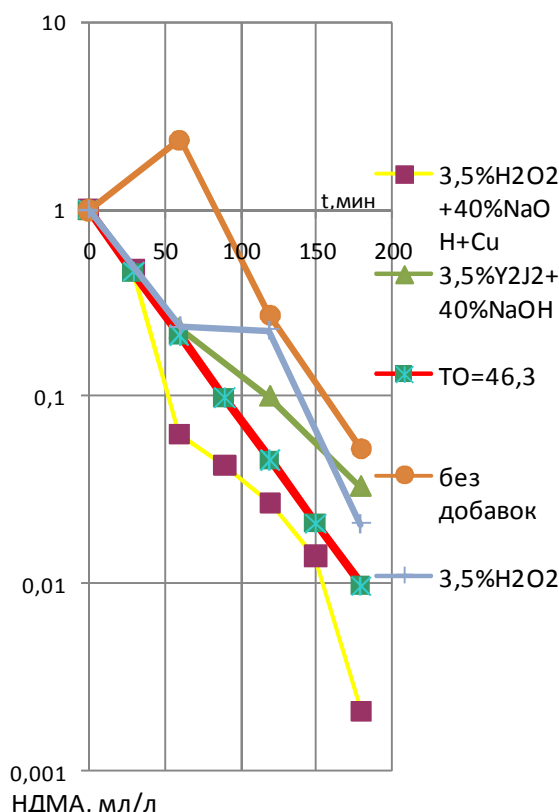


Рис. 5. Зависимость концентрации НДМА в растворе от времени обработки (логарифмический масштаб)

Из приведенных экспериментальных данных видно, что нейтрализация НДМА происходит значительно дольше и с большим расходом озона, чем окисление НДМГ. Нейтрализация до значения НДМА ниже ПДК достигнута за 3 часа с эффективностью 1-1,2 г озона на 1 мл образовавшегося НДМА. При этом, тангенс угла наклона средней линии графиков изменения концентрации НДМА в водном растворе составил 46,3, что почти в 3 раза выше тангенса угла наклона средней линии изменения концентрации НДМГ (16,5).

Из представленных на рис. 4 и 5 графиков видно, что в логарифмическом масштабе изменение концентрации гептила и нитрозодиметиламина в модельном водном растворе близки к прямым в

очень широком диапазоне изменения концентраций. Это свидетельствует о том, что динамика изменения концентрации НДМГ и НДМА в водном растворе близка к экспоненциальному закону, т.е. в условиях проведенных экспериментов их разложение под действием озono-кислородной газовой смеси подчиняется кинетическому уравнению первого порядка.

Выводы

1. Проведенные экспериментальные исследования разложения 0,1% водного растворов гептила, при барботировании озono-кислородной газовой смесью с концентрацией озона 30 г О₃/м³ показали, что было достигнуто полное его разложение в водном растворе.

2. Добавление в водный раствор НДМГ металлов, щелочи и перекиси водорода ускоряют процесс разложения гептила в среде озона.

3. Скорость нейтрализации НДМГ приблизительно в 3 раза выше, чем скорость нейтрализации НДМА, который образуется в результате реакции окисления.

Список литературы

1. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования, Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03, Минздрав России, Москва. Дата введения 15 июня 2003
2. Новые технологии обезвреживания гептила / [И.З. Исмагилов, М.А. Керженцев, З.Р. Исмагилов и др.] // тезисы докладов Всероссийской конференции с иностранным участием «Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта» (Санкт-Петербург, 11 – 14 декабря 2007 года). – Санкт-Петербург, 2007. – С. 133-135.
3. Пестунова О.П. Очистка водных растворов от 1,1-диметилгидразина путем его каталитического окисления пероксидом водорода / О.П. Пестунова, Г.Л. Елизарова, В.Н. Пармон // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 72, № 7. – С. 1147-1151.
4. Пат. 69515А Україна МКВ⁷ С01В21/16, С01В21/20. Спосіб утилізації компонентів ракетного палива на основі гідразину та його похідних / [О.Г. Панасюк, А.П. Ранський, В.І. Льченкло та ін.]; заявник та патентовласник О.Г. Панасюк, А.П. Ранський, В.І. Льченкло та інші. – № 2000116818; заявл. 29.11.00, опубл. 15.09.04, Бюл. № 9.
5. Golota V., Yegorov O., Mykhaylov V., Mukhin V., Taran G., Shilo S. Ozone generator Patent US #6,544,486 B2, date 12/29/2000.
6. Голота В.И. Генераторы озона, разработанные в НИЦ ХФТИ, Новые технологии оздоровления природными и преформованными факторами (физиотерапия, озонотерапия, курортология) / В.И. Голота, Е.А. Сухомлин, Г.В. Таран. – X., 2002.
7. Методы определения компонентов жидких ракетных топлив в объектах производственной и окружающей среды / под ред. Л.М. Разбитной. – М., 1988. – 338 с.

Поступила в редколлегию 28.10.2014

Рецензент: д-р техн. наук, проф. В.И. Карась, НИЦ «Харьковский физико-технический институт», Харьков.

НЕЙТРАЛІЗАЦІЯ ГЕПТИЛУ У ВОДНОМУ РОЗЧИНІ МЕТОДОМ ОЗОНОВОЇ ОБРОБКИ

В.І. Голота, Г.В. Таран, О.А. Замурієв, М.О. Єгоров

Наведені результати експериментальних досліджень по розкладанню 0,1% модельних водних розчинів гептилу при обробці озono-кисневою газовою сумішшю з концентрацією озону 15 – 30 гО₃/м³. Показано, що використання каталітичних добавок значно прискорює процес нейтралізації гептилу. Нітрозодіметіламін, що утворюється в результаті проміжної реакції окислення, має швидкість розкладання озonom у 3 раз нижче, ніж гептил.

Ключові слова: гептил, нітрозодіметіламін, озono-киснева суміш, нейтралізація.

NEUTRALIZATION OF HEPTYL IN WATER SOLUTION USING THE METHOD OF OZONE TREATMENT

V.I. Golota, G.V. Taran, A.A. Zamuriev, M.A. Egorov

The experimental results on the decomposition of 0.1% heptyl-containing standard test water solution at the treatment with ozone-oxygen gas mixture with ozone concentration of 15 – 30 gO₃/m³ are presented in the paper. It was shown, that the use of catalytic additives significantly accelerates the process of heptyl neutralization. The rate of NDMA decomposition by ozone, formed as a result of intermediate oxidation is 3 times lower than the rate of heptyl decomposition.

Keywords: heptyl, NDMA, ozone-oxygen mixture, neutralization.