

# 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/м<sup>3</sup>. 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/дм<sup>3</sup>, ПДК для водоемов рыбохозяйственного назначения – 0,0005 мг/дм<sup>3</sup> [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% O<sub>2</sub>), 0,2 м<sup>3</sup>/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/м<sup>3</sup> [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.

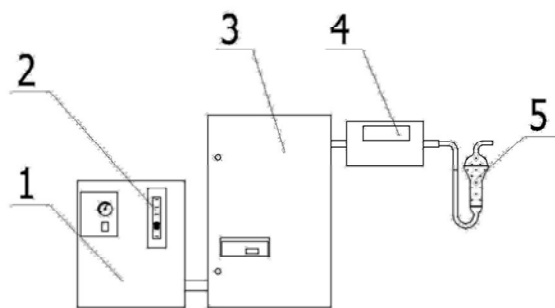


Рис. 1. Схема экспериментального стенда

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/м<sup>3</sup>.

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/дм<sup>3</sup>.

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

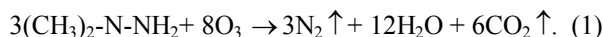
№ экс-та	исход. НДМГ мг/л	3,5% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> мл	40% NaOH мл	металл	конеч. НДМГ мл/л	конеч. НДМА мл/л
1	1000	–	–	–	0,03	28,3
2	1000	1,0	–	–	0,007	27,1
3	1000	1,0	–	CuSO <sub>4</sub> 0,5г	н/о	26,25
4	1000	1,0	1,0		н/о	н/о
5	1000	1,0	1,0	CuSO <sub>4</sub> 0,5г	н/о	н/о
6	1000	1,0	1,0	Al 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

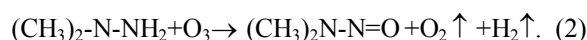
ра до 12 позволило полностью нейтрализовать НДМГ и НДМА в водном растворе. Применение других металлических катализаторов также показало их эффективность. Быстрое окисление НДМГ и НДМА в экспериментальной пробе как в присутствии металлических катализаторов, так и без них связано с большим количеством 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.

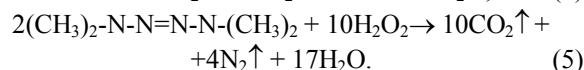
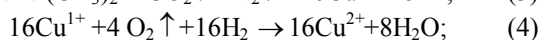
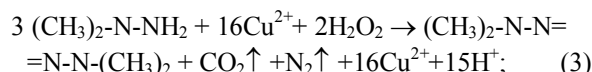
Реакция с озоном:



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 м<sup>3</sup>/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/м<sup>3</sup>. 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).

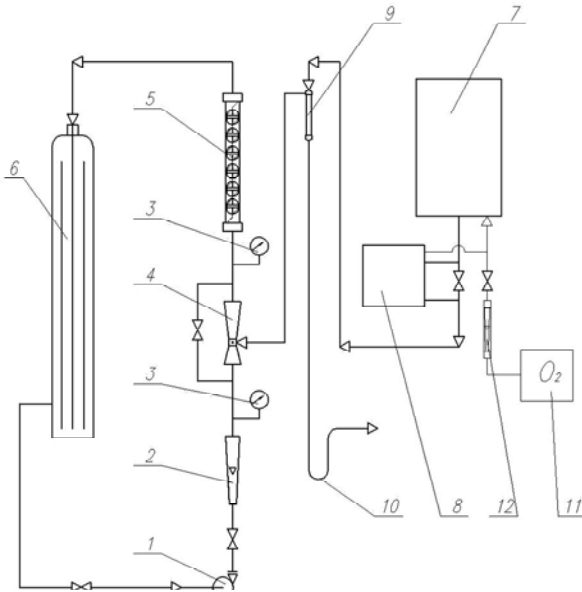


Рис. 2. Принципиальная схема экспериментальной установки нейтрализации НДМГ в водном растворе

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  $\text{H}_2\text{O}_2$ .
4. Добавка в водный раствор гептила 40% раствор NaOH и 3,5% раствор  $\text{H}_2\text{O}_2$  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 ( $T_0$ ).

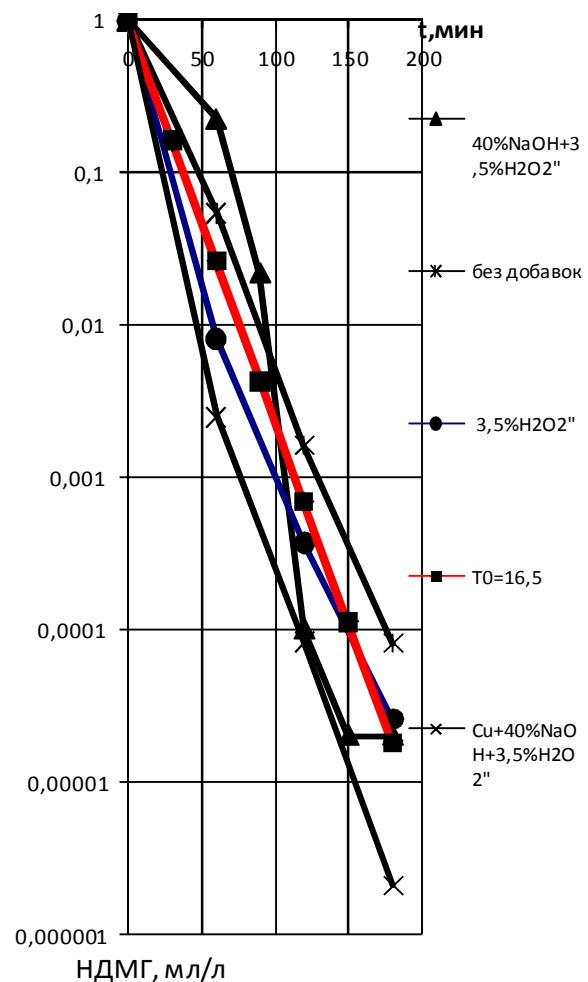


Рис. 4. Зависимость концентрации НДМГ в растворе от времени обработки (логарифмический масштаб для концентрации НДМГ)

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).

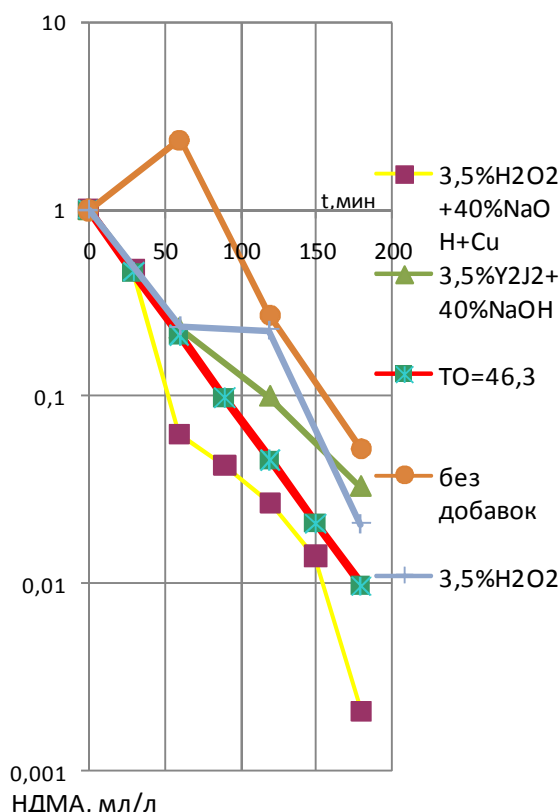


Рис. 5. Зависимость концентрации НДМА в растворе от времени обработки (логарифмический масштаб)

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 О<sub>3</sub>/м<sup>3</sup> 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 МКВ<sup>7</sup> 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 гО<sub>3</sub>/м<sup>3</sup>. 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 gO<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> 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.