

Э.Е. Прохач, д.т.н., директор, научно-исследовательский центр  
"Мониторинг-43"

## ВЫБОР МЕТОДА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ПРОМСТОКОВ КРТ

На основе анализа литературных данных и результатов собственных исследований возможных методов обеззараживания промстоков (водных растворов компонентов ракетного топлива) проведен выбор наиболее целесообразного с точки зрения простоты реализации и стоимости затрат метода нейтрализации больших объемов промстоков с высокой концентрацией гептила.

**Ключевые слова:** промстоки, гептил, нейтрализация.

**Постановка проблемы.** Организации и предприятия, функционирование которых связано с производством, хранением и использованием токсичных компонентов ракетного топлива (КРТ), относятся к объектам повышенной опасности. Такими предприятиями являются склады КРТ, полигоны, испытательные стенды и т. п., где в процессе эксплуатации скапливаются так называемые промстоки – водные растворы компонентов ракетного топлива. Попадание в окружающую среду концентрированных растворов такого горючего, как гептил и продукта его разложения – нитрозодиметиламина – веществ первого класса опасности, суперэкоотоксикантов – создает реальную угрозу здоровью населения и окружающей среде.

Известно, что одной из задач, решаемых органами Государственной службы Украины по чрезвычайным ситуациям, является обеспечение реализации мероприятий по предотвращению возникновения чрезвычайных ситуаций [1]. Своевременная нейтрализация токсичных промстоков, предотвращение попадания компонентов КРТ в атмосферный воздух и подземные грунтовые воды, используемые для водоснабжения населения, способствует решению указанной выше задачи.

С проблемой обеззараживания значительных количеств высококонцентрированных промстоков, КРТ, столкнулась в 2015 году администрация г. Шостки.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Классификация возможных методов обеззараживания промстоков КРТ представлена на рис. 1.



**Рис. 1. Методы обеззараживания промстоков КРТ**

Представленные на рис. 1 данные свидетельствуют о наличии большого количества весьма разнообразных методов нейтрализации промстоков КРТ. Задача исследования состоит в выборе наиболее приемлемого, с точки зрения затрат и простоты использования, метода нейтрализации большого количества высококонцентрированных промстоков.

При проведении работ по ликвидации участков хранения компонентов ракетных топлив и в ряде других случаев необходимо проводить нейтрализацию промстоков объемом до 50-60 м<sup>3</sup> (вместимость

зачистного резервуара) с большими (в некоторых случаях до 700 мг/дм<sup>3</sup>) концентрациями гептила. Гептил со временем превращается в нитрозодиметиламин, нитрозодиметиламин тоже способен окисляться до нитритов и нитратов. Этот процесс интенсифицируется при перемешивании и доступе кислорода. Концентрация нитрозодиметиламина в резервуарах может составлять до 100 мг/дм<sup>3</sup>.

Рассмотрим более подробно предлагаемые методы нейтрализации с точки зрения возможности обеззараживания больших объемов высококонцентрированных промстоков наиболее простыми и эффективными методами.

### *1.1 Химические методы нейтрализации*

Для детоксикации проливов и обезвреживания промстоков НДМГ в ракетных войсках стратегического назначения широко применялись *хлорная известь и две трети основная соль гипохлорита кальция* (ДТС ГК) [2]. 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 нейтрализуемого вещества, существенно ограничивают применение хлорного известкования и делают его в ряде случаев неприемлемым для использования.

*Использование пероксидов водорода с добавкой ионов меди*, как показано в [3] можно считать перспективным методом нейтрализации промстоков при невысоких исходных концентрациях НДМГ (0,1-0,2%) и концентрациях гидразина до 0,3%.

Для нейтрализации промстоков с концентрацией НДМГ до 0,01% могут быть использованы *бромиды и хлориды меди в сильноокислой среде*, однако высокая стоимость реагентов и необходимость использования для нейтрализации кислот высокой концентрации делают этот метод менее перспективным, чем применение озона и пероксида водорода [4].

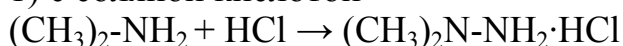
Как показали результаты исследований Лаборатории экологического мониторинга «НПО машиностроения» на космодроме «Байконур» [5], эффективным методом, позволяющим проводить полную нейтрализацию промстоков при концентрации НДМГ до 0,1%, является *применение перманганатов калия (натрия или кальция) с промотирующими добавками*.

Одним из используемых методов нейтрализации промстоков является окисление НДМГ в присутствии *черного гидроксида никеля* [6]. Поскольку соединения никеля являются дорогостоящими этот метод по сравнению с рассмотренными ранее менее эффективен и более затратен.

Для нейтрализации гептилсодержащих сточных вод и промышленных жидкостей в РВСН применяли добавки хромпика ( $K_2Cr_2O_7$ ) в количествах, рассчитанных по диаграммам [2]. В результате реакции хром(VI) восстанавливался до гидроксида Cr(III) и выпадал в осадок, который затем отфильтровывали. Учитывая, что соединения хрома относятся, как и гептил, к веществам I класса опасности, этот метод нельзя считать экологически безопасным.

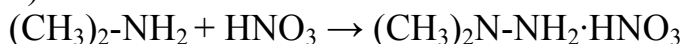
Одним из методов частичной нейтрализации является обработка промстоков НДМГ растворами минеральных и органических кислот [7]. В соответствии с этим методом для нейтрализации используют азотную, соляную, серную хлорную, уксусную, щавелевую и фосфорную кислоты. В результате взаимодействия образуется солеобразный продукт

1) с соляной кислотой



солянокислый N,N – диметилгидразин

2) с азотной кислотой



азотнокислый N, N – диметилгидразин

Полученные соли гораздо менее токсичны, чем гептил. Поэтому метод частичной нейтрализации использовали при обезвреживании проливов гептила для связывания паров НДМГ, ограничения испарения с поверхности, предотвращения образования первичного облака. На подводных лодках газы, содержащие НДМГ, перед сбросом для очистки пропускали через адсорберы с 5%-ным водным раствором щавелевой или уксусной кислоты.

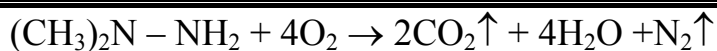
К недостаткам метода следует отнести то, что реакция образования солеобразного продукта идет не до конца. В результате побочных реакций образуется много токсичных веществ, в частности, нитрозодиметиламин.

Нейтрализацию НДМГ и гидрохина кислотами можно проводить как в водном, так и в спиртовом растворах. И в том, и в другом случае образовавшаяся соль выпадает в осадок. Однако при этом в маточном растворе всегда остаются определенное количество грязной соли, а также вещества – продукты побочных реакций. Выделение этих веществ из растворов связано с существенными трудностями. Авторы рекомендуют проводить утилизацию маточного раствора путем сжигания в специальных печах.

### 1.2 Физические методы нейтрализации

При отработке и эксплуатации ракетной техники для нейтрализации промстоков с концентрацией НДМГ более 1% в настоящее время применяется физический метод нейтрализации – *метод термического разложения*.

В основе процесса очистки газовых выбросов (промстоков), содержащих НДМГ, методом сжигания лежит реакция полного окисления НДМГ кислородом при высокой температуре (850-1000 °C) по уравнению



Этот метод используется на специализированной станции нейтрализации ГП «КБ «Южное», где утилизация токсичных продуктов, образующихся в процессе нейтрализации проводится путем их сжигания на специальных установках [8]. Этот же метод применялся для нейтрализации промстоков компонентов ракетного топлива (КРТ) в ракетных войсках стратегического назначения и до настоящего времени используется в Центре эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры (космодром Байконур) [9], на заправочной нейтрализационной станции Плесецка [10], на стартовом комплексе ПРОТОН [11] и т. д. Термическое разложение промстоков КРТ как правило осуществляется с помощью штатных агрегатов нейтрализации паров и промстоков 11Г426 и 11Г427.

К физическим методам нейтрализации промстоков относится также *использование ультрафиолетового излучения в сочетании с обработкой пероксидом водорода*. По мнению автора [4] одновременная обработка воды окислителями (озон, пероксид водорода) и ультрафиолетом увеличивает скорость окисления НДМГ в 100-10000 раз, при этом наблюдается взаимное усиление действия озона и ультрафиолета. Однако этот метод можно считать эффективным только на стадии доочистки при содержании НДМГ ~0,00005%. Применение метода требует проведения предварительной многостадийной очистки, включающей стадии коагуляции, гомогенной окислительной обработки пероксидом водорода, адсорбционно окислительной обработки, ультрафильтрации, осмотической обработки. Установки производительностью 1-10 м<sup>3</sup>/ч, реализующие описанную технологию, обеспечивают нейтрализацию промстоков с концентрацией загрязнителя 5 мг/л.

Таким образом, использование метода возможно при наличии комплекса очистных сооружений и специальных установок и применимо для стоков с небольшой (0,00005%) концентрацией загрязнителя, что делает метод практически непригодным для нейтрализации промстоков НДМГ в условиях хранилищ компонентов ракетных топлив.

Широко разрекламированные *кавитационные методы* нейтрализации промстоков до настоящего времени не нашли практического применения. Проведенные нами испытания показали, что при четырех циклах в день кавитационной обработки однопроцентного водного раствора концентрация НДМГ снижалась всего на 13-15%.

### 1.3 Физико-химические методы

Проведенные нами совместно со специалистами Национального научного центра «Харьковский физико-технический институт» исследования показали высокую эффективность нейтрализации промстоков с концентрацией гептила 0,1 – 0,2% путем использования озонирова-

ния в сочетании с активирующими добавками – пероксидом водорода или металлами с высокой каталитической активностью [12], [13].

Перспективность использования *озонирования* в сочетании с пероксидом водорода или сильными минеральными кислотами для обезвреживания промстоков при содержании НДМГ и гидразина (0,1-0,2%) подтверждена проверкой на очистных сооружениях [14], [15].

В НПО «Катализ» (Ангарск, Российская Федерация) разработана и внедрена на ФГУП «Красноярский машиностроительный завод» комплексная технология очистки гептильных промстоков (ГПС) производительностью 6,25 м<sup>3</sup>/ч, объединяющая такие физико-химические методы, как жидкофазное окисление НДМГ с использованием гетерогенных металлокомплексных катализаторов и окисление НДМГ с помощью электрокаталитического реактора. Процесс очистки многостадийный, на разных стадиях применяются различные методы.

Первая стадия – жидкофазное каталитическое окисление (гомогенный катализ) кислородом под давлением 0,3 МПа при температуре 95°C. В качестве катализаторов используются ионы металлов в виде шпинельной формы, закрепленные на керамическом или полимерном носителе (ГМК). Эффективность очистки по НДМГ 77,1% при исходной концентрации 5,67 мг/дм<sup>3</sup>, эффективность очистки по гидразину 38% при исходной концентрации 2,6 мг/дм<sup>3</sup>.

Вторая стадия – биокаталитическая обработка гептильных промстоков. Используется метод биокаталитического окисления кислородом воздуха легколетучих трудноокисляемых органических и неорганических соединений в присутствии гетерогенных катализаторов и смеси микроорганизмов активного ила. Рекомендуются гетерогенные катализаторы выполнены в виде сетчатых объемных блоков. Эффективность очистки по НДМГ 100% при исходной концентрации 0,217 мг/дм<sup>3</sup>, эффективность очистки по гидразину 38,1% при исходной концентрации 4,2 мг/дм<sup>3</sup>.

Третья стадия – окисление ГПС в электрокаталитическом аппарате на поверхности гетерогенного катализатора. Очистка ГПС в электрокаталитическом аппарате основана на процессах электролиза, электрофореза, электрокоагуляции, электроокисления и восстановления, что обеспечивается за счет наложения постоянного электрического поля на растворимые стальные электроды и гетерогенный металлокомплексный катализатор в виде шпинеля, размещенный в межэлектродном пространстве. При электролизе образуются гидроксиды железа и кобальта, которые вызывают быструю коагуляцию. Эффективность очистки по гидразину 38,0% при исходной концентрации 2,6 мг/дм<sup>3</sup>.

Четвертая стадия – адсорбционная каталитическая доочистка за счет фильтрации через адсорбент-катализатор.

**Постановка задачи и ее решение.** Рассмотрение предлагаемых методов нейтрализации позволяет сделать вывод о том, что несмотря

на большое разнообразие лишь немногие из предлагаемых методов могут быть использованы для нейтрализации промстоков в условиях центров хранения КРТ. Часть предлагаемых методов проходит этап лабораторной отработки, другие требуют для своего использования громоздкого и дорогостоящего оборудования (примером служит Красноярский машиностроительный завод), для применения третьих (в случае использования эйхорнии) необходимы специальные бассейны. Преимущественная часть методов не позволяет нейтрализовать промстоки с высокой концентрацией гептила. Поэтому в войсках, на космодромах и центрах хранения компонентов ракетных топлив для нейтрализации промстоков до настоящего времени, используются химическая нейтрализация и термическое разложение промстоков, многократно проверенные, эффективные при больших концентрациях компонентов и несложные в применении. Таким образом, для решения задачи выбора метода нейтрализации промстоков гептила большой концентрации остается провести сопоставительный анализ методов химической нейтрализации и термического разложения промстоков в агрегатах дожига. Оценим эти методы с точки зрения необходимых затрат. Определяющую часть затрат составляют стоимость реагента при химической нейтрализации и стоимость дизельного топлива при термическом разложении.

При использовании метода химической нейтрализации стоимость реагента (хлорной извести) может быть рассчитана по формуле

$$C_p = c_r \cdot V_{пс} \cdot n \cdot Ц_p \cdot 10^{-6}, \quad (1)$$

где  $c_r$  – концентрация гептила и нитрозодиметиламина (в пересчете на гептил) в промстоках, мг/дм<sup>3</sup>;  $V_{пс}$  – объем промстоков, дм<sup>3</sup>;  $n$  – отношение необходимой массы реагента к массе промстоков;  $Ц_p$  – цена реагента, грн/кг.

В случае применения агрегата Г427 для термического разложения промстоков основные затраты связаны со стоимостью дизельного топлива. Стоимость дизтоплива может быть рассчитана по формуле

$$C_T = q \cdot Ц_T \cdot V_{пс} / N, \quad (2)$$

где  $V_{пс}$  – объем промстоков, дм<sup>3</sup>;  $q$  – расход дизтоплива, дм<sup>3</sup>/час;  $Ц_T$  – цена дизельного топлива, грн/ дм<sup>3</sup>;  $N$  – производительность агрегата Г427 при концентрации гептила в промстоках до 10 %, дм<sup>3</sup>/час.

Заметим, что стоимость, определяемая по формулам (1) и (2), прямо пропорциональна объему промстоков, что позволяет легко определить искомую величину для любого типа емкостей.

Пусть суммарная концентрация гептила и нитрозодиметиламина в пересчете на гептил в нейтрализуемых промстоках составляет  $C_r=180$  г/дм<sup>3</sup>. Тогда необходимая масса хлорной извести для нейтрализации 40

м<sup>3</sup> промстоков составит 172800 кг, а ее стоимость в ценах по состоянию на январь 2016 года - 3456000 грн. Расчеты, проведенные по формуле (2), показывают, что для тех же условий стоимость необходимого количества дизельного топлива даже с учетом необходимости разбавления промстоков будет составлять 210528 грн., то есть в 16,4 раза меньше.

Следует учесть, что нейтрализация 40-60 м<sup>3</sup> промстоков гептила может быть достигнута использованием больших доз реагентов, что приведет к образованию огромного количества осадка. Это обстоятельство, наряду со сравнительно медленным действием и значительной стоимостью реагента при большом количестве нейтрализуемого вещества, делают более предпочтительным для нейтрализации промстоков гептила метод термического разложения.

**Выводы.** Наиболее целесообразным с точки зрения простоты реализации и стоимости затрат для нейтрализации большого количества высококонцентрированных промстоков гептила является использование метода термического разложения с применением штатных агрегатов дожигания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кодекс цивільного захисту України. – ст. 8.
2. Инструкция по нейтрализации технических средств после работы с меланжами, амилон, гептилом, самином и продуктом. Т 185. – Военное издательство МО СССР. – 1971.-112 с.
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. Правошинский Н.А. Обзор методов обеззараживания сточных вод. Режим доступа: <http://www.svarog-uv.ru/disinfwastewater.htm>.
5. Способ детоксикации несимметричного диметилгидразина. Режим доступа: <http://findpatent.ru/patent/242/2424020.html>.
6. Исмагилов И.З. Новые технологии обезвреживания гептила / И.З. Исмагилов, М.А. Керженцев, З.Р. Исмагилов // 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.
7. 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.Ільченкло та інш.]; заявник та патентовласник О.Г.Панасюк, А.П.Ранський, В.І.Ільченкло та інш. – №2000116818; заяв. 29.11.00, опубл. 15.09.04, Бюл. №9.



8. Шевченко Г.В. Станция нейтрализации и демонтажа ракет СС-19 / Г.В.Шевченко // Материалы конференции [“NATO SCIENCE PROGRAMME AND COOPERATION PARTNERS. Advance Research Workshop (ARW) Conversion and Ecology”], (Ukraine, Dnipropetrovsk, 24-27 April 1997). – Dnipropetrovsk, 1997. – P. 35.

9. Центр эксплуатации объектов наземной космической инфраструктуры. Режим доступа [www.tsenki.com/launch\\_services/help\\_information/articles/?...ID](http://www.tsenki.com/launch_services/help_information/articles/?...ID).

10. ЗНС Плесецк. Режим доступа: [http://kiksssr.ru/ZNS\\_Pleseck.htm](http://kiksssr.ru/ZNS_Pleseck.htm).

11. Стартовый комплекс ПРОТОН, его сооружения и системы. – Режим доступа: [http://chast-93764.Narod.u/books\\_articles\\_buklets/start\\_objects.html](http://chast-93764.Narod.u/books_articles_buklets/start_objects.html).

12. Golota V.I. Ozone Treatment of Hydrazine-containing Water Solution / V.I. Golota, V.I. Taran, G.V. Zamuriev, A.A. Egorov, M.A. Mikhalskaia, L.L. Prokhach // PROBLEMS OF ATOMIC SCIENCE AND TECHNOLOGY №4 (86). – Series “Hlasma Electronics and New Methods of Acceleration”. – Issue 8, 2013 – p.p. 325-327.

13. Голота В.И. Нейтрализация гептила в водном растворе методом озонной обработки / Голота В.И., Таран Г.В., Замуриев А.А., Егоров М.А. // Збірник наукових праць Харківського університету Повітряних Сил. – Випуск 4(41), 2014. – С.82-86.

14. Басова Л.Л. Оптимизация процессов очистки промышленных стоков. Отчет. Испытания технологических блоков очистки воды на объекте Красный Бор. / Басова Л.Л., Чикишев С.В. – Режим доступа: <http://servisros.ru/?p=851>, 31.08.2011.

15. Кочетков А.Ю. Обезвреживание гептильных промышленных стоков и хозяйственно-бытовых сточных вод / Кочетков А.Ю., Коваленко Н.А., Манахов А.П. – Режим доступа: <http://rudocs.exdat.com/docs/index-394832.htm>.

Е.С. Прохач

#### **Вибір методу нейтралізації промстоків КРТ**

На підставі аналізу літературних даних та результатів особистих досліджень методів знешкодження промстоків (водних розчинів компонентів ракетного палива) проведено вибір найбільш доцільного з точки зору найпростішої реалізації і найменшої вартості метода нейтралізації великих об'ємів промстоків с високою концентрацією гептилу.

**Ключові слова:** промстоки, гептил, нейтралізація.

Е.У. Prokhach

#### **Choice by neutralizing effluents MCT**

Based on the analysis of literature data and the results of their own research methods possible decontamination effluent (aqueous solutions of components of rocket fuel) held naboolee expedient choice from the standpoint of ease of implementation and cost allocation method neutralize large amounts of industrial waste with high concentrations of heptyl.

**Keywords:** industrial waste, heptyl, neutralization.