

## УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ОТ 1,1-ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА

*О.В. Попов<sup>\*)</sup>, Д.А. Маньшев<sup>\*)</sup>, В.М. Островская<sup>\*\*)</sup>, А.Е. Кравчик<sup>\*\*\*)</sup>,  
С.А. Шевченко<sup>\*\*\*)</sup>*

<sup>\*)</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие "25 Государственный научно-исследовательский институт Минобороны России"

<sup>\*\*)</sup>Институт общей и неорганической химии им Н.С. Курнакова Российской академии наук

<sup>\*\*\*)</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие "Российский научный центр «Прикладная химия»"

Углерод-углеродные композиционные мембраны (УУКМ) имеют пористую структуру взаимосвязанных подсистем сорбирующих нанопор и технологических транспортных макропор. УУКМ микропористой структуры на основе карбида кремния являются эффективными адсорбентами для очистки водных растворов от 1,1-диметилгидразина до уровня предельно допустимой концентрации в воде водоемов (ПДК<sub>В</sub>). Определено время достижения равновесия в системе раствор-сорбент в статических условиях. Изучено влияние дисперсности УУКМ на их сорбционные свойства. Предложен возможный механизм сорбции 1,1-диметилгидразина с помощью УУКМ из водных растворов. Установлены требуемый удельный расход УУКМ и количество ступеней очистки водных растворов 1,1-диметилгидразина до уровня ПДК<sub>В</sub>.

*Ключевые слова:* 1,1-диметилгидразин, углерод-углеродные композиционные мембраны, сорбция, адсорбент.

The carbon-carbon composite membranes (CCCM) have pore structure of the interconnected sub-systems of adsorbative nanopores and of technological transport macropores. The CCCM of microporous structure on a basis of silicon carbide are effective adsorbents for clearing water solutions from 1,1-dimethylhydrazine up to a level of limit allowable concentration in water of reservoirs (EEA<sub>W</sub>). The time of achievement of equilibrium in system a solution – sorbent in static conditions has been determined. The influence of CCCM dispersivity on them sorption capacity has been investigated. The possible sorption mechanism of 1,1-dimethylhydrazine with CCCM from water solutions has been offered. The required specific expenditure CCCM and quantity of steps of clearing of water solutions 1,1-dimethylhydrazine up to a level EEA<sub>W</sub> have been estimated.

*Keywords:* 1,1-dimethylhydrazine, carbon-carbon composite membranes, sorption, adsorbent.

### Введение

Очистка водных растворов от 1,1- диметилгидразина является важной задачей, возникающей при его производстве и применении. Сложность проблемы состоит в том, что 1,1-диметилгидразин является высокотоксичным веществом 1-го класса опасности (ПДК<sub>В</sub> 1,1-диметилгидразина равно 0,02 мг/дм<sup>3</sup> [1]) и его попадание в организм человека (при вдыхании паров, проникновении через кожу) приводит к отравлению. Наиболее перспективным путем очистки водных растворов от 1,1-диметилгидразина является использование новых мембранных материалов, в качестве сорбентов, с регулируемым соотношением микро-, мезо- и транспортных пор. Несомненный инте-

рес в этом плане представляют углерод-углеродные композиционные мембраны сложнопористой структуры полученные путем термической обработки карбидов переходных металлов, кремния или бора.

Целью данной работы являлась очистка водных растворов от 1,1-диметилгидразина с использованием углерод-углеродных композиционных мембран.

### Экспериментальная часть

В данной работе были использованы образцы УУКМ микропористой структуры на основе карбида кремния, упрочненные пироуглеродом в виде дисков диаметром 20 мм и толщиной 1-2 мм или гранул с дисперсностью –1000 – 42 мкм.

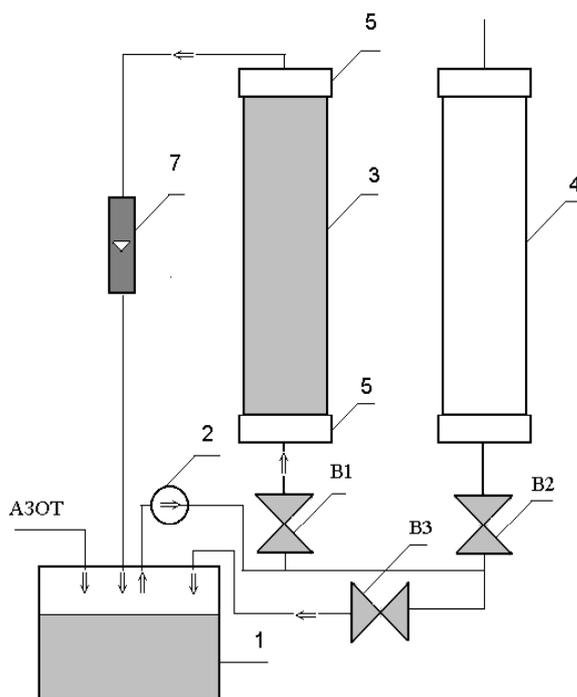
Таблица 1

Физические характеристики образцов углерод-углеродных композиционных мембран

Наименование	Значение
1. Фазовый состав, -	углерод
2. Содержание пироуглерода, %	27 – 29
3. Плотность кажущаяся, г/см <sup>3</sup>	0,62 – 0,63
4. Плотность пикнометрическая по гелию, г/см <sup>3</sup>	2,10 – 2,20
5. Открытая общая пористость, %	65 – 80
6. Объем макропор, %	0,38
7. Объем сорбирующих пор, см <sup>3</sup> /см <sup>3</sup>	0,35 – 0,44
8. Прочность при сжатии, МПа	14

Физические характеристики образцов УУКМ приведены в табл. 1.

Изучение сорбции 1,1-диметилгидразина из водных растворов проводили на лабораторной модульной адсорбционной установке, принципиальная схема которой приведена на рис. 1.



**Рис. 1.** Принципиальная схема лабораторной адсорбционной установки

1 - мерная емкость; 2 - гидравлический насос; 3, 4 - модуль; 5 - фланец; В<sub>1</sub>, В<sub>2</sub>, В<sub>3</sub> - вентиль; 7 - ротаметр

УУКМ помещали в модуль установки, который заполняли рассчитанным объемом водного раствора 1,1-диметилгидразина заданной концентрации.

Для исследований применяли свежеперегнанный 1,1-диметилгидразин.

Определение содержания 1,1-диметилгидразина в растворе проводили фотоклориметрическим методом с использованием 4-нитробензальдегида по методике М 6 02-505-075-2000 [2].

### Обсуждение результатов

Сложнопористая структура углерод-углеродных композиционных мембран характеризуется наличием взаимосвязанных подсистем сорбирующих нанопор (микро- и мезо-) и технологических транспортных макропор. Микропоры имеют средний радиус 0,7-1,0 нм, мезопоры – 2,0 – 20 нм, макропоры – 0,1-1,0 мкм [3]. Поэтому процессы вязкого течения потоков жидкостей различных свойств в таких компактных высокопористых телах характеризуются вовлечением пор различных структур. Процесс насыщения из парогазовой атмосферы образцов УУКМ 1,1-диметилгидразином подчиняется линейной зависимости суммарного количества адсорбированной жидкости, проходящей за это время через единицу контурной поверхности образца УУКМ, от корня квадратного из времени. Эта закономерность является косвенным подтверждением адсорбционно-конденсационного механизма насыщения УУКМ, когда жидкий адсорбтив 1,1-диметилгидразина капиллярными силами всасывается внутрь пористого тела образца, заполняя их в соответствии с уравнением :

$$V_{\Sigma}^{y\delta} = K_n \sqrt{\tau},$$

где  $V_{\Sigma}^{y\delta}$  - суммарный удельный поток адсорбата;

$K_n$  - коэффициент насыщения;

$\tau$  - время.

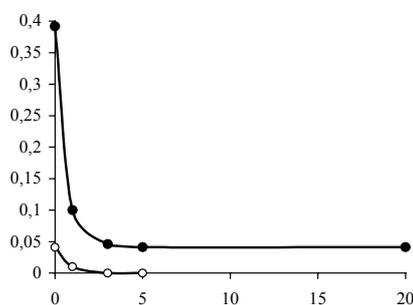
При этом высокая скорость насыщения микропористых сорбентов практически не зависит от количества транспортных макропор [4].

Установлено, что УУКМ обладают высокой сорбционной способностью по отношению к 1,1-диметилгидразину в водном растворе и очищают от него водные растворы за две стадии до уровня ПДК<sub>В</sub>.

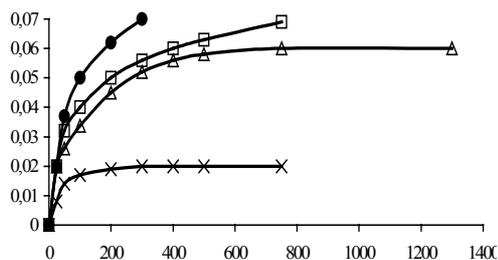
Равновесие в системе раствор-адсорбент в статических условиях (рис. 2) наступает примерно по истечении трех часов работы адсорбента, независимо от исходной концентрации 1,1-диметилгидразина в растворе (С), и увеличение времени адсорбции не является эффективным.

Сравнение сорбционной емкости (α) УУКМ различной дисперсности и известных активных углей СКТ-2 в статическом режиме показало, что основное насыщение микропор УУКМ 1,1-диметилгидразином из его водного раствора происходит при концентрациях до 200 мг/дм<sup>3</sup>. Причем сорбционная емкость УУКМ (0,07 г/г), примерно, в 3 раза выше, чем у активных углей СКТ-2 (0,02 г/г) (рис. 3).

Такое высокое сродство УУКМ к 1,1-диметилгидразину и относительно высокие значения удельной адсорбции и сорбционной емкости (по отношению к активным углям СКТ) можно объяснить сложнопористой структурой УУКА, характеризующейся наличием взаимосвязанных подсистем адсорбирующих нанопор (микро- и мезо -) и технологических транспортных макропор и наличием сопряженных ненасыщенных углеродных структур, π-система которых способна образовывать связи с протондонорными соединениями.



**Рис. 2.** Зависимость концентрации 1,1-диметилгидразина в растворе от времени сорбции УУКМ: 1 - I ступень очистки; 2 - II ступень очистки



**Рис. 3.** Изотермы адсорбции 1,1-диметилгидразина из разбавленных водных растворов УУКМ и активными углями СКТ-2.: Δ - УУКМ 100 мкм; □ - УУКА 100 мкм; ● - УУКМ 42 мкм; x - СКТ-2 1500 мкм

Возможен следующий механизм адсорбции 1,1-диметилгидразина из водного раствора УУКМ.

Микропоры УУКА гидрофобны. Под действием молекул воды происходит гидрофилизация поверхности сорбирующих пор, вероятно за счет образования на ней гидроксильных групп ОН<sup>-</sup>. После стабилизации поверхностных свойств сорбирующих микропор процесс насыщения подчиняется адсорбционно-конденсационному механизму вплоть до заполнения примерно 60 % их сорбционной емкости. Дальнейшее насыщение сопровождается торможением процесса, что может быть связано с конкурирующей адсорбцией молекул воды. Гидрофилизация поверхности макропор ухудшает ее смачиваемость жидким 1,1-диметилгидразином, тем самым, исключая возможность его растекания из подсистемы микропор в подсистему макропор.

Расчет удельного количества адсорбента (m) и требуемого числа ступеней очистки водных растворов от гептила до концентрации не более ПДК<sub>В</sub> проводили используя данные изотерм приведенных на рисунке 3 по формуле :

$$m = (C_0 - C_k) / \alpha , \text{ где}$$

C<sub>0</sub> - исходная концентрация гептила в растворе;

C<sub>k</sub> - конечная концентрация гептила в растворе;

α - удельная адсорбция.

Полученные данные приведены в табл. 2.

Сокращение удельного расхода адсорбента можно достигнуть, используя многоступенча-

Таблица 2.

 Удельный расход УУКМ на очистку водного раствора гептила до ПДК<sub>В</sub>

Число ступеней	Показатели				
	$C_0$ , г/дм <sup>3</sup>	$C_k$ , г/дм <sup>3</sup>	$\alpha$ , г/г	$m$ , г/дм <sup>3</sup>	$m_{\Sigma}$ , г/дм <sup>3</sup>
1	0,4	0,00002	$(8,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	4999,79	4999,79
2	0,4	0,01	$(2,2 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	17,72	142,47
	0,01	0,00002	$(8,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	124,75	
3	0,4	0,02	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$	15,83	42,83
	0,02	0,002	$(8,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$	2,25	
	0,002	0,00002	$(8,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	24,75	
4	0,4	0,04	$(3,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$	14,40	41,72
	0,04	0,005	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$	2,19	
	0,005	0,002	$(8,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$	0,38	
	0,002	0,00002	$(8,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-5}$	24,75	

тую очистку раствора, когда на каждой ступени существенно сокращается разность между исходной и конечной концентрациями гептила в растворе. Из данных таблицы. 2 видно, что наиболее эффективна трехступенчатая схема очистки, при этом расход адсорбента снижается, по сравнению с одноступенчатой, в 117 раз. Увеличение числа ступеней до четырех и более не имеет смысла, так как, снижение расхода адсорбента незначительно.

### Выводы

Углерод-углеродные композиционные мембраны микропористой структуры на основе карбида кремния позволяют проводить очистку водных растворов от 1,1-диметилгидразина до уровня его предельно допустимой концентрации в воде водоемов. Наиболее эффективна трехступенчатая схема очистки. Возможный механизм сорбции 1,1-диметилгидразина из водного раствора УУКА заключается в гидрофилизация поверхности сорбирующих пор с по-

следующим адсорбционно-конденсационным процессом сорбции 1,1-диметилгидразина и молекул воды.

### Литература

1. Санитарные правила и нормы охраны поверхности вод от загрязнений // СанПиН № 4630-88. С.24, 26.
2. Метод выполнения измерения массовой концентрации гептила в пробах сточных вод фотоколориметрическим методом с п-нитробензальдегидом // Количественный химический анализ вод. Методика М 6 02-505-075-2000. С-Пб: РНЦ «ПХ», 2000.
3. Шевченко С.А., Романова Т.М., Кукушкина Ю.А., Аварбэ Р.Г. Особенности динамики процесса поглощения паров органических веществ из атмосферы углерод-угле родными композиционными материалами // ЖПХ. 1999. Т.72. № 12. С. 2031-2033.
4. Мошковский В.Б., Аварбэ Р.Г., Кукушкина Ю.А., Соколов В.В. Особенности процесса капиллярной пропитки бензолом некоторых углеродсодержащих материалов сложнопористой структуры // ЖПХ. 1999. Т. 72. № 12. С. 2033-2036.