

## РЕГЕНЕРАЦИЯ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МЕМБРАН 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» "

Изучены различные способы регенерации углерод-углеродных композиционных мембран (УУКМ) от 1,1-диметилгидразина. Установлено, что наиболее эффективным методом регенерации УУКМ является обработка его перегретым водяным паром при температуре  $(280 \pm 5)^\circ\text{C}$  в течение 3 ч с интенсификацией процесса 5 %-ым водным раствором азотной кислоты, причем многократная сорбция 1,1-диметилгидразина с последующей регенерацией УУКМ перегретым паром (10 циклов) не приводит к заметному снижению сорбционной емкости адсорбента. Показано, что в процессе регенерации происходит деструкция 1,1-диметилгидразина на малотоксичные соединения.

*Ключевые слова:* 1,1-диметилгидразин, углерод-углеродные композиционные мембраны, регенерация, сорбционная емкость, деструкция.

The different ways of regeneration of carbon-carbonic composite membranes (CCCM) from 1,1-dimethylhydrazines are studied. It is established, that the most effective method of regeneration CCCM is the processing by its overheated water vapor at the temperature of  $(280 \pm 5)^\circ\text{C}$  within 3 h with intensification of process by 5 % aqueous solution of nitric acid, and the repeated sorption of 1,1-dimethylhydrazine with the subsequent regeneration of CCCM by a superheated steam (10 cycles) does not result in a noticeable decrease sorbptive capacity of an adsorbent. It is rotined, that during regeneration there is a destruction of 1,1-dimethylhydrazine on small toxic substances.

*Keywords:* 1,1-dimethylhydrazine, carbon-carbonic composite membranes, regeneration, sorbptive capacity, destruction.

### Введение

Одним из основных свойств, характеризующих адсорбент, является его способность восстанавливать свою сорбционную емкость при регенерации. Для углеродсодержащих адсорбентов наиболее распространены методы регенерации, основанные на их термической обработке. Однако, сложность проблемы состоит в том, что при регенерации адсорбентов от 1,1-диметилгидразина (ДМГ) возможно выделение продуктов его неполного окисления, например, нитрозодиметиламина ( $\text{ПДК}_в=0,01 \text{ г/дм}^3$ ) [1], токсичность которых выше, чем ДМГ.

Целью данной работы являлась разработка метода регенерации углерод-углеродных композиционных мембран (УУКМ) от ДМГ без образования токсичных продуктов его неполного окисления с сохранением сорбционных свойств УУКМ после его многократной регенерации.

### 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. Физические характеристики образцов УУКМ и их сорбционные свойства приведены в [2].

Для исследований применяли свежеперегнаный ДМГ.

Процесс регенерации УУКМ от ДМГ изучали методами термодесорбции, обработкой потоком нагретого воздуха и водяным паром.

Насыщение образцов УУКМ парами ДМГ проводили на установке "Sartorius" (Германия). Динамику процесса сорбции – десорбции контролировали по непрерывной записи процесса на диаграмме. Установка позволяет исследовать образцы адсорбента массой до 50 г; регистрировать прибыль (убыль) массы до 2,0 г. Погрешность изме-

рения массы – 5 мг. На этой же установке изучали термодесорбцию УУКМ.

Конденсат и газовую фазу, образующиеся в процессе регенерации, контролировали на содержание ДМГ и продуктов его неполного окисления методами химического потребления кислорода (ХПК), фотокалориметрии (с использованием 4-нитробензальдегида по методике М 6 02-505-075-2000 [3]) и хромато-масс-спектрометрическим методом. Использовали хромато-масс-спектрометр JMS-D 300 с компьютером JMA-2000 и хроматографом HP 5890, состыкованным с масс-спектрометром с помощью струйного сепаратора. Для хроматографического разделения использовали кварцевую капиллярную колонку 30 м x 0,53 мм со слабополярной жидкой неподвижной фазой DB-5. Хроматографическое разделение проводили при температуре инжектора 280 °С и скорости газоносителя гелия 1 см<sup>3</sup>/мин (сброс 1:10). Для достижения наилучшего разделения применяли следующие режимы программирования нагрева:

30 °С – 4 мин изотерма – 5 °С/мин – 280 °С;

30 °С – 4 мин изотерма – 12 °С/мин – 300 °С;

30 °С – 4 мин изотерма – 6 °С/мин – 120 °С;

Стандартные масс-спектрометрические условия:

– температура источника ионов – 150 °С, энергия ионизирующих электронов 70 эВ;

– ускоряющее напряжение 3 кВ, диапазон массовых чисел от 35 до 450 m/z.

Идентификация осуществлялась с помощью программы библиотечного поиска (библиотека масс-спектров Willey 275), и на основании расшифровки масс-спектров по основным закономерностям фрагментации органических соединений под электронным ударом [4, 5]. Используемая библиотека содержит сведения о масс-спектрах 270 тысяч органических соединений. Для количественного анализа использовали внутренний стандарт – дейтеронафталин.

## Обсуждение результатов

### Термодесорбция

Как видно из таблицы 1, при термодесорбции избыточная масса адсорбента  $\Delta m$  (отношение разницы масс адсорбента после сорбции и исходной к исходной массе сорбента) после его регенерации мало меняется с увеличением температуры и времени и составляет 30,5–32,8 %. Это можно объяснить тем, что адсорбированный ДМГ находится в двух состояниях: относительно слабо связанном адсорбционными силами и более прочно связанном в результате взаимодействия молекул ДМГ с сопряженными ненасыщенными углеродными структурами,  $\pi$ -система которых способна образовывать связи с протонодонорными соединениями. Таким образом, термодесорбцией, без применения других приемов регенерации сорбента, невозможно восстановить исходную сорбционную емкость УУКМ.

№ образца	$\Delta m^*$ до регенерации, %	Условия регенерации		$\Delta m$ после регенерации, %
		Температура, °С	Время, ч	
1	57,1	комнатная	1-3	31,9
2	40,8	100	1-3	32,8
3	51,7	150	1-3	31,5
4	39,0	200	1-3	30,5
5	43,7	250	1-3	31,4

\*  $\Delta m$  - избыточная масса образца УУКМ

**Табл. 1.** Регенерация образцов УУКМ от ДМГ термодесорбцией

### Регенерация потоком нагретого воздуха

Продувка нагретого воздуха через образец УУКМ с температурой от 150 до 350 °С не позволяет регенерировать УУКМ до нулевой избыточной массы (табл. 2, образец №1) даже при времени воздействия до 25 ч. Увеличение температуры до 400 °С приводит к необратимым изменениям образца ( $\Delta m = -8,4$  %). Регенерация УУКМ при температуре 380 °С позволяет достигнуть нулевой избыточной массы (табл. 2, образец №4).

№ образца	Δm* до регенерации, %	Условия регенерации						
		t, °C	150	200	300	350	350	400
1	30,2	t, °C	150	200	300	350	350	400
		τ, ч	5	5	5	5	5	5
		Δm, %	20,9	15,4	3,2	9,7	3,3	8,4
2	31,1	t, °C	350	-	-	-	-	-
		τ, ч	5	-	-	-	-	-
		Δm, %	1,6	-	-	-	-	-
3	31,9	t, °C	370	-	-	-	-	-
		τ, ч	5	-	-	-	-	-
		Δm, %	1,1	-	-	-	-	-
4	30,8	t, °C	380	380	380	380	-	-
		τ, ч	0,5	0,5	0,5	0,5	-	-
		Δm, %	3,1	2,0	0,8	0,0	-	-

\* Δm - избыточная масса образца УУКМ

Табл. 2 Регенерация образцов УУКМ от ДМГ потоком нагретого воздуха

На рисунке 1 приведены зависимости удельной адсорбции (φ) от времени сорбции (τ) ДМГ из водного раствора регенерированным образцом УУКМ в сравнении с исходным, из чего видно, что у регенерированного образца через 2 ч сорбционная емкость снижается на 10,9 %. Это указывает на изменение его структурных характеристик.

Таким образом, при регенерации УУКМ от ДМГ потоком нагретого воздуха с температурой 380 °С возможно полное восста-

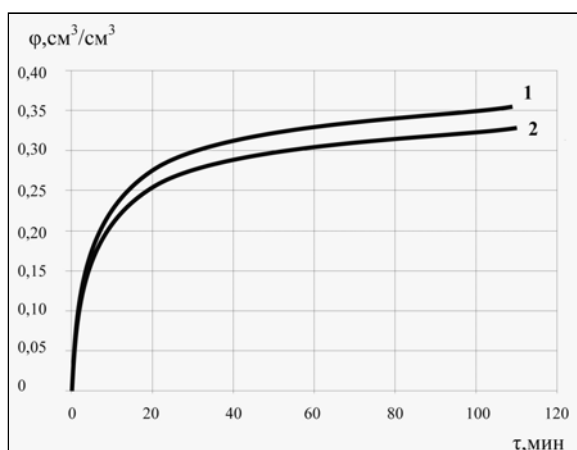


Рис. 1. Изменение сорбционной емкости УУКМ после регенерации от ДМГ потоком нагретого воздуха с температурой 380 °С: 1- исходный образец УУКМ; 2- образец УУКМ после регенерации

новление первоначальной массы адсорбента. Однако при этом происходит значительное снижение его сорбционной емкости уже после первого цикла регенерации, что практически превращает УУКМ в одноразовый адсорбент.

Регенерация водяным паром

Регенерации УУКМ от ДМГ водяным паром при 100 °С позволяет снизить избыточную массу УУКМ примерно вдвое и является малоэффективной. Увеличение времени воздействия водяным паром с 0,5 до 4,0 ч не оказывает существенного влияния на изменение избыточной массы образца адсорбента.

В таблице 3 приведены результаты, полученные при регенерации образцов УУКМ в несколько стадий, путем обработки его водяным паром при температурах 150–180 °С, которые показывают, что при обработке образцов УУКМ водяным паром с температурой 280 °С с интенсификацией процесса 5 %-ым водным раствором HNO<sub>3</sub> (при объемном соотношении адсорбент - водный раствор кислоты, равном 1 : 25) избыточная масса образца снижается до нуля.

№ образца	Активирующий агент	Температура регенерации, °С	Δm* до регенерации, %	Время регенерации, ч	Δm после регенерации, %
1	Водяной пар	150±5	37,4	2	17,2
				4	15,7
2	Водяной пар	200±5	37,2	1	15,6
				2	14,5
3	Водяной пар	280±5	32,7	3	5,4
				6	2,9
				9	2,6
4	5%-ый водный раствор HNO <sub>3</sub>	20±5	32,7	0,2-0,3**	-
				Водяной пар	280±5
	2	0,4			

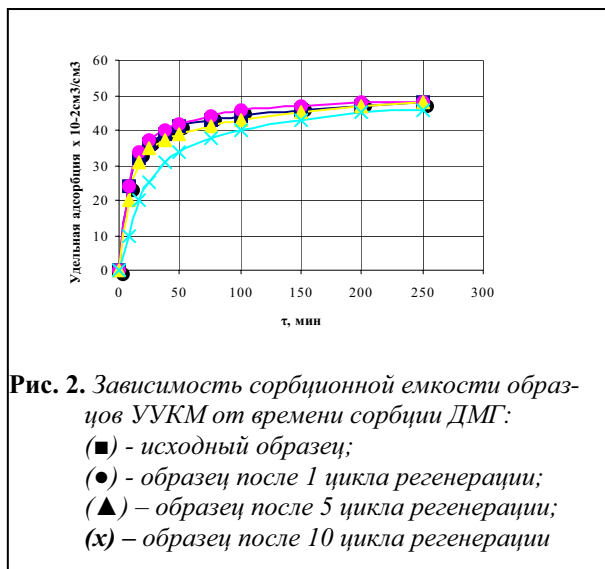
\*Δm - избыточная масса образца УУКМ

\*\* - обработка после первой стадии регенерации

Табл. 3 Регенерация образцов УУКМ от ДМГ водяным паром при различных температурах

На рисунке 2 приведены зависимости удельной адсорбции (φ) образцов УУКМ (исходного и после регенерации) от времени сорбции (τ). Многократная сорбция ДМГ с последующей регенерацией УУКМ перегретым паром (10 циклов) не приводит к за-

метному снижению его сорбционной емкости. Видно небольшое снижение скорости заполнения сорбирующих пор, выражающееся в некотором уменьшении крутизны кривых зависимости  $\Phi$  от  $\tau$  в начальный, наиболее активный период сорбции. Однако, по истечении 2 ч сорбционная емкость УУКМ достигает практически максимальных значений, независимо от числа циклов регенерации.



**Рис. 2.** Зависимость сорбционной емкости образцов УУКМ от времени сорбции ДМГ:  
 (■) - исходный образец;  
 (●) - образец после 1 цикла регенерации;  
 (▲) - образец после 5 цикла регенерации;  
 (x) - образец после 10 цикла регенерации

Поровая структура образца УУКМ после 10 циклов регенерации характеризуется уменьшением общей пористости на 3% по сравнению с исходной. Стабильность сорбционной емкости УУКМ можно объяснить тем, что избыточная масса образца ~ 0,4 % остается лишь в макропорах УУКМ и является практически пренебрежимо малой.

В процессе регенерации УУКМ обработкой перегретым водяным паром ( $280 \pm 5$ ) °С с интенсификацией процесса 5%-ым водным раствором  $\text{HNO}_3$  были отобраны и исследованы пробы конденсата и газовой фазы. Величина химического потребления кислорода (ХПК) в пробах составила 3-4 мг/дм<sup>3</sup>, что означает практическое отсутствие органических потребителей кислорода.

В пределах чувствительности фотоколориметрического метода и метода масс-спектрального анализа присутствие ДМГ и его производных в отобранных пробах не регистрируется.

Соотношение интенсивностей полученных линий масс-спектров азота, кислорода, диоксида углерода, аргона показывает повышенное содержание в пробах диоксида углерода. Попытка концентрирования продуктов анализа в пробах вымораживанием жидким азотом с последующим вакуумированием азота и кислорода не привела к появлению в спектрах линий ДМГ и его производных. Полученные результаты свидетельствуют о деструкции адсорбированного ДМГ на низкомолекулярные нетоксичные вещества ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{N}_2$ ).

### Выводы

Обработка углерод-углеродных композиционных мембран перегретым водяным паром при температуре ( $280 \pm 5$ ) °С в течение 3 ч с интенсификацией процесса 5%-ым водным раствором азотной кислоты позволяет проводить их многократную регенерацию (до 10 циклов) от поглощенного 1,1-диметилгидразина без изменения сорбционных свойств и качества УУКМ. В процессе регенерации не выделяются высокотоксичные продукты неполного окисления 1,1-диметилгидразина, а происходит их деструкция до азота, диоксида углерода и воды.

### Литература

1. Санитарные правила и нормы охраны поверхности вод от загрязнений // СанПиН № 4630-88. С.24, 26.
2. Попов О.В., Маньшев Д.А., Островская В.М. и др. Углерод-углеродные композиционные мембраны для очистки водных растворов от 1,1 диметилгидразина // Мембраны. Критические технологии. 2003. №4. С.3-6.
3. 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.
4. Полякова А.А., Хмельницкий Р.А. Масс-спектрометрия в органической химии. // Л.: Химия, 1972. 247 с.
5. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. // М.: Химия, 1976. 384 с.