

**Коржик В.Н.<sup>1</sup>**, докт. техн. наук, проф., **Колесник В.В.<sup>2</sup>**,  
канд. техн. наук, **Орлик В.Н.<sup>3</sup>**, канд. техн. наук,  
**Шевченко В.Е.<sup>1</sup>**, канд. техн. наук, **Косташ С.М.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> **Институт электросварки им. Е.О.Патона НАН Украины, Киев**  
ул.Боженко, 11, 03680 Киев, Украина, e-mail: vnkorzhyk@gmail.com

<sup>2</sup> **Киевская государственная академия водного транспорта**  
**им. гетьмана Петра Конашевича-Сагайдачного, Киев**  
ул. Кирилловская, 9, 04071 Киев, Украина, e-mail: orlykvol@gmail.com

<sup>3</sup> **Институт газа НАН Украины, Киев**  
ул. Дегтяревская, 39, 03113 Киев, Украина, e-mail: orlykvol@gmail.com

## Термодинамический анализ процесса нейтрализации сильнотоксичных стоков

Проведен термодинамический анализ процесса термического разложения высокотоксичных веществ: гидразина, диметилгидразина и тетраоксида диазота, находящихся в жидких смесях в разных концентрациях. Расчеты равновесных составов проведены в широком температурном диапазоне, обеспечиваемом пароводяным плазмотроном. Цель исследования состояла в том, чтобы найти оптимальную область рабочих параметров, обеспечивающих полное разложение вышеуказанных высокотоксичных исходных веществ с минимальным образованием вторичных вредных образований и экономными показателями удельных энергетических затрат. В результате численного анализа выбран диапазон рабочих параметров, в котором достигается практически полная степень очистки от исходных высокотоксичных веществ. Определены методы обезвреживания вторичных вредных выбросов. *Библ. 9, рис. 7.*

**Ключевые слова:** сильнотоксичные стоки, вторичные загрязнители, термодинамический анализ, степень очистки.

Обезвреживание жидких стоков, содержащих сильнотоксичные компоненты, предельно допустимая концентрация которых составляет десятые доли миллиграммов на кубический метр, представляет собой сложную затратную проблему, требующую особой осторожности и тщательности при проведении опытных работ. В таких случаях особая роль отводится расчетному этапу работ, что позволяет до минимума свести перечень вопросов, для решения которых необходимо проведение физических экспериментов.

Известны различные способы решения подобных проблем: адсорбционные [1, 2], химические [3–5], каталитические [3, 6, 7], каждый из которых при реализации встречает определенные трудности: образование вторичных загрязнителей, дороговизна адсорбентов и катализаторов, проблемы регенерации или утилизации последних и т.п.

В данной работе рассматривается термический метод разложения высокотоксичных соединений: гидразина, диметилгидразина, тетраоксида диазота, содержащихся в стоках.

Не располагая кинетикой разложения указанных соединений, предполагаем, что при

достаточно высоких температурах и соответствующем времени пребывания в зоне высоких температур достигается практически полная степень превращения опасных составляющих жидкой смеси. Такое предположение видится физически обоснованным, поскольку, по литературным данным, температура разложения гидразина 250–310 °С, диметилгидразина  $\geq 350$  °С, тетраоксида диазота 140 °С.

Данное предположение позволило с помощью специализированного программного комплекса [8] рассчитать температурные зависимости концентраций компонентов разложения высокотоксичных стоков различного вида и необходимые при этом затраты энергии.

### Водные стоки, содержащие диметилгидразин

Термическое разложение диметилгидразина продуцирует наибольшее разнообразие результирующих веществ из-за наличия углерода, присутствие которого потенциально опасно в силу возможности образования синильной кислоты — вторичного загрязнителя, практи-

чески не уступающего по токсичности исходному веществу.

На рис.1, 2 представлены температурные зависимости концентраций вредных вторичных продуктов термического разложения смеси диметилгидразина и воды, содержащей 20 % (об.) диметилгидразина, предельно допустимая концентрация которых в определенных температурных диапазонах может быть заметно превышена для производственных помещений. Это вынуждает принимать дополнительные меры обезвреживания вторичных загрязнителей. В заметных количествах из вторичных загрязнителей образуются синильная кислота, аммиак, оксид углерода, оксиды азота, наиболее опасным из которых является синильная кислота HCN.

Вероятной причиной образования HCN является недостаток кислорода для более глубокого окисления углерода до CO, недоокисленные остатки которого являются одним из компонентов при образовании синильной кислоты. Это предположение подтверждается расчетами равновесных составов компонентов разложения  $C_2H_8N_2$  при добавлении кислорода в исходную смесь. Действительно, в этом случае концентрация HCN практически равна нулю. Аналогичный

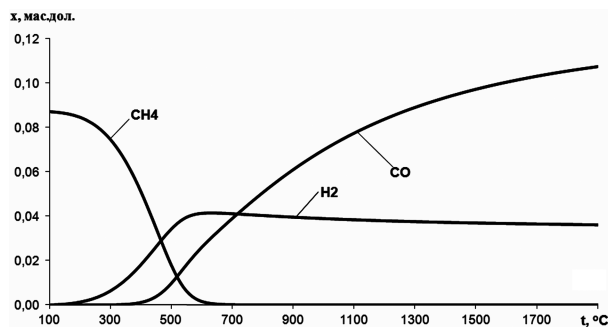


Рис.1. Зависимость равновесных концентраций продуктов термического разложения смеси  $C_2H_8N_2-H_2O$  (содержание  $C_2H_8N_2$  — 16,40 % (об.)) от температуры.

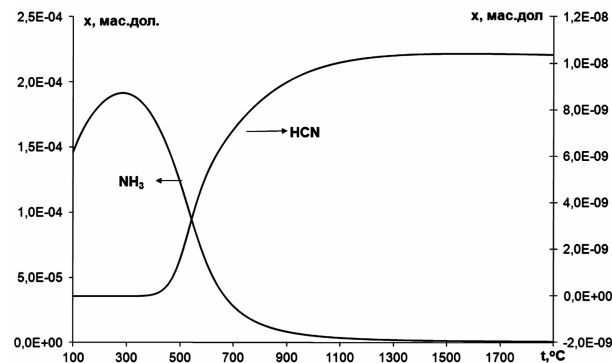


Рис.2. Изменение концентрации аммиака ( $NH_3$ ) и синильной кислоты (HCN) от температуры при термическом разложении смеси  $C_2H_8N_2-H_2O$  (содержание  $C_2H_8N_2$  — 16,40 % (мас.)).

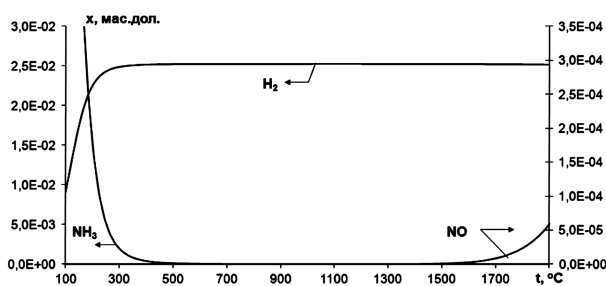


Рис.3. Зависимости концентраций аммиака и водорода и оксида азота в продуктах термического разложения смеси  $N_2H_4-H_2O$  (содержание  $N_2H_4$  — 20,05 % (мас.)).

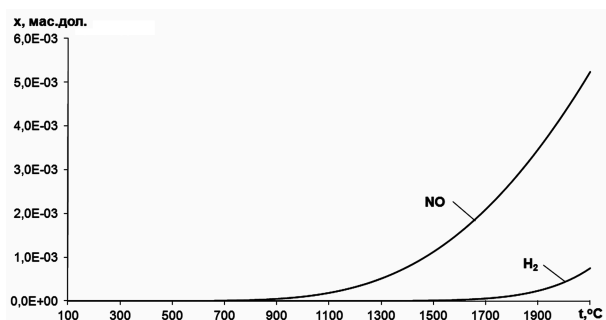


Рис.4. Зависимости концентраций аммиака и водорода от температуры в продуктах термического разложения смеси  $N_2O_4-H_2O$  (содержание  $N_2O_4$  — 26,40 % (мас.))

эффект достигается при добавлении воды, однако это приводит к дополнительным энергозатратам.

### Водные стоки, содержащие гидразин

При термическом разложении гидразина  $N_2H_4$ , содержащегося в водных смывах, из опасных вторичных соединений в концентрациях, превышающих ПДК в определенных температурных диапазонах, образуются водород, оксиды азота и аммиак (рис.3). В области предполагаемой температуры термообработки 1000–1200 °C аммиак практически полностью разлагается, а оксид азота активно образуется при температурах выше 1500 °C.

### Водные стоки, содержащие тетраоксид диазота

При термической переработке тетраоксида диазота  $N_2O_4$  из вторичных опасных образований, превышающих ПДК, образуется только оксид азота (рис.4). В области температур, превышающих 1800 °C, начинается образование водорода.

### Совместная переработка стоков

С точки зрения снижения энергозатрат представляет интерес рассмотреть совместное

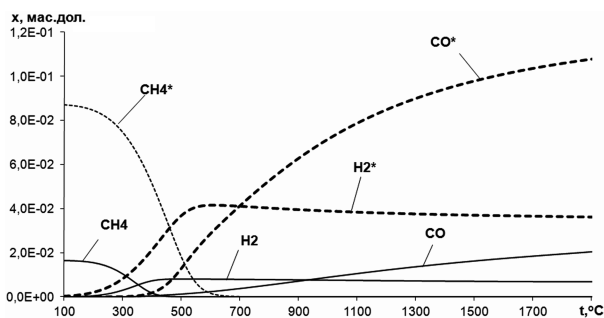


Рис.5. Сравнительные зависимости равновесных концентраций продуктов термического разложения смесей  $C_2H_8N_2-N_2O_4-H_2O$  (сплошные линии) и  $C_2H_8N_2-H_2O$  (пунктир).

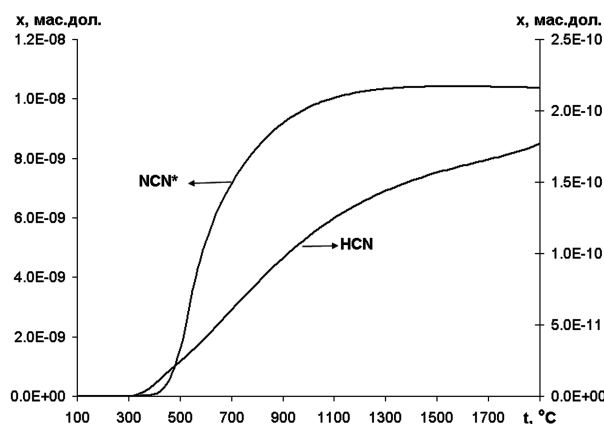


Рис.6. Сравнительные зависимости равновесных концентраций HCN при термическом разложении смесей  $C_2H_8N_2-N_2O_4-H_2O$  и  $C_2H_8N_2-H_2O$  (\*).

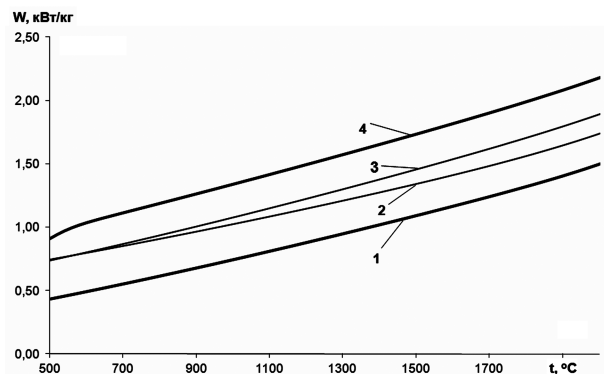


Рис.7. Удельные энергетические затраты при термическом разложении смесей  $C_2H_8N_2-N_2O_4-H_2O$  (линия 1),  $N_2O_4-H_2O$  (линия 2),  $N_2H_4-H_2O$  (линия 3),  $C_2H_8N_2-H_2O$  (линия 4).

разложение всех опасных веществ либо их миксирование в определенных соотношениях. Априори видится целесообразным совместное обезвреживание  $C_2H_8N_2$  и  $N_2O_4$ , являющихся донорами углерода и кислорода. При условии достаточного количества кислорода для полного связывания углерода в продуктах разложения будет отсутствовать HCN, в то же время умень-

шится количество образовавшегося оксида азота из-за дефицита кислорода.

Очевидно, что при технологическом оформлении процесса совместной переработки необходимо будет принять особые меры, исключающие возможность взрыва. Одним из технологических решений может быть параллельное разложение в автономных реакционных камерах  $C_2H_8N_2$ ,  $N_2O_4$  и  $N_2H_4$  с последующим смешением горячих продуктов разложения в смесительной реакционной камере.

В качестве примера, на рис.5, 6 приведены концентрационные зависимости продуктов разложения смеси  $C_2H_8N_2-N_2O_4-H_2O$ . Концентрация синильной кислоты не превышает  $10^{-10}$  мас. долей, что заметно ниже допустимых норм для производственных помещений.

При сравнении удельных затрат термического разложения смесей  $C_2H_8N_2-H_2O$  и  $C_2H_8N_2-N_2O_4-H_2O$  видно заметное уменьшение энергозатрат при совместной переработке смеси  $C_2H_8N_2-N_2O_4-H_2O$  (рис.7).

### Выводы

В результате термодинамического анализа процесса термического разложения водных сточков, содержащих высокотоксичные вещества  $C_2H_8N_2$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2H_4$ , показано, что эти вещества в рекомендуемом температурном диапазоне  $1000-1200$  °C полностью разрушаются, а из вторичных опасных веществ образуются HCN, CO,  $H_2$ ,  $NO_x$ . Обезвреживание синильной кислоты достигается добавлением воды в реакционный объем либо совместной переработкой диметилгидразина и  $N_2O_4$ . Окисление оксида углерода и водорода до безопасных диоксида углерода и воды не представляет сложности. Восстановление или связывание оксидов азота решается разными способами, и проблема только в выборе наиболее эффективного с точки зрения полноты обезвреживания и стоимости. По предварительным оценкам, в рассматриваемом случае наиболее приемлемым является селективное восстановление оксидов азота на серебряно-оксидоалюминиевых катализаторах, разработанных в Институте физической химии НАН Украины [9].

### Список литературы

1. Голуб С.Л. Хромато-масс-спектрометрия продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на поверхности шунгитового материала : Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — <http://www.dissercat.com/content/khromato-mass-spektrometriya-produktov-transformatsii-nesimmetrichno-go-dimetilgidrazina-na-p>

2. Гоголашвили Э.Л., Молгачева И.В., Исаков А.А. Обезвреживание гидразина в сточных водах. *Теплоэнергетика*. 2001. № 11. С. 55–60.
3. Одрит Л., Отг Б. Химия гидразина. М. : Изд-во иностр. лит., 1954. 238 с.
4. Колесников С.В. Окисление несимметричного диметилгидразина (гептила) и идентификация продуктов его превращения при проливах. Новосибирск : Изд-во СибАК, 2014. 110 с.
5. Греков А.П., Веселов В.Я. Физическая химия гидразина. Киев : Наук. думка, 1979. 264 с.
6. Ташланов В.В. Моделирование процессов тепло- и массопереноса при каталитической нейтрализации газовых выбросов жидких токсических компонентов ракетного топлива : Автореф. дис. ... канд. техн. наук. — <http://www.dissercat.com/content/modelirovanie-protsessov-teplo-i-massoperenos-a-pri-kataliticheskoi-neutralizatsii-gazovykh-v>
7. Коровин Н.В. Гидразин. М. : Химия, 1980. 272 с.
8. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М. : Металлургия, 1994. 353 с.
9. Попович Н.А., Соловьев С.А., Орлик С.Н. Селективное восстановление оксидов азота (NO<sub>x</sub>) оксигенатами и углеводородами на бифункциональных серебряно-оксидноалюминиевых катализаторах (Обзор). *Теоретическая и экспериментальная химия*. 2016. Т. 52, № 3. С. 133–151.

Поступила в редакцию 25.01.18

**Коржик В.М.<sup>1</sup>**, докт. техн. наук, **Колесник В.В.<sup>2</sup>**, канд. техн. наук,  
**Орлик В.М.<sup>3</sup>**, канд. техн. наук, **Шевченко В.Ю.<sup>1</sup>**, канд. техн. наук,  
**Косташ С.М.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> **Інститут електрозварювання ім. Є.О.Патона НАН України, Київ**  
 вул.Боженка, 11, 03680 Київ, Україна, e-mail: vnkorzhyk@gmail.com

<sup>2</sup> **Київська державна академія водного транспорту ім. гетьмана Петра Конашевича-Сагайдачного, Київ**  
 вул. Фрунзе, 9, 04071 Київ, Україна, e-mail: orlykvol@gmail.com

<sup>3</sup> **Інститут газу НАН України, Київ**  
 вул. Дегтярівська, 39, 03113 Київ, Україна, e-mail: orlykvol@gmail.com

## Термодинамічний аналіз процесу нейтралізації високотоксичних стоків

Проведено термодинамічний аналіз процесу термічного розкладання високотоксичних речовин: гідразину, диметилгидразина і азотний тетраоксид, що знаходяться в рідких сумішах в різних концентраціях. Розрахунки рівноважних складів проведені в широкому температурному діапазоні, яке забезпечується пароводяним плазмотроном. Мета дослідження полягала в тому, щоб знайти оптимальну область робочих параметрів, що забезпечують повне розкладання вищевказаних високотоксичних вихідних речовин з мінімальним утворенням вторинних шкідливих утворень і економічними показниками питомих енергетичних витрат. В результаті чисельного аналізу обраний діапазон робочих параметрів, в якому досягається практично повна ступінь очищення від вихідних високотоксичних речовин. Визначено методи знешкодження вторинних шкідливих викидів. *Бібл. 9, рис. 7.*

**Ключові слова:** високотоксичні стоки, вторинні забруднювачі, термодинамічний аналіз, ступінь очищення.

**Korzhuk V.M.<sup>1</sup>**, Doctor of Technical Sciences, **Kolesnyk V.V.<sup>2</sup>**, Candidate of Technical Sciences, **Orlyk V.M.<sup>3</sup>**, Candidate of Technical Sciences, **Shevchenko V.Yu.<sup>1</sup>**, Candidate of Technical Sciences, **Kostash S.M.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> **E.O.Paton Electric Welding Institute of NAS of Ukraine, Kiev**  
11, Bozhenko Str., 03680 Kiev, Ukraine, e-mail: vnkorzhuk@gmail.com

<sup>2</sup> **The Kyiv State Maritime Academy after Hetman Petro Konashevich-Sahaydachniy, Kiev**  
9, Kyrylovska Str., 04071 Kiev, Ukraine, e-mail: orlykvool@gmail.com

<sup>3</sup> **The Gas Institute of National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev**  
39, Degtyarivska Str., 03113 Kiev, Ukraine, e-mail: orlykvool@gmail.com

## Thermodynamic Analysis of Highly Toxic Effluents Neutralization Process

Thermodynamic analysis of the high-toxic substances (hydrazine, dimethylhydrazine and dinitrogen tetroxide) thermal decomposition process contained in liquid mixtures in different concentrations was carried out. Calculations of equilibrium compositions were carried out in a wide temperature range for a steam-water plasmatron. The aim of the study was finding the operational parameter's optimal range of values ensuring the complete decomposition of primary high-toxic components provided secondary harmful substances minimal formation and obtaining acceptance level of specific energy consumption. The methods of further harmful secondary emissions neutralization have been determined. *Bibl. 9, Fig. 7.*

**Key words:** thermodynamic analysis, highly toxic effluents, secondary pollutants, purification degree.

### References

1. Golub S.L. [Chromato-mass spectrometry of transformation products of asymmetric dimethylhydrazine on the surface of shungite material] : Abstract on the degree of Candidate of Chemical Sciences. — <http://www.dissercat.com/content/khromato-mass-spektrometriya-produktov-transformatsii-nesimmetrichnogo-dimetilgidrazina-na-p> (Rus.)
2. Gogolashvili E.L., Molgacheva I.V., Isakov A.A. [Neutralization of hydrazine in sewage]. *Teploenergetika*. 2001. No. 11. pp. 55–60. (Rus.)
3. Audrieth L., Ogg B. [Chemistry of hydrazine]. Translate from English. Moscow : Izdatel'stvo inostrannoy literatury , 1954. 238 p. (Rus.)
4. Kolesnikov S.V. [Oxidation of unsymmetrical dimethylhydrazine (heptyl) and identification of the products of its transformation during straits]. Novosibirsk : Izd. SibAK, 2014. 110 p. (Rus.)
5. Grekov A.P., Veselov V.Ya. [Physical Chemistry of Hydrazine]. Kiev : Naukova dumka, 1979. 264 p. (Rus.)
6. Tashlanov V.V. [Modeling of processes of heat and mass transfer during catalytic neutralization of gas emissions of liquid toxic components of rocket fuel] : Abstract on the degree of Candidate of Technical Sciences. — <http://www.dissercat.com/content/modelirovanie-protsesov-teplo-i-massoperenosa-pri-kataliticheskoi-neutralizatsii-gazovykh-v> (Rus.)
7. Korovin N.V. [Hydrazine]. Moscow : Khimiya, 1980. 272 p. (Rus.)
8. Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. [Thermodynamic modeling in high-temperature inorganic systems]. Moscow : Metallurgiya, 1994. 353 p. (Rus.)
9. Popovych N.O., Soloviev S.O., Orlyk S.M. [Selective Reduction of Nitrogen Oxides (NO<sub>x</sub>) with Oxygenates and Hydrocarbons over Bifunctional Silver-Alumina Catalysts (Review)]. *Teoreticheskaya i eksperimentalnaya khimiya*. 2016. 52 (3). pp. 133–151. (Rus.)

Received January 25, 2018