

Summary

The new way of regeneration of antimonite sulfide-alkaline electrolyte wastes is developed by slags of the antimonite manufacture, allowing to clear electrolyte of harmful ballast salts, to take antimony from slags in a solution, to recycle sodium hydroxide. Optimum conditions of regeneration are: temperature 98 °C, duration of regeneration 3 hours, L:S=6:1, intensity of mixing 400 rpm, size of slag particles - 0,15 mm. Under these conditions residual concentration of $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ in a solution is less than 5 g/l, quantity NaOH recycled on 1 t slag, makes 0,3 t, extraction of antimony in a solution is 87,8 %.

Ключевые слова: regeneration; antimonite; electrolyte; sulfide-alkaline; wastes; slags; ballast; hydroxide; NaOH; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

*Казахский национальный технический
университет имени К.И. Сатпаева*

Поступила 05.10.2009 г.

УДК 520.876

*Ж.К. Жубатов, М.К. Наурызбаев, А.Д. Товасаров,
Д.С. Алексеева, Ш.С. Бисариева*

**АНАЛИЗ МЕТОДИКИ ТЕХНОЛОГИЙ ДЕТОКСИКАЦИИ ПОЧВ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ
КОМПОНЕНТАМИ РАКЕТНОГО ТОПЛИВА**

Рассматриваются и анализируются различные методики и технологий детоксикации почв, загрязненных токсичными компонентами ракетного топлива. Оценка и сравнение известных методов показали, что все эти методы в различных условиях эксплуатации наряду с достоинствами имеют и недостатки, не позволяющие использовать их в условиях существующих ограничений. В настоящее время вопрос разработки мобильных, применимых в труднодоступных местах, экономичных, экологически чистых методов детоксикации, основанных на повышении самоочищающей способности почв остается актуальным.

Одно из первых мест среди мер по преодолению негативного воздействия ракетно-космической деятельности (РКД) на природные экосистемы занимает в настоящее время ликвидация последствий аварийных проливов токсичных компонентов жидких ракетных топлив (КЖРТ) - несимметричного диметилгидразина (НДМГ или гептила) [1].

Проливы ракетного топлива на почву представляют особую опасность для окружающей среды. В отличие от атмосферного воздуха и открытых водоемов почва является той средой, где высокотоксичные вещества могут накапливаться и сохраняться на протяжении многих лет после пролива на почвенный покров.

В дальнейшем они могут вызвать загрязнение грунтовых вод, накапливаться в растениях, и, в конечном счете, отрицательно воздействовать на организм человека.

Кроме того, токсиканты могут вызвать стойкое и необратимое изменение природных экосистем вследствие естественных биологических процессов.

Оперативное проведение работ по локализации оказывает существенное влияние на размеры ущерба, нанесенного проливами токсичных веществ, в частности, НДМГ. Их воздействию в настоящее время подвергаются значительные территории районов падения отделяющихся частей ракет-носителей (РП ОЧ РН), поэтому проблема эффективной локализации проливов является особенно актуальной.

В реальных условиях обеззараживание грунта в месте пролива гептила долгое время проводилось обработкой его хлорными окислителями и термической обработкой путем открытого прожигания с добавлением керосина, что не обеспечивало безопасность для окружающей среды.

Процессы самоочищения ландшафтов от КРТ имеют полифакторный характер и протекают достаточно медленно (в ряде случаев двадцать лет и более) и требуют проведения мероприятий для их детоксикации и восстановления утраченных свойств.

Разработанные в различное время и используемые ныне методы детоксикации почвы, представлены достаточно широким спектром: химическими, физико-химическими, термическими, механическими и биологическими. Однако природно-климатические особенности РП 04 РН делают большинство из них непригодными.

В настоящее время предложено множество *термических методов* обезвреживания почвы и воды от НДМГ. У каждого метода есть свои особенности, однако общий принцип один - дезактивация НДМГ при высоких температурах. Используются специальные установки для сжигания водных растворов НДМГ. Почву и торф для десорбции НДМГ так же помещают в специальные камеры, где выдерживают при определенных температурах, однако десорбции НДМГ из почвы и торфа - очень длительный процесс, так как она способна - довольно сильно удерживать НДМГ. Так при температуре газа до 100 °С и времени выдержки 200 с концентрация НДМГ в грунте уменьшается со 100 до 10 мг/кг. Все используемые термические методы позволяют значительно снизить концентрацию НДМГ, однако имеют множество недостатков. Среди недостатков можно выделить загрязнение атмосферы при сжигании на открытом воздухе, сложность в аппаратном оформлении при сжигании в специальных печах либо реакторах, нарушение температурного режима почвы при воздействии на нее высоких температур, приводящее к значительным структурным и химическим изменениям в ее составе [2].

Химические методы основаны на выраженных восстановительных свойствах НДМГ. Для снижения уровня загрязнения НДМГ используются разного рода окислители. Среди них перекись водорода, кислород воздуха, озон, хлорные окислители, нитрит натрия и др.

Химические окислительные методы - очень эффективные для снижения уровня концентрации НДМГ. Чтобы повысить эффективность и быстроту протекания процессов окисления можно применять катализаторы. Достаточно перспективным является метод окисления НДМГ в водном растворе перекисью водорода при одновременном инициировании ее разложения добавкой катализатора [3].

В качестве окисляющего агента исследован кислород воздуха с активированным углем в качестве катализатора. Метод дает высокую степень очистки, но остаточная концентрация НДМГ превышает предельно допустимую концентрацию (ПДК) в 5-10 раз [3].

Метод озонирования не вызывает вторичного загрязнения, но существуют технические трудности - получение озона и непосредственно очистительные работы.

Использование хлорных окислителей, среди которых наиболее эффективный реагент - жидкий хлор, позволяет за короткое время снизить концентрацию НДМГ на 99%. Среди хлорных окислителей также применяются хлорная известь и препарат ДТС-ГК (двустретиосновная соль гипохлорита кальция). Однако, выбирая для ликвидации аварийных проливов НДМГ и обезвреживания мест падения 04 РН хлорсодержащие вещества, необходимо учитывать наличие в объектах окружающей среды и продуктов трансформации НДМГ. Так, при хлорировании одного из них - триазола, могут образовываться чрезвычайно токсичные вещества - аналоги пестицидов [4].

Одним из недавно разработанных методов является *метод с использованием реагента «Абикс»*. Он основан на окислении НДМГ кислородом в момент его выделения при разложении пероксида кальция. Реакция идет с образованием в качестве продуктов углекислого газа, молекулярного азота и воды [5]. Недостатком метода является вторичное загрязнение почвы и воды или засаливание. В процессе окисления неизбежно образование токсичных производных НДМГ, увеличивающих общую токсичность.

Анализ литературных источников показал, что *одним из перспективных методов* локализации является *адсорбционный*, основные тенденции развития которого - поиск наиболее дешевых и эффективных материалов, совершенствование технологий регенерации и утилизации сорбентов.

Для максимального снижения вредного воздействия КРТ на окружающую среду в кратчайшие сроки после пролива необходимо провести локализацию и сбор пролитого продукта. Российским

научным центром «Прикладная химия» изучена сорбционная способность разных природных материалов НДМГ. Высокую смкость показали сорбенты марки ДАУ (уголь активный древесный), бертинат (полученные обработкой соответственно древесного угля и природного торфа перегретым водяным паром), торф, модифицированный сернокислотный (полученный обработкой природного торфа 1 Н серной кислотой при кипячении), а также природный торф. Проведение локализации не позднее чем через 2 ч после пролива с использованием торфа позволяет собрать до 85% пролитого продукта на торфянистых, торфяно-болотных и других почвах, характерных для северных районов падения в России [6]. Кроме того, авторами проведены исследования в направлении активизации окисления сорбированного НДМГ и его производных с помощью ионов переходных металлов, катализирующих процесс окисления, а также добавкой биостаммов. Локализация проливов НДМГ с применением природных и активизированных сорбентов даст эффективные результаты на торфянистых почвах. Для почв с хорошей проницаемостью абсорбционная локализация недостаточно эффективна, так как не предотвращает угрозы загрязнения грунтовых вод и, следовательно, отравления источников водопользования [7].

Разработан метод с применением *торфяного сорбента-катализатора*, основанный на использовании в качестве сорбционного материала верхового торфа, обработанного раствором ортофосфорной кислоты с введением добавок, катализирующих процессы самоочистки. В качестве катализаторов выбраны соли переходных металлов - Си, Мо, Мп, Сd и др. При этом эффективность добавок повышается с уменьшением исходного содержания НДМГ в почве, повышением температуры, улучшением воздушного режима почвы. Даже при высоком содержании НДМГ в почве внесение добавок ионов переходных металлов ускоряет деструкцию НДМГ и его производных, резко снижает количество наиболее токсичного производного - нитрозодиметиламина (НДМА). Анализ результатов проведенных исследований позволил определить основные направления работ по модификации природного торфа с целью повышения локализующей способности по КЖРТ. В настоящее время исследуется возможность одновременной локализации пролива и детоксикации почв с использованием деструктивной способности сорбентов. Эффективность деструкции может быть усилена путем внесения в сорбент добавок микроэлементов и биоорганизмов, что, в конечном счете, упростит и удешевит технологию обезвреживания токсикантов.

Локализацию проливов КЖРТ, указанными сорбентами, наиболее целесообразно проводить в северных РП ОЧ РН, где преобладают почвы с низкой проницаемостью и влажным климатом.

Методы, предлагаемые российскими учеными, направлены в основном для решения проблем окружающей среды Российской Федерации, технологии разработаны на основе сырья России с их экономическими расчетами.

Следует отметить, что применение вышеназванных детоксикантов мало эффективно для районов Карагандинской области, где 8-9 месяцев в году практически не бывает осадков. Высокая температура сохраняется на протяжении более четырех месяцев весенне-летнего периода, происходит быстрое обезвоживание торфа, эффективность которого существенна только не менее чем 15% влажности. Это связано, также с нарушением почвенного слоя, где основной массой представлены суглинистые почвы, высохший модифицированный торф, успевший сорбировать на себя определенное количество КРТ, ветром разносится на большие расстояния, усугубляя этим проблему расширения зараженной зоны.

Разработан *адсорбционно-каталитический метод* очистки от НДМГ с использованием углеродных адсорбентов. Этот метод предполагает проведение регенерации сорбента для снижения экономических затрат [8]. Авторами предложен эффективный *сорбционный метод* с использованием полимерной пены для сорбции неотработанного топлива в баках непосредственно во время его падения. Исходя из приведенных данных, этот метод очень эффективен и позволяет значительно снизить количество топлива, проливающегося на поверхность земли.

С помощью сорбентов можно эффективно очистить воду от НДМГ. Адсорбционные методы перспективны и их технология постоянно совершенствуется для достижения максимальной эффективности. Положительной стороной применения данных методов является возможность регенерации использованного сорбента термически либо химически, после чего сорбент готов для последующего использования [9, 10].

г н ю ы х о бции КРТ из сорбентов сорбента (р ж а н и е м и х в с

п п .) . проливов на

м , что з а простым и а т о к . счет

а >вый сорбент

п д а е т i НДМГ, чем сорбент, м

м к о н II) углерод- л т о м МУМС с и

з т а т н о г о кации почвы, п в о . Для т а л и ч и и факторов, м н о г о и набор с т ь о работу ущерба о

о в позволяют б я почвы, н о и з к и х методов я l е с с а очистки в е д е т с я поиск р : т о д является п д е т о к с и к а ц и и Н т и в н о с т ь ю и п

ф и х адая мощной о реакций,

имическими) я п п а р а т у р н о г о о т а л и т и ч е с к о й с о н ц е н т р а ц и и з

б активности загрязненных НДМГ. В работе использовались 5 активных микроорганизмов и смешанных культур. Исследования показали, что отобранные штаммы-деструкторы *Bacillus sp.* 7Н, *Bacillus sp.* 7М, *Pseudomonas sp.* 10Н (бактериальные штаммы), *Candida sp.* 4МС и *Candida sp.* 5 МС (дрожжевые организмы) интенсифицировали процессы очистки почв, загрязненных НДМГ и позволили значительно снизить концентрацию НДМГ в почве. При этом биомасса бактерий, выращенная на среде с добавкой из модифицированного шунгита, обладала высокой деструктивной активностью. Смешанные культуры хуже сорбировались на носителе, чем монокультуры.

Таким образом, показана несомненная эффективность и перспективность в использовании микроорганизмов иммобилизованных на шунгите для ускорения биологической очистки почв загрязненных НДМГ [11].

При выборе того или иного метода детоксикации почв необходимо основываться на следующих требованиях:

- экспресс-определение мест, зараженных КРТ и их концентраций;
- разработка технологического регламента ведения процесса детоксикации, с учетом материального баланса почва-загрязнитель;
- минимальное аппаратное оформление, что особо важно для труднодоступных мест;
- проведение работ в минимальные сроки;
- эффективность обезвреживания.

Разрабатываемые технологии детоксикации почвы от КЖРТ должны обладать определенной сферой применения, стоимость и набор технических средств которых позволит:

- осуществлять многолетнюю экологически безопасную эксплуатацию территории космодрома и РП 04 РН;
- оперативно и эффективно ликвидировать крупные очаги загрязнения минимальными средствами за счет тщательного предварительного анализа и оценки экологической ситуации;
- оперативно, без сложных предварительных работ, проводить ликвидацию мелких очагов загрязнения.

Как видно из приведенного литературного обзора, разработано множество методов обезвреживания НДМГ. Предложенные методы позволяют в большей или меньшей степени снизить вредное воздействие остатков гептила на окружающую среду. Однако результаты оценки и сравнения известных методов свидетельствуют, что идеального способа обезвреживания грунта в настоящее время не существует.

Сложность задачи обусловлена тем, что при попадании в почву НДМГ способен «организовать депо» и сохраняться на длительное время, переходя в растения, окисляясь до более токсичных соединений, например, до НДМА.

Для очистки почв от НДМГ наиболее эффективным может явиться рациональное сочетание различных способов, так как существуют концентрационные пределы, не позволяющие, например, использовать микроорганизмы на сильнозагрязненных грунтах, а также проникновение НДМГ в глубину грунта в анаэробную среду. В этой ситуации микробиологический метод может быть наиболее эффективен на завершающей стадии очистки загрязненных участков, когда другие методы становятся неэкономичными.

Поэтому выбор какого-либо метода необходимо делать, исходя из условия наиболее полного соответствия основным критериям или применять их в определенных сочетаниях, чтобы достичь максимального эффекта при приемлемых затратах всех видов ресурсов на реализацию организационных и технологических процессов [12].

В зависимости от целей и исходной ситуации методы по дезактивации почв, загрязненных НДМГ, можно представить следующей схемой, приведенной на рис. 1.

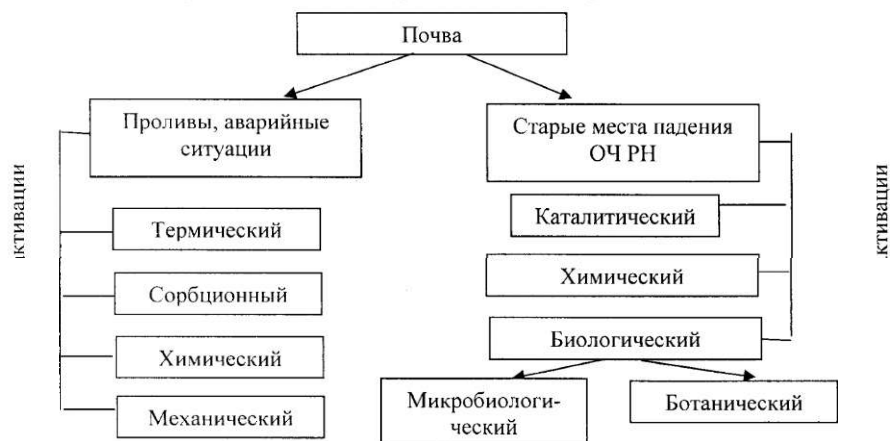


Рис. 1. Методы дезактивации почв, загрязненных КРТ

Необходимо иметь в наличии набор методов, который позволил бы наиболее эффективно, без нанесения дополнительного ущерба окружающей среде и с возможно наименьшими экономическими затратами проводить работу по обезвреживанию НДМГ.

Таким образом, до настоящего времени вопрос разработки эффективных методов и технологии детоксикации почв, отвечающих современным требованиям в экологическом, технологическом и экономическом аспектах, остается актуальным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иимкин В.Г., Сулима Т.А., Софьин Л.Н. Дезактивация почв после аварийных и технологических проливов НДМГ // Прикладная химия, 1996. С. 29.
2. Яковлев В.С. Хранение нефтепродуктов: Проблемы защиты окружающей среды. М.: Химия, 1987. 152 с.
3. Экспериментально-теоретические исследования методов переработки НДМГ и получение высокоэффективных сорбентов, поверхностно-активных веществ и биологически активных препаратов: отчет о НИР (заключит.) / ГНИИХТЭОС. 1995. -163 с.
4. Бурак А.К., Глазунов М.Н. Оценка кинетических параметров процессов трансформации гептила на поверхности грунтов при аварийных проливах // Двойные технологии. 2000. - № 3. - С.61-62.
5. Кручинин И.А., Пехороцев П.П., Циколаева Г.М., Андреева Л.В. Метод детоксикации почвы и грунта от НДМГ реагентом Абикс // Материалы 2-го научно-практического семинара «Проблемные вопросы контроля экологической обстановки в районах эксплуатации ракетно-космической техники». г.Юбилейный Моск.обл., 25-26 апреля 2000 г. - С.66-68.
6. Бурак А.Ю., Бушмарин А.Б., Соловьев В.В. Воздействие компонентов жидких ракетных топлив на почвенный покров севера Европейской части России // Экологические аспекты воздействия компонентов жидких ракетных топлив на окружающую среду. СПб.: РНЦ «Прикладная химия». 1996. С.49-51.
7. Касимов И.С., Гребенюк В.Б., Королева Т.В., Проскуряков Ю.В. Поведение композитов ракетного топлива в почвах, водах и растениях // Почвоведение, 1994. №9.-С.110-120.
8. Зубашивили Г.М., Сулима Т.А., Бушмарин А.Б. Адсорбционная локализация проливов компонентов жидких ракетных топлив на почву / В сб. Экологические аспекты воздействия компонентов жидких ракетных топлив на окружающую среду. Материалы научно-практической конференции. СПб. - 1996. - с. 32.
9. Анализ существующих методов реабилитации почв, зараженных КРТ. Участие в экспедиционных работах по детоксикации почвы в РП 25, проводимых российскими предприятиями, отбор и проведение анализов контрольных проб: отчет о НИР (промежуточн.) / ДГП «ЦФХМА». Алматы, 2002. - 15 с.
10. Разработать методы и технологии реабилитации почвенно-растительного покрова, ранее использованных под ракетно-космическую деятельность: отчет о НИР (промежуточн.) / ДГП «ЦФХМА». Алматы, 2006. - С.88. - ГР № 0105РК00167. Инв. №0206РК01080.
11. Разработать эффективные экологически безопасные методы и технологии детоксикации почв, загрязненных токсичными КРТ и продуктами их трансформации: отчет о НИР (заключит.) / ДГП «Инфракос-Экос». Алматы, 2008. -107 с. - ГР №0108РК00172.
12. Разработка комплекса мероприятий по снижению негативного воздействия комплекса «Байконур» на окружающую среду и здоровье человека: отчет о НИР (промежуточн.) / ДГП «Инфракос-Экос». Алматы, 2005. - 319 с. ГР № 0105РК001171.
13. Кручинин И.А., Глухарев П.И., Андреева Л.В. и др. Фитодетоксикация водным гиацинтом промышленных стоков и воды водосмов, содержащих горючее гептил // Двойные технологии. 2000. - № 3.- С.63-64.

Резюме

Мәтіннің басты мақсаты – НДМГ-ге заделендірілген жерлерді қайта жетілдіру және олардың экологиялық жағдайын жақсарту. Ол үшін қажетті технологиялар таңдалып, сыпатталды. Белгілі әдістерді бағалап салыстырған кезде, барлық қаралған әдістер қолдануға кезінде жетістіктермен қатар белгіш талаптарға кедергі болатын кемшіліктері бар екенін көрсетті. Қолдануға таяу топтықтан өзіндік тазару мүмкіндігін ескере отырып қол жеткізуге қиын жерлерде қолдануға тиімді әрі жылдам және уытсыздандырудың экологиялық таза әдістерін жасау өзекті мәселеге айналып отыр.

Summary

In article are considered and analyzed different methods and technology detoxication ground, polluted toxic component rocket fuel. The estimation and comparison of the known methods have shown that all these methods in different condition of the usages alongside with value have and defect, not allowing use them in condition existing restrictions. At present remains actual of the development mobile, applying in difficult available places, economical, ecologically clean methods detoxication, founded on increasing itself defogging abilities of ground.

Ключевые слова: rocket-cosmic activity, object surrounding ambiances, component rocket fuel, unsymmetrical dimethylhydrazine, methods, technology, detoxication

ДГП «Инфракос-Экос» Национального космического
агентства РК, Алматы ДГП «Центр физико-химических
методов исследования и анализа»
КазНУ им. Аль-Фараби, Алматы

Поступила 10.07.2009 г.

УДК 541.64+678.744

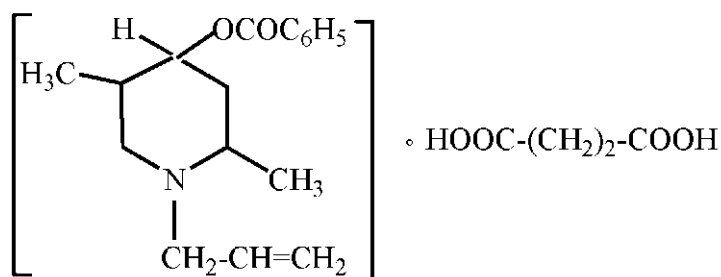
М.Т. Муратбаев, Г.С. Татыханова

ЖЕРГІЛІКТІ АНЕСТЕТИК ПРЕПАРАТ РИХЛОКАИН ГЕМИСУКЦИНАТЫН ТЕРМО ЖӘНЕ pH СЕЗІМТАЛ ГИДРОГЕЛЬДЕР МАТРИЦАСЫНА ИММОБИЛИЗАЦИЯЛАУ

XXI ғасыр-ғылым мен техниканың дамуы жылдам қарқынмен келе жатқанда, әлемдік ғылыми қауымдастықтың айналасып жүрген өзекті мәселелерінің бірі, бұл ағзаның ауырған жеріне бағытталып және бақылаулы түрде дәріні жеткізу мүмкіндіктерін зерттеу мәселесі, осы арқылы ішкі ортамен қайтымды байланысудың негізінде ағзаның белгілі бір нүктесіне дәріні мақсатты түрде жеткізу арқылы ауруды тиімді емдеуге қол жеткізіледі. Осындай биологиялық және физиологиялық белсенді заттарды полимер матрицасына иммобилизациялап синтездеу реакцияларын зерттеуге қызығушылық арттуда [1-4].

Әсіресе, қызығушылықты әл-Фараби атындағы ҚазҰУ Органикалық синтез кафедрасында профессор Ш.С. Ахмедованың жетекшілігімен жаңадан синтезделіп алынған рихлокаин гемисукцинат препараты тудырып отыр, себебі рихлокаин гемисукцинаттың әсер ету мерзімі ұзартылған дәрілік формасы кейбір медициналық «катастрофа» мәселелерін шұғыл шешуде. Мысалы, өрт, жер сілкінісі сияқты «тілсіз жау» кезінде алғашқы көмек көрсетуде қолдану жоғары эффективтілік берер еді. Микронды мөлшердегі саңлаулары бар гидрогельдер бір уақытта жарадан бөлінген экссудантты өзіне сіңіре отырып, қоршаған ортадан жараға инфекцияның түсуінен қорғай алады. 1% рихлокаин гемисукцинат ерітіндісінің толық анестезиялық әсері 20-30 мин. болса, ал термо- және pH сезімтал гидрогель матрицасына иммобилизациялау арқылы әсер ету мерзімі 3-4 есе жоғары туындысын алуға болады.

Рихлокаин гемисукцинат-2,5-диметилпиперидол-4-бензой эфирінің сукцинат препараты.



1-сурет. Рихлокаин гемисукцинаттың химиялық формуласы