



Колесников Сергей Васильевич

**ОКИСЛЕНИЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО
ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА (ГЕПТИЛА)
И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ
ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ
ПРИ ПРОЛИВАХ**

Монография

Новосибирск
2014

УДК 662.754

ББК 35.51

К60

Рецензенты:

Петрухин Н.В., доктор технических наук, профессор, профессор Федерального автономного учреждения 25 научно-исследовательский институт химмотологии, заслуженный деятель науки и техники РСФСР, лауреат Государственной премии СССР;

Ивахнюк Г.К., доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой инженерной защиты окружающей среды Санкт-Петербургского технологического института (Технического университета), лауреат Государственной премии РФ.

Колесников, С.В.

К60 «Окисление несимметричного диметилгидразина (гептила) и идентификация продуктов его превращения при проливах»: — Монография. — Новосибирск: Изд. СибАК, 2014. — 110 с.

ISBN 978-5-4379-0359-9

В приведенной монографии отражаются общие сведения о 1,1 диметилгидразине, достаточно подробно рассматриваются вопросы его окисления кислородом воздуха в течение двух месяцев и состав образующихся при этом продуктов. Основным методом идентификации продуктов превращения 1,1 диметилгидразина является хромато-масс-спектрометрический. Рассмотрена формальная кинетика процессов окисления 1,1 диметилгидразина, диметилгидразона формальдегида, диметилнитрозоамина, тетраметилтетразена. На основе изучения некоторых закономерностей превращений диметилгидразона формальдегида предложены способы нейтрализации 1,1 диметилгидразина в топливных баках ракет и определения диметилгидразона формальдегида линейно-колористическим методом.

Материал, изложенный в настоящей монографии, может быть полезен широкому кругу лиц, занимающимся изучением воздействия 1,1 диметилгидразина и его производных на окружающую среду, а также нейтрализацией топливных баков ракет.

ББК 35.51

ISBN 978-5-4379-0359-9

© Колесников С.В., 2014

© НП «СибАК», 2014

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1. Общие сведения о топливе — 1,1 диметилгидразине.....	6
2. Окисление 1,1 диметилгидразина и идентификация продуктов его превращений.....	14
3. Идентификация продуктов жидкофазного окисления тетраметил 2-тетразена кислородом воздуха.....	35
4. Идентификация продуктов окислительной димеризации диметилгидразона формальдегида и диметилгидразона ацетальдегида.....	44
5. Жидкофазное окисления несимметричного диметилгидразина при проливах.....	51
6. Кинетика убыли несимметричного диметилгидразина и накопления ближайших продуктов его превращения.....	58
7. Способ определения концентраций диметилгидразона формальдегида в воздухе с использованием индикаторной трубки.....	82
8. Способ нейтрализации несимметричного диметилгидразина (гептила) в топливных баках ракет при их утилизации.....	92
Заключение.....	102
Список литературы.....	104
Сведения об авторе.....	108

Введение

Экологические проблемы при проливах в окружающую среду токсичных компонентов ракетных топлив возникли с момента появления первых ракет, использующих в качестве горючего гидразин и его органические производные: метилгидразин, несимметричный диметилгидразин, триметилгидразин. В настоящее время гидразин и несимметричный диметилгидразин (НДМГ, гептил) используются весьма широко на ракетах самого различного назначения. Химические превращения НДМГ характеризуются при процессе жидкофазного окисления исключительным разнообразием образующихся соединений. Топливо НДМГ применяется уже около 60 лет, однако, до настоящего времени схем его превращений в окружающей среде не существует и некоторые образующиеся продукты не идентифицированы. Это обстоятельство затрудняет организацию безопасного обращения с ним и аналитического контроля любого объекта (воздух, вода, почва), куда попал НДМГ.

Чтобы понять значение этой проблемы для России, достаточно посмотреть на расположение космодромов и возможных траекторий движения ракет различного назначения.

Космодром Байконур (Казахстан) расположен в Приаральских Кара-Кумах. Траектории ракет проходят над Казахстаном, Западной и Восточной Сибирью. Районы падения отработавших первых ступеней и головных обтекателей расположены в Тургайской, Кызыл-Ординской, Кокчетавской, Акмолинской, Восточно-Казахстанской, Джезказганской областях Казахстана, в Узбекистане, в республиках Алтай, Тыва, Хакасия, Красноярском крае, а также в Тюменской, Омской и Новосибирской областях.

Космодром Плесецк (Россия) расположен на территории Архангельской области. Траектории ракет проходят над территорией Архангельской области, акваторией Северного Ледовитого океана и над северными областями Сибири. Районы падения отработавших первых ступеней и головных обтекателей расположены в акватории Северного Ледовитого океана (Баренцево, Восточно-Сибирское и Карское моря), а также в Архангельской и Тюменской областях, Ненецком автономном округе, республиках Коми, Саха (Якутия).

Космодром Свободный (Россия) расположен на территории Амурской области. Траектории проходят над территорией Приморья и Восточной Сибири. Районы падения отработавших первых ступеней и головных обтекателей расположены в Амурской области и Республике Саха (Якутия).

Космодром Капустин Яр (Россия) находится на территории Астраханской области, часть — на территории Волгоградской области. Траектории ракет проходят над Астраханской и Волгоградской областями, а также над территорией Республики Казахстан. Стрельбы межконтинентальными баллистическими ракетами с мест их дислоцирования ведутся по полигону «Кура» на Камчатке (в районе посёлка Ключи, в 500 км севернее Петропавловска-Камчатского).

Космодромы для запусков ракет самого различного назначения имеют США, Франция, Япония, Китай, Индия, Италия, Израиль, Бразилия и др. Не замечать их воздействия на окружающую среду просто невозможно. Запуск носителей с токсичными компонентами на них — это рядовое явление. Не говоря уже о том, что «экологичных ракетных топлив» просто не существует.

НДМГ широко применяется в ракетной технике. В частности, на носителе «Протон» («Протон-К», «Протон-КМ»), носителе «Днепр» (созданном на базе подлежащих ликвидации межконтинентальных баллистических ракет РС-20), «Циклон» («Циклон-2», «Циклон-3»), «Космос» («Космос-ЗМ»). Носители «Зыбь» (разработана на базе морской ракеты Р-27), «Штиль-1,2, 2Р» (разработаны на базе морской ракеты Р-29), «Рокот», «Стрела» (разработаны на базе ракеты РС-18Б), «Прибой», «Риф-МА» также используют в качестве топлива НДМГ.

Из числа баллистических ракет РФ используют в качестве топлива НДМГ РС-16, РС-18, РС-20 (около 90—200 тонн топлива) и их модификации. Баллистические ракеты морского базирования, начиная с ПЛА 667 серии, использовали в качестве топлива только НДМГ. В разные годы на вооружении состояли ракеты Р-27, 29, Р-29РМ, Р-29РМУ(1, «Синева», «Лайнер») (количество НДМГ — около 5—10 тонн). НДМГ используется в двигательных установках пилотируемых кораблей и автоматических спутников (Фобос-Грунт — 7,5 тонн топлива), орбитальных и межпланетных станций, в многоразовых космических кораблях «Буран (до 14 тонн топлива, горючее — «азрозин»)».

Широко используют гидразинные горючие и НДМГ и другие государства: это американские ракеты семейства «Титан» (LGM-25С (горючее — азрозин), «Titan-IVA, «Titan-IVB» (первая и вторая ступень — горючее — «азрозин»)); «Спейс Шаттл (специальная двигательная установка орбитального маневрирования корабля «Спейс Шаттл», состоит из двух ЖРД, работающих на монометилгидразине)», космический модуль, осуществивший высадку человека на Луну (НДМГ); китайские — семейства «Ветер Востока» («Дун Фэн-3,4,5», DF-3,4,5) (НДМГ). Количество стран, использующих в качестве

ракетного горючего НДМГ, увеличивается (Северная Корея: ракеты «Тэпходон-1,2»; Иран: ракеты «Сафир»). Таким образом, можно утверждать, что использование гидразинных горючих и НДМГ, в частности, в ракетно-космической технике — обусловлено их особыми эксплуатационными свойствами, и замены им, как горючему, в будущем не предвидится. С точки зрения возникающих при этом экологических последствий, связанных с проливами гидразинных горючих в атмосферу Земли, это — глобальная экологическая проблема.

При падении бака остатки НДМГ рассеиваются в воздухе, образуя гамму соединений (большинство из которых просто не контролируется ни в воздухе, ни в воде, ни в почве), постепенно окисляющуюся кислородом воздуха, и осаждающуюся на землю по траектории движения первых и вторых ступеней ракет. Таким образом, идет постепенное загрязнение всеми компонентами ракетного топлива и продуктами их трансформаций окружающей среды вдоль траекторий полета ракет. В местах падений формируются значительные по площади участки проливов НДМГ, количество которого составляет от десятков до сотен килограмм. Как правило, они располагаются в труднодоступной местности, что затрудняет процедуру их нейтрализации. Общий процент неудачных пусков самых различных ракет составляет величину около 10 % (РН «Протон»). С течением времени загрязнение территорий нарастает с каждым новым запуском и, в особенности, при возникновении аварийных ситуаций. В настоящее время интерес к идентификации продуктов превращения НДМГ обусловлен изучением глубоких трансформаций НДМГ, которые происходят под действием кислорода воздуха, воды, углекислого газа, солей почвы и воды, катализирующих компонентов почвы, ее микробиологического состава и др. Этот вопрос частично рассмотрен в настоящей работе.

1. Общие сведения о горючем — 1,1 диметилгидразине

Несимметричный диметилгидразин (НДМГ, «гептил», 1,1-диметилгидразин) — компонент высококипящего (имеющего температуру кипения выше 0 °С) ракетного топлива [31, 30]. В качестве окислителя в паре с НДМГ часто применяется тетраоксид азота (АТ), чистый или в смеси с азотной кислотой, также известны случаи применения чистой азотной кислоты и жидкого кислорода.

К преимуществам пары НДМГ+АТ относятся:

- превосходит пару кислород+керосин и пару кислород+водород по плотности (1170 против 1070 и 285 (кг/м³));

- большая взрывобезопасность по сравнению с парой водород+кислород;
 - самовоспламеняемость при контакте топливных компонентов;
 - возможность длительного хранения в заправленном виде при нормальных температурах;
- К недостаткам пары НДМГ+АТ относятся:
- токсичность;
 - канцерогенность;
 - вероятность взрыва НДМГ в присутствии окислителя;
 - меньший удельный импульс, чем у кислородно-керосиновой пары;
 - цена НДМГ заметно выше цены керосина, что существенно для больших ракет.

Для улучшения свойств может использоваться в смеси с гидразином, известной как «аэрозин». При получении НДМГ в нем присутствуют как технологические примеси вода, диметиламин и метилендиметилгидразин (номенклатурное название — диметилгидразон формальдегида). Эти соединения могут образовываться и накапливаться в НДМГ и при окислении его кислородом воздуха. В одной из первых зарубежных работ [32], посвященных особенностям хранения НДМГ как ракетного топлива, показано, что главными продуктами его окисления являются: диметилгидразон формальдегида, вода, азот. В небольших количествах образуется диметилнитрозоамин, диметиламин, диазометан. Окисление НДМГ озоном описано в [9]. Глубокой обобщающей работой по изучению окисления НДМГ и идентификации продуктов его превращения является [1].

НДМГ — бесцветная прозрачная жидкость с резким неприятным запахом, характерным для органических аминов. Как все гидразины — летуч, хорошо смешивается с органическими веществами, растворим в воде и водных растворах кислот. Именно высокая летучесть и неограниченная растворимость в воде определяют потенциальную опасность НДМГ при попадании его в организм человека и окружающую среду.

Температура кипения: 63°C

Температура плавления: 58°C

Относительная плотность (вода = 1): 0,8

Растворимость в воде и органических растворителях: очень хорошая

Давление паров, (кПа) при 20°C: 16,4

Относительная плотность пара (воздух = 1): 2,1

Температура вспышки: 15°C с.с.

Показатель преломления n_d^{20} - 1,4084;

Показатель преломления (для D-линии натрия): 1,4075 (22°C)

Температура самовоспламенения: 249°C

Пределы взрываемости, объем % в воздухе: 2—95

Синонимы: N,N-диметилгидразин, несимм-диметилгидразин

Брутто-формула (система Хилла): C2H8N2

Формула в виде текста: (CH3)2N-NH2

Плотность: 0,791 (22°C, г/см³)

ИК спектр НДМГ приведен на рис. 1.1

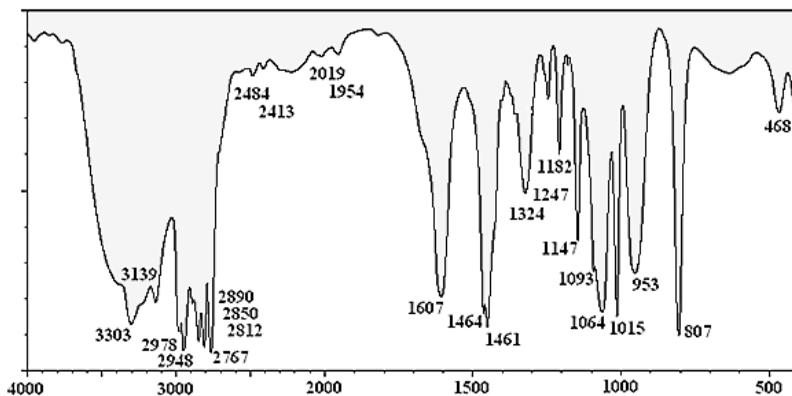


Рисунок 1.1. ИК спектр НДМГ

Масс-спектр НДМГ приведен на рис. 1.2.

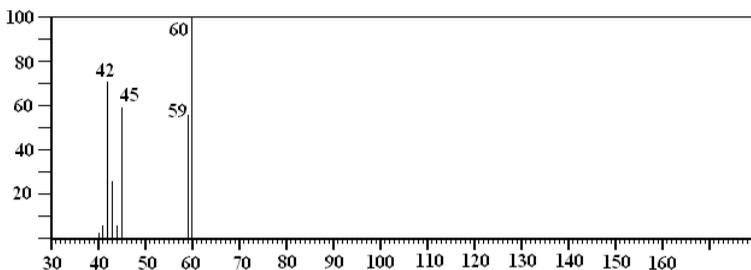


Рисунок 1.2. Масс-спектр НДМГ

Основные ионы масс-спектра:

$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2^+$ — 60 а.е.м;

$(\text{CH}_3)_2\text{NNH}^+$ — 59 а.е.м;

$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$ — 44 а.е.м;

$(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$ — 45 а.е.м;

$(\text{CH}_2)_2\text{N}^+$ — 42 а.е.м;

Спектр ПМР НДМГ: имеет значения химического сдвига $\delta=2,34$; 2,97 (Рис. 1.3)

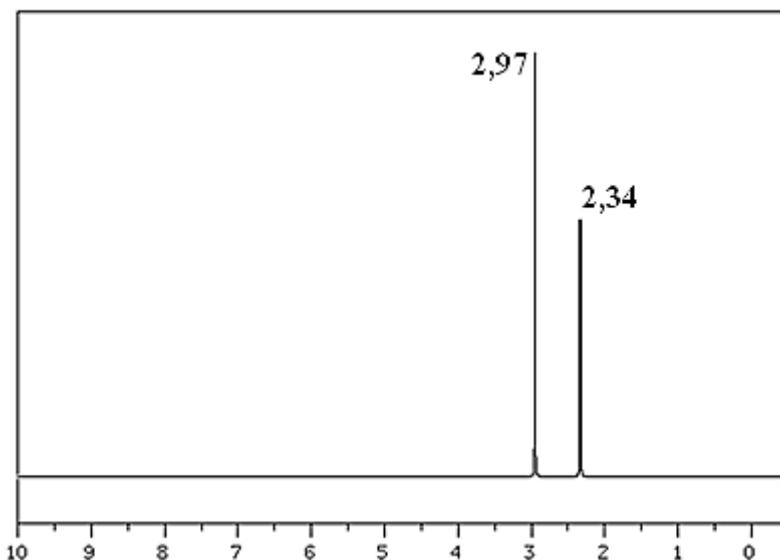


Рисунок 1.3. Спектр ПМР НДМГ

Спектр ЯМР ^{13}C НДМГ: имеет значения химического сдвига $\delta=51,27$ (Рис. 1.4)

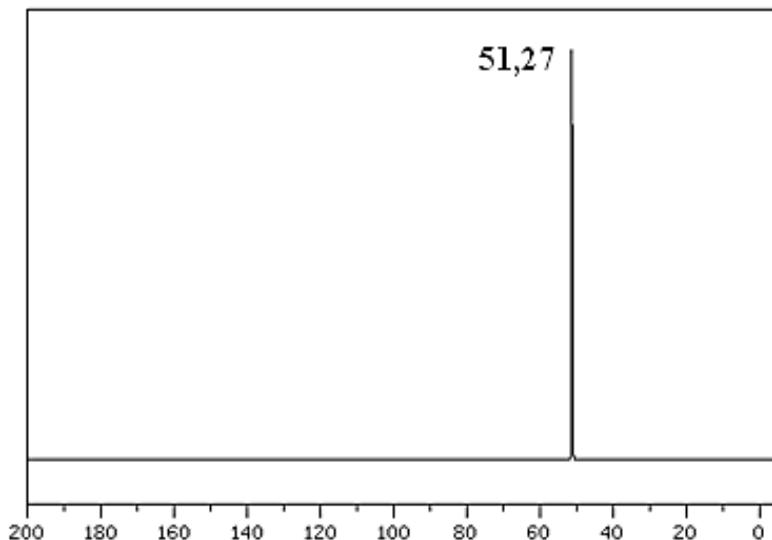
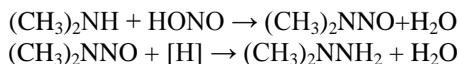


Рисунок 1.4. Спектр ЯМР С-13 НДМГ

Единственный в РФ производитель НДМГ (гептила) — «Газпром Нефтехим Салават».

Получают диметилгидразин нитрозированием диметиламина с последующим восстановлением диметилнитрозоамина водородом



НДМГ производят с 1966 года в цехе № 38. Для захоронения отходов в 1972 году был произведен подземный ядерный взрыв «Кама-1». С помощью атомного взрыва в 18 км от г. Салавата на левом берегу реки Белая был образован резервуар для закачки отходов производства жидкого ракетного топлива. По решению Совета министров СССР с 1973 года в 18 км от Салавата у села Ильинка одиночными взрывами ядерных зарядом мощностью около 10 килотонн на глубинах 1880—2350 метров было создано подземное хранилище жидких токсичных отходов производства НДМГ, не подлежащих дальнейшей переработке. Объект введен в эксплуатацию в 1982 году. Отходы надежно изолированы двумя мощными подземными водоупорами

и слоем каменной соли мощностью в 400 метров на глубине порядка 2—2,5 км.

НДМГ транспортируют в железнодорожных и автомобильных цистернах вместимостью 40—60 м³, изготовленных из малоуглеродистых сталей. Для исключения контакта горючего с атмосферой в железнодорожных и автомобильных цистернах поддерживается избыточное давление азота 100—150 кПа. ОАО РЖД перевозит его в цистернах ЖГЦ-60,73. (Рис. 1.5)

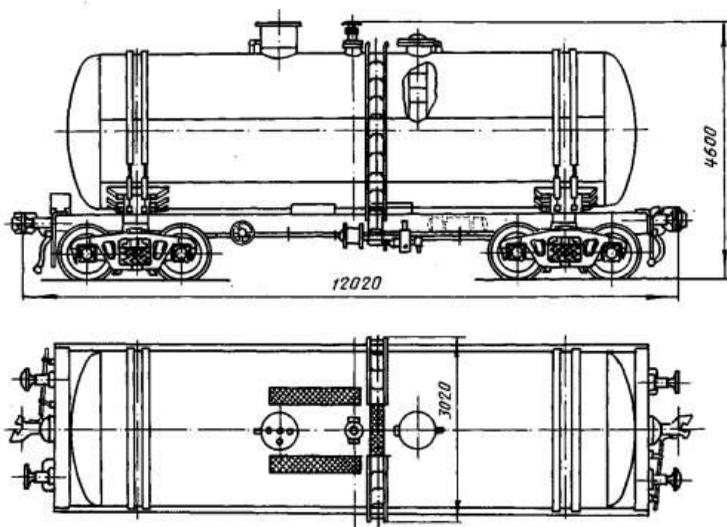


Рисунок 1.5. Четырехосная цистерна для НДМГ модели 15-1416 (ЖГЦ-60)

Отравление несимметричным диметилгидразином возможно при вдыхании паров, загрязнении кожи, попадании вещества в пищеварительный тракт. Наиболее вероятным путем поступления НДМГ в организм человека считается ингаляционный. Обладает сильным токсическим и мутагенным действием. Действие на организм человека: раздражение слизистых оболочек глаз, дыхательных путей и легких; сильное возбуждение центральной нервной системы; расстройство желудочно-кишечного тракта (тошнота, рвота), в больших концентрациях может наступить потеря сознания и смерть. Вещество относится к первому классу опасности. При вытекании НДМГ при аварийных ситуациях заражается обширная территория за счет

перемещения атмосферного воздуха с его парами. Так, при скорости испарения НДМГ 2,2 кг/м²·час (при температуре +20 °С) радиус зоны острых отравлений при разливе 10 т НДМГ составит 1250 м, радиус смертельных отравлений — 250 м.

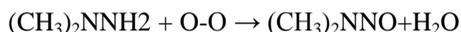
Большинство производных НДМГ также являются высокотоксичными веществами (табл. 1.1).

Таблица 1.1.

**Гигиенические регламенты НДМГ и продуктов его окисления
в объектах окружающей среды**

Вещество	Предельно допустимые концентрации							
	Воздух раб. зоны, мг/м ³	Класс опас- ности	Атмосферный воздух		Вода водоемов		Почва, мг/кг	Пище- вые продук- ты
			Макс. разов.	Средне- суточная	Хоз.- быт.	Рыб. хоз		
НДМГ	0,1	I	0,001	0,001	0,02	0,0005	0,1	—
ДМА (диметиламин)	1,0	II	0,005	0,005	0,1	0,005	—	—
ТМТ (тетраметил- тетразен)	3,0	III	0,005	0,005	0,1	—	—	—
ДМНА (диметил- нитрозоамин)	0,01	I	—	0,0001	0,01	—	—	0,002
Формальдегид	0,5	II	0,035	0,003	0,05	0,25	7,0	—

Одним из самых опасных среди них считается N-нитрозо-диметиламин (диметилнитрозоамин) — продукт прямого окисления несимметричного диметилгидразина:



Брутто-формула (система Хилла): C₂H₆N₂O

Формула в виде текста: (CH₃)₂NNO

Молекулярная масса (в а.е.м.): 74,082

Температура кипения (в °С): 149—151

Растворимость (в г/100 г растворителя) вода, этанол, эфиры, углеводороды: растворим

Плотность: 1,0049 (18 °С, относительно воды при 4 °С, состояние вещества — жидкость)

ИК спектр ДМНА приведен на рис. 1.6

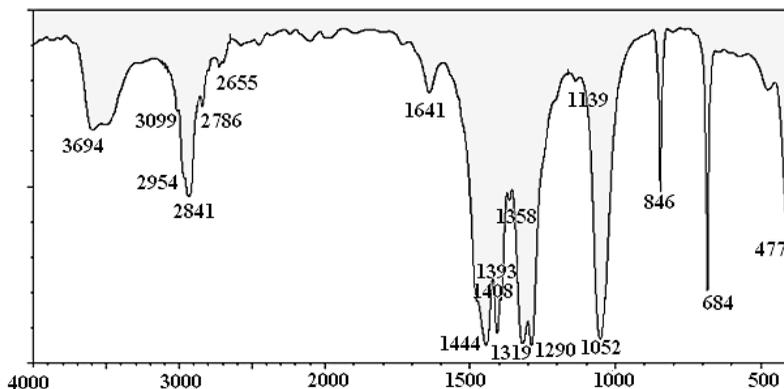


Рисунок 1.6. ИК-спектр диметилнитрозоамина

ПМР спектр ДМНА приведен на рис.1.7.

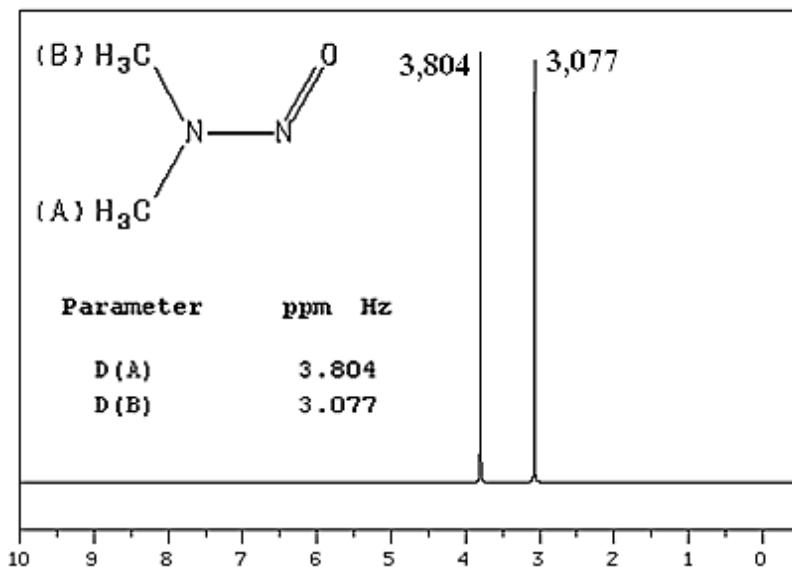


Рисунок 1.7. ПМР спектр диметилнитрозоамина

Масс-спектр ДМНА приведен на рис. 1.8.

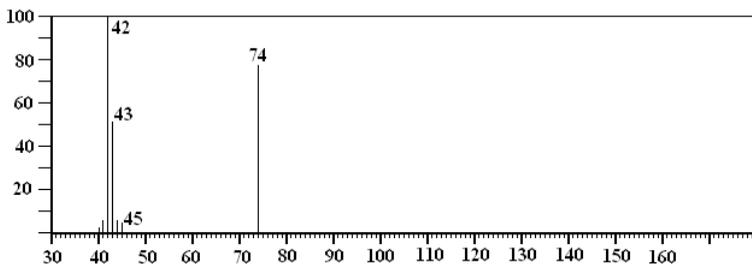
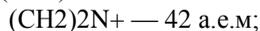
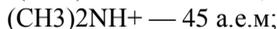
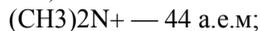
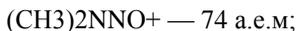


Рисунок 1.8. Масс-спектр диметилнитрозоамина

Основные ионы масс-спектра:



Контроль содержания ДМНА осуществляется путем его восстановления до НДМГ, а затем, по реакциям — с образованием цветных гидразонов, как и определение НДМГ.

2. Окисление 1,1 диметилгидразина и идентификация продуктов его превращений

Для решения вопросов контроля содержания НДМГ в воздушной среде необходима методика по созданию его устойчивых статических парогазовых смесей. Для этого использовали вакуумную колбу объемом 1 литр, из которой воздух откачивали насосом Комовского. В верхней части колбы имелась самоуплотняющаяся резиновая прокладка, через которую шприцом вводили газы и жидкий НДМГ в микроколичествах, и отбирались парогазовые пробы на анализ. Для исключения потерь НДМГ на поверхностях шприца, его температура была на 10 °С выше температуры колбы. Шприц был обмотан асбестовой нитью для исключения ожогов и находился в сушильном шкафу. Для изменения температуры колбу помещали в водяную баню, температура которой создавалась устройством термостатирующим погружным УТП-01. Давление внутри колбы восстанавливали либо гелием (гелий газообразный, сжатый, марка А, ТУ 0271-135-31323949-2005), либо азотом (ГОСТ 9293-74) и кисло-

родом (ГОСТ 5583-78). Таким образом, можно было исключить участие в превращениях других газов и примесей и приблизить газовую смесь по составу к воздуху. Величина разрежения контролировалась образцовым вакуумметром со шкалой на -1 кг/см^2 . Результаты выполненных работ были опубликованы в [26, 25].

При изучении процессов окисления НДМГ создавались гелио-кислородные смеси с концентрацией кислорода 10,20,30,40 объемных %, при температурах 22, 32, 42 °С.

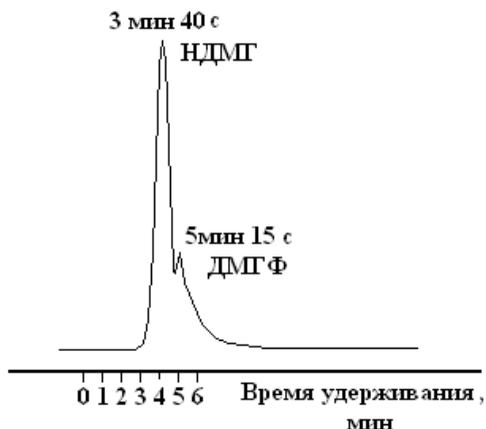


Рисунок 2.1. Хроматограмма паров перегнанного НДМГ

Исходный — технический НДМГ после предварительной очистки путем перегонки в атмосфере гелия всегда содержал небольшую примесь диметилгидразона формальдегида (диметилметиленигидразина в технической литературе) [30]. Масс-спектр диметилгидразона формальдегида приведен на рис.2.1.

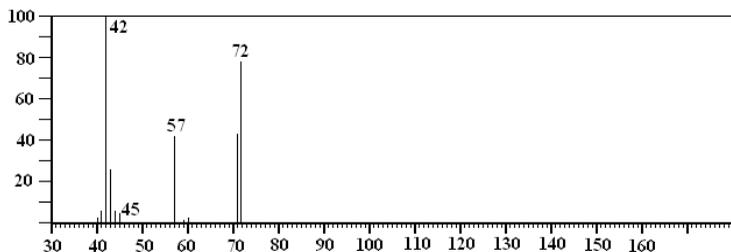
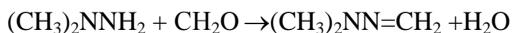


Рисунок 2.1. Масс-спектр диметилгидразона формальдегида

Диметилгидразон формальдегида является основным продуктом окислительных превращений НДМГ и, одновременно, образует достаточно большое количество соединений при последующих превращениях. Установлено, что в безводной газовой фазе диметилгидразон формальдегида является главным продуктом превращения НДМГ. При наличии влаги выход диметилгидразона формальдегида уменьшается.

Синтез диметилгидразона формальдегида осуществляется путем взаимодействия НДМГ с раствором формальдегида в воде. Для этой цели используется водный раствор медицинского формалина. Реакция протекает очень энергично (практически мгновенно) и сопровождается большим выделением тепла:



Образующийся диметилгидразон формальдегида находится в водном растворе. Его отделение от воды осуществляют методом «высоливания» (Рис. 2.2).



Рисунок 2.2. Диметилгидразон формальдегида (верхний слой)

Для этого в раствор добавляют гранулированную щелочь, которая отбирает воду. Диметилгидразон формальдегида собирают из верхнего слоя пипеткой, повторно сушат гранулированной щелочью и перегоняют на водяной бане, собирая фракцию, кипящую при температуре 72 °С. Для реакции используется 37 % раствор формалина, который сливается с НДМГ в эквимольных количествах. При проведении реакции исходный раствор формалина и НДМГ должны быть охлаждены до 4 °С. При проведении реакции

при комнатной температуре возможно вскипание продукта и его воспламенение. Вероятность воспламенения резко увеличивается с увеличением объемов исходных продуктов выше 50 мл.

Диметилгидразон формальдегида сразу после синтеза обладает высокой способностью к димеризации. С течением времени его способность к димеризации резко падает. В результате димеризации диметилгидразон формальдегида при хранении при комнатной температуре приобретает желтоватую окраску. С течением времени (15—30 суток) при доступе воздуха происходит окислительная димеризация диметилгидразона формальдегида и он приобретает красно-коричневый цвет. Для сохранения продукта в неизменном виде, его нужно хранить герметично закрытым с «подушкой» из азота или гелия при 0 °С.

Хроматограмма паров НДМГ, полученная на набивной колонке длиной 3 метра, заполненной инертном-супер (0,16—0,2 мм) с нанесенной неподвижной жидкой фазой: 15 % апиезона L, приведена на рис. 2.1. Апиезон L был выбран как неподвижная жидкая фаза, на которой достигается хорошее разделение низших алифатических аминов [2]. Условия хроматографирования на хроматографе ЛХМ-80:

- Детектор ионизации в пламени;
- Расход газа-носителя гелия — 30 мл\мин;
- Расход водорода — 30 мл\мин;
- Расход воздуха гелия — 30 мл\мин;
- Температура испарителя — 100 °С
- Температура термостата колонок (изотермический режим) —

80 °С.

При приготовлении стандартных статических парогазовых смесей необходимо использовать гелий или азот и осуществить вакуумирование сосуда, чтобы удалить с его поверхности адсорбированную воду (прокаливание в сушильном шкафу при температуре 150 °С). При внесении микроколичеств НДМГ в откакумированную колбу и атмосферного восстановления давления в ней гелием были получены воспроизводимые статические концентрации НДМГ в гелии. Воспроизводимость высоты полученного пика на хроматограмме сохранялась до 40 часов, что свидетельствует о высокой устойчивости паров НДМГ в гелии. Определенную роль в устойчивости паров НДМГ в гелии играет свет, но его влияние на устойчивость паров не оценивалась. При добавлении в приготовленную парогазовую смесь чистого кислорода в количестве 5—15 мл приводило к быстрому (1 сутки) окислению НДМГ с преимущественным образованием ДМГФ. При отборе и анализе проб через равные промежутки времени

получалась серия хроматограмм, показывающая последовательное увеличение концентрации ДМГФ и — уменьшение концентрации НДМГ (Рис. 2.3).

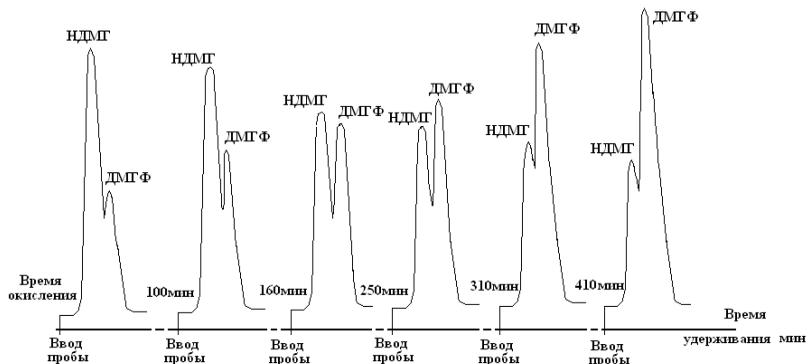


Рисунок 2.3. Хроматограмма уменьшения концентрации НДМГ и увеличения — ДМГФ в безводной гелиокислородной газовой фазе

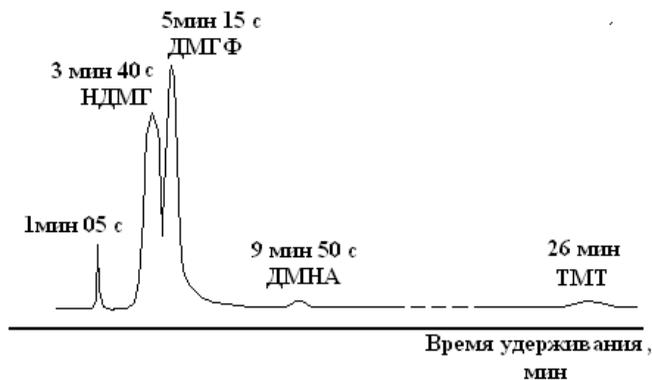
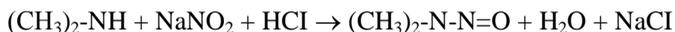


Рисунок 2.4. Окисление НДМГ в атмосфере влажного воздуха

В атмосфере влажного воздуха НДМГ сразу интенсивно окисляется с образованием четырех основных соединений: соединение с временем удерживания 1 мин. 05 с. (в его составе находится углекислый газ и не идентифицированный компонент), ДМГФ (5 мин. 15 с.), ДМНА (9 мин. 50 с.), ТМТ (26 мин) (Рис. 2.4).

Для идентификации ДМНА был получен путем нитрозирования вторичных аминов — диметиламина (ДМА). В основе процесса его получения лежит реакция:



Для получения ДМНА требуется в качестве исходного продукта солянокислый диметиламин. Однако в настоящее время в продажу данный реактив не поступает. Для проведения экспериментов по синтезу НДМА был приобретен раствор диметиламина в воде концентрацией 30 %. Солянокислый диметиламин был получен при взаимодействии 30 % диметиламина — основания с концентрированной соляной кислотой при смешении их равных объемов. Взаимодействие раствора ДМА и соляной кислоты происходит с большим выделением тепла (Разогрев колбы до 70—80 °С). Одновременно происходит образование дыма солянокислого ДМА. Синтез проводили под тягой.

Для проведения синтеза ДМНА 245 грамм солянокислого диметиламина в виде 30 % раствора поместили в колбу с обратным холодильником и добавили 10 мл 2Н НСl. Колбу поместили в водяную баню и нагрели до 75 °С. Затем в нее медленно, небольшими порциями, в течение 1 часа вводили 235 грамм нитрита натрия, растворенного в воде. Реакция протекает бурно с выделением большого количества окислов азота. При добавлении нитрита натрия постепенно происходит пожелтение раствора. По окончании реакции ранее бесцветный раствор приобрел лимонную окраску. Образовавшийся ДМНА экстрагировали из водного раствора пятью порциями по 30 мл петролейного эфира. Объединенные экстракты подвергли перегонке при нормальном давлении. Собирали фракцию, кипящую при 148°÷150 °С, которую повторно перегоняли. Продукт хранили герметично закрытым при температуре –2—4 °С. При длительном нахождении в холодильнике (около 1 года) в продукте была обнаружена неизвестная грибковая плесень, которая разрослась по всему объему колбы. Продукт был уничтожен, как непригодный для экспериментов, анализ и идентификация грибковой формы, уничтожившей ДМНА при отрицательных температурах, не была предпринята.

Масс-спектр ТМТ приведен на рис. 2.5

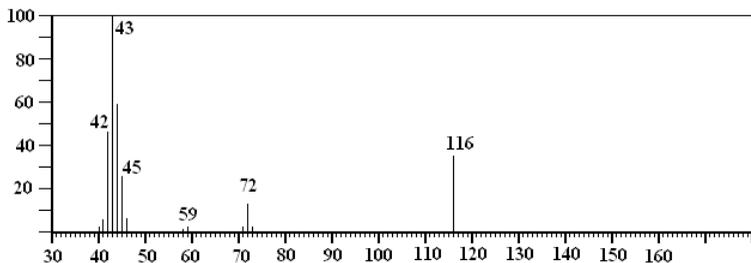


Рисунок 2.5. Масс-спектр ТМТ

В атмосфере сухого воздуха образование ДМНА и ТМТ незначительно. С повышением влажности наблюдается взаимодействие НДМГ с парами воды с образованием нелетучего моногидрата НДМГ или нескольких типов гидратов. Была предпринята попытка определить количество связываемой воды с изменением концентрации НДМГ при ее введении. В ходе этих экспериментов было установлено образование нескольких гидратов НДМГ, а не только моногидрата.



При введении достаточно больших количеств воды в колбу со статической концентрацией НДМГ происходило «исчезновение» пика НДМГ и наблюдался только последовательный рост концентраций продуктов его ближайшего превращения (рис. 2.6).

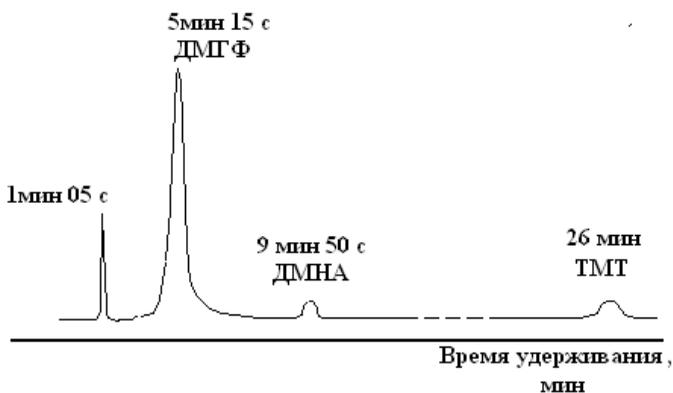


Рисунок 2.6. Хроматограмма окисления НДМГ в атмосфере влажного воздуха

Образующиеся гидраты НДМГ устойчивы и не разрушаются даже при нагревании до температуры кипения НДМГ (63 °С). Это обстоятельство должно сильно затруднять процесс определения НДМГ в микроколичествах, т. к. на поверхностях пробоотборных устройств всегда содержатся количества воды, достаточные для связывания НДМГ.

Добавление в гелиокислородную смесь углекислого газа и окиси углерода приводит к изменению направленности превращения НДМГ (Рис. 2.7).

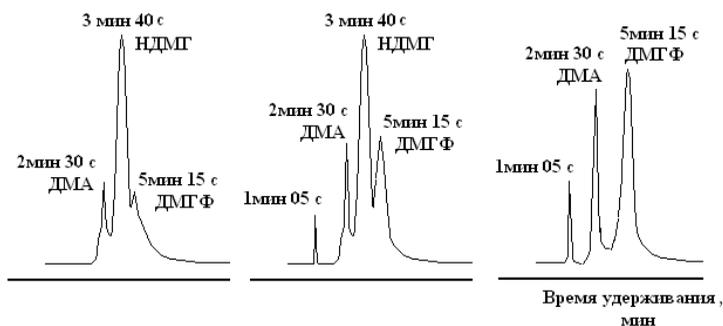


Рисунок 2.7. Хроматограммы продуктов превращения НДМГ при окислении гелио-кислородной (20 %) смесью в присутствии (10 %) углекислого газа при 22 °С через 10 минут, 2 часа, 20 часов

Наряду с замедлением образования ДМГФ и практически с отсутствием ДМНА и ТМГ наблюдается значительное накопление ДМА. Его масс-спектр приведен на рис. 2.8.

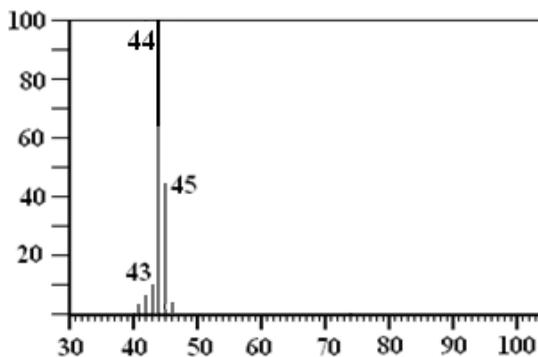


Рисунок 2.8. Масс-спектр диметиламина

Работы по исследованию процессов окисления НДМГ в течение 10—60 часов были выполнены на хромато-масс-спектрометре «Permag R 10-10С». Хроматограмма окисления 30 мкл НДМГ кислородом воздуха в течение 6 часов приведена на рис. 2.9.

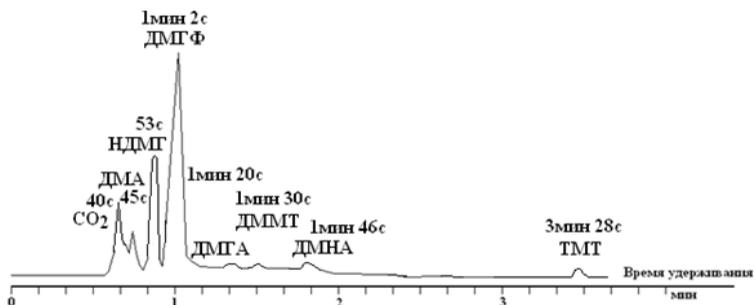


Рисунок 2.9. Хроматограмма окисления 30 мкл НДМГ кислородом воздуха в течение 6 часов

Условия хроматографирования и снятия масс-спектров:

- Область определяемых масс: 34—200 а.е.м;
- Колонка: длина 25 метров, наполненная силиконовым эластомером SE-54; внутренний диаметр 0,32 мм;
- Температура интерфейса — 150 °С;
- Температура ионного источника — 160 °С;
- Температура инжектора — 150 °С;
- Тип ионизации: электронный удар 70 эВ

Среди ранее не определяемых веществ, были обнаружены: диметилгидразон ацетальдегида (ДМГА) и диметилметилентетразен (ДММТ). Их масс-спектры приведены на рис. 2.10, 2.11.

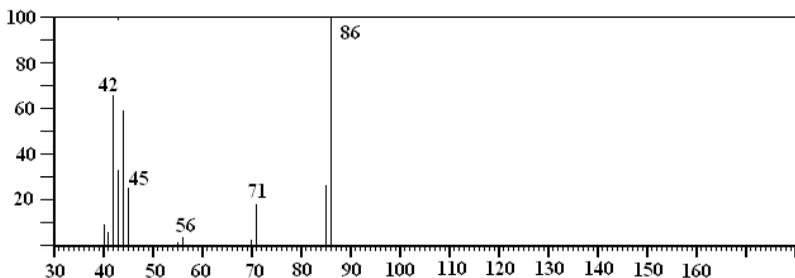


Рисунок 2.10. Масс-спектр ДМГА

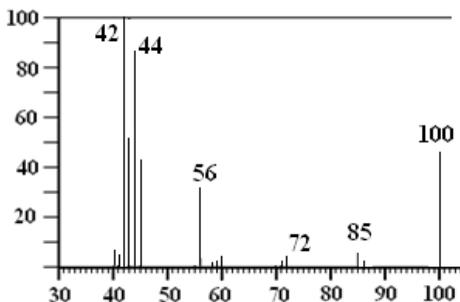
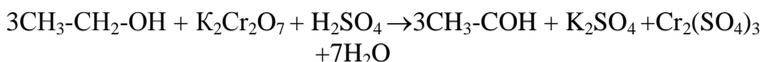


Рисунок 2.11. Масс-спектр диметилметилентетразена

ДМГА был синтезирован по реакции ацетальдегида с НДМГ для проведения идентификации. Синтезированный ДМГА имел точно такой же масс-спектр.

При самопроизвольном окислении НДМГ в воздушной среде образуется уксусный альдегид, который, взаимодействуя с НДМГ, дает соответствующий гидразон. Данная реакция протекает мгновенно. Для синтеза уксусный альдегид получали при окислении этилового спирта хромовой смесью:



Образующийся альдегид легко окисляется дальше в уксусную кислоту, поэтому для реакции должны быть созданы такие условия, чтобы полученный альдегид возможно быстрее удалялся из реакционной смеси. Это достигается, во-первых, постепенным приливанием окислителя и, во-вторых, пропусканием через реакционную смесь тока азота.

Легколетучий ацетальдегид по мере своего образования увлекается потоком азота вместе с некоторым количеством паров спирта и воды. Большая часть этих примесей успевает сконденсироваться в обратном холодильнике, а прошедшие через холодильник пары альдегида мгновенно взаимодействуют с НДМГ в инертной азотной среде, охлаждаемой смесью льда и соли (так как эта реакция сопровождается большим выделением тепла).

В качестве реагентов используются :

- этиловый спирт 95 % — 30 мл. (0,5 моля);
- двуххромовокислый натрий — 48 гр. (0,16 моля);

- серная кислота концентрированная — 35 мл;
- НДМГ перегнанный в инертной атмосфере — 30 грамм (0,5 моля);
- сжатый азот ГОСТ — 74 г 1 сорт;
- гидроокись калия гранулированная — 100 гр.

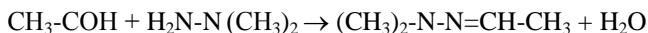
Полулитровую круглодонную колбу закрывают резиновой пробкой с тремя отверстиями. В одно из этих отверстий вставляют изогнутую насадку, соединенную с обратным холодильником, в другое — капельную воронку и в третье — доходящую почти до дна колбы трубку для пропускания азота. Холодильник через небольшую U-образную трубку, наполненную прокаленным хлористым кальцием, соединяют с промывной склянкой, содержащей 30 гр. НДМГ. Промывную склянку охлаждают до температуры $-10^{\circ}\text{C} \div -15^{\circ}\text{C}$ в смеси толченого льда и соли.

В колбу вливают спирт и смесь из 10 мл. концентрированной серной кислоты и 20 мл. воды и нагревают до кипения (нагревание колбы следует вести на электрическом колбонагревателе с закрытой спиралью). Затем готовят смесь из 85 мл. воды и 25 мл. концентрированной серной кислоты, растворяют в этой смеси 48 гр. Двухромовокислого натрия и еще теплый раствор вливают в капельную воронку, следя за тем, чтобы вся трубка воронки была наполнена жидкостью.

Постепенно (по 1 мл) приливают хромовую смесь к кипящему спирту, одновременно пропуская через жидкость азот (при этом устанавливается расход азота около 20 мл /мин).

Так как реакция идет с выделением тепла, то смесь продолжает кипеть без подогревания извне. Примерно через 20 минут приливание хромовой смеси заканчивают. После этого, поддерживая слабое кипение реакционной смеси, продолжают пропускать азот еще около 10 мин., чтобы полностью удалить альдегид из колбы.

Альдегид, увлекаемый током азота, проходя через U-образную трубку (предназначенную для связывания паров воды) переходит в промывную склянку, где содержится НДМГ.



В результате химического взаимодействия в промывной склянке образуется водный раствор диметилгидразона уксусного альдегида. Для удаления образовавшейся воды производится выщелачивание раствора. Для этого в склянку добавляют 20÷30 грамм гранулированной щелочи КОН. Образующийся осадок отделяют, а имеющийся

диметилгидразон ацетала вновь подвергают обработке щелочью и перегоняют.

Полученный препарат хранят в инертной атмосфере в герметично закупоренной склянке при температуре $-3-5^{\circ}\text{C}$ в темноте.

ДММТ методом встречного синтеза идентифицирован не был.

В работах, выполненных ранее [20, 32], есть упоминания об образовании среди продуктов превращения диазометана. Библиотечный спектр его приведен на рис. 2.12. Однако среди продуктов превращения данный спектр ни разу не был зарегистрирован.

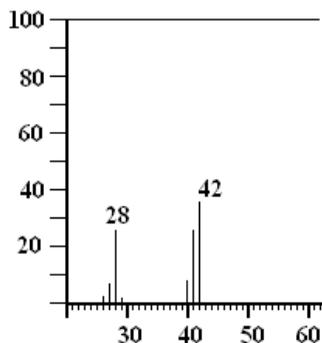
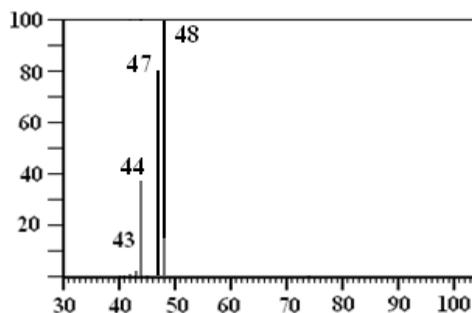


Рисунок 2.12. Масс-спектр диазометана $\text{CH}_2=\text{NN}$

Вещество с временем удерживания 40с представляет смесь газов. Его масс-спектр приведен на рис. 2.13. Ион 44+, скорее всего, принадлежит углекислому газу, входящему в эту смесь. Принадлежность ионов 47+, 48+ не была установлена.



*Рисунок 2.13. Масс-спектр пика с временем удерживания 40 с.
Ион 44+ принадлежит углекислому газу*

Хроматограмма окисления 30 мкл НДМГ кислородом воздуха в течение 30 часов практически полностью повторяла выше приведенную.

Хроматограмма окисления 30 мкл НДМГ кислородом воздуха в течение 60 часов приведена на рис. 2.14.

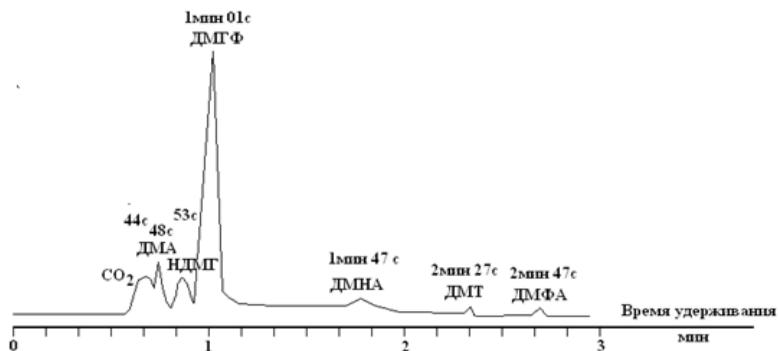


Рисунок 2.14. Хроматограмма окисления 30 мкл НДМГ кислородом воздуха в течение 60 часов

Из приведенной хроматограммы видно, что некоторые из соединений (ТМТ, ДММТ, ДМГА) окисляются до элементарных продуктов, нерегистрируемых детектором. Дополнительно образовались нестойкое соединение диметилтриазен (ДМТ) и устойчивый диметилформаид (ДФМА). Их масс-спектры приведены на рис. 2.15, 2.16.

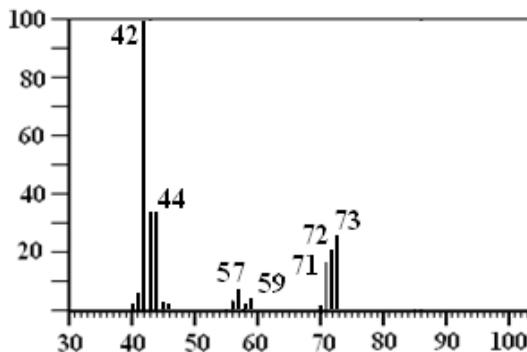


Рисунок 2.15. Масс-спектр диметилтриазена

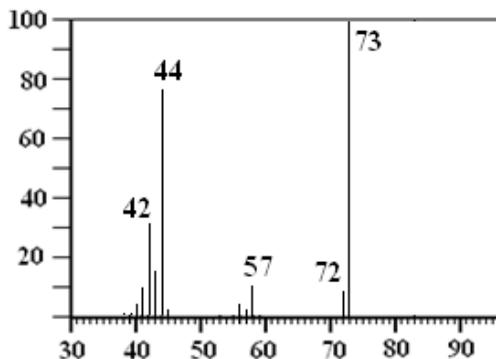


Рисунок 2.16. Масс-спектр диметилформамида

Хроматограмма продуктов жидкофазного окисления НДМГ в течение 7—10 суток приведена на рис. 2.17. Жидкофазное окисление НДМГ в течение 7—10 суток сопровождается появлением симметричного диметилгидразина (СДМГ), тетраметилгидразина, диметилгидразона диметиламиноацетала (ДМГДМАА).

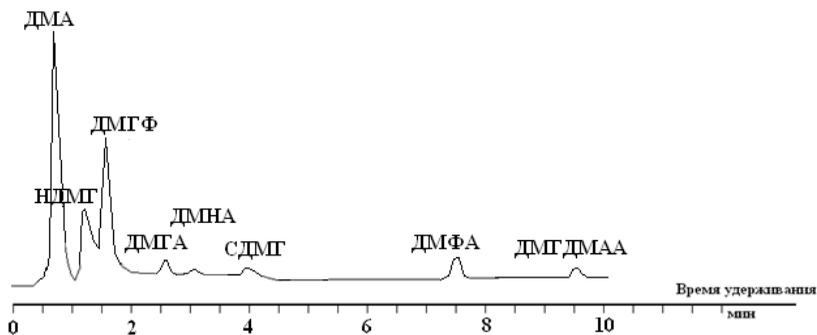


Рисунок 2.17. Хроматограмма продуктов жидкофазного окисления НДМГ в течение 7—10 суток

Масс-спектр диметилгидразона диметиламиноацетала приведен на рис. 2.18.

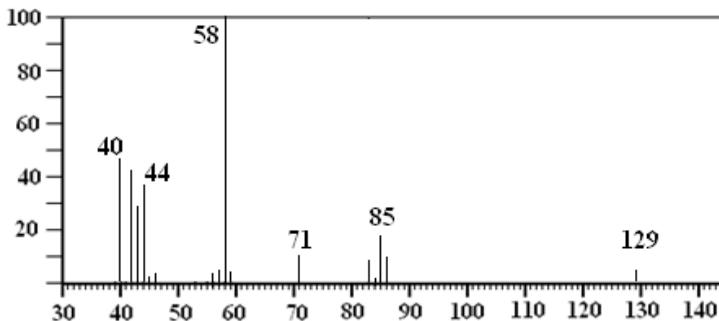


Рисунок 2.18. Масс-спектр диметилгидразона диметиламиноацетала

Образование диметилформаида легко протекает при наличии в смеси продуктов муравьиной кислоты и диметиламина. Из этого следует, что формальдегид способен окисляться в смеси продуктов разложения до муравьиной кислоты. В парообразном виде такое окисление формальдегида кислородом воздуха с высоким выходом (до 85 %) наблюдается при наличии катализаторов при и нагревании до 100 °С. Очевидно, что при комнатных температурах этот процесс тоже протекает, но менее быстро. Диметилформамид является устойчивым веществом, накапливающимся по мере процессов трансформаций. Этому способствует достаточно высокая концентрация диметиламина в смеси.

Симметричный диметилгидразин имел точно такой же спектр, как и НДМГ. Различие во времени удерживания было значительным (см. рис. 2.17). Масс-спектры этой пробы были сняты на американском хромато-масс-спектрометре «Finnigan MAT». Теоретически различие между НДМГ и симметричным ДМГ должно было проявиться в области масс ионов 42+ — 45+. У НДМГ ионы 44+, 45+, 43+, 42+ связаны с группой $(\text{CH}_3)_2\text{N}-$, которой у симметричного диметилгидразина нет. Соответственно и масс-спектры этих соединений должны различаться. Тем удивительнее было их совпадение.

Симметричный диметилгидразин в ходе превращений дает циклическое производное 1-метил 1,2,4-триазол, обнаруженное в пробах длительного окисления.

Диметилгидразон диметиламиноацетала легко образуется при наличии одновременно трех компонентов: диметилгидразина, формальдегида, диметиламина. При взаимодействии несимметричных диалкилгидразинов с формальдегидом и алифатическими аминами

протекает аминотилирование метиленовой группы, ранее образовавшихся диалкилгидразонов формальдегида [6]. Поэтому появление этого соединения в смеси продуктов вполне закономерно.

Хроматограмма жидкофазного окисления НДМГ в течение 60 суток приведена на рис. 2.19. Основными продуктами превращений оказались триметиламин, диметилформамид (соединение с молекулярной массой 73), 1-метил 1,2,4-триазол (соединение с молекулярной массой 83), бис-диметилгидразон глиоксаля (соединение с молекулярной массой 142), бис диметилгидразон метилглиоксаля (соединение с молекулярной массой 156), а также не идентифицированное соединение с молекулярной массой 196. В небольших количествах фиксировалось образование бис-диметиламинометана (соединение с молекулярной массой 102).

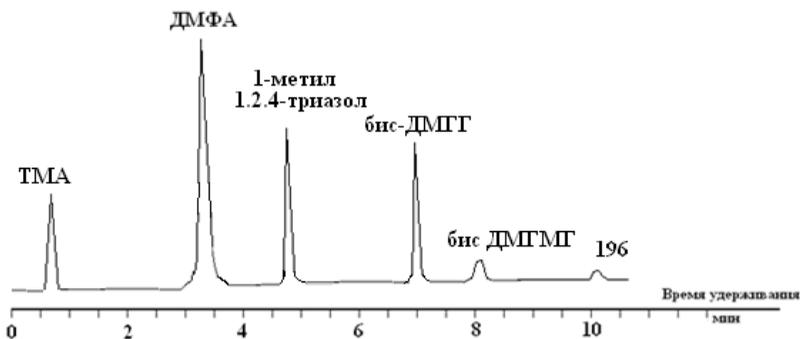


Рисунок 2.19. Хроматограмма продуктов превращения НДМГ при жидкофазном окислении воздухом в течение 60 суток

Бис-диметиламинометан для идентификации был получен при взаимодействии водных растворов диметиламина и формальдегида при нагревании.

Масс-спектры этих соединений приведены на рис. 2.20, 2.21, 2.22, 2.23.

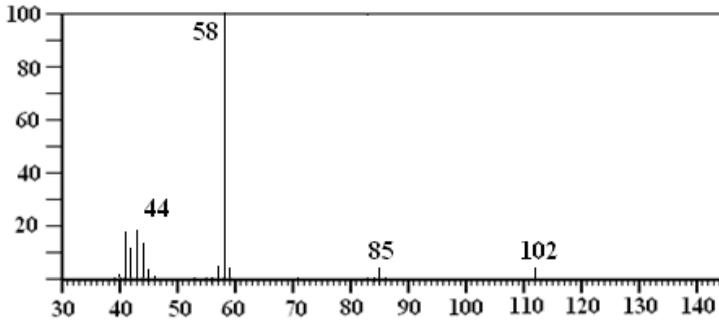


Рисунок 2.20. Масс-спектр бис-диметиламиноэтана

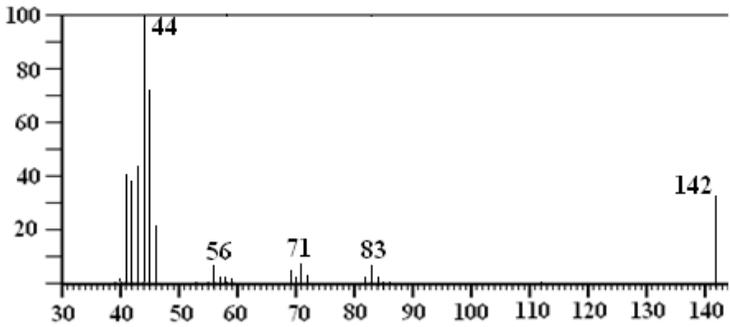


Рисунок 2.21. Масс-спектр диметилгидразона глиоксаля

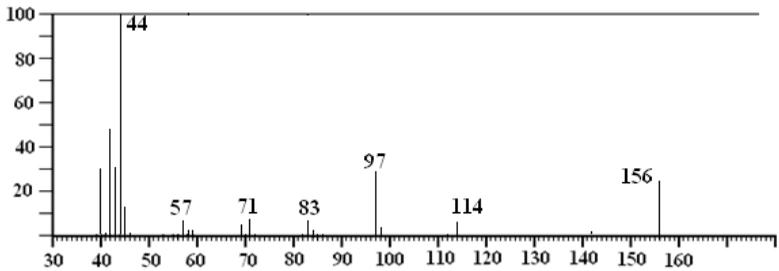


Рисунок 2.22. Масс-спектр бис-диметилгидразона метилглиоксаля

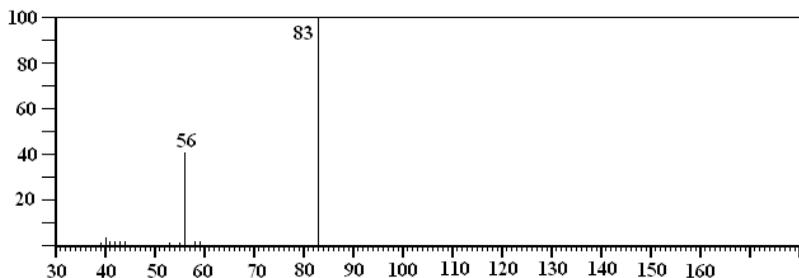
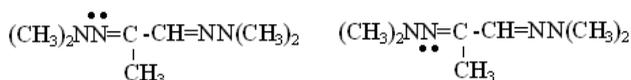


Рисунок 2.23. Масс-спектр 1-метил 1,2,4-триазола

Бис-диметилгидразон глиоксаля (озон глиоксаля) образуется в процессе окислительной дегидродимеризации диметилгидразона формальдегида. Впервые данная реакция наблюдалась для фенилгидразонов [33]. Образование этого соединения протекает достаточно интенсивно и причины вызывающие эту димеризацию могут быть разнообразными: наличие кислой среды, наличие окислителей или солей. Данное соединение может существовать в виде двух геометрических изомеров и нескольких конформеров. Геометрические изомеры образует расположение электронной пары у азота и группа $-\text{CH}_3$:



В литературе описана кислотная димеризация диметилгидразона формальдегида, которая сопровождается образованием диметиламина и полимерной массы $[\text{H}_2\text{C}=\text{NH}]$ [33, 5]. В процессе получения бис-диметилгидразона глиоксаля было установлено, что димеризацию также вызывают соли тяжелых металлов. Причем, димеризация вызванная закисной азотной ртутью приводит к образованию трех стереоизомеров этого соединения, хорошо наблюдаемых на масс-спектрах, взятых на различных сканах пика (Рис. 2.24) [22]. Продукт, получаемый при синтезе через кислотную димеризацию, димеризацию, вызываемую кислородом воздуха и азотнокислым серебром является моноизомером.

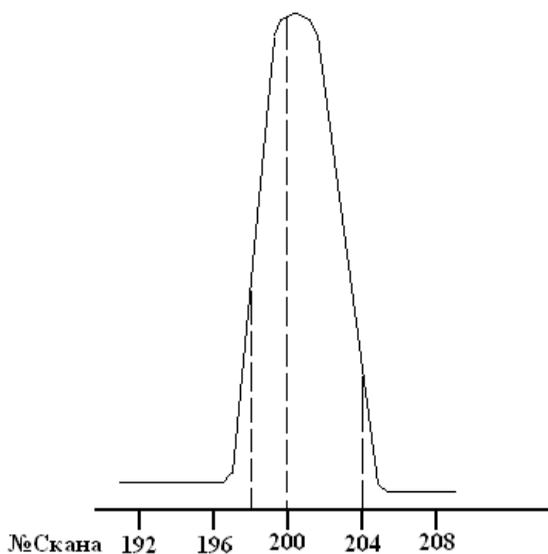


Рисунок 2.24. Сканы, на которых взяты масс-спектры стереоизомеров бис-ДМГГ

Ниже приведены масс-спектры наблюдаемых продуктов (Рис. 2.25—27). Эти вещества также имеют различия и в ИК-спектрах.

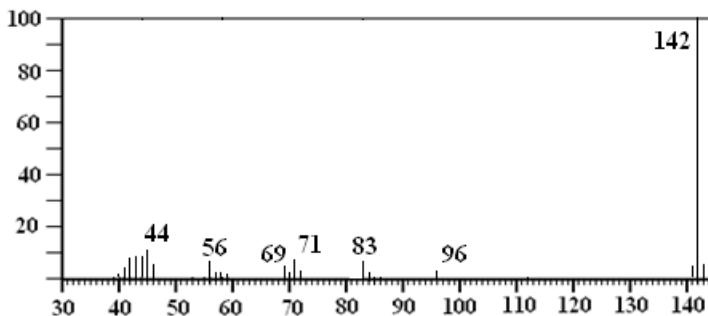


Рисунок 2.25. Масс-спектр самого устойчивого к электронному удару стереоизомеру, образующемуся при димеризации, вызванной азотнокислой закисной ртутью

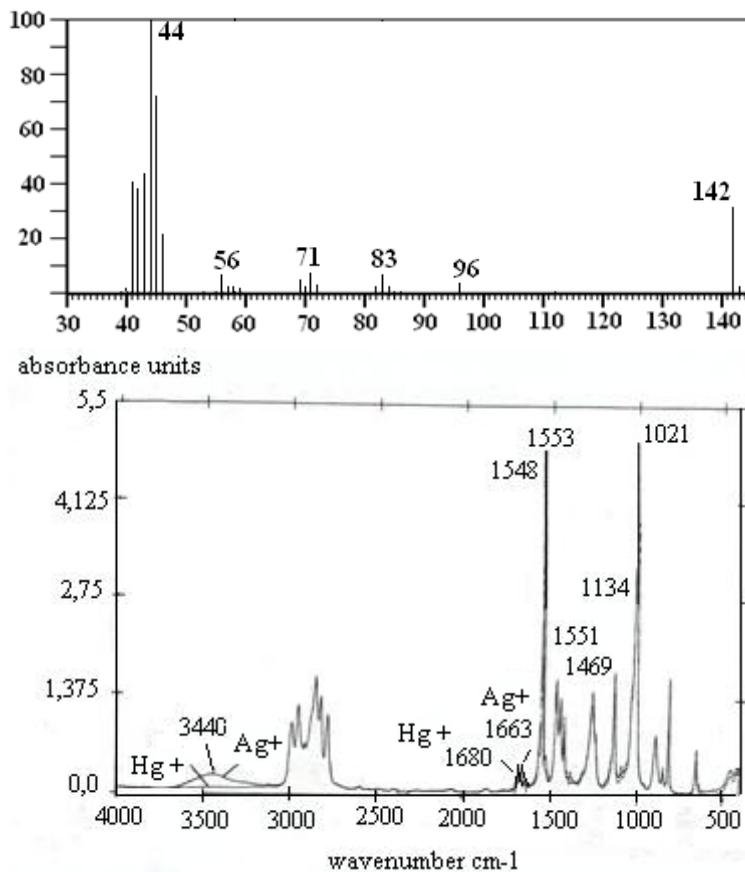


Рисунок 2.26. Масс-спектр продукта, получаемого при синтезе через кислотную димеризацию, димеризацию, вызываемую кислородом воздуха и азотнокислым серебром, и различия в ИК-спектрах у продуктов, полученных димеризацией солями AgNO_3 и $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$

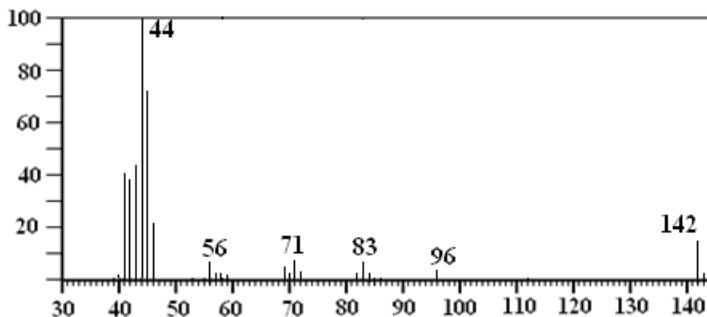


Рисунок 2.27. Масс-спектр самого неустойчивого к электронному удару стереоизомера, образующемуся при димеризации, вызванной азотнокислой закисной ртутью

Димеризация ДМГФ, его аминотетилирование сопровождаются образованием нестойкого соединения с молекулярной массой 144. Его масс спектр приведен на рис 2. 28. Данное соединение было отнесено к бис-диметиламиноазетидину.

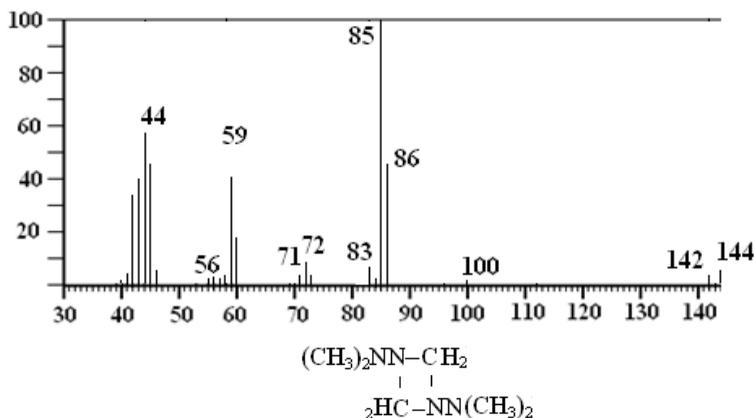


Рисунок 2.28. Масс спектр соединения с молекулярной массой 144, отнесенного к бис-диметиламиноазетидину

Сходным образом происходит образования соединения с молекулярной массой 156 — бис-диметилгидразона метилгликосяля. При анализе обнаружено несколько его стереоизомеров. Весьма

вероятно, что помимо бис-диметилгидразона метилглиоксаля в смеси продуктов превращения образуется и другое вещество, имеющее молекулярную массу 156, — бис-диметилгидразон пропандиала: $(\text{CH}_3)_2\text{NN}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{NN}(\text{CH}_3)_2$.

Окисление НДМГ в течение нескольких месяцев сопровождалось накоплением продуктов, трудно поддающихся идентификации. Степень идентификации при использовании библиотеки спектров давала совпадение $\text{SI} = 70\text{—}85\%$. Это означает — совпадение на уровне гомологического ряда. Среди продуктов превращения присутствовали: бис-диметилгидразон глиоксаля, 1-метил 1,2,4-триазол, диметилформаид, дифенилформаид, производные метилпиридина, производные дифенилгидразина, производные кофеина, производные пиперидина, производные индазола. Из-за некоторой бессистемности полученных проб и их ограниченного числа более точную идентификации провести не удалось.

3. Идентификация продуктов жидкофазного окисления тетраметил 2-тетразена кислородом воздуха

Одним из продуктов превращения НДМГ является тетраметил-2-тетразен (ТМТ), который образуется при проливах НДМГ в значительных количествах и является одним из основных и наиболее опасных продуктов трансформации НДМГ в объектах окружающей среды.

Наличие ТМТ в кубовом остатке в ходе дистилляции НДМГ в вакууме служит доказательством того, что его образование в значительных количествах может происходить при неполном сгорании ракетного топлива в верхних слоях атмосферы. В процессе аэрогенного распыления ТМТ может переноситься на большие расстояния. Вследствие этого наблюдаются обширные площади загрязнения почв полигонов ТМТ, обладающим большой устойчивостью в почвах.

ТМТ является представителем гомологического ряда 2-тетразенов, простейшим представителем которого является 2-тетразен (брутто-формула: N_4H_4 ; структурная формула: $\text{NH}_2-\text{N}=\text{N}-\text{NH}_2$). Также существует 1-тетразен (изотетразен), обладающий такой же брутто-формулой, как и 2-тетразен, но его структурная формула выглядит иначе: $\text{NH}=\text{N}-\text{NH}-\text{NH}_2$.

В химии некоторых органических соединений сохранился старый способ обозначения двойных связей греческой буквой Δ (дельта), причем цифрой (показателем) указывают номер углеродного атома (атома азота), за которым следует двойная связь, поэтому иногда можно встретить помимо тетраметилтетразена или тетраметил-2-тетразена следующее обозначение — тетраметил- Δ^2 -тетразен. Брутто-

формула: $C_4H_{12}N_4$. Молекулярная масса — 116,17. Маслянистая жидкость бесцветная или светло-желтого цвета с резким чесночно-ароматическим запахом. $T_{кип}$ (при 97 мм. рт. ст.) $70^{\circ}C$. $d = 0,91 \text{ г/см}^3$. В воде растворяется до 10 г/л, хорошо растворяется в органических растворителях и кислотах. При $135^{\circ}C$ разлагается со взрывом на замещенный гидразин и азот. Имеет сильные восстановительные свойства. В кислой среде нестабилен, разлагается до метиламина, диметиламина и формальдегида. В местах проливов, в особенности труднодоступных для промыва сточными водами ТМТ может сохраняться годами.

Стандартный образец органического вещества — тетраметил 2-тетразена имеется в продаже:

Тетраметил 2-тетразен, 1 мг/см^3

№	68
Наименование	Тетраметил 2-тетразен, 1 мг/см^3
Фон	ацетонитрил
№ Госреестра (№МСО)	8840-2006

В атласе спектров органических соединений под ред. В.А. Коптюга [3] приводятся спектры некоторых тетразенов (Рис. 3.1).

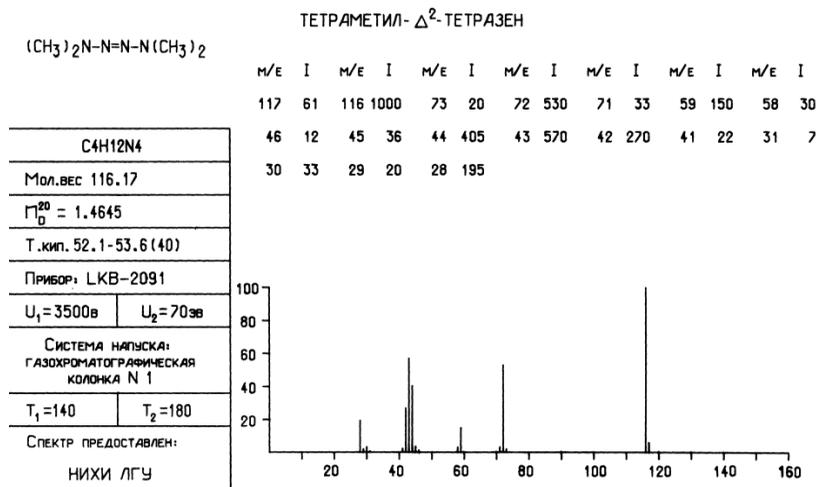
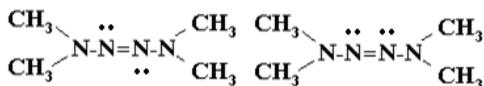


Рисунок 3.1. Масс-спектр тетраметил- Δ^2 -тетразена

Молекула ТМТ может иметь 2 стерео-изомера:



Масс-спектр ТМТ, приведенный на рис. 3.1, регистрировался при анализе продуктов превращения НДМГ в водной среде.

В спектральных базах данных приводится другой спектр ТМТ, который отличается интенсивностью ионов, при их идентичности по составу (Рис. 3.2):

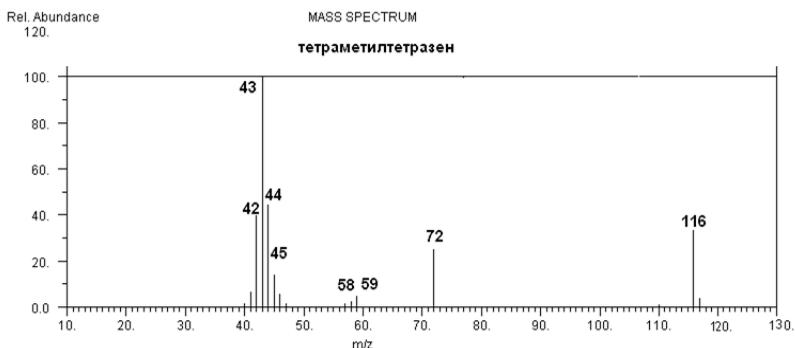
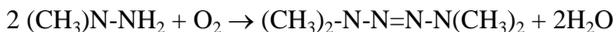


Рисунок 3.2. Масс-спектр тетраметилтетразена, приведенный в спектральных базах данных

Главной особенностью этого масс-спектра является высота молекулярного ион-радикала $(\text{CH}_3)_2\text{NN}=\text{NN}(\text{CH}_3)_2^+$, которая резко отличается от спектра, приведенного выше. Одновременно достаточно высокой интенсивностью обладают ионы 42—45+. Предполагается, что эти два масс-спектра принадлежат различным стерео-изомерам ТМТ.

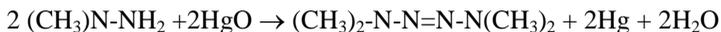
Образование ТМТ интенсивно протекает в условиях жидкофазного окисления НДМГ по реакции:



ТМТ легко окисляется и в свою очередь превращается в другие соединения. В настоящее время сведения о превращениях ТМТ в условиях жидкофазного окисления отсутствуют. В настоящей работе были проведены эксперименты по жидкофазному окислению ТМТ

и идентификации продуктов его превращения, опубликованные в [13, 16].

Для эксперимента брался ТМТ, полученный по реакции:



В колбу с обратным холодильником помещали 32 г НДМГ и 200 мл. диэтилового эфира. Содержимое колбы охлаждали до $4 \div 5^\circ\text{C}$ и затем медленно добавляли желтую окись ртути, не допуская разогревания смеси. Всего засыпали 130 г HgO. Затем температуру в колбе повышали до комнатной и выдерживали до прекращения выделения пузырьков газа. Эфирный слой сливали, в колбу добавляли пять раз по 30 мл диэтилового эфира для экстракции образовавшегося ТМТ из водного слоя. В осадке на дне колбы находится смесь окиси, закиси ртути и металлическая ртуть (!).

Эфирные вытяжки объединяли, засыпали 50 г безводного сульфата натрия и оставляли на сутки в холодном темном месте. Затем эфир отгоняли под вакуумом и собирали фракцию, кипящую при $30 \div 32^\circ\text{C}$ при разряжении 10 мм. рт. ст. Полученный ТМТ перегоняли повторно. Качество получаемого по этой реакции ТМТ зависит главным образом от чистоты исходного НДМГ. Как известно, исходный технический НДМГ содержит в качестве примеси диметилгидразон формальдегида в количестве до 3%. В процессе димеризации НДМГ происходят побочные реакции димеризации диметилгидразона формальдегида, продукты которых вызывают окрашивание получаемого ТМТ в светло желтый цвет. При синтезе ТМТ из свежеперегнанного в атмосфере гелия НДМГ, получаемый ТМТ бесцветен. Масс-спектр ТМТ, полученного по данной методике, был аналогичен масс-спектру, приведенному на рис. 3.2.

Вероятная фрагментация масс-спектра:

116 — молекулярный ион-радикал $(\text{CH}_3)_2\text{NN}=\text{NN}(\text{CH}_3)_2^+$;

117 — рекомбинация молекулярного иона с радикалом водорода 117^+ ;

72 — $(\text{CH}_3)_2\text{NN}=\text{N}^+$;

73 — $(\text{CH}_3)_2\text{NN}=\text{NH}^+$;

71 — отщепление радикала водорода от иона 72^+ с образованием ион-радикала 71^+ ;

58 — разрыв двойной связи $-\text{N}=\text{N}-$, с образованием ион-радикала $(\text{CH}_3)_2\text{NN}^+$;

59 — $(\text{CH}_3)_2\text{NNH}^+$

44 — $(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$;

45 — $(\text{CH}_3)_2\text{NH}^+$;

43 — отщепление радикала водорода от ион-радикала 44⁺ с образованием иона 43⁺;

42 — отщепление радикала водорода от иона 43⁺ с образованием ион-радикала 42⁺;

41 — отщепление радикала водорода от ион-радикала 42⁺ с образованием иона 42⁺;

Продукт хранили в герметично закрытой склянке (в инертной атмосфере при температуре от -2 °С до -5 °С).

Для проведения экспериментов ТМТ оставляли в склянке, куда имелся доступ воздуха. Окисление продолжалось 7 суток при температуре 18—22 °С. Затем газовая и жидкая фазы были проанализированы на хромато-масс-спектрометре "Nermag R-10-10C" с целью идентификации продуктов жидкофазного окисления ТМТ.

Условия определения:

- Диапазон масс 40—200 а.е.м.;
- Температура инжектора 110 °С;
- Температура интерфейса 120 °С;
- Температура ионного источника 130—140 °С;
- Капиллярная колонка длиной 25 м, внутренний диаметр 0,32 мм, смоченная силиконовым эластомером SE-54;
- Температура колонки: программированный подъем 30—200 °С со скоростью 10 °С в минуту;
- Тип ионизации в масс-детекторе: электронный удар 70 эВ;
- Объем анализируемой пробы 0,5 мкл жидкой пробы и газовой фазы.

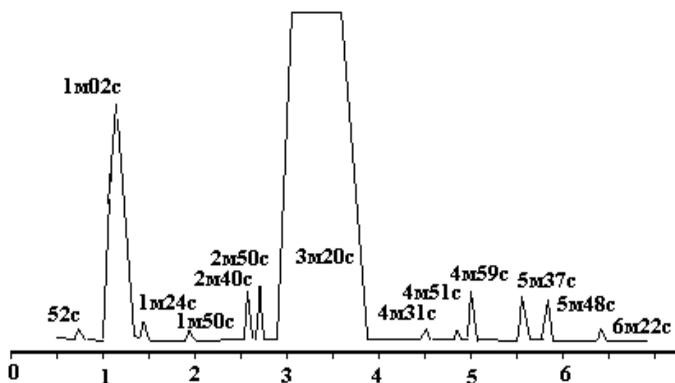


Рисунок 3.3. Хроматограмма продуктов превращения ТМТ при жидкофазном окислении в воздухе

В результате анализа на хроматограмме были зафиксированы тринадцать пиков соединений. Хроматограмма приведена на рис. 3.3, а масс-спектры соединений на последующих рисунках.

По качественному составу продукты превращения в пробах парогазовой и жидкой фазах были очень похожи. Самый большой пик с временем удерживания $RT=3$ м 20 с принадлежал тетраметилтетразену. Из указанного числа веществ были идентифицированы: вещество с временем удерживания $RT=1$ м 24 с — диметилгидразон ацетала; вещество с временем удерживания $RT=5$ м 49 с — диметилметилентетразен.

Вещества с временами удерживания $RT=2$ м 40 с; 2 м 50 с имели совершенно одинаковые по форме масс-спектры, приведенные на рис. 3.4.

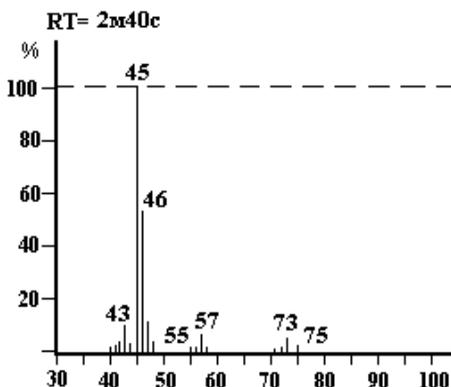
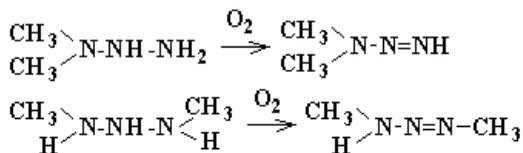


Рисунок 3.4. Масс-спектр веществ с временами удерживания $RT=2$ м 40 с; 2 м 50 с

Из анализа данной структуры масс-спектров эти вещества можно отнести к изомерам диметилтриазанов. Ранее сообщалось о фиксировании среди продуктов разложения НДМГ изомеров диметилтриазанов [25]. Возможно, что они образуются из обнаруженных нестойких диметилтриазанов:



Вещество с временем удерживания $RT=52$ с — по масс-спектру может быть триметилгидразином. Этому предположению отвечает молекулярный ион-радикал 74^+ и наличие ионов $40-45^+$, характерных для метилгидразинов (Рис. 3.5.)

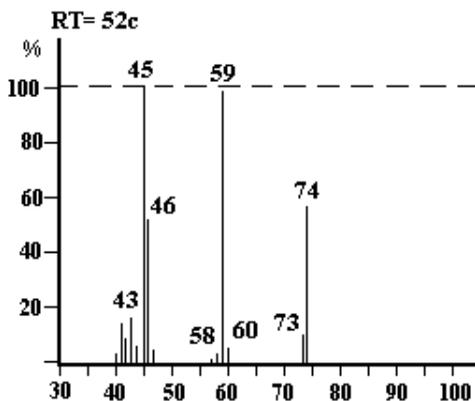
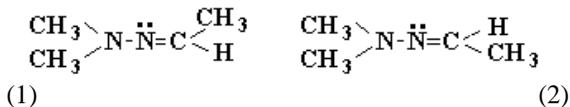


Рисунок 3.5. Масс-спектр соединения с временем удерживания $RT=52$ с

Вещество с временем удерживания $RT=1$ м 2 с имеет масс-спектр с молекулярной массой 86, который по набору ионов похож на масс-спектр диметилгидразона ацеталя (рис. 3.6). В данных условиях хроматографирования оба соединения имеют достаточно близкие параметры удерживания (диметилгидразон ацеталя — $RT=1$ м 24 с), что позволяет рассмотреть вероятность их геометрической изомерии. Диметилгидразон ацеталя может иметь два изомера исходя из расположения свободной электронной пары у атома азота относительно метильной группы:



Стереоизомеру (2), скорее всего, должен отвечать масс-спектр с высоким молекулярным ион-радикалом 86^+ , который должен быть более устойчивым к электронному удару. Стереоизомер (1) — к электронному удару должен быть менее устойчив и при разрыве двойной связи возможно формирование иона $(\text{CH}_3)_2\text{N-N}^+$, имеющего

массу 58⁺, а из него за счет дальнейшего отщепления одного атома водорода иона 57⁺.

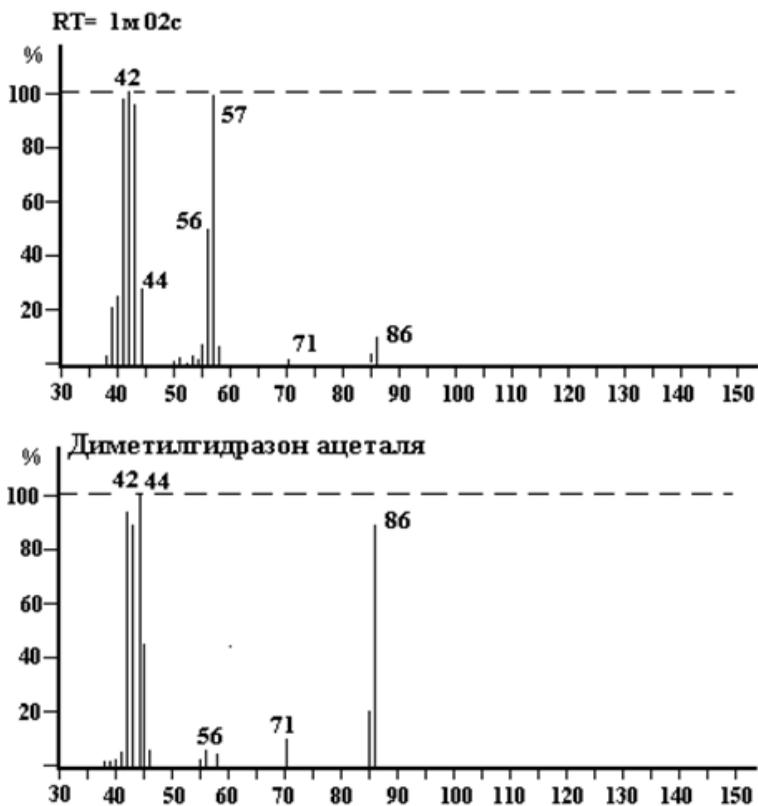
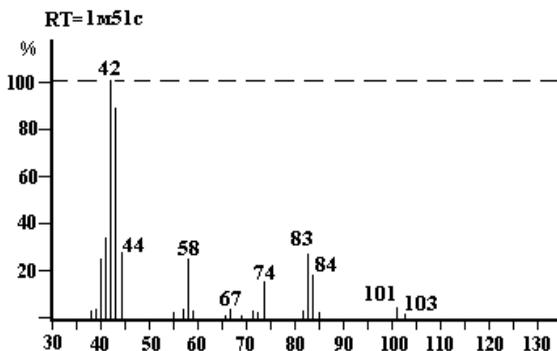


Рисунок 3.6. Сравнение масс-спектров диметилгидразона ацеталя и соединения с временем удерживания RT=1 м 02 с

Вещество с временем удерживания RT=1 м 51 с имеет явную принадлежность к производным гидразина. Его молекулярная масса 103 указывает на нечетное количество атомов азота в молекуле (Рис. 3.7). Малый по размерам молекулярный ион указывает на неустойчивость этого соединения.

Исходя из молекулярной массы, данное соединение может быть отнесено к тетраметилтриазану — $(\text{CH}_3)_2\text{N-NH-N}(\text{CH}_3)_2$.



**Рисунок 3.7. Масс-спектр соединения с временем удерживания
RT=1 м 51 с**

Соединения с временами удерживания RT= 4 м 31 с; 4 м 51 с; 4 м 59 с; 5 м 37 с; 6 м 22 с идентифицированы не были. Из перечисленных соединений два (RT=6 м 22 с; 4 м 51 с) имели масс-спектры сильно загрязненные фоном. По этой причине рассмотреть их вероятные структуры не удалось. Соединения с временами удерживания RT=4 м 31 с; 5 м 37 с имели масс-спектры сильно отличающиеся от других спектров производных гидразина прежде всего малой интенсивностью ионов 40—44⁺. Это обстоятельство предполагает их циклическую структуру. Однако предложить какую-либо структуру оказалось трудно. Исключением стало соединение с RT=4 м 59 с имеющее масс-спектр, приведенный на рис. 3.8.

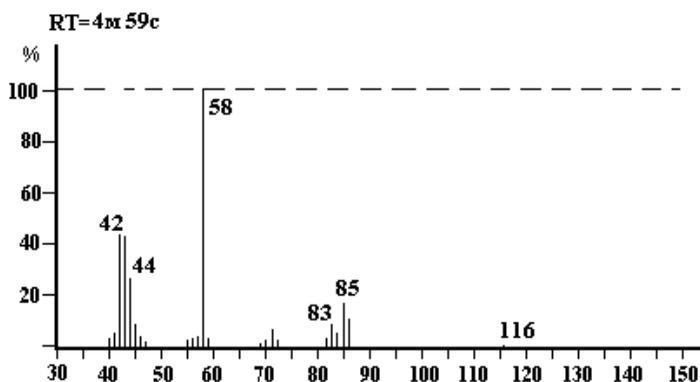
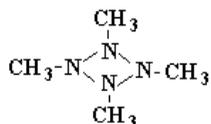


Рисунок 3.8. Масс-спектр соединения с RT=4 м 59 с

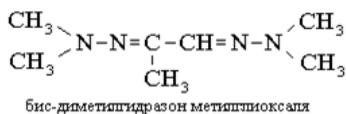
Если принять ион 116^+ за молекулярный ион, то этому масс-спектру отвечает циклическая структура $(\text{CH}_3)_4\text{N}_4$.



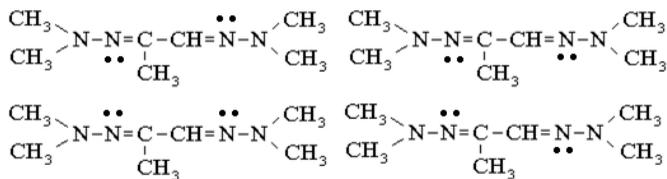
В пользу этой структуры указывает самый интенсивный ион $(\text{CH}_3)_2\text{N}_2^+$, имеющий m/z — 58^+ . При разрушении молекулы под действием электронного удара таких ионов должно быть два, что и обуславливает его высокую интенсивность.

4. Идентификация продуктов окислительной димеризации диметилгидразона формальдегида и диметилгидразона ацетальдегида

Формальдегид при взаимодействии с радикалами $\bullet\text{CH}_3$ образует в небольших количествах ацетальдегид, который взаимодействуя с исходным НДМГ образует диметилгидразон ацетальдегида (ДМГА). Учитывая высокую реакционную способность диметилгидразона формальдегида и диметилгидразона ацетальдегида, были исследованы продукты их взаимодействия при окислении AgNO_3 . Целью эксперимента было исследование возможности образования при их соединении продукта с молекулярной массой 156, имеющего структуру, приведенную ниже, и отнесенного к бис-диметилгидразону метилглиоксаля [12]:



который может существовать в виде четырех возможных стереоизомеров:



а так же идентификация других продуктов их окисления.

Синтез диметилгидразона формальдегида для проведения эксперимента осуществлялся путем взаимодействия НДМГ с раствором формальдегида в воде.

Синтеза ДМГА уксусный альдегид получали по методике описанной ранее.

Методика эксперимента заключалась в смешивании равных объемов ДМГФ и ДМГА и засыпании в них кристаллов азотнокислого серебра до окончания реакции димеризации. Продукты реакции экстрагировались хлористым метиленом и были проанализированы на хромато-масс-спектрометре "**Nermag R-10-10C**".

Условия определения:

- Диапазон масс 40—200 а.е.м.;
- Температура инжектора 110 °С;
- Температура интерфейса 120 °С;
- Температура ионного источника 130—140 °С;
- Капиллярная колонка длиной 25 м, внутренний диаметр 0,32 мм, смоченная силиконовым эластомером SE-54;
- Температура колонки: программированный подъем 30—200 °С со скоростью 10 °С в минуту;
- Тип ионизации в масс детекторе: электронный удар 70 эВ;
- Объем анализируемой пробы 0,5 мкл экстракта хлористого метилена.

Хроматограмма продуктов окисления смеси 1 мл ДМГФ и 1 мл ДМГА азотнокислым серебром приведена на рис. 4.1. В результате анализа на хромато-масс-спектрометре была получена хроматограмма, на которой были зафиксированы тринадцать пиков соединений. Самый большой пик с временем удерживания $RT=8$ м 10 с принадлежит веществу с молярной массой 142 которым является бис-диметилгидразон глиоксаля. Данное соединение с высоким выходом образуется при димеризации ДМГФ.

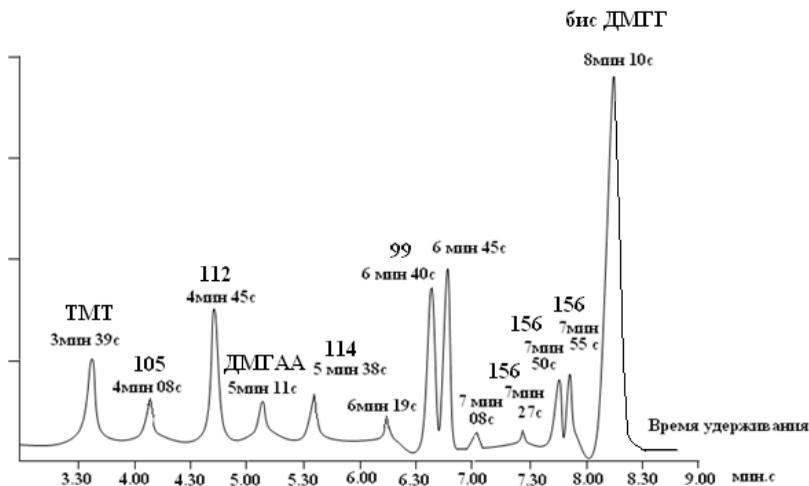


Рисунок 4.1. Хроматограмма продуктов окисления ДМГФ и ДМГА азотнокислым серебром

Из оставшихся веществ были идентифицированы:

- вещество с временем удерживания $RT=3$ м 39 с отнесено к тетраметилтетразену (рис. 4.2). В [16] указывалось, что ТМТ может существовать в виде двух стереоизомеров. Полученный спектр принадлежит одному из изомеров ТМТ;

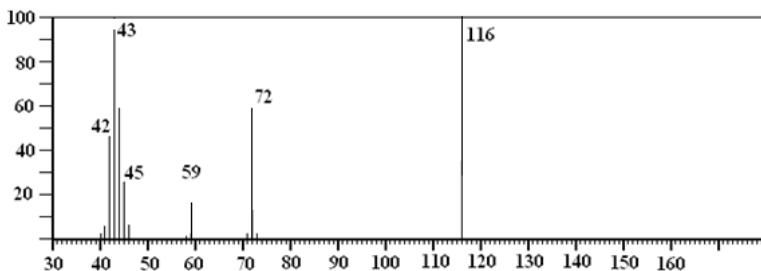


Рисунок 4.2. Масс-спектр соединения с временем удерживания $RT=3$ мин 39 с

- вещество с временем удерживания $RT=5$ мин 11 с является диметилгидразоном диметиламиноацетала (ДМГДМАА) (рис. 4.3).

Его масс-спектр полностью совпадает с масс-спектром ДМГДМАА, приведенному в [25]

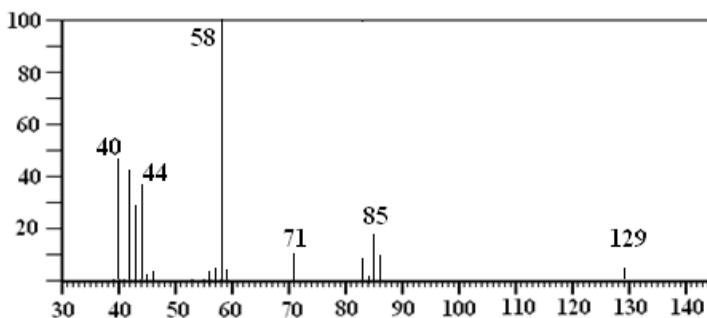
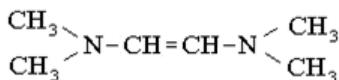


Рисунок 4.3. Масс-спектр соединения с временем удерживания RT=5 мин 11 с

Вещество с временем удерживания RT=5 м 38 с отнесено к бисдиметиламиноэтилену (рис. 4.4).



Данный масс-спектр получен впервые и ранее среди продуктов превращения НДМГ подобный масс-спектр не регистрировался.

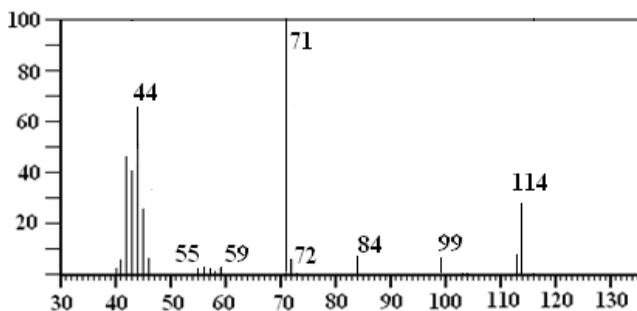


Рисунок 4.4. Масс-спектр соединения с временем удерживания RT=5 мин 38 с

Наличие в масс-спектре ионов 40—44⁺ свидетельствует о наличии в структуре фрагментов (CH₃)₂N⁺. Ион 44⁺ в спектре является вторым по интенсивности, что подтверждает предложенную структуру. При электронном ударе таких ионов образуется два из одной молекулы. Ионы 99⁺ и 84⁺ образуются при последовательном отщеплении от молекулы двух фрагментов CH₃. Самая высокая интенсивность иона 71⁺ может быть объяснена образованием из молекулярного ион-радикала ион-радикала (CH₃)(CH₂)N⁺. Исходя из симметричности молекулы интенсивность их образования в два раза выше чем у других ионов.

Соединения с временами удерживания 7 мин 27 с и 7 мин 49 с имели практически одинаковые масс-спектры, приведенные на рисунке 4.5, а соединение с временем удерживания 7 мин 55 с имело масс-спектр одинаковый с ними по набору ионов (Рис. 4.6). Все три соединения, имеют молекулярный ион 156⁺. При окислительной димеризации ДМГФ может при взаимодействии с ДМГА образовывать следующую структуру:

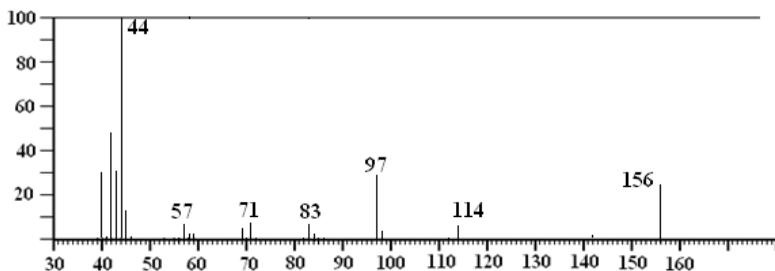


Рисунок 4.5. Масс-спектр соединения с временем удерживания RT=7 мин 49 с

Это соединение было отнесено к бис-диметилгидразону метилглиоксала. Оно может существовать в виде четырех возможных геометрических стереоизомеров. По масс-спектру определить тип стереоизомерии не представляется возможным. По-видимому, полученные и в ходе реакции спектры принадлежат трем из четырех возможных стереоизомеров.

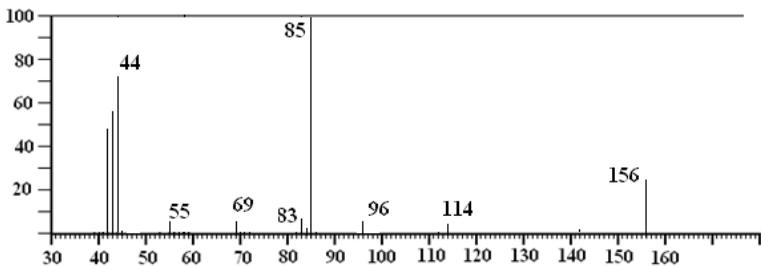


Рисунок 4.6. Масс-спектр соединения с временем удерживания $RT=7$ мин 55 с

Вещество с временем удерживания $RT = 4$ м 08 с имеет молекулярную массу 105 (рис. 4.7). Его масса указывает на нечетное количество атомов азота в молекуле.

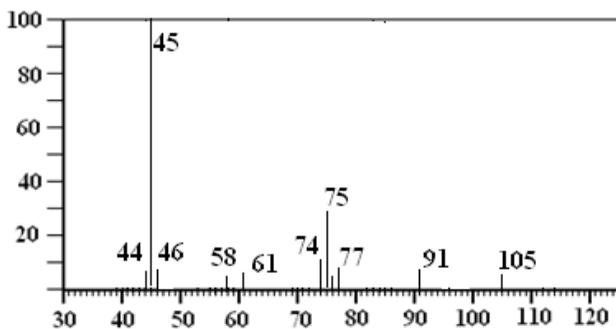


Рисунок 4.7. Масс-спектр соединения с временем удерживания $RT=4$ мин 08 с

Соединение с данным масс-спектром идентифицировано не было, однако при изучении других окислительных процессов образование вещества с идентичным масс-спектром, так же наблюдалось. Так, при изучении продуктов взаимодействия диметиламина и формальдегида на хроматограмме были зафиксированы 3 пика с аналогичными масс-спектрами. Какого либо объяснения этому факту пока не найдено.

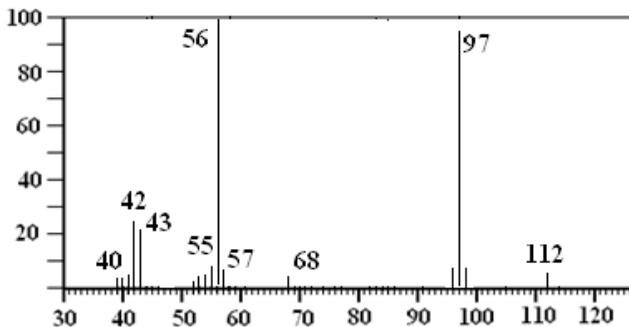


Рисунок 4.8. Масс-спектр соединения с временем удерживания $RT=4$ мин 46 с

Соединение с временем удерживания 04 мин 46 с, масс-спектр которого приведен на рисунке 4.8, не идентифицировано.

Вещество с временем удерживания 6 мин 40 с (рис. 4.9) также не идентифицировано. Предположительно в своей структуре оно содержит группы $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ - и $=\text{NH}$ и является представителем этого ряда соединений.

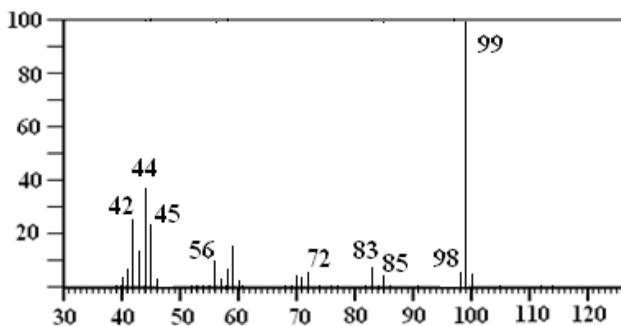


Рисунок 4.9. Масс-спектр соединения с временем удерживания $RT=6$ мин 40 с

Масс-спектры соединений с временами удерживания 6 мин 19 с, 7 мин 08 с, 6 мин 45 с были сильно загрязнены фоновыми ионами. Определить их вероятный молекулярный ион не представлялось возможным. Автоматическая идентификация неидентифицированных

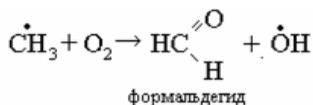
масс-спектров по библиотеке спектров, включающей 40000 веществ также результатов не дала.

5. Жидкофазное окисления несимметричного диметилгидразина при проливах

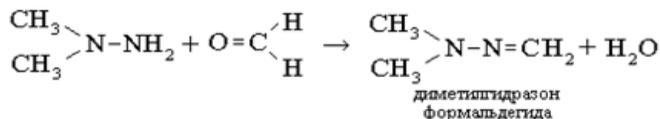
Химические превращения НДМГ характеризуются при процессе жидкофазного окисления исключительным разнообразием образующихся соединений. Все образующиеся в этом случае продукты крайне реакционноспособны и вступают во взаимодействие друг с другом и с кислородом воздуха. Исходя из состава образующихся продуктов, была сделана попытка создания основных направлений взаимодействий НДМГ и образующихся соединений. Процесс окисления как самого НДМГ, так и любого из продуктов его окисления сопровождается образованием радикалов, которые делают состав продуктов дальнейшего превращения исключительно разнообразным. Данное предположение пока бездоказательно.

Предполагается, что в процессе окисления молекулы НДМГ распадаются с образованием радикалов: $\bullet\text{CH}_3$; $\bullet\text{NH}_2$; $(\text{CH}_3)_2\text{N}\bullet$; H , которые принимают участие в дальнейших превращениях.

При окислении кислородом воздуха радикала $\bullet\text{CH}_3$ образуется высокорекреакционное соединение — формальдегид:



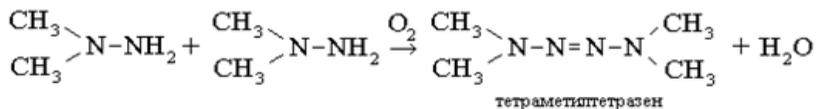
Данная реакция хорошо изучена и является основой дальнейшего образования ДМГФ:



Это соединение, как указывалось выше, изначально присутствует в техническом НДМГ, а при окислении кислородом воздуха, особенно безводного, накапливается в самом значительном количестве (около 60 %). ДМГФ достаточно устойчив к окислению и находится среди продуктов окисления неделями, постепенно превращаясь в другие вещества. В отличие от НДМГ ДМГФ не взаимодействует с парами

воды, образуя нелетучие гидраты, а постоянно присутствует в газовой фазе.

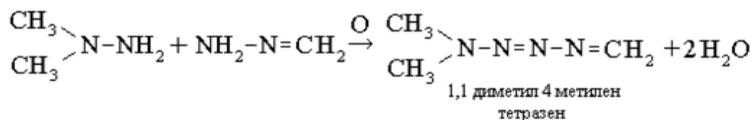
Вторым по значимости продуктом превращения является ТМТ:



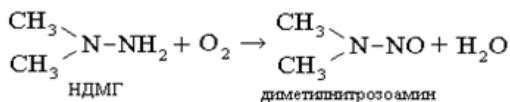
ТМТ накапливается уже в первые несколько часов после начала окисления, однако затем весьма быстро разлагается. В избытке окислителя — кислорода, ТМТ окисляется до элементарных соединений — азота, углекислого газа, воды. В образовании ТМТ исключительную роль играет процесс адсорбции НДМГ на поверхностях и образование гидрата НДМГ, который является нелетучим и оседает на поверхностях. В воздушной среде, осушенной специальным образом, разложение НДМГ в газообразной фазе при температурах выше его температуры кипения протекает очень медленно. При понижении температуры, когда становится возможной адсорбция НДМГ поверхностями, процесс окисления начинает интенсивно протекать с преимущественным образованием ДМГФ. При наличии в воздухе паров воды, а также наличия воды на поверхностях происходит образование гидрата НДМГ и значительно увеличивается выход образования ТМТ.

При жидкофазном окислении ТМТ образует в свою очередь гамму соединений.

В присутствии гидразона формальдегида и НДМГ, возможно образование в небольших количествах 1,1 диметил-4-метилтен тетразена, родственного ТМТ соединения:

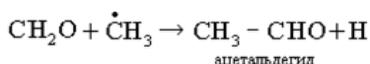


Третьим продуктом превращения является самое токсичное, канцерогенное и мутагенное соединение — ДМНА:



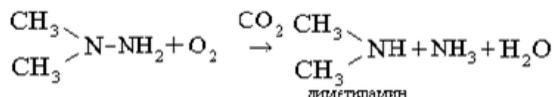
ДМНА накапливается в относительно незначительных количествах (не более 5 % исходной массы НДМГ образует ДМНА), однако данное соединение является чрезвычайно стойким, и впоследствии может находиться в окружающей среде годами, вызывая отравления.

С течением времени (обычно свыше 5 часов окисления) в воздушной среде при взаимодействии радикала $\cdot\text{CH}_3$ и образовавшегося формальдегида образуется ацетальдегид. В свободном виде ацетальдегид, как и формальдегид, почти не фиксируется и являясь очень реакционным соединением мгновенно взаимодействует с НДМГ и его различными производными:



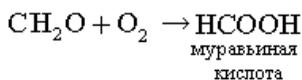
При взаимодействии с НДМГ дает образование диметилгидразона ацетальдегида. Данное соединение фиксируется спустя 5 и более часов с момента начала окисления и принимает участие в последующих превращениях.

Процесс окисления НДМГ, при условии наличия в воздухе CO , CO_2 проходит с высоким выходом диметиламина:

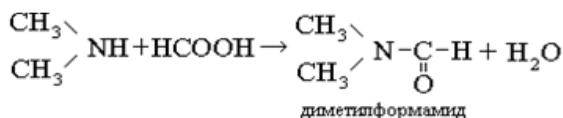


Диметиламин по агрегатному состоянию являются газом, и поэтому сравнительно быстро выветривается, однако принимает участие в образовании ряда производных.

В воздухе кислородом формальдегид может окисляться до муравьиной кислоты:

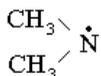
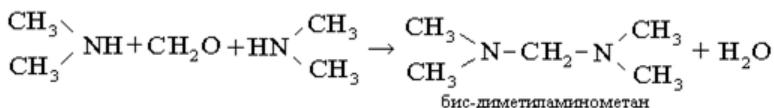


В присутствии диметиламина из нее происходит образование диметилформамида:



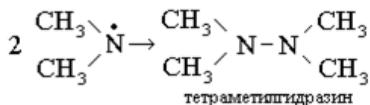
Данное соединение накапливается в очень значительных количествах при окислении НДМГ около 6—7 и более дней. Оно является устойчивым и малотоксичным.

Взаимодействие ДМА с формальдегидом также приводит к образованию в небольших количествах бис-диметиламинометана:

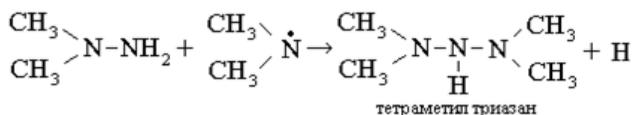


Сведений о дальнейших превращениях этого соединения нет.

Процесс разложения НДМГ на радикалы должен привести к образованию тетраметилгидразина. И это соединение фиксируется среди продуктов превращения в течение первых 2—3 суток.

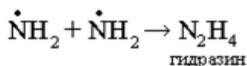


Взаимодействие этого же радикала с молекулой НДМГ приводит к образованию тетраметилтриазана:

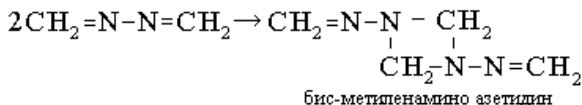
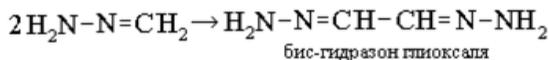
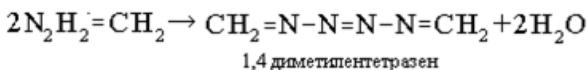
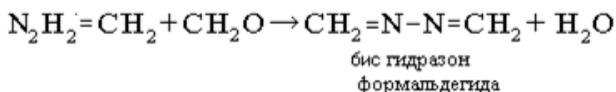
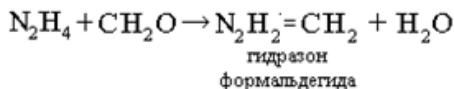


$\dot{\text{N}}\text{H}_2$ Накапливается оно в незначительных количествах.

Рекомбинация радикалов приводит к образованию собственно гидразина:

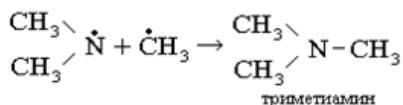


Образование гидразина приводит к многочисленным реакциям с образованием соответствующих гидразонов и их производных, которые будут приоритетными в случае пролива горючего — «аэрозина», но являются потенциально возможными и при проливах НДМГ:



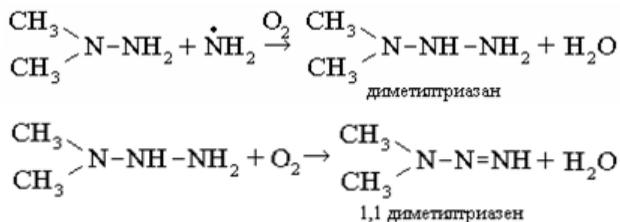
Сведений об их превращениях практически нет, должны накапливаться они в составе продуктов превращения НДМГ в незначительных количествах. Это связано с относительно невысоким выходом реакции образования гидразина.

Среди других рекомбинационных реакций следует отметить образование триметиламина:



Триметиламин накапливается в процессе длительного окисления, однако являясь газом, быстро покидает зараженную атмосферу.

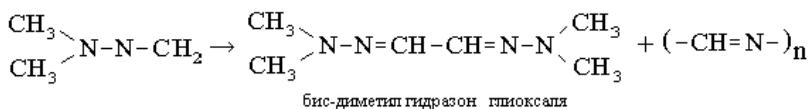
Взаимодействие НДМГ с радикалом $\bullet\text{NH}_2$ образует нестойкое соединение диметилтриазан, который очень быстро разрушается, либо переходит в продукт окисления 1,1 диметилтриазен:



Данные соединения образуются в незначительных количествах и являются крайне нестойкими. В процессе идентификации продуктов превращения обнаруживаются периодически. Сведений о направлениях дальнейшего превращения или разложении этих соединений нет.

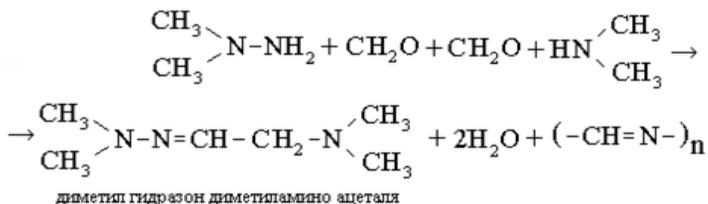
Другим важным направлением протекания реакций является участие в них ДМГФ, вещества накапливающегося в самом большом количестве.

ДМГФ способен под действием любых окислителей, солей, кислот димеризоваться с большим выделением тепла и образованием полимерной массы сложной структуры, характерного красно-коричневого цвета. Первой стадией димеризации с образованием полимеров является образование бис-диметилгидразона глиоксаля (Бис-ДМГГ):



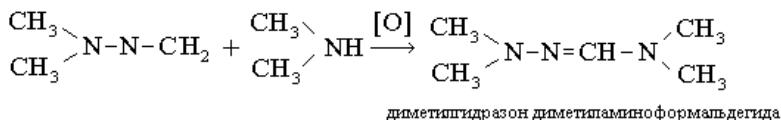
Бис-ДМГГ имеет сложную пространственную структуру, существует в виде не менее трех стереоизомеров (конформеров). Синтезированный бис-ДМГГ с течением времени полимеризуется сложным образом. В процессе полимеризации в составе продуктов образуется полимерная масса красно-коричневого цвета, образование которой сопровождается почти все последующие превращения производных НДМГ. Образование красно-коричневых полимеров позволяет очерчивать зону заражения (пролива). При ее обработке нейтрализаторами на основе хлорсодержащих соединений, в том числе на снегу, происходит «покраснение» зоны их реакции.

При образовании ДМГФ в присутствии диметиламина возможна сложная конденсация, в результате которой получается диметилгидразон диметиламиноацеталя:



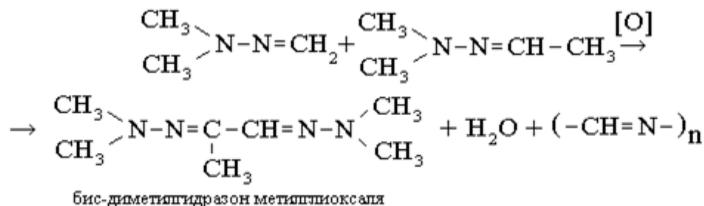
Сведений о дальнейших трансформациях этого соединения нет. Его образование так же сопровождается накоплением красно-коричневых полимеров.

Совместное окисление ДМГФ и ДМА приводит к появлению в смеси более простого родственного продукта диметилгидразона диметиламиноформальдегида.



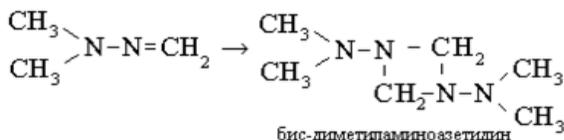
Дальнейшие его превращения неизвестны.

ДМГФ и ДМГА способны при совместном присутствии окисляться с образованием нескольких стереоизомеров бис-диметилгидразона метилглиоксаля:



Дальнейшие превращения не изучены.

ДМГФ в процессе димеризации способен образовывать бис-диметиламиноазетидин:



Данное соединение образуется при всех направлениях димеризации ДМГФ, но является очень нестойким и быстро (в течении 5—8 часов) распадается неизвестным образом.

Таким образом, превращения НДМГ и его продуктов окисления имеют высокую сложность. В процессе испарения, пары всех перечисленных соединений присутствуют в воздушной среде, сильно затрудняя процесс аналитического определения НДМГ.

Кинетика окисления НДМГ показывает, что по прошествии 1—2 суток с момента пролива, в массе окисляющегося топлива, масса НДМГ не более 20 %. Остальная масса приходится на смесь вышеописанных продуктов превращения.

6. Кинетика убыли несимметричного диметилгидразина и накопления ближайших продуктов его превращения

Кинетика убыли несимметричного диметилгидразина (НДМГ) в разные годы изучалась разными авторами [7, 24]. Установлено, что формальная кинетика убыли концентрации НДМГ подчиняется уравнению реакции первого порядка. Кинетика образования продуктов его разложения до настоящего времени не исследована. В настоящей работе сделана попытка исследования кинетики убыли НДМГ в газовой фазе при микротечи в замкнутом объеме и накопления ближайших продуктов его разложения: диметилгидразона формальдегида (ДМГФ), тетраметилтетразена (ТМТ), диметилнитрозоамина (ДМНА).

Формальная кинетика убыли концентрации ($C_{\text{НДМГ}}$) НДМГ в воздушной среде описывается уравнением 1-го порядка:

$$\frac{dC_{\text{НДМГ}}}{d\tau} = - \sum_{j=1}^n k_j C_{0\text{НДМГ}} \quad (6.1)$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$C_{\text{НДМГ}} = C_{0\text{НДМГ}} \cdot e^{-\sum_{j=1}^n k_j \tau}, \quad (6.2)$$

где: $C_{0\text{НДМГ}}$ — начальная концентрация НДМГ;

τ — время;

k_j — константа скорости убыли НДМГ за счет: превращения НДМГ в ТМГ (k_1); образования радикала $-\text{CH}_3$, окисляемого кислородом воздуха с образованием формальдегида (k_2); образования ДМГФ (k_3); образования ДМНА (k_4).

В общем виде зависимость (6.2) имеет вид убывающей экспоненты.

При появлении микротечи НДМГ в замкнутом объеме баланс концентраций НДМГ в воздухе будет обусловлен процессами прибыли НДМГ в результате течи и его убыли от всех типов превращений. Тогда дифференциальное уравнение баланса $C_{\text{НДМГ}}$ в замкнутом объеме будет иметь вид:

$$\frac{dC_{\text{НДМГ}}}{d\tau} = \sum_{i=1}^n \kappa_i C_{\text{НДМГ}} - \sum_{j=1}^m k_j C_{\text{НДМГ}} \quad (6.3)$$

или

$$\frac{dC_{\text{НДМГ}}}{d\tau} = C_{\text{НДМГ}} (\sum \kappa_i - \sum k_j) \quad (6.4)$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$C_{\text{НДМГ}} = C_{0\text{НДМГ}} \cdot e^{(\sum \kappa_i - \sum k_j) \cdot \tau} \quad (6.5)$$

где: K_i — константа скорости накопления, обусловленная размерами микротечи (K_1), температурой (K_2), влажностью (K_3) воздуха.

Если $\sum k_j$ больше $\sum \kappa_i$, то уравнение приобретет вид убывающей экспоненты. При их равенстве $C_{\text{НДМГ}}$ будет равновесной и постоянной. Если $\sum \kappa_i$ больше $\sum k_j$, то уравнение имеет вид возрастающей экспоненты.

Из приведенной зависимости видно, что при микротечи НДМГ возможен вариант накопления в воздухе только продуктов превращения НДМГ (т. к. они являются менее гигроскопичными и не способны покинуть газовую фазу из-за образования нелетучего гидрата как НДМГ). По этой причине в воздушной среде замкнутого объема можно ожидать вариант накопления ДМГФ, ТМТ, ДМНА при отсутствии в воздухе самого НДМГ.

Накопление в воздухе формальдегида (C_Φ) за счет окисления радикалов $-\text{CH}_3$ образующихся в воздухе из-за окисления НДМГ, и его убыль за счет образования ДМГФ может быть выражено уравнением:

$$\frac{dC_\Phi}{d\tau} = k_2 C_{\text{НДМГ}} - k_5 C_\Phi \cdot C_{\text{НДМГ}}, \quad (6.6)$$

где: k_5 — константа реакции взаимодействия формальдегида и НДМГ — константа реакции 2-го порядка.

Решая данное уравнение, получим:

$$\frac{dC_\Phi}{d\tau} = C_{\text{НДМГ}}(k_2 - k_5 C_\Phi), \quad \frac{dC_\Phi}{(k_2 - k_5 C_\Phi)} = C_{\text{НДМГ}} d\tau.$$

Концентрация формальдегида изменяется от 0 до C_Φ при изменении времени от 0 до τ . Тогда

$$\int_0^{C_\Phi} \frac{dC_\Phi}{k_2 - k_5 C_\Phi} = C_{\text{НДМГ}} \int_0^\tau e^{-\sum k_j \tau} d\tau,$$

Решение данного уравнения имеет вид:

$$C_{\Phi} = \frac{k_2}{k_5} \left[1 - e^{-\frac{k_5 C_{0\text{НДМГ}}}{\sum k_j} (1 - e^{-\sum k_j \tau})} \right] \quad (6.7)$$

Накопление в воздухе ДМГФ и его дальнейшее превращение в другие соединения описывается дифференциальным уравнением:

$$\frac{dC_{\text{ДМГФ}}}{d\tau} = k_5 C_{\Phi} \cdot C_{\text{НДМГ}} - k_6 \cdot C_{\text{ДМГФ}}, \quad (6.8)$$

где: k_6 — константа реакций гибели ДМГФ.

Решением этого уравнения является выражение:

$$C_{\text{ДМГФ}} = e^{-k_6 \tau} \int_0^{\tau} k_2 C_{0\text{НДМГ}} e^{-(\sum k_i - k_6)\tau} \cdot \left(1 - e^{-\frac{k_5 C_{0\text{НДМГ}}}{\sum k_i} (1 - e^{-\sum k_j \tau})} \right) d\tau \quad (6.9)$$

Решение данного выражения затруднительно. В воздушной среде пар ДМГФ достаточно устойчив, заметного изменения концентрации ДМГФ при приготовлении парогазовой и паровоздушной смеси в течение нескольких суток не происходит. Поэтому можно полагать, что $k_6 \rightarrow 0$. Одновременно концентрацию формальдегида можно считать постоянной, так как время его существования очень мало, и он быстро взаимодействует с НДМГ. Тогда уравнение накопления ДМГФ можно записать в виде:

$$\frac{dC_{\text{ДМГФ}}}{d\tau} = k_5 C_{\Phi} \cdot C_{\text{НДМГ}} \cdot$$

Концентрация ДМГФ изменяется от 0 до $C_{\text{ДМГФ}}$ в течение времени от 0 до τ . Тогда

$$\begin{aligned} \frac{dC_{\text{ДМГФ}}}{d\tau} &= k_5 C_{\Phi} \cdot C_{0_{\text{НДМГ}}} e^{-\sum k_j \tau} \\ \int_0^{C_{\text{ДМГФ}}} dC_{\text{ДМГФ}} &= \frac{k_5 C_{\Phi} C_{0_{\text{НДМГ}}} (e^{-\sum k_j \tau} - 1)}{-\sum k_j} \\ C_{\text{ДМГФ}} &= \frac{k_5 C_{\Phi} C_{0_{\text{НДМГ}}} (1 - e^{-\sum k_j \tau})}{\sum k_j} \end{aligned} \quad (6.10)$$

Экспериментально установлено, что $C_{\text{ДМГФ}}$ во времени увеличивается по уравнению (6.10).

ДМНА является очень устойчивым соединением и практически не распадается при нахождении во внешней среде (вода, воздух, почва).

Дифференциальное уравнение его накопления будет иметь вид:

$$\frac{dC_{\text{ДМНА}}}{d\tau} = \gamma_1 [C_{\text{НДМГ}}] [C_{O_2}] \quad (6.11)$$

где: γ_1 — константа образования ДМНА по реакции;

$C_{\text{НДМГ}}$ — концентрация НДМГ, участвующего в образовании

ДМНА. $C_{\text{НДМГ}} = C_0 \cdot e^{-k_4 \tau}$

C_{O_2} — концентрация кислорода в воздухе, почве, воде, которую можно принять постоянной, так как кислород всегда находится в избытке.

Тогда:

$$\frac{dC_{\text{ДМНА}}}{d\tau} = C_{O_2} \gamma_1 C_0 \cdot e^{-k_4 \tau} \quad (6.12)$$

Концентрация ДМНА изменяется от 0 до $C_{\text{ДМНА}}$. Время изменяется от 0 до τ . С учетом этих граничных условий, решение уравнения (12) имеет вид:

$$\int dC_{\text{ДМНА}} = C_0 C_{O_2} \gamma_1 \int e^{-k_4 \tau} d\tau$$

$$C_{\text{ДМНА}} = \frac{C_0 C_{O_2} \gamma_1 \cdot e^{-k_4 \tau}}{-k_4} = \frac{C_0 C_{O_2} \gamma_1 \cdot (e^{-k_4 \tau} - 1)}{k_4} = \frac{C_0 C_{O_2} \gamma_1 (1 - e^{-k_4 \tau})}{k_4} \quad (6.13)$$

Кинетика накопления ТМТ складывается из его образования по реакции:



и его убыли в результате окисления и образования других продуктов.

Убыль ТМТ характеризуется эффективной константой $K_{\text{эф}}$ и достаточно хорошо описывается формальным уравнением реакции 1-го порядка:

$$\frac{dC_{\text{ТМТ}}}{d\tau} = K(C_{\text{НДМГ}})^2 - K_{\text{эф}}C_{\text{ТМТ}} \quad (6.14)$$

K — константа образования ТМТ из 2-х молекул НДМГ — константа 2-го порядка.

Так как концентрация $C_{\text{НДМГ}}$, образующая ТМТ равна:

$$C_{\text{НДМГ}} = C_{0\text{НДМГ}} \cdot e^{-k_1 \tau}, \quad (6.15)$$

то уравнение (6.14) будет иметь вид:

$$\frac{dC_{\text{ТМТ}}}{d\tau} = KC_{0\text{НДМГ}}^2 \cdot e^{-2k_1 \tau} - K_{\text{эф}}C_{\text{ТМТ}} \quad (6.16)$$

Полагая: $KC_{0НДМГ}^2 = A$; $2k_1 = m$; $K_{эф} = b$; $dC_{ТМТ} = dy$;

$$d\tau = dx$$

получим уравнение вида:

$$dy = A \cdot e^{-mx} dx - by dx \quad \text{или} \quad \frac{dy}{dx} = A \cdot e^{-mx} - by \quad (6.17)$$

Решая его для начальных условий $y(0) = 0$ (т. е. концентрация ТМТ при $\tau = 0$, $C_{ТМТ} = 0$, а при $\tau = 1$; $C_{ТМТ} = C$) получим:

$$y' + by = Ae^{-mx} \quad (6.18)$$

Данное уравнение является линейным, неоднородным.

Его общее решение: $y = \tilde{y} + Y$, где \tilde{y} — общее решение:

$$\tilde{y} + by = 0;$$

Y — частное решение, которое находится в правой части.

$$1. \quad \text{Решение: } \tilde{y}' + b\tilde{y} = 0;$$

$$2. \quad \frac{d\tilde{y}}{dx} = -b\tilde{y} \frac{d\tilde{y}}{y} = -bdx \quad (6.19)$$

$\ln \tilde{y} - \ln C = -bx$, откуда $\tilde{y} = C \cdot e^{-bx}$, где: C — постоянная интегрирования.

3. $Y = A \cdot e^{-mx}$, где: A — постоянная, подлежащая определению.

Поскольку Y есть частное решение, оба выражения подставим в исходное уравнение:

$$Y' = -mA \cdot e^{-mx} \quad (6.20)$$

$$-A \cdot e^{-mx} + bA \cdot e^{-mx} = a \cdot e^{-mx}, \quad mA + bA = a, \quad A = \frac{a}{b - m}$$

Таким образом, подставив выражение А в значения Y , получим:

$$Y = \frac{a}{b-m} e^{-mx} \quad (6.21)$$

Общее решение уравнения будет:

$$y = C \cdot e^{-bx} + \frac{a}{b-m} e^{-mx} \quad (6.22)$$

Частное решение, отвечающее условию $y(0) = 0$:

$$0 = C \cdot 1 + \frac{a}{b-m} \cdot 1 \quad (6.23)$$

$$C = -\frac{a}{b-m},$$

$$y = -\frac{a}{b-m} e^{-bx} + \frac{a}{b-m} e^{-mx} = \frac{a}{b-m} (e^{-mx} - e^{-bx}) \quad (6.24)$$

Подставив в уравнение (6.22) значения коэффициентов, получим:

$$C_{ТМГ} = \frac{KC_{0НДМГ}^2}{K_{\text{эф}} - 2k_1} (e^{-2k_1\tau} - e^{-K_{\text{эф}}\tau}) \quad (6.25)$$

Графически частное решение имеет вид (рис. 6.1):

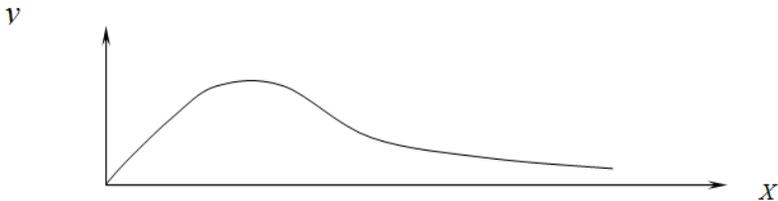


Рисунок 6.1. Графическое решение уравнения (6.25)

Таким образом, с падением концентрации НДМГ начинается рост концентрации ДМГФ, ДМНА. Реальная концентрация ТМТ при окислении НДМГ ведет себя в соответствии с полученным выражением (6.25): возрастает, проходит через максимум и убывает. При анализе продуктов превращения НДМГ в газовой фазе фиксировалось накопление и постепенное уменьшение концентрации ТМТ за время 1—5 часов с момента проведения окисления НДМГ (Рис. 6.1 а, б, в, г).

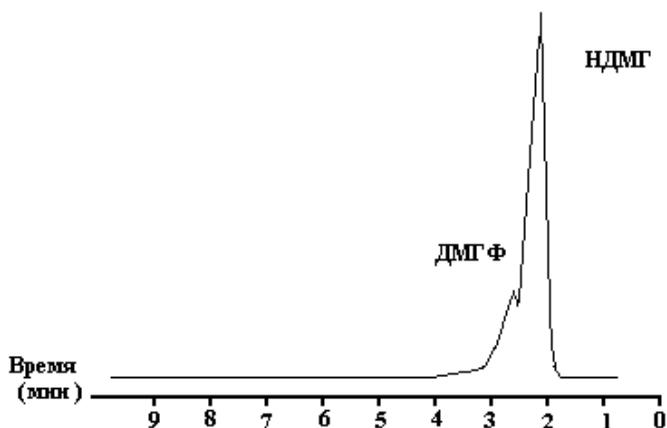


Рисунок 6.1.а. Хроматограмма исходного НДМГ. Хроматограф ЛХМ-80, колонка: стальная, 2 метра, заполненная инертном-супер, неподвижная жидкая фаза — апиезон L(15%). Условия хроматографирования: температура термостата колонок 80⁰С, температура испарителя 100⁰С, детектор — ДИП, расход гелия — газа носителя 30 мл\мин, расход водорода — 30 мл\мин, расход воздуха 300 мл\мин. На исходной хроматограмме виден пик НДМГ и его технологическая примесь — диметилгидразон формальдегида

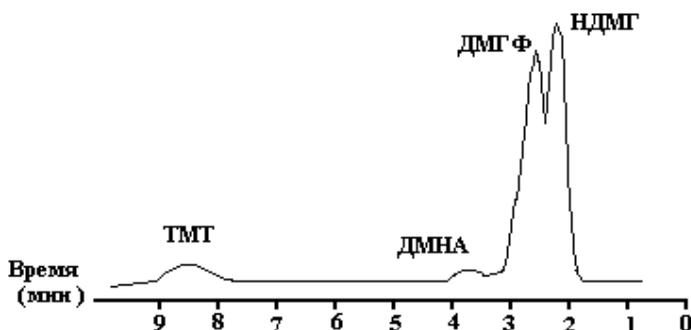


Рисунок 6.1.б. Хроматограмма НДМГ, подвергаемого окислению в газовой фазе с добавками паров воды в течение 1 часа при постоянной температуре (42⁰С). Среди продуктов окисления диметилнитрозоамин, тетраметил 2-тетразен, диметилгидразон формальдегида. На хроматограмме наблюдается падение концентрации НДМГ и рост концентраций ДМГФ, ДМНА, ТМТ

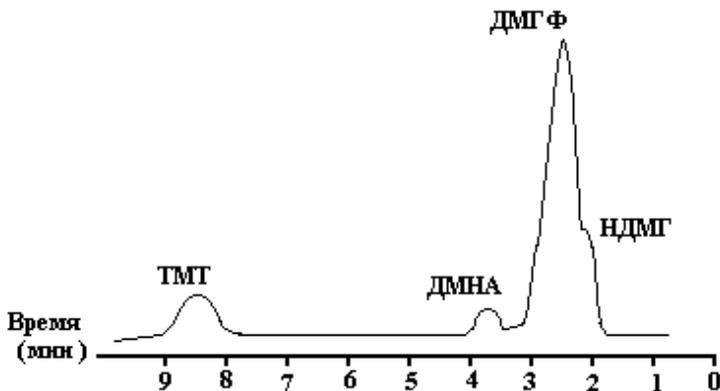


Рисунок 6.1.в. Хроматограмма НДМГ, подвергаемого окислению в газовой фазе с добавками паров воды в течение 3 часов при постоянной температуре (42⁰С). Среди продуктов окисления диметилнитрозоамин, тетраметил 2-тетразен, диметилгидразон формальдегида. ТМТ достигает максимума концентрации, а затем она начинает уменьшаться

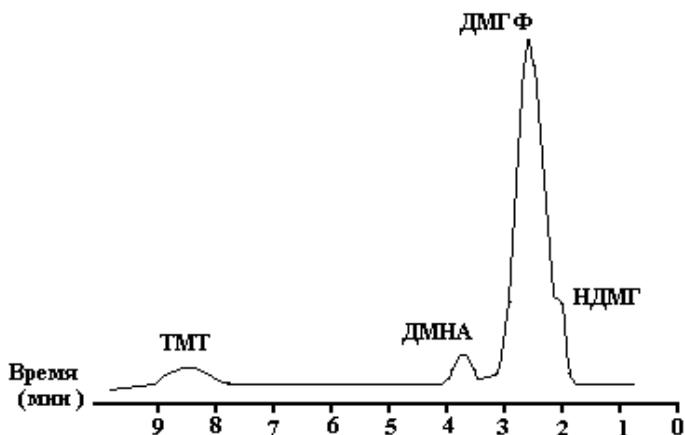


Рисунок 6.1.2. Хроматограмма НДМГ, подвергаемого окислению в газовой фазе с добавками паров воды в течение 5 часов при постоянной температуре (42 °С). Среди продуктов окисления диметилнитрозоамин, тетраметил 2-тетразен, диметилгидразон формальдегида. Концентрация ТМГ начинает уменьшаться. Концентрация диметилнитрозоамина и диметилгидразона формальдегида растет в течение всего времени эксперимента

Кинетика окисления НДМГ в гелиокислородных смесях с концентрацией кислорода 20 %

Кинетика окисления НДМГ была изучена в гелиокислородных смесях с концентрацией кислорода 20 % при температурах 22, 32, 42 °С. Для эксперимента брался НДМГ ТУ ВЗ 68 65.

Методика эксперимента заключалась в ведении НДМГ в колбу, из которой были удалены пары воды и откачен воздух. Для удаления паров воды колба нагревалась в сушильном шкафу до 120 °С, после этого на колбу одевалась самоуплотняющееся прокладка, позволяющая, прокалывая ее, отбирать пробу шприцом объемом 1÷5 мл. Колба подсоединялась к насосу Комовского, и в нее под контролем разряжения образцовым вакуумметром вводился гелий на 4/5 объема. Затем колба термостатировалась в водном погружном устройстве УТП-01 при температурах 22, 32, 42 °С. В колбу объемом 700 мл вводили 20—30 мкл НДМГ. Затем вводили кислород на 1/5 объема. После ввода кислорода начинали отсчет времени окисления. Полученная смесь имела объемную концентрацию 20 %. Через

некоторые промежутки времени (1 час — 2 часа) отбирали 1 мл парогазовой смеси и анализировали. Аналогично создавали 40, 60, 80 % концентрацию кислорода в колбе.

Предварительно были построены калибровочные графики НДМГ и ДМГФ. Для построения калибровочных графиков вводили в хроматограф ЛХМ-80 объемы парогазовых смесей НДМГ и ДМГФ в гелии 0,5; 0,8; 1 мл, 2 мл.

Условия хроматографирования:

Колонка: длиной 2 метра, заполнена инертном-супер, фракция 0,16—0,2 мм с нанесенным апиезоном L (15 %)

- температура термостата колонок 65 °С;
- температура испарителя 80 °С;
- расход гелия 30 мл/мин;
- расход водорода 30 мл/мин;
- расход воздуха 300 мл/мин;
- скорость ленты самописца в мм/ч подбиралась исходя из требуемых размеров пиков по ширине;
- шкала измерителя малых токов $2 \cdot 10^{-10}$ А.

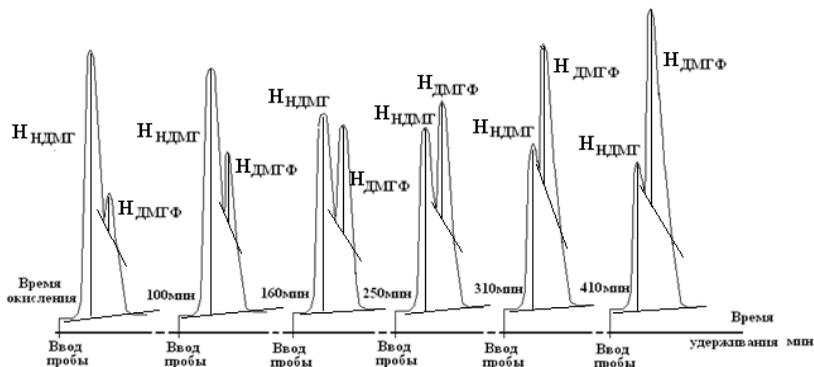


Рисунок 6.2. Типичная хроматограмма окисления НДМГ и образования ДМГФ

По убывающей высоте пика НДМГ и по возрастающей высоте пика ДМГФ были получены кинетические параметры окисления НДМГ и накопления ДМГФ (Рис. 6.2).

Формальная кинетика убыли концентрации ($C_{\text{НДМГ}}$) НДМГ в воздушной среде описывается уравнением 1-го порядка:

$$\frac{dC_{\text{НДМГ}}}{d\tau} = - \sum_{j=1}^n k_j C_{\text{НДМГ}}$$

Решение этого уравнения имеет вид:

$$C_{\text{НДМГ}} = C_{0\text{НДМГ}} \cdot e^{-\sum_{j=1}^n k_j \tau},$$

где: $C_{0\text{НДМГ}}$ — начальная концентрация НДМГ;

τ — время;

k_j — константа скорости убыли НДМГ за счет: превращения НДМГ в ТМТ (k_1); образования радикала $-\text{CH}_3$, окисляемого кислородом воздуха с образованием формальдегида (k_2); образования ДМГФ (k_3); образования ДМНА (k_4).

В общем виде данная зависимость имеет вид убывающей экспоненты (рис. 6.3).

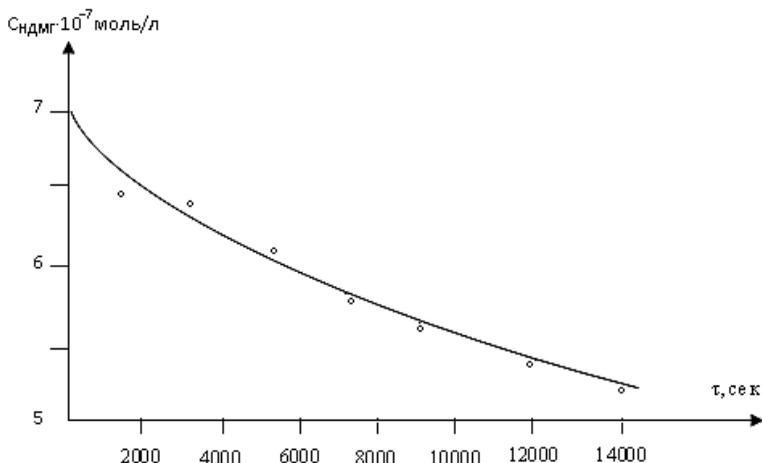


Рисунок 6.3. Общий вид кинетической кривой убыли концентрации НДМГ: 1. Точки на графике — результат эксперимента; 2. Кривая рассчитана по уравнению (6.2); 3. Условия эксперимента $t^0 = 32^{\circ}\text{C}$, $C_{\text{O}_2} = 20\%$

Обозначим k_j , представляющую собой сумму нескольких констант как эффективную константу K .

Согласно уравнению Аррениуса значение константы окисления НДМГ при температуре T_1 будет равно:

$$K_{T1} = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T_1}}, \quad (6.26)$$

где: K_0 — предэкспонента в уравнении Аррениуса;

E — энергия активации, кал/моль;

R — универсальная газовая постоянная, $R=8,314$ Дж/моль; $K=1,987$ кал/моль·К.

Значение константы окисления НДМГ при температуре T_2 будет равно:

$$K_{T2} = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{R \cdot T_2}}. \quad (6.27)$$

Почленно делим уравнение (6.26) на уравнение (6.27):

$$\frac{K_{T1}}{K_{T2}} = \frac{e^{-\frac{E}{RT_1}}}{e^{-\frac{E}{RT_2}}}. \quad (6.28)$$

Или:

$$\frac{K_{T1}}{K_{T2}} = e^{-\frac{E}{RT_1}} \cdot e^{\frac{E}{RT_2}}. \quad (6.29)$$

Преобразуя уравнение (6.29) получим:

$$\frac{K_{T1}}{K_{T2}} = e^{\frac{E}{RT_2} - \frac{E}{RT_1}}, \quad (6.30)$$

$$\frac{K_{T1}}{K_{T2}} = e^{E \left(\frac{1}{R \cdot T_2} - \frac{1}{R \cdot T_1} \right)}. \quad (6.31)$$

Логарифмируя уравнение (6.31), получим:

$$\ln \frac{K_{T1}}{K_{T2}} = E \left(\frac{1}{R \cdot T_2} - \frac{1}{R \cdot T_1} \right). \quad (6.32)$$

Откуда значение энергии активации процесса окисления НДМГ будет:

$$E = \frac{\ln \frac{K_{T1}}{K_{T2}}}{\frac{1}{R \cdot T_2} - \frac{1}{R \cdot T_1}}. \quad (6.33)$$

Окончательно:

$$E = \frac{R \cdot \ln \frac{K_{T1}}{K_{T2}}}{\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}, \quad (6.34)$$

По приведенной зависимости рассчитывалось значение энергии активации E (для трех температур — 22, 32, 42 °С). Затем производился расчет значения предэкспоненты в уравнении Аррениуса — K_0 .

Полученные значения приведены в таблице 6.1.

Таблица 6.1.

**Кинетические параметры превращения НДМГ
в гелиокислородной газовой фазе**

Концентрация $O_2 \times 10^{-3}$ моль/литр (%)	Температура (°С)	Эффективная константа убыли концентрации НДМГ $K \times 10^{-5}$ (с ⁻¹)	Энергия активации (кДж/моль)	Предэкспонента в уравнении Аррениуса K_0 (с ⁻¹)
8,93 (20 %)	22	2,3±0,5	56±3,0	(155±3,0)10 ³
8,93 (20 %)	32	4,6±1,3		
8,93 (20 %)	42	9,6±2,8		
17,86 (40 %)	32	8,1±2,9		

Итоговое округленное значение константы скорости реакции для изученных условий (температура 20÷50 °С, концентрация кислорода 20 %) будет:

$$K_{\text{НДМГ}} = 155 \cdot 10^3 \cdot e^{-\frac{56 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}{R \cdot T}} \quad \text{1/с} \quad (6.35)$$

С ростом концентрации кислорода значение эффективной константы убыли концентрации НДМГ (K) линейно увеличивается.

Концентрация накапливающегося ДМГФ растет в хорошем согласии с уравнением (6.10) (Рис. 6.4)

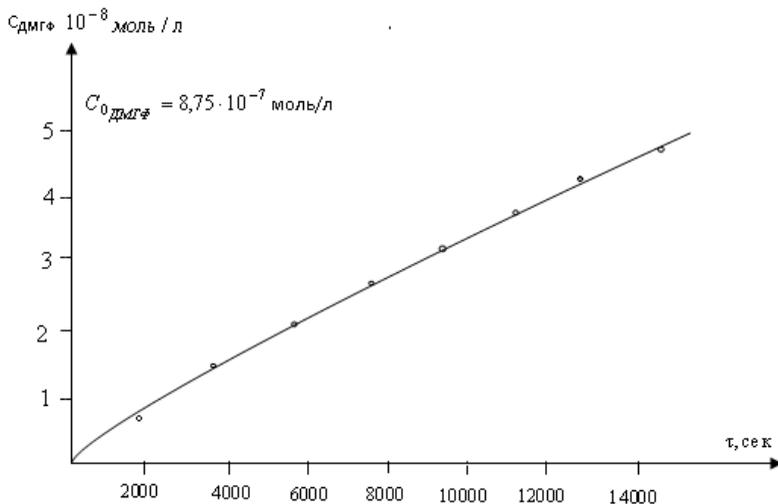


Рисунок 6.4. Общий вид кинетической кривой роста концентрации ДМГФ: 1. Точки на графике — результат эксперимента; 2. Кривая рассчитана по уравнению (6.10);

3. Условия эксперимента $t^0 = 32^\circ\text{C}$, концентрация O_2 — 20 %

Кинетика окисления ДМГФ в гелиокислородных смесях с концентрацией кислорода 20 %

Кинетика окисления ДМГФ была изучена в гелио-кислородных смесях с концентрацией кислорода 20 % при температурах 60, 70, 80 °С. Для эксперимента брался ДМГФ, полученный по реакции с 37 % формалином.

Методика эксперимента заключалась в ведении ДМГФ в колбу, из которой были удалены пары воды и откачен воздух. Для удаления паров воды колба нагревалась в сушильном шкафу до 120 °С, после этого на колбу одевалась самоуплотняющаяся прокладка, позволяющая, прокалывая ее, отбирать пробу шприцом объемом 1÷5 мл. Колба подсоединялась к насосу Комовского, и в нее под контролем разряжения образцовым вакуумметром вводился гелий на 4/5 объема. Затем колба термостатировалась в водном погружном устройстве УТП -01 при температурах 60, 70, 80 °С. В колбу объемом 700 мл вводили 20 мкл ДМГФ. Затем вводили кислород на 1/5 объема. После ввода кислорода начинали отсчет времени окисления. Полученная газовая смесь имела объемную концентрацию 20 %. Через некоторые промежутки времени (2 часа — 4 часа) отбирали 1 мл парогазовой

смеси и анализировали. Хроматограмма ДМГФ выглядела как одиночный и медленно убывающий по высоте пик. Других соединений на хроматограмме за все время эксперимента зафиксировано не было. По всей вероятности окисление в избытке кислорода сопровождается образованием только таких продуктов, к которым нечувствителен детектор ионизации в пламени. Для экспериментов понадобилось продолжительное время непрерывной работы — около 32 часов.

Для построения калибровочных графиков вводили в хроматограф ЛХМ-80 объем парогазовой смеси ДМГФ в гелии 0,5; 0,8; 1, 2 мл.

Условия хроматографирования:

Колонка: длиной 2 метра, заполнена инертном-супер, фракция 0,16—0,2 мм с нанесенным апиэзоном L (15 %)

- температура термостата колонок 65 °С;
- температура испарителя 80 °С;
- расход гелия 30 мл/мин;
- расход водорода 30 мл/мин;
- расход воздуха 300 мл/мин;
- скорость ленты самописца в мм/ч подбиралась исходя из требуемых размеров пиков по ширине;
- шкала измерителя малых токов $2 \cdot 10^{-10}$ А.

Полученные данные показали, что падение концентрации ДМГФ со временем достаточно хорошо описывается формальным уравнением реакции первого порядка ($C_T = C_0 \cdot e^{-K \cdot T}$).

Полученные значения кинетических параметров окисления ДМГФ приведены в таблице 6.2.

Таблица 6.2.

**Кинетические параметры превращения ДМГФ
в гелиокислородной газовой фазе**

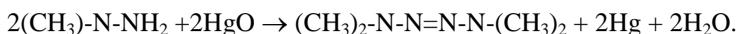
Концентрация $O_2 \times 10^{-3}$ моль\литр (%)	Температура (°С)	Эффективная константа убыли концентрации ДМГФ $K \times 10^{-5}$ (с ⁻¹)	Энергия активации (кДж\моль)	Предэкспонента в уравнении Аррениуса K_0 (с ⁻¹)
8,93 (20 %)	60	0,7±0,3	40±30	(8,25±1,32)
8,93 (20 %)	70	0,78±0,36		
8,93 (20 %)	80	1,53±0,5		

Итоговое округленное значение константы скорости реакции окисления ДМГФ для изученных условий (температура 60÷80 °С, концентрация кислорода 20 %) будет:

$$K_{\text{ДМГФ}} = 8,3 \cdot e^{-\frac{40 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}{R \cdot T}} \quad 1/\text{с} \quad (6.36)$$

Кинетика окисления тетраметилтетразена в гелиокислородных смесях с концентрацией кислорода 20 %

Кинетика окисления ТМТ была изучена в гелио-кислородных смесях с концентрацией кислорода 20 % при температурах 42, 52 °С. Для эксперимента брался ТМТ, полученный по реакции:



Методика эксперимента заключалась в ведении синтезированного ТМТ в колбу, из которой были удалены пары воды и откачен воздух. Для удаления паров воды колба нагревалась в сушильном шкафу до 120 °С, после этого на колбу одевалась самоуплотняющаяся прокладка, позволяющая, прокалывая ее, отбирать пробу шприцом объемом 1÷5 мл. Колба подсоединялась к насосу Комовского, и в нее под контролем разряжения вакуумметром вводился гелий на 4/5 объёма и кислород на 1/5 объёма. Полученная смесь имела объемную концентрацию 20 %. Затем колба термостатировалась в водном погружном устройстве при температурах 42, 52 °С. В колбу объёмом 700 мл вводили 20 мкл ТМТ (плотность 0,94 г/см³). Для построения калибровочного графика вводили в хроматограф ЛХМ-80 объёмы парогазовой смеси ТМТ 0,5; 0,8; 1 мл.

При введении этих проб были получены пики высотой 20,5; 40; 58 мм.

Условия хроматографирования:

- температура термостата колонок 80 °С;
- температура испарителя 100 °С;
- расход гелия 30 мл/мин;
- расход водорода 30 мл/мин;
- расход воздуха 300 мл/мин;
- скорость ленты самописца 340 мм/ч;
- шкала измерителя малых токов 5·10⁻¹⁰ А.

При постановке эксперимента разлагали внесенные микроколичества ТМТ кислородом воздуха при температурах 42, 52 °С и определяли степень его разложения по высоте получаемого на хроматограмме пика. Объём пробы ТМТ составлял 1 мл и вводился с помощью стеклянного шприца через промежутки времени от 15 до 30 минут. При этом хроматограмма ТМТ выглядела как одиночный убывающий пик с течением времени (рисунки 6.5, 6.6). Длительность эксперимента составляла около 300 минут. Исходя из отсутствия на хроматограмме других веществ в виде пиков, можно сделать вывод, что окисление ТМТ в гелиокислородной безводной газовой фазе происходит до элементарных продуктов (вода, углекислый газ, азот), к которым не чувствителен детектор ионизации пламени. Полученные данные показали, что падение концентрации ТМТ со временем достаточно хорошо описывается формальным уравнением реакции первого порядка ($C_T = C_0 \cdot e^{-K \cdot T}$).

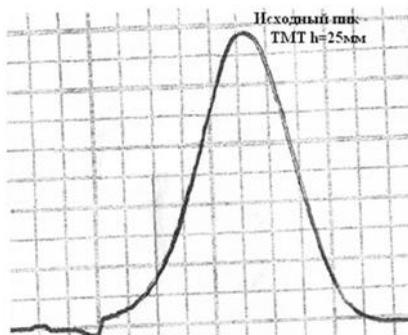


Рисунок 6.5. Исходный пик ТМТ на хроматограмме

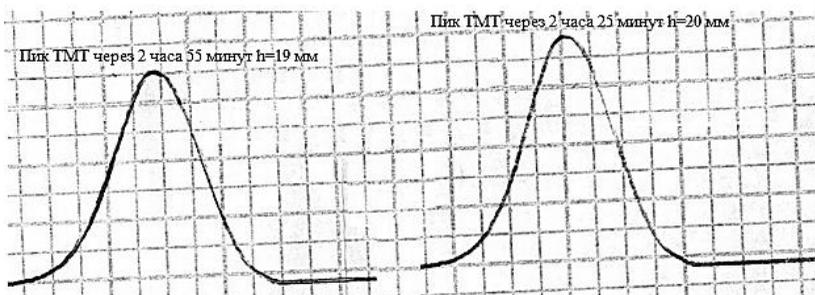


Рисунок 6.6. Спад концентрации ТМТ через 2 ч 25 мин и 2 ч 55 мин

Расчеты кинетических параметров осуществлялись по приведенной выше последовательности.

Результаты эксперимента для 42 и 52 °С представлены в таблицах 6.3, 6.4 и на рисунках 6.7, 6.8.

Таблица 6.3.

Окисление ТМТ гелиокислородной смесью с концентрацией кислорода 20 % при 42 °С

№ п/п	h_0 , мм	h , мм	h_0/h	$\ln(h_0/h)$	t , мин	k , 1/мин	$k \pm \sigma$
1	25	23	1,09	0,0834	15	0,00556	$1,594 \cdot 10^{-3} \pm 1,29 \cdot 10^{-4}$
2	—	21	1,19	0,174	115	$1,5 \cdot 10^{-3}$	
3	—	20	1,25	0,223	145	$1,53 \cdot 10^{-3}$	
4	—	19	1,32	0,274	175	$1,56 \cdot 10^{-3}$	
5	—	18	1,39	0,328	210	$1,56 \cdot 10^{-3}$	
6	—	16	1,56	0,446	245	$1,80 \cdot 10^{-3}$	

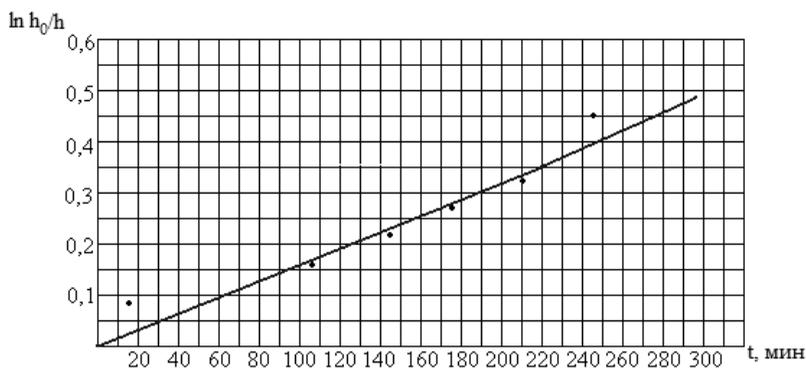


Рисунок 6.7. Линейная анморфоза спада концентрации ТМТ при 42 °С

Таблица 6.4.

Окисление ТМТ гелиокислородной смесью с концентрацией кислорода 20 % при 52 °С

№ п/п	h ₀ , мм	h, мм	h ₀ /h	ln(h ₀ /h)	t, мин	k*10 ⁻³ , 1/мин	k±σ
1	53	47	1,13	0,12	30	4	2,362*10 ⁻³ ±0,62*10 ⁻³
2	—	45,5	1,16	0,153	60	2,55	
3	—	44	1,2	0,186	95	1,96	
4	—	41	1,29	0,257	125	2,056	
5	—	36	1,47	0,387	155	2,49	
6	—	34	1,56	0,445	185	2,4	
7	—	33	1,6	0,473	215	2,2	
8	—	33	1,6	0,473	250	1,89	
9	—	30	1,77	0,569	285	1,99	
10	—	27	1,96	0,67	320	2,09	

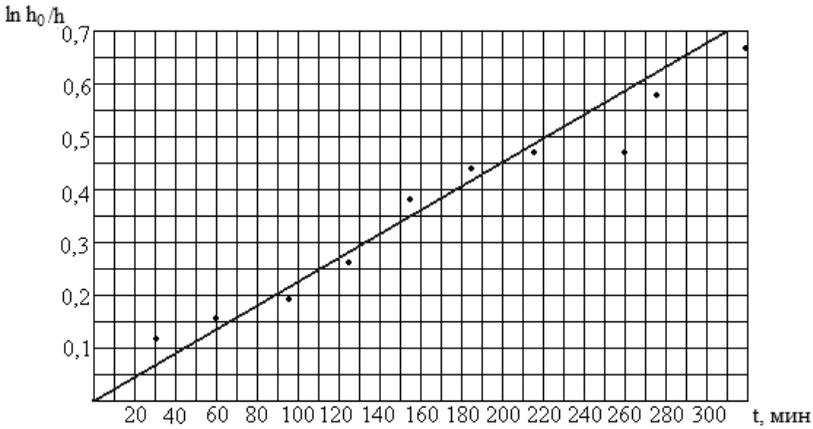


Рисунок 6.8. Линейная анаморфоза спада концентрации ТМТ при 52 °С

$$E = \frac{1,987 \cdot \ln \frac{2,36}{1,59}}{\frac{1}{315} - \frac{1}{325}} = \frac{0,7847}{(3,1746 - 3,07692) \cdot 10^{-3}} = 8,03337 \cdot 10^3 \text{ кал/моль}$$

Полученные значения кинетических параметров окисления ТМТ приведены в таблице 6.5.

Таблица 6.5.

**Кинетические параметры превращения ТМТ
в гелиокислородной газовой фазе**

Концентрация O ₂ x10 ⁻³ моль/литр (%)	Температура (°C)	Эффективная константа убыли концентрации ТМТ Kx10 ⁻³ (с ⁻¹)	Энергия активации (кДж/моль)	Предэкспонента в уравнении Аррениуса K ₀ (с ⁻¹)
8,93 (20 %)	42	1,6±1,3*10 ⁻⁴	33,6	10
8,93 (20 %)	52	2,36±0,62		

Итоговое округленное значение константы скорости реакции для изученных условий (температура 40÷55 °С, концентрация кислорода 20 %) будет:

$$K_{ТМТ} = 600 \cdot e^{-\frac{8000 \frac{\text{кал}}{\text{моль}}}{R \cdot T}} \quad 1/\text{мин} \quad (6.37)$$

Или:

$$K_{ТМТ} = 10 \cdot e^{-\frac{33,6 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}{R \cdot T}} \quad 1/\text{с} \quad (6.38)$$

Кинетика окисления ДМНА в гелиокислородных смесях с концентрацией кислорода 20 %

Кинетика окисления ДМНА была изучена в гелиокислородных смесях с концентрацией кислорода 20 % при температурах 42, 52 °С. Для эксперимента брался ДМНА, полученный по реакции ДМА с нитритом натрия.

Методика эксперимента заключалась в ведении ДМНА в колбу, из которой были удалены пары воды и откачен воздух. На колбу одевалась самоуплотняющаяся прокладка, позволяющая, прокалывая ее, отбирать пробу шприцом объемом 1÷5 мл. Колба подсоединялась к насосу Комовского, и в нее под контролем разряжения образцовым

вакуумметром вводился гелий на 4/5 объёма. Затем колба термостатировалась в водном погружном устройстве УТП-01 при температурах 42, 52 °С. В колбу объёмом 700 мл вводили 20 мкл ДМНА. Затем вводили кислород на 1/5 объёма. После ввода кислорода начинали отсчет времени окисления. Полученная газовая смесь имела объемную концентрацию 20 %. Через некоторые промежутки времени (0,5 часа) отбирали 1 мл парогазовой смеси и анализировали. Хроматограмма ДМНА выглядела как одиночный и медленно убывающий по высоте пик. Других соединений на хроматограмме за все время эксперимента зафиксировано не было. Для построения калибровочных графиков вводили в хроматограф ЛХМ-80 объем парогазовой смеси ДМНА в гелии 0,5; 0,8; 1, 2 мл.

Условия хроматографирования:

Колонка: длиной 2 метра, заполнена инертном-супер, фракция 0,16—0,2 мм с нанесенным апиезоном L (15 %);

- температура термостата колонок 65 °С;
- температура испарителя 80 °С;
- расход гелия 30 мл/мин;
- расход водорода 30 мл/мин;
- расход воздуха 300 мл/мин;
- скорость ленты самописца в мм/ч подбиралась исходя из требуемых размеров пиков по ширине;
- шкала измерителя малых токов $2 \cdot 10^{-10}$ А.

Полученные данные показали, что падение концентрации ДМНА со временем достаточно хорошо описывается формальным уравнением реакции первого порядка ($C_T = C_0 \cdot e^{-K \cdot T}$).

Полученные значения кинетических параметров окисления ДМНА приведены в таблице 6.6

Таблица 6.6.

**Кинетические параметры превращения ДМНА
в гелиокислородной газовой фазе**

Концентрация O ₂ x10 ⁻³ моль/литр (%)	Температура (°С)	Эффективная константа убыли концентрации ДМНА Kx10 ⁻⁵ (с ⁻¹)	Энергия активации (кДж/моль)	Предэкспонента в уравнении Аррениуса K ₀ (с ⁻¹)
8,93 (20 %)	42	3,8±0,7	11,3	2,93 x10 ⁻³
8,93 (20 %)	52	4,4±0,5		

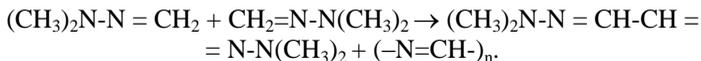
Итоговое округленное значение константы скорости реакции окисления ДМНА для изученных условий (температура 40±55 °С, концентрация кислорода 20 %) будет:

$$K_{\text{ДМНА}} = 2,93 \cdot 10^{-3} \cdot e^{-\frac{11,3 \cdot \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}}{R \cdot T}} \quad \text{1/с} \quad (6.39)$$

7. Способ определения концентраций диметилгидразона формальдегида в воздухе с использованием индикаторной трубки

Падение отделяющихся ступеней баллистических ракет, а также случаи аварийного падения ракет (последний произошел 3 июля 2013 года на космодроме Байконур) приводит к необходимости контроля не только самого ракетного топлива — несимметричного диметилгидразина (НДМГ), но и его ближайших продуктов превращения. Среди них главным является диметилгидразон формальдегида (ДМГФ). Для определения НДМГ разработаны линейно колористические средства измерения — индикаторные трубки, основанные на реакции с фосфорно-молибденовой кислотой с образованием молибденовой сини и с различными альдегидами, приводящими к образованию различных цветных гидразонов. Аналогичных экспресс средств измерения на производные НДМГ пока не создано. В данной статье рассматривается возможность определения диметилгидразона формальдегида линейно колористическим методом.

Диметилгидразон формальдегида легко димеризуется при взаимодействии с некоторыми веществами (димеризующими агентами) с образованием бис-диметилгидразона глиоксала и полимерной массы красно-коричневого цвета по реакции [33, 5]:



Поэтому эффект образования суммы цветов красно-коричневого соединения $(-\text{N}=\text{CH-})_n$ и желтого $(\text{CH}_3)_2\text{N-N}=\text{CH}-\text{CH}=\text{N-N}(\text{CH}_3)_2$ может быть рассмотрен в качестве возможного варианта для использования в индикаторных средствах. Процесс проведения данной реакции записан на видеофайл и выложен в интернет [34]. Основываясь на изучении процессов, которые могут привести к димеризации ДМГФ, рассмотрены следующие типы реакций:

- димеризация, вызываемая растворами кислот;

- димеризация, вызываемая растворами различных солей;
- –димеризация, вызываемая всеми перечисленными агентами с предварительным пропуском исследуемых паров через слой силикагеля, смоченный раствором формальдегида.

Основное вещество — ДМГФ было приготовлено по реакции взаимодействия НДМГ с формалином.

В качестве наполнителей индикаторных трубок (ИТ) были выбраны силикагели КСМ, КСКГ различного зёрнения. Для определения зависимости длины окрашенного слоя от концентрации ДМГФ были приготовлены три парогазовые (паровоздушные) смеси (ПГС) ДМГФ: 1,6 мг/л; 8 мг/л; 15 мг/л. В качестве средств дозирования ДМГФ использовались пипетки на 0,1 мл с ценой деления 0,01 мл.

Через приготовленные ИТ прокачивался объём воздуха 280 мл с помощью газоанализатора ПГА-ВПМ на вредные примеси.

Изготовление индикаторных средств при разработке линейно-колористического способа определения ДМГФ производилось с учётом схемы типового технологического процесса, принятого для ИТ, а этапы обработки и подготовки различных материалов основывались на соответствующих технологических инструкциях.

Так, отжиг заготовок стеклянных трубок проводился в печи с газовыми горелками беспламенного горения 418 Р-Н (ГОСТ 27880-88) в течение 60 ± 5 мин в горизонтальном положении. После отжига часть изделий, установленная технологической инструкцией, контролировался на качество отжига с помощью полярископа-поляриметра ПКС-125 в целях оценки наличия неснятых напряжений.

Порядок обработки стеклонити (ГОСТ 8325-78) осуществляется в два этапа. На первом этапе стеклонить обрабатывается 27 % раствором олеума путем помешивания в течение 1 часа. После этого стеклонить промывается в дистиллированной воде до нейтральной реакции и сушится в сушильном шкафу 4—6 часов при температуре $100\text{—}120\text{ }^{\circ}\text{C}$. Второй этап сводится к обработке путем кипячения в течение 2 часов в этиловом спирте ректификате (ГОСТ 5962-76). По окончании кипячения стеклонить сушится в сушильном шкафу при температуре $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Приготовленные наполнители насыпались в индикаторные трубки, в которые в качестве тампонов укладывалась стеклонить.

Были предложены следующие варианты индикаторных трубок.

Первый вариант, где в качестве реагента использовалась азотная кислота. Через 1 мин после окончания отбора пробы измерялась длина окрашенного слоя индикаторного порошка (результат димеризации ДМГФ) и сопоставлялась со значением концентрации диметил-

гидразона формальдегида в стандартной парогазовой смеси. При этом наблюдалось пропорциональное изменение длины окрашенного слоя от объема анализируемой парогазовой смеси ДМГФ. Выявлено, что характер окрашивания ИТ с течением незначительного времени меняется (коричневая окраска переходит в еще более темную почти черную) и сохраняется примерно в течение полугода.

Индикаторные трубки, где в качестве наполнителя использовался силикагель типа КСМ, смоченный 8 % и 16 % растворами азотной кислотой (рис. 7.1), дают индикационный эффект в широком диапазоне концентраций. Длина окрашенного слоя с ростом концентрации определяемого компонента увеличивается, интенсивность окраски меняется. При этом изменение цвета от светло-желтого до темно-коричневого наиболее отчетливо происходит в случае, когда силикагель обработан 16 % раствором азотной кислоты.

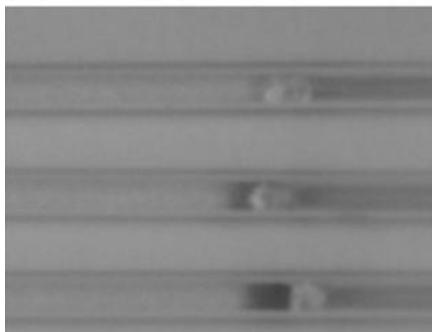


Рисунок 7.1. Зависимости длины окрашенного слоя от концентрации ДМГФ в паровоздушной смеси на силикагеле КСМ, смоченном в 16 % азотной кислоте

- Примечание: 1) ИТ наполнена силикагелем КСМ зернением 0,2—0,25 мм
2) Реактивный раствор: HNO_3 16 % водный раствор.
3) Объем пробы: 280 см³
4) Концентрации ДМГФ в воздухе: 1,6 мг/л; 8 мг/л; 16 мг/л.

Данный индикационный эффект может быть использован для определения высоких концентраций диметилгидразона формальдегида. Развитие окрашивания происходит сразу же без каких-либо дополнительных операций.

Реактивным раствором для *второго варианта* ИТ является нитрат серебра в виде 1 %; 0,1 %; 0,05 % раствора AgNO_3 . Индикационный эффект при данном реактиве развивается только

после нагревания до 50 °С. Сразу после прокачивания воздуха цвет наполнителя не изменяется.

Поэтому, по окончании просасывания анализируемой смеси, ИТ помещалась в сушильный шкаф при температуре 50 °С. Через 2—3 мин после прогрева измерялась длина окрашенного слоя индикаторного порошка и сопоставлялась со значением концентрации диметилгидразона формальдегида в стандартной парогазовой смеси. Диметилгидразон формальдегида вызывает восстановление азотно-кислого серебра до металлического с образованием характерного серого окрашивания переходящего в черное с увеличением концентрации AgNO_3 до 1 % (рис. 7.2). Увеличение концентрации ДМГФ в исследуемой воздушной среде приводит к нарастанию красно-коричневого оттенка в трубке, который мешается с серым. Длина окрашенного слоя при концентрациях до 0,01 мг/л — 15 мг/л, как и в предыдущем случае, пропорциональна протягиваемому объему парогазовой смеси (Рис. 7.3, 7.4).

Несомненный практический интерес, представляет индикационный эффект, полученный на основе силикагеля КСМ (0,2—0,25 мм) и азотнокислого серебра с концентрациями 0,05 % до 1 %. Однако, необходимость нагрева трубки до температуры около 50 °С для проявления результата — восстановления серебра до металлического состояния, вызывает дополнительные трудности при его использовании. С уменьшением концентрации азотнокислого серебра наблюдается рост длины окрашенного слоя и постепенное развитие красно-коричневой окраски.

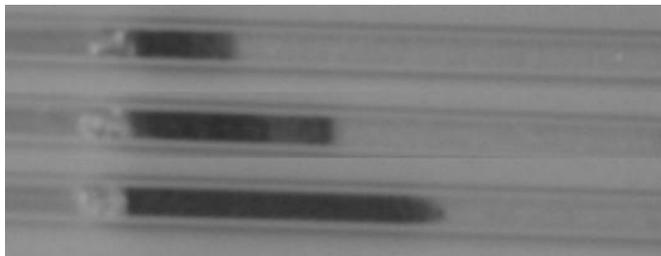


Рисунок 7.2. Зависимости длины окрашенного слоя от концентрации ДМГФ в паровоздушной смеси на силикагеле КСМ, смоченном 0,05 % раствором азотнокислого серебра

Примечание: 1) ИТ наполнена силикагелем КСМ зернением 0,2—0,25 мм.

2) Объем пробы: 280 см³

3) Концентрации ДМГФ в воздухе: 1,6 мг/л; 8 мг/л; 16 мг/л.

4) Нагрев ИТ до 50 °С в течение 2—3 минут

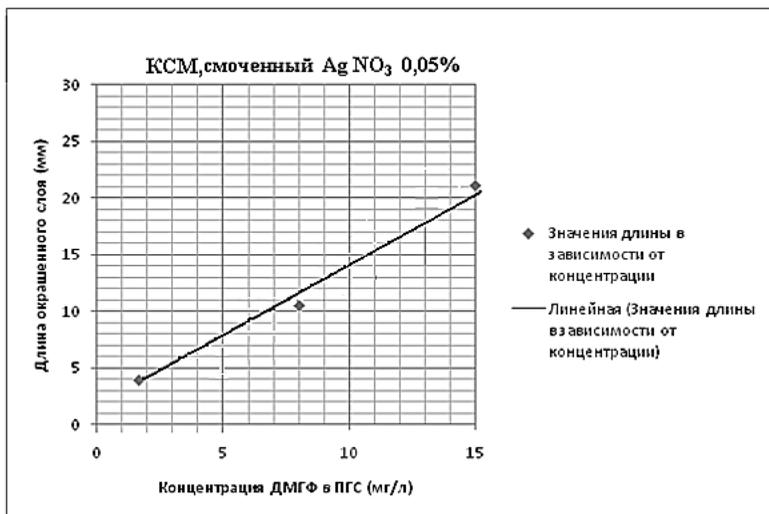


Рисунок 7.3. Зависимости длины окрашенного слоя от концентрации ДМГФ в паровоздушной смеси на силикагеле КСМ, 0,2—0,25 мм, смочен 0,05 % раствором азотнокислого серебра

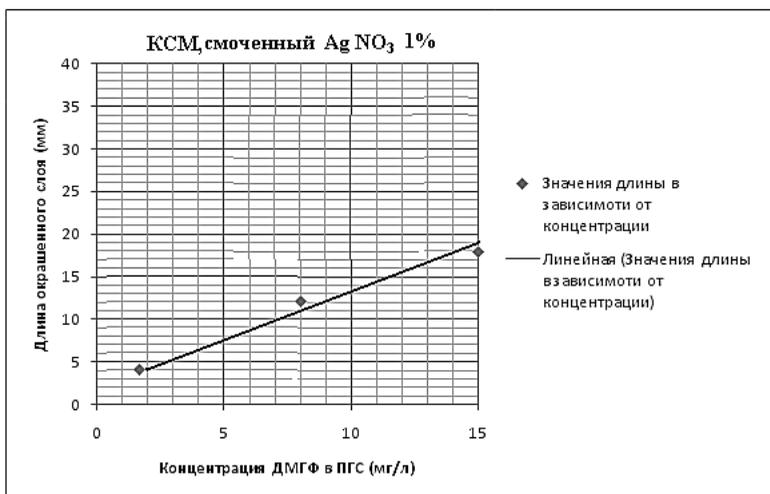


Рисунок 7.4. Зависимости длины окрашенного слоя от концентрации ДМГФ в паровоздушной смеси на силикагеле КСМ, 0,2—0,25 мм, смочен 1 % раствором азотнокислого серебра

В *третьем варианте* индикаторной трубки в качестве реагента использовался 0,1 %-ный водный раствор $Pb(NO_3)_2$ (рис. 7.5).

При пропускании воздуха, содержащего диметилгидразон формальдегида, ДМГФ вызывает восстановление азотнокислого свинца до белой окиси свинца с образованием характерного красно-коричневого оттенка. Увеличение концентрации ДМГФ в исследуемой воздушной среде приводит к нарастанию красно-коричневого оттенка в трубке. Работающий слой имеет желтую окраску, которая несколько бледнее, чем отработавшие слои. Длина окрашенного слоя при концентрациях до 15 мг/л также пропорциональна протягиваемому объему паргазовой смеси.

Удовлетворительные результаты, с точки зрения возможного практического использования, получены при исследовании трубки на силикагеле КСМ (0,2—0,25) мм, смоченном 1 % раствором уксуснокислого свинца. В этом случае изменение длины окрашенного слоя при увеличении концентрации определяемого вещества происходит линейно, но для получения результата необходим нагрев трубки до 50 °С. Кроме того, спустя сутки на индикаторном порошке проявляется темный «шлейф» (Рис. 7.5).

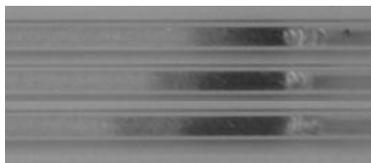
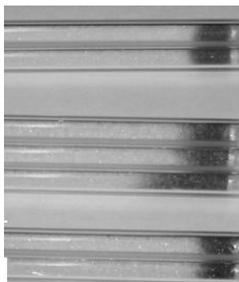


Рисунок 7.5. Зависимости длины окрашенного слоя от концентрации ДМГФ в паровоздушной смеси на силикагеле КСМ (0,2—0,25 мм), смоченном 1 % раствором уксуснокислого свинца

- Примечание: 1) ИТ наполнена силикагелем КСМ зернением 0,2—0,25 мм;
2) Реактивный раствор: $Pb(NO_3)_2$ 0,1 %-ный водный раствор;
3) Объем пробы: 280 см³;
4) Нагрев ИТ до 50 °С в течение 2—3 минут.

В основе *четвертого варианта* индикаторной трубки лежит реакция ДМГФ с наполнителем на основе H_2SeO_3 (рис. 7.6). При пропускании воздуха, содержащего диметилгидразон формальдегида, последний вызывает восстановление селенистой кислоты до селена, который имеет розовую окраску и, одновременно, это окрашивание налагается на красно-коричневый оттенок полимерной массы. При использовании наполнителя на основе силикагеля КСМ, смоченного 10 % и 1 % растворами селенистой кислоты (рис. 7.6), получен эффект, позволяющий судить

о возможном применении ИТ в диапазоне концентраций 1—15 мг/л. Длина окрашенного слоя с ростом концентрации в этом случае изменяется линейно. Однако с ростом концентрации (более 16 мг/л) линейность нарушается.



*

Рисунок 7.6. Длина отработанного слоя на силикагелях КСМ с зернением (сверху вниз): 0,16—0,25 мм; 0,25—0,4 мм; 0,3—0,4 мм

- Примечание: 1) Реактивный раствор: 1 % водный раствор H_2SeO_3 ;
2) Знаком *отмечена ИТ, показывающая линейность показаний при повторном анализе парогазовой смеси той же концентрации;
3) Объем пробы: 280 см³;
4) Концентрации ДМГФ в воздухе: 1,6 мг/л;
5) Нагрев ИТ до 50 °С в течение 2—3 минут.

С уменьшением концентрации селенистой кислоты наблюдается увеличение длины окрашенного слоя. Смешивание селенистой кислоты с азотнокислым серебром существенного выигрыша не дает (Рис. 7.7).



Рисунок 7.7. Длина отработанного слоя на реактивных растворах: 0,1 % селенистая кислота (верхняя пара ИТ); 0,01 % азотнокислое серебро (средняя пара ИТ); смесь (1:1) обоих реактивных растворов

- Примечание: 1) Объем пробы: 280 см³;
2) Концентрации ДМГФ в воздухе: 1,6 мг/л;
3) Нагрев ИТ до 50 °С в течение 2—3 минут.

В экспериментах, связанных с изменением концентрации селенистой кислоты от 0,1 %, до 0,001 %, было установлено, что лучшим наполнителем является 0,1 % раствор. При использовании данного раствора в качестве реагента при концентрации 1,6 мг/л была достигнута наибольшая длина отработанного слоя. Однако в этом случае, как и при использовании азотнокислого серебра, для получения индикационного эффекта необходимо ИТ нагревать до 50 °С. С дальнейшим уменьшением концентрации селенистой кислоты до 0,01 %, 0,001 % происходило падение чувствительности ИТ.

Индикаторные трубки (*пятый вариант*), где в качестве наполнителя использовался силикагель типа КСКГ, смоченный 1 % водным раствором лимонной кислоты (рис. 7.8), дают индикационный эффект в том же диапазоне концентраций. Длина окрашенного слоя с ростом концентрации определяемого компонента пропорционально увеличивается.

На основании полученных данных был построен график зависимости длины окрашенного слоя от концентрации ДМГФ в паровоздушной смеси.

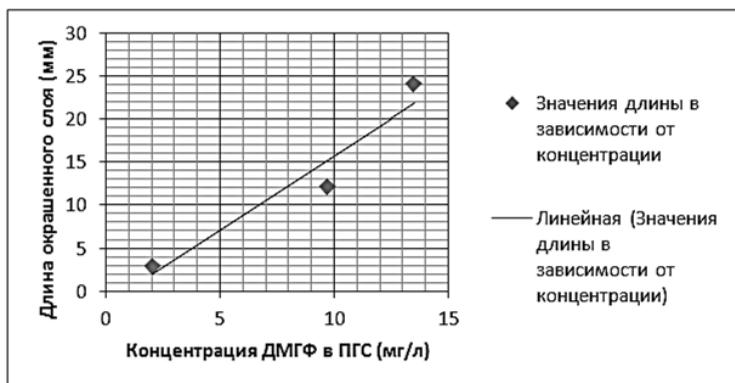


Рисунок 7.8. Зависимость длины окрашенного слоя от концентрации ДМГФ в паровоздушной смеси на силикагеле КСКГ 0,16—0,25 мм, смоченном 1 % раствором лимонной кислоты

На рис. 7.9 показаны результаты анализа с использованием ИТ на основе силикагеля КСКГ (0,16—0,25 мм), обработанного 1 % раствором фосфорной кислоты (*шестой вариант*). Зависимость длины окрашенного слоя от концентрации ДМГФ строго линейна, а интенсивность окраски носит равномерный характер на всем участке окрашенного слоя.

Для концентрации 13,5 мг/л длина окрашенного слоя составила 3,5 см, для 9,7 мг/л — 2,5 см, для 2 мг/л — 0,7 см. На основании полученных данных был построен график зависимости длины окрашенного слоя от концентрации ДМГФ в паровоздушной смеси.

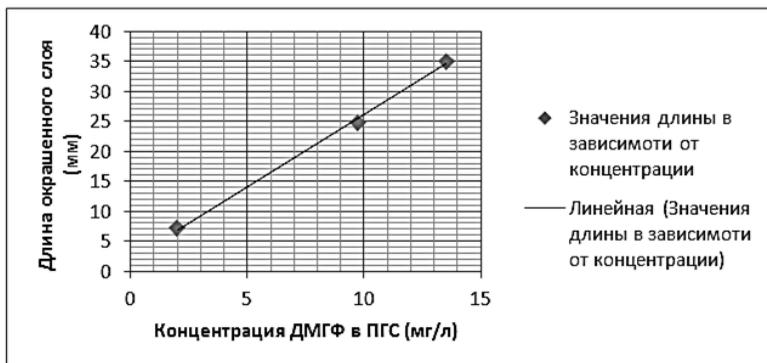


Рисунок 7.9. Зависимость длины окрашенного слоя от концентрации ДМГФ в паровоздушной смеси на силикагеле КСКГ 0,16—0,25 мм, смочен 1 % раствором фосфорной кислоты

При использовании в качестве наполнителей раствора CrO_3 в H_2SO_4 , 1 %-ного водного раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 1 %-ный водного раствора NH_4ClO_4 результаты получены неудовлетворительные.

Седьмой вариант индикаторной трубки (рис. 7.10) основан на предварительной реакции НДМГ с раствором формалина с образованием диметилгидразона формальдегида. Данный способ применим при наличии в воздушной среде параллельно с ДМГФ недоокисленного кислородом воздуха НДМГ. В связи с этим наполнитель для этого варианта индикаторной трубки предлагается составить из двух слоев:

- первый слой — стекловата, которая смачивается 2 % раствором формалина при раздавливании ампулы непосредственно перед анализом;
- второй слой — слой, приготовленный по одному из вариантов ИТ.

Тогда ход анализа будет заключаться в следующем. Перед проведением непосредственного измерения необходимо приготовить к использованию индикаторную трубку, для чего следует выполнить операции:

- обрезать ИТ с обоих концов;

- проколоть ампулу с 2 % водным раствором формалина;
- встряхнуть ИТ так, чтобы формалин равномерно поглотился первым слоем силикагеля.

После этого через индикаторную трубку протягивают исследуемый воздух. Длину окрашенного слоя индикаторного порошка измеряют после нагревания до 50⁰ С в течение 2—3 минут после окончания отбора пробы.

Применение разработанных наполнителей позволяет создать индикаторную трубку на ДМГФ и смесь НДМГ с ДМГФ, которая, в случае пролива горючего, может быть использована для определения их концентраций при их совместном присутствии в воздухе. Предлагаемые общие виды шкалы для трубок с краткими инструкциями по использованию представлены на рис. 7.10,11.



Рисунок 7.10. Общий вид шкалы для индикаторной трубки на сумму НДМГ и ДМГФ

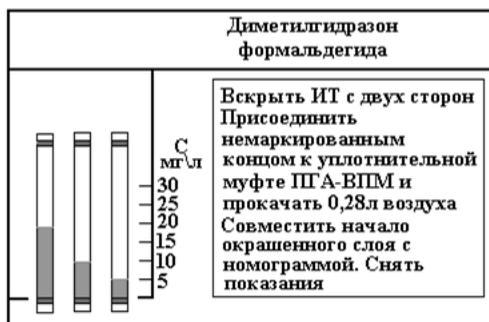


Рисунок 7.11. Общий вид шкалы для индикаторной трубки на ДМГФ

Очевидно, что полученные индикационные эффекты могут быть реализованы в средствах контроля на уровне средних и больших концентраций определяемых компонентов. Однако результаты, полученные в процессе опытного изучения химизма колориметрических реакций, позволяют сделать вывод о возможности расширения диапазона определения НДМГ и ДМГФ в воздухе.

Так, например, повышение чувствительности ИТ может быть достигнуто, увеличением объема анализируемой парогазовой смеси, выбором фракции зёрнения силикагеля и т. д. В экспериментах, связанных с изменением концентрации селенистой кислоты от 1 %, до 0,1 %, было установлено, что лучшим наполнителем является 1 % раствор. При использовании данного раствора в качестве реагента при концентрации 2 мг/л была достигнута наибольшая длина отработанного слоя. Однако в этом случае, как и при использовании лимонной кислоты, для получения индикационного эффекта необходимо ИТ нагреть на нагревательном элементе в течение 2—3 минут до 50 °С. Среди силикагелей с зёрнением (0,16—0,25) мм; (0,25—0,4) мм; (0,3—0,4) мм наилучшие результаты были получены на фракции (0,16—0,25) мм. На данный способ определения ДМГФ получен патент РФ № 2305835 [21].

Требуется уточнения степень влияния на чувствительность реакции таких факторов, как температура и скорость просасывания смеси через трубку, а также мешающие влияния других производных НДМГ.

8. Способ нейтрализации несимметричного диметилгидразина (гептила) в топливных баках ракет при их утилизации

Нейтрализация несимметричного диметилгидразина (НДМГ) — гептила является важной экологической проблемой, нерешенной в настоящее время. Она определяется как комплекс мероприятий по предотвращению его вредного действия на население, личный состав, технику и окружающую среду путем изолирования или химического превращения в нетоксичные вещества. Одними из основных видов нейтрализации являются нейтрализация проливов и топливных баков ракетной техники. Испытано и внедрено в практику множество способов нейтрализации, которые по существу физико-химических процессов подразделяются на термический, абсорбционный, каталитический, радиационный, биохимический, а также способы вымораживания, окисления, восстановления, солеобразования. По агрегатному состоянию нейтрализующих агентов методы могут быть жидкостными, газовыми и парогазовыми. По химическому составу нейтрализующих агентов выделяют щелочной, кислотный, хлорный и озонный способы нейтрализации.

Нейтрализация ракетной техники на практике проводится одним из четырех способов: отдува газом, промыванием водой или водными растворами, пропариванием, промывкой органическими растворителями. Жидкостной способ осуществляется либо полным заливом нейтрализуемого объема водой или водным раствором, либо орошением внутренней поверхности водой или водным раствором. Этот способ используется также для обработки стационарных резервуаров и хранилищ. Способ пропаривания или парожидкостной способ применяется для полной нейтрализации топливных систем и ракет от остатков КРТ в специальных стационарных условиях, на заводах, базах утилизации ракет, арсеналах. При таком способе нейтрализации в нейтрализуемый объем нагнетается водяной пар, дается выдержка и образовавшийся конденсат сбрасывается в специально встроенный штуцер. Такая операция повторяется многократно до достижения полного удаления токсичного компонента. Промывные воды, содержащие НДМГ, впоследствии сжигаются в дожигающих агрегатах. Промывка органическими растворителями из-за их высокой стоимости применяется для нейтрализации небольших по размеру объектов, в основном двигательных систем аппаратов. Существуют способы промывки, которые связаны с взаимодействием НДМГ с растворителем с образованием, как правило, гидразонов (ацетон). Однако при использовании «ацетоновой» нейтрализации полного уничтожения НДМГ не происходит. Спустя 3—4 часа взаимодействия ацетона с НДМГ остаток НДМГ составляет не менее 20 %.

Термическим способом, а в отдельных случаях адсорбционным способом с каталитическим окислением сорбируемого горючего, осуществляется нейтрализация дренажных газов. Для поддержания каталитической реакции требуется подогрев массы катализатора, что ведет к большим затратам энергии и снижению полноты очистки. При термическом способе обезвреживания в качестве горючего используется керосин или дизельное топливо. При проведении сливно-наливных и заправочных работ образуются дренажные газы и промстоки, которые также подлежат нейтрализации. Поэтому способ нейтрализации выбирается исходя из удобства и требуемой полноты обезвреживания, а также из экономических соображений.

Анализ существующих методов, средств и способов обезвреживания КРТ, позволяет выделить ряд факторов, ограничивающих возможности и эффективность мероприятий по нейтрализации НДМГ в топливных баках при утилизации ракет. Главным из них является невозможность быстрого уничтожения горючего и необходимость работы с ним на всех этапах нейтрализации. В связи с этим имеется необходимость в разработке способа, позволяющего быстро, безопасно

и с минимальными затратами проводить нейтрализацию НДМГ исключив работу с ним практически сразу путем понижения токсичности образующихся компонентов.

Сущность способа заключается в подаче в топливные баки ракет 20 % раствора формалина [19]:



Данная операция в избытке формалина приводит к полному (100 %) уничтожению НДМГ за один цикл обработки. Столь эффективная нейтрализация обусловлена тем, что альдегиды, взаимодействуя с НДМГ количественно, способны из-за большой летучести проникать даже в застойные зоны в топливной системе ракеты. При этом исключается образование в процессе нейтрализации диметилнитрозоамина — самого опасного компонента среди продуктов превращения НДМГ. Количество тепла, выделяющегося в процессе нейтрализации, достигает больших значений, что не исключает вскипания и последующего возгорания НДМГ в зоне реакции при ее проведении. Поэтому, для исключения возможности дальнейшего накопления токсичных продуктов и самовозгорания НДМГ, реакция должна быть проведена в атмосфере азота.

Исходный компонент — технический гептил (несимметричный диметилгидразин) хранился в атмосфере азота ОСЧ, запаянным в стеклянной ампуле. Для проведения реакций гептил объемом 2 мл переливали с помощью пластикового шприца в пробирку для проведения нейтрализации (Рис. 8.1). Все работы выполнялись под тягой.

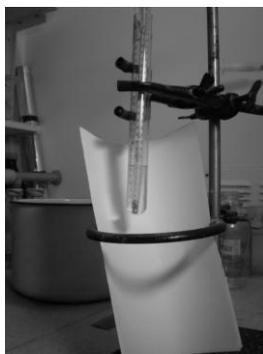
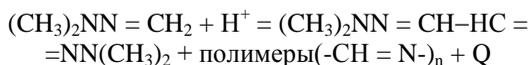


Рисунок 8.1. Процесс проведения нейтрализации НДМГ в пробирке. Смесь 2 мл НДМГ с водой объемом 4 мл. Контроль температуры термометром комплекта ТЛ-6

Для проведения реакции в пробирку была добавлена вода в качестве балластной жидкости, понижающей температуру взаимодействия НДМГ с формалином. При добавлении 4 мл воды температура исходного НДМГ повысилась до 39 °С с 23 °С.

После добавления 2 мл 37 % раствора формалина температура поднялась до 50 °С. Данное количество было эквимолярным для превращения НДМГ в диметилгидразон формальдегида.

Следующей фазой процесса является уничтожение диметилгидразона формальдегида путем добавления в баки агента, вызывающего димеризацию ДМГФ в бис-диметилгидразон глиоксаля и полимерную массу [20]:



Таким агентом может быть любая кислота. В патенте [19] названа 30 % соляная кислота, которая при добавлении в топливные баки, помимо димеризации, вызывает коррозию баков, их разрушение и образование водорода по реакции с алюминиевым корпусом, что необходимо исключить.

Таким образом, недостатками использования в качестве димеризующего агента растворов неорганических кислот являются:

- возможность разрушения алюминиевых топливных баков в процессе добавления соляной кислоты и образования водорода в технологических полостях;
- возможность вскипания реакционной смеси с последующим возгоранием из-за значительного выделения тепла в процессе проведения реакции и возгорания смеси из-за возможного присутствия воздуха;

Предлагаемый способ позволяет быстро и безопасно уничтожить НДМГ, не нарушая герметичности топливных баков, путем его превращения в другие соединения — диметилгидразон формальдегида, как промежуточный продукт и бис-диметилгидразон глиоксаля в составе полимерной массы. Для его осуществления необходимо:

- проведение реакции в атмосфере азота при нормальном давлении или повышенном (до 0,3—05 кг/см²) для исключения процессов окисления и самовоспламенения горючего;
- осуществление подачи раствора формальдегида при контроле температуры. Это необходимо для исключения вскипания горючего в зоне реакции, так как температура кипения

НДМГ составляет 63,1 °С. Экспериментально установлено, что безопасное значение температуры лежит в интервале 30—35 °С;

- осуществление подачи 20 % раствора формальдегида порциями по 200 г в минуту в течение 5 минут. Это требование обусловлено необходимостью исключения возможного вскипания НДМГ в зоне реакции. Выбранное количество формалина (200 г) приведет к нейтрализации НДМГ в количестве 400 г в зоне реакции и в результате реакции выделится 120 г (6,6 моль) воды с энергией 44 кДж/моль. Экспериментально установлено, что эта энергия обеспечит нагревание остаточного количества НДМГ в топливных баках от 0 до 30 °С. По различным оценкам остаточное количество НДМГ в баках объемом около 10 м³ составляет приблизительно 30 кг НДМГ. Дальнейшая подача раствора формальдегида проводится при снижении температуры баков до 20 °С. Признаком окончания реакции является отсутствие тепловыделения при добавлении очередной порции раствора формалина;

- применение в качестве димеризующего диметилгидразон формальдегида агента уксусной кислоты в широком диапазоне концентраций (свыше 20 % до ледяной). Использование уксусной кислоты позволяет полностью исключить возможность разъедания (в отличие от сильной соляной кислоты) топливных баков из алюминиевого сплава и образования взрывоопасного водорода. При подаче в баки уксусной кислоты в концентрации меньшей, чем 20 %, реакция димеризации протекает длительно и требует дополнительного подогрева.

Процесс превращения ДМГФ в бис-диметилгидразон глиоксаля и полимерную массу был воспроизведен в лабораторных условиях при подаче в пробирку ледяной уксусной кислоты (Рис. 8.2,3,4,5,6). Данный процесс был записан на видеокамеру и выложен в интернет [34].



Рисунок 8.2. Вид реакционной смеси (водный раствор ДМГФ) перед началом димеризации ДМГФ



Рисунок 8.3. Образование бис-диметилгидразона глиоксаля (пожелтение раствора) при добавлении уксусной кислоты



Рисунок 8.4. Образование красно-коричневых полимеров на начальной стадии



Рисунок 8.5. Интенсивное образование полимеров



Рисунок 8.6. Окончание реакции

Температура после добавления уксусной кислоты до окончания реакции повысилась до 68 °С. Раствор приобрел выраженный черно-коричневый цвет (Рис. 8.7).



Рисунок 8.7 Результат нейтрализации НДМГ формалином и уксусной кислотой

Предложенный способ может быть реализован для нейтрализации топливных баков любых ракет по следующей гидрогазовой схеме (рис. 8.8).

Топливо из ступеней ракеты сливается с использованием штатного оборудования, подключаемого к прорезным мембранам изделия. После стравливания азота (через вентиль Вн6 и фильтр при избыточном давлении 1 кг/см^2), который закачивается в топливные баки сразу после слива горючего, в бак подается 20 % раствор формалина небольшими порциями (0,2—1 кг) с расходом 200 г/мин при контроле температуры с помощью термометра, размещенного на стенке топливного бака в районе подачи нейтрализующих компонентов.

Для этого открываются: вентиль запорный на баллоне, вентили на входе и выходе из емкости с раствором формалина Вн1, Вн3. Остальные вентили находятся в закрытом состоянии. Нагружая редуктор, азотом из бака выдавливается требуемый объем формалина в течение 5 минут, после чего вентили Вн1, Вн3 закрываются. Температура и давление внутри бака контролируется термометром и манометром.

Проведенные расчеты показывают, что с учетом теплового эффекта реакции 44 кДж/моль , удельной теплоемкости НДМГ при 20°C — $0,66 \text{ кал/грамм градус}$, для нагрева остаточного количества горючего (30 кг) от 0 до 30°C потребуется приблизительно 600 кКал. Такая теплота выделится при образовании в процессе реакции 6 молей (или 108 г) воды. На образование данного количества воды по уравнению реакции требуется 180 г формальдегида или около 900 грамм его 20 % раствора. Реальная температура будет ниже расчетной из-за потерь тепла на нагрев топливных баков и воды, входящей в состав 20 % раствора формалина. Следует заметить, что тепловые расчеты и уточнение количества используемого при нейтрализации раствора формалина проводятся с учетом окружающей температуры.

При необходимости с помощью Вн6 производят стравливание избыточного давления в топливном баке в атмосферу через адсорбционный фильтр. По достижении температуры $30\text{—}35^\circ\text{C}$ подачу формалина прекращают и возобновляют ее при падении температуры до 20°C . По окончании тепловыделения в бак добавляют 3—5 литров формалина в избытке и начинают подачу уксусной кислоты. Для подачи кислоты открывают вентили на входе и выходе из емкости с уксусной кислотой Вн2, Вн4. Остальные вентили в этот момент находятся в закрытом состоянии. Температура и давление внутри бака контролируется термометром и манометром.

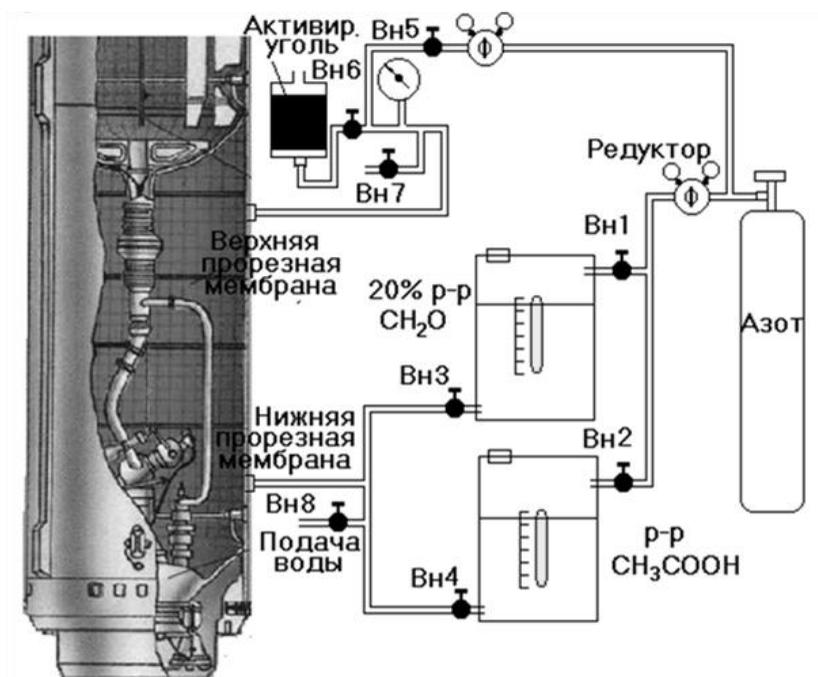


Рисунок 8.8. Гидрогазовая схема процесса нейтрализации несливаемых остатков НДМГ в топливном баке первой ступени

Установлено, что уксусная кислота вызывает процесс димеризации в широком диапазоне концентраций. Для проведения димеризации и образования полимерной массы предпочтительнее использовать ледяную уксусную кислоту, подачу которой также осуществляют с расходом 200 г/мин под контролем температуры, не давая ей повышаться более 30—35⁰ С. После подачи 1 кг ледяной уксусной кислоты вентили Вн2, Вн4 закрываются и подача кислоты возобновляется после охлаждения бака до 20⁰С. Кислоту подают до окончания тепловыделения, что соответствует окончанию процесса димеризации диметилгидразона формальдегида. Образующиеся продукты димеризации — бис-диметилгидразон глиоксаля и полимерная масса мало летучи, умеренно токсичны, легко вымываются водой при ее подаче через вентили Вн7, Вн8. Процедура димеризации записана на видеокамеру, показывающую в мельчайших подробностях процесс образования вначале диметилгидразона глиоксаля, а впоследствии полимерной массы красно-коричневого цвета.

Для выполнения операции по вымыванию продуктов реакции водой ракета должна находиться в горизонтальном положении с возможностью поворота на угол 90^0 в обе стороны. Вымывание продуктов реакции водой следует проводить не менее трех раз.

Для проведения реакции в инертной среде возможен продув бака азотом через Вн5. По окончании нейтрализации первой ступени аналогично проводят нейтрализацию следующих ступеней.

Если принять количество воды на одну промывку в районе 100—200 литров, то для удаления полимерной массы из двух ступеней ракеты образуется от 600 до 1200 литров промывных вод. До настоящего времени проблема утилизации этой воды не решена.

Полимерная масса вместе с бис-ДМГГ представляет собой вязкую черно-коричневую жидкость с резким запахом. «Острая токсичность» на белых мышях, проведенная в институте токсикологии этой смеси, близка к третьему классу — умеренно токсичных веществ. Общий вид смеси приведен на рисунке 8.9.

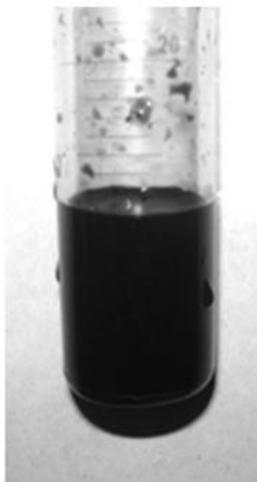


Рисунок 8.9. Общий вид полимерной массы продуктов димеризации

Для уменьшения объемов воды, загрязненной полимерной массой и бис-диметилгидразоном глиоксаля, очистка ее может быть проведена на угольном фильтре или сильными окислителями путем окисления до элементарных продуктов. Объем загрязненной воды может быть значительно уменьшен после обработки полученных промывных вод щелочью. В этом случае происходит укрупнение полимеров

и значительную часть их можно собрать механическим путем на мелкопористом сите. Растворенные в воде полимеры могут быть убраны из воды адсорбцией на активированном угле. При этом фильтр должен иметь размеры зерен угля вначале крупные и уменьшающиеся в конце угольного слоя. В противном случае произойдет быстрое «забивание» фильтра. Отфильтрованная вода (Рис. 8.10) все равно содержит растворенную полимерную составляющую. У фильтрата отсутствовал характерный запах, но он имел более высокую вязкость по сравнению с водой.

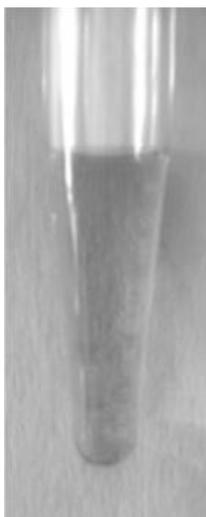


Рисунок 8.10. Общий вид фильтрата

Обработка фильтрата сильными окислителями (хромовая смесь, перхлораты калия и аммония) приводила к его обесцвечиванию. Масса угля с полимерами имеет сравнительно небольшой объем, может быть захоронена или сожжена. Других проработок утилизации полимерной массы не делалось.

Заключение

Настоящая работа была выполнена в период 1980—1990 годов. Особенностью этого периода являлся дефицит хромато-масс-спектрометрической аналитической аппаратуры. Сейчас хромато-масс-спектрометрическая техника присутствует в очень многих лабораториях. В вышеуказанное время это была эксклюзивная

аппаратура почти недоступная для анализов. В открытую печать по вопросам окисления НДМГ попадали только некоторые публикации. Основная часть их находилась под грифом. Простое упоминание номенклатурного названия гептила — «1,1 диметилгидразин» не допускалось. Получить вещество для анализа, а, тем более, иметь его как исходное сырье для проведения синтезов, было почти нереально. Работать над данной тематикой приходилось в тяжелых условиях режимного надзора. Эти обстоятельства и накладывают отпечаток на выполненную работу.

Приведенные в работе продукты превращения НДМГ не исчерпывают всего разнообразия образующихся соединений. Особенно много их образуется в почвах в процессе жидкофазного окисления НДМГ при проливе. Поэтому работы по идентификации продуктов превращения продолжаются [4, 8, 27, 28, 29]. В одном из главных открытых источников по химии гидразина [10] упоминалось, что «... последующими превращениями метилгидразона в реакционной среде можно объяснить пеструю гамму соединений наблюдаемых при окислении несимм-диметилгидразина». В результате проведенных работ стало ясно, что главными источниками образующихся продуктов является сам НДМГ, а также ДМГФ, ДМА, и альдегиды (формальдегид, ацетальдегид), образующиеся при окислении метильных радикалов. Установлено, что во многих случаях высокая реакционная способность образующихся соединений приводит к исключительно высокой сложности взаимодействий. Автор уверен, что в основе многих превращений лежат реакции с участием радикалов. Данное предположение выдвинуто бездоказательно. До настоящего момента работ, подтверждающих данный тезис почти нет. По-видимому, эти работы появятся в ближайшем будущем.

Основными выводами данной работы являются следующие:

- изучен состав продуктов жидкофазного окисления НДМГ и некоторых его производных, среди которых обнаружено около 30 соединений, ранее в научно-технической и патентной литературе не упоминавшихся;
- рассмотрена кинетика убыли НДМГ и накопления ближайших трех продуктов его превращения — диметилгидразона формальдегида, тетраметилтетразена, диметилнитрозоамина. Установлено, что во всех случаях формальная кинетика окисления этих продуктов кислородом воздуха подчиняется уравнению реакции первого порядка;
- предложен способ определения диметилгидразона формальдегида с помощью индикаторной трубки. Данный способ оказался исторически первым запатентованным способом линейно-колористи-

ческого определения гидразонов, за что на Международной выставке инноваций «Архимед» ему была присуждена золотая медаль;

- предложен способ утилизации остатков НДМГ в топливных баках ракет, обладающий способностью к гарантированно полному уничтожению НДМГ за очень короткое время — несколько секунд и последующий перевод образующегося ДМГФ к умеренно токсичным веществам (Полимеры, бис-ДМГГ имеют 3 класс токсичности. Оценка токсичности была проведена в 1989 году Ленинградским институтом токсикологии). Образующаяся полимерная масса растворима в воде, вымывается не менее чем при трех циклах. До настоящего времени проблема утилизации этой воды не решена. Для уменьшения объемов воды, загрязненной полимерной массой и бис-диметилгидразоном глиоксаля, очистка ее может быть проведена на угольном фильтре с последующей очисткой фильтрата хромовой смесью путем окисления до элементарных продуктов. Предложенный способ нуждается в дополнительных проработках и уточнениях, однако ему присущи и достоинства, за которые на Международной выставке инноваций «Архимед» ему была присуждена серебряная медаль.

Список литературы:

1. Алимжанова М.Б. «Разработка газохроматографических методов определения углеводородных горючих в объектах окружающей среды Казахстана. / М.Б. Алимжанова. Диссертация. Алматы.: Республика Казахстан 2012.
2. Андерсон А.А. Газовая хроматография аминосоединений. / А.А. Андерсон. Рига Знание.,1982. — 374 с.
3. Атлас масс-спектров органических соединений/ Выпуск 1. Масс-спектры производных гидразина/ Под ред. Коптюга В.А. Новосибирск: Новосибирский институт органической химии СО АН СССР, 1977. — 208 с.
4. Буряк А.К. «Исследование продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на модельных сорбентах методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии». /А.К. Буряк [и др.] // Масс-спектрометрия. — 2004. — № 1 (2). — С. 147—152.
5. Гафаров А.Н. Дегидродимеризация диалкилгидразонов формальдегида / А.Н. Гафаров, ЖОХ., том VI, вып. 8, 1970. — 1552—1556 с.
6. Гафаров А.Н. Аминометилирование диалкилгидразонов формальдегида / А.Н. Гафаров, З.А. Коновалова // ЖОХ., том VI, вып. 8, 1970. — 1556—1559 с.
7. Емельянова Г.И. Исследование кинетики и механизма реакции окисления 1,1-диметилгидразина озоном / Г.И. Емельянова, Т.Ф. Лысенко, Л.Ф. Атякшева, Б.В. Страхов // Журн. физич. химии. — 1977. — Т. LI. — № 1. — С. 85—89.

8. Голуб С.Л. Хромато-масс-спектрометрия продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина на поверхности шунгитового материала: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук: 05.11.11/ С.Л. Голуб. М., 2007. — 26 с.
9. Горленко Л.Е. и др. Жидкофазное окисление 1,1-диметилгидразина озонном / Л.Е. Горленко // Журнал физической химии. — 1985. — Т. LIX. — № 12. — С. 2957—2960.
10. Иоффе Б.В. Химия органических производных гидразина /Б.В. Иоффе, М.А. Кузнецов, А.А. Потехин // Л.Химия. 1978. — С. 67.
11. Колесников С.В., Балабанов А.Л., Способ очистки топливных баков ракет от остатков горючего несимметричного диметилгидразина//Проблемы эксплуатации вооружения, военной техники и подготовки инженерных кадров ВМФ: Сб. мат. Межвуз. науч. конф. 15—19 ноября 2004 г. СПб. 2005.
12. Колесников С.В., Родин Г.А., Идентификация продуктов окислительной димеризации диметилгидразона формальдегида и диметилгидразона ацетальдегида //Проблемы эксплуатации вооружения, военной техники и подготовки инженерных кадров ВМФ: Сб. мат. Межвуз. науч.-метод. конф. 21—25 апреля 2003 г. СПб. 2003. — С. 10—20.
13. Колесников С.В., Рожков В.Н. Исследование процессов жидкофазного окисления тетраметилтетразена воздухом и идентификация продуктов окисления //Проблемы обеспечения эффективной эксплуатации корабельной техники: Сб. мат. Межвуз. науч.-теор. конф. 20—23 ноября 2001 г. СПб-Пушкин., 2002. — С. 101—107.
14. Кинетика убыли несимметричного диметилгидразина и накопления ближайших продуктов его превращения / С.В. Колесников, А.С. Симанькова // XVI Всероссийская научно-методическая конференция «ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИННОВАЦИИ В НАЦИОНАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ УНИВЕРСИТЕТАХ». 2012.
15. Жидкофазное окисления несимметричного диметилгидразина при проливах/ С.В. Колесников, А.Р. Воробьева, С.В. Ефремов // XVI Всероссийская научно-методическая конференция «ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИННОВАЦИИ В НАЦИОНАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИХ УНИВЕРСИТЕТАХ». 2012.
16. Идентификация продуктов жидкофазного окисления тетраметил 2-тетразена кислородом воздуха / С.В. Колесников, О.В. Саватеева // 15-я Международная научно-практическая конференция «ЭКОНОМИКА, ЭКОЛОГИЯ И ОБЩЕСТВО РОССИИ В 21-М СТОЛЕТИИ». СПб., 2013.
17. Способ нейтрализации несимметричного диметилгидразина (гептила) в топливных баках ракет при их утилизации/ С.В. Колесников // 15-я Международная научно-практическая конференция «ЭКОНОМИКА, ЭКОЛОГИЯ И ОБЩЕСТВО РОССИИ В 21-М СТОЛЕТИИ». СПб., 2013.

18. Способ определения концентраций диметилгидразона формальдегида в воздухе с использованием индикаторной трубки. Инновации в науке./ С.В. Колесников // 22 международная заочная научно-практическая конференция. Новосибирск., 2013.
19. Способ очистки топливных баков ракет от остатков горючего — 1,1 диметилгидразина/ С.В. Колесников и др.// Патент РФ № 2046124 МПК С06В 47/08.
20. Способ очистки топливных баков ракет от остатков горючего — 1,1 диметилгидразина/ С.В. Колесников и др. // Патент РФ № 2274629 МПК С06В 47/08.
21. Способ определения диметилгидразона формальдегида в воздухе линейно-колористическим методом/ С.В. Колесников и др. // Патент РФ № 2305835., 10.03.2006.
22. Способ получения бис-диметилгидразона глиоксаля/ С.В. Колесников и др. // Авторское свидетельство № 1728229 МПК С07С 251/76.
23. Королева Т.В., Загрязнение почв несимметричным диметилгидразином и проблема их детоксикации в районах падений остаточных частей ступеней ракет-носителей/ Т.В. Королева, Ю.В. Проскуряков, А.П. Ворожейкин, Г.С. Самойлова// Геохимия биосферы: 3 Международное совещание, посвященное 10-летию Научно-исследовательского института Геохимии Биосферы РГУ, Ростов-на-Дону: Тезисы докладов. Ростов н/Д: Изд-во Ростовский гос. ун-т. 2001. — С. 103—105.
24. Лысенко Т.Ф., Исследование кинетики и механизма реакции окисления 1,1-диметилгидразина озонем в водном растворе/ Т.Ф. Лысенко, Л.Ф. Атякшева, Б.В. Страхов, Г.И. Емельянова //Журн. физич. химии. — 1975. — Т. XLIX. — № 12. — С. 3131—3134.
25. Тулупов П.Е., Химические превращения 1,1 диметилгидразина в атмосфере воздуха и идентификация их продуктов/ П.Е. Тулупов, С.В. Колесников, В.П. Кирюхин // Загрязнение атмосферы и почвы. М.: Гидрометеиздат. 1991.
26. Тулупов П.Е., Кинетика превращения НДМГ в гелиево-кислородной газовой фазе/ П.У. Тулупов, С.В. Колесников //Загрязнение атмосферы и почвы. М.: Гидрометеиздат, 1991. — С. 102—108.
27. Одновременное определение 1,1-диметилгидразина и продуктов его разложения методами жидкостной хроматографии/ А.Д. Смоленков, О.А. Шпигун // 5-я Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2003» с международным участием 6—10 октября 2003 г.: Тез. докл. СПб., 2003. — С. 122.
28. Применение метода ионной хроматографии для определения гидразинов в природных водах и почвах/ А.Д. Смоленков, О.А. Шпигун // 5-я Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2003» с международным участием 6—10 октября 2003 г.: Тез. докл. СПб., 2003. — С. 121.

29. Ушакова В.Г., Особенности химических превращений НДМГ и его поведение в объектах окружающей среды/ В.Г. Ушакова, О.А. Шпигун, О.И. Старьгин //Ползуновский вестник. — 2004. — № 4. — С. 177—184.
30. Химмотология ракетных и реактивных топлив./ Под ред. А.А. Браткова. М.: Химия, 1987.
31. Цуцуран В.И., Военно-технический анализ состояния и перспективы развития ракетных топлив / В.И. Цуцуран, Н.В. Петрухин, С.А. Гусев. Учеб. М.: МО РФ, 1999.
32. Urry W.H., Olsen A.Z., Kruze A.W. US Naval Ordnans Test Station. Autooxidation of 1.1 dymethylhyrazine.
33. J. Amer. Chem. Soc., 1970 92(22), p. 6625—6630.
34. Youtube Аккаунт автора [Электронный ресурс] — Режим доступа. — URL: <http://www.youtube.com/user/SPBSeva>.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

Колесников Сергей Васильевич — кандидат технических наук, доцент. Доцент кафедры инженерной защиты окружающей среды Санкт-Петербургского технологического института (технического университета), доцент кафедры безопасности жизнедеятельности Санкт-Петербургского политехнического университета.

Автор около 50 печатных работ, среди которых два учебника: «Эксплуатация технических средств радиационного контроля» и «Методы и приборы контроля окружающей среды и экологический мониторинг», 11 изобретений. Награжден одной золотой и двумя серебряными медалями международной выставки инноваций «Архимед», дипломом «100 лучших изобретений РФ», дипломом международной выставки инноваций «IENA-2009».

Подготовил двух кандидатов технических наук.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Монография

Колесников Сергей Васильевич

**ОКИСЛЕНИЕ НЕСИММЕТРИЧНОГО
ДИМЕТИЛГИДРАЗИНА (ГЕПТИЛА)
И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ
ЕГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ПРОЛИВАХ**

Научное издание

Изображение на обложке получено с сайта Федерального
космического агентства www.roscosmos.ru

Подписано в печать 15.01.2014. Формат бумаги 60x84/16.
Бумага офсет №1. Гарнитура Times. Печать цифровая.
Усл. печ. л. 6,875. Тираж 550 экз.

Издательство «СибАК»
630075, г. Новосибирск, Залесского 5/1, оф. 605
E-mail: mail@sibac.info

Отпечатано в полном соответствии с качеством предоставленного
оригинал-макета в типографии Allprint
630004, г. Новосибирск, Вокзальная магистраль, 3