

КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЙ МЕМБРАННЫЙ СОРБЕНТ ШУНГИТ ДЛЯ ОЧИСТКИ ГРУНТА ОТ ГЕПТИЛА

О.В. Попов¹, Д.А. Маньшев¹, В.М. Островская², А.К. Буряк³, А.В. Ульянов³

¹Федеральное государственное унитарное предприятие "25 Государственный научно-исследовательский институт Минобороны России"

²Институт общей и неорганической химии им Н. С. Курнакова Российской академии наук

³Институт физической химии Российской академии наук

Шунгит, состоящий в основном из шунгитового углерода, кварца, полевого шпата и слоистых алюмосиликатов (слюда, хлорит) различной granulometрии и содержащий примеси каталитически активных металлов, оказался эффективным природным мембранным сорбентом гептила и катализатором его разложения. Установлено, что стратифицированные шунгитовые породы Зажогинского месторождения III разновидности с содержанием углерода около 30 % обладают наиболее подходящими параметрами геометрической структуры. Проведены сравнительные исследования и установлены зависимости концентрации гептила в реальных и модельных грунтах, загрязненных гептилом от температуры.

Ключевые слова: Хромато-масс-спектрометрия, гептил, грунты, шунгит.

Shungit, consisting basically of shungit carboneum, guartz, feldspar and layer aluminum silicate (mica, the chlorite) different granulometry and keeping of impurity catalyticly of fissile metals, has appeared by effective natural membrane sorbent of combustibile heptyl and of catalase of its decomposing. Is established, that stratified of shungit rock of Zashoginskoy deposit III of type with carbon content about 30 % have the most eligible parameters of a geometrical arrangement. The comparative researches are conducted and the relations of concentration combustibile heptyl in actual and model soils contaminated by heptyl, from temperature are established.

Keywords: chromato-mass-spectrometry, heptyl, soils, shungit.

Введение

При проливах высокотоксичного гептила происходит загрязнение участков грунта. Площадь загрязненных участков может варьироваться в широких пределах в зависимости от состава грунта, географического положения места пролива, погодных условий и времени года.

Гептил и некоторые продукты его трансформации представляют собой токсичные вещества, предельно допустимые концентрации (ПДК) которых колеблются в диапазоне 0,1 - 0,5 мг/м³ [1]. К настоящему времени известно, что они могут длительное время, до 15 лет, сохраняться в местах проливов, делая эти участки опасными для пребывания человека. Другим

отрицательным фактором является постоянное токсическое воздействие этих веществ на растения и животных, находящихся на месте пролива, последствия которого пока недостаточно изучены.

Целью настоящей работы является повышение безопасности эксплуатации компонентов жидкого ракетного топлива (КЖРТ) за счет использования природного сорбционного материала шунгита при обезвреживании грунта, загрязненного гептилом.

Для контроля содержания гептила в грунте и идентификации продуктов трансформации гептила был использован хромато-масс-спектрометрический метод исследования, позволяющий экспрессно и с высокой надежностью идентифицировать компоненты сложных

органических смесей и определять энергетические параметры, характеризующие взаимодействие гептила и продуктов его трансформации с грунтами и составляющими их минеральными компонентами.

Экспериментальная часть

Пробоподготовка. Для проведения работ были приготовлены следующие образцы грунтов:

образец № 1 - грунт, отобранный с глубины 0,4 – 0,5 м (глина), перемешанный с песком в соотношении 1:1;

образец № 2 - образец грунта № 1, перемешанный с шунгитом в соотношении 1:1;

образец № 3 - грунт с базы компонентов жидкого ракетного топлива;

образец № 4 - грунт с КЖРТ, перемешанный с шунгитом в соотношении 1:1.

образец № 5 - чистый шунгит.

Для исследований была выбрана стратифицированная шунгитовая порода Зажогинского месторождения III разновидности с содержанием углерода около 30 %, имеющая следующие параметры геометрической структуры: удельная поверхность – 6-20 м²/г и выше, суммарный объем пор – до 0,05-0,15 см³/см³ при эффективном радиусе 3 – 10 нм [2, 3].

Каждая серия образцов грунта для исследований состояла из 3-х образцов.

В образцы грунтов массой 400 г добавляли по 20 см³ раствора гептила с концентрацией 10 % об (нечетные номера серии образцов) и концентрацией гептила 90 % об (четные номера серии образцов). Каждую серию ставили на испытание при температурах: -15 °С (кроме шунгита), +4 °С (кроме шунгита) и +20 °С. Исходная загрязненность грунтов гептилом составила 37,5 мг/г для 90 %-го раствора (четные серии) и 5 мг/г для 10 %-го раствора (нечетные серии).

Для проведения анализов на содержание гептила в грунтах отбирали в бюкс по 20 г каждого образца, добавляли по 5 – 10 см³ ацетона, тщательно перемешивали и выдерживали не менее 1 ч. Затем ацетон сливали через фильтр в колбу, грунт из бюкса переносили на фильтр и промывали ацетоном, доводя объем полученного раствора до 50 см³. Из полученных растворов отбирали пробы для хромато-масс-спектрометрического исследования.

Хромато-масс-спектрометрическое исследование. Использовали хромато-масс-спектрометр JMS-D300 с компьютером JMA-2000 и хроматографом HP 5890, состыкованном с масс-спектрометром с помощью струйного сепаратора. Для хроматографического разделения использовали кварцевую капиллярную колонку 30 м x 0.5 мм со слабополярной жидкой неподвижной фазой DB-5. Хроматографическое разделение проводили в следующем режиме: температура инжектора 280 °С, скорость газа-носителя гелия 1 мл/мин, сброс 1 : 10. Для достижения наилучшего разделения применяли несколько режимов программирования температуры:

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

30 °С - 4 минуты изотерма – 12 °/мин – 300 °С - 5 минут изотерма;

30 °С - 4 минуты изотерма – 6 °/мин – 120 °С – 12 °/мин – 300 °С - 5 минут изотерма.

Стандартные масс-спектрометрические условия: температура источника ионов 150 °С, энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 3 кВ, диапазон массовых чисел от 35 до 450 m/z. Идентификация осуществлялась с помощью программы библиотечного поиска либо на основании расшифровки масс-спектров, опираясь на основные закономерности фрагментации органических соединений под электронным ударом [4 - 6]. Используемая библиотека содержит сведения о масс-спектрах 270 тысяч органических соединений.

Полученные в результате эксперимента хроматограммы представлены не только по полному ионному току (ПИТ), но и в виде масс-хроматограмм по отдельным ионам, характерным для исследуемых молекул. Для количественного анализа использовали внутренний стандарт – дейтеронафталин либо бензол.

Обсуждение результатов

Шунгит

Исследованы смывы с образцов шунгита, обработанные 10 %-м (серия 9 образец 1) и

90 %-м (серия 10 образец 1) водным раствором гептила, залитые ацетоном через 1 сутки после обработки растворами гептила.

На рис. 1 приведены масс-хроматограммы по молекулярным ионам диметилгидразона ацетона ($m/z = 100$) и стандарта – бензола ($m/z=78$) для смыва с образца шунгита, обработанного 10%-м раствором гептила. На рис. 2 приведена хроматограмма по ПИТ для смыва с образца шунгита, обработанного 10 %-м раствором гептила. Полученные результаты показали, что при взаимодействии 10%-го водного раствора гептила с шунгитом в течении 1 суток концентрация загрязнителя снижается в 5000 раз: от 5 мг/г до 0,005 мг/г. В случае 90%-го водного раствора гептила - в 10 раз. Для 90 %-го раствора гептила снижение концентрации

гептила снижение концентрации загрязнителя не такое значительное за счет очень большого исходного количества. При таких количествах, по-видимому, активные центры шунгита полностью закрываются, что замедляет процессы разложения гептила. Для разложения таких больших количеств гептила требуется большее время. Увеличение скорости разложения гептила может быть достигнуто применением модифицированных шунгитовых сорбентов.

Продукты трансформации 1,1-диметилгидразина на уровнях превышающих 0,001 мг/г не обнаружены.

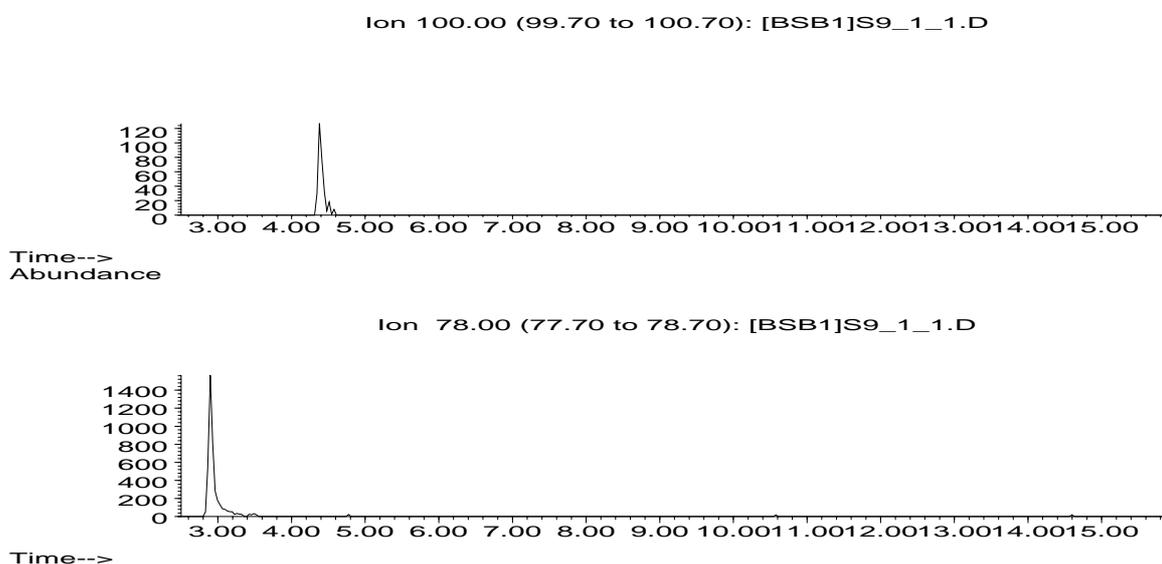


Рис. 1. Масс-хроматограммы по молекулярному иону диметилгидразона ацетона ($m/z=100$) и стандарта – бензола ($m/z=78$) для смыва с образца 1 серии 9.

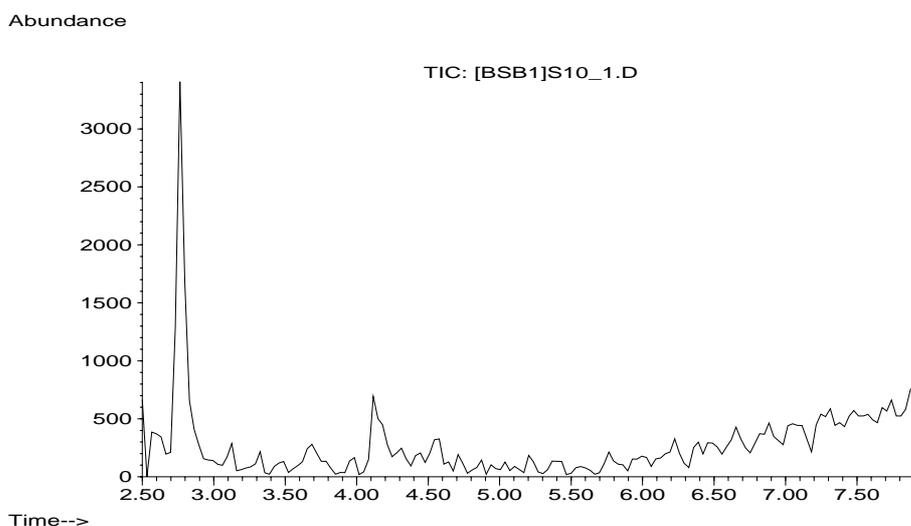


Рис. 2. Хроматограмма по ПИТ смыва с образца 1 серии 10.

Таблица 1. Концентрация гептила (С) на поверхности сорбентов – образцов модельного (М), реального (Р) грунта и их смесей с шунгитом (МШ, РШ), обработанных 10 %-м водным раствором гептила (5 мг/г грунта) в зависимости от температуры

Образцы		Температура, °С	С мг/г
Серия	№		
1 _М	1	-15	0,17
	2	4	0,12
	3	20	0,05
3 _{МШ}	1	-15	0,07
	2	4	0,05
	3	20	0,001
5 _Р	1	-15	1,58
	2	4	0,25
	3	20	0,08
7 _{РШ}	1	-15	0,24
	2	4	0,18
	3	20	0,02

Модельные грунты

Исследованы смывы с образцов модельного грунта (серии 1 и 2) и модельного грунта с шунгитом (серии 3 и 4). Полученные хроматограммы аналогичны хроматограммам (рис. 1, 2) для шунгита.

В табл. 1 приведены результаты определения количества гептила, обнаруженного в смывах с образцов серий 1 и 3. На рис. 3 представлена зависимость концентрации 1,1-диметилгидразина на поверхности образцов грунтов серий 1 и 3 от температуры. Из представленных результатов видно, что при увеличении температуры концентрация гептила на поверхности уменьшается. Концентрация гептила на грунте с шунгитом ниже. Пробоотбор проводился методом смывания, тогда как для глинистых грунтов больше подходит методика смыва с помощью ультразвука из-за большой сорбционной емкости глины, поэтому полученные результаты могут быть несколько занижены. Применение шунгита позволяет уже через 1 сутки существенно снизить концентрацию загрязнителя, по сравнению с исходной.

Для образцов серий 2 и 4 получены аналогичные результаты. Полученные хроматограммы аналогичны хроматограммам для шунгита. Также как и для чистого шунгита снижение загрязненности образцов гептилом меньше из-за больших исходных количеств загрязнителя. Для разложения больших количеств гептила требуется большее время либо использование модифицированных шунгитовых сорбентов.

Продукты трансформации гептила в смывах с образцов серий 1, 2, 3 и 4 на уровнях превышающих 0,001 мг/г не обнаружены.

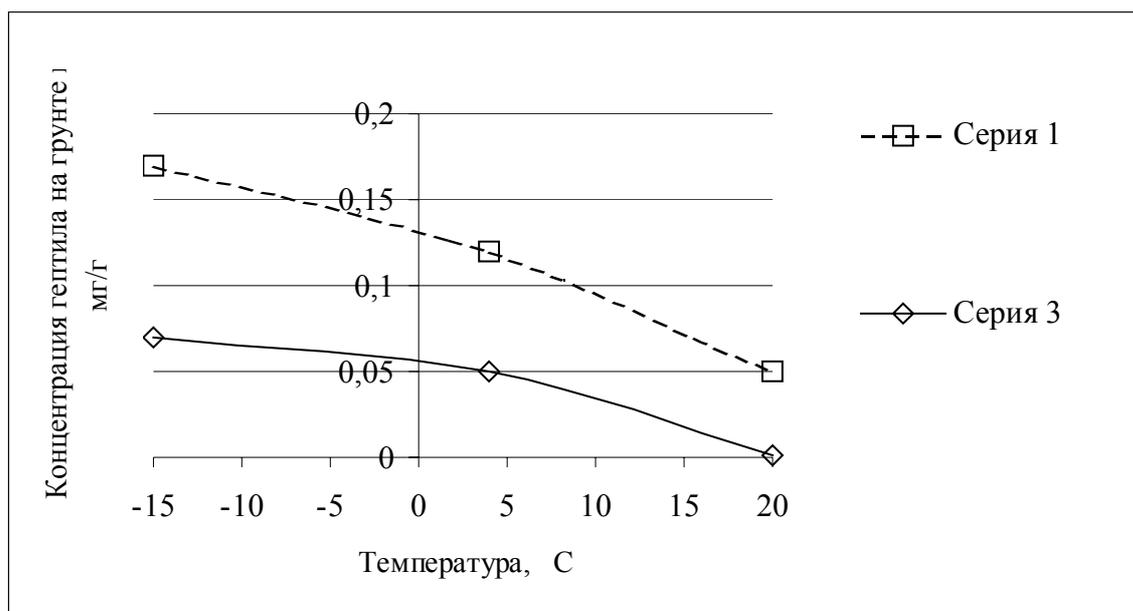


Рис. 3. Зависимость концентрации 1,1- диметилгидразина на поверхности образцов серий 1 и 3 от температуры.

Реальные грунты

Исследованы образцы грунта с базы КЖРТ с шунгитом (серии 7, 8) и без него (серии 5, 6). Полученные хроматограммы аналогичны хроматограммам для шунгита и реального грунта.

В табл. 1 приведены результаты определения количества гептила, обнаруженного в смывах с образцов серий 5 и 7. Зависимость концентрации гептила на поверхности образцов грунтов серий 5 и 7 от температуры (рис. 4) аналогичны описанным для модельного грунта. Из графиков и таблиц видно, что при всех условиях применение шунгита позволяет существенно снизить концентрацию гептила на грунте.

Для образцов серий 6 и 8 получены аналогичные результаты. Также как и для чистого шунгита снижение загрязненности образцов гептилом меньше из-за больших исходных количеств загрязнителя. Полученные хроматограммы аналогичны хроматограммам приведенным ранее.

Продукты трансформации гептила в смывах с образцов серий 5, 6, 7 и 8 на уровнях превышающих 0,001 мг/г не обнаружены.

Продукты трансформации

Для определения количественного и качественного состава продуктов трансформации гептила на грунтах проведено упаривание образцов в аппарате для перегонки. На рис. 5 приведена хроматограмма по ПИТ упаренного смыва с образца 3 серии 4. В табл. 2 представлены идентифицированные продукты трансформации 1,1-диметилгидразина и их количество. Видно, что такие токсичные соединения как нитрозодиметиламин и тетраметилтетразен отсутствуют. В табл. 2 отсутствует диметилгидразон ацетона, поскольку при упаривании раствор сконцентрировался и на хроматограмме он зашкален.

Для других исследованных упаренных образцов получен аналогичный состав продуктов трансформации.

Выводы

Использование природного сорбционного материала шунгита для обезвреживания грунтов от гептила позволяет повысить безопасность эксплуатации компонентов жидкого ракетного топлива. Так уже через одни сутки концентра-

Таблица 2. Идентифицированные продукты трансформации и их концентрация (С) на грунте для образца 3 серии 4

№	Мин.	Вещество	Характерист. ион, m/z	Концентрация на грунте, мкг/г
1	3,9	Диметилгидразон ацетальдегида	86	1,52
2	5,3	Диметил дисульфид	94	0,66
3	5,7	Диметиламиноацетонитрил	83	1,86
4	5,9	Метилгидразонацетона	86	1,68
5	6,7	Не идентифицировано	112	0,18
6	6,9	Не идентифицировано	100	1,59
7	8,1	5 гидроксиметилимидазол	97	1,84
8	8,4	Не идентифицировано	42	0,21
9	9,2	(1-метилэтиледен) гидразон ацетона	56	2,60
10	10,6	N1,N1-диметил-N2-(диметиламино) формамидин	115	2,67
11	15,5	Не идентифицировано	43	1,61
12	16,0	Не идентифицировано	58	0,46
13	17,4	Не идентифицировано	99	1,23
14	17,9	Не идентифицировано	142	0,22
Всего				18,33

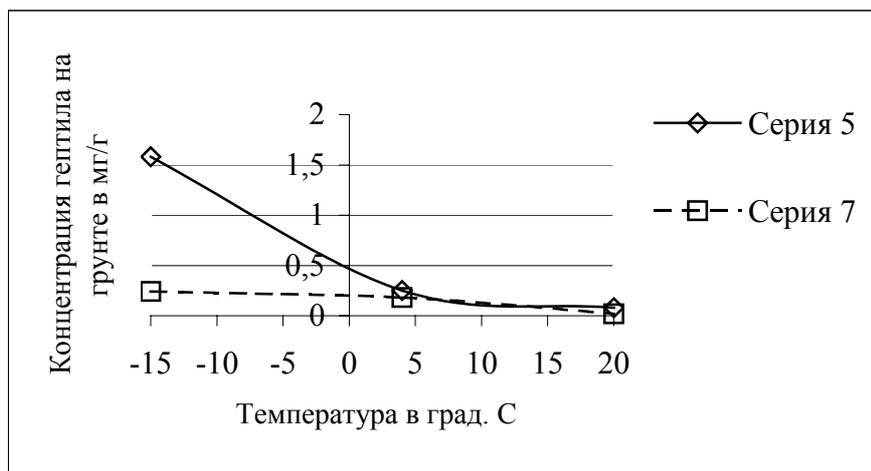


Рис. 4. Зависимость концентрации 1,1- диметилгидразина от температуры для образцов грунтов серий 5 и 7.

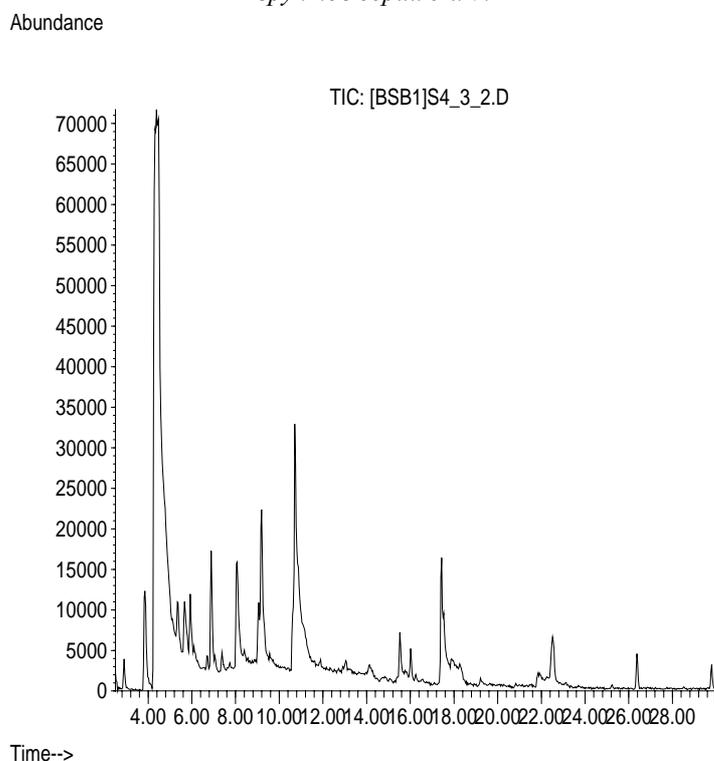


Рис. 5. Хроматограмма по ПИТ упаренного смыва с образца 3 серии 4.

ция загрязнителя в грунте снижается в 1000 раз. Среди продуктов трансформации гептила на природном сорбционном материале шунгите отсутствуют высокотоксичные соединения такие как нитрозодиметиламин и тетраметилтетразен.

Литература

1. Санитарные правила и нормы охраны поверхности вод от загрязнений //СанПиН № 4630-88. С. 24, 26.

2. Филиппов М.М. Шунгитоносные породы Онежской структуры. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2002. С. 93.
3. Шунгиты – новое углеродистое сырье // под ред. Соколова В.А., Калинина Ю.,К., Дюккеева Е.Ф. Петрозаводск: «Карелия», 1984. С.98 –99.
4. Библиотека масс-спектров Willey275.
5. Полякова А.А, Хмельницкий Р.А. Масс-спектрометрия в органической химии. Л.: Химия, 1972. 247 с.
6. Вульфсон Н.С., Заикин В.Г., Микая А.И. Масс-спектрометрия органических соединений. М.: Химия, 1976. 384 с