

ПРИМЕНЕНИЕ ШУНГИТА ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ТОКСИЧНЫХ КОМПОНЕНТОВ ГИДРАЗИНОВОГО ГОРЮЧЕГО

© К. Е. Полунин¹, А. В. Ульянов¹, И. А. Полунина¹, А. К. Буряк^{1*}

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН,
119071, г. Москва, Ленинский пр., д. 31

* E-mail: akburyak@mail.ru

Поступила в Редакцию 30 августа 2019 г.

После доработки 29 января 2020 г.

Принята к публикации 8 февраля 2020 г.

Нейтрализация последствий аварий и проливов токсичного гидразинового горючего — актуальная задача защиты биосферы. Установлена эффективность использования шунгита для сорбции и каталитической деструкции несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации в окружающей среде. Исследовано взаимодействие шунгита с несимметричным диметилгидразином, попавшим в воду и почву. Идентифицирован состав продуктов окислительной трансформации и десорбции, а также исследована кинетика изменения их концентрации на поверхности различных сорбентов в зависимости от состояния окружающей среды и температуры, состава грунта и присутствия шунгита. На основании полученных результатов создана технология, позволяющая эффективно и экологически безопасно ликвидировать проливы гидразинового горючего. Надежность этой технологии основана на результатах хроматографического и масс-спектрального методов контроля степени нейтрализации экотоксикантов.

Ключевые слова: несимметричный диметилгидразин; шунгит; оксиды металлов; почва

DOI: 10.31857/S0044461820060122

Гидразины и алкилгидразины являются основными компонентами некоторых видов жидкого ракетного топлива; в России с этой целью используется несимметричный диметилгидразин (НДМГ) — физиологически активное соединение, отнесенное к I классу опасности [1]. Разливы топлива в результате аварий при производстве и применении гидразинового горючего создают ситуацию острого экологического кризиса. Актуальной проблемой стало загрязнение биосферы в районах падения отделяемых частей ракетносителей и на космодромах. При попадании в окружающую среду НДМГ претерпевает ряд физико-химических превращений: испаряется с поверхности пролива, сорбируется почвой, донными

отложениями, перерабатывается микроорганизмами, накапливается в тканях растений и животных, разбавляется атмосферными осадками, почвенной влагой и грунтовыми водами, растворяется в водных объектах [1–3]. Отрицательное воздействие НДМГ на окружающую среду может быть существенно минимизировано выбором эффективной и экологически безопасной технологии его детоксикации.

НДМГ является мобильным токсикантом с выраженными мутагенными, канцерогенными и тератогенными свойствами, обладает высокой летучестью, хорошо адсорбируется на различных поверхностях, легко испаряется и десорбируется, смешивается с водой, нефтепродуктами и органическими раство-

рителями, мигрирует по различным объектам окружающей среды, легко связывается с органическими веществами почвы (гуминовыми веществами, фульвокислотами), может трансформироваться в другие токсичные вещества, например диметилнитрозоамин и цианистый водород [2–4]. В результате различных органических реакций образуются сложные смеси, качественный и количественный состав которых зависит от типа грунта и воды, концентрации кислорода, температуры, давления, продолжительности окисления, наличия каталитически активных соединений. Токсичные продукты трансформации НДМГ достаточно стабильны и могут накапливаться в объектах окружающей среды десятки лет, представляя собой потенциальную угрозу биосфере, поскольку нет даже ориентировочно безопасных уровней воздействия некоторых токсикантов на человека [5, 6]. Задача определения и идентификации токсичных продуктов трансформации гидразинов в окружающей среде остается не до конца решенной, поскольку их состав постоянно изменяется в результате протекания реакций изомеризации, циклизации, присоединения, окисления, деструкции и полимеризации.

В настоящее время испытано и используется на практике множество способов нейтрализации пролитого НДМГ. Многие из них имеют высокую себестоимость, трудоемки, ликвидируют лишь часть продуктов трансформации НДМГ, приводят к образованию промстоков и выбросу в атмосферу токсичных продуктов, уничтожению плодородной части почвы [7–9]. Адсорбционные методы являются широко практикуемыми методами очистки воды и материалов от токсикантов. Своевременная локализация и сбор пролитого НДМГ позволяют достичь максимального снижения его вредного воздействия на окружающую среду. Но использование активированного и древесного угля, торфа, сланцев и кокса, глины и алюмосиликатов оказалось недостаточно эффективным для нейтрализации НДМГ в объектах окружающей среды, так как их действие сводится в основном к адсорбции и накоплению токсикантов, которые при изменении внешних условий могут самопроизвольно десорбироваться и поступать в окружающую среду [2]. К тому же большинство применяемых сорбентов имеют сравнительно незначительный срок службы и высокую стоимость. Основные тенденции развития данного метода детоксикации заключаются в поиске наиболее дешевых и эффективных материалов, совершенствовании технологий регенерации и утилизации сорбентов.

В [10–13] предложено использовать минеральный шунгит для обезвреживания сточных вод от фенолов

и нефтепродуктов, а также проливов технологических жидкостей, содержащих НДМГ. Шунгит содержит до 90% углерода, имеет богатый минеральный состав, обладает высокой механической прочностью и истираемостью, химической, коррозионной и термической стойкостью, полностью удовлетворяет требованиям дешевизны, доступности и экологической безопасности [14]. Для использования шунгита в качестве нейтрализатора НДМГ в воде и почве, рекультивации загрязненных грунтов необходимо проведение исследований его сорбционной и каталитической активности по отношению к НДМГ и продуктам его окислительной трансформации в различных объектах окружающей среды.

Цель данной работы — исследование взаимодействия шунгита с гидразиновым горючим, попавшим в воду и почву, идентификация состава продуктов окислительной трансформации и десорбции НДМГ, а также исследование кинетики изменения их концентрации на поверхности различных сорбентов в зависимости от состояния окружающей среды и температуры, состава грунта и присутствия шунгита.

Экспериментальная часть

В работе использовали стандартное горючее, содержащее 98% НДМГ (ПО «Салаватнефтеоргсинтез», Салават, ГОСТ Р ИСО 15859-7-2010 «Системы космические. Характеристики, отбор проб и методы анализа текучих сред. Часть 7. Ракетное топливо на основе гидразина»), и его образцы, подвергшиеся окислительной трансформации на воздухе в естественных условиях. В качестве адсорбента исследовали порошок минерального шунгита-III (НПК «Карбон-Шунгит», Петрозаводск, ТУ 5714-007-12862296-2016 «Дробленые и молотые шунгиты Зажогинского месторождения для бытового и промышленного применения») с удельной поверхностью $S_{уд} = 2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (по низкотемпературной адсорбции азота) и суммарным объемом пор $0.046 \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$. Были использованы: силикагель марки СХ-1 (Нижегородский нефтеперерабатывающий завод, ГОСТ 3956-76 «Силикагель технический») с $S_{уд} = 22 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, оксид алюминия (Нижегородский нефтеперерабатывающий завод, ГОСТ 8136-85 «Оксид алюминия активный») с $S_{уд} = 22 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, γ -оксид железа(III) (ООО «Волгоград-Реахим», ГОСТ 8135-74 «Сурик железный») с $S_{уд} = 24 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, графитированная термическая сажа (ГТС) марки Sterling (Cabot, США) с $S_{уд} = 12 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, бентонитовая глина (BentoGroupMinerals, Москва, ГОСТ 28177-89 «Глины формовочные бентонитовые»), с $S_{уд} = 200 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, глина (ПО «Недра-Керамик»,

Липецк, ГОСТ 9169–75 «Сырье глинистое для керамической промышленности»), песок (ООО «ТД Солярис», Москва, ГОСТ 8736–2014 «Песок для строительных работ»), модельный грунт, составленный из глины и песка (1:1 по массе), и дерново-подзолистая среднесуглинистая почва, отобранная с базы хранения жидкого ракетного топлива.

Определение состава шунгита проведено в [15] методом рентгеновского микроанализа с помощью растрового электронного микроскопа Quanta 650 FEG с полевым катодом (FEI, Нидерланды), оснащенного энергодисперсионным датчиком рентгеновского излучения.

Адсорбцию НДМГ на сорбентах проводили путем перемешивания его суспензий в течение 1–3 ч при 20°C или выдерживая навески сорбентов (0.4 кг) в 10 и 90%-ных водных растворах НДМГ (20 мл) в течение 24 ч при температурах от –15 до +20°C. Растворы НДМГ до и после контакта с сорбентами, а также десорбционные растворы (смывы) с поверхности модифицированных сорбентов исследовали методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектированием (ГХ/МС) с помощью хромато-масс-спектрометра JMS-D300 (Jeol, Япония) с газовым хроматографом HP 5890 (Hewlett-Packard, США) на кварцевой капиллярной колонке (30 м × 0.5 мм) с жидкой неподвижной фазой DB-5 (J&W, США) при температуре инжектора 280°C, скорости газа-носителя гелия 1 мл·мин⁻¹. Для одновременного определения НДМГ и продуктов его трансформации использовалась методика дериватизации с помощью ацетона (Реахимприбор, Москва, ГОСТ 2603–79 «Реактивы. Ацетон») [13]. В частности, при взаимодействии НДМГ с ацетоном получали достаточно стабильный диметилгидразон ацетона (отношение массы к заряду m/z 100), который может быть экстрагирован из водных растворов хлористым метиленом (АО «Экос-1», Москва, ТУ 6-09-2662–77 «Метилен хлористый для хроматографии химически чистый»), а из твердых проб — смесью хлористого метилена и ацетона. Качественную идентификацию веществ осуществляли с помощью программ библиотечного поиска, опираясь на закономерности протекания реакций трансформации НДМГ, свойств и реакционной способности промежуточных и конечных продуктов реакции [4, 12]. Для количественного анализа использовали подход, основанный на допущении равенства откликов масс-спектрометрического детектора ко всем веществам. Внутренним стандартом служил дейтеронафталин (Sigma-Aldrich, США) с m/z 136.

Анализ образцов методом масс-спектрометрии МАЛДИ (МАЛДИ-МС) проводили на масс-спектро-

метре Bruker Daltonics Ultraflex II (Bruker, Германия), оснащенном времяпролетным масс-анализатором, азотным лазером (длина волны лазера — 337 нм, максимальная энергия — 110 мкДж, частота импульсов — 20 и 50 Гц, время между импульсами — 1 мкс). Образец смешивали с раствором матрицы — 2,5-дигидроксibenзойной кислотой (Bruker Daltonics, Германия) и наносили на мишень из нержавеющей стали. Образцы выдерживали при комнатной температуре до испарения растворителя. Детектировали положительные ионы в диапазоне m/z 20–2000 Да. Сбор и обработку масс-спектров проводили с помощью программного обеспечения FlexControl 3.4 и FlexAnalysis 3.4.

Обсуждение результатов

После пролива гидразинового горючего большая часть НДМГ интенсивно испаряется, частично окисляясь на воздухе [1–3]. Однако некоторое количество НДМГ и продуктов его трансформации сорбируется грунтом и может сохраняться в почве более 10 лет, образуя сложные смеси из предельных и непредельных азотсодержащих соединений, превращая грунт в постоянный источник загрязнения атмосферы и грунтовых вод. Основными продуктами разложения НДМГ на воздухе являются диметилметиленидразин, вода и азот. В небольших количествах при этом образуется диметилнитрозоамин, диметиламин, триметиламин, тетраметилтетразен, аммиак, диазотметан, закись азота, формальдегид, а также другие азотсодержащие соединения (табл. 1). Со временем под действием УФ-излучения, тепла и соединений переходных металлов происходит глубокое окисление НДМГ до метана, аммиака и азота, оксидов углерода и воды [1, 16]. Кроме того, возможно образование цианистого водорода, который, как и НДМГ, гидразин, метилгидразин и диметилнитрозоамин, относится к 1 классу опасности, т. е. наиболее токсичным соединениям для объектов биосферы. Среди продуктов неполного окисления НДМГ диметиламин и формальдегид относятся ко 2 классу, а тетраметилтетразен и диметилформамид — к 3 классу опасности [2, 5], токсичность других соединений в настоящее время мало исследована.

Анализ и идентификация НДМГ и продуктов его трансформации в воде и других объектах окружающей среды достаточно сложны без предварительной подготовки образцов путем дериватизации. Получение их производных в виде гидразонов [12, 13] обеспечивает благоприятные условия для разделения и детектирования токсикантов в водных рас-

Таблица 1

Продукты окислительной трансформации несимметричного диметилгидразина на воздухе

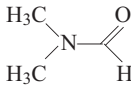

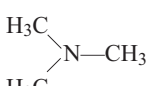
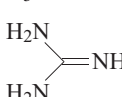
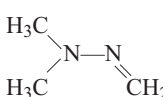
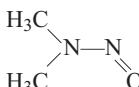
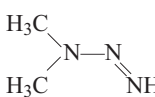
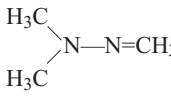
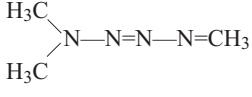
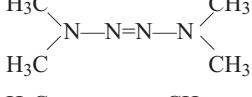
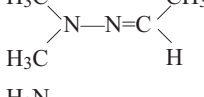
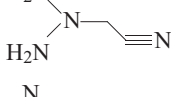

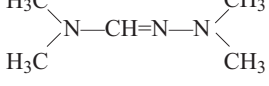
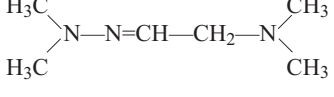
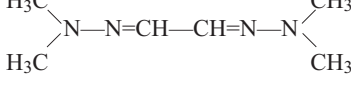
Вещество	Структурная формула	Молекулярная масса M , Да
N,N-Диметилформамид		73
Диметиламин		45
Триметиламин		59
Гуанидин		59
Диметилметиленгидразин		72
Диметил-N-нитрозоамин		74
N,N-Диметилтриазен		73
N1,N3-Диметилтриазен		73
Диметилметилентетразен		100
1,1,4,4-Тетраметил-2-тетразен		116
Диметилгидразон ацеталя		86
N,N-Диметиламиноацетонитрил		84
1-Метил-1Н-1,2,4-триазол		83
N1,N1-Диметил-N2-(диметиламино)формамидин		115
Диметилгидразон диметиламиноацетальдегида		129
Бис(диметилгидразон) глиоксаля		142

Таблица 1 (продолжение)

Вещество	Структурная формула	Молекулярная масса <i>M</i> , Да
Бис(диметилгидразон) пропандиаля		156
1,6-бис-Диметилгидразино-3,4-диазо-1,3,5-гексатриен		196

творах методом хроматомасс-спектрометрии (табл. 2) [16–19].

Экспериментально установлено [7, 12], что при небольших сроках хранения в водных растворах НДМГ в первую очередь образуются диметилнитрозоамин и гидразон формальдегида. При длительном хранении в растворах накапливаются тяжелые продукты трансформации типа бис(диметилгидразон) этандиаля (табл. 2) и высокомолекулярные смолистые соединения, которые были проанализированы методом МАЛДИ-МС. В составе продуктов осмоления НДМГ (рис. 1) удалось обнаружить сигналы от протонированных молекул НДМГ (*m/z* 61) и используемой матрицы (*m/z* 155), а также триметиламина (*m/z* 60), диметилметилгидразина (*m/z* 73), диметилформамида и диметилтриазена (*m/z* 74), диметилнитрозоамина (*m/z* 75), 1,1-диметилметилентетразена (*m/z* 101), тетраметилтетразена (*m/z* 117), диметил-N-(диметиламино)формамида (*m/z* 116), диметилгидразона диметиламиноацетальдегида (*m/z* 130), бис(диметилгидразон) глиоксаля и пропандиаля (*m/z* 143 и 157),

1,6-бис-диметилгидразино-3,4-диазо-1,3,5-гексатриена (*m/z* 197) и других азотсодержащих соединений разных классов с молекулярной массой 200–600 Да, относящихся к азенам, азополиенам и другим продуктам вторичного окисления, конденсации, циклизации и олигомеризации азотоводородных и азотоуглеводородных соединений.

Состав смеси продуктов осмоления НДМГ очень сложен, токсичность таких соединений мало исследована и трудно предсказуема. В этой смеси были обнаружены три структурных изомера N,N-диметил-N'-(метил-1,2,4-триазилил)формамида с массой 154 Да и два структурных изомера N',N''-(метил-1,2,4-триазилилд)бис(N,N-диметилформимида) с массой 224 Да (см. схему), цитотоксичность которых оказалась выше, чем у НДМГ [6]. Образующиеся соединения достаточно стабильны и могут накапливаться в объектах окружающей среды, представляя потенциальную угрозу человеку и природе.

Особое внимание следует уделить попаданию НДМГ в почву. При проникновении в глубокие слои

Таблица 2

Состав 10%-ного водного раствора несимметричного диметилгидразина, хранившегося на воздухе 1 мес

Вещество	Время выхода максимума хроматографического пика, мин	Концентрация, мг·л ⁻¹	<i>m/z</i> *
N,N-Диметилгидразон ацетальдегида	3.07	27.20	86
N,N-Диметилгидразон ацетона	3.40	30.40	100
Диметил-N-нитрозоамин	4.47	3.00	74
N,N-Диметиламиноацетонитрил	4.66	2.26	83
3-Метил-1Н-пиразол	4.91	1.41	82
N,N-Диметилформамид	5.93	0.36	73
Азин ацетона	8.41	3.93	56
1-Метил-1Н-1,2,4-триазол	8.57	16.90	83
Гуанидин	10.19	10.80	59
1,3-Диметил-1Н-1,2,4-триазол	11.83	11.90	97
Бис(диметилгидразон) этандиаля	20.29	107.00	44

*Отношение массы к заряду наиболее интенсивного в масс-спектре характеристического иона.

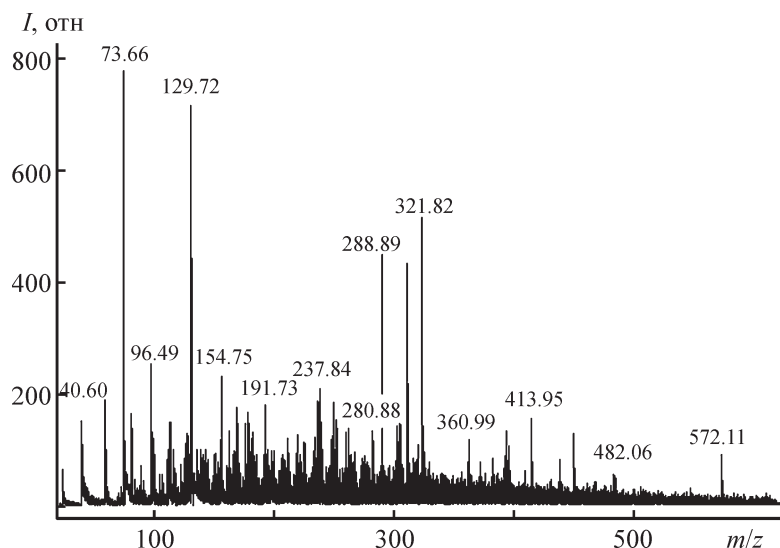


Рис. 1. МАЛДИ масс-спектр продуктов осмоления несимметричного диметилгидразина.

почвы создается своего рода депо НДМГ и продуктов его окисления, которое при отсутствии доступа воздуха может являться источником длительного загрязнения почвы и представлять опасность для подземных вод.

Ввиду большого разнообразия почв и их химического состава трансформация НДМГ идет различными путями с образованием широкого спектра продуктов. В сорбции НДМГ принимают участие как минеральная, так и органическая составляющие почвы. При этом НДМГ, физически сорбированный неорганической частью почвы, может легко вступать в реакцию с органическими соединениями почвы с образованием гидразонов и других соединений [18–20]. В песчаных почвах Казахстана (90% неорганических соединений) было обнаружено более 20 продуктов

трансформации НДМГ, в том числе производные пиразола и имидазола [3, 19]. В торфяных и болотистых почвах Сибири (до 90% органических соединений) продуктов трансформации НДМГ значительно больше [7, 20].

Неорганические и органические сорбенты широко применяются для очистки воды, почвы и конструкционных материалов. Своевременная локализация и сбор пролитого НДМГ позволяет достичь максимального снижения вредного воздействия токсикантов на окружающую среду. Однако только смывы с поверхности шунгита, контактировавшего с НДМГ, не содержат токсичных продуктов окислительной трансформации НДМГ (табл. 3).

В смывах с поверхности других сорбентов (оксидов кремния, железа, алюминия и глины), кон-

Схематическое изображение структуры цитотоксичных функциональных производных 1,2,4-триазола

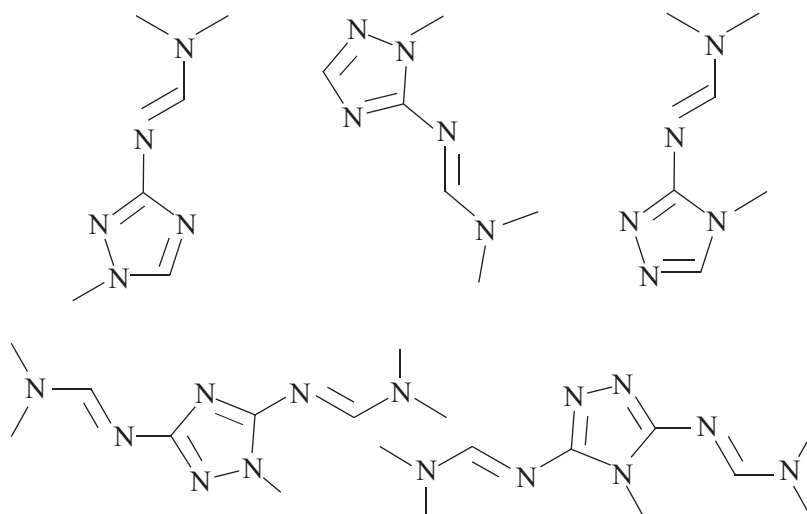


Таблица 3

Содержание продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в водных смывах с поверхности сорбентов, контактировавших 3 дня с 10%-ным раствором несимметричного диметилгидразина, и экстракте из 10%-ного раствора несимметричного диметилгидразина, хранившегося 3 дня

Вещество	Концентрация, г·л ⁻¹					
	экстракт	сорбент				
		SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	глина бентонитовая	шунгит
N,N-Диметилгидразон ацетальдегида	1.7	—	—	1.0	—	—
Диметил-N-нитрозоамин	2.1	0.6	—	0.3	—	—
N,N-Диметиламиноацетонитрил	0.9	1.8	10.1	0.7	5.2	—
N,N-Диметилформамид	2.0	5.3	7.5	2.7	1.6	—
N-Этилформамид	2.5	—	—	—	—	—
1-Метил-1Н-1,2,4-триазол	2.0	7.1	10.0	6.7	10.7	—
1,1,4,4-Тетраметил-2-тетразен	0.1	—	—	—	—	—
1,3-Диметил-1Н-1,2,4-триазол	—	3.1	11.2	5.3	2.7	—
N,N,N,N-Тетраметиламидразон	0.2	0.8	—	3.1	—	—
Бис(диметилгидразон) этандиаля	0.2	0.1	—	2.7	—	—

тактировавших с НДМГ, методом ГХ/МС были обнаружены разнообразные азотсодержащие вещества, большую часть которых составляют триазолы (табл. 3). Вероятно, это связано с тем, что данные сорбенты являются неселективными катализаторами для процессов трансформации НДМГ. Al₂O₃ немного хуже нейтрализует контролируемые токсичные соединения, чем SiO₂, к тому же только с его поверхности смывается НДМГ в виде гидразона. Наиболее селективно процессы трансформации НДМГ протекают на поверхности Fe₂O₃ и глине. В смывах с Fe₂O₃ отсутствуют токсичные диметилнитрозоамин и тетраметилтетразен. Это свидетельствует о каталитических свойствах сорбента в процессах трансформации НДМГ. Однако в смывах с Fe₂O₃ присутствует очень большое количество токсичных триазолов и диметиламиноацетонитрила. С поверхности бентонитовой глины тоже в основном десорбируются триазолы. Токсичные, в частности гербицидные, свойства триазола, его производных и гомологов хорошо известны [6]. Диметилнитрозоамин и тетраметилтетразен в смывах отсутствуют, однако, как показано в [12], они остаются на поверхности глины в связанном виде.

Увеличение концентрации раствора НДМГ с 10 до 90% приводит к замедлению процесса нейтрализации НДМГ. Через 1 сут контакта с шунгитом концентрация НДМГ (время выхода пика НДМГ $t = 6$ мин) и продуктов его трансформации ($t = 8-16$ мин) в смывах уменьшается в 7 раз (рис. 2, б), а через 4 дня она составляет менее 1 мг·кг⁻¹ (рис. 2, в), что удовлетворяет гигиеническим нормативам [5]. Повысить эф-

фективность нейтрализации гидразинового горючего в окружающей среде можно, увеличивая массу порошка шунгита, его дисперсность и каталитическую активность, а также дополнительно модифицируя соединениями меди, железа, переходных металлов [7, 15].

По химическому составу бентонитовая глина похожа на шунгит — это тоже алюмосиликат (58.5% SiO₂, 14.2% Al₂O₃, 2.3% Fe₂O₃, 1.7% MgO, 1.7% CaO) [14]. Но главное отличие шунгита — присутствие особ-

Таблица 4

Основной химический состав минерального шунгита-III

Компонент	Содержание, мас%
Оксид кремния SiO ₂	54.70
Углерод С	39.5
Оксид алюминия Al ₂ O ₃	1.90
Железо общее, оксид Fe ₂ O ₃	1.60
Оксид калия K ₂ O	1.20
Оксид магния MgO	0.47
Оксид титана TiO ₂	0.25
Оксид кальция CaO	0.18
Сера S	0.17
Оксид ванадия V ₂ O ₅	0.031
Медь Cu	<0.02
Никель Ni	<0.02

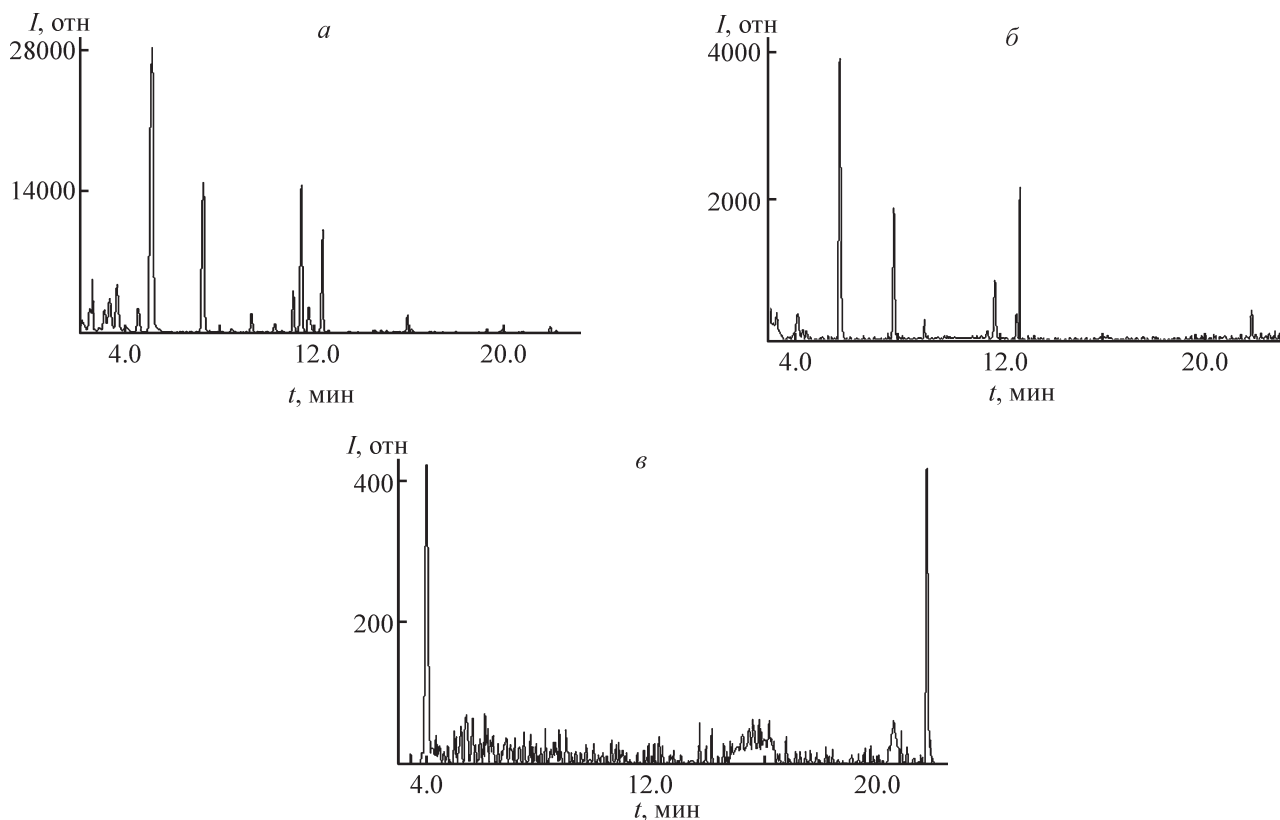


Рис. 2. Хроматограммы смывов с поверхности шунгита, контактировавшего с 90%-ным водным раствором несимметричного диметилгидразина 1 (а), 24 (б), 96 ч (в).

Пик эталона (дейтеронафталена) — при $t = 22$ мин, пики примесей в растворе — при $t = 4$ мин.

го фуллереноподобного шунгитового углерода [14], благодаря которому шунгит обладает биологической и каталитической активностью. Основной химический состав исследованного образца минерального шунгита-III, приведенный в табл. 4, совпадает с литературными данными [10, 14]. Кроме того, в составе минерала были обнаружены микропримеси (0.010–0001 мас%) соединений P, Mn, W, Li, Cr, Sr, Ba, V, Co, Ga, Y, Zr, Nb, Mo, Hg.

Была исследована кинетика снижения концентрации НДМГ в водных суспензиях, содержащих бентонитовую глину и шунгит. Методом ГХ/МС установлено, что после 24 ч контакта шунгита с 10%-ным водным раствором НДМГ (исходная нагрузка токсиканта $5 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$ сорбента) при 20°C удаётся десорбировать всего $0.001 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$ органических соединений, среди которых отсутствуют токсичные НДМГ, диметилнитрозоамин, тетраметилтетразен, диметиламин и формальдегид. Исследование методом МАЛДИ-МС 10%-ного водного раствора НДМГ, контактировавшего с шунгитом 1 ч (рис. 3), позволило установить практически полное отсутствие в растворе НДМГ (m/z 61), диметилнитрозоамина (m/z 75) и тетраметилтетразена (m/z 117), при этом несколько увеличилась

интенсивность пика стабильного малотоксичного диметилформаида (m/z 74) относительно пика диметилгидразона диметиламиноацетальдегида (m/z 130). Со временем относительная интенсивность пиков всех обнаруженных соединений снижается, и через 40 ч сорбционного контакта с шунгитом НДМГ и продукты его трансформации обнаруживаются в сле-

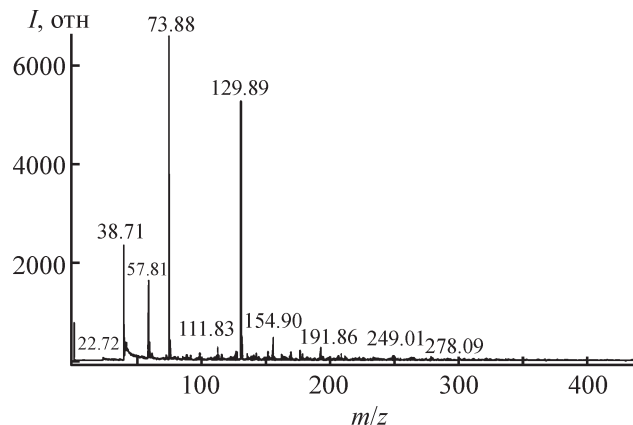


Рис. 3. МАЛДИ масс-спектр 10%-ного водного раствора несимметричного диметилгидразина, контактировавшего с шунгитом 1 ч.

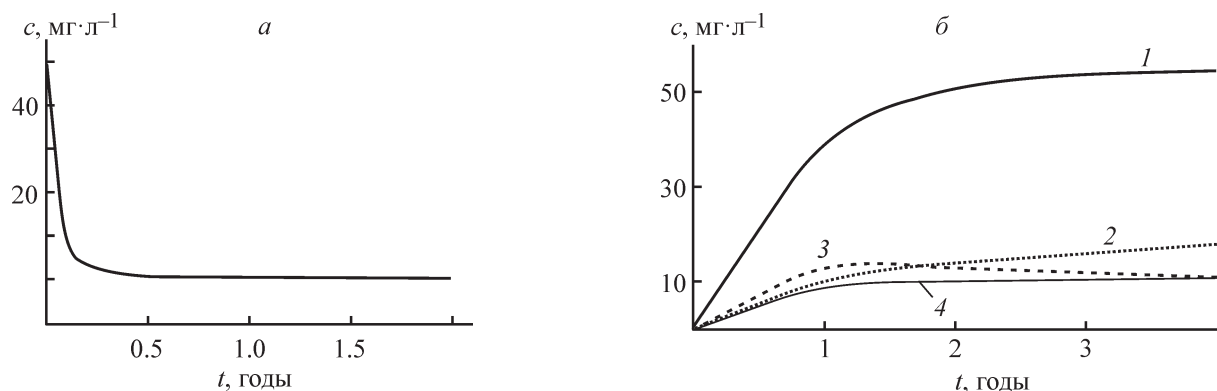


Рис. 4. Кинетика изменения концентрации несимметричного диметилгидразина (а) и продуктов его трансформации (б) в водных смывах с поверхности бентонитовой глины.

1 — гуанидин, 2 — 1-метил-1Н-1,2,4-триазол, 3 — N,N-диметилформамид, 4 — 1,3 диметил-1Н-1,2,4-триазол.

довых количествах, не превышающих гигиенические нормативы [7].

Контролируемые токсичные продукты трансформации НДМГ не обнаружены также в ацетоновых смывах с поверхности шунгита и в масс-спектре продуктов термодесорбции.

Концентрация НДМГ в смывах с поверхности бентонитовой глины уменьшается до 0 только через несколько месяцев, одновременно идет образование и накопление продуктов трансформации НДМГ (рис. 4). Для сравнения отметим, что если шунгиту для снижения в 5000 раз концентрации продуктов трансформации НДМГ, адсорбированных из 10%-ного раствора, потребовалось 24 ч, то на поверхности бентонитовой глины эти соединения были обнаружены даже спустя годы. При этом концентрация токсичных 1-метил-1Н-1,2,4-триазола и 1,3-диметил-1Н-1,2,4-триазола постоянно увеличивалась (рис. 4, б); резко выросло количество гуанидина — вероятного продукта взаимодействия токсикантов.

Аналогичные исследования состава продуктов десорбции с поверхности оксидов кремния, алюми-

ния и графитированной термической сажи, моделирующих основные компоненты шунгита, показали способность этих сорбентов, как и бентонитовой глины, накапливать продукты окислительной трансформации НДМГ.

По данным [3, 21], в песчаной и суглинистой почве (до 90% минеральных веществ) концентрация НДМГ снижается до 0.5% от первоначальной нагрузки только через 90–100 дней. В торфяной почве (до 90% органического вещества) содержание продуктов трансформации НДМГ уменьшается с 25 до 1 мг·кг⁻¹ через 60 дней [20]. Таким образом, шунгит значительно лучше других сорбентов справляется с детоксикацией гидразиновых горючих, при этом концентрация вредных веществ на его поверхности быстро убывает, что возможно при их каталитической деструкции в низкомолекулярные и газообразные соединения (аммиак и азот, метан, этан, оксиды углерода) [4, 12].

Методом ГХ/МС были исследованы также процессы нейтрализации гидразинового горючего, пролитого на модельный грунт (смесь песка и глины, 1:1 по массе), на дерново-подзолистую среднесуглинистую

Таблица 5

Концентрация продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина, смытых смесью ацетона с хлористым метилом (1:1) с поверхности сорбентов, контактировавших 24 ч с 10%-ным водным раствором несимметричного диметилгидразина при разных температурах

T, °C	Концентрация десорбированных продуктов, г·кг ⁻¹				
	шунгит	модельный грунт (глина–песок, 1:1)		дерново-подзолистая суглинистая почва	
		исходный	с шунгитом*	исходная	с шунгитом*
+20	0.005	0.05	0.01	0.08	0.02
+4	0.01	0.12	0.05	0.25	0.18
-15	0.02	0.17	0.07	0.88	0.24

* Смеси грунтов с шунгитом в соотношении 1:1 по массе.

почву и на смеси этих грунтов с шунгитом (1:1 по массе), при разных температурах (табл. 5). Исходная загрязненность образцов грунта НДМГ составляла $5 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$.

Через 1 сут адсорбционного контакта при 20°C концентрация продуктов трансформации НДМГ в ацетоновых смывах с почвы и модельного грунта составила 0.08 и $0.05 \text{ г} \cdot \text{кг}^{-1}$ соответственно. При добавлении к ним шунгита концентрация оставшихся продуктов трансформации НДМГ снизилась в 4–5 раз. Температура сорбционного контакта заметно влияет на количество НДМГ в смывах — оно увеличивается до 10 раз (для дерново-подзолистой суглинистой почвы) вследствие замедления скорости химических деструктивных реакций при падении температуры от $+20$ до -15°C . Однако в итоге количество НДМГ в смывах все равно значительно ниже исходной загрязненности сорбентов. Использование шунгита во всех случаях повышает эффективность детоксикации грунтов в несколько раз. Методом ГХ/МС установлено, что в смывах с поверхности модельного грунта и дерново-подзолистой почвы, смешанных с шунгитом, практически отсутствуют (менее $1 \text{ мг} \cdot \text{кг}^{-1}$) контролируемые токсичные продукты трансформации НДМГ: нитрозодиметиламин, тетраметилтетразен, диметилформамид, диметиламин, триметиламин. В то же время в отсутствие шунгита на этих грунтах наблюдается накопление токсичных соединений.

Таким образом, показана эффективность использования шунгита для нейтрализации НДМГ при рекультивации глинистых и песчаных почв в различных климатических условиях и при отрицательных температурах. Необходимо отметить, однако, что в случаях использования для нейтрализации НДМГ минерального шунгита с содержанием серы более 1% могут образоваться диметил- и диметиламинополисульфиды в незначительном количестве [13]. Наиболее токсичен из обнаруженных соединений диметилдисульфид.

На основании полученных результатов создана достаточно простая технология, позволяющая эффективно и экологически безопасно ликвидировать проливы НДМГ [22]. Для этого необходимо засыпать место пролива измельченным минералом, а собранный через несколько дней загрязненный шунгит подвергнуть термической или химической обработке для удаления органических загрязнений и последующего использования минерального сорбента в электротермических процессах, при производстве чугуна, жидкого стекла, фарфора, конструкционных и строительных материалов, различных композитов [14], а также в качестве удобрения после обработ-

ки его солями фосфорной кислоты. Возможность термической регенерации использованного шунгита и его повторного применения для нейтрализации НДМГ в настоящее время исследуется. Ранее при изучении термостойкости минерального шунгита было показано [15, 23], что при его нагревании на воздухе до 500°C деструктивные процессы незначительны, т. е. существует вероятность, что в результате термоокислительной обработки при 350 – 400°C регенерированный шунгит сохранит каталитическую активность.

Применение минерального шунгита экономично и позволяет сохранить плодородный слой загрязненных почв. Надежность этой технологии основана на результатах хроматографического и масс-спектрального методов контроля степени нейтрализации НДМГ и продуктов его трансформации в объектах окружающей среды.

Промышленные запасы шунгита в Карелии составляют более 300 млн т. Месторождения шунгита обнаружены на Урале, в Крыму, Якутии, Казахстане, зарубежных странах. Этот углеродно-минеральный сорбент является дешевым и экологически безопасным продуктом. Он используется в сельском хозяйстве, строительстве, металлургии, доменном и литейном производстве, производстве композиционных и лакокрасочных материалов [14].

Выводы

В результате исследований взаимодействия минерального шунгита-III с гидразиновым горючим, попавшим в воду и почву, установлена эффективность использования шунгита как каталитически активного сорбента, способного не только накапливать, но и разрушать молекулы несимметричного диметилгидразина и токсичных продуктов его трансформации в различных климатических условиях, средах и при минусовых температурах. На основании полученных результатов создана технология, позволяющая эффективно и экологически безопасно ликвидировать аварийные проливы гидразинового горючего, превращая экотоксиканты в безвредные низкомолекулярные соединения. Надежность предложенной технологии основана на результатах хроматографического и масс-спектрального методов контроля степени нейтрализации несимметричного диметилгидразина и продуктов его окислительной трансформации в окружающей среде. Данная технология прошла успешное испытание при рекультивации земель, загрязненных гидразиновым горючим, на объектах ракетно-космической отрасли.

Благодарности

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное для исследований оборудование.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института физической химии и электрохимии РАН и при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-08-01224а).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Полунин Константин Евгеньевич, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0180-2174>

Ульянов Алексей Владимирович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9478-7243>

Полунина Ирина Александровна, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0403-5548>

Буряк Алексей Константинович, д.х.н., проф., чл.-корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2458-5993>

Список литературы

- [1] Кондратьев А. Д., Королева Т. В. Жидкие ракетные топлива: контроль и оценка экологической опасности // Экология и пром-сть России. 2017. Т. 21. № 2. С. 45–51. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-2-45-51>
- [2] Экологическая безопасность ракетно-космической деятельности / Под ред. Н. С. Касимова. М.: Спутник, 2015. С. 100–304.
- [3] Kenessov B., Alimzhanova M., Sailaukhanuly Y., Vaimatova N., Abilev M., Baturbekova S., Carlsen L., Tulegenov A., Nauryzbayev M. Transformation products of 1,1-dimethylhydrazine and their distribution in soils of fall places of rocket carriers in Central Kazakhstan // Sci. Total Environ. 2012. V. 427–428. P. 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2012.04.017>
- [4] Колесников С. В. Окисление несимметричного гидразина (гептила) и идентификация продуктов его превращения при проливах. Новосибирск: СибАК, 2014. С. 6–82.
- [5] Смоленков А. Д., Попутникова Т. О., Смирнов Р. С., Родин И. А., Шпигун О. А. Сравнительная оценка токсичности несимметричного диметилгидразина и продуктов его трансформации методами биотестирования // Теорет. и прикл. экология. 2013. № 2. С. 85–90.
- [6] Milyushkin A. L., Birin K. P., Matyushin D. D., Semeikin A. V., Iartsev S. D., Karnaeva A. E. Isomeric derivatives of triazoles as new toxic decomposition products of 1,1-dimethylhydrazine // Chemosphere. 2019. V. 217. P. 95–99. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.155>
- [7] Kosyakov D. S., Ulyanovskii N. V., Pikovskoi I. I., Lebedev A. T., Kenessov V., Bakaikina N. V., Zhubatov Z. Effect of oxidant and catalyst on the transformation products of rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine in water and soil // Chemosphere. 2019. V. 228. P. 335–344. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.04.141>
- [8] Кречетов П. П., Касимов Н. С., Королева Т. В., Черницова О. В. Экспериментальное изучение буферности почв к воздействию несимметричного диметилгидразина // ДАН. 2014. Т. 455. № 3. С. 337–341. <https://doi.org/10.7868/S0869565214090217> [Krechetov P. P., Kasimov N. S., Koroleva T. V., Chernitsova O. V. Experimental investigations of the soil buffer capacity relative to the unsymmetrical dimethylhydrazine-induced impact // Doklady Earth Sci. 2014. V. 455. N 1. P. 355–359. <https://doi.org/10.1134/S1028334X14030283>]
- [9] Ульяновский Н. В., Косяков Д. С., Пиковской И. И., Попов М. С. Изучение продуктов окисления 1,1-диметилгидразина диоксидом азота в водном растворе методом масс-спектрометрии высокого разрешения // Масс-спектрометрия. 2017. Т. 14. № 3. С. 190–195.
- [10] Ефремова С. В. Очистка воды от различных загрязнителей шунгитовым сорбентом и биосорбентами, полученными на его основе // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 3. С. 404–409 [Efremova S. V. Water treatment with a shungite sorbent and biosorbents on it base // Russ. J. Appl. Chem. 2006. V. 79. N 3. P. 397–402. <https://doi.org/10.1134/S1070427206030128>]
- [11] Акимбаева А. М. Сорбция фенола модифицированными шунгитами // Нефтехимия. 2007. Т. 47. № 3. С. 225–229 [Akimbaeva A. M. Sorption of phenol by modified schungites // Petrol. Chem. 2007. V. 47. N 3. P. 205–208. <https://doi.org/10.1134/S0965544107030097>]
- [12] Буряк А. К., Сердюк Т. М. Хромато-масс-спектрометрия в аэрокосмической промышленности // Успехи химии. 2013. Т. 82. С. 369–392 [Buryak A. K., Serdyuk T. M. Chromatography-mass spectrometry in aerospace industry // Russ. Chem. Rev. 2013. V. 82. N 4. P. 369–392. <https://doi.org/10.1070/RC2013v082n04ABEN004304>]
- [13] Ульянов А. В., Зенкевич И. Г., Полунина И. А., Полунин К. Е., Буряк А. К. Особенности взаимо-

- действия несимметричного диметилгидразина с тиосодержащим шунгитом // Коллоид. журн. 2018. Т. 80. С. 601–609.
<https://doi.org/10.1134/S002329121805018X>
[Ul'yanov A. V., Zenkevich I. G., Polunina I. A., Polunin K. E., Buryak A. K. Special features of the interaction between asymmetric dimethylhydrazine and thiocontaining schungite // Colloid J. 2017. V. 79. P. 569–577.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X18050186>].
- [14] Березкин В. И. Углерод. Замкнутые наночастицы, макроструктуры, материалы. СПб: АтрЭрго, 2013. С. 280–320.
- [15] Полунина И. А., Высоцкий В. В., Сенчихин И. Н., Петухова Г. А., Буряк А. К. Влияние модифицирования на физико-химические характеристики шунгита // Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 192–197. <https://doi.org/10.7868/S0023291217020100>
[Polunina I. A., Visotskii V. V., Senchikhin I. N., Polunin K. E., Petukhova G. A., Buryak A. K. The effect of modification on the physicochemical characteristics of shungite // Colloid J. 2017. V. 79. P. 244–249.
<https://doi.org/10.1134/S1061933X17020107>].
- [16] Ульяновский Н. В., Косяков Д. С., Покрышкин С. А., Боголицын К. Г. Определение продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина методом тандемной газовой хроматомасс-спектрометрии // Масс-спектрометрия. 2014. Т. 11. № 3. С. 155–162.
- [17] Ul'yanovskii N. V., Kosyakov D. S., Pikovskoi I. I., Khabarov Y. G. Characterisation of oxidation products of 1,1-dimethylhydrazine by high-resolution orbitrap mass-spectrometry // Chemosphere. 2017. V. 174. P. 66–75.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.118>
- [18] Смирнов Р. С., Родин И. А., Смоленков А. Д., Шпигун О. А. Хромато-масс-спектрометрическое определение продуктов трансформации несимметричного диметилгидразина в почвах // ЖАХ. 2010. Т. 65. № 12. С. 1295–1301 [Smirnov R. S., Rodin I. A., Smolenkov A. D., Shpigun O. A. Determination of the products of the transformation of unsymmetrical dimethylhydrazine in soils using chromatography/mass spectrometry // J. Analyt. Chem. 2010. V. 65. P. 1266–1272.
<https://doi.org/10.1134/S1061934810120117>].
- [19] Kenessov B. N., Koziel J. A., Grotenhuis T., Carlsen L. Screening of transformation products in soils contaminated with unsymmetrical dimethylhydrazine using headspace SPME and GC-MS // Analyt. Chim. Acta. 2010. V. 674. P. 32–39.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.05040>
- [20] Ульяновский Н. В., Покрышкин С. А., Косяков Д. С., Кожевников А. Ю., Ивахнов А. Д., Боголицын К. Г. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в торфяной почве // Химия раст. сырья. 2012. № 3. С. 181–187.
- [21] Родин И. А., Москвин Д. Н., Смоленков А. Д., Шпигун О. А. Превращения несимметричного диметилгидразина в почвах // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 6. С. 1039–1044 [Rodin I. A., Moskvina D. N., Smolenkov A. D., Shpigun O. A. Transformations of asymmetric dimethylhydrazine in soils // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. N 6. P. 911–915].
- [22] Пат. РФ 2253720 (опубл. 2005). Способ обезвреживания технологических проливов жидкостей, содержащих 1,1-диметилгидразин.
- [23] Крылов И. О., Луговская И. Г., Ануфриева С. И., Крылова О. В. Влияние термической обработки на состав и физико-химические свойства шунгитового сорбента // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 8. С. 1273–1276 [Krylov I. O., Lugovskaya I. G., Anufrieva S. I., Krilova O. V. Composition and physicochemical properties of shungite sorbent as influenced by thermal treatment // Russ. J. Appl. Chem. 2003. V. 76. N 8. P. 1234–1237].