

УДК 543.544.5.068.7, 543.63

## Сорбционные свойства технических лигнинов по отношению к 1,1-диметилгидразину

М. П. СЕМУШИНА<sup>1</sup>, К. Г. БОГОЛИЦЫН<sup>1,2</sup>, А. Ю. КОЖЕВНИКОВ<sup>1,2</sup>, Д. С. КОСЯКОВ<sup>1,2</sup><sup>1</sup>Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова, набережная Северной Двины, 17, Архангельск 163002 (Россия)

E-mail: m-semushina@mail.ru

<sup>2</sup>Институт экологических проблем Севера Уральского отделения РАН, набережная Северной Двины, 23, Архангельск 163061 (Россия)

(Поступила 30.04.13; после доработки 03.07.13)

### Аннотация

Исследованы сорбционные свойства технических лигнинов по отношению к 1,1-диметилгидразину. Установлено, что гидролизный лигнин проявляет высокую сорбционную способность по отношению к 1,1-диметилгидразину благодаря большому количеству активных центров сорбции. Исследована динамика связывания несимметричного диметилгидразина гидролизным лигнином.

**Ключевые слова:** сорбция, ракетное топливо, 1,1-диметилгидразин, НДМГ, лигнин

### ВВЕДЕНИЕ

В ходе эксплуатации ракетной техники в местах заправки и на стартовых площадках при запуске ракет-носителей возможны аварийные проливы высокотоксичного ракетного топлива, содержащего 1,1-диметилгидразин (несимметричный диметилгидразин, НДМГ). Последний способен быстро испаряться с поверхности и загрязнять воздушное пространство [1]. При попадании в окружающую среду НДМГ накапливается в экосистемах и разлагается с образованием высокотоксичных продуктов [2, 3]. В соответствии с ГОСТ 12.1.006–76 НДМГ по величине среднесмертельной концентрации и коэффициенту возможного ингаляционного отравления относится к веществам первого класса опасности [4], поэтому для ликвидации разливов ракетного топлива необходимо применять безотлагательные меры. В этом плане перспективны недо-

рогие, доступные и эффективные сорбенты ракетного топлива, которые способны связывать гидразины в малоподвижные формы и в дальнейшем могут быть утилизированы под действием высоких температур.

В настоящее время разработано несколько сорбентов НДМГ. Авторы [5] установили, что высокой емкостью обладают сорбенты на основе активного древесного угля марки ДАУ, природного и модифицированного сернокислотного торфа, а также сорбент, получаемый обработкой торфа и древесного угля перегретым водяным паром. В работе [6] для локализации и нейтрализации проливов НДМГ используется сорбент на основе модифицированного верхового торфа, содержащего соли переходных металлов. Известен способ очистки воздуха от НДМГ с помощью лигандообменного сорбента, селективного к аммиаку и аминам [7]. Авторами [8] предложен состав для обезвреживания грунта от проливов

токсичных органических веществ, в том числе ракетных топлив, содержащих НДМГ. Данный состав представляет собой смесь пероксидов щелочных или щелочноземельных металлов с углеродсодержащим сорбентом-катализатором.

В нашей работе в качестве сорбента НДМГ выбран один из компонентов древесины – лигнин, обладающий активными реакционными центрами (карбонильными и карбоксильными группами) [9]. Наличие реакционных центров в лигнине определяет механизм связывания НДМГ [10].

Ранее мы исследовали сорбционные свойства торфа по отношению к НДМГ [11, 12]. В работе [12] установлена определяющая роль лигнинных и гуминовых веществ торфяной почвы в химических превращениях НДМГ. Показано, что лигнин максимально прочно удерживает производные НДМГ по сравнению с торфом и гуминовыми кислотами.

Таким образом, поиск наиболее эффективного сорбента НДМГ среди технических лигнинов имеет актуальное значение, как с точки зрения экологического сопровождения ракетно-космической деятельности, так и для утилизации отходов гидролизного и целлюлозно-бумажного производств.

Цель данной работы – исследование сорбционных свойств технических лигнинов по отношению к НДМГ. Для ее достижения необходимо решить ряд задач: исследовать функциональную природу технических лигнинов, определить сорбционную способность исследуемых образцов технических лигнинов по отношению к НДМГ, установить оптимальные условия процесса сорбции для образца технического лигнина, обладающего максимальной степенью сорбции по отношению к НДМГ.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбентов НДМГ использовались: сульфатный лигнин, выделенный из черного щелока производства сульфатной хвойной целлюлозы Архангельского целлюлозно-бумажного комбината (АЦБК), а также гидролизные лигнины из отвалов гидролизного производства Архангельского и Онежского гидролизных заводов.

Функциональный состав образцов технических лигнинов определен с помощью инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры исследуемых образцов лигнинов записывались в диапазоне  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$  с помощью ИК-спектрометра Vertex70 (Bruker, Германия) с приставкой нарушенного полного внутреннего отражения GladiATR (Pike, США). По данным ИК-спектроскопии рассчитаны относительные оптические плотности основных полос поглощения, характерных для различных функциональных групп лигнинов. В качестве внутреннего стандарта выбрана полоса поглощения при  $1512\text{ см}^{-1}$ , соответствующая скелетным колебаниям в ароматическом ядре, по отношению к которой рассчитаны относительные оптические плотности (ООП, %) других полос:

$$\text{ООП} = D_i/D_{1512} \quad (1)$$

где  $D_i$  – оптическая плотность при  $i$ -м волновом числе;  $D_{1512}$  – оптическая плотность при  $1512\text{ см}^{-1}$ .

В табл. 1 приведены данные по ООП основных полос поглощения, соответствующих колебаниям связей различных функциональных групп в исследуемых образцах лигнинов.

Сорбционные свойства лигнина в значительной степени обусловлены развитой удельной поверхностью. С использованием метода сорбции азота по теории БЭТ на анализаторе Autosorb-iQ-MP (Quantachrome, США) была определена площадь удельной поверхности  $S_{\text{уд}}$  для всех исследуемых образцов технических лигнинов. Образцы лигнинов предварительно подвергали дегазации, т. е. удаляли нежелательные пары и газы, адсорбированные поверхностью лигнина. Максимальная температура дегазации составляла  $160\text{ }^\circ\text{C}$ , продолжительность процесса – 150 мин. Значения  $S_{\text{уд}}$  для образца сульфатного лигнина (АЦБК), образцов гидролизного лигнина Архангельского и Онежского гидролизного заводов составили 42,0, 5,8 и 14,8  $\text{м}^2/\text{г}$  соответственно.

Исследования сорбции НДМГ техническими лигнинами проводились в статических условиях при оптимальном значении рН (5,5), которое соответствует максимальной сорбционной емкости лигногуминовых веществ по отношению к НДМГ [11, 12]. Выбор данного значения рН связан с тем, что для торфяных почв районов падения отделяющихся частей ракет-носителей европейского Севера

ТАБЛИЦА 1

Данные по относительным оптическим плотностям основных полос поглощения (ОПП) на ИК-спектрах технических лигнинов

Волновое число, см <sup>-1</sup>	Отнесение колебаний	ООП, %			
		Сульфатный лигнин		Гидролизный лигнин	
		АЦБК	Sigma Aldrich	АГЗ	ОГЗ
3420	Валентные ОН-связи	52.75	60.00	73.40	86.44
1695–1784	Валентные связи С=О:				
1695	α,β-ненасыщенные и ароматические альдегиды и карбоновые кислоты	48.95	43.59	67.69	78.05
1715	несопряженные кетоны, паразамещенные арилкетоны	47.85	39.41	63.35	75.09
1722	α,β-ненасыщенные сложные эфиры	44.66	37.31	58.90	69.86
1730	алифатические альдегиды	41.03	35.57	54.87	64.46
1742	насыщенные алифатические сложные эфиры	33.66	33.04	47.46	55.92
1760	насыщенные алифатические карбоновые кислоты	24.42	31.12	39.41	46.52
1784	насыщенные ациклические ангидриды	18.70	29.73	34.96	37.63
1080	Валентные связи С–О	104.40	126.96	126.60	218.64
1030	Связь О–С–С сложных эфиров первичных спиртов (валентные колебания “спиртового” фрагмента С–О)	127.47	116.52	142.55	240.68

Примечание. АЦБК – Архангельский целлюлозно-бумажный комбинат, АГЗ, ОГЗ – Архангельский и Онежский гидролизные заводы соответственно.

России характерна именно такая кислая среда (рН 4.5–6.0), в которой происходит быстрое и достаточно прочное связывание 1,1-диметилгидразина. Это и объясняет локальный характер загрязнений НДМГ [13]. В сухие чистые конические колбы на 100 мл с притертой крышечкой помещали навески лигнина. Необходимую кислотность среды обеспечивали с помощью универсального буферного раствора. Для наиболее полного смачивания и набухания сорбента каждую навеску лигнина заливали 25 мл буферного раствора и выдерживали в течение 24 ч, периодически перемешивая. Затем добавляли 25 мл раствора НДМГ с заданной концентрацией (НДМГ растворяли в универсальном буферном растворе) и выдерживали при постоянном перемешивании в течение определенного времени, поддерживая постоянную температуру (20 °С). По истечении времени сорбции раствор отфильтровывали через нейлоновый мембранный фильтр с диаметром пор 0.2 мкм, далее определяли равновесную концентрацию НДМГ в фильтрате методом ионной хроматографии с помощью ВЭЖХ системы “Стай-

ер” (“Аквилон”, Россия) с амперометрическим детектором (НПО “Химавтоматика”, Россия) [14]. Разделение гидразинов осуществлялось в катионной форме на колонке с сульфокатионообменным сорбентом (ЭАА “Аналитика”, Россия). В качестве элюента использовался буферный раствор с рН 5.4 (ЭАА “Аналитика”, Россия). Измерения проводились при скорости потока элюента 1 мл/мин, в режиме постоянного тока, при потенциале рабочего стеклоуглеродного электрода, равном +1.300 В. Экспериментальные результаты выражали в виде величины сорбируемости НДМГ А:

$$A = (C_0 - C_p)V/g \quad (2)$$

где А – количество сорбированного НДМГ, мг/г;  $C_0$ ,  $C_p$  – исходная и равновесная концентрации НДМГ в растворе соответственно, мг/л; V – объем раствора, л; g – масса сорбента в воздушно-сухом состоянии, г.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для выбора наиболее эффективного сорбента ракетного топлива из технических лиг-

нинов исследована сорбционная способность образцов технических лигнинов по отношению к НДМГ. Эксперимент проводился при соотношении сорбент/раствор, равном 1 : 250 (при массе навески лигнина 0.2 г и объеме раствора НДМГ 50 мл), концентрации рабочего раствора НДМГ 500 мг/л и времени сорбции 2 ч. Установлено, что степень сорбции НДМГ для сульфатного лигнина (АЦБК) составляет  $(3.56 \pm 0.43)$  мг/г, для образцов гидролизного лигнина Архангельского и Онежского гидролизных заводов –  $(6.71 \pm 0.81)$  и  $(20.76 \pm 2.49)$  мг/г соответственно. Таким образом, гидролизный лигнин Онежского гидролизного завода характеризуется максимальной степенью сорбции по отношению к НДМГ. В связи с этим в дальнейших исследованиях по определению оптимальных условий процесса сорбции НДМГ использовали этот образец.

Повышенные адсорбционные свойства гидролизного лигнина Онежского гидролизного завода, возможно, обусловлены более высоким содержанием функциональных групп – активных реакционных центров лигнина, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Низкая сорбционная способность сульфатного лигнина по отношению к НДМГ может быть связана с малым содержанием карбонильных групп, выступающих в качестве центров связывания гидразинов за счет образования гидразонов.

С целью определения времени, необходимого для максимальной сорбции НДМГ, изучена динамика его сорбции гидролизным лигнином (рис. 1) в диапазоне 0.5–4 ч с интервалом в 30 мин при соотношении твердой и жидкой фаз, равном 1 : 250, концентрации НДМГ

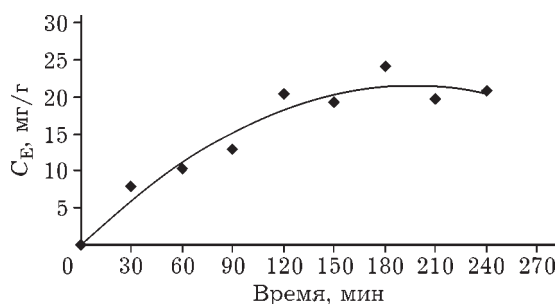


Рис. 1. Динамика сорбции НДМГ гидролизным лигнином при концентрации НДМГ 500 мг/л.

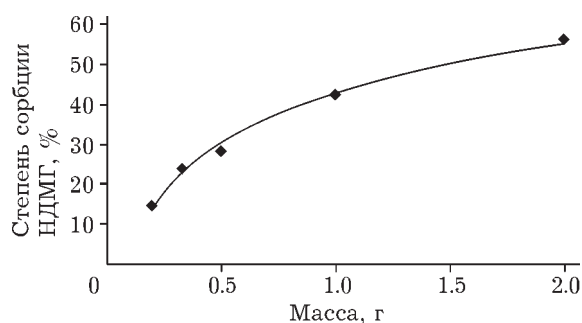


Рис. 2. Зависимость степени сорбции НДМГ от массы гидролизного лигнина.

500 мг/л, pH 5.5 и температуре 20 °С. Сорбционное равновесие в системе достигается при времени контакта фаз, равном 2 ч, при этом сорбционная емкость гидролизного лигнина по отношению к НДМГ составляет 20 мг/г.

Для определения оптимального отношения объема раствора к массе гидролизного лигнина изучено влияние массы сорбента на процесс сорбции НДМГ (рис. 2). Эксперимент проводился при концентрации НДМГ 500 мг/л, времени сорбции 2 ч, pH 5.5 и температуре 20 °С. Массы навесок лигнина составляли 2.0, 1.0, 0.5, 0.33, 0.2 г, объем раствора НДМГ – 50 мл. Наибольшая степень сорбции НДМГ наблюдается при гидромодуле 25/1.

С целью определить условия, обеспечивающие максимальную степень извлечения НДМГ из раствора, исследован процесс сорбции НДМГ в области более низких концентраций исходного раствора 1,1-диметилгидразина. Зависимость степени извлечения НДМГ от содержания НДМГ по отношению к массе лигнина представлена на рис. 3. Концентра-

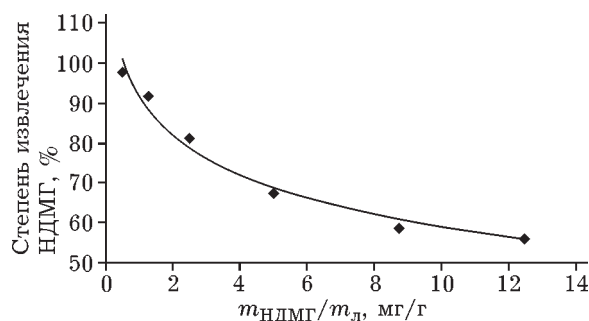


Рис. 3. Зависимость степени извлечения НДМГ от его концентрации.

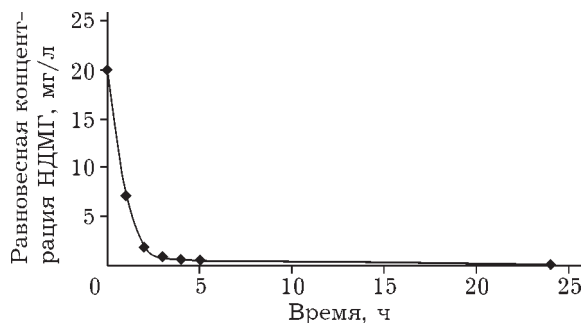


Рис. 4. Динамика сорбции НДМГ гидролизным лигнином при концентрации НДМГ 20 мг/л.

цию рабочего раствора НДМГ варьировали в диапазоне от 20 до 500 мг/л. Эксперимент проводили при времени контакта фаз 2 ч, гидромодуле 25/1 и рН 5.5.

Установлено, что максимальная степень извлечения НДМГ достигается при концентрации раствора НДМГ 20 мг/л (0.5 мг НДМГ/г лигнина) и составляет 97.5 % от начального содержания НДМГ в растворе. Остаточная концентрация НДМГ равна 0.5 мг/л и в 25 раз превышает ПДК в воде хозяйственно-питьевого назначения (0.02 мг/л). В связи с этим мы исследовали динамику сорбции НДМГ гидролизным лигнином при концентрации НДМГ в растворе 20 мг/л (рис. 4). Эксперимент проводился при гидромодуле 25/1 и рН 5.5. Через 24 ч концентрация НДМГ в растворе не превышала ПДК и составляла 0.016 мг/л, что соответствует степени извлечения НДМГ 99.92 %.

## ВЫВОДЫ

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Гумифицированные технические лигнины (гидролизный лигнин Онежского гидролизного завода) отличаются высоким содержанием реакционных центров и, как следствие, более высокими сорбционными свойствами по отношению к НДМГ по сравнению с другими техническими лигнинами.

2. Сорбция НДМГ гидролизным лигнином обусловлена наличием в структуре сорбента активных реакционных центров — карбонильных и карбоксильных групп, а также развитой пространственной структурой сорбента. При концентрации НДМГ в растворе 20 мг/л

и гидромодуле 25/1 степень извлечения НДМГ через 24 ч достигает 99.92 %, а остаточная концентрация НДМГ не превышает ПДК в воде хозяйственно-питьевого назначения.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО “Арктика” Северного (Арктического) федерального университета им. М. В. Ломоносова при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Экологический мониторинг ракетно-космической деятельности. Принципы и методы // под ред. Н. С. Касимова, О. А. Шпигуна. М.: Рестарт, 2011. 472 с.
- 2 Бырька А. А., Боголицын К. Г., Косяков Д. С., Кожевников А. Ю. // Экология и промышленность России. 2011. № 9. С. 29–31.
- 3 Смирнов Р. С., Родин И. А., Смоленков А. Д., Шпигун О. А. // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 84, № 12. С. 1295–1301.
- 4 Справочник по токсикологии и гигиеническим нормативам (ПДК) потенциально опасных химических веществ / под ред. В. С. Кушневой и Р. В. Горшковой. М.: ИздАТ, 1999. 272 с.
- 5 Жубатов Ж. К., Наурызбаев М. К., Товасаров А. Д., Алексеева Д. С., Бисариева Ш. С. // Вестн. Казах. нац. техн. ун-та им. К. И. Сатпаева. 2010. № 1. С. 186–191.
- 6 Бурак А. Ю., Бушмарин А. Б., Соловьев В. В. Воздействие компонентов жидких ракетных топлив на почвенный покров севера Европейской части России // Экологические аспекты воздействия компонентов жидких ракетных топлив на окружающую среду. СПб.: РНЦ “Прикладная химия”, 1996. С. 49–51.
- 7 Пат. 2061542 РФ, 1996.
- 8 Разработка эффективных экологически безопасных методов и технологии детоксикации почв, загрязненных токсичными КРТ и продуктами их трансформации: отчет о НИР. Алматы: ДТП “Инфракос-Экос”, 2008. 107 с. ГР № 0108РК00172.
- 9 Боголицын К. Г., Лунин В. В., Косяков Д. С., Карманов А. П., Скребец Т. Э., Попова Н. Р., Малков А. В., Горбова Н. С., Пряхин А. Н., Шкаев А. Н., Иванченко Н. Л. Физическая химия лигнина / под ред. К. Г. Боголицына, В. В. Лунина. Архангельск: Арханг. гос. техн. ун-т, 2009. 489 с.
- 10 Иоффе Б. В., Кузнецов М. А., Потехин А. А. Химия органических производных гидразина. Л.: Химия, 1980. 224 с.
- 11 Семущина М. П., Боголицын К. Г., Кожевников А. Ю., Косяков Д. С. // Экология и промышленность России. 2012. № 7. С. 58–60.
- 12 Ульяновский Н. В., Покрышкин С. А., Косяков Д. С., Кожевников А. Ю., Ивахнов А. Д., Боголицын К. Г. // Химия раст. сырья. 2012. № 3. С. 181–187
- 13 Бушмарин А. Б., Ласкин Б. М., Пимкин В. Г., Соловьев В. В., Царева О. А. // Экологические аспекты воздействия компонентов жидкого ракетного топлива на окружающую среду. СПб.: РНЦ “Прикладная химия”, 1996.
- 14 Методика выполнения измерений массовой концентрации 1,1-диметилгидразина (НДМГ) в пробах природных и сточных вод методом ионной хроматографии с амперометрическим детектированием. М.: МВИ МГУ № 2-02 (свидетельство ВНИИМС), 2006.