

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТЕЙ ОТ ТОКСИЧНЫХ ХИМИКАТОВ НАНОПОРОШКАМИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

С.Г. Ильясов, И.Р. Ахмадеев, Н.В. Коровина, М.В. Тильзо, М.В. Чикина

В работе проведены исследования по определению эффективности нанопорошков для очистки невпитывающих поверхностей от токсичных химических веществ. В качестве имитаторов токсичных веществ были выбраны два вещества: О,О-диметил-S-(1,2-дикарбэтоксизтил)дитиофосфат ($C_{10}H_{19}O_6PS_2$) и 2-хлорэтил-этилсульфид (C_4H_9ClS). В работе определены сорбционные свойства нанопорошков оксидов металлов (MgO , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3) и определена эффективность очистки невпитывающих поверхностей. Максимальную эффективность очистки 92,2 % обеспечивали нанопорошки Fe_2O_3 и MgO .

Ключевые слова: очистка от токсичных веществ, сорбент, нанопорошок, адсорбция, О,О-диметил-S-(1,2-дикарбэтоксизтил)дитиофосфат, 2-хлорэтил-этилсульфид.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существуют сотни химических соединений, сочетающие в себе определенные токсические и физико-химические свойства, которые могут стать причиной массовых поражений людей [1].

Потенциальная опасность заражения связана с возникновением химически опасных аварий, а также террористической угрозой с применением «грязных бомб». Последствия таких чрезвычайных ситуаций могут оставаться на месте происшествия долгое время, при этом воздействие на человека опасных химических веществ может происходить как ингаляционным, так и пероральным и кожно-резорбтивным методами. Поэтому всегда требуется очистка конструкций зданий, поверхностей приборов и оборудования.

Для очистки поверхностей конструкций зданий существуют различные дегазирующие растворы, которые разлагают токсичные химические соединения (ТХС), в большинстве случаев они являются агрессивными составами и могут вызвать повреждения и коррозию дегазируемой поверхности. Наиболее сложная задача – очистка поверхностей дорогостоящего электронного оборудования требует использования не агрессивных нейтрализующих композиций, которые не воздействуют на электронные компоненты.

В качестве не агрессивной композиции можно использовать составы на основе наночастиц с высокой удельной поверхностью. Возможность очистки поверхности от загрязнения ТХС путем адсорбции на твердом сорбенте показано в [2]. ТХС могут быть сравни-

тельно легко адсорбированы на поверхности твердых тел. В качестве сорбентов широко используют активированный уголь, порошки оксидов различных металлов.

Авторы [3–5] показали, что наноразмерные порошки оксидов обладают не только сорбционными свойствами, но и способны разлагать некоторые ТХС. Данные исследования являются актуальным в связи с возросшей в последнее время террористической угрозой и направлены на понижение последствий от химически опасных аварий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве имитаторов ТХС были приобретены 2-хлорэтил-этилсульфид (C_4H_9ClS) фирмы Acros Organics и О,О-диметил-S-(1,2-дикарбэтоксизтил)дитиофосфат ($C_{10}H_{19}O_6PS_2$), полученный путем выпаривания из инсектицидного препарата, содержащий 57 %-ный концентрат в виде водной эмульсии малатиона.

В качестве сорбентов применялись нанопорошки оксидов металлов Al_2O_3 , MgO (ООО «Платина»), TiO_2 ("ПРОМХИМ"), MnO_2 (ООО «ТПК «Химтехимпорт»), Fe_2O_3 («Machl», USA), свойства которых приведены в таблице 1.

Количественный анализ имитаторов проводили на газовом хроматографе фирмы «Agilent Technologies 7820A», оборудованном для работы с капиллярными колонками, с испарительной системой ввода в хроматографическую колонку, оснащенный детектором по теплопроводности и компьютером с программным обеспечением для обсчета площадей хроматографических пиков.

Таблица 1 – Свойства сорбентов

Сорбент	Дисперсность, нм	Удельная поверхность, м ² /г
Al ₂ O ₃	60–120	21
TiO ₂	60–80	350
MgO	45–75	36
MnO ₂	30–40	150
Fe ₂ O ₃	4–10	237

Адсорбционную емкость сорбента к имитатору определяли по следующей методике.

Навеску, 10 г имитатора помещали в стеклянный стакан, затем при постоянном перемешивании стеклянной палочкой присыпали сорбент до тех пор, пока он не станет рассыпчатым (1–3 мин) и перестанет оставлять след на стекле. После чего сорбент, смоченный имитатором, оставили на воздухе в течение пяти суток. Далее сорбент помещали в четыреххлористый углерод (ЧХУ), выдерживали 30 мин., фильтровали, сушили при комнатной температуре в течение суток, взвешивали. Элюент (ЧХУ) анализировали на содержание имитатора.

В рамках исследования эффективности очистки поверхностей оборудования от ТХС были выбраны невпитывающие поверхности: стекло (поверхность 1) и неокрашенная сталь (поверхность 2).

Образцы поверхности представляли собой пластины 10×10 см. Заражение поверхностей ТХС осуществлялось двумя способами: небольшим слоем и капельное заражение.

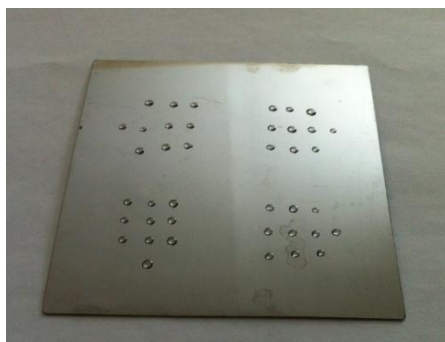


Рисунок 1 – Пластина после нанесения ТХС капельным способом

На подготовленные пластины из различного материала наносился имитатор ТХС в количестве 5 г/м², загрязненные поверхности представлены на рисунке 1.

Капли наносились с помощью механиче-

ской пипетки, объем капли был 10 мкл. Общая масса ТХС на пластине проверялась путем взвешивания.

Далее пластины обрабатывали сорбирующей композицией, поверхности после нанесения сорбента представлены на рисунке 2.

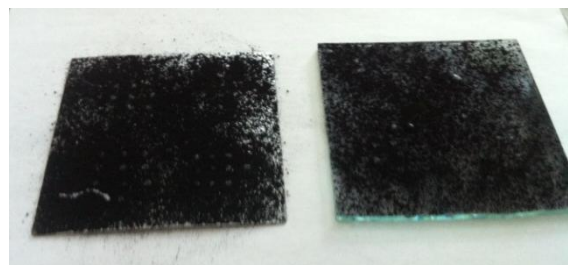


Рисунок 2 – Пластины с ТХС после обработки нанопорошком

После нанесения выдержка сорбционной композиции на поверхностях составляла 30 мин, после которой производилось удаление сорбента с помощью кисти.

С очищенных пластин производился смыв четыреххлористым углеродом, который анализировали далее на газовом хроматографе.

Для этого в мерную колбу вместимостью 100 см³ вносят навеску хлористого бензила (ХБ) массой 0,01±0,07 г, навеску исследуемого раствора массой 0,01±0,07 г и доводят до метки ЧХУ. Тщательно перемешивают (без взбалтывания). После внесения каждого компонента колбу с содержимым взвешивают на аналитических весах.

Концентрацию ХБ высчитывают по формуле:

$$C_{ХБ} = \frac{m_{ХБ} - m_{к}}{m_{ИР} - m_{к}}$$

где $m_{ХБ}$ – масса хлористого бензила; $m_{ИР}$ – масса исследуемого раствора; $m_{к}$ – масса колбы.

Полученный раствор вводился в хроматограф и проводился анализ. Вычисление концентрации по ТХС и его содержание в растворе определялся по формулам:

$$C_{ТХС} = \frac{C_{ХБ} \cdot k \cdot S_{ТХС}}{S_{ХБ}}$$

$$m_{ТХС} = C_{ТХС}(m_{ИР} - m_{к}),$$

где $C_{ТХС}$ – концентрация ТХС в растворе; $m_{ТХС}$ – масса ТХС в растворе; $C_{ХБ}$ – концентрация хлористого бензила; k – калибровочный коэффициент; $S_{ТХС}$ – хроматографические данные площадь пика ТХС; $S_{ХБ}$ – хроматографические данные площадь пика ХБ.

ВЫСОКОЭФФЕКТИВНАЯ ОЧИСТКА ПОВЕРХНОСТЕЙ ОТ ТОКСИЧНЫХ ХИМИКАТОВ НАНОПОРОШКАМИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве загрязнителей для исследования были выбраны два вещества: О,О-диметил-S-(1,2-дикарбэтоксиэтил)дитиофосфат ($C_{10}H_{19}O_6PS_2$) (малатион) и 2-хлорэтил-этилсульфид (C_4H_9ClS) (ХЭЭС). Первое вещество имитирует фосфорорганические ТХС, второе – хлорорганические ТХС. Первое ТХС является инсектицидом и представляет пероральную опасность, второе ТХС является имитатором веществ с кожно-резорбтивной опасностью.

Результаты исследований сорбционной емкости сорбентов по малатиону и ХЭЭС приведены в таблицах 2 и 3 в пересчете на 1 г сорбента соответственно.

Таблица 2 – Сорбционные свойства нанопорошков по малатиону

Сорбент	Адсорбция, г	Хемосорбция, г	Абс. величина адсорбции, α , моль/м ²
Al ₂ O ₃	0,26	0,15	1,70
TiO ₂	0,52	0,15	56,78
MgO	0,68	0,21	7,64
MnO ₂	0,87	0,33	40,72
Fe ₂ O ₃	1,61	0,39	119,05

Сорбент (оксид алюминия), смоченный имитатором (малатион), оставили на воздухе в течение пяти суток, за это время потеря массы сорбента с малатионом составила 0,36 % от взятого количества.

Графа 2, термин адсорбция нами подразумевается как сумма растворителя, находящегося на поверхности сорбента (физическая) и удерживаемая (хемосорбция) сорбентом при обработке четыреххлористым углеродом (десорбция). Неудаляемый остаток малатиона нами был отнесен к процессу хемосорбции.

Далее сорбент помещают в ЧХУ и экстрагируют имитатор, отфильтровывают сорбент, маточник передают на анализ. В маточник переходит весь имитатор, который не адсорбировался на сорбенте. Сорбент сушат в течение суток, далее взвешивают. Результаты представлены в таблице 2.

В таблице 3 в третьей колонке представлены данные адсорбции сорбентом: оксид алюминия впитывает максимальное количество ХЭЭС по сравнению с остальными представленными сорбентами.

В четвертой колонке таблицы 3 представлена сорбционная емкость сорбентов для ХЭЭС. Как видно из таблицы, после экстракции практически весь имитатор остается на оксиде алюминия.

Таблица 3 – Сорбционные свойства нанопорошков по ХЭЭС

Сорбент	Адсорбция, г	Хемосорбция, г	Абс. величина адсорбции, α , моль/м ²
TiO ₂	0,68	0,08	29,51
MnO ₂	0,91	0,039	16,93
MgO	0,98	0,04	4,37
Fe ₂ O ₃	1,98	0,10	57,31
*Al ₂ O ₃	6,85	5,07	17,84

* При смешивании нанопорошка Al₂O₃ с ХЭЭС сразу исчезает неприятный запах ХЭЭС, в то время как при работе с другими сорбентами такого не наблюдалось.

Далее проведены исследования по удалению ТХС с невпитывающих поверхностей сорбционными композициями с наилучшими показателями сорбционной емкости и смачиваемости.

В изготовлении большинства деталей и корпусов современного оборудования применяют в основном следующие материалы: окрашенные и неокрашенные металлы, полимеры, стекло.

Результаты экспериментальных исследований по очистке различных поверхностей от О,О-диметил-S-(1,2-дикарбэтоксиэтил)дитиофосфата ($C_{10}H_{19}O_6PS_2$) и 2-хлорэтил-этилсульфида (C_4H_9ClS) представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Результаты очистки поверхности

	Эффективность очистки от ТХС, %			
	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂		C ₄ H ₉ ClS	
Поверхность Сорбент	П1	П2	П1	П2
Al ₂ O ₃	75,9	89,0	99,6	99,6
TiO ₂	–	–	99,2	99,3
MgO	92,0	95,9	99,1	99,5
Fe ₂ O ₃	92,2	93,3	99,6	99,9

Эффективность очистки определялась по формуле:

$$E = \frac{C_n - C_k}{C_n} \cdot 100,$$

где C_n – начальная концентрация ТХС на поверхности; C_k – конечная концентрация ТХС на поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены исследования по определению эффективности наносорбентов для очистки поверхности от двух типов токсичных веществ. Максимальную эффективность очистки показали наносорбенты оксид железа (Fe_2O_3) и оксид магния (MgO). Данный нанопорошок хорошо себя проявил на обоих видах ТХС.

При определении сорбционной емкости порошков на 2-хлорэтил-этилсульфиде хорошо показал себя оксид алюминия, который на порядок превосходит остальные сорбенты. При смешении нанопорошок Al_2O_3 с 2-хлорэтил-этилсульфидом сразу поглощает неприятный запах, в то время как при работе с другими сорбентами такого не наблюдалось.

Нанопорошки способны обеспечить дегазацию поверхностей с эффективностью выше 92 %, для дальнейшего повышения эффективности необходимо применение технологий многократной очистки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Акимов, А. Г. Ликвидация медицинских последствий химических аварий и катастроф / А. Г. Акимов, Р. Н. Лемешкин, А. Н. Жекалов, С. В. Бутузов, А. В. Фомичев // Вестник Российской военно-медицинской академии. – 2014. – № 3 (47). – С. 210–218.
2. Франке, З. Химия отравляющих веществ / З. Франке, П. Франц, В. Варнке. – М. : Химия, 1973. – 440 с.
3. M. Ram, E. S. Nanotechnology for Environmental Decontamination / E. S. M. Ram. – New York : McGraw-Hill, 2011. – 448 с.
4. Stoimenov, P. K. Novel Halogen and Interhalogen Adducts of Nanoscale Magnesium Oxide / P. K. Stoimenov, V. Zaikovski, K. J. Klabunde // J. Am. Chem. Soc. – 2003. – Т. 42, № 125. – С. 12907–12913.
5. Rawlett, A. M. Quarterly Report No. 3: Nano-Engineered Materials for Active Coatings; contract no. 5710001814 / A. M. Rawlett, J. A. Orlicki, J. J. LaScala, N. Rice, L. Kagumba, A. Giaya. – [Б. м.] : Triton Systems, Inc.: Chelmsford, MA, and U.S. Army Re-

search Laboratory: Aberdeen Proving Ground, MD, 2005.

Ильясов Сергей Гаврилович, заместитель директора по научной работе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, e-mail: ilysow@ipcet.ru, тел.: 8 (3854) 30-59-37.

Ахмадеев Игорь Радикович, научный сотрудник лаборатории физики преобразования энергии высокоэнергетических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, e-mail: raigor@mail.ru, тел.: 8 (3854) 30-18-69.

Коровина Наталья Владимировна, научный сотрудник лаборатории физики преобразования энергии высокоэнергетических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, e-mail: korovina.nata@mail.ru, тел.: 8 (3854) 30-18-69.

Тильзо Михаил Викторович, младший научный сотрудник лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, e-mail: mihail.tilzo@mail.ru, тел.: 8 (3854) 30-14-89.

Чикина Майя Викторовна, инженер лаборатории синтеза высокоэнергетических соединений Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института проблем химико-энергетических технологий Сибирского отделения Российской академии наук (ИПХЭТ СО РАН), Россия, г. Бийск, ул. Социалистическая, 1, e-mail: chikina_maya@mail.ru, тел.: 8 (3854) 30-19-80.