

УДК 66.085.3/.5

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОГО ДЕХЛОРИРОВАНИЯ ПХБ МАСЛА («СОВТОЛ-10») В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Джаванширова А.А., Искендерова З.И., Абдуллаев Э.Т., Гурбанов М.А.

Институт радиационных проблем Национальной АН Азербайджана, Баку,

e-mail: afa_javanshirova@yahoo.com, zenfira_iskenderova@mail.ru,

elsad_abdullayev@hotmail.com, m_gurbanov@mail.ru

Изучен процесс радиолитического дехлорирования ПХБ масла в смеси с гексаном и изопропиловым спиртом. Исследована кинетика деградации отдельных изомеров ПХБ в диапазоне поглощенных доз до 350 кГр. Установлено, что характер кинетических кривых зависит от растворителя. В случае наличия гексана общая концентрация ПХБ изомеров сначала уменьшается с ростом дозы, а дальнейшее повышение дозы приводит к медленному росту концентрации. В случае радиолитической системы ПХБ + гексан + изопропиловый спирт зависимость общей концентрации ПХБ изомеров от поглощенной дозы носит антибатный характер. Определены радиационно-химические выходы деградации ПХБ изомеров. Установлено, что радиационно-химический выход деградации ПХБ изомеров составляет примерно 1,5 молекул/100 эВ. Обсуждена роль сольватированных электронов в процессе деградации ПХБ изомеров.

Ключевые слова: трансформаторное масло, «Совтол-10», гексан, изопропиловый спирт, γ -излучение

KINETICS OF RADIATION-CHEMICAL DECHLORINATION OF PCB OIL («SOVTOL-10») IN THE PRESENCE OF ORGANIC SOLVENTS

Dzhavanshirova A.A., Iskenderova Z.I., Abdullaev E.T., Gurbanov M.A.

Institute of Radiation problems of National Science Academy of AR, Baku,

e-mail: afa_javanshirova@yahoo.com, zenfira_iskenderova@mail.ru,

elsad_abdullayev@hotmail.com, m_gurbanov@mail.ru

This article is dedicated to the study of the radiolytical dechlorination of PCB oil in the mixture with hexane and isopropyl alcohol. The kinetics of degradation of the PCB isomers in the range of absorbed dose till 350 kGy was established. It is found that the character of the kinetic curves is dependent on solvent type. In the presence of hexane the total concentration of PCBs isomers decreases initially with increasing dose, and further dose increasing leads to a slow rise of PCB concentration. In the case of radiolysis of the system PCB + hexane + isopropyl alcohol dependence of the total concentration of PCB isomers of the absorbed dose has antibate character. The radiation-chemical yields degradation of PCB isomers were determined. It was found that the radiation-chemical yield degradation of PCB isomers is about 1,5 molecules / 100 eV. The role of solvated electrons in the process of degradation of PCB isomers was discussed.

Keywords: transformer oil, «Sovtol 10», hexane, isopropyl alcohol, γ -radiation

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) относятся к числу опасных веществ и являются довольно устойчивыми в окружающей среде. Они включены в список Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях, и их производство остановлено с конца 1980-х гг. Но до сих пор в мире в энергетическом секторе используется оборудование, (трансформаторы, электрические ключи, конденсаторы и другие) с перекрестно загрязненным ПХБ маслом. Проведенная в разных странах инвентаризация трансформаторов, содержащих ПХБ масло, показала, что около 10% трансформаторов распределительной сети содержат полихлорбифенилы. Имеется ряд технологий, основанных на разложении (высокотемпературные процессы) и дехлорировании (низкотемпературные процессы с участием химических реагентов) ПХБ содержащего трансформаторного масла. Но каждый из них имеет весьма

существенные недостатки, такие как образование диоксинов (при горении) и взрывоопасность при использовании химических реагентов. Учитывая вышеизложенное, перспективным для процесса дехлорирования ПХБ содержащих трансформаторных масел является применение радиационной технологии (ускорители электронов, изотопные источники). С точки зрения простоты технологии, пожарной и химической безопасности этот процесс является более приемлемым. В настоящее время имеются многочисленные работы [4–14], направленные на изучение возможности очистки трансформаторных масел, в которых изучено влияние мощности поглощенной дозы, различных растворителей, влияние среды и исходной концентрации на процесс дехлорирования ПХБ. Исследовано в основном ПХБ масло, содержащее отдельные компоненты – ПХБ изомеры.

Целью данной работы является изучение особенностей кинетических закономерностей дехлорирования отдельных изомеров ПХБ в техническом трансформаторном масле «Совтол-10» под действием γ -излучения изотопа Co^{60} . Исследован радиолит систем ПХБ + гексан и ПХБ + гексан + изопропиловый спирт. Техническое масло «Совтол-10» содержит смесь изомеров, в основном три- и тетра-, пента- и гексахлорбифенилы (более 50 изомеров) и 10% трихлорбензола.

Материалы и методы исследования

Образцы исследованных систем подвергались воздействию гамма-излучения от изотопа Co^{60} в стеклянных ампулах объемом 20 мл при комнатной температуре в статических условиях. Перед облучением ампулы держали в жидком азоте, откачивали до давления 10^{-3} мм рт. ст. и отпаивали. Мощность поглощенной дозы определяли по феросульфатной дозиметрии по стандартной методике [2]. После облучения ПХБ изомеры экстрагировали и провели хроматографический анализ на хроматографе марки Agilent Technologies 7820A с детектором электронного захвата (ДЭЗ) [1]. Идентификация и расчет концентраций изомеров ПХБ проводили по времени выхода соответствующих пиков стандартного раствора ПХБ. Время выхода для ПХБ

18 составляло 13.167 мин, ПХБ 28 + 31 – 15.289 мин, ПХБ 52 – 16.935 мин, ПХБ 44 – 17.906 мин, ПХБ 101 – 21.056 мин, ПХБ 118 + 149 – 23.990 мин, ПХБ 153 – 25.060 мин, ПХБ 138 – 26.345 мин, ПХБ 180 – 29.117 мин, ПХБ 194 – 31.564 мин.

Результаты исследования и их обсуждение

Мы следили за образованием следующих изомеров в составе «Совтол-10»: ПХБ-149 + 118 (2, 3', 4, 4', 5 пентахлорбифенил + 2, 2', 3, 4', 5', 6-гексахлорбифенил), ПХБ-153 (2, 2', 4, 4', 5, 5'- гексахлорбифенил), ПХБ-101 (2, 2', 4, 5, 5' пентахлорбифенил), ПХБ-138 (2, 2', 3, 4, 4', 5'- гексахлорбифенил), ПХБ-52 (2, 2', 5, 5'-тетрахлорбифенил), ПХБ-18 (2, 2', 5-трихлорбифенил), ПХБ-31 + 28 (2, 4, 4'- трихлорбифенил + 2, 4', 5- трихлорбифенил), ПХБ-44 (2, 2', 3, 5'- тетрахлорбифенил), ПХБ-180 (2, 2', 3, 4, 4', 5, 5' гептахлорбифенил). Следует отметить, что указанные изомеры содержат три-, тетра-, пента-, гекса-, гепта- и октохлорбифенилы в ортоположении. Кроме этих изомеров в составе технического масла имеются изомеры, содержащие хлор в других положениях.

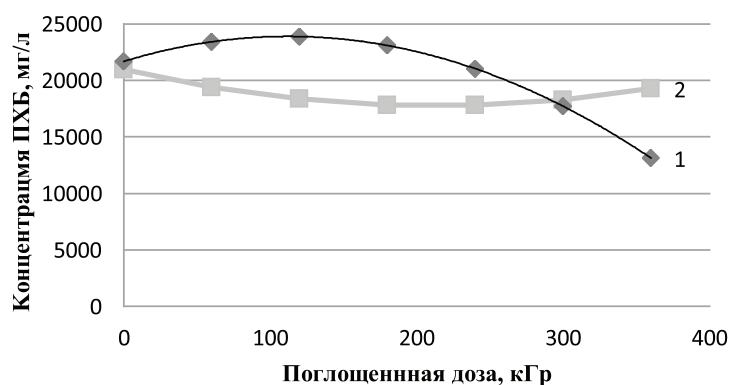


Рис. 1. Кинетика изменения общей концентрации ПХБ в растворе гексан + изопропиловый спирт (1) и гексана (2) от поглощенной дозы

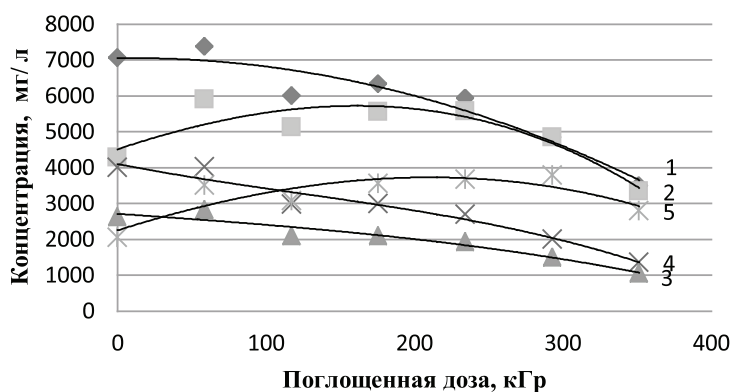


Рис. 2. Кинетика изменения концентрации изомеров ПХБ 1-(149 + 118), 2-ПХБ (101), 3-ПХБ (153) 4-ПХБ (138) и 5-ПХБ (52) от поглощенной дозы

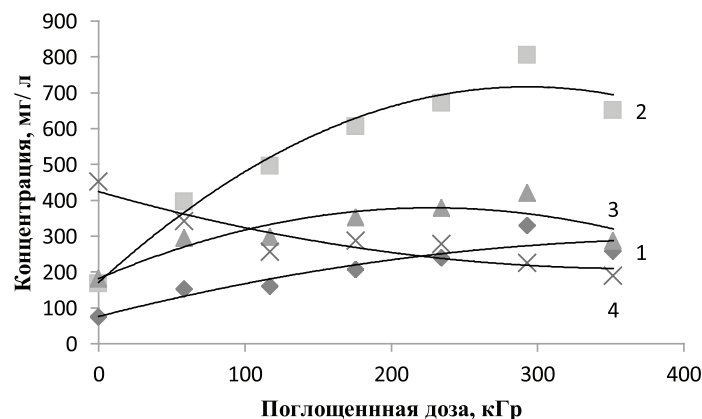


Рис. 3. Кинетика изменения концентрации изомеров 1-ПХБ (18), 2-ПХБ (31 + 28), 3-ПХБ (44) и 4-ПХБ (180) от поглощенной дозы при радиоллизе системы ПХБ + гексан + изопропиловый спирт

Исследованы две системы, содержащие ПХБ + гексан и ПХБ + гексан + изопропиловый спирт. На рис. 1 представлена кинетика изменения общей концентрации идентифицированных изомеров ПХБ в растворе гексана (0,25 г + 8 мл) и изопропилового спирта + гексана (0,25 г + 0,5 мл + 8 мл) в зависимости от поглощенной дозы. Во всех случаях использована одинаковая концентрация ПХБ 21000 мг/л (в масле). Как видно, характер кинетической кривой зависит от состава системы. В случае системы ПХБ + гексан рост поглощенной дозы приводит к уменьшению концентрации ПХБ.

В случае радиолиза системы ПХБ + гексан + изопропиловый спирт общая концентрация изомеров сначала увеличивается с ростом поглощенной дозы, а затем рост поглощенной дозы приводит к уменьшению концентрации ПХБ изомеров. С учетом относительной доли концентрации рассчитан средний молекулярный вес смеси изомеров. Повышение общей концентрации ПХБ в случае радиолиза ПХБ + гексан + изопропиловый спирт может быть связано с дополнительным образованием изомеров ПХБ за счет радиолитической деградации других имеющихся ПХБ изомеров в масле, не идентифицированных в данной работе. Нами подробно изучены особенности кинетики деградации отдельных изомеров в тройной системе ПХБ + гексан + изопропиловый спирт.

На рис. 2 и 3 представлено изменение концентрации отдельных изомеров в зависимости от поглощенной дозы при радиоллизе системы ПХБ + гексан + изопропиловый спирт.

Как видно, характер изменения концентрации изомеров в зависимости от дозы различен для отдельных изомеров в смеси. Концентрация изомеров ПХБ-(18) (2, 2', 5 трихлорбифенил), ПХБ-(31 + 28)

(2, 4, 4'- трихлорбифенил + 2, 4', 5- трихлорбифенил), ПХБ- (44) (2, 2', 3, 5'- тетрахлорбифенил), ПХБ (101) (2, 2', 4, 5, 5' пентахлорбифенил), ПХБ- (52) (2, 2', 5, 5'-тетрахлорбифенил) повышается с ростом поглощенной дозы. В отличие от них концентрация изомеров ПХБ (149 + 118) (2, 3', 4, 4', 5 пентахлорбифенил + 2, 2', 3, 4', 5', 6-гексахлорбифенил), ПХБ-(153) (2, 2', 4, 4', 5, 5'- гексахлорбифенил), ПХБ-(138) (2, 2', 3, 4, 4', 5'- гексахлорбифенил), ПХБ-180 (2, 2', 3, 4, 4', 5, 5' гептахлорбифенил) от поглощенной дозы монотонно снижается. Для других изомеров снижение концентрации наблюдается только при дозах больше 240 кГр. Вероятно, что при начальных дозах происходит дополнительное образование ПХБ изомеров с низким содержанием хлора. Из наклона начальной части кинетических кривых рассчитаны радиационно-химические выходы соответствующих процессов при радиоллизе смеси ПХБ + гексан + изопропиловый спирт, которые представлены в таблице.

Как видно из таблицы, радиационно-химические выходы образования ПХБ изомеров, с относительно низким содержанием хлора находятся в пределах 0,094–0,32 молекул/100 эВ. Радиационно-химические выходы разложения ПХБ изомеров с более высоким содержанием хлора находятся в пределах 0,02–0,16 молекул/100 эВ. Суммарный выход образования ПХБ изомеров составляет 1,19 молекул/100 эВ, а разложения 0,28 молекул/100 эВ, что свидетельствует об образовании ПХБ изомеров с низким содержанием хлора из неидентифицированных ПХБ изомеров с высоким содержанием хлора. Следует отметить, что использованное техническое масло «Совтол-10» содержит ~ 55–60 конгенов, мы следили за процессом деградации только 11 из них.

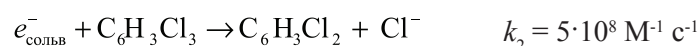
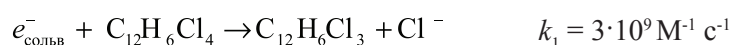
Радиационно-химические выходы соответствующих процессов при радиоллизе смеси ПХБ + гексан + изопропиловый спирт

ПХБ изомеры	Радиационно-химический выход, молекул/100 эВ
ПХБ-18	0,280
ПХБ-31 + 28	0,094
ПХБ-44	0,32
ПХБ-101	0,210
ПХБ-149 + 118	– 0,024
ПХБ-153	– 0,081
ПХБ-138	– 0,156
ПХБ-180	– 0,023
ПХБ-52	0,28
Общий выход деградации ПХБ	1,47

Основным компонентом рассматриваемой системы является гексан, в результате энергия ионизированного излучения поглощается в основном молекулами гексана, что приводит к его радиолизу. С применением различных физико-химических методов и методов акцепторов установлены выходы активных продуктов радиолиза гексана. Установлено, что выходы свободных радикалов при γ -радиоллизе н-гексана $G(C\cdot H_3) = 0,7$ радикал/100 эВ, $G(C_2\cdot H_5) = 0,3$ радикал/100 эВ, $G(C_3\cdot H_7) = 0,3$ радикал/100 эВ, $G(C_4\cdot H_9) = 0,27$ радикал/100 эВ, $G(C_6\cdot H_{13}) = 4,1$ радикал/100 эВ [5]. Выход свободных электронов для гексана $G = 0,12$ электрон/100 эВ, что обусловлено низкой подвижностью электронов. Исследование радиолитического разложения полихлорбифенилов в различных растворах (метаноле, н-гексане, водной суспензии и 2-пропаноле) [4] показало, что при содержании 0,3 % ПХБ радиационно-химические выходы разложения составляют ~ 1 молекула/100 эВ. Применительно к полученным в нашей работе результатам

можно предположить, что разложение молекул ПХБ в присутствии гексана происходит в реакциях с радикалами, образующихся при радиоллизе гексана, а электроны захватываются молекулами кислорода или рекомбинируют с малоактивными тяжелыми углеводородными радикалами, учитывая малую подвижность электронов в неполярной среде – гексане. Но их участие в деградации ПХБ молекул изучено слабо. Этим объясняется различие в характере кинетики изменения концентрации ПХБ в случае радиолиза гексан + ПХБ и гексан + ПХБ + изопропиловый спирт.

Методом импульсного радиолиза [4] и электронных акцепторов [8] было установлено, что молекулы хлорированных бифенилов разлагаются в реакциях сольватированных электронов ($k = 0,5 \cdot 10^9 - 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) [6] и в реакциях переноса электрона от анион-радикалов, образующихся при захвате сольватированных электронов молекулами бифенила ($k = 1,8 \pm 0,3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) и других полициклических ароматических соединений, таких как флуорен ($10^7 - 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$), фенантрен ($k = 4,5 \pm 0,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$) и других, являющиеся компонентами трансформаторного масла. В исследуемой нами системе электроны могут захватываться молекулами ПХБ, молекулами трихлорбензола, которые присутствуют в составе технического масла «Совтол-10» в количестве 10 %, и молекулами растворенного кислорода, количество которых составляет $4,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л [3]. Как показано в работе [14], трихлорбензол не влияет на процесс дехлорирования ПХБ в составе «Совтол-10». Относительная скорость процесса дехлорирования определяется соотношением констант скоростей соответствующих реакций и концентраций ПХБ изомеров, трихлорбензола (ТХБ) и растворенного кислорода [6, 4, 10] по нижеприведенным реакциям:



Оценим относительные скорости каждой вышеприведенной реакции:

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{3 \cdot 10^9 * 2,1 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^8 * 2,1 \cdot 10^{-4}} = 60,$$

$$\frac{w_1}{w_3} = \frac{3 \cdot 10^9 * 2,1 \cdot 10^{-3}}{1,9 \cdot 10^{10} * 4,5 \cdot 10^{-3}} = 0,07.$$

Как видно, в условиях экспериментов ($[ПХБ] = 2,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[ТХБ] = 2,1 \cdot 10^{-4}$ моль/л), электроны в основном захватываются молекулами растворенного кислорода, что значительно уменьшает скорость дехлорирования ПХБ. Если принять радиационно-химический выход электронов примерно за 3 частиц/100 эВ, тогда, используя вышеприведенные значения, получим $0,07 \cdot 3 = 0,21$ электрон/100 эВ, что близко к выходу дехлорирования ПХБ изомеров ($0,024 + 0,081 + 0,156 + 0,023 = 0,18$ молекул/100 эВ). При наличии кислорода триплетное состояние молекул ПХБ, которые образуются в процессах рекомбинации положительных ионов ПХБ с электронами или отрицательными ионами могут тушиться молекулами растворенного кислорода, который имеет 4 низколежащих возбужденных уровня. Согласно данным [9] цепной процесс дехлорирования ПХБ в щелочной среде подавляется при наличии растворенного кислорода.

Выводы

1. Показано, что характер зависимости изменения концентрации ПХБ изомеров от поглощенной дозы зависит от количества хлора в молекуле ПХБ, что связано с высоким значением сродства к электрону высокохлорированных бифенилов, так как они разлагаются быстрее, чем низкохлорированные бифенилы. В отличие от высокохлорированных бифенилов, кинетические кривые изменения концентрации низкохлорированных бифенилов в зависимости от поглощенной дозы характеризуются максимумом.

2. Отличие дозной зависимости концентрации хлорированных бифенилов в случае радиолиза раствора ПХБ + изопропиловый спирт от радиолиза системы ПХБ + гексан связано, по-видимому, с образованием анион-радикалов $(CH_3)CO^-$, которые эффективно реагируют с молекулами хлорированных бифенилов.

Список литературы

1. Джаванширова А.А., Искендерова З.И., Абдуллаев Э.Т., Курбанов М.А. Влияние щелочи на процесс радиационно-химического дехлорирования полихлорбифенилов // «Проблемы и перспективы современной науки» 4-ая Международная научно-практическая конференция. (Москва 25.02. 2016 г.). – М., 2016. – № 4. – С. 142–146.
2. Иванов В.И. Курс дозиметрии. – М.: «Энергоатомиздат», 1988. – 167 с.
3. Нерубацкая Ю.Д. Радиационное окисление изопропилового спирта в углеводородных средах. / Нерубацкая Ю.Д., Сазонов А.Б // Успехи в химии и химической технологии. – 2013. – Т. 27, № 6. – С. 50–54.
4. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей. – М.: Наука, 1986. – 439 с.
5. Calinescu I., Trifan A., Martin D., Ighigeanu D., Calinescu R. Dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs) by electron beam or microwave treatment. // 11th International Conference on Environmental Science and Technology. (Crete 3–5 September 2009). – Crete, 2009. – P. 107–113.
6. Chaychian M., Silverman J., Al-Sheikhly M., Poster D.L., Neta P. Ionizing radiation Induced degradation of tetrachlorobiphenyl in transformer oil. // Environmental Science Technologies. – 1999. – Vol. 33. – P. 2461–2464.
7. Golden J., Coeur C. Process for the solvent extraction for the radiolysis and dehalogenation of halogenated organic compounds in soils, sludges, sediments and slurries. Patent No.: US 7, 175, 816 B2. 2007.
8. Mincher B. J. Decomposition of PCBs in oils using gamma radiolysis. / Mincher B.J., Arbon R.E. 1996. – P. 13–21.
9. Sawai T., Shinozaki Y. Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCB) in organic solutions. // Chemistry letters. – Tokyo, 1972. – P. 865–868.
10. Sawai T., Shimokawa T., Shinozaki Y. The Radiolytic-chain dechlorination of polychlorinated biphenyls in alkaline 2-propanol solutions. // Bulletin of the chemical society of Japan. – 1974. – Vol. 47, № 8. – P. 1889–1893.
11. Singh R.K., Khandal R.K. and Gurdeep S. Effect of gamma radiation on destruction of toxic polychlorinated biphenyls (PCBs) in hydraulic oils. // J. Appl. Sci. Environ. Manage. – 2007. – Vol. 11, № 4. – P. 143–146.
12. Singh R.K., Khandal R.K. and Singh S.G. Radiation induced degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) pollutants in paint scrapings. // Journal of Environ. Science and Engg. – 2009. – Vol. 51, № 1. – P. 73–80.
13. Singh R.K., Poonam Nayak, U.K. Niyogi, Khandal R.K. and Singh G. Gamma radiation process for destruction of toxic polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oils. // Journal of Environmental Science and Eng. – 2006. – Vol. 48, № 1. – P. 45–50.
14. Tajima N., Hasegawa J. and Horioka K. An approach of reuse of PCB-contaminated transformer oil using gamma radiolysis. Basic decomposition property of PCB and 1, 2, 4–Trichlorobenzene under Gamma Ray Irradiation. // Journal of Nuclear Science and Technology. – 2008. – Vol. 45, № 7. – P. 601–609.