

УДК 547.621

ПИРОЛИЗ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕХНИЧЕСКИХ СМЕСЕЙ
ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВТ. В. Куликова^{1,2}, А. В. Майорова^{1,2,*}, А. П. Сафронов^{2,4}, Т. И. Горбунова³,
М. Г. Первова³, К. Ю. Шуняев^{1,2}, академик РАН Л. И. Леонтьев¹

Поступило 22.04.2019 г.

Методами синхронного термического анализа и масс-спектрометрии исследованы термическая стабильность и состав газовой фазы наиболее распространённых технических смесей полихлорбифенилов марок “Совол” и “Трихлорбифенил” в сравнении с их производными, синтезированными взаимодействием этих смесей с метоксидом натрия в среде диметилсульфоксида и метанола. Впервые установлено, что производные полихлорбифенилов являются менее термостабильными соединениями по сравнению с исходными продуктами и при пиролизе претерпевают не только стадии испарения, но и процессы разложения до простейших летучих веществ. Термодеструкция производных требует меньших энергозатрат и характеризуется снижением уровня выброса опасных соединений.

Ключевые слова: полихлорированные бифенилы, технические смеси, конверсия, конгенеры, замещение, термодеструкция, газовая фаза, пиролиз.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0869-56524876630-635>

Одной из глобальных экологических проблем современности является загрязнение окружающей среды стойкими органическими загрязнителями хлорароматической природы [1], например полихлорбифенилами (ПХБ). Согласно Стокгольмской конвенции (2001 г.) полное уничтожение ПХБ должно быть осуществлено к 2028 г. [2]. В настоящее время на территории России находится до 35 тыс. т технических смесей ПХБ разных марок, таких как “Совол”, “Трихлорбифенил” и “Совтол” [3]. Как высокотоксичные вещества, ПХБ имеют низкие нормативно-токсикологические показатели, что выдвигает особые требования к организации процессов их уничтожения в части соответствия получаемых продуктов/выбросов требуемым нормативным значениям. Сегодня единственным технологически развитым и эффективным методом, способным к установленному в конвенции сроку уничтожить все имеющиеся запасы ПХБ, считается пиролиз [4]. Однако при термическом обезвреживании ПХБ необходимо обеспечить высокий пока-

затель деструкции, а также избежать образования ещё более опасных соединений — фосгена, полихлордibenзофуранов, полихлордibenзодоксинов и др. [4].

Одним из решений, позволяющих минимизировать образование токсичных соединений в процессе термической деструкции смесей ПХБ, является химическая подготовка исходных соединений с целью частичного или полного удаления атомов хлора из структуры конгенеров. К таким химическим методам относятся процессы гидродеchlorирования, эффективно протекающие в основном в присутствии дорогостоящих Pd-катализаторов [5]. Данный тип взаимодействий является непригодным в связи с крупномасштабными количествами подлежащих уничтожению смесей ПХБ. Другой возможный путь к снижению содержания атомов хлора в технических ПХБ — это реализация реакций нуклеофильного замещения атомов хлора (S_N) на углеводородные функциональные группы.

На практике осуществление реакций по механизму S_N с участием технических смесей ПХБ зачастую приводит к неполной конверсии исходных соединений из-за разной реакционной способности индивидуальных конгенеров, которая зависит от количества и расположения атомов хлора в структуре бифенила [6]. Так, во взаимодействии смесей ПХБ “Совол” (1) и “Трихлорбифенил” (2) с метоксидом натрия (MeO^-) в среде диметилсульфоксида (ДМСО) и в присутствии метанола ($MeOH$) конверсия соста-

¹ Институт металлургии Уральского отделения
Российской Академии наук, Екатеринбург

² Уральский федеральный университет
им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

³ Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского
Уральского отделения Российской Академии наук,
Екатеринбург

⁴ Институт электрофизики Уральского отделения
Российской Академии наук, Екатеринбург

*E-mail: imeturor@mail.ru

вила 100 и 92% соответственно, а в качестве продуктов методом газовой хроматографии — масс-спектрометрии (ГХ—МС) были зарегистрированы смеси метокси- (3), гидрокси- (4) и метоксигидроксипроизводных (5) [7] (схема 1).

В продуктах реакции из “Совола” (1) идентифицированы метоксипроизводные (3) в количестве 21,5%, гидроксипроизводные (4) — 51,0%, метокси(гидрокси)производные (5) — 27,5%. Для “Трихлорбифенила” (2) содержание соединений (3), (4) и (5) в продуктах взаимодействия составило 43,8; 41,9 и 9,5% соответственно. По результатам элементного анализа установлено, что в обоих случаях проведение данного химического взаимодействия позволило примерно в 2 раза снизить содержание хлора как элемента в конечных продуктах.

Подобный синтез производных ПХБ может являться одним из наиболее эффективных, удобных и относительно недорогих способов предподготовки технических ПХБ к последующему пиролизу, поскольку при сжигании полученных производных ПХБ (3), (4) и (5) выделение опасных хлорсодержащих продуктов будет снижено.

В настоящей работе впервые проведено исследование процессов термодеструкции технических продуктов “Совол” (1), “Трихлорбифенил” (2) и смесей их производных (3)—(5) с целью дальнейшей разработки комплексного подхода к уничтожению ПХБ посредством двух стадий: первая — химическая, вторая — пиролитическая.

Методами синхронного термического анализа (дифференциальной сканирующей калориметрии — ДСК и термогравиметрии — ТГ) и масс-спектрометрии исследованы термическая стабильность

и состав газовой фазы исходных смесей ПХБ (1) и (2) (рис. 1а, б) и синтезированных из них производных (3)—(5) (рис. 2а, б).

Из рис. 1 видно, что при нагреве смесей ПХБ (1) и (2) в среде кислорода наблюдается поглощение тепла (эндотермический процесс). Суммарный тепловой эффект составляет более 600,0 Дж/г. В температурном диапазоне от 130,0 до 330,0 °С происходит 100%-я потеря массы исходных продуктов (1) и (2), а регистрация масс-спектров имеет циклический характер. Пики продуктов с определёнными значениями массовых чисел возникают, затем спадают и снова возникают. Цикличность сохраняется после завершения всех термических эффектов в течение длительного времени (несколько часов). Пики с массовыми числами H_2O и CO_2 на спектрограмме отсутствуют. Очевидно, что регистрируемые потери массы исходных смесей ПХБ (1) и (2) связаны в основном с испарением, а не с термодеструкцией. При температурах 268,0 °С для смеси ПХБ (1) и 223,9 °С для (2) начинается процесс фазового перехода вещества из жидкого в газообразное состояние, при котором поглощается большое количество теплоты (теплота испарения).

Иное поведение наблюдается при нагреве производных ПХБ (3)—(5), полученных как из “Совола” (1), так и из “Трихлорбифенила” (2) (рис. 2а, б). Соединения (3)—(5) являются менее термостабильными по сравнению с исходными продуктами (1) и (2). Процессы термодеструкции смесей (3)—(5), выделенных после взаимодействия соединений (1) или (2) с MeO^- , начинаются при температурах 72,0 и 178,0 °С соответственно. Разные температуры деструкции замещённых смесей связаны

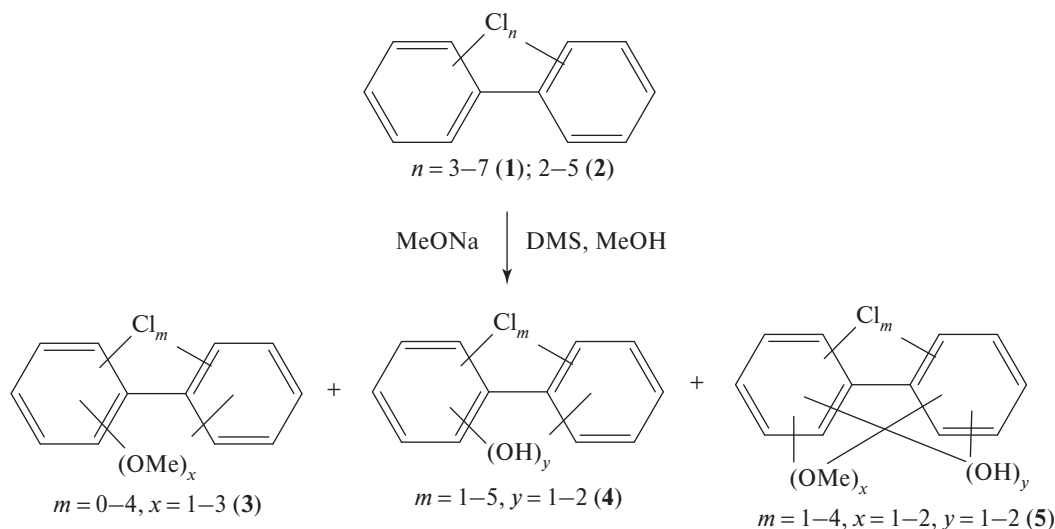


Схема 1

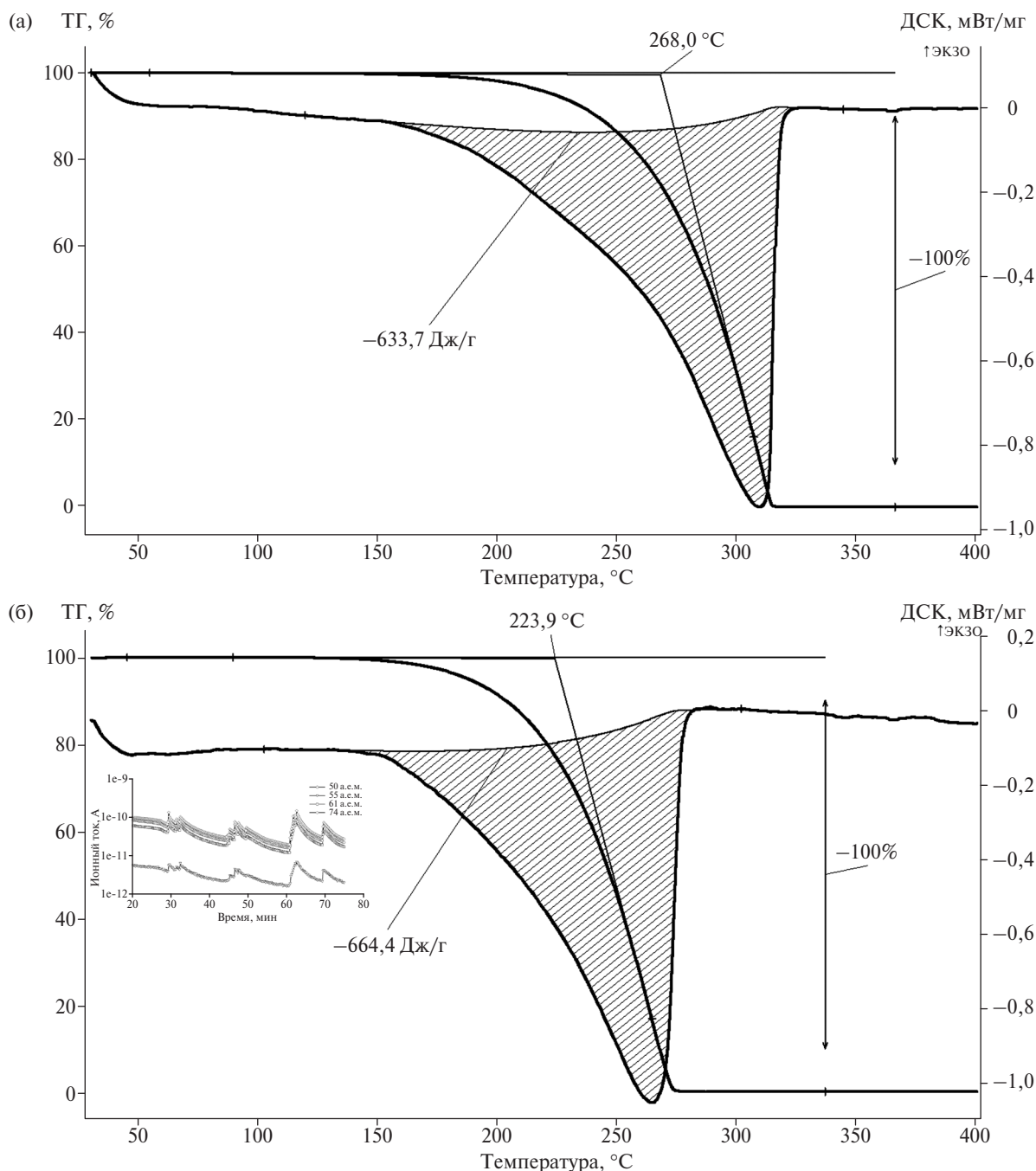


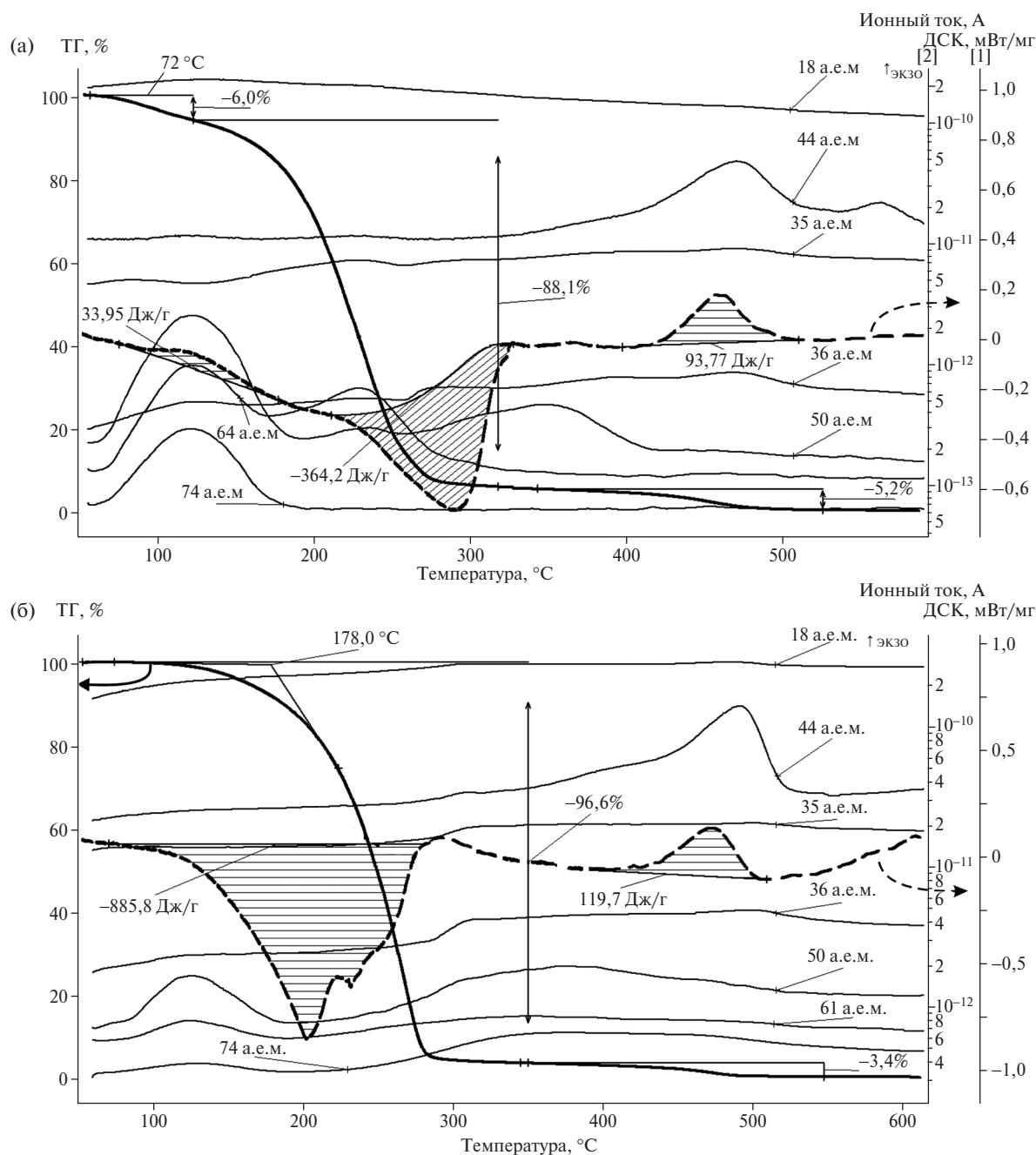
Рис. 1. Температурные зависимости теплового потока (ДСК) и потери массы (ТГ): а — для смеси “Совол” (1); б — для смеси “Трихлорбифенил” (2), вставка — масс-спектры циклического вида с разными массовыми числами.

с тем, что в условиях нуклеофильного замещения смесь (2) подвергается неполной конверсии, в продуктах реакции зарегистрированы исходные ди- и трихлорированные конгенеры [7], которые и определяют более высокую температуру.

Для соединений (3)–(5), образованных из “Совола” (1), зафиксированы три стадии потери массы (рис. 2а): при температурах от 60,0 до 180,0 °C (6,0%) с выделением тепла 33,9 Дж/г; от 180,0 до 320,0 °C (88,1%) с поглощением тепла 364,2 Дж/г; от 400,0

до 518,0 °C (5,2%) с выделением тепла 93,8 Дж/г. Для соединений (3)–(5), образованных из “Трихлорбифенила” (2), зарегистрированы две стадии потери массы (рис. 2б): при температурах от 180,0 до 320,0 °C (96,6%) с поглощением тепла 885,8 Дж/г и при температурах от 400,0 до 520,0 °C (3,4%) с выделением тепла 119,7 Дж/г.

В масс-спектрах (рис. 2а), записанных на первой ступени потери массы навески смеси (3)–(5), образованной из “Совола” (1), присутствуют ионные



производных ПХБ, зависящей от количества и расположения атомов хлора и метокси-, гидроксизаместителей в структуре ПХБ, что было показано ранее [8, 9].

Таким образом, впервые установлено, что смеси метокси-, гидрокси- и метоксигидроксипроизводных (3)–(5) являются менее термостабильными соединениями по сравнению с исходными смесями “Совол” (1), “Трихлорбифенил” (2). Термораспад технических смесей ПХБ “Совол” (1) и “Трихлорбифенил” (2) характеризуется цикличностью с преобладанием процесса испарения исходных конгенов. При пиролизе смесей производных (3)–(5) наряду со стадией испарения наблюдаются и доминируют процессы разложения до простейших летучих веществ (CO_2 , H_2O , HCl и т.д.). Следовательно, процесс пиролиза производных ПХБ, полученных частичным замещением атомов хлора на метокси- и гидроксигруппы, является менее энергозатратным и характеризуется уменьшенным количеством образующихся опасных хлорсодержащих соединений.

Полученные результаты имеют важное практическое значение при разработке комплексного подхода уничтожения ПХБ посредством двух стадий: первая — химическая, вторая — пиролитическая.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных объектов в настоящей работе использованы технические смеси ПХБ “Совол” (1) (ОСТ 6-01-24-75) и “Трихлорбифенил” (2) (ОСТ 6-01-43-79).

Методика взаимодействия продуктов (1) и (2) с MeONa в среде ДМСО и MeOH с целью получения смесей метокси- (3), гидрокси- (4) и метоксигидроксипроизводных (5) подробно представлена в работе [7].

Синхронный термический анализ (ТГ/ДСК) образцов проводили на термоанализаторе NETZSCH STA 409 PC, сопряжённом с масс-спектрометром Aeolos QMC403C, в режиме линейного разогрева от 30,0 до 700,0 °C со скоростью 10 К/мин в токе смеси кислорода 70,0 мл/мин и аргона 30,0 мл/мин. Масса образцов составляла от 10 до 15 мг. Температура линии подачи газа в масс-спектрометр и печи квадрупольного детектора 250,0 °C.

Источник финансирования. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18–29–24126).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Майстеренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей. М.: БИНОМ, 2004. 323 с.
2. Porta M., Zumeta E. // *Environ. Med.* 2002. V. 59. P. 651–652.
3. Треггер Ю.А. // *Хим. ж.* 2013. № 1. С. 30–34.
4. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А., Треггер Ю.А. // *Успехи химии.* 1996. Т. 65. В. 7. С. 667–675.
5. Wu B.-Z., Chen H.-Y., Wang S.-J., Wai C.-M., Liao W., Chiu K.-H. // *Chemosphere.* 2012. V. 88. № 7. P. 757–768.
6. Gorbunova T.I., Subbotina J.O., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. // *J. Hazard. Mater.* 2014. V. 278. P. 491–499.
7. Плотникова К.А., Первова М.Г., Горбунова Т.И., Хайбулова Т.Ш., Боярский В.П., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. // *ДАН.* 2017. Т. 476. В. 1. С. 45–50.
8. Плотникова К.А., Горбунова Т.И., Первова М.Г., Куликова Т.В., Майорова А.В., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. В. 5. С. 742–747.
9. Куликова Т.В., Майорова А.В., Шуняев К.Ю., Горбунова Т.И., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. // *ЖОХ.* 2013. Т. 83. В. 5. С. 754–762.

PYROLYSIS OF DERIVATIVES OF TECHNICAL MIXTURES OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS

**T. V. Kulikova^{1,2}, A. V. Maiorova^{1,2}, A. P. Safronov^{2,4}, T. I. Gorbunova³,
M. G. Pervova³, K.Y. Shunyaev^{1,2}, L. I. Leontiev¹**

¹*Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg, Russian Federation*

²*B.N. Yeltsin Ural Federal University, Ekaterinburg, Russian Federation*

³*I. Postovsky Institute of Organic Synthesis Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg, Russian Federation*

⁴*Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Ekaterinburg, Russian Federation*

Thermal stability and gas phase composition of the most common technical mixtures of polychlorinated biphenyls “Sovol” and “Trichlorobiphenyl” were studied by simultaneous thermal analysis and mass spectrometry compared to their derivatives synthesized by the interaction of these mixtures with sodium methoxide in dimethyl sulfoxide and methanol. For the first time it was established that derivatives of polychlorinated biphenyls are less thermostable compounds as compared with the initial products and under pyrolysis they undergo not only evaporation stages, but also decomposition processes to the simplest volatile substances. Thermal destruction of derivatives is characterized by a decrease in the level of emission of hazardous compounds and requires less energy.

Keywords: polychlorinated biphenyls, technical mixtures, conversion, congeners, substitution, thermal destruction, gas phase, pyrolysis.