

УДК 547.621.

РАДИОЛИЗ ДВУХФАЗНОЙ СИСТЕМЫ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛЫ-ВОДА

М.А.Гурбанов, З.И.Искендерова, У.А.Гулиева, А.А.Джаванширова

*Институт радиационных проблем Национальной АН Азербайджана
АЗ 1143, Баку, ул. Б.Вахабзаде, 9; e-mail: nukl@box.az*

*В работе изучена кинетика разложения полихлорбифенилов (ПХБ) в системе ПХБ-вода под действием различных видов излучения - γ излучения, электронного облучения и УФ света. Показано, что концентрация Cl^- ионов растет с повышением поглощенной дозы и составляет 0.2 мг/мл. Радиационно-химический выход Cl^- ионов составляет 1.2 молекул/100эВ при γ -облучении. Во всех случаях кислотность водной среды увеличивается с ростом дозы, и ее стационарное значение составляет $pH=3-4$. Установленные закономерности не зависят от вида излучения (УФ-, γ - и e^- облучение)
Ключевые слова: полихлорбифенилы, γ -излучение, электронное облучение, УФ-излучение*

Полихлорбифенилы (ПХБ) относятся к стойким органическим загрязнителям, и их производство прекратилось в конце 1980-х годов. До этого времени в мире было произведено больше одного миллиона тонна ПХБ. Из них 40% попало в окружающую среду, и их поступление продолжается в настоящее время. Потенциальная опасность ПХБ связана с их использованием в энергетических установках – трансформаторах, конденсаторах, электрических выключателях и т.д. [1].

В окружающей среде происходит увеличение содержания ПХБ, биотрансформация их в еще более токсичные продукты, накопление в организме человека и животных вследствие их включения в пищевые цепи. Особую

опасность вызывает поступление ПХБ в водные ресурсы. Из-за плохой растворимости ПХБ масел в воде, при их попадании в водные среды образуется двухфазная система. Из-за относительно высокой плотности (1.5 г/см^3) ПХБ они обычно находятся на дне водной среды. Дегградация ПХБ масел под действием различных физических факторов слабо изучена. Имеется необходимость систематического изучения химической дегградации ПХБ масел под действием различных видов излучения.

В настоящей работе изучено дехлорирование ПХБ масел в водной среде под действием различных видов излучения - γ излучения, электронного облучения и УФ света.

ЭКПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования использованы технические масла от трансформатора ТНЗ «Совтол-10», содержащего 90% ПХБ масла и 10% трихлорбензола и масла от конденсатора типа КСК, состоящие из трихлорбифенилов.

Содержание ионов хлора определяли хлораргентометрическим методом, рН среды измеряли рН-метром. Состав исходного образца определяли при помощи газожидкостной хроматографии с детектором электронного захвата.

Облучение проводили γ -излучением от изотопа Co^{60} , электронным облучением от линейного ускорителя ЭЛУ-4 и УФ-излучением от ртутной лампы ДРТ. Дозиметрическими и актинометрическими измерениями определены мощности поглощенной дозы γ -излучения, поток электронов и интенсивность УФ-излучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение распределения разных изомеров ПХБ в «Совтол-10» показало, что масла состоят из ПХБ-52 (2,2;5,5-тетрахлорбифенил) 5.3%; ПХБ-101 (2,2", 4,5",5-пентахлорбифенил) 21.6%; ПХБ-149+ПХБ-118 (2,2",3,4",5,6-гекса + 2,3", 4,4",5-пентахлорбифенил) 42.6%; ПХБ-153 (2,2",4,4",5,5"-гексахлорбифенил) 11.5%;

ПХБ-138 (2,2",3,4,4",5 – гексахлорбифенил) 15.46%; ПХБ-180 (2,2,3,4,4",5,5 – гептахлорбифенил) 2.96%.

На рис.1. представлены кинетические кривые образования Cl^- ионов при облучении γ излучением (а), ускоренными электронами (б) и УФ - излучением (с) системы 8г ПХБ и 30г H_2O .

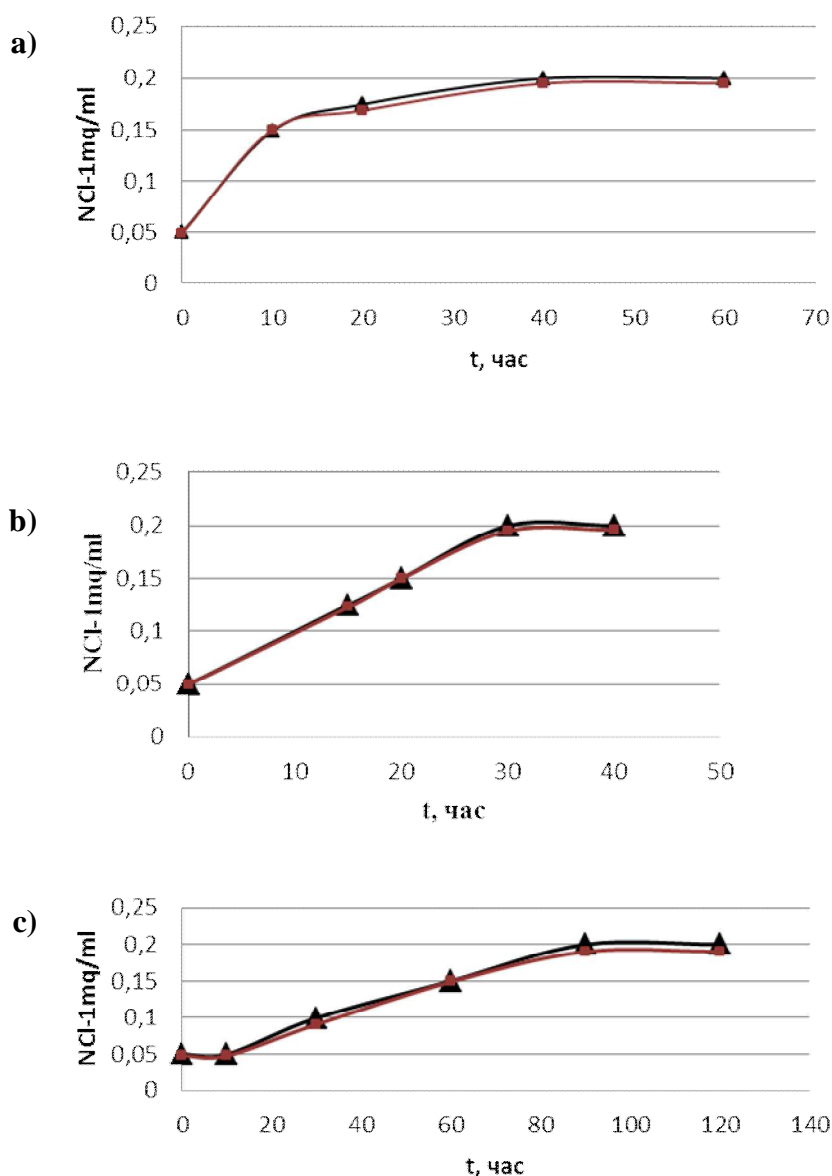


Рис. 1. Кинетические кривые образования Cl^- ионов при облучении γ излучением (а), ускоренными электронами (б) и УФ - излучением (с) системы 8г ПХБ и 30г H_2O .

▲ -масла от конденсатора типа КСК,

■ - технические масла от трансформатора ТНЗ

Как видно, во всех случаях образования СГ ионов достигается стационарное состояние (~0.2 мг/мл), что составляет ~0.15 вес % от содержания хлора в исходном ПХБ. Радиационно-химический

выход СГ ионов составляет 1.2 молекул/100эВ при γ -облучении.

На рис.2. представлено изменение рН при облучении γ излучением (а), ускоренными электронами (b) и УФ - излучением (с).

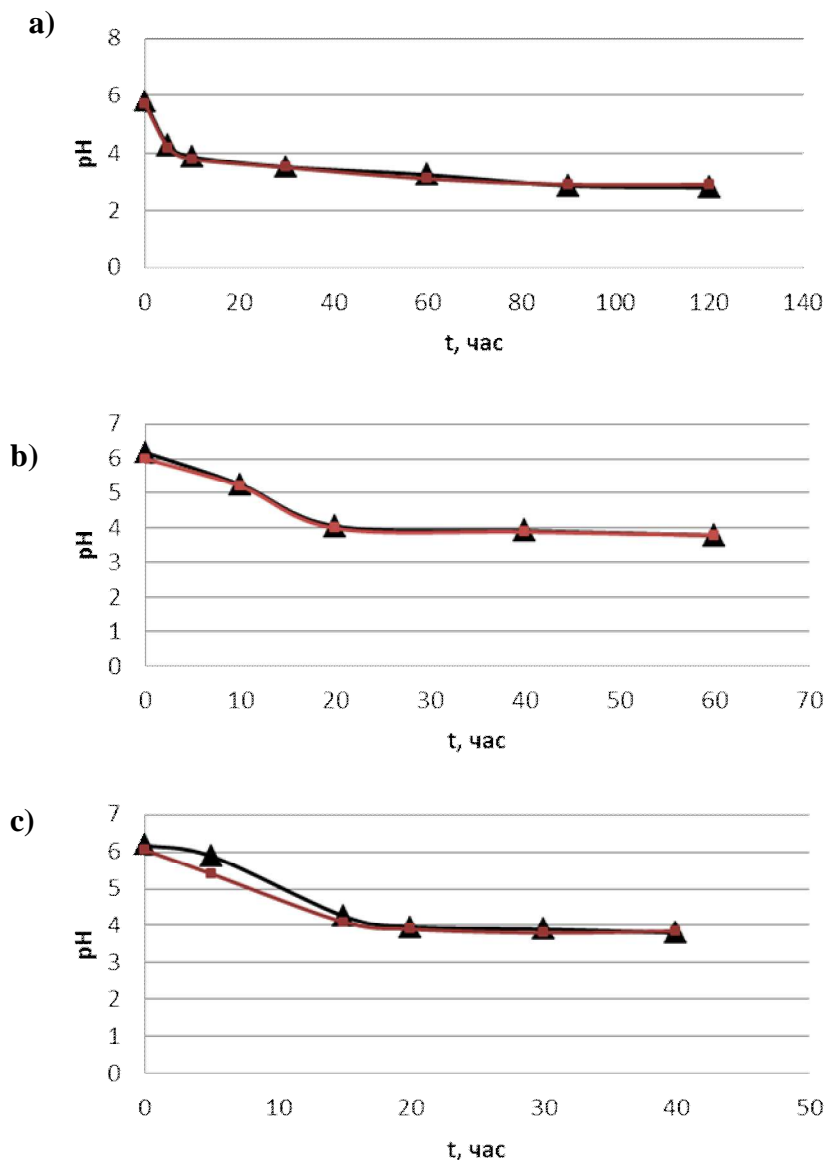


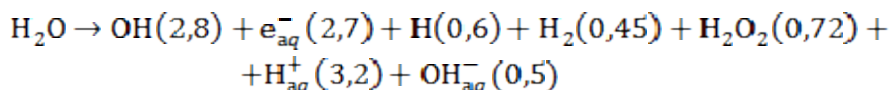
Рис. 2. Изменение рН при облучении γ излучением (а), ускоренными электронами (b) и УФ - излучением (с).

▲ -масла от конденсатора типа КСК, ■ - технические масла от трансформатора ТНЗ

Из рисунков видно, во всех случаях кислотность водной среды увеличивается с ростом дозы облучения, и ее стационарное значение составляет рН=3-4.

Облученные смеси представляют собой двухфазную систему и при облучении УФ - светом первичному разложению подвергаются только ПХБ соединения.

При облучении ионизирующим излучением в процессе разложение ПХБ участвуют не только первичные частицы радиолиза ПХБ, но и первичные частицы радиолиза воды – OH радикалы, сольватированные электроны и H – атомы.

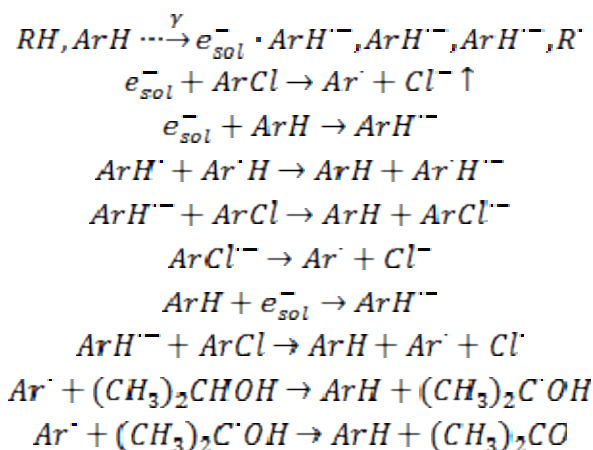


Наиболее вероятный механизм дехлорирования молекул ПХБ включает их реакции с гидратированными электронами. Константы скорости гидратированных электронов с молекулами ПХБ растут с ростом содержания хлора в них. Трансформаторные масла содержат также множество ароматических углеводородов, таких как бифенилы и полициклические

Радиационно–химические выходы промежуточных частиц радиолиза воды приведены ниже (в скобках приведены радиационно-химические выходы частиц 1/100эВ):

ароматические углеводороды. OH радикалы также реагируют с молекулами ПХБ. Но, в присутствии вышеуказанных компонентов, в трансформаторном масле OH – радикалы в основном реагируют с ними.

Радиолиз ПХБ масел в общем виде представляется со следующей совокупностью элементарных реакций[1]:



Таким образом, наблюдаемые закономерности образования Cl⁻ ионов и изменения рН среды при радиолизе двухфазной системы обусловлены радиолизом ПХБ масла, а также реакциями

первичных частиц радиолиза воды, особенно реакциями гидратированных электронов с молекулами ПХБ, приводящими к их дехлорированию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Заневская Л.Н., Аверьянов В.А. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания. //Успехи химии. 1998. 67(8). С. 788-800.
2. Xue Jun, WANG Jianlong/ Radiolysis of pentachlorophenol (PCP) in aqueous solution by gamma radiation. //J. Environmental Sciences. 20(2008). p.1153-1157.

POLIXLORBİFENİL-SU SİSTEMİNİN RADİOLİZİ

M.Ə.Qurbanov, Z.N.İsgəndərova, Ü.A.Quliyeva, A.Ə.Cavanşirova

İşdə polixlorbifenil (PXB)-su sistemində müxtəlif şüalanma növündən (UB-şüalanma, γ və e – şüalanması) asılı olaraq polixlorbifenillərin parçalanma kinetikasi öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, Cl⁻ ionlarının qatılığı udulma dozəsindən asılı olaraq artır və 0.2 mq/ml təşkil edir. Süalanma dozəsi artdıqca mühitin turşuluğu da artır və pH 3-4 təşkil edir. Müşahidə olunan qanunauyğunluqlar şüalanma növündən (UB-şüalanma, γ - və e –şüalanması) asılı deyildir.

Açar sözlər: polixlorbifenillər, UB-şüalanma, γ -şüalanması, e –şüalanması

RADIOLYSIS OF TWO-PHASE SYSTEM OF POLYCHLORBIFENYLS-WATER

M.A.Qurbanov, Z.N.İsgenderova, U.A.Quliyeva, A.A.Javanshirova

The work retraced the kinetics of decomposition of polychlorbifenyls (PCB) in the system PCB-water under the effect of various kinds of γ -radiation, electronic irradiation and UV-exposure. It established that Cl⁻ ions concentration grows as the absorbed dose rises to 0,2 mg/ml. Radiation-chemical yield of Cl⁻ ions is 1,2 molecules/100 eW at γ -irradiation. In all cases the acidity of water medium rises as the dose increases, and stationary value is pH=3-4. Regularities established are not dependent upon the typr of radiation (UV-, γ -irradiation)

Keywords: *polychlorbifenyls, γ -radiation, electronic irradiation, UV-radiation*

Поступила в редакцию 19.06.2012.