

УДК 547.621

Исследования процессов дехлорирования конгенов технической смеси полихлорированных бифенилов «Совол» с использованием полинуклеофильных реагентов

А.В. Майорова^а, Т.В. Куликова^б, К.Ю. Шуняев^с

Институт металлургии Уральского отделения РАН, ул. Амундсена, 101, г. Екатеринбург, Россия

^а imeturoan@mail.ru, ^б kuliko@gmail.com, ^с shun@imet.mplik.ru

Статья поступила 16.12.2014, принята 21.02.2015

Уникальные технологические и физико-химические свойства полихлорированных бифенилов (ПХБ), огромные объемы производства, заметная летучесть и растворимость, высочайшая химическая инертность привели к их глобальному распространению в оборудовании и материалах и, как следствие, к всеобъемлющему загрязнению этими веществами. Инструментальные исследования утилизации ПХБ-содержащих веществ весьма затратны и небезопасны. В связи с этим особую значимость приобретают расчетные методы моделирования процессов утилизации с использованием данных по их термохимическим свойствам. Исследования, проведенные с помощью термодинамического моделирования (ТДМ), позволяют получить необходимые сведения о составе продуктов взаимодействия, о путях образования и поведении различных веществ в широком интервале температур и давлений. В статье рассматривается перспективный метод утилизации, способствующий переводу ПХБ в нетоксичные материалы — взаимодействие базовых соединений с химическими реагентами (нуклеофильное замещение ароматически связанных атомов хлора в структуре ПХБ на другие заместители). Рассчитаны термохимические свойства газообразных аминоэтоксипроизводных и аминоэтанолпроизводных, образованных из конгенов полихлорированных бифенилов: стандартная энтальпия образования (ΔH_{298}°), приращение энтальпии от 0 до 298 К ($H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$), стандартная энтропия (S_{298}°), теплоемкость (C_p°) и зависимость теплоемкости от температуры ($C_p(T)$). С помощью методов термодинамического моделирования, программного комплекса HSC и использования экспериментальных данных проведено исследование реакционной способности конгенов ПХБ при взаимодействии с 2-аминоэтанолом и гидроксидом калия. Подобраны условия протекания реакции дехлорирования, которые могут привести к полному замещению атомов хлора в структуре ПХБ. Проведенное термодинамическое моделирование является полезным и перспективным инструментом для прогнозирования других реагентных взаимодействий конгенов ПХБ.

Ключевые слова: полихлорированные бифенилы; стандартная энтальпия образования; энтропия; теплоемкость; термодинамическое моделирование.

Studies in the processes of dechlorination for congeners of technical mixture of polychlorinated biphenyls «Sovol» by using polynucleophilic reagents

A.V. Mayorova^а, T.V. Kulikova^б, K.Yu. Shunyaev^с

Institute of Metallurgy, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 101, Amundsen St., Yekaterinburg, Russia

^а imeturoan@mail.ru, ^б kuliko@gmail.com, ^с shun@imet.mplik.ru

Received 16.12.2014, accepted 21.02.2015

Unique technological and physicochemical properties of polychlorinated biphenyls (PCBs), a huge volume of their production, considerable volatility and solubility, and extreme chemical inertness have led to global spread of PCBs in equipment and materials and, as a consequence, to a comprehensive pollution by these substances. Instrumental studies of waste disposal for such substances are very expensive and unsafe. In this regard, special importance is put on the computational methods of modeling waste disposal processes by using data according to their thermochemical properties. Studies, conducted with thermodynamic modeling, provide the necessary information about the composition of interaction products, ways of their formation as well as behavior of different substances over a wide range of temperatures and pressures. The article deals with promising waste disposal technology contributing to transforming PCBs into non-toxic materials. It is based on the interaction of basic compounds with chemical reagents (nucleophilic substitution of aromatically bound chlorine atoms in the PCB structure by other substituents). Thermochemical parameters, such as standard enthalpy of formation (ΔH_{298}°), enthalpy increment from 0 to 298 K ($H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$), standard entropy (S_{298}°), heat capacity (C_p°), and temperature dependence of heat capacity ($C_p(T)$) have been calculated for the gaseous aminoethoxy- and aminomethanol- derivatives formed from polychlorinated biphenyl congeners. Thermodynamic modeling, HSC software, and experimental data have been used to evaluate the reactivity of PCB congeners toward 2-aminoethanol and potassium hydroxide. The calculation results are in close agreement with experimental data. The optimal conditions for the dechlorination reaction which can

lead to complete substitution of the chlorine atoms in the PCB structure have been selected. The thermodynamic modeling performed in the present work seems to be a useful and promising tool to predict the behavior of PCB congeners in reactions with other reagents.

Key words: polychlorinated biphenyls; standard enthalpy of formation; entropy; heat capacity; thermodynamic modeling.