

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СТАДИИ ПРЕДПОДГОТОВКИ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ К ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ

© 2019 г. А. В. Майорова^{a, b, *}, Т. В. Куликова^{a, b}, К. Ю. Шуняев^{a, b},
Т. И. Горбунова^c, М. Г. Первова^c

^a *Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук,
ул. Амундсена 101, Екатеринбург, 620016 Россия
e-mail: imeturoan@mail.ru

^b *Уральский федеральный университет имени первого Президента России
Б. Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия*

^c *Институт органического синтеза имени И. Я. Постовского Уральского отделения
Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*

Поступило в Редакцию 7 марта 2019 г.

После доработки 7 марта 2019 г.

Принято к печати 14 марта 2019 г.

Методом термодинамического моделирования исследовано взаимодействие технической смеси полихлорбифенилов Совол с метоксидом натрия в среде диметилсульфоксида и метанола. Определены оптимальные условия процесса: 1 атм, 115°C, 0.25 моль диметилсульфоксида, 0.085 моль метанола, мольное соотношение полихлорбифенилы:метоксид натрия = 1:4. Экспериментальные данные, полученные с использованием теоретически подобранных условий взаимодействия полихлорбифенилов с метоксидом натрия, показывают спектр положительных эффектов: экономия реагентов, исчерпывающая конверсия, образование потенциально менее токсичных веществ. Изученное взаимодействие может служить стадией подготовки токсичных полихлорбифенилов для пиролитического метода уничтожения.

Ключевые слова: полихлорбифенилы, химическая подготовка, термодинамическое моделирование, пиролитический метод

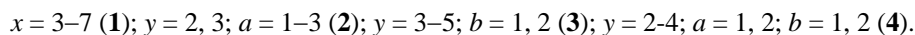
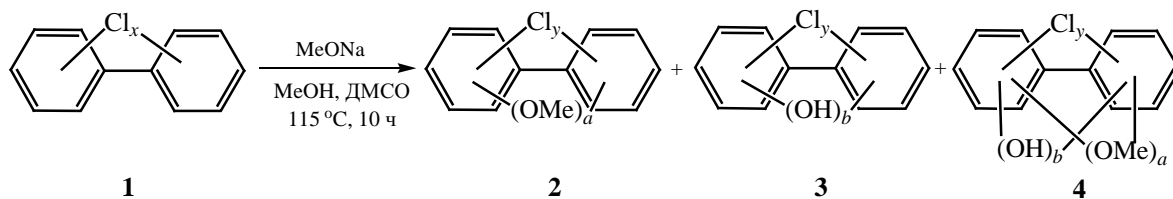
DOI: 10.1134/S0044460X1909018X

При разработке любого метода утилизации или уничтожения отходов необходимы такие технологии, в результате которых образование дополнительных неостребованных продуктов будет минимизировано, а конверсия исходных материалов будет исчерпывающей. Для опасных отходов, подлежащих только уничтожению, технологические требования являются еще более жесткими: полное отсутствие побочных продуктов и исчерпывающая конверсия уничтожаемых материалов. К классу опасных отходов относятся полихлорбифенилы (полихлорбифенилов), уничтожение которых запланировано до 2028 г. согласно Стокгольмской конвенции (2001 г.). Сегодня на территории России, ратифицировавшей конвенцию в 2011 г.,

находится 35 тыс. т этих техногенных отходов в виде смесей полихлорбифенилов марок Совол, Совтол-10 (суммарно 21 тыс. т) и Трихлорбифенил (14 тыс. т) [1]. Смесь полихлорбифенилов марки Совол является самой масштабной из всех произведенных видов опасных отходов среди технических полихлорбифенилов. Согласно ГСО № 7821-2000, разработанному на основе смеси Совол (ОСТ 6-01-24-75), продукт состоит из 35 конгенов: три- (2.1%), тетра- (19.1%), пента- (51.5%), гекса- (17.9%) и гептахлорбифенилов (1.9%) [2].

Сегодня единственным технологически развитым и эффективным способом уничтожения полихлорбифенилов считается пиролитический метод [3]. Однако в процессе сжигания этих хло-

Схема 1.



ароматических соединений в присутствии воздуха образуются такие высокотоксичные соединения как хлор, оксиды азота, фосген, полихлордифензофураны и полихлордифензодиоксины [4]. Логично предположить, что перед сжиганием смесей полихлорбифенилов необходимо предварительно частично или полностью удалить атомы хлора из структуры конгенеров для минимизации образования токсичных соединений в процессе деструкции. Этого можно добиться с помощью химического метода – гидродехлорирования [5]. Но реализация реакций гидродехлорирования осуществляется в растворах с применением дорогостоящих катализаторов (обычно палладиевых), требующих очистки и регенерации, и поэтому с помощью восстановительного дехлорирования осуществить подготовку больших объемов смесей полихлорбифенилов к сжиганию слишком затратно. Другой вариант удаления атомов хлора из конгенеров полихлорбифенилов – это использование реакций нуклеофильного замещения на другие функциональные группы, введение которых в бифенильную структуру потенциально приводит к снижению токсичности исходных материалов и не способствует образованию высокотоксичных продуктов при сжигании новых производных.

Наиболее простыми методиками нуклеофильного замещения (S_N) атомов хлора в конгенерах полихлорбифенилов являются их взаимодействия с алкоксидами щелочных металлов [6]. Здесь особую трудность представляет сложный состав смесей полихлорбифенилов, так как реакционная способность индивидуальных конгенеров является различной и зависит от количества и расположения атомов хлора в структуре, что было доказано квантово-химическими расчетами на примере реакций нуклеофильного замещения [7, 8]. Этим можно объяснить отсутствие исчерпывающей кон-

версии во взаимодействиях смеси полихлорбифенилов Совол с алкоксидами щелочных металлов: MeO^- [9], EtO^- , PrO^- , $i\text{-PrO}^-$, $n\text{-BuO}^-$, $sec\text{-BuO}^-$ и $tert\text{-BuO}^-$ [10]. Впоследствии с помощью метода термодинамического моделирования [11] удалось подобрать такие реакционные условия, которые способствовали исчерпывающей конверсии смеси полихлорбифенилов Совол с MeO^- [12]. Это взаимодействие осуществлено при мольном соотношении смесь Совол: MeONa , равном 1:5, температуре 170°C и давлении 1 атм в среде ДМСО.

Кроме того, дальнейшее совершенствование экспериментальных подходов позволило осуществить полное превращение смеси Совол **1** под действием MeO^- (мольное соотношение **1**: $\text{MeONa} = 1:5$) при гораздо более низкой температуре в $114\text{--}115^\circ\text{C}$ благодаря введению в реакционную массу абсолютного метанола для увеличения растворимости хлораренов в среде растворителей (ДМСО и MeOH) [13, 14]. При этом через 8 ч наблюдалось образование метокси- (**2**, 21.5%), гидрокси- (**3**, 51.0%) и метоксигидроксипроизводных (**4**, 27.5%) полихлорбифенилов (схема 1).

Метод термодинамического моделирования для данного вида взаимодействия не использовался, хотя, как показано ранее в работах [15, 16], указанный теоретический подход в исследованиях помогает подобрать условия эксперимента, позволяющие увеличить степень превращения исходных конгенеров смеси полихлорбифенилов, минимизировать образование токсичных веществ, значительно снизить затраты на расходные материалы, трудозатраты и электроэнергию.

Настоящая работы направлена на исследование взаимодействия смеси полихлорбифенилов Совол с MeONa в среде ДМСО и MeOH методом термодинамического моделирования и верификация

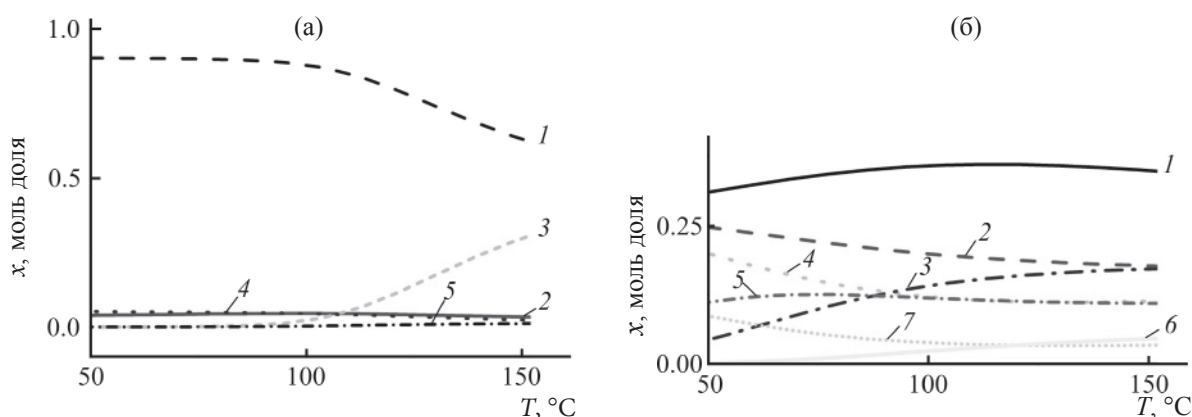


Рис. 1. Зависимость равновесного состава конгенов и производных полихлорбифенилов от температуры. Исходный состав: (а) 0.025 моль смеси полихлорбифенилов Совол 1, 0.025 моль MeONa, 0.25 моль ДМСО; (б) 0.025 моль смеси полихлорбифенилов Совол 1, 0.025 моль MeONa, 0.25 моль ДМСО, 0.085 моль MeOH (50–150°C, 1 атм). Сумма мольных долей всех конгенов и производных полихлорбифенилов равна 1. (а), 1 – $C_{12}H_7Cl_3$, 2 – $C_{12}H_6Cl_4$, 3 – $C_{12}H_3Cl_5(OCH_3)_2$, 4 – $C_{12}H_5Cl_5$, 5 – $C_{12}H_3Cl_6(OCH_3)$. (б), 1 – $C_{12}H_7(OCH_3)_3$, 2 – $C_{12}H_7Cl(OCH_3)_2$, 3 – $C_{12}H_7Cl_2(OCH_3)$, 4 – $C_{12}H_7Cl(OH)_2$, 5 – $C_{12}H_7Cl_3$, 6 – $C_{12}H_7Cl_2(OH)$, 7 – $C_{12}H_7(OH)_3$.

полученных расчетных данных с экспериментом с целью разработки метода химической подготовки токсичных полихлорбифенилов к сжиганию.

Термодинамическое моделирование процесса химического взаимодействия смеси конгенов полихлорбифенилов Совол 1 с MeONa в среде ДМСО и MeOH. Необходимым условием для проведения метода термодинамического моделирования является наличие базы данных по термодинамическим свойствам исследуемых соединений. Для выполнения метода термодинамического моделирования необходимо знать следующие термодинамические свойства метокси- (2), гидрокси- (3) и метоксигидроксипроизводных (4) полихлорбифенилов: стандартную энтальпию образования (ΔH_{298}°), приращение энтальпии от 0 до 298 К ($H_{298}^\circ - H_0^\circ$), стандартную теплоемкость (C_p^{298}) и ее зависимость от температуры [$C_p(T)$], энтропию (S_{298}°). Отметим, что термодинамические свойства для метокси- (2) и гидроксипроизводных (3) полихлорбифенилов рассчитаны нами ранее и представлены в работах [18, 19]. Данные по метоксигидроксипроизводным 4 полихлорбифенилов в литературе отсутствуют.

Расчет термодинамических свойств метоксигидроксипроизводных 4 полихлорбифенилов осуществлен с помощью разработанного ранее алгоритма, основанного на анализе структур молекул

[20]. Для расчетов используется программный комплекс HSC 8.2.0, содержащий модуль Benson Estimation. Рассчитанные термодинамические параметры для производных полихлорбифенилов 4 введены в базу данных HSC 8.2.0 и применены при моделировании взаимодействия конгенов полихлорбифенилов смеси Совол 1 с MeONa в среде ДМСО и MeOH. Они представлены в табл. 1.

С использованием метода термодинамического моделирования (модуль Equilibrium Composition) и программного комплекса HSC проведено моделирование взаимодействия смеси полихлорбифенилов Совол 1 (0.025 моль) с MeONa (0.025–0.15 моль) в среде ДМСО (0.25 моль) в отсутствие и в присутствии соразтворителя MeOH (0.085 моль). Экспериментально установлено, что температура кипения смеси растворителей ДМСО и MeOH, взятых в указанном мольном соотношении, составляет примерно 114–115°C [13, 14]. Термодинамическое моделирование проводили в диапазоне температур от 50 до 150°C. При создании файла для моделирования в состав продуктов разложения включали хлорид натрия, моно- и диоксид углерода, воду и хлороводород. Термодинамические свойства данных веществ были взяты из базы данных HSC. Моделирование выполнено при атмосферном давлении. Алгоритм расчета равновесного состава с помощью программного комплекса HSC подробно описан в работе [17].

Таблица 1. Рассчитанные термодинамические свойства производных полихлорбифенилов 4

Соединение	ΔH_{298}° , Дж/моль	S° , Дж/ (моль·К)	ΔG_{298}° , кДж/моль	$H_{298}^{\circ} - H_0^{\circ}$ кДж/моль	$C_p = a + b \times 10^{-3}T + c \times 10^5 T^{-2} + d \times 10^{-6} T^2$ Дж/(моль·К) [17]			
					<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
C ₁₂ H ₆ Cl ₂ (OCH ₃)OH	-214.01	530.27	-28.97	37.19	71.672	702.524	-8.778	-279.123
C ₁₂ H ₅ Cl ₃ (OCH ₃)OH	-241.22	557.41	-50.53	39.46	90.750	679.174	-6.722	-269.650
C ₁₂ H ₅ Cl ₂ (OCH ₃) ₂ OH	-378.34	573.81	-135.18	43.13	75.971	799.516	-0.013	-313.966
C ₁₂ H ₄ Cl ₄ (OCH ₃)OH	-268.43	584.55	-72.09	41.73	109.828	655.813	-4.667	-260.176
C ₁₂ H ₄ Cl ₃ (OCH ₃) ₂ OH	-405.55	600.95	-156.74	45.41	111.171	717.944	-2.043	-230.627
C ₁₂ H ₄ Cl ₂ (OCH ₃) ₂ (OH) ₂	-418.53	583.77	-205.15	42.14	102.636	681.342	-4.770	-268.246
C ₁₂ H ₃ Cl ₄ (OCH ₃) ₂ (OH) ₂	-445.74	610.91	-226.71	44.41	121.714	657.882	-2.715	-258.832
C ₁₂ H ₅ Cl ₂ (OCH ₃) ₂ (OH) ₂	-391.32	556.63	-183.59	39.87	83.558	704.803	-6.826	-277.780
C ₁₂ H ₆ Cl(OCH ₃) ₂ (OH) ₂	-364.11	529.49	-162.03	37.58	64.480	728.263	-8.881	-287.253
C ₁₂ H ₆ (OCH ₃) ₂ (OH) ₃	-514.21	528.71	-295.09	38.00	57.288	753.992	-8.985	-295.383
C ₁₂ H ₆ (OCH ₃) ₂ (OH) ₂	-501.23	545.89	-246.68	41.25	59.446	813.581	-4.641	-286.924
C ₁₂ H ₆ (OCH ₃) ₃ (OH)	-488.25	563.06	-198.27	44.53	78.746	811.481	-4.645	-199.924
C ₁₂ H ₅ Cl(OCH ₃) ₂ (OH) ₃	-541.42	555.85	-316.65	40.27	76.366	730.531	-6.929	-285.910
C ₁₂ H ₅ (OCH ₃) ₂ (OH) ₄	-691.52	555.07	-449.71	40.68	69.174	756.260	-7.033	-294.040
C ₁₂ H ₅ (OCH ₃) ₂ (OH) ₃	-678.54	572.24	-401.30	43.94	69.393	822.838	-2.198	-294.462
C ₁₂ H ₅ (OCH ₃) ₃ (OH) ₂	-665.56	589.42	-352.89	47.21	106.040	758.213	-6.593	-127.987
C ₁₂ H ₅ (OCH ₃) ₄ (OH)	-652.58	606.60	-304.48	50.48	92.483	874.442	1.732	-191.523
C ₁₂ H ₄ Cl ₂ (OCH ₃) ₂ (OH) ₃	-568.63	582.99	-338.21	42.54	95.444	707.071	-4.874	-276.436
C ₁₂ H ₄ Cl(OCH ₃) ₃ (OH) ₄	-718.73	582.21	-471.27	42.95	88.252	732.800	-4.977	-284.566
C ₁₂ H ₄ (OCH ₃) ₂ (OH) ₅	-868.63	582.10	-604.33	43.35	81.060	758.529	-5.081	-292.696
C ₁₂ H ₄ (OCH ₃) ₂ (OH) ₄	-855.85	598.60	-555.92	46.62	73.473	853.242	1.733	-328.883
C ₁₂ H ₄ (OCH ₃) ₃ (OH) ₃	-842.87	615.85	-507.53	49.88	65.888	948.056	8.545	-365.069
C ₁₂ H ₄ (OCH ₃) ₄ (OH) ₂	-829.89	632.96	-459.10	53.15	58.300	1042.769	15.358	-401.256
C ₁₂ H ₄ (OCH ₃) ₅ (OH)	-816.91	650.14	-410.69	56.42	50.713	1137.483	22.171	-766.482
C ₁₂ H ₄ Cl ₂ (OCH ₃) ₂ (OH) ₂	-555.65	600.50	-289.90	45.81	87.857	801.785	1.939	-312.623
C ₁₂ H ₄ Cl ₂ (OCH ₃) ₃ (OH)	-542.67	532.74	-241.39	49.08	80.270	896.598	8.752	-348.809
C ₁₂ H ₄ Cl(OCH ₃) ₂ (OH) ₃	-705.75	599.38	-422.86	46.21	80.665	827.513	1.836	-320.753
C ₁₂ H ₄ Cl(OCH ₃) ₃ (OH) ₂	-692.77	616.56	-374.45	49.48	91.037	857.595	4.098	-274.659
C ₁₂ H ₄ Cl(OCH ₃) ₄ (OH)	-679.79	633.74	-326.04	52.75	65.492	1017.041	15.462	-393.126
C ₁₂ H ₅ Cl(OCH ₃) ₂ (OH) ₂	-528.44	573.03	-268.24	43.54	68.779	825.245	-0.116	-322.096
C ₁₂ H ₅ Cl(OCH ₃) ₃ (OH)	-515.46	590.20	-219.83	46.81	61.192	920.059	6.697	-358.283
C ₁₂ H ₃ Cl ₄ (OCH ₃) ₂ (OH)	-419.78	509.19	-129.89	50.94	114.127	752.595	4.098	-295.019
C ₁₂ H ₃ Cl ₃ (OCH ₃) ₃ (OH)	-569.88	644.48	-262.95	51.35	99.348	873.138	10.808	-339.336
C ₁₂ H ₃ Cl ₃ (OCH ₃) ₂ (OH) ₂	-582.86	627.31	-311.36	48.08	106.935	778.324	3.995	-303.149
C ₁₂ H ₃ Cl ₃ (OCH ₃) ₃ (OH)	-595.84	610.13	-359.77	44.81	92.278	763.789	2.818	-368.878
C ₁₂ H ₃ Cl ₂ (OCH ₃) ₂ (OH) ₃	-732.96	625.95	-444.25	48.48	99.743	804.053	3.891	-311.279
C ₁₂ H ₃ Cl ₂ (OCH ₃) ₃ (OH) ₂	-719.98	643.70	-396.01	51.75	92.156	898.867	10.704	-347.466
C ₁₂ H ₃ Cl ₂ (OCH ₃) ₄ (OH)	-707.00	660.88	-347.6	55.02	84.978	992.109	17.414	-381.782
C ₁₂ H ₃ Cl ₂ (OCH ₃) ₃ (OH) ₄	-745.94	609.35	-492.83	45.22	107.330	709.339	-2.922	-275.092
C ₁₂ H ₃ Cl(OCH ₃) ₂ (OH) ₅	-896.04	608.57	-625.89	45.62	100.138	735.068	-3.025	-283.222
C ₁₂ H ₃ Cl(OCH ₃) ₅ (OH) ₁	-844.12	677.28	-432.25	58.69	69.995	1113.287	24.175	-447.194
C ₁₂ H ₃ Cl(OCH ₃) ₄ (OH) ₂	-857.1	660.10	-480.66	56.46	77.378	1019.309	17.414	-391.782
C ₁₂ H ₃ Cl(OCH ₃) ₃ (OH) ₃	-870.07	642.95	-529.07	52.04	84.965	924.595	10.601	-355.596
C ₁₂ H ₃ Cl(OCH ₃) ₂ (OH) ₄	-883.06	625.74	-577.48	48.75	92.551	829.782	3.788	-319.409
C ₁₂ H ₃ (OCH ₃) ₂ (OH) ₅	-1033.16	624.96	-710.54	49.29	85.360	855.511	3.684	-327.539
C ₁₂ H ₃ (OCH ₃) ₆ (OH)	-1046.14	607.79	-758.95	46.03	68.253	849.803	3.129	-404.488
C ₁₂ H ₃ (OCH ₃) ₆ (OH)	-981.24	693.67	-516.9	62.36	55.012	1234.465	30.936	-472.285
C ₁₂ H ₃ (OCH ₃) ₅ (OH) ₂	-994.22	676.49	-565.31	59.09	62.905	1138.648	24.046	-434.696
C ₁₂ H ₃ (OCH ₃) ₄ (OH) ₃	-1007.2	659.32	-613.72	55.83	70.186	1045.038	17.310	-399.912
C ₁₂ H ₃ (OCH ₃) ₃ (OH) ₄	-1020.18	642.14	-662.13	52.56	77.773	950.324	10.497	-363.726

На рис. 1 показан равновесный состав системы, полученный при моделировании взаимодействия полихлорбифенилов Совол 1 с MeONa в мольном соотношении 1:1 в среде ДМСО в отсутствие и в присутствии соразтворителя MeOH. При взаимодействии смеси полихлорбифенилов Совол 1 с MeONa в отсутствие соразтворителя MeOH в составе продуктов реакции наибольшую концентрацию имеют непрореагировавшие трихлорбифенилы (до 0.9 мол. долей), а также тетра- и пентахлорбифенилы (рис. 1а). Только с увеличением температуры процесс концентрации в продуктах реакции исходных полихлорбифенилов 1 снижается, а метоксипроизводных полихлорбифенилов 2 увеличивается. Введение к ДМСО соразтворителя MeOH (рис. 1б) приводит к резкому снижению концентрации исходных конгенов полихлорбифенилов смеси Совол 1 уже при 50°C, а в продуктах реакции в значительных концентрациях присутствуют как метокси- (2), так и гидроксипроизводные (3). Концентрация метоксигидроксипроизводных полихлорбифенилов 4 в продуктах реакции незначительна и составляет менее 10^{-7} мол. долей. Полученные данные показывают, что метоксигидроксипроизводные полихлорбифенилов 4 являются термодинамически нестабильными (промежуточными) продуктами. В реакциях нуклеофильного замещения в равновесных условиях продуктами являются преимущественно метокси- (2) и гидроксипроизводные (3).

Отметим, что MeOH является протонным растворителем и его использование в избытке может препятствовать процессу замещения. Ранее экспериментально установлено, что оптимальное массовое соотношение ДМСО–MeOH, при котором не зарегистрировано ингибирование реакции замещения конгенов смеси полихлорбифенилов Совол 1 с MeONa, составляет 1:7 (соответствует мольному 1:3) [13]. Это соотношение использовалось в дальнейших исследованиях.

На рис. 2 представлены результаты термодинамического моделирования по оптимизации мольного соотношения MeONa–смесь 1, необходимого для полного замещения атомов хлора в структуре конгенов полихлорбифенилов на метокси- и гидроксигруппы. Установлено, что замещение атомов хлора в структуре конгенов полихлорби-

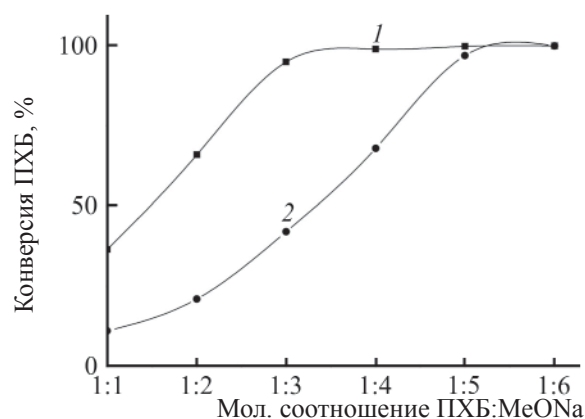


Рис. 2. Конверсия конгенов полихлорбифенилов смеси Совол 1 в расчете на мольное соотношение смесь полихлорбифенилов 1:MeONa: 1 – 0.085 моль MeOH, 2 – без MeOH. Условия: 115°C, 1 атм.

фенилов Совол 1 на метокси- и гидроксигруппы в присутствии и в отсутствие соразтворителя MeOH протекает полностью при мольных соотношениях смесь полихлорбифенилов 1–MeONa, равных 1:4 и 1:6 соответственно (рис. 2). Из вышесказанного можно сделать вывод, что добавление к ДМСО соразтворителя MeOH приводит к резкому снижению концентрации исходных конгенов полихлорбифенилов смеси Совол 1, а в продуктах реакции присутствуют как метокси- 2, так и гидроксипроизводные 3. При этом снижается количество MeONa, необходимого для полной конверсии смеси Совол 1.

Полученные результаты термодинамического моделирования следует рассматривать как максимально возможные значения конверсии, при которых не учитываются каталитические и кинетические эффекты. Реальный процесс, протекающий за определенный промежуток времени, даже будучи разрешенным термодинамически, может быть кинетически подавлен из-за ничтожно малой скорости протекания. По результатам метода термодинамического моделирования выявлены оптимальные условия взаимодействия, приводящие к максимальной конверсии смеси Совол 1 в реакции с MeONa в среде MeOH и ДМСО при мольном соотношении растворителей 1:3 соответственно, температуре 115°C (максимально возможная из-за кипения смеси растворителей), мольном соотношении смесь полихлорбифенилов 1:MeONa = 1:4

Таблица 2. Данные о продуктах взаимодействия смеси полихлорбифенилов Совол 1 с MeONa в среде ДМСО в присутствии MeOH при 115°C, время реакции – 10 ч

№	Количество заместителей	Молекулярный ион, <i>m/z</i>	Число изомеров	Относительное содержание, %
2	$y = 2, a = 1$	252	2	1.5
2	$y = 2, a = 2$	282	11	12.0
2	$y = 3, a = 1$	286	7	5.8
3	$y = 3, b = 1$	272	4	4.9
2	$y = 2, a = 3$	312	5	1.7
2	$y = 3, a = 2$	316	2	0.5
3	$y = 3, b = 2$	288	5	0.9
3	$y = 4, b = 1$	306	15	31.1
4	$y = 2, a = 2, b = 1$	298	6	2.6
4	$y = 3, a = 1, b = 1$	302	17	19.9
3	$y = 4, b = 2$	322	11	11.2
3	$y = 5, b = 1$	340	3	0.7
4	$y = 3, a = 1, b = 2$	318	1	0.1
4	$y = 3, a = 2, b = 1$	332	5	1.5
4	$y = 4, a = 1, b = 1$	336	10	3.4
4	$y = 4, a = 1, b = 2$	352	1	2.1
3	$y = 5, b = 2$	356	1	0.1
			Итого:	100

и давлении в 1 атм. Время проведения реакции может быть подобрано только экспериментально.

Экспериментальные исследования процесса химического взаимодействия смеси конгенеров полихлорбифенилов Совол 1 с MeONa в среде ДМСО и MeOH. Используемые условия реакции соответствовали оптимальным данным, полученным из результатов термодинамического моделирования. Время химического взаимодействия смеси Совол 1 с MeONa в среде ДМСО и MeOH составляло 10 ч и выбрано с целью сравнения результатов эксперимента с данными, полученными при взаимодействии с MeONa без использования MeOH в работе [12]. За отсчет времени реакции принимали достижение температуры глицериновой бани в 114–115°C после смешения всех реагентов. Через каждые 2 ч из реакционной массы отбирали пробы, обрабатывали по методике, изло-

женной в экспериментальной части и проводили анализ в условиях ГХ-ПИД и ГХ-МС. По результатам анализа установлено образование более ста новых производных. Их относительное содержание представлено в табл. 2.

Полученные данные показывают, что в ходе взаимодействия смеси полихлорбифенилов 1 с MeONa в среде ДМСО и MeOH происходит серия реакций, протекающих с разными скоростями и различными наборами конечных продуктов в зависимости от структуры исходного конгенера полихлорбифенилов. При этом одновременно или последовательно может протекать образование метокси- (2), гидрокси- (3) и метоксигидрокси- производных (4) полихлорбифенилов, что совпадает с результатами, полученными ранее [12, 13]. Расхождение результатов метода термодинамического моделирования и эксперимента по концен-

трации образующихся метоксигидроксипроизводных полихлорбифенилов **4** связано с невозможностью учета при моделировании кинетических факторов протекания реакции. При проведении реакции в условиях, полученных с помощью термодинамического моделирования, в течение 10 ч достигается полная конверсия исходной смеси полихлорбифенилов **1**, но необходимое для этого количество MeONa снижено в сравнении с работой [12], что, безусловно, является положительным результатом. Кроме того, согласно элементному анализу, смесь полихлорбифенилов Совол **1** содержит следующие количественные вклады химических элементов, %: С 44.28, Н 1.65, Cl 54.07. Смесь продуктов **2–4**, выделенная после взаимодействия смеси полихлорбифенилов **1** с MeONa в указанных условиях, характеризуется следующими показателями элементного анализа, %: С 53.73, Н 4.60; Cl 27.26, т. е. фактически проведение данного химического процесса позволило примерно в 2 раза снизить содержание хлора как элемента в конечных продуктах. Следовательно, при попытке сжигания смеси продуктов **2–4**, потенциально будет снижено образование опасных хлорсодержащих веществ [4].

Таким образом, в результате метода термодинамического моделирования подобраны оптимальные экспериментальные условия взаимодействия смеси полихлорбифенилов Совол **1** с MeONa в среде ДМСО и MeOH, реализация которых приводит к исчерпывающей конверсии исходных веществ, к экономии реагентов, к потенциальному снижению токсичности полученных продуктов **2–4** по сравнению со смесью Совол **1** и к уменьшению выбросов токсичных хлорсодержащих веществ при сжигании синтезированных производных полихлорбифенилов. Полученные результаты имеют важное значение при разработке комплексного подхода уничтожения полихлорбифенилов посредством двух стадий: химической и пиролизической.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных объектов в настоящей работе использована техническая смесь полихлорбифенилов Совол (ОСТ 6-01-24-75), металлический натрий, свежевысушенный и перегнанный MeOH ($d_4^{20} = 0.7917$ г/мл), ДМСО ($d_4^{20} = 1.10$ г/мл). Все

реагенты имеют квалификацию ХЧ и произведены в России.

Методика взаимодействия смеси полихлорбифенилов Совол **1 с MeONa в среде ДМСО и MeOH.** Смесь 2.3 г (0.1 моль) металлического натрия и 30.0 мл (V_0) абсолютного MeOH перемешивали до окончания образования MeONa (0.1 моль). Отгонкой удаляли избыток MeOH до тех пор, пока реакционная масса не начинает пениться. Измеряли объем отогнанного MeOH (V_1) и рассчитывали необходимое количество ДМСО. По уравнению (1) рассчитывали необходимое для образования MeONa *in situ* количество MeOH (объем V_2).



Затем определяли количество свободного MeOH, оставшегося в реакционной колбе (V_3) по формуле (2).

$$V_3 = V_0 - (V_1 + V_2). \quad (2)$$

Исходя из V_3 , рассчитывали количество ДМСО так, чтобы мольное соотношение MeOH–ДМСО соответствовало 1:3.

В указанных здесь условиях $V_1 = 22.5$ мл ($m = 17.78$ г), $V_2 = 4$ мл ($m = 3.20$ г), $V_3 = 3.5$ мл ($m = 2.77$ г, 0.085 моль). Далее, исходя из показателя V_3 , вносили 19.25 г (0.25 моль, 17.5 мл) ДМСО, реакционную массу перемешивали при 115°C в течение 0.1 ч, затем вносили 8.2 г (0.025 моль) технической смеси Совол **1** (соотношение 1:MeONa = 1:4). Далее при интенсивном перемешивании и при указанной температуре бани проводили процесс в течение 10 ч. По окончании смесь охлаждали, вносили 50 мл разбавленной соляной кислоты до pH < 7 и экстрагировали смесь толуолом (4 × 20 мл). Экстракт анализировали методом ГХ-МС.

Качественная и количественная оценка продуктов взаимодействия. Для идентификации и количественной оценки продуктов реакций использовали газовый хромато-масс-спектрометр Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI с кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS (длина 25 м, внутренний диаметр 0.25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм, полидиметилсилоксан, 5% привитых фенильных групп) и квадрупольным масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС). Газ-носитель – гелий, деление потока – 1:50, температура колонки – начальная 40°C (изотерма 3 мин), программ-

рование со скоростью 10 град/мин до 280°C (изотерма 50 мин), температура испарителя – 250°C, детектора – 300°C.

Относительную количественную оценку продуктов реакции проводили по методу внутренней нормализации, рассчитывая вклады отдельных соединений в суммарную площадь пиков, и по полученным расчетным площадям пиков оценивали содержание продуктов. При обработке хроматограмм, зарегистрированных в условиях ГХ-МС, производилась реконструкция по селективным ионам, отвечающим определенным типам производных, что позволяло идентифицировать индивидуальные соединения при совместном элюировании. Анализируя продукты в режиме сканирования по селективным ионам конгенеров полихлорбифенилов, подтверждали данные о непрореагировавших конгенерах.

ФОНДОВАЯ ПОДДЕРЖКА

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-24126) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трегер Ю.А. // Хим. ж. 2013. №1. С. 30.
2. Кириченко В.Е., Первова М.Г., Промышленникова Е.П., Пашкевич К.И. // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4. № 1. С. 41.
3. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. // Усп. хим. 1998. Т. 67. № 8. С. 788; *Zanaveskin L.N., Averyanov V.A. // Russ. Chem. Rev. 1998. Vol. 67. N 8. P. 713. doi 10.1070/RC1998v067n08ABEN000412*
4. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А., Трегер Ю.А. // Усп. хим. 1996. Т. 65. № 7. С. 667; *Zanaveskin L.N., Averyanov V.A., Treger Yu.A. // Russ. Chem. Rev. 1996. Vol. 65. N 7. P. 617. doi 10.1070/RC1996v065n07ABEN000271*
5. Wu B.-Z., Chen H.-Y., Wang S.-J., Wai C.-M., Liao W., Chiu K.-H. // *Chemosphere. 2012. Vol. 88. N 7. P. 757. doi 10.1016/j.chemosphere.2012.03.056*
6. Горбунова Т.И., Первова М.Г., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. Химическая функционализация полихлорированных бифенилов: новые достижения. Екатеринбург: Уральский университет, 2018. 728 с.
7. *Gorbunova T.I., Subbotina J.O., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. // J. Hazard. Mater. 2014. Vol. 278. P. 491. doi 10.1016/j.jhazmat.2014.06.035*
8. Горбунова Т.И., Субботина Ю.О., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. // ЖОХ. 2014. Т. 84. № 3. С. 428; *Gorbunova T.I., Saloutin V.I., Chupakhin O.N., Subbotina Yu.O. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. Vol. 84. N 3. P. 486. doi 10.1134/S107036321403013X*
9. Забелина О.Н., Горбунова Т.И., Первова М.Г., Кириченко В.Е., Запезалов А.Я., Салоутин В.И. // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 9. С. 1533; *Zabelina O.N., Gorbunova T.I., Pervova M.G., Kirichenko V.E., Zapevalov A.Ya., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. // Russ. J. Appl. Chem. 2004. Vol. 77. N 9. P. 1523. doi 10.1007/s11167-005-0064-y*
10. Забелина О.Н., Ятлук Ю.Г., Кириченко В.Е., Первова М.Г., Назаров А.С., Салоутин В.И. // Масс-спектрометрия. 2005. Т. 2. № 2. С. 139.
11. Метод, универсальный алгоритм и программа термодинамического расчета многокомпонентных гетерогенных систем / Под ред. Г.Б. Синярева. М.: МВТУ, 1978. 56 с.
12. *Kulikova T.V., Maiorova A.V., Bykov V.A., Shunyaev K.Y., Gorbunova T.I., Pervova M.G., Plotnikova K.A. // Intern. J. Environ. Sci. Technol. 2018. P. 1. doi 10.1007/s13762-018-2022-2*
13. *Plotnikova K.A., Pervova M.G., Gorbunova T.I., Khaibulova T.S., Boyarskii V.P. // Doklady Chem. 2017. Vol. 476. N 1. P. 206. doi 10.1134/S0012500817090038.*
14. Боярский В.П., Хайбулова Т.Ш., Горбунова Т.И., Первова М.Г., Плотникова К.А., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. Патент 2623216 (2016) // 2017. № 18.
15. *Plotnikova K.A., Gorbunova T.I., Pervova M.G., Kulikova T.V., Maiorova A.V., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. // ЖОХ. 2017. Т. 87. № 5. С. 742; Plotnikova K.A., Gorbunova T.I., Pervova M.G., Saloutin V.I., Chupakhin O.N., Kulikova T.V., Maiorova A.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 5. P. 934. doi 10.1134/S1070363217050073*
16. Куликова Т.В., Майорова А.В., Быков В.А., Шуняев К.Ю., Леонтьев Л.И. // Хим. технол. 2011. Т. 12. № 1. С. 20.

17. HSC Chemistry. Outotec Technologies. <http://www.outotec.com/products/digital-solutions/hsc-chemistry/hsc-gem---equilibrium-compositions-module/> (дата обращения: 10.02.2019).
18. Куликова Т.В., Майорова А.В., Шуняев К.Ю., Горбунова Т.И., Салютин В.И., Чупахин О.Н. // Экология и промышленность России. 2013. № 11. С. 23.
19. Куликова Т.В., Майорова А.В., Шуняев К.Ю., Горбунова Т.И., Салютин В.И., Чупахин О.Н. // ЖОХ. 2013. Т. 83. № 5. С. 754; Kulikova T.V., Mairova A.V., Shunyaev K.Yu., Gorbunova T.I., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. // Russ. J. Gen. Chem. 2013. Vol. 83. N 5. P. 893. doi 10.1134/S1070363213050034
20. Kulikova T.V., Mayorova A.V., Bykov V.A., Shunyaev K.Y., Il'inykh N.I. // Struct. Chem. 2013. Vol. 24. N 1. P. 285. doi 10.1007/s11224-012-0076-1

Thermodynamic Modeling of The Pretreatment Stage of Polychlorobiphenyls to Thermodestruction

A. V. Mayorova^{a, b, *}, T. V. Kulikova^{a, b}, K. Yu. Shunyaev^{a, b},
T. I. Gorbunova^c, and M. G. Pervova^c

^a Institute of Metallurgy of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Amundsena 101, Yekaterinburg, 620016 Russia

*e-mail: imeturoan@mail.ru

^b Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia

^c I.Ya. Postovskii Institute of Organic Synthesis of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
Yekaterinburg, Russia

Received March 7, 2019; revised March 7, 2019; accepted March 14, 2019

The reaction of a technical mixture of polychlorobiphenyls Sovol with sodium methoxide in dimethyl sulfoxide and methanol was studied using the thermodynamic modeling method. The optimal process conditions were determined: 1 atm, 115°C, 0.25 mol of dimethyl sulfoxide, 0.085 mol of methanol, the molar ratio of polychlorobiphenyls:sodium methoxide = 1:4. Experimental data obtained using theoretically selected conditions for the interaction of polychlorobiphenyls with sodium methoxide show a spectrum of positive effects: savings of reagents, exhaustive conversion, and the formation of potentially less toxic substances. The studied interaction can serve as a stage for the pretreatment of toxic polychlorinated biphenyls for the pyrolytic method of destruction.

Keywords: polychlorobiphenyls, thermodynamic modeling, pyrolytic method