

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ОЧИСТКА ВОДЫ ОТ 2,4,6-ТРИНИТРОТОЛУОЛА И ГЕКСОГИДРО-1,3,5-ТРИНИТРО-1,3,5-ТРИАЗИНА

© 2020 г. Ю. Ким^a, А. В. Пономарев^b, *, Б. Г. Ершов^b

^a*EV Tech Co., Ltd. 170-9 Techno 2-ro Yuseong-gu Daejeon, 34028 Republic of Korea*

^b*ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия*

**E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru*

Поступила в редакцию 07.04.2020 г.

После доработки 07.04.2020 г.

Принята к публикации 20.04.2020 г.

Исследована радиолитическая деградация 2,4,6-тринитротолуола и гексогидро-1,3,5-тринитро-1,3,5-триазина в индивидуальных водных растворах и в реальной сточной воде в струйном режиме под действием пучка ускоренных электронов. Вследствие последовательных процессов денитрования, окисления и декарбоксилирования в растворах увеличивается степень минерализации органических соединений и их биоразлагаемость. Выходы радиолитической деградации 2,4,6-тринитротолуола и гексагидро-1,3,5-тринитро-1,3,5-триазина составляют около 0.027 и 0.064 мкмоль/Дж, а соответствующие дозы их полупревращения достигают 10 кГр и 1.8 кГр. Доказана высокая эффективность очистки реального стока от 2,4,6-тринитротолуола при последовательном применении коагуляции, облучения и биологической обработки.

Ключевые слова: тротил, гексоген, водный раствор, радиолитиз, денитрование, минерализация

DOI: 10.31857/S0023119320050095

В производстве 2,4,6-тринитротолуола (тротил, TNT) и гексогидро-1,3,5-тринитро-1,3,5-триазина (гексоген, RDX) неизбежно образуются сточные воды, требующие обезвреживания. Растворенные TNT и RDX обладают высокой токсичностью и канцерогенностью [1, 2]. Они легко аккумулируются в почве, растениях и живых организмах, вызывая мутации последних. Сточная вода, содержащая TNT и его производные, нередко именуется “красной” водой. Обычно ее обезвреживают методами выпаривания и сжигания. Но такая обработка порождает опасные отходы (золу и газы) и требует слишком больших затрат тепла. Полагают [1–3], что было бы более разумным использовать методы биологической очистки. Однако TNT и RDX имеют очень низкую биоразлагаемость – исходные соотношения БПК/ТОС и БПК/ХПК (где БПК – биохимическое потребление кислорода, ТОС – общее содержание органического углерода и ХПК – химическое потребление кислорода) для растворов TNT и RDX составляют менее 0.1. Соответственно, биохимической обработке должны предшествовать операции, повышающие биоразлагаемость компонентов красной воды. Радиолитиз может рассматриваться как один из методов разложения органических нитросо-

держащих соединений [4–8], а также как удобный прием повышения биоразлагаемости органических примесей в воде [9]. В настоящей работе исследуется влияние облучения ускоренными электронами (далее ЭЛО – электронно-лучевая обработка) на состав и показатели красной воды и модельных растворов TNT и RDX.

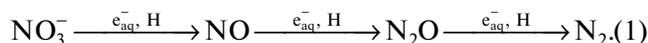
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовались растворы, содержащие 120 и 50 мг дм⁻³ TNT и RDX, соответственно, предоставленные производителем взрывчатых веществ в Республике Корея. Соответствующие пределы растворимости этих соединений при 20°C составляют 130 и 60 мг/дм³. Содержание общего органического углерода (ТОС) определяли на приборе Shimadzu 5000A TOC Analyzer. Для определения концентрации TNT, RDX и органических кислот использовали высокоэффективную жидкостную хроматографию (Hewlett Packard 1050 Series). TNT и RDX определяли из ацетонитрильной фазы с использованием шприцевого микрофилтра Acro-disk-13 0.2 мкм (Gelman Sciences, Ahn Arbor, MI) и колонки с обращенной фазой C18 5 мкм (ZORBAX SB-C18, Agilent Tech., Santa Clarita,

СА). Для анализа органических кислот использовали колонку C-610H, Supelcogel, Bellefonte, PA. Общий анализ органических продуктов проводился с использованием GC/MS (электронный удар) и методик [10]. Образец красной воды содержал 4.1% Na₂SO₃; 6.0% NaNO₃; 2.9% NaNO₂ и около 12 вес. % органических соединений и их солей (включая 2,4,5-TNT – 5.0%; 2,3,4-TNT – 2.1%; 2,3,6-TNT – 0.4%; гексанитробензол – 3.5%; тринитробензойная кислота – 0.2%; нитроформат – 0.2% и 2,4,6-TNT – следы). Исходные показатели красной воды: ХПК_{Cr} = 1490 ± 30 мг/дм³; БПК₂₀ = 170 ± 13 мг/дм³; общее содержание азота (TN) = 690 ± 21 мг/дм³; цветность по платиново-кобальтовой шкале 68700 ± 100 градусов; содержание взвешенных веществ 1350 ± 25 мг/дм³. Образцы красной воды облучали после коагуляции с Al₂(SO₄)₃ и нейтрализации с NaOH. ЭЛО проводилась при доступе воздуха в струйном режиме [9] при расходе 5 дм³/мин. Исходное содержание растворенного кислорода в растворах TNT и RDX при pH 7 составляло 6.0 и 4.5 мг дм⁻³ соответственно. Облучателем служил прямоточный ускоритель электронов ЭЛВ (2.5 МэВ, 40 мА, расположен в EB Tech, Республика Корея). Для дозиметрии использовали пленочный дозиметр с феназиновым красителем СО ПД(Ф)Р-5/50 (ГСО 7865-2000) [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из важнейших радиолитических преобразований является денитрование исходных TNT и RDX с конверсией связанных нитрогрупп преимущественно в нитраты и аммоний, а также в следы нитритов (рис. 1). При малых дозах доминирует образование нитратов. В свою очередь, рост содержания аммония с дозой происходит медленнее. Это указывает на то, что нитрат является одним из первичных продуктов, а аммоний – вторичным. Убыль суммарной концентрации всех форм азота с дозой свидетельствует о частичном их превращении в летучие соединения. Образованные газообразных формы азота из нитратов за счет их реакций с восстановительными интермедиатами радиолитического разложения воды было показано ранее [12, 13]:



Очевидно, денитрование обусловлено, главным образом, диссоциативным захватом гидратированных электронов e_{aq}^- и атомов $\bullet\text{H}$:

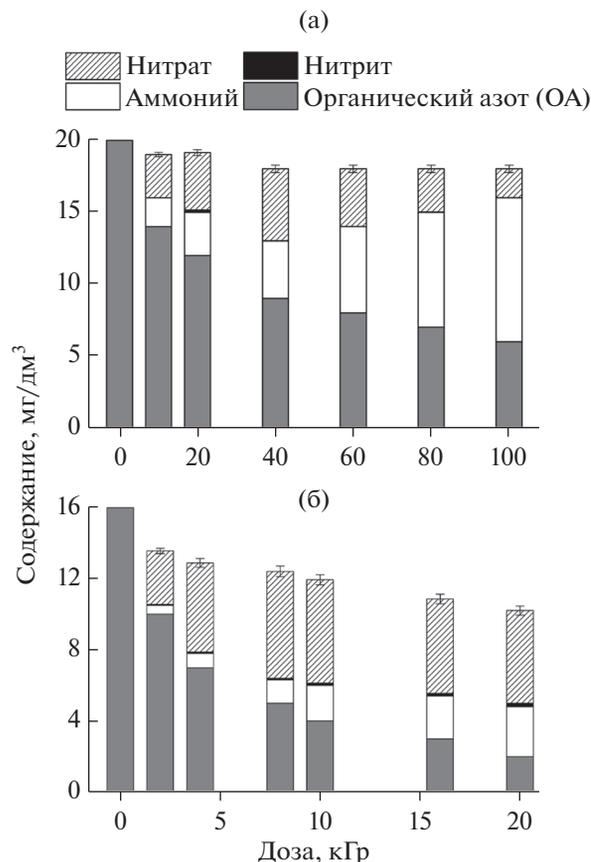
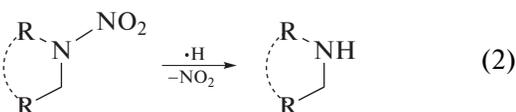
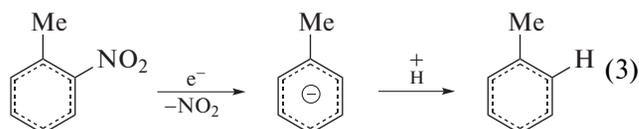


Рис. 1. Влияние поглощенной дозы на содержание азота в растворах TNT (а) и RDX (б): в форме нитратов, нитритов, аммония и органических соединений.



Поскольку накопления нитрита не наблюдается (рис. 1), отщепление нитрогруппы происходит, вероятно, в форме радикала $\bullet\text{NO}_2$, который затем легко превращается в нитрат в реакциях с $\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2\text{H}$ и H_2O_2 . Вклад в денитрование TNT может вносить также распад Н- и ОН-аддуктов:

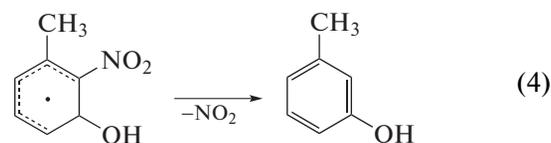


Рисунок 2 показывает степень деградации TNT и RDX при различных поглощенных дозах. Несомненно, различия в радиационной стойкости TNT и RDX обусловлены, прежде всего, различием их строения. Наличие сопряженной ароматической структуры делает TNT более устойчивым. Для полупревращения TNT требуется

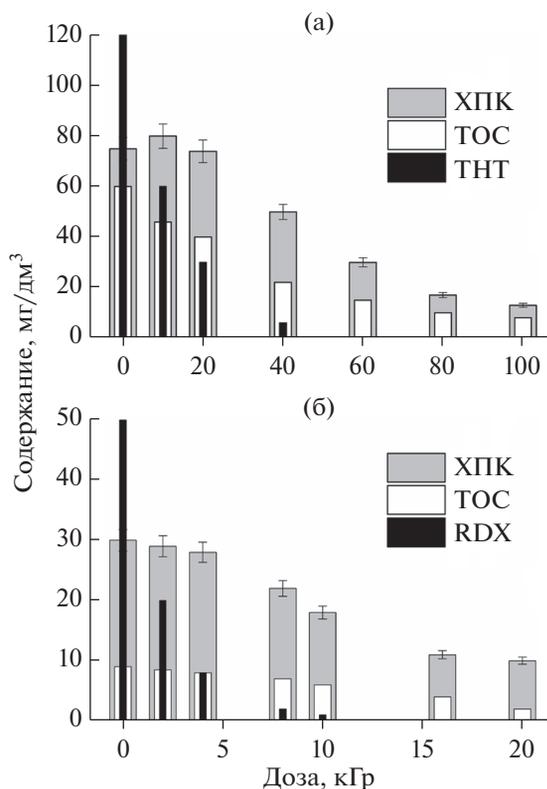


Рис. 2. Влияние поглощенной дозы на содержание TNT (а) и RDX (б) в водных растворах, а также на соответствующие показатели ХПК и ТОС.

около 10 кГр, а для RDX – 1.8 кГр. Это соответствует выходам деградации 0.26 и 0.62 молекул/100 эВ (0.027 и 0.064 мкмоль/Дж). Такие величины выходов типичны для сложного механизма превращений, включающего конкурирующие и обратные реакции [7, 8, 11]. Эффективное денитрование TNT и RDX сопровождается снижением показателей общего органического углерода (ТОС) и химического потребления кислорода (ХПК). Это указывает на то, что вслед за денитрованием происходит разрушение структуры органических молекул и повышение степени окисления образующихся продуктов.

Важным следствием ЭЛО является повышение БПК и образование легких органических кислот (рис. 3): щавелевой и глиоксалевой в растворе TNT и муравьиной кислоты в растворе RDX. Как отмечалось выше, исходные TNT и RDX обладают пониженной биоразлагаемостью. Однако при дозе 20 кГр, соотношение БПК/ХПК становится выше почти в 8 раз для раствора TNT и в 15 раз для раствора RDX. Повышение биоразлагаемости может свидетельствовать о повышении степени окисления растворенного вещества, как это наблюдалось ранее для азотсодержащих красителей [9]. Появление легких органических кислот свидетельствует о разрыве скелетных связей (C–C

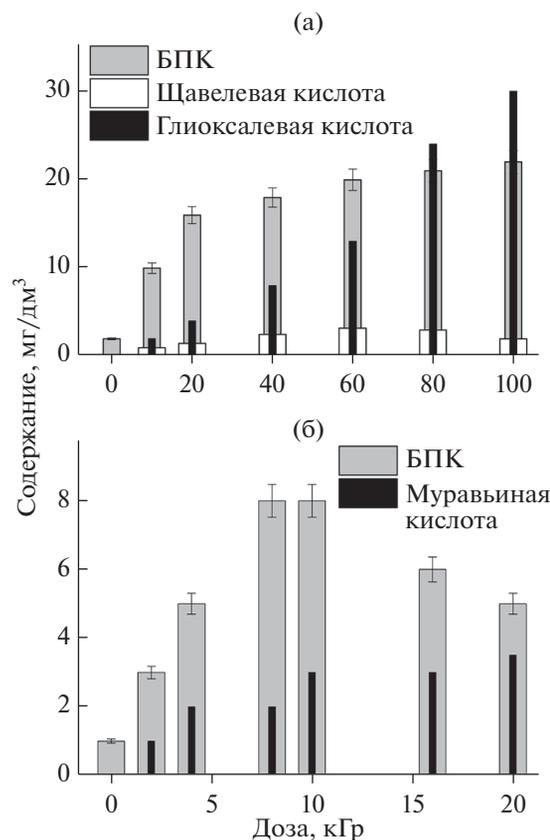
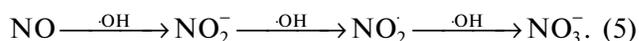


Рис. 3. Влияние поглощенной дозы на показатели БПК и содержание органических кислот в растворах TNT (а) и RDX (б).

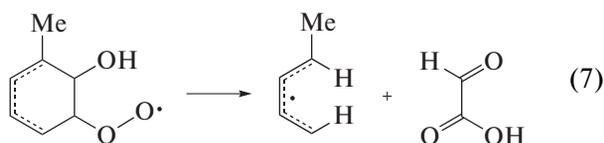
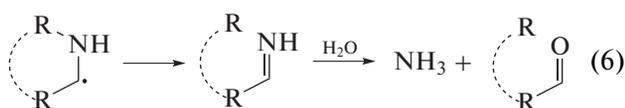
для TNT и C–N для RDX). Вместе с тем, накопление нитрата с ростом дозы (рис. 1) происходит существенно легче, чем кислот (рис. 3) и аммония. Это означает, что нитрат образуется на более ранних стадиях по более простому механизму. При малых дозах, нитрат накапливается почти линейно с ростом дозы, тогда как большие дозы приводят к убыли его содержания. Такой эффект может свидетельствовать о вовлечении вторичных радиолитических продуктов в процессы деградации нитрата. Ранее было показано, что растворенный нитрат весьма устойчив к радиолитическим превращениям из-за того, что процессу (1) с участием восстановительных интермедиатов, противостоит обратный процесс, инициируемый окислительными (главным образом, радикалом $\cdot\text{OH}$) интермедиатами радиолитического разложения воды [12, 13]:



Однако присутствие формата, являющегося селективным акцептором OH -радикалов [12], способствует увеличению относительной роли процесса (1) и, как следствие, частичной трансформации нитрата в летучие соединения. Очевидно, в случае радиолитического разложения TNT и RDX, появление глиоксалевой,

щавелевой и муравьиной кислот также ослабляет процесс (2). Причем нелинейная динамика накопления кислот (рис. 3) и снижение ТОС (рис. 2) с ростом дозы указывает на их частичную конверсию в CO_2 (декарбоксилирование) [12]. В отличие от нитратов, состав молекул TNT и RDX обеспечивает возможность селективного акцептирования интермедиатов, поскольку e_{aq}^- и $\cdot\text{H}$ более охотно реагируют с нитрогруппами, а преобладающими реакциями радикалов $\cdot\text{OH}$ являются отрыв водорода от алкильных групп и/или присоединение к ароматическому кольцу.

Радиолитическая деградация TNT и RDX является многостадийной. По мере роста дозы наблюдается последовательное появление и исчезновение более легких продуктов, регистрируемых хроматографически (рис. 4). Однако в конечном итоге, при дозе 100 кГр в растворе TNT и 20 кГр в растворе RDX, органические продукты представлены только легкими кислотами. Исходные TNT и RDX являются довольно стабильными благодаря симметричному строению их молекул. Радиолитические повреждения состоят в нарушении этой симметрии и, как следствие в перераспределении прочности химических связей. Раскрытие кольца в молекулах TNT и RDX, обуславливающее появление кислот, может происходить, главным образом, вследствие образования радикального центра в кольце. В TNT такие радикальные центры возникают преимущественно в результате присоединения H и OH. В RDX циклические радикалы образуются главным образом в результате денитрования и/или отщепления водорода радикалом OH или H. Как правило, разрыв связи в результирующих радикалах происходит в β -положении относительно радикального центра



В результате вышеуказанных реакций появляются интермедиаты, дальнейшее участие которых в радиолитических превращениях обеспечивает образование легких органических кислот и аммония. Несомненно, образование кислот облегчается за счет участия растворенного кислорода в радиолитических превращениях [12, 13].

Рисунок 5 демонстрирует влияние ЭЛО на реальный образец красной воды в процессе комбинированной очистки. Красная вода сначала подвергается коагуляционной обработке (ввиду высокого содержания взвешенных веществ), а затем

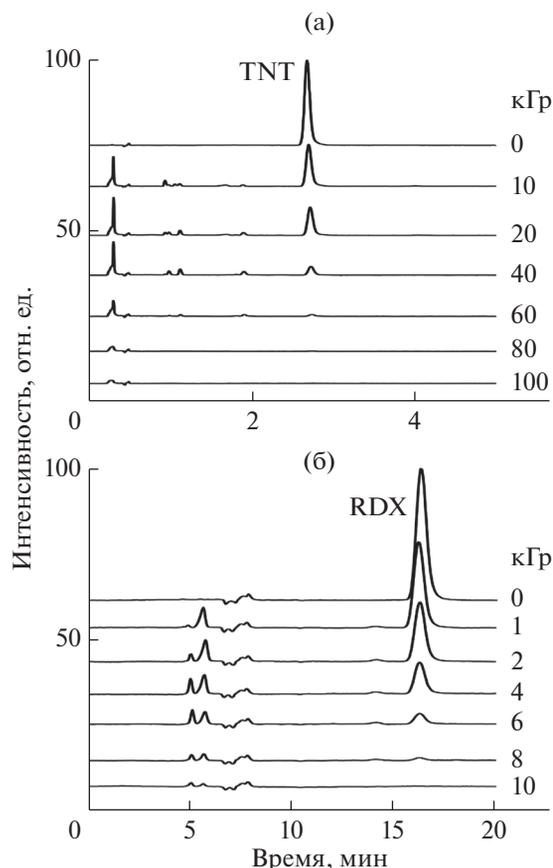


Рис. 4. Изменение хроматограмм (GC/MS) органических соединений в растворах TNT (а) и RDX (б) в зависимости от поглощенной дозы.

облучению. Видно, что наиболее существенные изменения состава воды происходит на стадиях радиолитического (100 кГр) и пост-радиационной биологической обработки. Электронно-лучевая обработка снижает ХПК почти в 2.4 раза и преобразует стойкие производные TNT в био-разлагаемую форму. В частности, имеет место эффективная конверсия нитротолуолов (БПК/ХПК ≤ 0.1) в легкие кислоты (БПК/ХПК ≈ 1). Следует отметить, что влияние дозы на деградацию нитро-содержащих органических соединений несколько слабее, чем в растворе TNT, из-за изначального присутствия нитратов и нитритов. Чтобы минимизировать их влияние, в красную воду перед практическим облучением должны вводиться селективные акцепторы радикалов OH, например, формиат или оксалат.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Радиолитическая деградация TNT и RDX приводит к практически важным процессам. Имеет место минерализация, которая подтверждается снижением ТОС и одновременным появлением

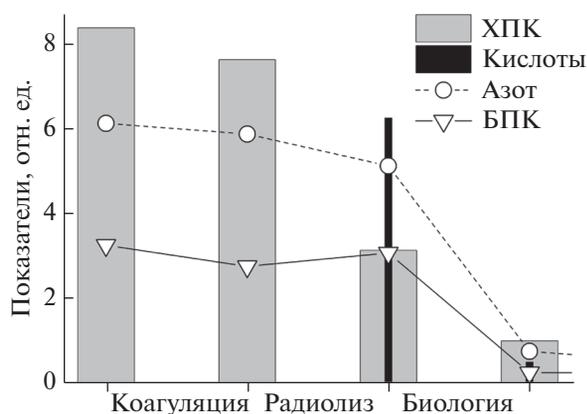


Рис. 5. Изменение состава красной воды в процессе коагуляции, электронно-лучевой обработки и биообработки.

нитрата в растворе. Происходит преобразование стойких органических компонентов в биоразлагаемую форму, что демонстрируется сближением показателей ХПК и БПК. И, наконец, происходит частичное удаление компонентов в виде летучих соединений, о чем свидетельствует снижение ТОС и ТН. Растворы TNT и RDX представляют собой удачные системы, где есть одновременно селективные акцепторы гидратированного электрона (нитрогруппы) и ОН (алкильные группы). Устойчивый режим нейтрализации TNT и RDX обеспечивается тем, что по мере их исчерпания, роль селективных акцепторов ОН-радикалов берут на себя малые органические кислоты, возникающие из углеводородных групп. Высокая концентрация радиолитических радикалов, генерируемых электронным пучком в воде, обеспечивает быстрое завершение сложных превращений TNT и RDX в легкие биоразлагаемые кислоты и безвредные ле-

тучие соединения. Соответственно, электронно-лучевая обработка может служить полезной стадией перед биологической обработкой красной воды. Настоящая работа демонстрирует совершенствование ЭЛО до уровня прикладного моделирования обезвреживания TNT, RDX и красной воды с помощью промышленного ускорителя и проточного режима облучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Khan M.I., Lee J., Park J. // J. Microbiol. Biotechnol. 2012. Т. 22. № 10. С. 1311.
2. Wang Y., Zhang L., Yang L., Chang G. // Chemical Engineering J. 2020. Т. 384. С. 123358.
3. Khilyas I.V., Lochnit G., Ilinskaya O.N. // Front Microbiol. 2017. Т. 8. С. 2600.
4. Elovitz M.S., Shemer H., Peller J.R., Vinodgopal K., Sivaganesan M., Linden K.G. // J. Water Supply: Research and Technology-Aqua. 2008. Т. 57. № 6. С. 391.
5. Макаров И.Е., Жесткова Т.П., Жукова Т.Н. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 2. С. 119.
6. Макаров И.Е., Протасова Е.Л., Хайкин Г.И. // Журн. физической химии. 2008. Т. 82. № 11. С. 2044.
7. Wojnárovits L., Takács E. // J. Radioanal. Nucl. Chem. 2017. Т. 311. № 2. С. 973.
8. Ершов Б.Г. // Успехи химии. 2004. Т. 73. С. 107.
9. Han B., Kim J.K., Kim Y., Choi J.S., Jeong K.Y. // Radiat. Phys. Chem. 2012. Т. 81. № 9. С. 1475.
10. APHA, AWWA and WPCF, Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 23rd Edition, Washington, D. C., 2017.
11. Лукаев А.К. // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. С. 83.
12. Makarov I.E., Ponomarev A.V. In Ionizing Radiation Effects and Applications; InTech, 2018. <https://doi.org/10.5772/intechopen.72074>
13. Ponomarev A.V., Bludenko A.V., Makarov I.E. // Mendeleev Communications. 2002. Т. 12. № 3. С. 92.