

УДК 544.54

РАДИОЛИТИЧЕСКАЯ ДЕГРАДАЦИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ГЛИЦЕРИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2024 г. Е. М. Холодкова¹, А. В. Попова¹, К. А. Артамонова¹, А. В. Пономарев^{1*}

¹ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, Москва

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

Поступила в редакцию 27.04.2024 г.

После доработки 27.04.2024 г.

Принята к публикации 02.06.2024 г.

Исследовано влияние поглощенной дозы (до 90 кГр) и начальной концентрации этиленгликоля и глицерина (от 30 до 250 мг/л) на их деградацию в водных растворах под действием пучка 3 МэВ электронов. Аэрация растворов во время облучения снижает выход деградации. В отсутствие аэрации наблюдаемый начальный выход деградации составляет около 0.23 мкмоль/Дж в случае этиленгликоля и около 0.14 мкмоль/Дж в случае глицерина. Продукты деградации, образующиеся в водных растворах, оказываются более устойчивыми к ионизирующему излучению по сравнению с исходными спиртами. Одновременное снижение концентрации спирта и показателя химического потребления кислорода (ХПК) до нормативных значений достигается в растворах с начальной концентрацией 30–40 мг/л при дозе не выше 2–3 кГр.

Ключевые слова: радиолиз, ускоренные электроны, этиленгликоль, глицерин, водный раствор

DOI: 10.31857/S0023119324050073 **EDN** TXQOZX

ВВЕДЕНИЕ

Этиленгликоль (ЭГ) и глицерин (ПТ) являются простейшими представителями многоатомных спиртов. Благодаря низкой стоимости и уникальным свойствам они широко используются в качестве исходного сырья, реагентов, растворителей, криопротекторов и т. п. [1, 2]. Смеси ЭГ или ПТ с водой обладают существенно более низкой температурой замерзания, чем компоненты смеси в индивидуальном состоянии. Поэтому большая доля потребления ЭГ и ПТ приходится на производство морозостойких растворов.

Содержание обоих спиртов в очищенной сточной воде, поступающей в водоемы, лимитируется природоохранными нормативами. Различие в применении ЭГ и ПТ и, соответственно, в путях попадания в сточные воды обусловлено их разными токсическими свойствами. Глицерин не входит в классификацию опасных примесей для водной среды. Он зарегистрирован как пищевая добавка E422 и используется в качестве эмульгатора. Соответственно, области применения глицерина

более разнообразны, включая использование в составе многих пищевых продуктов, кремов и косметических средств. В частности, остатки этих продуктов являются существенными источниками глицерина в коммунальной сточной воде. Этиленгликоль относится к веществам 3_го класса опасности. В повседневной жизни он применяется преимущественно в составе противообледенительных растворов, автомобильных антифризов и тормозных жидкостей. Соответственно, остатки этих сред доминируют среди источников поступления этиленгликоля в сточные и грунтовые воды.

В разбавленных водных растворах ЭГ и ПТ довольно устойчивы к общепринятым методам химической и физико-химической очистки. С учетом разной токсичности предельно-допустимая концентрация (ПДК) глицерина и этиленгликоля в воде пресных водоемов рыбохозяйственного назначения составляет 1.0 и 0.25 мг/л соответственно. Радиолиз признан одним из эффективных окислительных методов (АОР) деградации растворенных примесей в воде [3, 4]. Ранее было

показано, что деградация многоатомных спиртов может происходить по цепному механизму, основанному на дегидратации гидроксильного радикала, возникающего в результате взаимодействия радикалов Н и ОН с молекулой спирта [5–10]. Однако задача снижения концентрации ЭГ и ПТ до 0.25–1 мг/л ранее не рассматривалась. В настоящей работе исследуется влияние электронного излучения на содержание этиленгликоля и глицерина, а также продуктов их радиолитической деградации в водных растворах.

МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Излучатели и материалы

Облучение проводили при 293 К с помощью линейного ускорителя электронов LINS-03-350 (фирмы RadiaBeam Systems, США) горизонтальным несцианируемым пучком электронов при энергии 3 МэВ, длительности импульса 4 мкс и частоте следования импульсов 50 Гц. Доза импульса составила 0.7 ± 0.1 Гр. Использовались два варианта облучения. В первом варианте облучение проводили в стеклянных виалах (внешний диаметр 9 мм, внутренний диаметр 7.5 мм) при естественном доступе воздуха к поверхности раствора. Во втором варианте использовался непрерывный барботаж воздухом с расходом 20 мл/с воздуха на 1 мл раствора. В обоих режимах раствор облучался по всей высоте. Для дозиметрии использовали пленочные дозиметры СО ПД (Ф) Р-5/50 (ГСО 7865–2000). Исследуемые растворы готовили на основе дистиллированной воды, этиленгликоля (х.ч., “Казаньоргсинтез”) и глицерина (х.ч., “Акрихимфарм”) без дополнительной очистки.

Определение этиленгликоля и глицерина

Использовали окисление многоатомного спирта периодатом калия в сернокислом растворе с последующей реакцией продуктов с хромотроповой кислотой. Чувствительность метода 0.002 мг/мл. Анализ включает следующие операции. К 2 мл анализируемого раствора добавляют по 0.5 мл серной кислоты (1:1) и по 0.3 мл раствора периодата калия, перемешивают и оставляют на 30 мин при комнатной температуре. Затем избыток периодата калия восстанавливают, добавляя по каплям раствор сульфита натрия. При этом выделяется йод. После полного восстановления периодата калия добавляемый сульфит натрия реагирует с выделившимся йодом. Следят за отсутствием избытка сульфита натрия. Затем доливают по 2.5 мл сернокислотного

раствора хромотроповой кислоты (1.2 г/л), осторожно перемешивают и помещают пробирки в кипящую водяную баню на 30 мин. После охлаждения к раствору добавляют 3 мл воды, перемешивают и через 15–20 мин регистрируют окрашивание растворов. По такой же методике готовятся градуировочные растворы с известным содержанием соответствующего спирта.

Спектрофотометрия и определение ХПК

Оптическое поглощение растворов измеряли на спектрофотометре Cary-100 UV-Vis (Agilent) в стандартных кварцевых кюветках с длиной оптического пути 1 и 5 мм. Образцы для анализа химического потребления кислорода (ХПК) готовили с использованием термореакторов Lovibond RD 125 и Tagler NT-170 COD. Применялись стандартные реагенты Vario Vial Test LR (3–150 мг/л) и MR (20–1500 мг/л) фирмы Lovibond Tintometer (Великобритания), а также LEI-5160 (10–160 мг/л) и ЛЭИ-5180 (80–800 мг/л) производства “ЭКОИНСТРУМЕНТ” (Россия). ХПК определялось с помощью фотометрической системы Lovibond MD 600. Значения ХПК измеряли не позднее 30 мин. после облучения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рис. 1 демонстрирует наблюдаемое влияние поглощенной дозы на остаточное содержание этиленгликоля (ЭГ) в реальной сточной воде аэропорта, включающей раствор противообледенительной жидкости (250 мг/л ЭГ) и противогололедных солей (306 мг/л). Сточная вода облучалась без принудительной аэрации. Видно, что концентрация ЭГ убывает с дозой, однако для снижения этой концентрации в 1000 раз (до нормативного значения

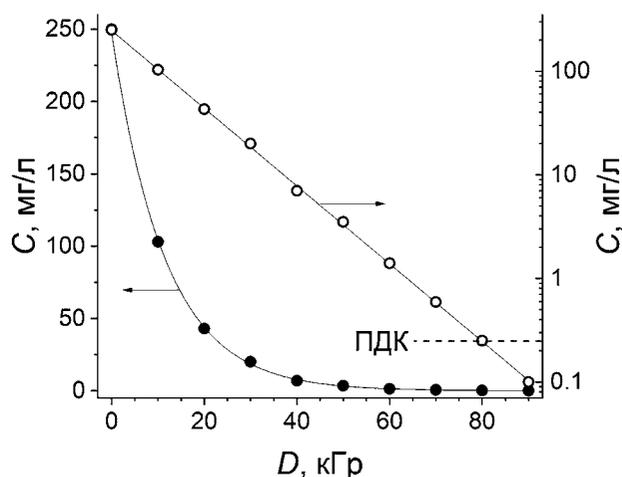


Рис. 1. Влияние поглощенной дозы D на содержание C этиленгликоля в сточной воде.

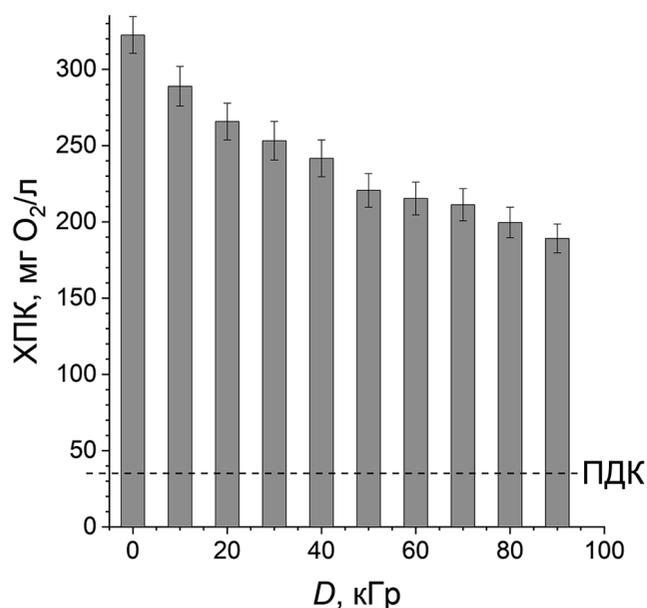


Рис. 2. Влияние поглощенной дозы D на химическое потребление кислорода (ХПК) в сточной воде.

0.25 мг/л, показанного пунктиром) требуется поглощенная доза около 80 кГр. При этом наблюдаемый начальный выход деградации ЭГ составляет 0.23 ± 0.03 мкмоль/Дж.

Однако облучение даже при столь высокой дозе оказывает довольно малый эффект на показатель ХПК сточной воды (рис. 2). При 80 кГр достигается снижение ХПК лишь в 1.6 раза, при необходимом снижении в 9.2 раза (до нормативного показателя 35 мг O₂/л). Присутствие или отсутствие противогололедных солей практически не влияет на выход радиолитической деградации ЭГ и изменение ХПК. Небольшое подкисление или подщелачивание раствора не приводит к интенсификации очистки. Очевидно, радиолитическая деградация сточной воды при концентрации этиленгликоля 250 мг/л приводит к образованию продуктов, обладающих более высокой радиационной стойкостью по сравнению с самим ЭГ. Это указывает на целесообразность исследования радиолитической деградации более разбавленных растворов.

Влияние поглощенной дозы и аэрации на разбавленные растворы

Рис. 3 демонстрирует влияние поглощенной дозы на деградацию ЭГ в модельных растворах, не содержащих солей. Сравнивались режимы облучения с интенсивной аэрацией растворов и без принудительной аэрации. Второй режим в большей степени соответствует условиям, типичным для промышленной электронно-лучевой обработки сточной

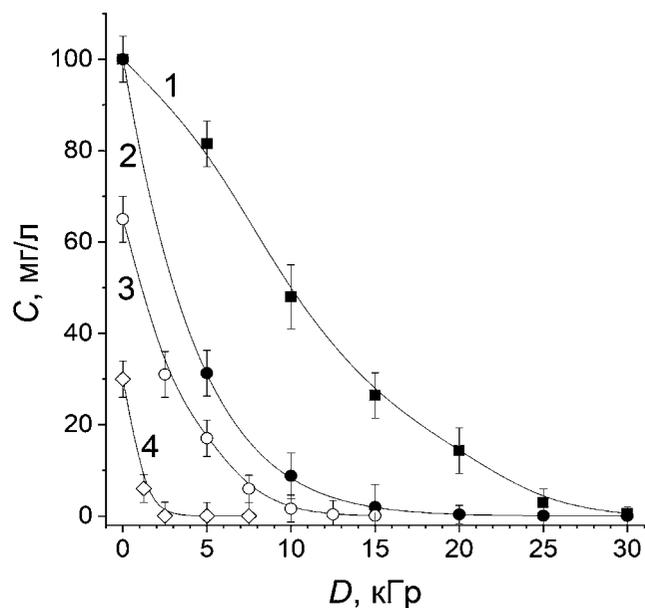


Рис. 3. Зависимость содержания C этиленгликоля в облучаемом водном растворе от его исходной концентрации (1, 2—100 мг/л; 3—65 мг/л; 4—30 мг/л; 1 — с аэрацией, 2—4 — без аэрации) и поглощенной дозы D .

воды [11, 12], поскольку на практике во время облучения очень трудно осуществлять интенсивное аэрирование воды.

Из рис. 3 видно, что аэрация раствора существенно снижает восприимчивость растворенного этиленгликоля к поглощенной дозе излучения по сравнению с раствором без аэрации. При исходной концентрации этиленгликоля 100 мг/л наблюдаемый начальный радиационно-химический выход его деградации в аэрируемом растворе не превышает 0.063 мкмоль/Дж (0.61 молекул/100 эВ), а без использования аэрации он возрастает почти в 3.6 раза — до 0.23 мкмоль/Дж (2.2 молекул/100 эВ). Аналогичное влияние аэрации наблюдается также в растворах глицерина (рис. 4). Начальный выход деградации глицерина в аэрируемом растворе не превышает 0.087 мкмоль/Дж (0.84 молекул/100 эВ), а без использования аэрации он возрастает почти 1.6 раз — до 0.14 мкмоль/Дж (1.4 молекул/100 эВ). Негативное влияние аэрации на деградацию ЭГ и ПТ может быть обусловлено реакциями кислорода с гидроксильными радикалами, приводящими к образованию перекисных радикалов, которые более устойчивы к дегидратации [6]. Очевидно, более высокий выход деградации ЭГ обусловлен меньшим числом ОН-групп и, соответственно, более короткой реакционной последовательностью.

Рисунки 3 и 4 показывают, что поглощенная доза, необходимая для глубокой деградации ЭГ

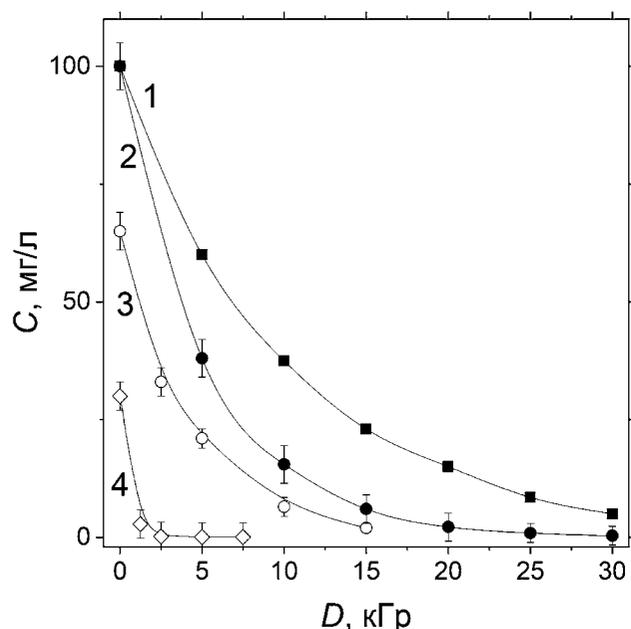


Рис. 4. Зависимость содержания глицерина в облучаемом водном растворе от его исходной концентрации (1, 2–100 мг/л; 3–65 мг/л; 4–30 мг/л; 1 – с аэрацией, 2–4 – без аэрации) и поглощенной дозы D .

и ПТ, существенно уменьшается с увеличением степени их разбавления. При этом начальный выход деградации растворенного спирта сохраняется на том же уровне, что и в более концентрированном растворе – около 0.22 и 0.14 мкмоль/Дж для ЭГ и ПТ соответственно. При исходной концентрации спирта 100 мг/л в аэрируемых растворах нормативная концентрация ЭГ и ПТ не достигается даже при дозе 30 кГр. В растворах без принудительной аэрации требуемая степень деградации спирта становится достижимой. Для нормативной очистки раствора ЭГ с начальной концентрацией 100 мг/л требуется доза около 21 кГр; при начальной концентрации 65 мг/л – около 13 кГр; а при начальной концентрации 30 мг/л – около 2.2 кГр. В случае растворов ПТ необходима доза около 25 кГр при исходной концентрации 100 мг/л, 17 кГр при исходной концентрации 65 мг/л и 1.8 кГр в растворе с исходной концентрацией 30 мг/л.

Таким образом, наилучшая очистка водных растворов наблюдается при более низких начальных концентрациях ЭГ и ПТ. В практике электронно-лучевой очистки экономически оправданными являются дозы до 5 кГр [4, 12]. В случае растворов ЭГ и ПТ такие дозы достаточны для нормативной очистки растворов с начальной концентрацией 30–40 мг/л. При начальной концентрации 30 мг/л требуемая доза не превышает 2.5 кГр, что указывает на перспективность применения метода

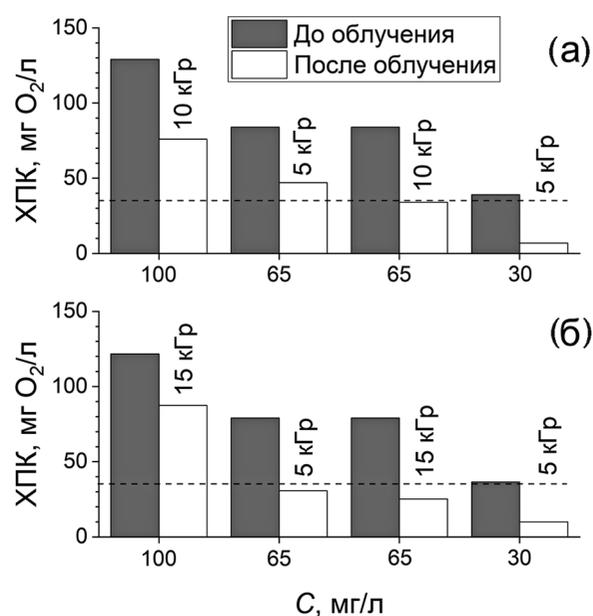


Рис. 5. Влияние исходной концентрации ЭГ (а) и ПТ (б) на показатель химического потребления кислорода (ХПК) в облученных водных растворах (без аэрации).

электронно-лучевой обработки для деградации растворенных ЭГ и ПТ.

Влияние поглощенной дозы на изменение ХПК

Конечно, электронно-лучевая очистка сточной воды должна обеспечивать нормативное снижение концентрации не только многоатомного спирта, но и интегральной концентрации продуктов радиолитического разложения. Наиболее информативным интегральным показателем может служить ХПК – химическое потребление кислорода. Теоретически на окисление 1 молекулы этиленгликоля ($M = 62$) требуется 2.5 молекул кислорода. Соответственно в растворе 100 мг/л этиленгликоля $XPK = 129$ мг O_2 /л. В свою очередь, на окисление 1 молекулы глицерина ($M = 92$) требуется 3.5 молекул кислорода. Соответственно в растворе 100 мг/л глицерина $XPK = 121.7$ мг O_2 /л. Фактическое значение ХПК исследованных растворов согласуется с этими расчетными значениями.

Рисунок 5 представляет показатели ХПК исходных и облученных растворов ЭГ и ПТ разной степени разбавления. Видно, что при начальной концентрации 100 мг/л и поглощенной дозе 10–15 кГр значение ХПК оказывается существенно выше нормативного значения, 35 мг O_2 /л. То есть при этой концентрации радиолитическая деградация ЭГ и ПТ приводит к образованию радиационно-стойких продуктов, которые

вносят существенный вклад в интегральный показатель ХПК. Причем, как показывает сравнение рис. 3–5, стойкость этих продуктов выше, чем стойкость исходных ЭГ и ПТ.

В случае растворов с начальным содержанием глицерина 65 мг/л облучение при дозе 5–15 кГр обеспечивает снижения ХПК до нормативных требований. В свою очередь, в растворе 65 мг/л этиленгликоля этот эффект достигается лишь при дозе 10 кГр и более. Однако в растворах с начальной концентрацией 30 мг/л значения ХПК при дозе 5 кГр составляют около 10 и 7 мг O_2 /л для ПТ и ЭГ соответственно. Эти показатели почти втрое ниже нормативного значения. Резкое изменение ХПК при переходе концентрации спирта от 65 до 30 мг/л указывает на достижение оптимального соотношения между количеством молекул примеси и радиационно-индуцируемых радикалов, а также может свидетельствовать о важных изменениях механизма деградации спирта при его разбавлении. В частности, снижение ХПК может свидетельствовать о минерализации растворенных примесей, т. е. о их конверсии в CO_2 и H_2O [4, 11].

Таким образом, при содержании ЭГ и ПТ на уровне 30–40 мг/л электронно-лучевая обработка их водных растворов способна обеспечивать как деградацию многоатомного спирта, так и разложение радиационно-индуцируемых органических продуктов, причем для этого достаточно поглощенных доз излучения около 2–5 кГр.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована электронно-лучевая обработка водных растворов этиленгликоля с начальной концентрацией 30–246 мг/л и глицерина с начальной концентрацией 30–100 мг/л. Показано, что облучение обеспечивает эффективную деградацию растворенного этиленгликоля и глицерина с выходом 0.063–0.087 мкмоль/Дж в условиях аэрации и 0.14–0.23 мкмоль/Дж в отсутствие аэрации. Остаточная концентрация ЭГ и ПТ на нормативном уровне 0.25 мг/л и 1 мг/л, соответственно, достигается с наименьшими энергозатратами (до 2–5 кГр) в случае облучения растворов с начальной концентрацией до 30–40 мг/л. Одновременно происходит снижение интегрального показателя ХПК до нормативных требований – ≤ 35 мг O_2 /л.

Разбавление является довольно рациональным приемом. Например, при облучении раствора с начальным содержанием этиленгликоля 250 мг/л для его нормативной очистки потребовалась бы поглощенная доза около 80 кГр. В свою очередь,

при облучении раствора с начальным содержанием этиленгликоля 30 мг/л достаточно дозы около 2.2 кГр. Таким образом, разбавление в 8.3 раза позволяет уменьшить дозу почти в 36.4 раза. В случае глицерина разбавление в 3.3 раза (от 100 до 30 мг/л) позволяет уменьшить дозу почти в 14 раз (от 25 до 1.8 кГр). На практике разбавление сточной воды может осуществляться за счет некоторых других сточных вод или частичного возврата на облучение предварительно очищенного стока в смеси со свежим стоком.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования физико-химическими методами исследований Института физической химии и электрохимии РАН за предоставленное оборудование.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках темы 122011300061–3 РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rebsdatt S., Mayer D.* Ethylene Glycol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2000.
2. *Christoph R., Schmid, B., Steinberner U., Dilla W., Karinen R.* Glycerol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2006.
3. *Hilles A.H., Abu Amr S.S., Aziz H.A., Bashir M.J. K.* // Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. London: IWA Publishing, 2019. P. 46–69.
4. *Ponomarev A.V., Ershov B.G.* // Environmental Science and Technology. 2020. V. 54. P. 5331–5344.
5. *Nepchalovich P.S., Shadyro O.I., Bekish A.V., Shmanai V.V.* // Free Radic. Res. 2020. V. 54. P. 732–744.
6. *Pikaev A.K., Kartasheva L.I.* // Int.J. Radiat. Phys. Chem. 1975. V. 7. P. 395–415.
7. *Ponomarev A.V., Vlasov S.I., Kholodkova E.M.* // High Energy Chemistry. 2019. V. 53. P. 314–320.
8. *Lutova Z.B., Panasyuk S.L., Yudin I.V.* // Bull. Saint Petersburg. State Inst. Technol. 2019. P. 18–24.
9. *Plant A.G., Kos B., Jazbec A., Snoj L., Joyce M.J., Najdanovic-Visak V.* // Ind.Eng. Chem. Res. 2023. V. 62. P. 21152–21163.
10. *Plan A.G., Kos B., Jazbec A., Snoj L., Najdanovic-Visak V., Joyce M.J.* // Commun. Chem. 2021. V. 4. P. 132.
11. *Kholodkova E.M., Ponomarev A.V.* // High Energy Chem. 2023. V. 57. P. 146–150.
12. *Ponomarev A.V.* // Radiation Physics and Chemistry. 2020. V. 172. P. 108812.

RADIOLYTIC DEGRADATION OF ETHYLENE GLYCOL AND GLYCEROL IN AQUEOUS SOLUTIONS

E. M. Kholodkova^a, A. V. Popova^a, K. A. Artamonova^a, A. V. Ponomarev^{a*}

^a*Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

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

The influence of absorbed dose (up to 90 kGy) and the initial concentrations of ethylene glycol and glycerol (from 30 to 250 mg/L) on their degradation in aqueous solutions under a 3 MeV electron beam has been studied. Aeration of the solutions during irradiation decreased the yield of degradation. In the absence of aeration, the observed initial yields of degradation were about 0.23 μmol/J for ethylene glycol and about 0.14 μmol/J for glycerol. Degradation products formed in aqueous solutions are more resistant to ionizing radiation compared to the parent alcohols. A simultaneous reduction in alcohol concentration and chemical oxygen demand (COD) to standard values was achieved in solutions with an initial concentration of 30–40 mg/L at a dose of no higher than 2–3 kGy.

Keywords: radiolysis, accelerated electrons, ethylene glycol, glycerol, aqueous solution

REFERENCES

1. *Rebsdatt S., Mayer D.* Ethylene Glycol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2000.
2. *Christoph R., Schmid, B., Steinberner U., Dilla W., Karinen R.* Glycerol. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley, 2006.
3. *Hilles A.H., Abu Amr S.S., Aziz H.A., Bashir M.J.K.* // Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment. London: IWA Publishing, 2019. P. 46–69.
4. *Ponomarev A.V., Ershov B.G.* // Environmental Science and Technology. 2020. V. 54. P. 5331–5344.
5. *Nepachalovich P.S., Shadyro O.I., Bekish A.V., Shmanai V.V.* // Free Radic. Res. 2020. V. 54. P. 732–744.
6. *Pikaev A.K., Kartasheva L.I.* // Int.J. Radiat. Phys. Chem. 1975. V. 7. P. 395–415.
7. *Ponomarev A.V., Vlasov S.I., Kholodkova E.M.* // High Energy Chemistry. 2019. V. 53. P. 314–320.
8. *Lutova Z.B., Panasyuk S.L., Yudin I.V.* // Bull. Saint Petersburg. State Inst. Technol. 2019. P. 18–24.
9. *Plant A.G., Kos B., Jazbec A., Snoj L., Joyce M.J., Najdanovic-Visak V.* // Ind.Eng. Chem. Res. 2023. V. 62. P. 21152–21163.
10. *Plant A.G., Kos B., Jazbec A., Snoj L., Najdanovic-Visak V., Joyce M.J.* // Commun. Chem. 2021. V. 4. P. 132.
11. *Kholodkova E.M., Ponomarev A.V.* // High Energy Chem. 2023. V. 57. P. 146–150.
12. *Ponomarev A.V.* // Radiation Physics and Chemistry. 2020. V. 172. P. 108812.