

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ РАДИАЦИОННЫХ ПРОБЛЕМ**

---

*На правах рукописи*

**АФСАНА АБУЛЬФАТ кызы ДЖАВАНШИРОВА**

**РАДИАЦИОННО- И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ  
ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛ СОДЕРЖАЩИХ МАСЕЛ**

2305.01 – Ядерная химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

Диссертации на соискание ученой  
степени доктора философии по химии

**БАКУ - 2017**

Работа выполнена в Институте Радиационных Проблем НАН  
Азербайджана

**Научные руководители:** **М.А. Гурбанов**  
*доктор химических наук, проф.*

**З.И. Искендерова**  
*кандидат химических наук, доц.*

**Официальные оппоненты:** **Х.Ф. Мамедов**  
*доктор химических наук*

**А.Ш. Алиев**  
*доктор химических наук*

**Ведущая организация:** Бакинский Государственный Университет  
(кафедра «Экологическая химия»)

Защита диссертации состоится «23» июня 2017 года в 15<sup>00</sup> часов  
на заседании Специализированного Совета Д.01.221 при Институте  
Радиационных Проблем Национальной Академии Наук Азербайджана  
по адресу: AZ 143, г. Баку, ул. Б. Вагабзаде 9.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института  
Радиационных Проблем НАН Азербайджана.

Автореферат разослан «22» мая 2017 года

**Ученый секретарь**  
**Специализированного Совета Д.01.221,**  
**доктор химических наук, доц.**

**Агаев Т.Н.**

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность темы.** Одними из стойких органических соединений (СОЗ) являются хлорированные бифенилы, синтезированные в 1881 г, они стали производиться в промышленном масштабе с 1929 в США, а их производство прекратилось с 1980-х г. За это время во всем мире было произведено около 1 миллиона т ПХБ. Из этого количества около 40 % попало в окружающую среду, а остальные 600 тыс. тонн все еще находятся в эксплуатации, что вызывает необходимость создания новых способов переработки и удаления СОЗ из сферы обращения.

Полихлорбифенилы (ПХБ) являются синтетическими диэлектрическими жидкостями, широко используемыми в энергетическом секторе – в трансформаторах, конденсаторах, электрических ключах и других оборудованных. Причиной тому являются высокие диэлектрические и изоляционные свойства, химическая и термическая стойкость, в результате которых они довольно долго живут в окружающей среде и распространяются на дальние расстояния, приводя к глобальному загрязнению. Из-за способности аккумуляции в жировых тканях организмов они сильно ослабляют иммунитет, и очень близки по действию к диоксидам. Учитывая вышеизложенное, они включены в список Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях. Азербайджанская Республика присоединилась к Стокгольмской конвенции в 2003 году и взяла обязательства о выводе из эксплуатации ПХБ содержащего оборудования и утилизации ПХБ масла. Инвентаризация, проведенная на предприятиях энергетического сектора Азербайджана в период 2010-2013 гг показала, что вес трансформаторного масла, загрязненного полихлорированными бифенилами составляет примерно 680 т, а вес оборудования 2450 т.

Учитывая высокую экологическую опасность ПХБ, которая связана с глобальным распространением за счет способности переноситься на дальние расстояния, со стойкостью к физическим и химическим факторам, биоаккумуляцией, токсическим воздействием на живые организмы, изучение их деградации и стойкости в окружающей среде под действием различных физических факторов является актуальной научной задачей. Анализ проведенных исследований показал, что интерес к радиационной химии хлорированных бифенилов продиктован следующими возможностями

применения источников ионизирующего излучения: очистка загрязненных масел от хлорированных бифенилов, изучение деградации ПХБ соединений в различных средах, особенно в водных, а также изучение радиационной стойкости ПХБ масел с целью их использования в качестве охлаждающих и диэлектрических жидкостей в контурах ядерных установок. Несмотря на обширные исследования по изучению процессов радиационно-химической очистки масел от ПХБ соединений, последние два аспекта, приведенные выше, исследованы недостаточно. Слабо изучены процессы деградации ПХБ изомеров в водной среде, радиолитиз высококонцентрированных ПХБ масел, отсутствует детальное изучение механизма процесса дехлорирования при помощи численного моделирования. Работа была выполнена согласно тематике Института Радиационных Проблем (№0106 Az00725).

**Целью данной диссертационной работы** является установление кинетических особенностей радиационно-химических и фотохимических процессов превращения ПХБ изомеров в составе технического масла марки «Совтол 10» и «Совол» под действием УФ-света и  $\gamma$ -излучения и выяснение механизма их деградации.

**Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:**

- Установление закономерностей фотохимического и радиационно-химического разложения ПХБ изомеров в составе трансформаторного масла под действием УФ-света и  $\gamma$ -излучения
- Изучение влияния УФ-света и  $\gamma$ -излучения на физико-химические и электрофизические параметры трансформаторного масла
- Исследование радиационно-химической и фотохимической деградации ПХБ содержащего масла в водной среде
- Изучение влияния изопропилового спирта (ИПС) и щелочи на радиационно-химическое разложение ПХБ масла в гексане
- Кинетическое моделирование разложения ПХБ изомеров в щелочной среде

**Научная новизна.** Впервые установлены кинетические закономерности радиолитического превращения изомеров ПХБ масла марки «Совтол 10», влияние времени УФ-облучения на удельное сопротивление, плотность и вязкость, изменение физико-химических

параметров водной среды при радиоллизе двухфазной системы вода + ПХБ содержащее масло. Установлены особенности кинетики превращения ПХБ изомеров при разных поглощенных дозах и количествах щелочи в системе ПХБ+ гексан + изопропиловый спирт + КОН и впервые проведено численное моделирование механизма соответствующих процессов.

**Объекты и методы исследования.** Объектами исследования работы являются ПХБ масло («Совтол 10»), конденсаторное масло («Совол»), системы: ПХБ содержащее масло + вода, ПХБ + гексан, ПХБ + гексан + ИПС, ПХБ+ гексан + ИПС + КОН. При проведении опытов использовались хроматографический метод анализа, колориметрический метод определения общего содержания хлора анализатором Dexsil L2000, методика определения металлов, спектроскопия образцов масла на спектрофотометре Varian-Cary-50, хлораргентометрический метод для определения концентрации хлора, пикнометрический метод с целью определения плотности образцов, методика определения кинематической вязкости с помощью вискозиметра, методика определения сопротивления, методика отбора проб.

#### **Основные положения, представленные на защиту:**

1. Результаты исследования радиационных и фотохимических процессов превращения полихлорированных бифенилов в различных средах.

2. Результаты изучения влияния поглощенной дозы и времени УФ-облучения на химические и электрофизические параметры ПХБ содержащих масел.

3. Результаты изучения процессов деградации полихлорированных бифенилов при радиоллизе и фотолизе двухфазной системы ПХБ + вода.

4. Результаты кинетического моделирования процессов радиолиза ПХБ изомеров в многокомпонентной системе ПХБ + гексан + ИПС + КОН.

**Практическая ценность.** Полученные результаты представляют интерес для радиационно-химической технологии очистки масел от хлорированных бифенилов и для оценки загрязнения водных сред от ПХБ соединений. Предложенный механизм представляет интерес для радиационной химии хлорсодержащих органических соединений. Результаты могут быть использованы для предприятий энергетического сектора, таких как “Azənerji” ОАО, SOCAR, “Bakielektriqşəbəkə”

(“Azərişiq” OAO), Министерство экологии и природных ресурсов при выборе инновационной технологии очистки масел от хлорированных бифенилов.

**Апробация работы.** Результаты работ докладывались на следующих конференциях: Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri IV Beynəlxalq konfransı (Bakı 2011), The V International Conference “Perspectives of peaceful use of nuclear energy” (Baku, 2012), Radiasiya tədqiqatları və onların praktiki aspektləri VIII konfrans (Bakı, 2013), IV Всероссийская конференция по химической технологии (Москва, 2012), IV Международная научно-практическая конференция «Проблемы и перспективы современной науки» (Москва, 2016), VIII Международная научно-практическая конференция «Наука в современном мире» (Киев, 2016).

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 14 работ, из них 7 статей, 3 тезиса и 4 материала конференции.

**Структура и объем работы.** Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, выводов, заключения и списка использованной литературы. Работа изложена на 151 странице, содержит 43 рисунка и графика, 25 таблиц. Список использованной литературы включает 160 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обосновываются актуальность диссертационной работы, цель, поставленные задачи, научная новизна, практическая ценность и основные положения, представленные на защиту.

**Первая глава** диссертационной работы посвящена анализу литературных данных, где обсуждаются традиционные и нетрадиционные методы утилизации ПХБ содержащего масла. Подробно анализируются радиационно-химические превращения ПХБ в органических растворителях, в трансформаторном и гидравлических маслах, лакокрасочных материалах. Анализ показывает, что применение радиационно-химических технологий экономически обоснован при низких концентрация ПХБ в масле. Анализируются также фотохимические процессы при облучении ПХБ соединений в растворителях, в которых селективное поглощение ПХБ молекул приводит к высокой эффективности разложения ПХБ молекул. Обсуждены также результаты исследования плазмохимического и электрохимического процессов очистки масел от ПХБ. Установлены малоизученные области исследования радиационных и фотохимических процессов, включающие, радиационно-

химическую стойкость ПХБ в различных средах и механизм возможных превращений.

**Вторая глава** посвящена методической части: хроматографический анализ полихлорбифенилов проводили на хроматографе марки Agilent Technologies 7820A, определение общего содержания хлора колориметрическим методом анализатором Dexsil L2000, определение металлов в объеме отработанного трансформаторного масла анализатором XRF Omega-4000 Innov-X, УФ-спектры поглощения стабильных слоев масел были определены на спектрофотометре Varian-Cary-50 в диапазоне длин волн 200-400 нм, хлораргентометрический метод для определения хлора в водной среде, рН-метр для определения кислотности среды, анализ кинематической вязкости трансформаторного масла проводили по методике ГОСТ Р 53708-2009 с помощью вискозиметра, относительную плотность масла определяли с помощью пикнометра по ГОСТ 3900-85, удельное сопротивление образцов трансформаторного масла измеряли согласно ГОСТ 6581-75, для определения поглощенной дозы  $\gamma$  излучения использовали ферросульфатный дозиметр, который пригоден для измерения дозы излучения от 20-400 кГр, для измерения поглощенной дозы от электронного излучения метановая дозиметрия, для измерения потока УФ-излучения использовали химический актинометр на основе фотолиза ацетона, определение ХПК водной части двухфазной системы проводились по методике ISO 8467-2009. Численное моделирование проводилось с помощью программы «КИНЕТ».

**Третья глава** посвящена изучению радиационных и фотохимических процессов при облучении технического трансформаторного масла марки «Совтол 10», содержащего 90 % полихлорированных бифенилов и 10 % трихлорбензола. Исследованные радиационные и фотохимические процессы включают 1) исследование радиолитического разложения полихлорированных бифенилов под действием  $\gamma$ -излучения 2) фотохимическое разложение ПХБ содержащего трансформаторного масла 3) влияние УФ-света на физико-химические и электрофизические параметры ПХБ содержащего трансформаторного масла 4) исследование радиационной- и фотохимической деградации ПХБ при радиолитическом разложении двухфазной системы вода + ПХБ содержащее трансформаторное масло.

**Четвертая глава** посвящена исследованию радиолитического разложения ПХБ масла в присутствии ПХБ + гексан + ИПС, радиолитического разложения системы ПХБ масла + гексан+ ИПС + КОН, численному моделированию кинетики

превращения ПХБ изомеров при радиоллизе изомеров ПХБ + гексан + ИПС + КОН, кинетическим особенностям деградации ПХБ изомеров, изопропилового спирта, образования воды и перекиси водорода.



## 1. Исследование радиолиза полихлорированных бифенилов под действием $\gamma$ -излучения

Изучена кинетика дехлорирования ПХБ изомеров в зависимости от поглощенной дозы при радиолизе трансформаторного масла «Совтол 10». Идентификацию и количественное измерение ПХБ изомеров проводили относительно калибровочной смеси ПХБ изомеров, содержащей основные компоненты технического масла. («Совтол-10», Arochlor, Kanechlor и другие). Идентифицированные изомеры следующие: ПХБ 18 (2, 2', 5 трихлорбифенил), ПХБ 28+31(2, 4, 4'-трихлорбифенил + 2, 4', 5'- трихлорбифенил), ПХБ 52 (2, 2', 5, 5'-тетрахлорбифенил), ПХБ 44 (2, 2', 3, 5'- тетрахлорбифенил), ПХБ 101 (2, 2', 4, 5, 5'пентахлорбифенил), ПХБ 118+149 ((2, 3', 4, 4', 5 пентахлорбифенил +2, 2', 3, 4', 5', 6-гексахлорбифенил), ПХБ 153 (2, 2', 4, 4', 5, 5'- гексахлорбифенил), ПХБ 138 (2, 2', 3, 4, 4', 5'-гексахлорбифенил), ПХБ 180 (2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'-гептахлорбифенил), ПХБ 194 (2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5'- октахлорбифенил). Установлено, что уменьшение концентрации идентифицированных ПХБ изомеров происходит линейно с повышением поглощенной дозы до 250 кГр. Из наклона кинетических кривых определены радиационно-химические выходы разложения, которые представлены в таблице 1.

**Таблица 1.**

Радиационно-химические выходы разложения идентифицированных изомеров при радиолизе ПХБ масла «Совтол 10».

ПХБ изомеры	ПХБ-52	ПХБ-101	ПХБ-149+118	ПХБ-138	ПХБ-153	ПХБ-общее
G, молекул/100 эВ	2,33	1,9	2,45	1,34	1,11	9,1

Как видно из таблицы радиационно-химический выход разложения ПХБ-52 (2, 2', 5, 5'-тетрахлорбифенил) и суммарный выход ПХБ 118+149((2, 3', 4, 4', 5 пентахлорбифенил +2, 2', 3, 4', 5', 6-гексахлорбифенил) больше, чем радиационно-химические выходы разложения остальных изомеров. Суммарный выход разложения ПХБ изомеров равен 9,1 молекул/100 эВ. Полученные результаты могут быть объяснены с учетом радиолиза ПХБ масел и реакцией захвата сольватированных электронов. Учитывая выше изложенное, для изменения концентрации ПХБ молекул, электронов и атомов хлора при радиолизе ПХБ масла можно написать следующие уравнения:

$$\frac{de}{dt} = G_e \cdot J \cdot 10^{-2}$$

$$-\frac{\partial[\text{ArCl}]}{\partial t}$$

$\frac{\partial \text{Cl}}{\partial t} = \omega_0 - k_4 [\text{Cl}][\text{ArCl}]$ , где  $G_e$  – радиационно-химический выход электронов при радиоллизе ПХБ, молекул/100 э, – мощность поглощенной дозы, Гр/с,  $k_i$  – константа скорости соответствующих реакций,  $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $\omega_0$  – скорость разложения и ионизации ПХБ молекул,  $\text{M s}^{-1}$ .

В условиях низких мощностей дозы и концентрации  $\text{O}_2$  по сравнению с концентрацией ПХБ можно считать  $\omega_1$  и  $\omega_2 \ll \omega_3$

$$\frac{\partial e}{\partial t} = G_e * J * 10^{-2} - k_2 [e][\text{ArCl}]$$

В условиях стационарности:  $\frac{\partial \text{Cl}}{\partial t} = 0$ ,  $\frac{\partial e}{\partial t} = 0$

Тогда:  $[e]_{\text{стац}} = \frac{G_e * J * 10^{-2}}{k_2 [\text{ArCl}]}$ ,

Тогда получим  $G_{[-\text{ArCl}]} = 2$ , где радиационно-химический выход ионов и атомов хлора при радиоллизе ПХБ молекул.

Из последнего выражения следует, что максимальный выход разложения ПХБ молекул находится в пределах 8-9 молекул/100 эВ, поскольку выходы электронов и ионов при радиоллизе органических веществ равны примерно 3 частиц/100 эВ.

## 2. Фотохимическое разложение ПХБ-содержащего трансформаторного масла

Для снятия УФ-спектров поглощения тонких слоев одну каплю масла наносили на стенку стандартной кюветы 10 мм, которая устанавливалась в вертикальном положении в гнездо спектрофотометра. Масло постепенно стекало на дно, и за счет сил смачивания и поверхностного натяжения образовывало слой на вертикальной стенке кюветы. Со временем толщина слоя уменьшалась. Стабильный слой масла с неизменчивым спектром поглощения получился после того, как образец держали больше 23 часов на воздухе. Спектры поглощения УФ стабильных слоев масел записаны на спектрофотометре Varian-Cary-50 в диапазоне длин волн 200-400 нм. При УФ - фотолизе энергия излучения поглощается

непосредственно молекулами ПХБ, что приводит к отрыву атомов хлора и образованию радикала ПХБ.



$S_0$  – нормальное состояние,  $S_2$  – возбужденное синглетное состояние,  $T_2$  – триплетное состояние



Как видно, сильное поглощение наблюдается при длинах  $\lambda < 300$  нм. Наблюдаемые максимумы полосы поглощения соответствуют  $\lambda_{\text{макс}} = 201.9\text{нм}, 205.1\text{нм}, 207.0\text{нм}, 211.0\text{нм}, 222.0\text{нм}, 227.1\text{нм}, 228.9\text{нм}, 231.9\text{нм}, 258.0\text{нм}$ . Установлено, что Abs (поглощения) соответствующих полос уменьшаются по мере увеличения времени облучения. Степень уменьшения Abs полос поглощения при облучении УФ светом при  $t=40$  мин составляет  $\sim 40-66\%$ . Таким образом, фотохимическое воздействие приводит к дехлорированию ПХБ, что подтверждается уменьшением интенсивности полос поглощения при воздействии УФ-излучения. Дополнительным подтверждением является образование хлора, концентрация которого достигает 0.1 мг/мл и слабым уменьшением рН среды от 5.7–5.1 при облучении образцов в пределах 5–40 мин. В результате вышеуказанных реакций происходит обрыв атомов хлора, и образующиеся радикалы реагируют с молекулами основных компонентов масла.

### 3. Влияние УФ-света на физико-химические и электрофизические параметры ПХБ содержащего трансформаторного масла.

В данной работе проведены исследования влияния УФ-света на удельное сопротивление, плотность и вязкость ПХБ масла «Совтол 10», «Совол» и трансформаторного масла, не содержащего ПХБ. Рост времени УФ-облучения приводит к уменьшению удельного сопротивления, вязкости и плотности ПХБ содержащего масла. Из температурной зависимости (298-388 К) удельного сопротивления образцов масел облученных при разном времени УФ-излучения определены энергии активации изменения удельного сопротивления, которые приведены в таблице 2.

**Таблица 2.**

Энергии активации при разном времени облучения (0, 1, 2.5, 3.5 часа) трансформаторного масла «Совтол 10», взятого с завода «Суперфосфат» г. Сумгаита.

<b>T</b> облуч., часов	0	1	2,5	3,5
<b>E</b> актив. ккал/моль	5,3	2,1	1,3	0,97

Как видно из таблицы с увеличением времени облучения, энергия активации уменьшается, что связано с ростом концентрации ионов и подвижности электроносителей за счет разрыва химической связи при облучении.

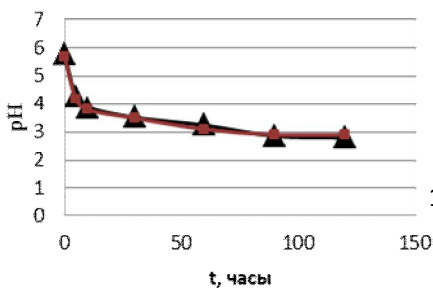
ПХБ масло является сильным диэлектриком, с удельным сопротивлением  $10^{11}$ - $10^{12}$  Ом м в свежем состоянии. Определяемые нами значения удельного сопротивления отработанного масла составляют  $10^9$  Ом м при  $25^\circ\text{C}$ , что ниже чем в свежем масле, что связано с ухудшением диэлектрических свойств (наличие металлических примесей и окисление отработанного масла). При облучении в результате дехлорирования образуются соляная кислота, что приводит к дополнительному уменьшению сопротивления масла.

#### 4. Исследование радиационной- и фотохимической деградации ПХБ при радиоллизе двухфазной системы вода + ПХБ содержащего трансформаторного масла.

В окружающей среде происходит увеличение содержание ПХБ, трансформация ПХБ в еще более токсичные продукты, их накопление в организме человека и животных вследствие их включения в пищевые цепи. Особую опасность вызывает поступление их 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 ( $1,5 \text{ г/см}^3$ ) ПХБ они обычно находятся на донных отложениях. Деградация ПХБ масел в воде под действием различных физических факторов слабо изучена. Имеется необходимость систематического изучения химической деградации ПХБ масел в воде под действием различных видов излучения. В настоящей работе изучено дехлорирование ПХБ масел в водной среде под действием УФ света и ионизирующего излучения. Для исследования использованы технические масла от трансформатора ТНЗ «Совтол-10» содержащего 90% ПХБ масла и 10% трихлорбензола и масла от конденсатора типа КСК состоящее в основном из пентахлорбифенилов.

На рисунке 1 представлено изменение рН при  $\gamma$ -излучении (а), УФ - излучении (б) системы 8г ПХБ масло («Совтол 10») и 30 г  $\text{H}_2\text{O}$ .

а)



б)

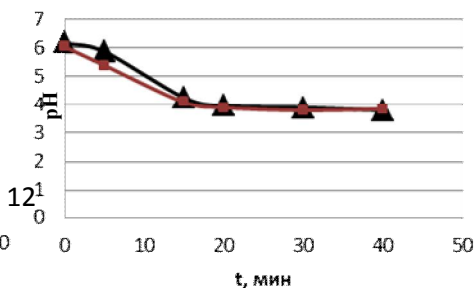


Рис. 1. Изменение рН при облучении  $\gamma$ -излучением (а) ( $I=0, 36$  Гр/с) и УФ-излучением (б) ( $I= 2 \cdot 10^{15}$  квант/с) систем: конденсаторное масло («Совол»▲)+ вода и трансформаторное масло («Совтол 10» □) +вода

Как видно, в обоих случаях рост дозы приводит к уменьшению рН среды, что связано с реакциями первичных частиц радиолиза воды и прямым радиолизом ПХБ молекул. Расчеты показывают, что около 20 % излучения поглощается молекулами ПХБ, остальная часть молекулами воды.

Хлорированные ароматические углеводороды обладают значительным сродством к электрону, поэтому наиболее вероятный механизм дехлорирования молекул ПХБ включает их реакции с гидратированными электронами (механизм Шермана). Причем константы скорости гидратированных электронов с молекулами ПХБ растут с ростом содержания хлора в них.

Несмотря на плохую растворимость трансформаторного масла в воде при радиолизе двухфазной системы вода + ПХБ часть образующихся продуктов могут диффундировать в водную часть системы. Поэтому целесообразно было изучение изменения общего количества органических веществ в водной части системы.

а)

б)

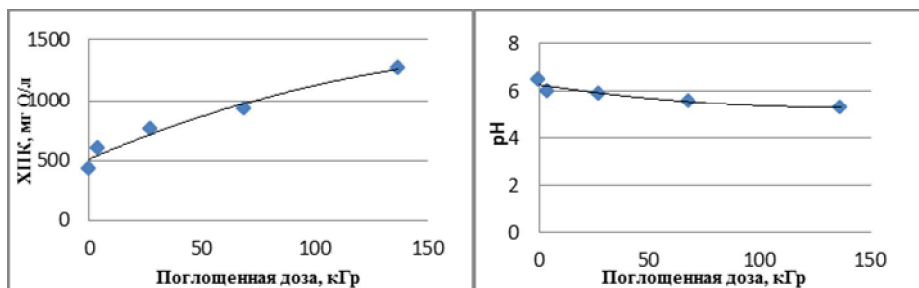


Рис. 2. (а) - Зависимость ХПК водной части системы вода + трансформаторное масло, с концентрацией ПХБ 15 мг/кг от поглощенной дозы. (б) - Зависимость рН водной части системы вода (10 мл) + трансформаторное масло (5 мл), с концентрацией ПХБ 15 мг/кг от поглощенной дозы. ( $I=0,21$  Гр/с)

Как видно, из-за диффузии ПХБ молекул в водную часть системы происходит их радиолитическое разложение, что приводит к повышению кислотности, концентрации ПХБ изомеров и компонентов масел. Дополнительным подтверждением является изменение интенсивности полос поглощения с ростом времени облучения, идентифицированные нами экспериментально.

*Четвертая глава* посвящена исследованию радиоллиза ПХБ масла в присутствии гексан + изопропиловый спирт, радиоллиза системы ПХБ масло + гексан+ изопропиловый спирт + КОН, численному моделированию кинетики превращения ПХБ изомеров при радиоллизе изомеров ПХБ + гексан + ИПС + КОН, кинетическим особенностям деградации ПХБ изомеров, изопропилового спирта, воды и перекиси водорода.

### **5. Исследование радиоллиза ПХБ масла в присутствии ПХБ + гексан + изопропиловый спирт**

Для исследования взяты ПХБ масла «Совтол-10» в растворе с гексаном и изопропиловым спиртом, что составляло соответственно (0,25 г + 8 мл + 0,5 мл). Выбор гексана обусловлен хорошей растворимостью ПХБ масел, а изопропилового спирта из-за высокого сродства к электрону. Следили за изменением концентрации изомеров ПХБ, содержащих три, тетра, пента, гекса, гепта и октахлорбифенилы в орто положении. Выбранные для исследования изомеры составляют основную массу технического ПХБ масла и являются диоксиноподобными хлорорганическими соединениями, представляющие высокую опасность для окружающей среды.

Изучение кинетики изменения общей концентрации идентифицированных изомеров ПХБ в растворе гексана (0,25 г+8 мл) и ИПС + гексана (0,25 г+0,5 мл+8 мл) в зависимости от поглощенной дозы показало, что характер кинетической кривой зависит от состава системы. В случае системы ПХБ + гексан рост поглощенной дозы приводит к уменьшению концентрации ПХБ.

В случае радиоллиза системы ПХБ + гексан + ИПС общая концентрация идентифицированных изомеров сначала увеличивается с ростом поглощенной дозы, а затем рост поглощенной дозы приводит к уменьшению концентрации ПХБ изомеров. С учетом относительной доли концентрации изомеров рассчитан средний молекулярный вес смеси. Повышение общей концентрации ПХБ в случае радиоллиза ПХБ + гексан + ИПС может быть связано с дополнительным образованием изомеров ПХБ за счет радиолитической деградации других имеющихся ПХБ изомеров в масле, не идентифицированных в данной работе, поскольку в техническом ПХБ масле содержится около 55-60 изомеров.

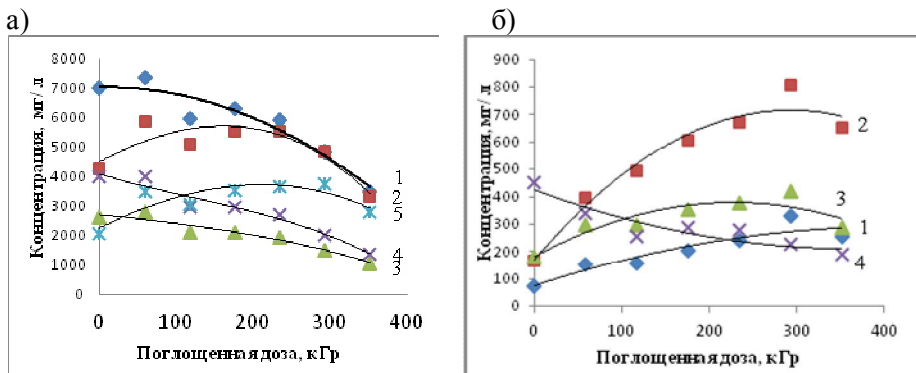


Рис. 3. а) Кинетика изменения концентрации изомеров ПХБ 1- (149+118), 2- ПХБ (101), 3-ПХБ (153) 4-ПХБ (138) и 5- ПХБ (52), б) 1-ПХБ (18), 2-ПХБ (31+28), 3-ПХБ (44) и 4-ПХБ (180) от поглощенной дозы при радиоллизе системы ПХБ + гексан + изопропиловый спирт. ( $I=0,30$  Гр/с)

Как видно, характер изменения концентрации изомеров в зависимости от дозы различен для отдельных изомеров в смеси. Концентрация изомеров ПХБ- (18) (2, 2', 5 трихлорбифенил), ПХБ- (31+28) (2, 4, 4'- трихлорбифенил + 2, 4', 5- трихлорбифенил), ПХБ- (44) (2, 2', 3, 5'- тетрахлорбифенил), ПХБ- (101) (2, 2', 4, 5, 5' пентахлорбифенил), ПХБ- (52) (2, 2', 5, 5'-тетрахлорбифенил) повышается с ростом поглощенной дозы. В отличие от них концентрация изомеров ПХБ (149+118) (2, 3', 4, 4', 5 пентахлорбифенил+2, 2', 3, 4', 5', 6-гексахлорбифенил), ПХБ- (153) (2, 2', 4, 4', 5, 5'- гексахлорбифенил), ПХБ- (138) (2, 2', 3, 4, 4', 5'- гексахлорбифенил), ПХБ-180 (2, 2', 3, 4, 4', 5, 5' гептахлорбифенил) от поглощенной дозы монотонно снижается. Для других изомеров снижение концентрации наблюдается только при дозах больше 240 кГр.

Вероятно, что при начальных дозах происходит дополнительное образование ПХБ изомеров с низким содержанием хлора. Из наклона начальной части кинетических кривых рассчитаны радиационно-химические выходы соответствующих процессов при радиоллизе смеси ПХБ + гексан + ИПС, которые представлены в таблице 3.

**Таблица 3.**

Радиационно-химические выходы соответствующих процессов при радиоллизе смеси ПХБ + гексан + изопропиловый спирт.

ПХБ изомеры	ПХБ-18	ПХБ-	ПХБ-44	ПХБ-101	ПХБ-	ПХБ-153	ПХБ-	ПХБ-	ПХБ-52	Общий
-------------	--------	------	--------	---------	------	---------	------	------	--------	-------



		31+28			149+118		138	180		выход деградации ПХБ
<b>С, мг/кг/100гВ</b>	0,280	0,094	0,32	0,210	-0,024	-0,081	-0,156	-0,023	0,28	1,47

Как видно из таблицы, радиационно-химические выходы образования ПХБ изомеров, с относительно низким содержанием хлора находятся в пределах 0,094-0,32 молекул/100 эВ. Радиационно-химические выходы разложения ПХБ изомеров с более высоким содержанием хлора находятся в пределах 0,02-0,16 молекул/100 эВ. Суммарный выход образования ПХБ изомеров составляет 1,19 молекул/100 эВ, а разложения 0,28 молекул/100 эВ, что свидетельствует об образовании ПХБ изомеров с низким содержанием хлора из не идентифицированных ПХБ изомеров с высоким содержанием хлора. Следует отметить, что использованное техническое масло «Совтол 10» содержит ~ 55-60 конгенов, мы следили за процессом деградации только 11 из них.

Методом импульсного радиолита и электронных акцепторов было установлено, что молекулы хлорированных бифенилов разлагаются в реакциях сольватированных электронов ( $k=0,5 \cdot 10^9 - 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ) и в реакциях переноса электрона от анион-радикалов, образующихся при захвате сольватированных электронов молекулами бифенила ( $k=1,8 \pm 0,3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ) и других полициклических ароматических соединений, таких как флуорен ( $10^7-10^8 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ), фенантрен ( $k=4,5 \pm 0,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$ ) и других, являющиеся компонентами трансформаторного масла. В исследуемой нами системе электроны могут захватываться молекулами ПХБ, молекулами трихлорбензола, которые присутствуют в составе технического масла «Совтол-10» в количестве 10 % и молекулами растворенного кислорода, количество которых составляет  $4,5 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Согласно литературным данным, трихлорбензол не влияет на процесс дехлорирования ПХБ в составе «Совтол 10».

Относительная скорость процесса дехлорирования определяется соотношением констант скоростей соответствующих реакций и концентраций ПХБ изомеров, трихлорбензола (ТХБ) и растворенного кислорода по ниже приведенным реакциям:



$$k_3 = 2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ c}^{-1}$$



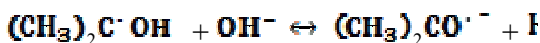
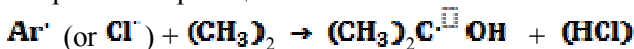
$$\frac{w_1}{w_2} \approx 60, \quad \frac{w_1}{w_3} \approx 0,07$$

В условиях эксперимента получим:

Как видно, в условиях эксперимента ( $[\text{ПХБ}] = 2,1 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{ТХБ}] = 2,1 \cdot 10^{-4}$  моль/л), электроны в основном захватываются молекулами растворенного кислорода, что значительно уменьшает скорость дехлорирования ПХБ. Если принять радиационно-химический выход электронов примерно за 3 частиц/100 эВ, тогда, используя выше приведенные значения, получим  $0,07 \cdot 3 = 0,21$  электрон/100 эВ, что близко к выходу дехлорирования ПХБ изомеров ( $0,024 + 0,081 + 0,156 + 0,023 = 0,18$  молекул/100 эВ).

### 6. Исследование радиолитической системы ПХБ + масло + гексан + изопропиловый спирт + КОН

Для повышения скорости радиолитического разложения ПХБ следует повысить концентрацию сольватированных электронов или отрицательных ионов, поскольку выход сольватированных электронов ограничен и не превышает несколько частиц/100 эВ, концентрация отрицательных ионов в облучаемой системе может быть повышена за счет электролитической диссоциации щелочи  $\text{MeOH} \rightarrow \text{Me}^+ + \text{OH}^-$ . В наших исследованиях в качестве щелочи использовали КОН, которая полностью диссоциирует:  $\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$ , что приводит к сильному увеличению концентрации отрицательных ионов. Концентрация  $\text{OH}^-$  в системе, в условиях проведения опыта, составляет  $6,02 \cdot 10^{22}$  частиц/л. Молекулы полихлорбифенила, захватывая сольватированные электроны, расщепляются на радикалы ПХБ и ионы хлора. В дальнейшем протекают реакции:



Таким образом, в присутствии щелочи происходит эффективное образование анионов, которые в дальнейшем принимают участие в цепном процессе дехлорирования молекул ПХБ. В присутствии кислорода имеет место захвата сольватированных электронов или тушение возбужденных молекул ПХБ, что приводит к значительному замедлению процесса.

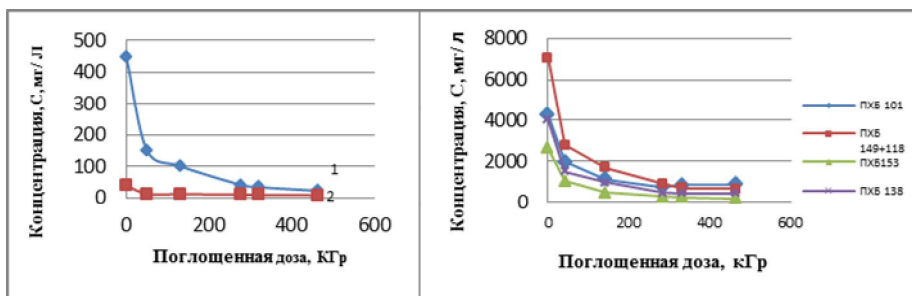


Рис. 4. Кинетика изменения концентрации изомеров 1- ПХБ (180), 2- ПХБ (194), ПХБ-101, ПХБ-149+118, ПХБ-153 и ПХБ-138 от поглощенной дозы в присутствии КОН. ( $I=0,30$  Гр/с)

Как видно, концентрация гепта и октахлорбифенилов уменьшается с ростом дозы и при дозе порядка 470 кГр они практически полностью разлагаются. С ростом поглощенной дозы концентрация пента и гексахлорбифенилов также уменьшается, хотя степень разложения немного меньше, чем у гепта- и октахлорбифенилов.

Радиационно-химические выходы разложения ПХБ изомеров, рассчитанные на основе кинетических кривых, представленные на рисунке 4 приведены в таблице 4.

**Таблица 4.**

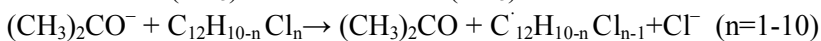
Радиационно-химические выходы разложения ПХБ изомеров при радиоллизе системы ПХБ масло + гексан + ИПС + КОН.

ПХБ изомеры	ПХБ-149+118	ПХБ-101	ПХБ-138	ПХБ-153	ПХБ-180	ПХБ-194	Итого
G, молекул/100 эВ	2,7	1,61	1,57	1,01	0,14	0,01	7,04

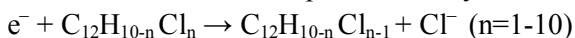
Как видно из таблицы с более высоким выходом разлагаются пента и гексахлорбифенилы, что, в основном, связано с высоким содержанием их в исходной смеси. Полученные результаты указывают на нецепной характер дехлорирования, связанный с наличием кислорода в облучаемой системе. С ростом концентрации КОН деградация ПХБ изомеров увеличивается, и при наличии в системе 2,5-3 моль КОН на литр изопропилового спирта достигает максимального значения, связанного с ограниченной растворимостью КОН (0,88 моль/л) в изопропиловом спирте.

**7. Численное моделирование кинетики превращения ПХБ изомеров при радиоллизе изомеров ПХБ + гексан + изопропиловый спирт + КОН**

Анализирована формальная кинетическая схема, включающая 52 элементарные реакции, протекающие в системе гексан +ИПС+КОН+ПХБ включает процессы, протекающие при радиоллизе гексана и радиолитических превращениях молекул ИПС и ПХБ. Поскольку гексан (~94 % объема) является основным компонентом смеси, анализу подвергались основные реакции распада молекул гексана и образующихся при этом активных частиц. В смеси с изопропиловым спиртом часть энергии, поглощенная молекулами гексана передается молекулам спирта. Потенциал ионизации гексана составляет 10,18 эВ, а изопропилового спирта 10,12 эВ. Сравнение потенциалов ионизации молекул гексана и изопропилового спирта показывает, что передача заряда молекулам изопропилового спирта может протекать весьма эффективно (почти резонансно). Время жизни возбужденных молекул гексана 0,7 нс. Вероятно, что возбужденные молекулы гексана распадаются с образованием радикалов раньше, чем передают электронное возбуждение молекулам изопропилового спирта. Другими возможными каналами радиолитического разложения изопропилового спирта являются реакции молекул спирта с атомами водорода, углеводородными радикалами и электронами. При добавлении КОН в систему образующиеся  $\text{OH}^-$  эффективно превращают радикалы  $(\text{CH}_3)_2\text{CON}\cdot$  в  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^-$ , которые участвуют в процессах дехлорирования ПХБ молекул:



Эффективно идет также захват электронов молекулами ПХБ



Известно, что молекулы ПХБ с высоким содержанием хлора более эффективно захватывают электроны, чем молекулы ПХБ с низким содержанием хлора. Учитывая литературные данные о значении констант скоростей для некоторых ПХБ молекул, нами оценены значения констант скорости реакций электронов для других ПХБ содержащих молекул. В присутствии растворенного кислорода происходит конкуренция за захват электронов. Элементарные реакции представляют процессы, происходящие в физико-химической и химической стадии процесса ( $\tau > 10^{-5}$  с). На рисунке представлено изменение концентрации ПХБ изомеров, а также образующихся продуктов, бифенилов и ионов хлора.

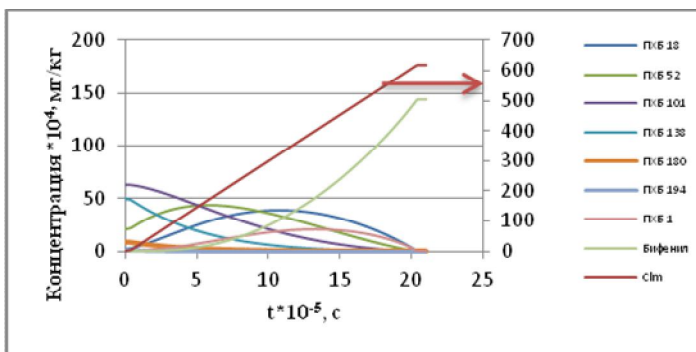


Рис. 5. Кинетика изменения концентрации ПХБ изомеров, а также образующихся продуктов – бифенилов (ПХБ 1) и ионов хлора от времени облучения

При дозе  $7,2 \cdot 10^2$  кГр ПХБ изомеры полностью расходуются и в качестве конечных продуктов образуются бифенилы и соляная кислота. В таблице 5 приведены радиационно-химические выходы образования (ПХБ 18, 52 монохлорбифенилов, бифенилов и Cl) и разложения (ПХБ 101, 138, 180).

**Таблица 5.**

Радиационно-химические выходы образования (ПХБ 18, 52 монохлорбифенилов, бифенилов и Cl) и разложения (ПХБ 101, 138, 180).

	ПХБ-18	ПХБ-52	(-) ПХБ-101	(-) ПХБ-138	(-) ПХБ-180	ПХБ-1	Бифенил	Cl
G молекул/ 100 эВ	0,45	0,30	0,76	0,61	0,15	0,45	2,1	5,1

\* (-) относится к разложению ПХБ изомеров

Суммарный выход разложившихся ПХБ изомеров равен 2,7 молекул / 100 эВ, что примерно равно выходу бифенила. Проведен расчет изменения концентрации изопропилового спирта и ацетона от поглощенной дозы, которая носит линейный характер. Рассчитаны радиационно-химические выходы, которые составляют  $G_{(-ИПС)} = 4,8$  молекул/100 эВ,  $G_{(CH_3)_2CO} = 4$  молекул/100 эВ. Как видно, радиационно-химический выход расходования ИПС примерно равен радиационно-химическому выходу образовавшегося ацетона, которые близки суммарному выходу положительных зарядов радиолитического разложения гексана. Рассчитаны радиационно-химические выходы образования  $H_2$ ,  $CH_4$ ,

$C_2H_4$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ , которые находятся в согласии с литературными данными с учетом электронной плотности гексана.

### **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ**

1. С применением современных физико-химических методов исследовано изменение концентрации ПХБ-изомеров, количество хлора, УФ-спектры, удельное сопротивление, вязкость, рН показатель и химического потребления кислорода (ХПК) от поглощенной дозы до 500 кГр при  $\gamma$ -радиолизе и УФ-фотолизе хлорированных бифенилов и его растворов в органических растворителях и в двухфазной системе ПХБ+вода. Определены радиационно-химические выходы соответствующих процессов, величины которых свидетельствуют о нецепном характере реакции дехлорирования ПХБ.
2. Установлено, что в присутствии растворителей (гексан+изопропиловый спирт) характер кинетики изменения концентрации отдельных изомеров от поглощенной дозы зависит от количества хлора в ПХБ. Так, для изомеров ПХБ (153), ПХБ (138) и ПХБ (180) концентрация высокохлорированных ПХБ уменьшается с ростом дозы почти линейно, а для низкохлорированных изомеров ПХБ (149+118), ПХБ (101), ПХБ (52), ПХБ (18), ПХБ (131+28) и ПХБ (44) рост дозы сначала приводит к повышению концентрации, а затем к уменьшению. При радиолизе системы ПХБ + гексан +изопропиловый спирт + КОН определено оптимальное количество КОН, равное  $\sim 20$  % по отношению к ИПС, необходимое для разложения до 90% ПХБ при концентрациях 50-2500 мг/кг при дозе 470 кГр.
3. Из температурной зависимости удельного сопротивления масла при разном времени УФ-облучения (до 3,5 ч,  $I=5 \times 10^{15}$  квант/с) была определена энергия активации, величина которой уменьшается с ростом времени облучения от 5,3 до 1 ккал/моль, что связано с дехлорированием ПХБ молекул и образованием кислот.
4. При радиолизе двухфазной системы ПХБ+вода, ХПК органических соединений в водной среде увеличивается с ростом поглощенной дозы в интервале (4,1-136,8) доз кГр, что указывает на радиационно стимулированные процессы диффузии ПХБ и их продуктов превращения в водной части системы. Изменение спектров поглощения и кислотности среды в зависимости от дозы также свидетельствуют о деградации ПХБ молекул в водной части системы.



5. На основе формальной кинетической схемы, состоящей из 52 элементарных реакций, протекающих в системе гексан + ИПС + КОН + «Совтол 10» проводился расчет кинетики превращения ПХБ изомеров, кинетика расходования кислорода, изопропилового спирта и продукта его превращения-ацетона, а также кинетика образования продуктов  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$ ,  $C_5H_{12}$ ,  $C_6H_{12}$ ,  $C_{12}H_{24}$ ,  $C_{12}H_{26}$ . Адекватность предложенного механизма подтверждается соответствием величин радиационно-химических выходов продуктов, рассчитанных по предложенному механизму, основанного на реакциях электронов и отрицательных ионов с молекулами ПХБ с литературными данными.

### **ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ**

#### **ПРЕДСТАВЛЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:**

1. Qurbanov Ə.H., Cavanşirova Ə.Ə., Qurbanov M.Ə., Şəfiyeva Ş.M. Polixlorbifenilli transformator yağlarının КОН iştiraki ilə radiolizi Kimya problemləri №4 Bakı 2011, s. 600-604
2. Qurbanov Ə.H., Qurbanov M.Ə., İskəndərova Z.İ., Şəfiyeva Ş.M., Əliyeva S.H., Cavanşirova Ə.Ə. Polixlorbifenilli transformator yağlarının kalium hidroksidin iştiraki ilə radiolizi / Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri IV Beynəlxalq konfransı 2011, s. 115
3. Гурбанов М.А., Искендерова З.И., Гулиева У.А., Джаванширова А.А. Радиолитическое дехлорирование ПХБ-вода // Kimya problemləri, 2012, №2, с. 292-296
4. Qurbanov M.Ə., İskəndərova Z.İ., Şəfiyeva Ş.M., Abdullayev E.T., Cavanşirova Ə.Ə. Hidrogenin PХB-li yağların fotokimyəvi xloruzlaşma prosesinə təsiri / The V International Conference “Perspectives of peaceful use of nuclear energy”, Baku, 2012, s.125
5. Qurbanov M.Ə., Qurbanov Ə.H., Cavanşirova Ə.Ə., Əliyeva S.H. Polixlorbifenilli (PХB) transformator yağlarının radiasion xloruzlaşdırılma prosesinə müxtəlif kimyəvi reagentlərin təsiri. / The V International Conference “Perspectives of peaceful use of nuclear energy”, Baku, 2012, s.125
6. Курбанов М.А., Джаванширова А.А., Курбанов А.Г., Алиева С.Г. Радиолитическое дехлорирование ПХБ содержащих масел в присутствии гидроксида калия и пропилового спирта / Химическая технология, 4 Всероссийская конференция по химической технологии. Москва, 2012, с. 393-395.

7. Курбанов М.А., Курбанов А.Г., Джаванширова А.А., Шафиева Ш.М. Образование газообразных продуктов при  $\gamma$ -радиолизе ПХБ-содержащего масла «Совтол 10» / *Radiasiya tədqiqatları və onların praktiki aspektləri VIII konfrans*. Bakı: 2013, s.142
8. Джаванширова А.А., Искендерова З.И., Абдуллаев Э.Т., Курбанов М.А. Влияние щелочи на процесс радиационно-химического дехлорирования полихлорбифенилов / 4 Международная научно-практическая конференция «Проблемы и перспективы современной науки», Москва: 2016, с.142-145
9. Искендерова З.И., Джаванширова А.А., Курбанов М.А. Фотохимическая деградация полихлорбифенилов в водной среде / По результатам 8 международной научно-практической конференции «Наука в современном мире», 2016, г. Киев, с.13-17
10. Искендерова З.И., Джаванширова А.А., Курбанов М.А. Исследование фотолиза полихлорбифенил содержащего трансформаторного масла методом УФ спектроскопии // *Оптика и спектроскопия*, 2016, том 120, № 5, с. 877–879
11. Джаванширова А.А., Искендерова З.И., Абдуллаев Э.Т., Курбанов М.А. Исследование радиолиза полихлорированных бифенилов под действием  $\gamma$ -излучения. *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований* № 4, 2016, с. 898-901.
12. Javanshirova A.A., Iskenderova Z.I., Gurbanov M.A. Research of polychlorinated compounds in used transformer oil. *Journal of radiation research*, 2016, Vol. 3, №2, p. 42-47
13. Джаванширова А.А., Искендерова З.И., Абдуллаев Э.Т., Курбанов М.А. Особенности кинетики радиационно-химического дехлорирования ПХБ масла («Совтол 10») в присутствии органических растворителей. *Фундаментальные исследования*, 2017, № 4 (2), с.242-246
14. Джаванширова А.А., Искендерова З.И., Абдуллаев Э.Т., Курбанов Влияние УФ-света на удельное сопротивление и вязкость отработанного технического трансформаторного масла «Совтол 10». *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. 2017, № 5 (2). с. 243-247.

## **POLİXLORBİFENİL TƏRKİBLİ YAĞLARIN RADİASIYA VƏ FOTOKİMYƏVİ ÇEVRİLMƏLƏRİ XÜLASƏ**

Dissertasiya işinin məqsədi texniki “Sovtol 10” və “Sovol” tipli yağların tərkibindəki PXB izomerlərin  $\gamma$  - və UB-şüalanmanın təsiri ilə radiasiya-kimyəvi və fotokimyəvi çevrilmə proseslərinin kinetik xüsusiyyətlərinin tədqiqidir. Tədqiqat işində müasir fiziki-kimyəvi metodlardan (xromatoqrafiya, UB-spektroskopiya), standart kimyəvi analiz metodlarından (OKT, pH,  $\rho$  və sıxlıq) istifadə edilmişdir. Nəticələr xlorlaşmış bifenillərin müxtəlif həlledicilərdə və mühitlərdə radiasiya-fotokimyəvi çevrilmə proseslərinin kinetikasını, udulan dozanın və UB-şüalanma müddətinin yağın kimyəvi və elektrofiziki parametrlərinin təsirini, ikifazlı PXB-su sisteminin radiolizi və fotolizi nəticəsində xlorlaşmış bifenillərin deqradasiya prosesləri və alınmış nəticələrin kinetik modelləşməsinə əhatə edir.

Göstərilmişdir ki, PXB-lərin radiolizi zamanı identifikasiya olunmuş izomerlərin qatılığının dozadan asılılığı xətti xarakter daşıyır və çevrilmə prosesinin yekun radiasiya-kimyəvi çıxımı 9 molekul/100eV tərtibindədir. Üzvi həlledicilərin sistemdə olduğu halda PXB izomerlərin qatılığının dozadan asılılığı eksterimal xarakter daşıyır. Qatılıqın maksimum qiyməti PXB izomerlərin ilkin qatılığından aşıdır. Qələvi mühitdə PXB-lərin çevrilmə prosesi sürətlənir və KOH-ın qatılığının izopropil spirtinə nisbətən 20% miqdarında maksimum qiymətə çatır.

Müəyyən edilmişdir ki, udulan doza və UB-şüalanma müddəti artdıqca sistemin qatılığı və yağın xüsusi müqaviməti azalır. Xüsusi müqavimətin temperaturdan asılılığından aktivləşmə enerjisinin qiyməti müəyyən edilmişdir.

İlk dəfə olaraq 52 elementar reaksiyadan ibarət heksan+izopropil spirti+KOH+PXB sisteminin radioliz prosesinin kinetik modelləşdirilməsi aparılmış və göstərilmişdir ki, PXB izomerlərinin dozadan asılı olaraq qatılığının dəyişməsi, yaranan əlavə məhsulların radiasiya-kimyəvi çıxımları təcrübə və ədəbiyyat qiymətləri ilə uyğunluq təşkil edir.

**PHOTOCHEMICAL AND RADIOLYTIC CONVERSIONS OF  
POLYCHLORINATED BIPHENYL-CONTAINING OILS  
RESUME**

The aim of the thesis is research the kinetic properties of conversion of PCB isomers in technical used oils as "Sovtol 10" and "Sovol" under  $\gamma$  - UV-radiation. Advanced physical and chemical methods of research (chromatography, UV-spectroscopy), standard chemical analysis methods (COD, pH,  $\rho$  and density) were applied. The results of researches comprise: radiation- photochemical conversion of polychlorinated biphenyls in different solvents and media, influence of absorbed dose and UV-radiation time on chemical and electro-physical parameters of oil, degradation of polychlorinated biphenyls in two-phase PCB-water system at radiolysis and photolysis processes and the kinetic modelling of obtained results.

It's shown that the concentration dependence of PCB isomers on dose has linear nature and the total radiation-chemical yield of conversion is 9 molecules/100eV. Dependence of PCB isomers concentration on dose has an extremal character. The maximum value of conversion is depending on initial concentration of PCB. The rate of PCBs conversion is increasing with the alkaline quantity up to 20% relatively to isopropyl alcohol. It was determined that with increasing UV radiation time and absorbed dose, the viscosity and specific resistivity of the oil are decreasing. The activation energy was estimated from temperature dependence of  $\lg \rho$  at different time of UV-radiation.

The kinetic modeling, including 52 elementary reactions of the radiolysis of the system hexane + isopropyl alcohol + KOH + PCB has been firstly provided, the concentration change of PCB isomers at various doses and radiation-chemical yields of additional products, which are in compliance with experimental and literature data are calculated.

Tiraj 100. Format 60x84 <sup>1</sup>/<sub>16</sub>

---

Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyasının mətbəəsi  
Bakı ş., H.Cavid pr-ti 115

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI  
RADİASİYA PROBLEMLƏRİ İNSTİTUTU**

---

Əlyazması hüququnda

**ƏFSANƏ ƏBÜLFƏT QIZI CAVANŞİROVA**

**POLİXLORBİFENİL TƏRKİBLİ YAĞLARIN RADİASİYA-  
VƏ FOTOKİMYƏVİ ÇEVRİLMƏLƏRİ**

2305.01 – nüvə kimyası

kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi  
almaq üçün təqdim edilmiş dissertsiyanın

**AVTOREFERATI**

**BAKI - 2017**