

Радиационные и фотохимические методы дехлорирования полихлорбифенилов (обзор)

З. И. Искендерова

Институт Радиационных Проблем, Национальная Академия Наук Азербайджана, г. Баку,
Азербайджанская республика, e-mail: zenfira_iskenderova@mail.ru

Поступила в редакцию 15.10.2019 г.

Аннотация – В обзоре анализируются результаты исследований и разработок, посвященных применению радиационно-химических и фотохимических методов для дехлорирования опасных химических соединений – полихлорированных бифенилов (ПХБ). ПХБ широко выпускались ранее для применения в качестве диэлектрических жидкостей в трансформаторах и конденсаторах или в качестве присадок к трансформаторным маслам, которые до сих пор продолжают использоваться. В настоящее время ПХБ признаны стойкими органическими загрязнителями и, согласно Стокгольмской конвенции, должны быть обезврежены, а их запасы подлежат утилизации. В обзоре обобщена информация об исследованиях, в которых с помощью радиации и фотохимического воздействия выполняется очистка от ПХБ трансформаторных масел, гидравлических масел и некоторых видов жидких отходов. Рассмотрено воздействие на полихлорбифенилы различных видов ионизирующего излучения и ультрафиолетового излучения, в том числе в присутствии растворителей, щелочи и различных окисляющих добавок. Приведены энергетические выходы разложения, рассмотрены механизмы и скорости реакций дегградации, степени разложения, продукты реакций. Сделанные выводы могут быть использованы в качестве практических рекомендаций по обезвреживанию систем, содержащих ПХБ, указанными методами.

Ключевые слова: полихлорированные бифенилы, дехлорирование, трансформаторное масло, гамма-излучение, УФ-излучение.

Radiation and Photochemical Methods of Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls (Review)

Z. I. Iskenderova

Institute of Radiation Problems, National Academy of Sciences of Azerbaijan, Baku,
Republic of Azerbaijan, e-mail: zenfira_iskenderova@mail.ru

Received October 15, 2019

Abstract – The review examines research and development progress referring to application of radiation-chemical and photochemical methods for dechlorination of hazardous chemical compounds – polychlorinated biphenyls (PCBs). PCBs have been widely produced previously as dielectric fluids used in transformers and condensers, or as additives for transformer oils, which are still being in use. Currently, PCBs have been recognized as persistent organic pollutants and, according to the Stockholm Convention on POPs, are required detoxification and disposal of their stockpiles. The review summarizes studies applying radiation and photochemical procedures for degradation of PCBs which are contained in transformer oils, hydraulic oils, and some types of liquid wastes. An effect of ionizing radiation and ultraviolet radiation on polychlorinated biphenyls is considered, including degradation protocols involving the presence of solvents, alkali and various kinds of oxidizing agents. The values of degradation energy yields, supposed mechanisms, calculated rates of degradation reactions, degrees of decomposition, and dechlorination products are discussed. The conclusions drawn can be used as practical recommendations for disposal of PCB-based systems with the help of the methods indicated above.

Keywords: polychlorinated biphenyls, dechlorination, transformer oil, gamma-irradiation, UV-radiation.

ВВЕДЕНИЕ

Полихлорированные бифенилы (ПХБ), впервые синтезированные в 1881 г., являются одними из наиболее известных стойких органических загрязнителей (СОЗ), представляющих высокую опасность для окружающей среды и здоровья человека [1–3].

Благодаря отличным диэлектрическим и изоляционным свойствам, химической и термической стойкости ПХБ широко применялись в промышленности, главным образом, в энергетическом секторе – в трансформаторах, конденсаторах, электрических ключах и других видах оборудования. С 1929 г. до конца 1980-х годов ПХБ производились в промышленном масштабе.

Со временем выяснилось, что ПХБ довольно долго живут в окружающей среде и распространяются на дальние расстояния, что приводит к глобальному загрязнению. Из-за способности аккумулироваться в жировых тканях организмов они сильно ослабляют иммунитет живых организмов и очень близки по действию к диоксинам.

ПХБ внесены в списки Стокгольмской конвенции о СОЗ [4], согласно которой их производство запрещено, а запасы подлежат утилизации. За время их производства во всем мире было произведено около 1 миллиона т ПХБ. Из этого количества около 40% попало в окружающую среду, а остальные 600 тыс. т все еще находятся в эксплуатации, что вызывает необходимость создания новых способов переработки и удаления СОЗ из сферы обращения.

Азербайджанская Республика присоединилась к Стокгольмской конвенции в 2003 году и взяла обязательства о выводе из эксплуатации ПХБ-содержащего оборудования и утилизации ПХБ масла до 2025 года [5]. 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 общий вес оборудования 2450 т [6].

Учитывая высокую экологическую опасность ПХБ, которая связана с глобальным распространением за счет их способности переноситься на дальние расстояния [7, 8], а также такими их свойствами, как стойкость к физическим и химическим факторам, биоаккумуляция [9], токсическое воздействие на живые организмы [10–12], изучение их деградации и стабильности в окружающей среде под действием различных физических факторов является актуальной научной задачей.

Существующие промышленные способы очистки масел от ПХБ-соединений обычно разделяют на две основные группы:

1) процессы, основанные на высокотемпературном сжигании, которые проводятся при высокой температуре, превышающей 1200°C, и отличаются возможностью образования дибензодиоксинов и фуранов, а также высокими выбросами CO₂. Эти процессы не экологичны, но характеризуются высокой эффективностью, то есть степень разложения ПХБ близка 100%. К этой группе относятся также процессы пиролиза ПХБ-соединений в плазменной струе;

2) реагентные методы, которые осуществляются при относительно низких

температурах 100–250°C и в основном в присутствии щелочных металлов и их производных, хотя известно большое количество процессов, где в качестве реагентов используются щелочноземельные металлы, оксиды и гидроксиды щелочноземельных металлов. В случае использования щелочных металлов в качестве реагентов возникает опасность, связанная с образованием водорода (взрыво- и пожароопасность) [13–18].

В большую группу химических соединений, используемых для очистки от ПХБ реагентным методом, входят оксиды, гидроксиды, карбонаты, гидрокарбонаты, алкоголяты, гликоляты щелочных и щелочноземельных металлов. Следует отметить, что водные растворы щелочей недостаточно эффективны, стоят довольно дорого, создают предпосылки для образования опасных соединений – полихлорированных дибензофуранов. Гликоляты, карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов являются более эффективными, так как поляризуемость их анионов сильнее. И все же недостатком этих методов является износ оборудования, работающего при высоких температурах и в агрессивных средах, необходимость нейтрализации избытков щелочного агента.

Предлагалось также использовать метод электрохимического окисления и восстановления, которое является надежным способом в отношении энергетических затрат и удобства создания мобильных систем переработки ПХБ, однако перспективы его реализации невелики из-за недостаточно высокой конверсии ПХБ.

Таким образом, для традиционных промышленных способов очистки масла, содержащего ПХБ, характерны следующие недостатки:

- Использованный ранее метод хранения ПХБ-содержащих отходов на специализированных полигонах имеет недостатки, связанные с возможностью утечки ПХБ в окружающую среду. Поэтому этот метод в настоящее время не находит своего применения;
- При высокотемпературном сжигании имеет место образование диоксинов и выбросов углекислого газа;
- При использовании низкотемпературных методов реагентной обработки в присутствии щелочных металлов возникает пожаро- и взрывоопасность.

Анализ литературы показал, что альтернативу традиционным способам очистки ПХБ-содержащих масел могут представлять радиационные и фотохимические методы [19]. 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.

Целью настоящего обзора является выяснение возможности применения технологий, основанных на использовании источников ионизирующего и ультрафиолетового излучения, для очистки от ПХБ-компонентов различных

технологических сред (трансформаторное масло, органические растворители, жидкие отходы).

Исследования по указанным выше направлениям ведутся также в Институте Радиационных Проблем Национальной Академии Наук Азербайджана. В частности, подробно исследованы физико-химические процессы, протекающие при облучении ПХБ-содержащих сред ионизирующим излучением и УФ-светом. Впервые предложена кинетическая схема и проведен кинетический расчет радиационно-химических процессов, протекающих в ПХБ-содержащем масле в присутствии растворителей и щелочи [20–23].

Проводятся также исследования по изучению возможности обезвреживания ПХБ с помощью различных способов биodeградации [24], но эти методы не входят область рассмотрения настоящего обзора.

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

В обзоре рассмотрены работы, в которых в качестве источников ионизирующего излучения было использовано γ -излучение от изотопа ^{60}Co и ускорители электронов. Объектами исследования были ПХБ-содержащие трансформаторные и конденсаторные масла, жидкие отходы лакокрасочного производства и ПХБ-содержащие водные системы.

Ниже приведены сведения о составе некоторых ПХБ (изомеры и гомологи), обсуждаемых в этой работе (табл. 1), а также свойства промышленных марок масел, содержащих ПХБ (табл. 2).

Таблица 1. Обозначения и структура некоторых полихлорбифенилов (классификация ИЮПАК)

ПХБ 18 (2, 2', 5 -трихлорбифенил)
ПХБ 28(2, 4, 4'- трихлорбифенил)
ПХБ 31 (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 (2, 3', 4, 4', 5 - пентахлорбифенил)
ПХБ 149 (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)

В настоящее время в использовании находятся ПХБ-содержащие технические трансформаторные масла промышленных марок Совол (смесь тетра- и пентахлорбифенилов), Совтол (Совол + 10% трихлорбензола), Kanechlor 400, 500, 600, 1000 (смеси хлорированных бифенилов) (Kanechlor, Япония), Arochlor 1232, 1242, 1248, 1254 (Monsanto, США), Clophen (Bayer, Германия), Pyralene 1460, 1499, 2000, 3010, 5000, состоящие из смеси хлорированных бифенилов (Prodoles, Франция) и др. Первые две марки масла производились в СССР, остальные – в других странах.

Таблица 2. Физико-химические свойства технических масел «Совтол 10», «Совол» и трансформаторного масла [25]

Показатели	Негорючая синтетическая жидкость		
	Совол	Совтол 10	Трансформаторное масло
Плотность, при 20° С, г/см ³	1,54–1,58	1,51–1,52	0,84–0,92
Вязкость, 20°С, сСт	200	13–21	28–30
20°С, градус Энглера			8–9,6
50°С, сСт			
50°С, градус Энглера	9	3–4	
Содержание кислоты и щелочи в водном растворе, %	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Содержание механических примесей, %	отсутствует	отсутствует	отсутствует
Кислотность, мг, в 1 г масла КОН	0,01–0,05	0,01–0,05	0,03–0,05
Температура замерзания, °С	-5÷-8	-25÷-30	-45
Температура вспышки, °С	+200÷230	+200÷230	+135
g·v Ом см 20° С	5·10 ¹³ –10 ¹⁴	10 ¹³ –10 ¹⁴	10 ¹⁴ –10 ¹⁵
90 °С	10 ¹² –10 ¹³	10 ¹² –10 ¹³	10 ¹² –10 ¹⁴
tg δ 20° С	0,0008–0,002	0,001–0,003	0,0006–0,001
90 °С	0,008–0,02	0,01–0,05	0,005–0,008

В работе [26] был изучен γ-радиолиз трансформаторного масла с содержанием ПХБ-54 изомера, равным 270 мг/кг. При дозе 200 кГр наблюдалось практически полное разложение ПХБ. Дегградация ПХБ-54 происходила с образованием три-, ди-, моноклорбифенилов, которые сами разлагались далее при высоких дозах поглощения. В качестве конечных продуктов были зарегистрированы бифенилы и органические хлориды. Методом импульсного радиолиза был изучен механизм дегградации ПХБ-молекул. Предполагается, что сольватированные электроны, образующиеся в процессе радиолиза, реагируют с молекулами ПХБ и с молекулами ароматических углеводородов, таких как бифенилы, фенантрены. В последнем случае образуются анион-радикалы, которые участвуют в процессе переноса электронов к молекулам спирта, который используется в качестве растворителя. В работе были также определены константы скорости реакций переноса электрона к молекулам 2-пропанола, скорости имели порядок, равный 10^7 – 10^8 М⁻¹·с⁻¹. Относительные скорости реакции сольватированных электронов с ароматическими углеводородами и ПХБ-молекулами определялись их концентрациями. Среди идентифицированных ароматических соединений наибольшую концентрацию имели бифенилы (0,19 ммоль/кг, флуорен 0,09 ммоль/кг, фенантрен 0,22 ммоль/кг). Константа скорости переноса электрона от бифенил анион-радикала к молекулам ПХБ-54 имела второй порядок и была равна $1,8 \pm 0,31$ М⁻¹·с⁻¹:

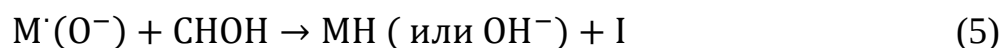
Аналогичным образом была определена константа скорости переноса электрона от анион-радикала бифенила к молекулам дихлорбифенила, которая оказалась равной $1,4 \pm 0,2 \cdot 10^8$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Кроме анион-радикала бифенила, в системе образовывались также анион-радикалы фенантрена, константа скорости переноса e⁻ от анион-радикала фенантрена к ПХБ-54 была оценена как $4,5 \pm 0,7 \cdot 10^7$ л·моль⁻¹·с⁻¹. Таким образом, константа скорости реакции переноса

электрона от анион-радикала фенантрена была меньше. Подобные реакции переноса электрона происходили также с участием других молекул, таких как: анион-радикал пирена, однако их константы скорости имели относительно низкое значение. Установлено, что константа скорости переноса электрона к молекулам ПХБ зависит от количества хлора и природы анион-радикала.

В работах [27, 28] приведены экспериментальные результаты по изучению влияния различных факторов на процесс радиолитического разложения ПХБ под действием γ -излучения. Установлено, что в присутствии полярных (метанол, 2-пропанол) и неполярных (н-гексан) растворителей в случае насыщения растворов воздухом, азотом и в случае дегазации радиационно-химический выход процесса разложения ПХБ находился в пределах 1, который увеличивался с ростом количества атомов хлора в молекулах ПХБ. В случае Kanechlor 500 (смесь тетра и гексахлорбифенилов), выход процесса дехлорирования увеличивался на 40%. При добавлении щелочи в отсутствие адсорбированного кислорода выход разложения значительно увеличивался. Продуктами разложения при радиолизе системы ПХБ + 2-пропанол + щелочь являлись соли, ацетон и бифенил, причем их количества были примерно равны, а степень превращения ПХБ в бифенилы доходила до 100%. Рост начальной концентрации щелочи (до 2%) приводил к эффективности дехлорирования. При дальнейшем росте концентрации КОН до 3,5% из-за ограниченной растворимости КОН в пропаноле эффективность процесса оставалась неизменной. Рост поглощенной дозы приводил к уменьшению скорости дехлорирования. Это связано с отрицательным влиянием продуктов радиолиза системы, таких как ацетон на процесс дехлорирования. Количество воды до 2,5% не влияло на процесс дехлорирования, но при более высокой концентрации в системе вода-пропанол образовывалась эмульсия и эффективность процесса уменьшалась.

В работе [29] был изучен процесс γ -радиолиза ПХБ в алифатических спиртах. Облучению подвергался Kanechlor 400 при комнатной температуре в течение 30 мин. Процесс дехлорирования проводили в присутствии щелочи и различных спиртов – 1-пропанола, 2-пропанола, метанола, этанола и бутанола (нормального, вторичного, третичного и изобутанола). В работе приведены данные по радиационно-химическому выходу хлора, образующегося при радиолитическом разложении ПХБ в присутствии различных спиртов, значения выхода составляли для метанола – 4,2, этанола – 4,9, 1-пропанола – 3,2, 2-пропанола – 700, н-бутанола – 6,5, изо-бутанола – 9, вторичного бутанола – 40, третичного бутанола – 4,9 молекул/100 эВ. Полученные данные свидетельствуют о протекании реакций дехлорирования ПХБ по цепному механизму только в присутствии 2-пропанола, где радиационно-химические выходы образования хлора составляли $G_{(Cl^-)} = 700$ в присутствии вторичного бутилового спирта, $G_{(Cl^-)} = 40$ молекул/100 эВ. В остальных случаях радиационно-химический выход образования хлора был меньше 9 молекул/100 эВ. Скорость цепного процесса зависит от мощности поглощенной дозы. Так, рост мощности поглощенной дозы от $7 \cdot 10^{17}$ эВ/г ч до $244 \cdot 10^{17}$ эВ/г ч приводил к уменьшению $G_{(Cl^-)} = 1500$ до $G_{(Cl^-)} = 630$ молекул/100 эВ. Проведение процесса

дехлорирования ПХБ в присутствии таких растворителей как ацетон, бифенил, циклогексан и нитробензол, которые играют роль акцепторов электронов, сильно уменьшает скорость процесса. Уменьшение скорости процесса в этом случае может быть связано с захватом радикальных частиц, образующихся при радиолизе смеси. В работе предложен следующий механизм цепного дехлорирования ПХБ в присутствии щелочи и 2-пропанола:



где R – свободный радикал, B – основание (base), MX – алкил галогенид.

Механизм цепного дехлорирования хлорорганических соединений в присутствии щелочи и спиртов был впервые предложен Шерманом [30]. Протекание реакции по этому механизму имеет место при двух условиях: 1) молекула алкил галогенида должна обладать значительным сродством к электронам, 2) продукты, которые образуются посредством электронного захвата, способны отрывать атомы водорода от молекул спирта. Поскольку хлорированные молекулы бензола имеют константы скорости для реакции захвата электронов порядка $5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, следует ожидать, что полихлорбифенилы также имеют константы скорости этой реакции такого порядка.

В работе [31] исследован γ -радиолиз трансформаторного масла при низкой концентрации в масле ПХБ (75 мг/кг) и 1,2,4-трихлорбензола (ТХБ). В качестве ПХБ был использован Kanachlor-500 со средним количеством атомов хлора в молекуле, равным 5,2. Установлено, что уменьшение содержания ПХБ и ТХБ в масле, в зависимости от поглощенной дозы происходит независимо. Определены скорости разложения ПХБ в трансформаторном масле и в системе ПХБ + ТХБ (дозовая константа), рассчитанные по формуле:

$$d = \frac{-1}{D} \ln \left(\frac{C}{C_0} \right),$$

где C_0 – начальная концентрация ПХБ или ТХБ, C – концентрация после радиолиза, D – поглощенная доза.

Значения дозовых констант для разложения ПХБ при дозе облучения 108 кГр были равны $0,0146 \text{ кГр}^{-1}$ и $0,0153 \text{ кГр}^{-1}$, соответственно, для радиолиза Kanachlor-500 и системы Kanachlor-500 + трихлорбензол. Как видно, скорости разложения незначительно отличаются друг от друга. Аналогичные данные получены для скорости разложения ТХБ при радиолизе вышеуказанных систем: при наличии ТХБ скорость разложения равна $0,016 \text{ кГр}^{-1}$, для системы ПХБ + ТХБ – $0,019 \text{ кГр}^{-1}$. Установлено, что с увеличением начальной концентрации ПХБ в масле скорость разложения ПХБ росла в интервале 75–1100 мг/кг. Предполагается механизм дехлорирования молекул ПХБ при

радиолизе трансформаторного масла, основанный на захвате электронов. Стационарная концентрация электронов вычисляется по следующей формуле:

$$[e^-] = \frac{P}{\alpha[+] + k[\text{ПХБ}]},$$

где α – константа скорости рекомбинации электронов с положительными ионами, k – константа скорости захвата электронов молекулами ПХБ, P – скорость образования электронов, $[+]$ – концентрация положительных ионов.

В работе [32] исследовано влияние γ -излучения на разложение полихлорированных бифенилов в гидравлических маслах. Установлено, что при начальной концентрации ПХБ в диапазоне 238,7–23171,5 мг/кг увеличение дозы облучения от 150 до 250 кГр приводило к уменьшению суммарной концентрации ПХБ. Степень разложения ПХБ при дозе 250 кГр уменьшалась от 78,5 до 63,3% с ростом начальной концентрации ПХБ. В состав ПХБ входили моно-, ди-, три и тетрахлорбифенилы. Степень разложения отдельных изомеров зависела от начальной концентрации и от типа изомера. При этом монохлорбифенилы легче разлагались при низких концентрациях, а высокохлорированные – при высоких концентрациях ПХБ в масле.

Результаты исследования радиолиза трансформаторного масла с использованием различных видов излучения представлены в таблице 3.

Таблица 3. Радиолиз трансформаторного масла с использованием различных видов излучения

Авторы	Год	Источник излучения	Масло	ПХБ	Доза	Начальная концентрация ПХБ	Концентрация ПХБ после облучения	Величина D, кГр
Webber [33]	1983	Стронций-90	Светлое изоляционное масло	Arochlor 1260	1320	40 мг/кг	Частичное дехлорирование	Не вычисляли
					2640	40 мг/кг	Полное дехлорирование	Не вычисляли
					1540	12000 мг/кг	Заметного разложения не наблюдается	Не вычисляли
Mincher et al. [27]	1996	Использованное ядерное топливо	Трансформаторное масло (Shell Diala A)	Arochlor 1260	229	5000 мг/л	1800 мг/л	0,004
			Гидравлическое масло (Harvest King)	Arochlor 1260	229	5000 мг/л	520 мг/л	0,010
			Смешанное масло с хранилища	Arochlor 1260	757	92 мг/кг	2 мг/кг	0,005
Chaychian et al. [26]	1999	^{60}Co	Трансформаторное масло (Shell Diala AX)	2,2',6,6'-тетрахлорбифенил	240	270 мг/кг	16 ^(*1) мг/кг	0,012
Mincher [34]	2002	электронный луч	Трансформаторное масло	Arochlor 1242	2730	150-2700 мг/л	-	0,0075-0,021
(* 1) 2,2',6,6' тетрахлорбифенил (ПХБ 54) был полностью дехлорирован, хотя наблюдались некоторые конгенеры ПХБ 54. Сумма концентраций конгенов равна 16 мг/кг.								

В работе [35] проведено сравнительное дехлорирование ПХБ под

действием электронного пучка и микроволновой обработки. Радиоллиз ПХБ под действием электронного пучка проводили в присутствии изопропанола и щелочи NaOH. Установлено, что для повышения эффективности дехлорирования соотношение NaOH/Cl должно быть больше 1. Каталитическое дехлорирование проводили в растворе 2-пропанола и алкоксида Na в интервале температур 110–150°C. В качестве катализатора использовались переходные металлы (Pd, Pt, Ni, Co, Fe). Нагрев образцов проводили под действием микроволнового излучения. Наибольший эффект был получен в случае использования Pd при температуре 130°C. В качестве продуктов были получены бифенилы.

В работе [27] исследовано дехлорирование жидких отходов отработанного ядерного топлива, содержащих токсичные соединения, включая полихлорбифенилы, под действием γ -излучения для выяснения возможности применения радиационной технологии для очистки отходов. Установлено, что при содержании ПХБ 34–90 мг/кг, концентрация ПХБ уменьшалась до 2 мг/кг при дозе больше 1000 кГр, что соответствовало стандартам обработки ПХБ-содержащих отходов, принятым агентством по защите окружающей среды США (EPA). Показано, что для получения такого количества адсорбированной дозы можно использовать электронный ускоритель или промышленный изотопный источник.

В работе [36] исследован процесс дехлорирования ПХБ в присутствии различных растворителей, таких как 2-пропанол, этанол, 1,2,4-тетрагидронафталин, тетрагидрофуран и в присутствии NaOH под действием ускоренных электронов. Использованные образцы изомеров ПХБ в среднем содержали 5 атомов хлора. Исследовано влияние типа растворителей при разных начальных концентрациях ПХБ, влияние количества щелочи, воды и температуры на скорость дехлорирования. Сделан вывод, что эффективное дехлорирование ПХБ молекул происходило в присутствии 2-пропанола, щелочи и повышенной температуры (50 и 70°C).

Для оценки эффективности дехлорирования использовались два параметра: степень превращения ПХБ в бифенилы и степень дехлорирования ПХБ, которые рассчитывались по следующим формулам:

$$CB(\%) = \frac{[\text{Бифенил}]_{\text{конеч}}}{[\text{ПХБ}]_{\text{нач}}}$$

$$DD(\%) = \frac{[\text{ПХБ}]_{\text{нач}} - [\text{ПХБ}]_{\text{конеч}}}{[\text{ПХБ}]_{\text{нач}}} \times 100,$$

где $[\text{Бифенил}]_{\text{конеч}}$ – концентрация бифенила после облучения; $[\text{ПХБ}]_{\text{нач}}$ – начальная концентрация ПХБ; $[\text{ПХБ}]_{\text{конеч}}$ – конечная концентрация ПХБ после облучения.

В работе [37] изучена γ -радиолитическая деградация изомеров ПХБ в отходах краски. Установлено, что степень разложения зависит от поглощенной дозы и вида проб отходов. Общая концентрация ПХБ в различных пробах составляла 6345–21779 мг/кг. При дозе 200 кГр степень разложения ПХБ

достигала 18–90% для разных проб. Причем степень превращения была больше у проб, содержащих высокие концентрации ПХБ. Методом хроматографии был идентифицирован состав и определена степень превращения при 200 кГр конгенов ПХБ (от моно до гепта-изомеров).

В работе [38] изучен процесс γ -разложения полихлорбифенилов в трансформаторном масле. Концентрация ПХБ в трансформаторном масле изменялась в пределах 10637,71–14161,91 мг/кг. Исследовано влияние поглощенной дозы в интервале 150–250 кГр. Установлено, что в зависимости от образца, степень превращения ПХБ при 250 кГр составляла 47 и 78%. Изучена также кинетика изменения концентрации изомеров от моно- до октахлорбифенилов. Характер изменения кинетических кривых зависел от содержания и положения хлора в изомерах. Изучены также изменения некоторых физико-химических параметров, таких как кинематическая вязкость, плотность, пробивное напряжение, температура вспышки и другие в зависимости от поглощенной дозы.

В работе [39] 14 конгенов полихлорированных бифенилов подвергались γ -облучению в смеси в петролейном эфире и в растворе метанол/вода. Полученные продукты исследовались с помощью хроматографии и масс-спектрометрии. Выяснено, что процесс дехлорирования протекал более эффективно в смеси метанол/вода. Установлено, что реакционная способность полихлорбифенилов уменьшается в следующей последовательности: орто > пара > мета-изомеры. Но если орто-хлорированные бифенилы содержали атомы хлора в 2,5- или 3,6-положении, тогда наибольшую скорость разложения имели пара-замещенные полихлорированные бифенилы. Состав продуктов зависел от типа растворителя и от дозы облучения.

В патенте [40] описаны способы разработки радиолитических методов дехлорирования хлорорганических соединений в почве, жидких отходах и в отработанном трансформаторном масле. ПХБ соединения экстрагировали из образцов почв и подвергали облучению электронным пучком. Получена зависимость концентрации ПХБ от поглощенной дозы в присутствии таких растворителей, как изо-пропанол и трет-бутанол. Проведен расчет производительности электронного ускорителя по следующей формуле:

$$M = 3,6 \cdot 10^6 \left(\frac{PU}{D} \right),$$

где M – полученное количество дехлорированного продукта в течении 1 ч облучения, P – мощность электронного пучка, D – требуемая величина дозы, зависящая от начальной концентрации и степени конверсии, U – коэффициент использования электронного пучка.

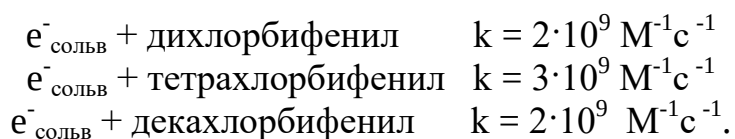
В патентах [41, 42] разработан способ деградации полихлорбифенилов под действием γ -излучения. В качестве источника ПХБ использовали отработанное ядерное топливо или источник изотопов. Способ позволяет очистить масло от полихлорированных бифенилов до концентрации 50 мг/кг при исходной концентрации ПХБ до 400 мг/кг. В качестве растворителя использовали метанол и изопропанол. Была изучена кинетика уменьшения концентрации тетра-, пента-, гекса-, гепта-изомеров ПХБ. Выявлены различия в

кинетики разложения – с повышением дозы концентрация тетра- и пентахлорбифенилов росла, а для гекса- и гепта-изомеров наблюдались максимумы. Установлено, что энергия γ -излучения в диапазоне 700–9000 кЭВ мало влияет на процесс дехлорирования.

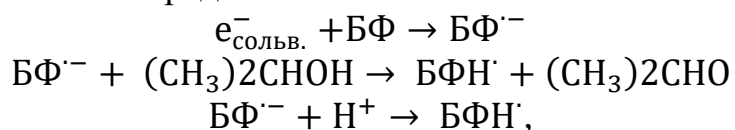
В работе [43] был изучен процесс дехлорирования полихлорбифенилов - Kanechlor-300, Kanechlor-400, пента- и дихлорбифенилов в органических растворителях, таких как 2-пропанол, метанол и метанол + щелочь под действием γ -излучения. Было установлено, что цепная реакция имела место только при использовании в качестве растворителя 2-пропанола. Выход $G_{(Cl^-)}$ достигал 450 молекул/100 эВ при концентрации КОН, равной $5 \cdot 10^{-2}$ М. Концентрация ионов хлора и водорода в присутствии метанола, 2-пропанола и н-гексана увеличивалась линейно с ростом поглощенной дозы. Также было установлено, что выход ионов хлора в присутствии 10^{-2} М кислорода или пероксида водорода не изменялся, что свидетельствует о том, что электроны (свободные или сольватированные), возникшие в результате γ -излучения не играют важную роль в образовании хлорид ионов. С ростом концентрации ПХБ увеличивался также радиационно-химический выход ионов хлора: $G_{(Cl^-)} = 0,3$ молекул/100 эВ при 0,3% ПХБ и $G_{(Cl^-)} = 5,8$ молекул/100М эВ при 10% ПХБ. При радиолитическом дехлорировании ПХБ в растворе 2-пропанола радиационно-химический выход хлора составляет $G_{(Cl^-)} = 6,7$ радикалов/100 эВ.

В работе [44] изучен механизм дехлорирования 2,6-дихлорбифенила в водном растворе под действием электронного потока и γ -излучения. Изучено образование ионов хлора и установлено, что при концентрации 1 ммоль л⁻¹ радиационно-химический выход ионов хлора при 30 кГр составляет 0,03 ммоль Дж⁻¹. При этом образуются монохлорбифенилы. Полное дехлорирование происходило при 600 кГр.

В работе [45] методом импульсного радиолиза определены константы скорости реакции $e_{\text{сольв.}}^-$ с различными изомерами хлорированных бифенилов при радиолизе этих изомеров в 2-пропаноле, которые составили соответственно:



При γ -радиолизе 2,6-дихлорбифенила, 2,6,2',6'-тетрахлорбифенила и 2,3,4,5,6,2',3',4',5',6'-декахлорбифенила в растворе Тритон Х-100 2% с ПАВ (~34 мМ) и 10 мМ буферного раствора карбоната определены радиационно-химические выходы Cl^- , которые составили: 0,04 (ди-), 0,08 (тетра-), 0,21 (дека-ПХБ) молекул/100 эВ. Идентифицированы также анион-радикалы бифенила, флуорена и фенантрена – компонентов, входящих в состав трансформаторного масла. Возможный механизм дехлорирования в случае ПХБ в трансформаторном масле представлен ниже:



где БФ – бифенил, БФ^- – бифенил анион радикал, Н – водород.

В работе [46] исследованы процессы радиационной обработки масел с целью их очистки от токсичных компонентов, включающих ПХБ, под действием ускоренных электронов. Производительность пилотной установки составляла 2 м³ в сутки. В таблице 4 приведены физико-химические характеристики трансформаторного масла до и после облучения.

Таблица 4. Физико-химические характеристики масла до и после облучения [46]

Характеристика		До облучения	После облучения
Кинематическая вязкость, мм ² /с	40°C	10,82	11,86
	100°C	2,589	2,763
Кислотное число, мг КОН/г		0,01	0,05
Стабильность по кислороду, 120°C, 75 ч	илистый, %	0,01	0,01
	Кислотное число (мг КОН/г)	0,38	0,55
Напряжение диэлектрического пробоя, кВ, 2,5мм		28,61	16,09
Объемное сопротивление, Ом·см, 80°C		1,1·10 ¹⁴	2,1·10 ¹²

Как видно из таблицы, облучение приводит к изменению характеристик масла: уменьшаются диэлектрические свойства и повышаются вязкость и кислотность масел. При этом концентрация ПХБ значительно снижается от 37 мг/кг до 0,5 мг/кг.

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Ультрафиолетовое излучение считается одним из перспективных методов дехлорирования ПХБ, поскольку этот способ характеризуется высокой избирательностью, эффективностью, а также экологически безопасен [47–49]. Фотохимические методы можно применять для обезвреживания высокохлорированных конгенеров ПХБ, для которых не подходят реагентные и биотехнологические методы разложения [50]. При облучении молекулы ПХБ светом с длиной волны 250–300 нм происходит селективное возбуждение синглетного состояния, которое путем интеркомбинационной конверсии передается на триплетное состояние, инициируя процесс разложения молекулы по реакциям дехлорирования и замещения атомов хлора [51]. В спектрах поглощения ПХБ можно выделить три основных полосы: главная полоса в области 200–225 нм, к-полоса в диапазоне 245–265 нм и слабая полоса поглощения в интервале 220–240 нм. Первая из них присутствует в спектрах всех конгенеров ПХБ и соответствует переходу S₀ → S₂ в фенильном кольце. Вторая к-полоса наблюдается у неортозамещенных и монозамещенных ПХБ. Ее относят к сопряжению между фенильными кольцами и переходу S₀ → S₁. Эта полоса отмечена у более, чем 50 конгенеров, в то время как слабая полоса 220–240 нм зарегистрирована только для ПХБ 63, 74, 81 и 114.

В качестве источников УФ-излучения в исследованиях по фоторазложению ПХБ используются: 1) ртутная лампа низкого (254 нм) и среднего давления [47]; 2) ксеноновая лампа высокого давления (250–300 нм) [48]; 3) солнечный свет (> 280 нм) [52]. В последнее время стали применять

источники спонтанного УФ-излучения нового поколения – эксилампы, излучающие на переходах эксимеров инертных газов и эксиплексов (возбужденные состояния соединений атомов инертных газов с галогенами) [53]. Ксеноновые и криптоновые эксилампы были использованы в исследованиях фоторазложения хлорированных соединений [54, 55].

Известен способ дегалогенирования галогенсодержащих соединений, включая полихлорбифенилы, в присутствии водорода под действием УФ-света с длиной волны $\lambda_{\text{макс}} = 253,7$ нм. В качестве объекта исследования было использовано масло марки Arochlor 1254, которое содержит высокохлорированные бифенилы, а содержание хлора составляет 54% вес. В раствор Arochlor 1254 в метаноле добавляли NaOH. Процесс вели в при комнатной температуре и в водной среде. Установлено, что в результате УФ-облучения деградация полихлорбифенилов составила 95%. В результате облучения кислотность среды увеличивается. Другим недостатком этого способа является возникновение проблемы, связанной с неоднородным распределением УФ-излучения в объеме облучаемой среды [45].

В работе [56] исследована фотодеградация пяти изомеров ПХБ с различным положением хлора в молекуле в растворе ацетонитрил/вода в соотношении 80 : 20. Квантово-химические расчеты показывают, что молекулы ПХБ, не содержащие атом хлора в орто-положении, имеют плоскую структуру, тогда как наличие хотя бы одного атома хлора в орто-положении приводит к перпендикулярному расположению бензольных колец в пространстве. Установлено, что фото-инициированная деградация молекулы ПХБ с плоской конфигурацией меньше, чем у молекул ПХБ, где бензольные кольца располагаются в перпендикулярном положении по отношению друг к другу. В присутствии нано- TiO_2 скорость фотохимической деградации плоских молекул ПХБ увеличивается, а неплоских слегка уменьшается. В присутствии пероксида водорода скорость фотохимической деградации плоских молекул ПХБ сильно увеличивается (более, чем в 20 раз), а в случае неплоских молекул ПХБ наблюдается небольшой эффект, связанный с присутствием пероксида водорода, за исключением 2,3,5,6-тетрахлорбифенила. Относительные скорости фотохимической деградации уменьшались в ряду: 2,2',4,4'-ТХБ > 2,3,5,6-ТХБ > 2,6-ДХБ $\approx$ 3,3',4,4'-ТХБ > 3,4',5-ТХБ (ТХБ – трихлорбензол, ДХБ – дихлорбензол). Сделан вывод о том, что комбинированное использование H_2O_2 с солнечным излучением является эффективной «зеленой» технологией для дехлорирования ПХБ.

Фотохимическое дехлорирование полихлорбифенилов [57–59] изучено в присутствии растворителя и пероксида водорода. Установлено, что под действием излучения ртутной лампы низкого давления в смеси изомеров ПХБ 101, ПХБ 138, ПХБ 153, ПХБ 180, ПХБ 1194, ПХБ 11260 с концентрацией (мкг/л) 1190, 2500, 2965, 2920, 2130, 16240 выход разложения изомеров составил соответственно 2,0; 0,5; 0,04; 0,0; 1,2; 0,0% при времени облучения 6 ч. При использовании в качестве растворителя этанола, с ростом интенсивности излучения эффективность разложения ПХБ изомеров возрастала. Установлено также сенсibiliзирующее влияние пероксида водорода на фотолитическое

разложение молекул ПХБ.

В работе [60] исследовано фотохимическое дехлорирование ПХБ 138 в трансформаторном масле в присутствии 2-пропанола под действием УФ-излучения при $\lambda = 254$ нм и видимого света в присутствии голубого-метилена и триэтиламина. Установлено влияние количества трансформаторного масла, красителя и триэтиламина на скорость реакции. Для разложения 30–73 мг/кг ПХБ в трансформаторном масле концентрации красителя и триэтиламина составили 0,5 г/л и 58,08 г/л, соответственно. Установлено, что кислород из-за способности тушения возбужденного состояния молекул ПХБ отрицательно влияет на эффективность процесса дехлорирования.

В работе [61] исследован процесс фотодеградации полихлорбифенилов в водной среде под действием УФ-излучения. Продукты дехлорирования проанализированы методами масс-спектрометрии и хроматографии. Определена концентрация Cl^- методом аргентометрического титрования и измерены рН показатели облученного раствора. Установлено, что с ростом концентрации ПХБ (Arochlor 1260) от 1 до 40 мг/кг эффективность дехлорирования увеличивалась.

ВЫВОДЫ

Проведенный анализ вышеуказанных литературных данных по радиационно-химическим и фотохимическим процессам дехлорирования ПХБ, позволяет сделать следующие выводы:

- ✓ Изучено радиолитическое разложение молекул ПХБ под действием различных видов излучения (γ -излучения, ускоренные электроны, продукты деления) в присутствии полярных (метанол, этанол, изопропанол) и неполярных (гексан) растворителей. Установлено, что радиационно-химический выход ПХБ составляет порядка 1 молекула/100 эВ.
- ✓ В присутствии щелочи в растворе ПХБ в изопропанол и изобутаноле происходит дехлорирование ПХБ по цепному механизму. Скорость цепного процесса сильно зависит от наличия кислорода и уменьшается с ростом поглощенной дозы. Радиационно-химический выход разложения ПХБ растет с повышением исходной концентрации щелочи до 2% в растворе, что связано с их ограниченной растворимостью в изопропанол при концентрации $> 3,5\%$ (KOH).
- ✓ Акцепторы электронов, такие как бифенилы, циклогексан, полициклические соединения и нитробензол сильно подавляют радиолитическое дехлорирование ПХБ.
- ✓ Радиолитическое разложение ПХБ изучено в технических маслах, таких как трансформаторные, гидравлические масла, а также в отходах краски. Показано, что полное дехлорирование наблюдается только при низких концентрациях ПХБ при дозах 100–200 кГр независимо от вида излучения.
- ✓ Механизм реакций дехлорирования изучали двумя методами: методом акцепторов электронов и импульсного радиолиза. Установлено, что

основным процессом деградации ПХБ является их реакция с электронами и отрицательными анион-радикалами, последние непосредственно идентифицированы методом импульсного радиолиза.

- ✓ Исследование фотолиза в области УФ-излучения показало, что скорость фотоинициированной деградации меньше для молекул, у которых бензольные кольца располагается в плоском положении по отношению друг к другу.
- ✓ С целью повышения скорости фотохимической деградации процесс ведут в присутствии нано- TiO_2 , пероксида водорода и таких красителей как метиленовый-голубой и триэтиламин. В последнем случае фотохимическое разложение проводили под действием солнечного излучения с целью проведения сенсibilизированного фотолиза ПХБ. При фотолизе ПХБ-содержащих растворов кислород уменьшает эффективность процесса из-за способности тушения возбужденных молекул ПХБ.

Список литературы:

1. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 8. С. 788.
2. Какарека С.В., Кухарчик Т.И., Хомич В.С. Стойкие органические загрязнители: источники и оценка выбросов. Минск: РУП «Минсктиппроект», 2003. 220 с.
3. Ключев Н.А., Бродский Е.С. Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века // Инф. выпуск № 5 ВИНТИ (Москва). 2000. С. 31.
4. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants.pdf (дата обращения: 15.10.2019).
5. Environmentally Sound Management and Disposal of Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Republic of Azerbaijan (GF/AZE/10/001). https://www.unido.org/sites/default/files/2014-06/AZE_GFAZE10001_MTE-2013_130529_0.pdf (дата обращения: 15.10.2019).
6. National Implementation Plan under the Stockholm Convention on POPs. Republic of Azerbaijan (2007-2020). Baku, 2007. P. 46, 107. <http://chm.pops.int/Implementation/NationalImplementationPlans/NIPTransmission/tabid/253/ctl/Download/mid/13657/Default.aspx?id=9&ObjID=8178> (дата обращения: 15.10.2019).
7. Янин Е.П. Полихлорированные бифенилы в окружающей среде. М.: Диалог-МГУ, 1997. 35 с.
8. Urbaniak M. Polychlorinated biphenyls: Sources, distribution and transformation in the environment - A literature review // Acta Toxicologica. 2007. V. 15. No. 2. P. 83.
9. Coglianò V.J. Assessing the cancer risk from environmental PCBs // Environ. Health Persp. 1998. V. 106. No. 6. P. 317. DOI: <https://doi.org/10.1289/ehp.98106317>.
10. Kopf P.G., Waler M.K. Overview of developmental heart defects by dioxins, PCBs, and pesticides // J. Environ. Sci. Health. Part C. 2009. V. 27. P. 276.
11. Ross G. The public health implications of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment // Ecotoxicol. Environ. Safety. 2004. V. 59. P. 275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.06.003>.
12. Silberhorn E.M., Glauret H.P., Robertson L.W. Critical Reviews in: Carcinogenicity of Polyhalogenated Biphenyls: PCBs and PBBs // Crit. Rev. Toxicol. 1990. V. 20. P. 440. DOI: <https://doi.org/10.3109/10408449009029331>.
13. Qurbanov M.Ə., Qurbanov Ə.H., Şəfiyeva Ş.M., Aliyeva S.H. PXB-li yağların radiasiya kimyəvi

üsulla təmizlənməsi // Akademik T.Şahmurovun 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransı. Bakı: 2011. S. 216.

14. *Гурьев А.С.* Итоговый отчет. Разработка технологических и логистических решений для внедрения системы сбора и утилизации полихлорбифенилов (ПХБ) и ПХБ-содержащего оборудования в арктической зоне российской Федерации. Санкт-Петербург: 2010. С. 12-73.
15. *Singh A., Kremers W., Smalley P., Bennet G.S.* // Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls // *Journal of Radiation Physics and Chemistry*. 1985. V. 25. No. 1–3. P. 11. DOI: [https://doi.org/10.1016/0146-5724\(85\)90244-4](https://doi.org/10.1016/0146-5724(85)90244-4).
16. *Amirova Z., Katsnelson B., Beresneva O.* “Sovtol” (Commercial PCBs) neutralization: toxicological assessment of technology // *Organohalogenated Compounds*. 2001. V. 54. P. 167.
17. Базельская конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их удалением. <http://www.basel.int/TheConvention/Overview/tabid/1271/Default.aspx> (дата обращения: 15.10.2019).
18. *Mujeebur R., Pistone L., Trifirö F., Miertus S.* Destruction Technologies for polychlorinated biphenyls (PCBs) // ICS-UNIDO Publications. Proceedings of Expert Group Meetings on POPs and Pesticides Contamination: Remediation Technologies (April 2000) and on Clean Technologies for the Reduction and Elimination of POPs (May 2000). P. 13.
19. *Curry R.D., Mincher B.J.* The status of PCB radiation chemistry research; prospects for waste treatment in nonpolar solvents and soils // *Radiation Physics and Chemistry*. 1999. V. 56. No. 4. P. 493. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(99\)00336-9](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(99)00336-9).
20. *Джаванишрова А.А., Искендерова З.И., Маммедов С.Г. и др.* Численное моделирование радиационно-химических превращений полихлорированных бифенилов в растворе гексана, изопропилового спирта щелочи KOH // *Бюллетень науки и практики*. 2017. № 4. С. 22. DOI: 10.5281/zenodo.546272.
21. *Искендерова З.И., Джаванишрова А.А., Курбанов М.А.* Исследование фотолиза полихлорбифенилсодержащего трансформаторного масла методом УФ-спектроскопии // *Оптика и спектроскопия*. 2016. Т. 120. № 5. С. 877. DOI: 10.7868/S0030403416040103.
22. *Искендерова З.И., Курбанов М.А.* Влияние примесей хлорированных бифенилов на радиолитический трансформаторного масла // *Химия высоких энергий*. 2019. Т. 53. № 2. С. 123. DOI: 10.1134/S0023119319020062.
23. *Iskenderova Z.I.* A comparative study of the radiolysis of used transformer and oil containing 1,2,4-trichlorobenzene under the influence of gamma-radiation // *Вопросы атомной науки и техники*. 2019. № 5(123). С. 191.
24. *Borja J., Taleon D.M., Auresenia J., Gallardo S.* Polychlorinated biphenyls and their biodegradation // *Process Biochemistry*. 2005. V. 40. No. 6. P. 1999. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.08.006>.
25. *Липштейн Р.А., Шахнович М.М.* Трансформаторное масло. М.: Энергоатомиздат, 1983. С. 11-12.
26. *Chaychian M., Silverman J., Al-Sheikhly M. et al.* Ionizing Radiation Induced Degradation of Tetrachlorobiphenyl in Transformer Oil // *Environmental Scientific Technologies*. 1999. V. 33. No. 14. P. 2461. DOI: <https://doi.org/10.1021/es9900914>.
27. *Mincher J., Arbon R., Schwendiman, G.L.* Decomposition of PCBs in oils using gamma radiolysis. A Treatability Study - Final Report. 1996. P. 13-15.
28. *Shinozaki Y.* Radiolytic dechlorination of PCB (polychlorinated biphenyl) // *Chemical Industry*. 1974. V. 25. P. 1610.
29. *Sawai T., Shimokawa T., Shinozaki Y.* The Radiolytic-chain dechlorination of polychlorinated biphenyls in alkaline 2-propanol solutions // *Bulletin of Chemical Society of Japan*. 1974. V. 47. No. 8. P. 1889. DOI: <https://doi.org/10.1246/bcsj.47.1889>.
30. *Sherman W.V.* Radical-initiated chain dehalogenation of alkyl halides in alkaline alcoholic solution // *J. Phys. Chem.* 1968. V. 72. No. 6. P. 2287. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100852a093>.

31. *Tajima N., Hasegawa J., Horioko K.* An Approach to Reuse of PCB-Contaminated Transformer Oil Using Gamma Radiolysis // *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2008. V. 45. No. 7. P. 601. <http://dx.doi.org/10.3327/jnst.45.601>.
32. *Singh R., Khandal R., Gurdeep S.* Effect of gamma radiation on destruction of toxic polychlorinated biphenyls (PCBs) in hydraulic oils // *Appl. Sci. Environ. Manag.* 2007. V. 11. No. 4. P. 143.
33. *Webber I.* The radiolytic degradation of polychlorinated biphenyls in electrical insulating oils // *Canadian Electrical Association (CEA) Montreal, Quebec*, 1983. P.70.
34. *Mincher B.I., Brey R.R., Rodriguez R.G.* Increasing PCB radiolysis rates in transformer oil // *Rad.Phys. and Chem.* 2002. V. 65. No. 4-5. P. 461. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(02\)00361-4](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(02)00361-4).
35. *Calinescu I., Trifan A., Martin D. et al.* // 11th International Conf. on Environmental Science and Technology. Crete, 2009. P. 107-113.
36. *Trifan A., Calinescu I., Martin D.* Transformation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) into Non-Hazardous Products by Electron Beam Treatment // *Rev. Chim.* 2009. V. 60. No. 10. P. 1053.
37. *Singh R., Khandal R., Gurdeep S.* Radiation induced degradation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) pollutants in paint scrapings // *J. Environ. Sci. Eng.* 2009. V. 51. No. 1. P. 73.
38. *Singh R.K., Nayak P., Niyogi U.K. et al.* Gamma radiation process for destruction of toxic polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oils // *J. Environ. Sci. Eng.* 2006. V. 48. No. 1. P. 45.
39. *Lepine F., Masse R.* Degradation pathways of PCB upon gamma irradiation // *Environmental Health Perspectives*. 1990. V. 89. P. 183. DOI: <https://doi.org/10.1289/ehp.89-1567774>.
40. Patent 7175816B2 US, 2007.
41. Patent 5799257 US, 1998.
42. Patent 4144152 US, 1979.
43. *Sawai T., Shinozaki Y.* Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCB) in organic solutions // *Chemistry Letters Chemical Society of Japan*. 1972. V. 1. No. 10. P. 865. DOI: <https://doi.org/10.1246/cl.1972.865>.
44. *Al-Sheikhly M., Silveraman J., Neta P.* Mechanisms of Ionizing Radiation-Induced Destruction of 2,6-Dichlorobiphenyl in Aqueous Solutions // *Environmental Science Technology*. 1997. V. 31. No. 9. P. 2473. DOI: <https://doi.org/10.1021/es960741t>.
45. *Chaychian M., Silverman J., Al-Sheikhly M.* // 25th Miller Conference on Radiation Chemistry. United Kingdom: Buxton, 2007. P. 898.
46. *Lee M.J., Jung I.H., Jo S.K.* Radiation Treatment of Toxic Chemicals // *Proceedings of International Conference on Perspectives of Peaceful Use of Nuclear Energy*. Baku, Azerbaijan: Institute of Radiations Problems NAS of Azerbaijan, 2010. P. 148.
47. *Yao Y., Kakimoto K., Ogawa H.I. et al.* Photodechlorination pathways of non-ortho substituted PCBs by ultraviolet irradiation in alkaline 2-propanol // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1997. V. 59. P. 238. DOI: 10.1007/s001289900470.
48. *Koshioka M., Kanazawa J., Murai T.* Photodegradation of decachlorobiphenyl // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1987. V. 38. No. 3. P. 409. DOI: 10.1007/bf01606607.
49. *Jones C.G., Silverman J., Al-Sheikhly M. et al.* Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls in Industrial Transformer Oil by Radiolytic and Photolytic Methods // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. No. 24. P. 5773. DOI: <https://doi.org/10.1021/es030412i>.
50. *Abramowicz D.A.* Aerobic and anaerobic biodegradation of PCBs: a review // *Crit. Rev. Biotechnol.* 1990. V. 10. P. 241. DOI: <https://doi.org/10.3109/07388559009038210>.
51. *Ruzo L.O., Zabik M.K., Schuetz R.D.* Photochemistry of bioactive compounds. Photochemical processes of polychlorinated biphenyls // *J. American Chem. Soc.* 1974. V. 96. No. 12. P. 3809. DOI: 10.1021/ja00819a016.
52. *Crossby D.G., Moilanen K.W.* Photodecomposition of chlorinated biphenyls and dibenzofurans // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1973. V. 10. No. 6. P. 372. DOI:

<https://doi.org/10.1007/BF01721006>.

53. Xu X. Dielectric barrier discharge - Properties and applications // *Thin Solid Films*. 2001. V. 390. No. 1-2. P. 237–242. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)00956-7.
54. Nohr R.S., Mac Donald J.G., Kogelschatz U. et al. Application of excimer incoherent-UV sources as a new tool in photochemistry: photodegradation of chlorinated dibenzodioxins in solution and adsorbed on aqueous pulp sludge // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1994. V. 79. No. 1-2. P. 141. DOI: [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)03752-3](https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)03752-3).
55. Матафонова Г.Г., Батоев В.Б., Соснин Э.А., Christofi N. Комбинированный метод деградации хлорфенолов // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2008. Т. 16. № 2. С. 191.
56. Dasary S., Saloni J., Fletcher A. et al. Photodegradation of Selected PCBs in the Presence of Nano-TiO₂ as Catalyst and H₂O₂ as an Oxidant // *Int. J. Environ. Res. Pub. Health*. 2010. V. 7. No. 11. P. 3987. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph7113987>.
57. Asilian H., Gholamnia R., Rezafee A. et al. Photochemical of Polychlorinated biphenyl by the photolysis and solvent // *J. Appl. Sci. Environ. Manag.* 2010. V. 14. No. 4. P. 107. DOI: <http://dx.doi.org/10.4314/jasem.v14i4.63281>.
58. Wong K.H., Wong P.H. Degradation of Polychlorinated Biphenyls by UV-Catalyzed Photolysis // *Human and Ecological Risk Assessment*. 2006. V. 12. No. 2. P. 259. DOI: <https://doi.org/10.1080/10807030500531547>.
59. Xue L., Lei F., Jun H., Gang Y. Photolysis of mono-through deca-chlorinated biphenyls by ultraviolet irradiation in *n*-hexane and quantitative structure-property relationship analysis // *J. Environ. Sci.* 2008. V. 20. P. 753. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62123-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62123-3).
60. Kong J., Achari G., Langford C. Dechlorination of polychlorinated biphenyls in transformer oil using UV and visible light // *Journal of Environmental Science and Health*. 2013. V. 48. No. 1. P. 92. DOI: <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.707856>.
61. Centeno C., Estrellan C., Maridable J. et al. Degradation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Water Matrix Using UV/H₂O₂ Effect Of Initial PCB Concentration and Analysis of Reaction Product // *ASEAN Journal of Chemical Engineering*. 2006. V. 6. No. 1. P. 28. DOI: <https://doi.org/10.22146/ajche.50151>.

References:

1. Zanaevskin L.N., Aver'yanov V.A. Polychlorobiphenyls: problems of the pollution of the environment and technological neutralisation methods // *Russian Chemical Reviews*. 1998. V. 67 (8). P. 713. DOI: <http://dx.doi.org/10.1070/RC1998v067n08ABEH000412>.
2. Kakareka S.V., Kukharchik T.I., Khomich V.S. Persistent organic pollutants: sources and pollution estimates. Minsk: Minsktippromekt, 2003. 220 p. [in Russian].
3. Klyuev N.A., Brodskii E.S. Polychlorinated biphenyls. Superecotoxicants of XXI century // *Bulletin No. 5. VINITI (Moscow)*. 2000. P. 31 [in Russian].
4. Stockholm Convention on persistent organic pollutants. http://www.un.org/ru/documents/decl_conv/conventions/pdf/pollutants.pdf (accessed: 15.10.2019).
5. Environmentally Sound Management and Disposal of Polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Republic of Azerbaijan (GF/AZE/10/001). https://www.unido.org/sites/default/files/2014-06/AZE_GFAZE10001_MTE-2013_130529_0.pdf (дата обращения: 15.10.2019).
6. National Implementation Plan under the Stockholm Convention on POPs. Republic of Azerbaijan (2007-2020). Baku, 2007. P. 46, 107. <http://chm.pops.int/Implementation/NationalImplementationPlans/NIPTransmission/tabid/253/c tl/Download/mid/13657/Default.aspx?id=9&ObjID=8178> (дата обращения: 15.10.2019).
7. Yanin E.P. Polychlorinated biphenyls in the environment. M.: Dialog-MGU, 1997. 35 p. [in Russian].

8. *Urbaniak M.* Polychlorinated biphenyls: Sources, distribution and transformation in the environment - A literature review // *Acta Toxicologica*. 2007. V. 15. No. 2. P. 83.
9. *Cogliano V.J.* Assessing the cancer risk from environmental PCBs // *Environ. Health Persp.* 1998. V. 106. No. 6. P. 317. DOI: <https://doi.org/10.1289/ehp.98106317>.
10. *Kopf P.G., Waler M.K.* Overview of developmental heart defects by dioxins, PCBs, and pesticides // *J. Environ. Sci. Health. Part C*. 2009. V. 27. P. 276.
11. *Ross G.* The public health implications of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment // *Ecotoxicol. Environ. Safety*. 2004. V. 59. P. 275. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.06.003>.
12. *Silberhorn E.M., Glauret H.P., Robertson L.W.* Critical Reviews in: Carcinogenicity of Polyhalogenated Biphenyls: PCBs and PBBs // *Crit. Rev. Toxicol.* 1990. V. 20. P. 440. DOI: <https://doi.org/10.3109/10408449009029331>.
13. *Qurbanov M.Ə., Qurbanov Ə.H., Şəfiyeva Ş.M., Aliyeva S.H.* PXB-li yağların radiasiya kimyəvi üsulla təmizlənməsi // *Akademik T.Şahtaxtinskiyin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransı*. Bakı: 2011. S. 216 [in Azerbaijani].
14. *Gurnev A.S.* Final report. Development of technological and logistic solutions for implementation of a system for collection and disposal of polychlorinated biphenyls (PCBs) and PCB-containing equipment in the Arctic zone of the Russian Federation. SPb.: 2010. P. 12-73 [in Russian].
15. *Singh A., Kremers W., Smalley P., Bennet G.S.* // Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls // *Journal of Radiation Physics and Chemistry*. 1985. V. 25. No. 1–3. P. 11. DOI: [https://doi.org/10.1016/0146-5724\(85\)90244-4](https://doi.org/10.1016/0146-5724(85)90244-4).
16. *Amirova Z., Katsnelson B., Beresneva O.* “Sovtol” (Commercial PCBs) neutralization: toxicological assessment of technology // *Organohalogenated Compounds*. 2001. V. 54. P. 167.
17. Basel Convention on the control of transboundary movements of hazardous wastes and their disposal. <http://www.basel.int/TheConvention/Overview/tabid/1271/Default.aspx> (accessed: 15.10.2019).
18. *Mujeebur R., Pistone L., Trifirö F., Miertus S.* Destruction Technologies for polychlorinated biphenyls (PCBs) // *ICS-UNIDO Publications. Proceedings of Expert Group Meetings on POPs and Pesticides Contamination: Remediation Technologies (April 2000) and on Clean Technologies for the Reduction and Elimination of POPs (May 2000)*. P. 13.
19. *Curry R.D., Mincher B.J.* The status of PCB radiation chemistry research; prospects for waste treatment in nonpolar solvents and soils // *Radiation Physics and Chemistry*. 1999. V. 56. No. 4. P. 493. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(99\)00336-9](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(99)00336-9).
20. *Djavanshirova A.A., Iskenderova Z.I., Mamedov S.G. et al.* Numerical Modeling of Radiation-Chemical Transformations of Polychlorinated Biphenyls in Solution of Hexane Isopropyl Alcohol and Alkali KOH // *Byulleten' nauki i praktiki [Bulletin of Science and Practice]*. 2017. No. 4. P. 22. DOI: 10.5281/zenodo.546272 [in Russian].
21. *Iskenderova Z.I., Djavanshirova A.A., Kurbanov M.A.* A study of photolysis of polychlorobiphenyl-containing transformer oil by UV spectroscopy // *Optics and spectroscopy*. 2016. V. 120. No. 5. P. 877. DOI: 10.1134/S0030400X1604010X.
22. *Iskenderova Z.I., Kurbanov M.A.* Influence of impurities of chlorinated biphenyls on radiolysis of transformer oil // *Khimiya vysokikh energiy [High energy chemistry]*. 2019. V. 53. No. 2. P. 123. DOI: 10.1134/S0023119319020062 [in Russian].
23. *Iskenderova Z.I.* A comparative study of the radiolysis of used transformer and oil containing 1,2,4-trichlorobenzene under the influence of gamma-radiation // *Voprosy atomnoi nauki i tekhniki [Problems of atomic science and technology]*. 2019. No. 5(123). C. 191.
24. *Borja J., Taleon D.M., Auresenia J., Gallardo S.* Polychlorinated biphenyls and their biodegradation // *Process Biochemistry*. 2005. V. 40. No. 6. P. 1999. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2004.08.006>.
25. *Lipshtein R.A., Shakhnovich M.M.* Transformer oil. M.: Energoatomizdat, 1983. P. 11-12 [in Russian].

26. *Chaychian M., Silverman J., Al-Sheikhly M. et al.* Ionizing Radiation Induced Degradation of Tetrachlorobiphenyl in Transformer Oil // *Environmental Scientific Technologies*. 1999. V. 33. No. 14. P. 2461. DOI: <https://doi.org/10.1021/es9900914>.
27. *Mincher J., Arbon R., Schwendiman, G.L.* Decomposition of PCBs in oils using gamma radiolysis. A Treatability Study - Final Report. 1996. P. 13-15.
28. *Shinozaki Y.* Radiolytic dechlorination of PCB (polychlorinated biphenyl) // *Chemical Industry*. 1974. V. 25. P. 1610.
29. *Sawai T., Shimokawa T., Shinozaki Y.* The Radiolytic-chain dechlorination of polychlorinated biphenyls in alkaline 2-propanol solutions // *Bulletin of Chemical Society of Japan*. 1974. V. 47. No. 8. P. 1889. DOI: <https://doi.org/10.1246/bcsj.47.1889>.
30. *Sherman W.V.* Radical-initiated chain dehalogenation of alkyl halides in alkaline alcoholic solution // *J. Phys. Chem.* 1968. V. 72. No. 6. P. 2287. DOI: <https://doi.org/10.1021/j100852a093>.
31. *Tajima N., Hasegawa J., Horioko K.* An Approach to Reuse of PCB-Contaminated Transformer Oil Using Gamma Radiolysis // *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2008. V. 45. No. 7. P. 601. <http://dx.doi.org/10.3327/jnst.45.601>.
32. *Singh R., Khandal R., Gurdeep S.* Effect of gamma radiation on destruction of toxic polychlorinated biphenyls (PCBs) in hydraulic oils // *Appl. Sci. Environ. Manag.* 2007. V. 11. No. 4. P. 143.
33. *Webber I.* The radiolytic degradation of polychlorinated biphenyls in electrical insulating oils // *Canadian Electrical Association (CEA) Montreal, Quebec*, 1983. P.70.
34. *Mincher B.I., Brey R.R., Rodriguez R.G.* Increasing PCB radiolysis rates in transformer oil // *Rad.Phys. and Chem.* 2002. V. 65. No. 4-5. P. 461. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0969-806X\(02\)00361-4](https://doi.org/10.1016/S0969-806X(02)00361-4).
35. *Calinescu I., Trifan A., Martin D. et al.* // 11th International Conf. on Environmental Science and Technology. Crete, 2009. P. 107-113.
36. *Trifan A., Calinescu I., Martin D.* Transformation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) into Non-Hazardous Products by Electron Beam Treatment // *Rev. Chim.* 2009. V. 60. No. 10. P. 1053.
37. *Singh R., Khandal R., Gurdeep S.* Radiation induced degradation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) pollutants in paint scrapings // *J. Environ. Sci. Eng.* 2009. V. 51. No. 1. P. 73.
38. *Singh R.K., Nayak P., Niyogi U.K. et al.* Gamma radiation process for destruction of toxic polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oils // *J. Environ. Sci. Eng.* 2006. V. 48. No. 1. P. 45.
39. *Lepine F., Masse R.* Degradation pathways of PCB upon gamma irradiation // *Environmental Health Perspectives*. 1990. V. 89. P. 183. DOI: <https://doi.org/10.1289/ehp.89-1567774>.
40. Patent 7175816B2 US, 2007.
41. Patent 5799257 US, 1998.
42. Patent 4144152 US, 1979.
43. *Sawai T., Shinozaki Y.* Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCB) in organic solutions // *Chemistry Letters Chemical Society of Japan*. 1972. V. 1. No. 10. P. 865. DOI: <https://doi.org/10.1246/cl.1972.865>.
44. *Al-Sheikhly M., Silverman J., Neta P.* Mechanisms of Ionizing Radiation-Induced Destruction of 2,6-Dichlorobiphenyl in Aqueous Solutions // *Environmental Science Technology*. 1997. V. 31. No. 9. P. 2473. DOI: <https://doi.org/10.1021/es960741t>.
45. *Chaychian M., Silverman J., Al-Sheikhly M.* // 25th Miller Conference on Radiation Chemistry. United Kingdom: Buxton, 2007. P. 898.
46. *Lee M.J., Jung I.H., Jo S.K.* Radiation Treatment of Toxic Chemicals // *Proceedings of International Conference on Perspectives of Peaceful Use of Nuclear Energy*. Baku, Azerbaijan: Institute of Radiations Problems NAS of Azerbaijan, 2010. P. 148.

47. Yao Y., Kakimoto K., Ogawa H.I. *et al.* Photodechlorination pathways of non-ortho substituted PCBs by ultraviolet irradiation in alkaline 2-propanol // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1997. V. 59. P. 238. DOI: 10.1007/s001289900470.
48. Koshioka M., Kanazawa J., Murai T. Photodegradation of decachlorobiphenyl // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1987. V. 38. No. 3. P. 409. DOI: 10.1007/bf01606607.
49. Jones C.G., Silverman J., Al-Sheikhly M. *et al.* Dechlorination of Polychlorinated Biphenyls in Industrial Transformer Oil by Radiolytic and Photolytic Methods // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. No. 24. P. 5773. DOI: <https://doi.org/10.1021/es030412i>.
50. Abramowicz D.A. Aerobic and anaerobic biodegradation of PCBs: a review // *Crit. Rev. Biotechnol.* 1990. V. 10. P. 241. DOI: <https://doi.org/10.3109/07388559009038210>.
51. Ruzo L.O., Zabik M.K., Schuetz R.D. Photochemistry of bioactive compounds. Photochemical processes of polychlorinated biphenyls // *J. American Chem. Soc.* 1974. V. 96. No. 12. P. 3809. DOI: 10.1021/ja00819a016.
52. Crossby D.G., Moilanen K.W. Photodecomposition of chlorinated biphenyls and dibenzofurans // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 1973. V. 10. No. 6. P. 372. DOI: <https://doi.org/10.1007/BF01721006>.
53. Xu X. Dielectric barrier discharge - Properties and applications // *Thin Solid Films.* 2001. V. 390. No. 1-2. P. 237–242. DOI: 10.1016/S0040-6090(01)00956-7.
54. Nohr R.S., Mac Donald J.G., Kogelschatz U. *et al.* Application of excimer incoherent-UV sources as a new tool in photochemistry: photodegradation of chlorinated dibenzodioxins in solution and adsorbed on aqueous pulp sludge // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1994. V. 79. No. 1-2. P. 141. DOI: [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(93\)03752-3](https://doi.org/10.1016/1010-6030(93)03752-3).
55. Matafonova G.G., Batoev V.B., Sosnin E.A., Christofi N. Combined method of degradation of chlorophenols // *Khimiya v interesakh ustoichivogo razvitiya* [Chemistry for sustainable development]. 2008. V. 16. No. 2. P. 191 [in Russian].
56. Dasary S., Saloni J., Fletcher A. *et al.* Photodegradation of Selected PCBs in the Presence of Nano-TiO₂ as Catalyst and H₂O₂ as an Oxidant // *Int. J. Environ Res. Pub. Health.* 2010. V. 7. No. 11. P. 3987. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijerph7113987>.
57. Asilian H., Gholamnia R., Rezafee A. *et al.* Photochemical of Polychlorinated biphenyl by the photolysis and solvent // *J. Appl. Sci. Environ. Manag.* 2010. V. 14. No. 4. P. 107. DOI: <http://dx.doi.org/10.4314/jasem.v14i4.63281>.
58. Wong K.H., Wong P.H. Degradation of Polychlorinated Biphenyls by UV-Catalyzed Photolysis // *Human and Ecological Risk Assessment.* 2006. V. 12. No. 2. P. 259. DOI: <https://doi.org/10.1080/10807030500531547>.
59. Xue L., Lei F., Jun H., Gang Y. Photolysis of mono-through deca-chlorinated biphenyls by ultraviolet irradiation in *n*-hexane and quantitative structure-property relationship analysis // *J. Environ Sci.* 2008. V. 20. P. 753. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(08\)62123-3](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(08)62123-3).
60. Kong J., Achari G., Langford C. Dechlorination of polychlorinated biphenyls in transformer oil using UV and visible light // *Journal of Environmental Science and Health.* 2013. V. 48. No. 1. P. 92. DOI: <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.707856>.
61. Centeno C., Estrellan C., Maridable J. *et al.* Degradation of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Water Matrix Using UV/H₂O₂ Effect Of Initial PCB Concentration and Analysis of Reaction Product // *ASEAN Journal of Chemical Engineering.* 2006. V. 6. No. 1. P. 28. DOI: <https://doi.org/10.22146/ajche.50151>.