

UOT 547.853

**POLİXLORBİFENİLLƏRİN ETANOL MƏHLULUNDA FOTOLİZİ****P.C.Camalov, E.T.Abdullayev, M.Ə.Qurbanov, Ş.İ.Abbasov\***

*AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu  
AZ 1143, Bakı, F.Ağayev küç.,9; e-mail:nukl@box.az  
Azərbaycan Müəllimlər İnstitutu (Ağcabədi filiali)\**

*Təqdim olunmuş işdə 12 polixlorbifenil (PXB) izomerinin etanol məhlulunda fotoliz prosesi tədqiq edilmişdir. Bu məqsədlə PXB-lərin etanolda 10, 50 və 200 mkq/l qatılıqlı model məhlulları 2, 5, 10, 15, 20 və 30 dəqiqə müddətlərində UB-şüalar ilə şüalandırılmış, fotoliz proseslərinin kinetikasi öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, UB-şüaların təsirindən PXB-lərin xloruzlaşma prosesi gedir, 15 və 30 dəqiqə şüalanma müddətlərində PXB-lərin ümumi çevrilmə dərəcəsi uyğun olaraq 90 və 99% olur.*

*Açar sözlər: polixlorbifenillər, fotoliz.*

Polixlorbifenillər (PXB) davamlı üzvi birləşmələr kimi Beynəlxalq təşkilatların, o cümlədən Avropa İttifaqının 1982-ci ildə qəbul etdiyi prioritet çirkləndiricilər, həmçinin Davamlı Üzvi Çirkləndiricilər haqqında Stokholm Konvensiyasının siyahısına daxil edilmişdir. Onların icazə verilən miqdarı atmosfer havasında 1 mkq/m<sup>3</sup>, suda 1 mkq/l, torpaqda isə 0.1 mkq/kq-dır [1].

Polixlorbifenillər əsasən elektrik avadanlıqlarında – transformator, kondensator və elektrik açarlarında istilikdaşıyıcı və dielektrik maye kimi istifadə olunur. 1986-cı ildə onların sənaye istehsalı qadağan olunmuşdur. Lakin bu müddətə qədər dünyada 2 mln. tondan çox PXB istehsal olunmuşdur. İlk inventarlaşma prosesi nəticəsində Azərbaycanda PXB-li transformator yağlarının miqdarının 200 tondan çox olduğu müəyyən edilmişdir [2]. Bu əsasən Dövlət Neft Şirkəti, Azərenerji Açıq Səhmdar Cəmiyyətinin və Bakı Elektrik Şəbəkəsinin müəsisələrində olan transformatorların payına düşür [3]. Hazırda tərkibində PXB-lər olan transformator yağlarının utilizasiya edilməsi aktual problemlərdəndir.

PXB-lərin utilizasiyası əsasən yüksək temperaturda yandırılma prosesi ilə aparılır [4]. Bu məqsədlə istifadə olunan avadanlıqlar bahalı, quraşdırılması isə mürəkkəbdir. Həmçinin natamam yanma nəticəsində dioksinlər əmələ gəlir. Yüksək temperaturda yanmaya

əsaslanmayan texnologiyaların ən mühümü qələvi metallarla PXB-lərin xloruzlaşma prosesidir. Lakin bu halda hidrogenin əmələ gəlməsi nəticəsində partlayış təhlükəsi yaranır.

PXB-lərin zərərsizləşdirilməsi məqsədilə alternativ təmizləmə prosesləri kimi katalitik hidrogenoliz [5], dimetilsulfoksid iştirakında etanol və kalium-hidroksid ilə işləmə [6],  $\gamma$ -şüalanma ilə təmizləmə [7, 8] üsulları təklif olunur.

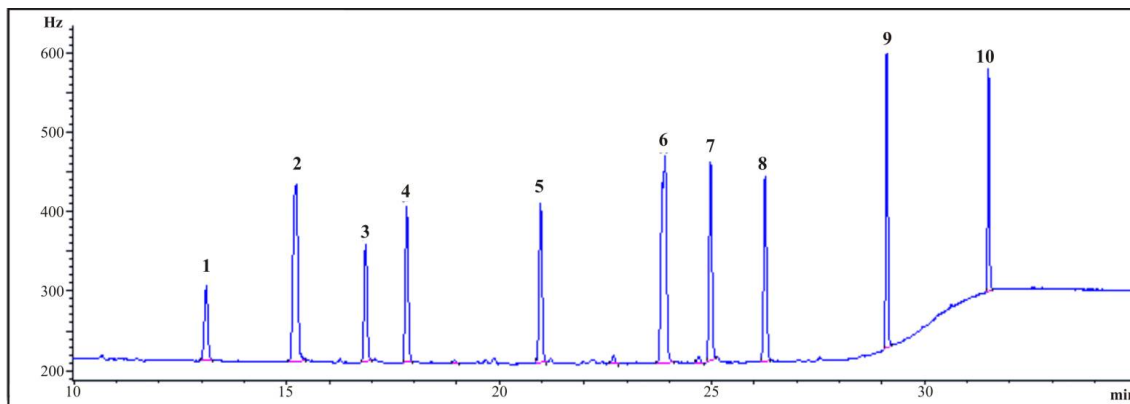
Qeyri-ənənəvi üsul kimi fotolitik təmizləmə də perspektiv üsullardan sayılır. Transformator yağının tərkibində olan PXB-lərin fotoliz prosesinə müxtəlif amillərin təsiri [9–13] işlərində öyrənilmişdir. [9] işində transformator yağının etanol ilə qarışığının fotoliz prosesi və bu prosesə H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nin təsiri öyrənilmişdir. Transformator yağının tərkibində PXB izomerlərindən PXB 101 1190 mkq/l, PXB 138 2500 mkq/l, PXB 153 2965 mkq/l, PXB 180 2920 mkq/l, PXB 194 2130 mkq/l və PXB 1260 16240 mkq/l olmuşdur. Fotoliz aşağı təzyiqli civə lampası ilə (254 nm) aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, transformator yağının və etanolun həcm nisbəti 1:3 olduqda, fotoliz zamanı 1, 2 və 3 lampa götürüldükdə 6 saat müddətdə PXB-lərin çevrilmə dərəcəsi uyğun olaraq 91.9, 92.7 və 93%, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-nin 10 və 20 həcm %-i iştirakında 88.8 və 93%, transformator yağının etanol ilə 1:1 və 1:2 həcm nisbətində isə 83.4 və 92.5% olur.

Təqdim olunmuş tədqiqat işində fərdi PXB-lərin etanol məhlulunda fotoliz prosesi öyrənilmişdir. Bu məqsədlə PXB-lərin etanolda 10, 50 və 200 mkq/l qatılıqlı model məhlulları 2, 5, 10, 15, 20 və 30 dəqiqə müddətlərində UB-şüalar ilə şüalandırılmış, fotoliz proseslərinin kinetikasi öyrənilmişdir.

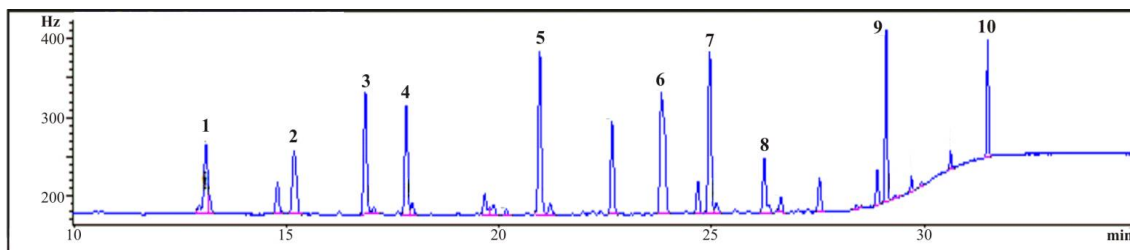
Model məhlulların hazırlanması üçün tərkibində 12 PXB olan standart (CEN PCB

Congener Mix 1, 10 mkq/ml in heptane, Supelco) istifadə olunmuş, fotoliz prosesi statik şəraitdə, otaq temperaturunda, orta təzyiqli civə lampası ilə, PXB-lərin təyini Qaz Xromatoqrafi (Agilent Technologies 7820A) ilə aparılmışdır.

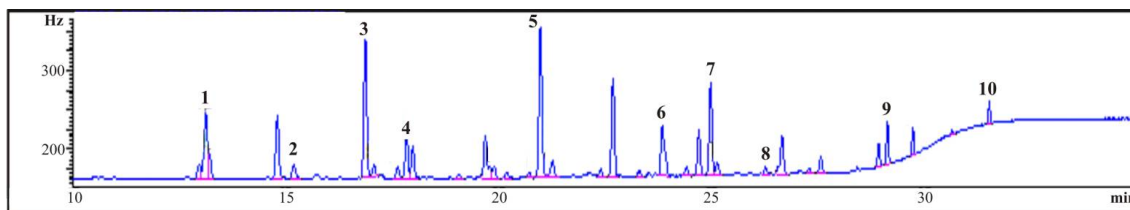
Şəkil 1-də tərkibində hər bir PXB-in qatılığı 50 mkq/l olan qarışığın etanolda məhlulunun ilkin (1) və şüalanmadan sonrakı (2 – 7) xromatoqramları verilmişdir.



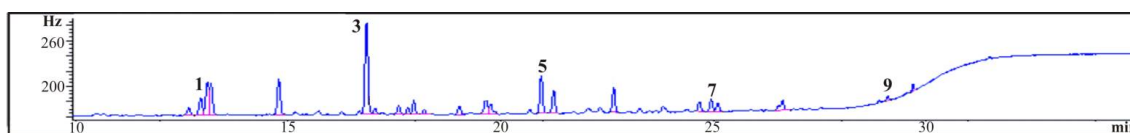
1



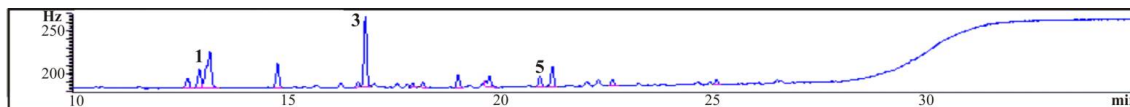
2



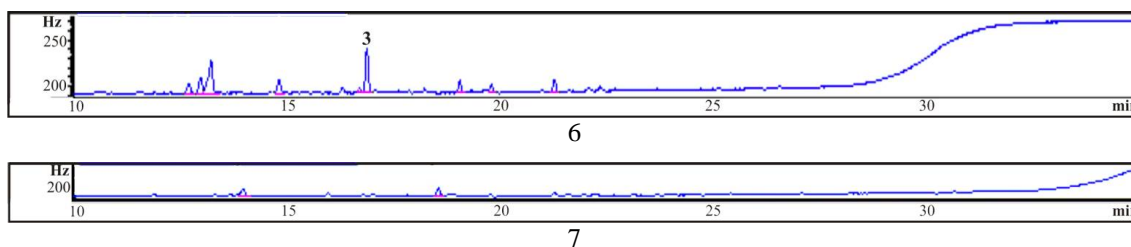
3



4



5



**Şəkil 1.** Tərkibində hər bir PXB-in qatılığı 50 mkq/l olan qarışığının etanolda məhlulunun ilkin (1) və fotolizdən sonrakı (2 – 7) xromatoqrammaları (2 – 2 dəq, 3 – 5 dəq, 4 – 10 dəq, 5 – 15 dəq, 6 – 20 dəq, 7 – 30 dəq).

Xromatoqramlarda piklərə uyğun gələn PXB-lər aşağıdakı kimidir: 1 – PXB 18 (2,2',5-trixlorbifenil), 2 – PXB 28+31 (2,4,4'-trixlorbifenil + 2,4',5-trixlorbifenil), 3 – PXB 52 (2,2',5,5'-tetraxlorbifenil), 4 – PXB 44 (2,2',3,5'-tetraxlorbifenil), 5 – PXB 101 (2,2',4,5,5'-pentaxlorbifenil), 6 – PXB 118 + 149 (2,3',4,4',5-pentaxlorbifenil + 2,2',3,4',5',6-heksaxlorbifenil), 7 – PXB 153 (2,2',4,4',5,5'-heksaxlorbifenil), 8 – PXB 138 (2,2',3,4,4',5'-heksaxlorbifenil), 9 – PXB 180 (2,2',3,4,4',5,5'-heptaxlorbifenil), 10 – PXB 194 (2,2',3,3',4,4',5,5'-oktaxlorbifenil). Şəkil 1-dən görünür ki, ilkin məhlulun tərkibinə daxil olan PXB-lərin miqdarı (uyğun piklərin sahəsi) şüalanma müddəti artdıqca əsasən azalır. Buna səbəb PXB molekullarının 200–300 nm dalğa uzunluqlu şüalar ilə fotolizi zamanı sinqlet halın seçici həyacanlanmasıdır.

İnterkombinasion

konversiya ilə həyacanlanma triplet hala ötürülür və PXB-lərin xloruzlaşma prosesi gedir [12, 13]. 2, 5 və 10 dəqiqə müddətində şüalanmış nümunələrin xromatoqramlarında (2, 3 və 4) piklərin sayı ilkin məhlulun analizindən alınmış xromatoqramdakı (1) piklərin sayından çoxdur. Bu da ilkin məhlulun tərkibinə daxil olan PXB-lərin xloruzlaşma prosesində daha az xlor atomu saxlayan PXB-lərin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Şüalanmanın 15 və 20 dəqiqə müddətlərinə uyğun xromatoqramlarda isə (5 və 6) piklərin sayı azalır. Bu da əmələ gələn PXB-lərin xloruzlaşma prosesi ilə əlaqədardır. 30 dəqiqə müddətində şüalanmış nümunənin xromatoqramında (7) piklərin sayının kəskin azalması müşahidə olunur. Cədvəl 1-də PXB-lərin müxtəlif qatılıqlı məhlullarında fotolitik çevrilmə dərəcələri verilmişdir.

**Cədvəl 1.** PXB-lərin etanol məhlullarında fotolitik çevrilmə dərəcələri

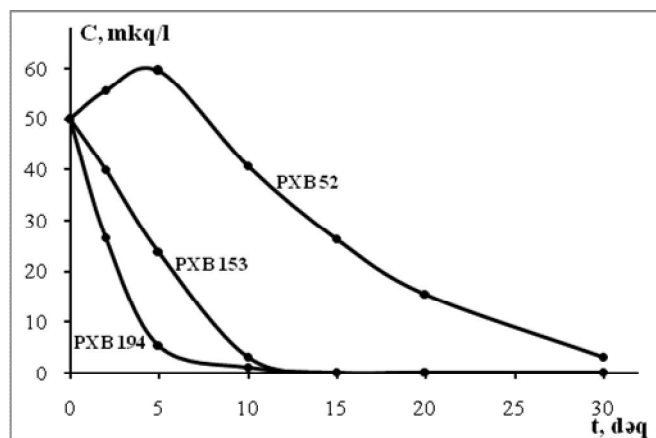
PXB	İlkin qatılıq, mkq/l	Çevrilmə dərəcəsi, %		
		5 dəq	15 dəq	30 dəq
PXB 18	10	12.6	83.8	100
PXB 28+31		95.8	100	100
PXB 52		21.5*	54.6	95.8
PXB 44		74.6	100	100
PXB 101		3.5	96.2	100
PXB 118+149		80.6	100	100
PXB 153		55.2	100	100
PXB 138		95.8	100	100
PXB 180		85.5	100	100
PXB 194		91.3	100	100
PXB 18	50	8.5	81.4	100
PXB 28+31		94.1	100	100
PXB 52		18.9*	47.4	93.7
PXB 44		71.2	100	100

PXB 101		1.0	94.5	100
PXB 118+149		81.3	100	100
PXB 153		52.4	100	100
PXB 138		96.1	100	100
PXB 180		84.7	100	100
PXB 194		89.4	100	100
PXB 18		200	11.6	62.5
PXB 28+31	93.9		100	100
PXB 52	19.7*		19.4	86.7
PXB 44	71.9		97.3	98.6
PXB 101	8.9		86.7	100
PXB 118+149	81.9		100	100
PXB 153	58.5		98.2	100
PXB 138	95.0		100	100
PXB 180	86.5		100	100
PXB 194	90.0		100	100

\* əmələgəlmə dərəcəsi

Cədvəl 1-dən göründüyü kimi, 5 dəqiqə şüalanma müddətində məhlulların 10, 50 və 200 mkq/l qatılığında PXB-lərin ümumi çevrilmə dərəcəsi uyğun olaraq 93.5, 92.3 və 86.4%, 15

dəqiqə şüalanma müddətində isə 99.6, 99.4 və 98% olur. Şəkil 2-də PXB 52, PXB 153 və PXB 194-ün fotoliz zamanı qatılığının (C), zamandan (t) asılılıq qrafikləri verilmişdir.



Şəkil 2. PXB-lərin etanol məhlullarında fotolitik çevrilmələrinin kinetik ayrılırları

Şəkil 2-dən göründüyü kimi, PXB 194-ün çevrilmə sürəti digər komponentlərdən çoxdur. PXB 28+31, 138, 118+149 və 180-in də çevrilmə kinetikaları PXB 194 ilə anoloji olur. PXB 153-ün çevrilmə sürəti PXB-194-ün çevrilmə sürətindən kiçikdir. PXB 18 və 44-ün çevrilmə kinetikaları da PXB 153 ilə anoloji olur. PXB 52-nin qatılığı şüalanmanın ilk

müddətlərində (5 dəqiqəyə qədər) artır. Buna səbəb daha çox xlor atomu olan izomerlərin xloruzlaşaraq PXB 52-ni əmələ gətirməsidir. Şüalanmanın sonrakı müddətlərində (5 dəqiqədən sonra) isə PXB 52 xloruzlaşır və qatılığının azalması müşahidə olunur. PXB 101-in də çevrilmə kinetikası PXB 52 ilə anoloji olur.

## ƏDƏBİYYAT

1. Ключев Н.А., Бродский Е.С. Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биоте. Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века. Инф. выпуск №5 ВИНТИ, Москва, 2000, с. 31-63.  
(*Klyuyev N.A., Brodskiy E.S. Opredeleniye polikhlorirovannikh bifenilov v okrujayushey srede i biote. Polikhlorirovanniye bifenili. Supertoksikanti XXI veka. Inf. vipusk №5 VINITI, Moskva, 2000, s. 31-63.*)
2. www.undp.org
3. Qurbanov M.Ə., Abdullayev E.T., Qurbanov Ə.H. Transformator yağlarında polixlorbifenillərin miqdarının xromatografik təyini. // *Kimya Problemləri. №1, 2013, s. 138 – 141.*
4. Аршинов Н.П., Васин А.В., Папуша А.И. и др. Опыт обеззараживания ПХБ из крупногабаритных силовых трансформаторов. // *Электрика. 2006, №3, с. 28 – 32*  
(*Arshinov N.P., Vasin A.V., Papusha A.I. i dr. Opit obezzarajivaniya PKhB iz krupnoqabaritnikh silovix transformatorov. // Elektrika, 2006, №3, s. 28 – 32.*)
5. Мехаев А.В., Первова М.Г., Таран О.П. и др. Жидкофазное дехлорирование токсичных техногенных продуктов с использованием нанодисперсных палладиевых катализаторов на основе “Сибунита”. Химия в интересах устойчивого развития 19, 2011, с. 179 – 186  
(*A.V. Mekhaev, M.G. Pervova, O.P. Taran i dr. Jidkofaznoye dekhlorirovaniye toksichnikh texnogennikh produktov s ispolzovaniyem nanodispersnikh palladievix katalizatorov na osnove “Sibunita”. Ximiya v interesax ustoychivoqo razvitiya 19, 2011, s. 179 – 186.*)
6. Забелина О.Н., Кириченко В.Е., Первова М.Г. и др. Исследование продуктов взаимодействия полихлорированных бифенилов с этанолом и гидроксидом калия в диметилсульфоксиде. // *Журнал прикладной химии, 2006, т. 79, №5, с. 801-808.*  
(*Zabelina O.N., Kirichenko V.E., Pervova M.G. i dr. Isledovaniye produktov vzaimodeystiya polikhlorirovannikh bifenilov s etanolom i qidroksidom kaliya v dimetilsulfokside. Jurnal prikladnoy ximii, 2006, t. 79, №5, s. 801-808.*)
7. Qurbanov M.Ə., Abdullayev E.T., Qurbanov Ə.H. və b. Polixlorbifenilli transformator yağlarının heksan və propil spirti iştirakı ilə radiolizi. // *Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2010, №3, s. 75 – 78.*
8. Abdullayev E.T., Qurbanov M.Ə., Camalov P.C. və b. Polixlorbifenil tərkibli transformator yağlarının radiolizi. // *Azərbaycan Kimya Jurnalı, 2014, №4, s. 47 – 51.*
9. Hassan Asilian, Reza Gholamnia, Abbas Rezaee et. all. Photochemical of polychlorinated biphenyl by photolysis and solvent. // *J. Appl. Sci. Environ. Manage., 2010, v. 14 (4), p. 107 – 112.*
10. Wong K.H., Wong P. K. Degradation of polychlorinated biphenyls by UV-catalyzed photolysis. *Hum Ecol Risk Assess*, 2006, v. 12, p. 259 – 269.
11. Xue L., Lei F., Jan 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 – 759.
12. Пикулев А.А., Цветков В.М. Фоторазложение гексахлорбифенила излучением KrCl (222 нм) эксилампы барьерного разряда. // *Журнал технической физики, 2010, т. 36, №1, с. 97 – 104.*  
(*Pikulev A.A., Chvetkov V.M. Foto-razlojeniye qeksachlorbifenila izlučenje-nyem KrCl (222 nm) eksilampy baryer- noqo razryada. // Jurnal texnicheskoy fiziki, 2010, t. 36, №1, s. 97 – 104.*)

13. Курбанов М.А., Искендерова З.И., Джамалов П.Дж., Алиева С.Г. Исследование фотохимического разложения ПХБ содержащего масла методом УФ спектроскопии. "Radiasiya tədqiqatları və onların praktiki aspektləri" VIII konfrans, 20 – 21 noyabr, 2013, Bakı, s. 144–145.

(Kurbanov M.A., Iskenderova Z.I., Jamalov P.J., Aliyeva S.Q. *Issledovaniye fotokhimicheskogo razlojeniya PKhB sodержashego maşla metodom UF spektroskopii.* "Radiasiya tədqiqatları ve onların praktiki aspektləri" VIII konfrans, 20 – 21 noyabr, 2013, Bakı, s. 144 – 145.

#### **ФОТОЛИЗ ПОЛИХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ В РАСТВОРЕ ЭТАНОЛА**

*П.Дж.Джамалов, Э.Т.Абдуллаев, М.А.Курбанов, Ш.И.Аббасов \**

*Институт радиационных проблем Национальной АН Азербайджана  
AZ 1143, Баку, ул.Ф.Агаева,9; e-mail:nukl@box.az*

*\*Азербайджанский институт учителей (Агджабединский филиал)*

*В работе исследован фотолиз растворов 12 изомеров полихлорированных бифенилов (ПХБ) в этаноле. С этой целью изучена кинетика фотохимических процессов в модельных растворах ПХБ с концентрацией 10, 50 и 200 мкг/л в интервале 2, 5, 15, 20 и 30 мин УФ-облучения. Установлено, что под действием УФ-облучения происходит дехлорирование ПХБ, степень превращения которых составляет 90 и 99% при 15 и 30 мин облучения, соответственно.*

**Ключевые слова:** полихлорбифенилы, фотолиз.

#### **PHOTOLYSIS OF POLYCHLORINE-BIPHENYLS IN THE ETHANOL SOLUTION**

*P.C.Camalov, E.T.Abdullayev, M.A.Gurbanov, Sh.I.Abbasov*

*Institute of Radiation Problems of the ANAS  
31A H.Javid aven., Baku, Azerbaijan, AZ1143, e-mail:nukl@box.az*

*The article examines photolysis of 12 polychlorine-biphenils (PCBs) izomers in etanol solutions. With that end in view, the kinetics of photochemical processes in the model solutions of PCB with 10, 50 and 200 ug/l concentrations in the range of 2, 5, 10, 15, 20 and 30 min UV-irradiation has been analyzed. It revealed that the PCB is de-chlorinated under UV-irradiation with transformastion degree reaching 90 and 99% at 15 and 30 min of irradiation accordingly.*

**Keywords:** polychlorine-biphenils, photolysis

*Redaksiyaya daxil olub 29.01.2015.*