

UOT-6147:547.621

**POLİXLORBİFENİLLİ TRANSFORMATOR YAĞLARININ KALİUM
HİDROKSİDİN İŞTİRAKI İLƏ RADİOLİZİ****Ə.H.Qurbanov, Ə.Ə.Cahangirova, M.Ə.Qurbanov, Ş.M.Şəfiyeva**

AMEA-nın Radiasiya Problemləri İnstitutu
AZ 1143 Bakı, B.Vahabzadə küç.,9; e-mail: m_gurbanov@mail.ru

Məqalədə polixlorbifenilli (PXB) transformator yağlarının radiasiya-kimyəvi üsulla zərərsizləşdirilməsi prosesi öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, PXB-izopropil spirti-heksan reaksiya sisteminə kalium hidroksidin əlavə edilməsi polixlorbifenilli yağların xloruzlaşdırılma prosesinin daha effektiv getməsinə imkan verir.

Acar sözlər: polixlorbifenillər, transformator yağları, radioliz, xloruzlaşdırma

Polixlorbifenillərin (PXB) unikal fiziki və kimyəvi xassələri - yüksək qaynama temperaturu ($325 \div 390^{\circ}\text{C}$), donma temperaturu (-30°C) $\div$ (-70°C), turş və qələvi mühitə davamlılığı, yağlarda, üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olması, oda davamlılığı, teplofiziki və elektroizolyasiya xüsusiyyətləri, onların sənayedə geniş istifadəsinə imkan yaradır. PXB yağları, transformator və kondensatorlarda dielektrik maye, hidravlik qurğularda hidravlik maye, istilikdaşıyıcısı və xladoagent kimi, boya və laklarda komponent kimi və s. sahələrdə istifadə edilir. Sənayedə istehsal olunan texniki PXB-lər 50-60 PXB izomerindən ibarət olur və tərkibindəki xlorun miqdarı 42-54%(çəki) təşkil edir [1-3].

Lakin bu birləşmələr sənayedə geniş istifadəsinə baxmayaraq bir sıra çatışmayan xassələrə malikdirlər: ətraf mühitdə davamlı olması biodeqradasiyaya uğraması, canlı

orqanizmlərin toxumalarında akumuliyası, kanserogen olması və s. Bu xüsusiyyətləri nəzərə alaraq PXB-lər Stokholm konvensiyasına uyğun olaraq 12 Davamlı Üzvi Çirkləndiricilər (DUÇ) sırasına daxil edilmişdir. Göstərilən xüsusiyyətləri nəzərə alaraq sənayedə və istehsalatda istifadə olunan polixlorbifenilli birləşmələrin zərərsizləşdirilməsi üçün ən perspektivli üsul onların ekoloji zərərsiz təmiz məhsullara çevrilməsidir. Bu məqsədlə PXB-lərin zərərsizləşdirilməsi üçün müxtəlif metodlardan istifadə edilir: kimyəvi xloruzlaşdırma, termiki üsul, foto və radiasiya-kimyəvi xloruzlaşdırma, biotexnologiya, oksidləşmə və hidrogenləşmə metodları.

Təqdim olunan tədqiqat işində polixlorbifenilli transformator yağlarının zərərsizləşdirilməsi üçün γ -şüalanmanın təsiri ilə PXB-lərin deqradasiyası öyrənilmişdir

TƏCRÜBİ HİSSƏ

TMZ tipli transformatorlarda istifadə olunan "Sovtol" markalı yağ nümunələri götürülmüş və onun tərkibindəki PXB izomerləri təyin olunmuşdur. Reaksiya qarışığını hazırlamaq üçün 0.25 qr PXB-li transformator yağı heksanda həll edilib üzərinə 0.5 ml izopropil spirti və müxtəlif miqdarda kalium hidroksid əlavə edilmişdir. Kalium hidroksidin miqdarı $0.05 \div 0.5$ qr intervalında götürülmüşdür. Hazırlanmış reaksiya qarışığı şüalandırmaq üçün şüşə ampulalara

doldurulmuşdur. Şüalanma Co^{60} izotopunun MPX- γ -25 qurğusu ilə udulma dozasının ($4.6 \div 46$)Mrad intervalında aparılmışdır. Bütün təcrübələrin doza gücü 40 rad/san olmuşdur.

Nümunələrin təmizlənməsi və xromatoqrafik analizə hazırlanması üçün xüsusi işlənmiş metoddan istifadə edilmişdir. Xromatoqrafik analiz "Varian" firmasının elektron tutma detektoru olan maye xromatoqrafında aparılmışdır [2].

Analizin şəraiti aşağıda göstərilmişdir:

Injektorun temperaturu :	300 ⁰ C .
İneksiyanın həcmi:	1 ml .
Qaz daşıyıcısı:	N ₂ .
Qaz daşıyıcısının sürəti:	3 ml dəq ⁻¹ .
Qaz axının bölünmə rejimi :	20.
Kolonka :	CP-Sil 8CP(DV-5) (5%-fenil, 95%-dimetilpolisiloksan).
Termostatın temperaturu:	ilkin 159 ⁰ C (5dəq), 5 ⁰ C/dəq sürətlə artmaqla 300 ⁰ C-yə qədər.
Detektor:	ETD, 320 ⁰ C.
Reqistrator :	Star 6.0 Varian, kompyuter versiyası.
Analizin müddəti:	40 dəq .

Xromatoqrafın dərəcələnməsi üçün “CEN PCB Conginer Mix 1”(BD, Böyük Britaniya) standartından istifadə edilmiş və 5 səviyyədə aparılmışdır. Təyinedici parametrlər kimi pikin sahəsi götürülmüşdür.

Nümunələrin şüalanmadan əvvəlki xromatoqrafik analizi nəticəsində polixlorbifenillərin 10 izomeri təyin olunub, onlardan ən əsasları aşağıdakı cədvəldə göstərilmişdir.

Komponentlərin adları	PXB-101 (2,2',4,5,5'-pentaxlorbifenil)	PXB-138 (2,2',3,4,4',5'-heksaxlorbifenil)	PXB-149+118 (2,2,3,4,5,6-heksaxlorbifenil+2,3',4,4',5'-pentaxlorbifenil)	PXB-153 (2,2',4,4',5,5'-heksaxlorbifenil)
Miqdarı, mq/l	4278	3999	7074	2626

NƏTİCƏLƏR VƏ ONLARIN MÜZAKİRƏSİ

Aparılan təcrübi işlərin nəticəsi olaraq polixlorbifenilli yağların xloruzlaşdırılmasının daha effektiv aparılması üçün reaksiya qarışığına əlavə edilmiş kalium hidroksidin prosesin gedişinə təsiri öyrənilmişdir. Radiolitik üsulla polixlorbifenilli transformator yağlarının xloruzlaşdırılması reaksiya məhlulunda kalium hidroksidin müxtəlif qatılıqlarında (0.05÷0.5qr) öyrənilmişdir. Qələvinin maksimal qatılığının götürülməsi, xloruzlaşdırılmanın sürətinə müsbət təsir etdiyinə baxmayaraq, məhlulda kalium xloridin kristallaşması prosesinə səbəb olduğundan məqsədəuyğun sayılır.

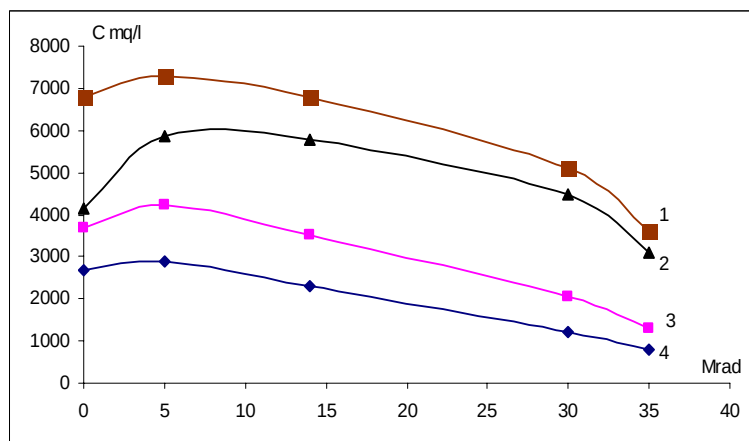
Təcrübələrin nəticələri müqayisəli şəkildə göstərilmişdir, yəni kalium hidroksidin iştirakı ilə və iştirakı olmadan.

I-ci qrup təcrübələrdə şüalandırmaq üçün yağ nümunələri heksanda həll edilmiş və

bu məhlula izopropil spirti əlavə edilmişdir.

II-ci qrup təcrübələrdə heksanda həll olmuş PXB-li yağların spirtli məhlullarına müxtəlif miqdarda KOH əlavə edilmişdir. Radioliz məhsulu kimi PXB-101, PXB-138, PXB-153 və PXB-149+118 identifikasiya edilmişdir və onların udulma dozəsindən asılılığı öyrənilmişdir.

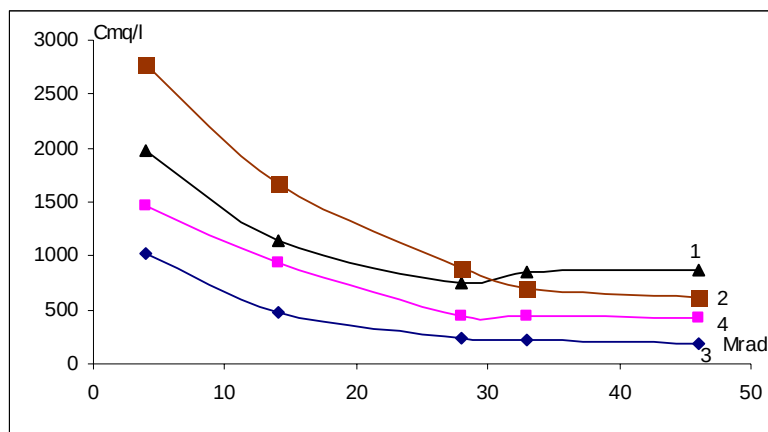
Şək.1-də I-ci qrup təcrübələrdə alınmış nəticələr göstərilmişdir. Şəkildən göründüyü kimi udulan dozanın kiçik qiymətlərində identifikasiya edilən PXB-lərin miqdarı artır. Götürülmüş yağlar mürəkkəb tərkibə malik olduğundan bu artım identifikasiya edilməmiş PXB izomerlərinin radioliz prosesində penta- və heksaxlorbifenillərə çevrildiyini göstərir. Reaksiya sistemində PXB yağlarının miqdarı təxminən 2.7% (çəki), heksan - 91% (çəki), izopropil spirti-5.5% (çəki) təşkil edir.



Şəkil.1. Reaksiya məhlulunda KOH-ın iştirakı olmadan penta- və heksaxlorbifenillərin miqdarının udulma dozəsindən asılılığı:
1. PXB -149 +118; 2. PXB -101; 3. PXB -138; 4. PXB -153

Radiolizə qələvilərin təsirini öyrənmək üçün reaksiya məhluluna 0.1 qr kalium hidroksid əlavə edilmişdir. Qrafikdən (Şəkil.2)

göründüyü kimi udulma dozəsinin artması ilə PXB-lərin qatılığına şək.1-dəki əyrilərdən fərqli olaraq ardıcıl azalması müşahidə edilir.

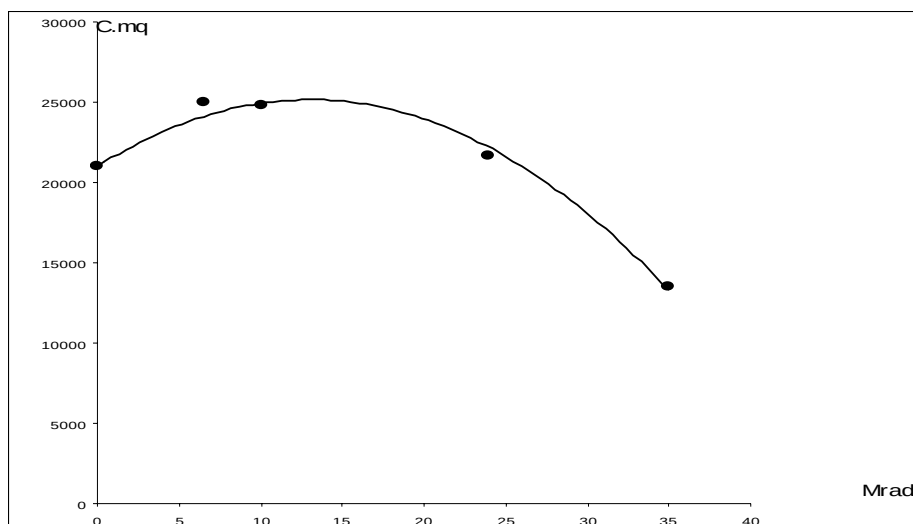


Şəkil.2. Reaksiya məhlulunda KOH-ın iştirakı ilə penta- və heksaxlorbifenillərin miqdarının udulma dozəsindən asılılığı.
1.PXB -101; 2.PXB -149 +118; 3. PXB -153 4. PXB -138

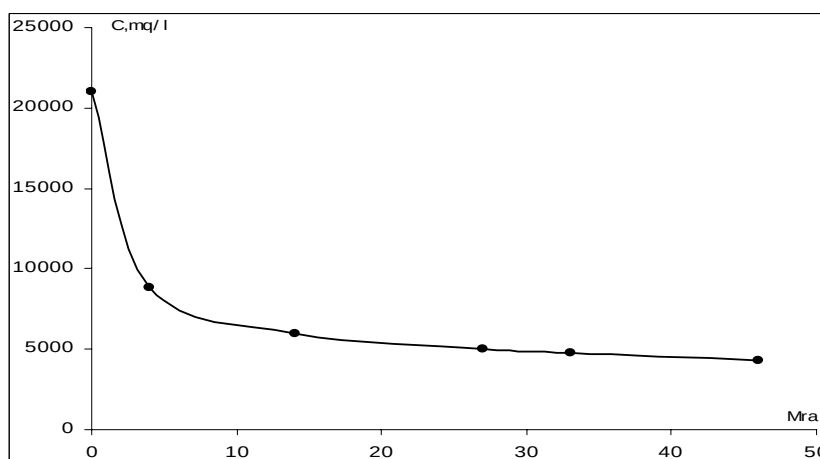
Şəkil. 3-də polixlorbifenil-izopropil spirti-heksan məhlulunda PXB-lərin ümumi miqdarının 0÷40 Mrad intervalında udulma dozəsindən asılılığı göstərilmişdir. Reaksiya məhlulunda PXB-lərin qatılığına 0÷15 Mrad intervalında artımı yüksək xlorlu polixlorbifenillərin parçalanaraq aşağı xlorlu birləşmələrə çevrilməsi ilə əlaqələndirilir. Şüalanmanın sonrakı mərhələlərində isə PXB-nin qatılığına azalması tədricən

xlorsuzlaşdırma prosesinin gətirməsinin nəticəsidir.

Göstərilən sistemin kalium hidroksidin iştirakı ilə (0.1 qr) udulma dozəsindən asılılığı Şəkil. 4-də verilmişdir. Qrafikdən göründüyü kimi kalium hidroksidin iştirakı ilə aparılan reaksiyalarda xlorsuzlaşdırma prosesi udulma dozəsinin ilkin mərhələlərində (4÷15Mrad) daha sürətlə gedir, sonrakı mərhələlərdə prosesin sürəti zəifləyir.



Şəkil.3 PXB-izopropil spirti-heksan məhlulunda PXB-lərin ümumi miqdarının udulma dozasından asılılığı



Şəkil.4. PXB - izopropil spirti - heksan + kalium hidroksid sistemində PXB-lərin ümumi miqdarının udulma dozasından asılılığı

Polixlorbifenil–izopropil spirti-heksan sisteminə KOH-in əlavə edilməsi radiasiya-kimyəvi xloruzlaşdırılma prosesinin radikal-zəncirvari mexanizmi ilə getməsinə təmin edir. Qələvinin funksiyası PXB molekulunu effektiv

xloruzlaşdıran $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^-$ anionunun əmələ gəlməsinə və elektronun reaksiya boyu ilkin Ar^* radikalını regenerasiyasını təmin etməkdən ibarətdir.

ƏDƏBİYYAT

1. Занавескин Л.Н., Аверьянов В.А. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания. // Успехи химии. 1998. т.67 №8. С.789.

2. Кухарчик Т. И., Какарека С.В., Цытик П.В. Полихлорированные бифенилы в электрооборудовании. Минск. Институт проблем использования природ-

ных ресурсов и экологии Национальной АН Белоруси. 2003. С.27.
3. 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.

РАДИОЛИЗ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛЬНЫХ МАСЕЛ С УЧАСТИЕМ ГИДРОКСИДА КАЛИЯ

А.Г.Курбанов, А.А.Джахангирова, М.А.Курбанов, Ш.М.Шафиева

Изучен процесс радиационно-химического дехлорирования полихлорбифенильных (ПХБ) трансформаторных масел. Добавление гидроксида калия в реакционную смесь ПХБ + изопропиловый спирт + гексан повышает эффективность процесса дехлорирования.
Ключевые слова: полихлорбифенилы, трансформаторные масла, радиоллиз, дехлорирование, обезвреживание

RADIOLYSIS OF POLYCHLORINATED BIPHENYLS OILS IN THE PRESENCE OF KOH

A.G.Gurbanov, A.A.Jahangirova, M.A.Gurbanov, Sh.M.Shafiyeva

The radiation-chemical dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCB) oils has been analysed. The addition of KOH into the reaction mixture PCB + isopropyl alcohol + hexane results in the rise of dechlorination efficiency. The influence of initial KOH concentration on PCB dechlorination has been established.
Keywords: polychlorinated biphenyls, transformer oils, radiolysis, dechlorination, neutralization.

Redaksiyaya daxil olub 05.12.2011