

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI

Əlyazması hüququnda

XLOR ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN MAYE SİSTEMLƏRDƏ RADIOLİZ VƏ FOTOLİZ PROSESLƏRİNİN ELMİ ƏSASLARININ İŞLƏNMƏSİ

İxtisas: 2305.01 – Nüvə kimyası

Elm sahəsi: Kimya

Elmlər doktoru elmi dərəcəsi almaq üçün təqdim edilmiş

D İ S S E R T A S İ Y A

İddiaçı: _____ kimya elmləri namizədi, dosent
Zenfira İskəndər qızı İskəndərova
Elmi məsləhətçi: _____ kimya elmləri doktoru, professor
Müslüm Əhməd oğlu Qurbanov

BAKI – 2024

MÜNDƏRİCAT

	Səh.
GİRİŞ	7
I FƏSİL. ƏDƏBİYYAT XÜLASƏSİ	22
1.1. Polixlorbifenillər haqqında ümumi məlumatlar	22
1.2. Aşağı molekullu xlorüzvi birləşmələrin radiolizi	35
1.3. Xlorlu aromatik birləşmələrin radiolizi və fotolizi	39
1.4. Polixlorbifenil yağlarının ənənəvi utilizasiya üsulları	48
1.4.1. Polixlorbifenillərin pirolizinə əsaslanan texnologiyalar	50
1.4.2. Polixlorbifenilin hidrogenolizi	51
1.5. Fiziki faktorların təsiri altında polixlorbifenil tərkibli yağların təmizləmə üsulları	52
1.5.1. Polixlorbifenil tərkibli yağların radiasiya-kimyəvi təmizləmə üsulları.....	54
1.5.2. Fotokimyəvi parçalanma.....	65
1.5.3. Plazmakimyəvi parçalanma	68
II FƏSİL. 1,2,4-TRİXLORBENZOLUN RADİOLİZİ	71
2.1. Trixlorbenzolun radiolizinin kinetik qanunauyğunluqlarının tədqiqi	71
2.2. Trixlorbenzolun radiolizinin infraqırmızı və ultrabənövşəyi spektroskopiya metodu ilə tədqiqi.....	80
2.2.1. Trixlorbenzolun radiolizinin infraqırmızı spektroskopiya metodu ilə tədqiqi.....	80
2.2.2. Trixlorbenzolun radiolizinin ultrabənövşəyi spektroskopiya metodu ilə tədqiqi	82
2.3. Trixlorbenzolun iştirakı ilə transformator yağının radiolizinin qanunauyğunluqları	85
2.4. Tərkibində müxtəlif qatılıqlı trixlorbenzol olan transformator yağının radioliz prosesinin İQ spektroskopiya metodu ilə tədqiqi	98
2.5. Transformator yağının radiolizinin ümumi qanunauyğunluqları	101

2.6. Transformator yağlarının radioliz prosesinin infraqırmızı spektroskopiya metodu ilə tədqiqi	107
--	-----

III FƏSİL. POLİXLORBİFENİLLƏRİN VƏ POLİXLORBİFENİLLİ

YAĞLARIN γ - VƏ ULTRABƏNÖVŞƏYİ ŞÜALARIN TƏSİRİ

ALTINDA ÇEVRİLMƏ PROSESLƏRİNİN KİNETİK

QANUNAUYGUNLUQLARI	115
---------------------------------	------------

3.1. γ -şüalarının təsiri altında polixlorlu bifenillərin radiolizinin tədqiqi	115
---	-----

3.2. Polixlorbifenillərin və tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağlarının fiziki-kimyəvi və elektrofiziki parametrlərinə ultrabənövşəyi və γ -şüaların təsiri	119
--	-----

3.2.1. Polixlorbifenilli transformator yağının fiziki-kimyəvi və elektrofiziki parametrlərinə ultrabənövşəyi şüalarının təsiri	120
--	-----

3.3. Polixlorbifenilli transformator yağlarının fotokimyəvi parçalanması	123
--	-----

3.4. Tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağının radiolizinin ümumi qanunauyğunluqları	130
--	-----

3.5. Transformator yağının əsas komponentlərindən ibarət model sistemlərin radioliz prosesinin tədqiqi	137
--	-----

IV FƏSİL. XLOROFORMUN SUDA MƏHLULLARININ RADIOLİZ

PROSESİNİN TƏDQIQI	140
---------------------------------	------------

4.1. Xloroformun suda məhlullarının radioliz prosesinin tədqiqi	140
---	-----

4.1.1. Xloroformun suda məhlullarının radioliz prosesinin kinetik qanunauyğunluqları	143
--	-----

4.1.2. Xloroformun suda məhlullarının radioliz prosesində yaranan qaz məhsullarının yaranma kinetikasını.....	149
---	-----

4.1.3. Xloroformun suda məhlullarının radioliz prosesinin ultrabənövşəyi spektroskopiya metodu ilə tədqiqi.....	151
---	-----

4.2. Xloroformun suda məhlullarının radioliz prosesinin kinetik modelləşdirilməsi	154
---	-----

4.2.1. Müxtəlif ilkin qatılıqlarda xloroformun qatılığının dozadan asılı olaraq dəyişmə kinetikasının hesablanması.....	158
---	-----

4.2.2. Maye məhsullarının qatılıqlarının dozadan asılı olaraq dəyişmə kinetikasının hesablanması	159
--	-----

V FƏSİL. TƏRKİBİNDƏ TRİXLORBENZOL VƏ XLORLAŞMIŞ BİFENİLLƏR OLAN TRANSFORMATOR YAĞININ SU MÜHİTİNDƏ γ-ŞÜALAR VƏ ULTRABƏNÖVŞƏYİ İŞIGIN TƏSİRİ ALTINDA KİNETİK ÇEVRİLMƏ QANUNAUYGUNLUQLARI	166
5.1. 1,2,4-trixlorbenzolun su mühitində radiasiya-kimyəvi deqradasiyasının kinetik qanunauyğunluqları	166
5.2. 1,2,4-trixlorbenzolun su mühitində radiasiya-kimyəvi deqradasiyası prosesinin ultrabənövşəyi spektroskopiya metodu ilə tədqiqi.....	170
5.3. Tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağlarının su mühitində radiasiya kimyəvi çevrilmələri.....	171
5.4. Tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağı + su sisteminin radioliz prosesində qaz məhsullarının yaranmasının kinetik qanunauyğunluqları	177
5.5. Tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağı + su sisteminin radioliz prosesinin ultrabənövşəyi-spektroskopiya üsulu ilə tədqiqi	180
VI FƏSİL. POLİXLORBİFENİLLİ YAĞLARIN ÜZVİ HƏLLEDİCİLƏRİN İŞTİRAKI İLƏ VƏ QƏLƏVİ MÜHİTDƏ RADIOLİZ PROSESİNİN KİNETİK QANUNAUYGUNLUQLARI VƏ MEXANİZMİ	186
6.1. Polixlorbifenil tərkibli yağların üzvi həlledicilərdə məhlullarının radiolizinin qanunauyğunluqları	186
6.2. Polixlorbifenil tərkibli yağın heksan+izopropil spirti məhlulunda radiolizinin qanunauyğunluqları	186
6.3. Polixlorbifenillər + etil spirti və polixlorbifenil + su sistemlərinin radioliz prosesinin kinetik qanunauyğunluqları	193
6.4. Polixlorbifenil yağı + heksan+izopropil spirti + KOH sisteminin radiolizinin tədqiqi	197
6.5. Polixlorbifenil yağı + etil spirti + KOH sisteminin radiolizi.....	202
6.6. Polixlorbifenil yağı + heksan +izopropil spirti + KOH sisteminin	

radiolizi zamanı polixlorbifenil izomerlərinin kinetik çevrilmələrinin modelləşdirilməsi	203
VII FƏSİL. XLORLU AROMATİK BİRLƏŞMƏLƏRİN RADIOLİTİK PARÇALANMA PROSESLƏRİNƏ NANO- γ-Al₂O₃ ZƏRRƏCİKLƏRİNİN TƏSİRİ	
	218
7.1. Trixlorbenzolu transformator yağı+nano- γ -Al ₂ O ₃ sistemin radiolizinin ümumi kinetik qanunauyğunluqları	218
7.1.1. Trixlorbenzol+transformator yağı+nano- γ -Al ₂ O ₃ tərkibli transformator yağlarının radioliz prosesinin infraqırmızı spektroskopiya metodu ilə tədqiqi	226
7.2. Polixlorbifenil transformator yağı+nano- γ -Al ₂ O ₃ sistemin radiolizinin tədqiqi.....	232
7.2.1. Polixlorbifenil +transformator yağı+nano- γ -Al ₂ O ₃ tərkibli transformator yağlarının radioliz prosesinin infraqırmızı spektroskopiya metodu ilə tədqiqi.....	238
7.3. Tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağı+nano- γ -Al ₂ O ₃ sisteminin radioliz prosesinə suyun təsiri.....	251
VIII FƏSİL. RADİASİYA-KİMYƏVİ TEXNOLOGİYANIN XLORLU ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN ZƏRƏRSİZLƏŞMƏSİNƏ TƏTBİQİ İMKANLARININ QİYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ	
	2566
8.1. Maye tərkibli tullantıların təmizlənməsi proseslərinə radiasiya texnologiyalarının tətbiqinin fiziki-kimyəvi əsasları	256
8.2. Radiasiya-kimyəvi qurğuların məhsuldarlığının hesablanması.....	264
8.3. Radiasiya-kimyəvi qurğuların göstəricilərinin qiymətləndirilməsi.....	267
8.4. Yağların polixlorbifenildən təmizlənməsi zamanı tələb olunan dozanın və toksiklik dərəcəsinin qiymətləndirilməsi	269
8.5. Xloroformun sudan təmizlənməsinin optimal parametrlərinin hesablanması	273
NƏTİCƏLƏR	277
DİSSERTASIYANIN ƏSAS NƏTİCƏLƏRİ ÜZRƏ ÇAP	

OLUNMUŞ ELMİ İŞLƏRİN SİYAHISI	280
İSTİFADƏ EDİLMİŞ ƏDƏBİYYATIN SİYAHISI	289
İXTİSARLARIN SİYAHISI.....	322

GİRİŞ

Mövzunun aktuallığı. Ətraf mühit problemlərinin həllində ionlaşdırıcı və ultrabənövşəyi şüalanma mənbələrinin tətbiqi yüksək enerjilər kimyası, radiasiya və fotokimya, nüvə kimyası, ekoloji kimya kimi elmi istiqamətlərin tədqiqat sahələrinə daxildir. Bu istiqamətdə xlorüzvi birləşmələrin radiasiya və fotokimyası mühüm aktuallığa malikdir. Bu birləşmələrin bir çoxu ətraf mühitdə kimyəvi və termik cəhətdən davamlı olub uzaq məsafələrə yayılmaq xüsusiyyətinə malikdirlər və qlobal çirkləndiricilər sayılırlar. Bu birləşmələrin bir hissəsi qida zənciri vasitəsilə insan orqanizminə daxil olur və sağlamlıq üçün ciddi təhlükələr yaradır.

Xlorlu aromatik birləşmələr müxtəlif sahələrdə geniş tətbiq olunmaqdadır. Məsələn, xlorlu pestisidlər kənd təsərrüfatında, xlorlu bifenillər enerji sektorunda (güc transformatorları, kondensatorlar, elektrik açarları və s. elektrik avadanlıqları), boya istehsalında və s. geniş istifadə olunmuş və olunmaqdadır. Xlorlu pestisidlər Sovet dövründə Azərbaycanda istehsal olunmuş və geniş istifadə edilmişdir. Xlorlu bifenillər (polixlorbifenil) Azərbaycanda istehsal olunmasa da hazırda istifadə olunan elektrik avadanlıqlarında təxminən 680 ton polixlorbifenillərlə çirklənmiş transformator yağının və kondensatorlarda təxminən 100 tona yaxın təmiz polixlorbifenil yağının olduğu aşkar edilmişdir. SSRİ dövründə istehsal olunan və transformatorlarda istifadə olunan Sovtol-10 markalı yağın tərkibində 10% trixlorbenzol olduğundan yağların ətraf mühitə dağılması zamanı bu kimyəvi birləşmə ilə də əlaqədar mənfi ekoloji təsirlər meydana çıxır. Bir sıra xlorlu birləşmələr içməli suyun xlorla işlənməsi zamanı yaranır. Onların sırasına 100-dən artıq xlorlu karbohidrogenlər, o cümlədən xlorun karbohidrogenlərlə birləşmələri (metanın və etilenin xlorlu birləşmələri), fenolun və benzolun xlorlu birləşmələri daxildir.

Xlorüzvi birləşmələrin ətraf mühitə ciddi mənfi ekoloji təsirini nəzərə alaraq BMT tərəfindən davamlı üzvi çirkləndiricilər haqqında Stokholm Konvensiyası hazırlanmış və bu Konvensiyanın siyahısına xlorlu bifenillər, xlorlu pestisidlər, heksaxloran və s., hazırda ümumilikdə ~20-yə yaxın kimyəvi birləşmə daxil

edilmişdir [21, s.120, s.46-107]. Azərbaycan Respublikasının 9 dekabr 2003-cü il tarixli Qanunu ilə Azərbaycan Respublikası “Davamlı Üzvi Çirkləndiricilər haqqında” 22 may 2001-ci il tarixli Stokholm Konvensiyasına, 16 fevral 2001-ci il tarixli Qanunu ilə “Təhlükəli tullantıların sərhədlərarası daşınmasına və kənarlaşdırılmasına nəzarət haqqında” 22 mart 1998-ci il tarixli Bazel Konvensiyasına qoşulmuşdur. Hazırda Azərbaycan Respublikası “Müəyyən zəhərli kimyəvi maddələrin və pestisidlərin beynəlxalq ticarətində əvvəlcədən razılığın verilməsinə dair” Rotterdam Konvensiyasına qoşulmaq ərəfəsindədir [21,s.120, s.46-107].

Stokholm konvensiyasının tələblərinə əsasən istifadə olunan polixlorbifenil tərkibli yağlar (polixlorbifenilinin qatılığı 50mq/kq-dan artıq) 2028-ci ilə qədər istifadədən çıxarılmalı və zərərsizləşdirilməlidir. Bundan əlavə qatılığı 50 mq/kq – dan kiçik olan polixlorbifenil tərkibli yağların ekoloji təmiz idarə olunması üçün milli səviyyədə proqramlar hazırlanmalıdır. Bu halda yağların ətraf mühitə deqradasiyası üzrə tədqiqat işləri aparılmalı, çirklənmiş mənbələrin təmizlənməsi üçün yeni effektiv metodlar işlənməlidir. Bu sahədə ekoloji-kimya qarşısında mühüm məsələlər durur.

Qeyd etmək lazımdır ki, Stokholm Konvensiyasının tələblərini yerinə yetirilmə sahəsində Azərbaycanda mühüm işlər görülməkdədir. BMT-nin Sənaye İnkişaf Təşkilatının maliyyə yardımı ilə tərkibində qatılığı 50 mq/kq –dan çox polixlorbifenil olan yağların zərərsizləşdirilməsi üçün Kanada istehsalı olan aşağı temperaturlu (qələvi metallar istifadə edilməklə) polixlorbifenilli yağların emal qurğusu alınmış və hazırda sınaq işlərinə başlanmışdır.

Xlorlaşmış Bifenillər Davamlı Üzvi Çirkləndiricilərdən (DÜÇ) biri olub, ilk dəfə 1881-ci ildə sintez olunmuş və sənaye miqyasında 1929-cu ildə ABŞ-da istehsalına başlanmışdır. Keçən əsrin 90-cı illərində onların istehsalı dayandırılmış və bu müddət ərzində dünyada bir milyon tondan artıq polixlorbifenillər istehsal olunmuşdur. Bu həcmə 40%-i ətraf mühitə yayılmış, qalan 600 min ton polixlorbifenil hazırda istifadədir. Bu vəziyyət polixlorbifenillərin kənarlaşdırılması üçün yeni üsulların işlənməsi zərurətini yaradır.

Polixlorbifenil (PXB) sintetik dielektrik mayelər olub, enerji sektorunda –

transformatorlarda, kondensatorlarda, elektrik açarlarında və digər qurğularda istifadə olunur [47, s.788-800; 68, s.220; 70, s.31-63; 109, s.12-59]. Bundan əlavə, onlar müxtəlif boya, lak və yapışqanların da tərkib hissəsi kimi istifadə olunmuşdur. Yüksək dielektrik və izolyasiya xassələri, kimyəvi və termiki davamlılığı nəticəsində onlar ətraf mühitdə uzun müddət qalıb, uzaq məsafələrə yayılır və bu da global çirklənməyə gətirib çıxarır. Polixlorbifenillər canlıların piy toxumalarında yığıla bilirlər və təsir gücünə görə dioksinlərə yaxın olub, orqanizmin immun sistemində mənfi təsir göstərir.

Azərbaycanda xlorlaşmış bifenillərin geniş istifadə olunması nəticəsində polixlorbifenillərlə çirklənmiş ərazilər geniş yayılmışdır (Bakının şimal və cənub tərəfləri, Sumqayıt sahil əraziləri, Mingəçevir, Ağdaş, Astara, Gəncə). Sumqayıtda torpaqların polixlorbifenillərlə çirklənmə dərəcəsi 0,26 mq/kq təşkil edir. Balaxanı və Sabunçu neft ərazilərində, habelə Xəzər dənizinin dib çöküntülərində, Bakı körfəzi ərazisində polixlorbifenillərlə çirklənmə müşahidə olunmuşdur. Hətta Kür çayının dib çöküntülərində polixlorbifenillərin miqdarının 28-30 mq/q səviyyəsində olduğu aşkar edilmişdir [130, s.1993-2008; 159, s.30-43; 148; 279, s.509-521].

Polixlorbifenillərin yüksək ekoloji təhlükəsini nəzərə alaraq, onların müxtəlif fiziki təsirlər nəticəsində ətraf mühitdə çevrilmə proseslərinin öyrənilməsi aktual elmi məsələdir [215, s.276-275; 257, s.275-291; 269, s.440]. Polixlorbifenillərin radiolizində maraqlı çirklənmiş yağların polixlorbifenillərdən təmizlənməsi, polixlorbifenil birləşmələrin müxtəlif mühitlərdə, əsasən də su mühitində çevrilməsi və bifenillərin nüvə reaktorlarında soyuducu və dielektrik maye kimi istifadəsi məqsədi ilə polixlorbifenil tərkibli yağların radiasiya davamlılığının öyrənilməsi zərurəti ilə əlaqədardır. Yağların polixlorbifenil birləşmələrindən radiasiya-kimyəvi təmizlənməsi istiqamətində geniş tədqiqatlar aparılsa da, yuxarıda qeyd olunan problemlər - ətraf mühitdə polixlorbifenillərin deqradasiyası və çirklənmiş yağların təmizləndikdən sonra təkrar istifadəsi və yüksək qatılıqlı polixlorbifenilli yağların təmizlənməsi üçün radiasiya texnologiyalarının tətbiqi məsələləri az öyrənilmişdir, xüsusilə xloruzlaşma prosesinin mexanizminin tədqiqi üçün kinetik modelləşmə aparılmamışdır.

İş Radiasiya Problemləri İnstitutunun elmi-tədqiqat planına (№0106 Az00725, 01114160, 01144013) uyğun olaraq yerinə yetirilmişdir.

İşin məqsədi. Xlorlu üzvi karbohidrogenlərin (metan, benzol, bifenillərin) suda radiolitik çevrilmə proseslərinin kinetik qanunauyğunluqlarının və mexanizminin müəyyən edilməsi, bu proseslərə radiasiya texnologiyalarının tətbiqi imkanlarının təhlili və elmi əsaslarının işlənməsi

Tədqiqat obyektlərinin seçilməsi. Tədqiqat obyektləri kimi xloroform, 1,2,4-trixlorbenzol və polixlorbifenillərin 10 izomer və homoloqları seçilmişdir.

- Xloroform suyun xlorlaşdırılma üsulu ilə təmizlənməsində yaranan əsas çirkləndirici maddədir. Digər tərəfdən xloroformun radiolitik çevrilmə prosesi doymuş karbohidrogenlərin xlorlu birləşmələrinin radiolitik çevrilmə proseslərinin öyrənilməsi üçün model birləşmə rolunu oynayır.
- Xlorlu bifenillər sənaye miqyasında istehsal olunmuş (1 mln. tondan artıq, o cümlədən keçmiş SSRİ-də 180 min tondan artıq), istehsalı qadağan olunduqdan sonra energetika sənayesi müəssisələrində - transformatorlarda, elektrik açarlarında, kondensatorlarda istifadə olunmaqdadır. Yüksək keyfiyyətli dielektrik maye olduğundan elektrik avadanlıqlarının təmiri zamanı əlavə yağ kimi yenidən istifadəyə qaytarılmışdır. Bu zaman tərkibində polixlorbifenillər olan transformator yağlarının təmizlənməsi prosesində bu yağların xlordan təmizlənməsi həyata keçirilmişdir.
- Xlorbenzol, Sovtol-10 markalı transformator yağlarının əlavə komponenti kimi (~10%) istifadə olunmuşdur. Bu səbəbdən transformator yağlarının polixlorbifenillərdən təmizlənməsi proseslərində 1,2,4-xlorbenzolun mümkün təsirləri araşdırılmalıdır.

Qarşıya qoyulan məsələlər.

1. Benzolun və bifenillərin xlorlu birləşmələrinin (1,2,4-trixlorbenzol, polixlorbifenil) ionlaşdırıcı və ultrabənövşəyi şüalanmanın təsiri altında çevrilmə proseslərinin kinetik qanunauyğunluqlarının tədqiqi.
2. Xloroformun, 1,2,4-trixlorbenzolun və polixlorbifenilin su mühitində radiolitik (qeyri-birbaşa radiolizi) çevrilmə proseslərinin kinetik

qanunauyğunluqlarının tədqiqi.

3. Qamma-şüaların təsiri altında tədqiq olunan sistemlərdə baş verən kimyəvi çevrilmələrin ultrabənövşəyi və infraqırmızı spektroskopiya metodları ilə tədqiqi.
4. Polixlorbifenilin üzvi həlledicilərdə radioliz prosesinin (etanol, heksan, izopil spirti) kinetik qanunauyğunluqlarının tədqiqi.
5. Polixlorbifenilin transformator yağının radioliz prosesinə təsirinin öyrənilməsi.
6. Xloroform və bifenillərin uyğun olaraq suda və üzvi həlledicilərdə radioliz prosesinin kinetik modelləşdirilməsi.
7. Nano- γ - Al_2O_3 katalizatorların iştirakı ilə polixlorbifenil tərkibli transformator yağının və 1,2,4-trixlorbenzolun radioliz prosesinin tədqiqi.
8. Radiasiya-kimyəvi texnologiyaların xlorlu üzvi birləşmələrin zərərsizləşdirilməsi üçün tətbiqi imkanlarının qiymətləndirilməsi.

İşin elmi yeniliyi.

- İlk dəfə olaraq 1,2,4-trixlorbenzolun və polixlorbifenil tərkibli transformator yağının γ -şüalarının təsiri altında parçalanma prosesi tədqiqi olunmuşdur. polixlorbifenil tərkibli yağa ionlaşdırıcı şüaların təsiri zamanı xloruzlaşma reaksiyası nəticəsində yüksək tərkibli xlorlu bifenillərin aşağı tərkibli xlorlu bifenillərə çevrilmə məhsullarının radiasiya-kimyəvi çıxımları təyin edilmiş, məhsulların yaranmasının kinetik xüsusiyyətləri müəyyən olunmuşdur.
- İlk dəfə olaraq ionlaşdırıcı şüaların təsiri altında polixlorbifenil tərkibli yağların fiziki xassələrinin (özlülük, elektrik keçiriciliyi, sıxlığı) udulma dozasından asılı olaraq dəyişmə kinetikasi tədqiq edilmişdir. İlk dəfə xloroformun suda məhlullarının zəncirvari radioliz prosesinin kinetik modeli yaradılmış və riyazi modelləşmə aparılmışdır.
- İlk dəfə olaraq 1,2,4 trixlorbenzolun və polixlorbifenil tərkibli yağların suda radioliz prosesinin kinetik parametrləri təyin edilmişdir.
- Polixlorbifenil tərkibli yağların müxtəlif üzvü həlledicilərdə radioliz prosesi tədqiq olunmuş, çevrilmə prosesini xarakterizə edən parametrlər

təyin edilmiş və həll olmuş oksigen olduğu halda sistemin radioliz prosesi kinetik modelləşdirilmişdir.

- Polixlorbifenil və xlorbenzolun transformator yağında radioliz prosesi zamanı yaranan qaz məhsullarının kinetikasi öyrənilmiş və məhsulların radiasiya-kimyəvi çıxımı təyin edilmişdir.
- Nano- γ - Al_2O_3 katalizatorların 1,2,4 trixlorbenzolun, polixlorbifenil tərkibli yağların radioliz prosesinə təsiri tədqiq olunmuş və bu sistemlərdə baş verən fiziki-kimyəvi proseslər təhlil edilmişdir.

İşin praktiki əhəmiyyəti.

- Polixlorbifenillərlə çirklənmiş transformator yağlarının radiasiya-kimyəvi üsulla təmizlənməsi yağda polixlorbifenillərin miqdarı və istifadə olunan ionlaşdırıcı şüa mənbələrinin gücündən asılı olaraq təmizlənmiş yağların təkrar istifadəsinə imkan verir.
- Alınmış nəticələr xlorlu birləşmələrin çirklənmiş mühitlərlə təmas zamanı yaranan risklərin qiymətləndirilməsi üçün istifadə oluna bilər.
- Tədqiqat işində xloruzlaşma prosesi üçün istifadə olunan kinetik yanaşma və modellər kimyəvi kinetikada analoji məsələlərin həlli üçün tətbiq oluna bilər.

Müdafiə olunan müddəalar.

- 1,2,4-trixlorbenzolun radiolizi və onun transformator yağında radiolitik çevrilmə proseslərinin kinetik qanunauyğunluqları;
- Xloroformun suda məhlullarının radioliz prosesinin kinetik qanunauyğunluqları və mexanizmi;
- Trixlorbenzolun və xlorlaşmış bifenillərin ultrabənövşəyi işıq və γ -şüalarının təsiri altında kinetik çevrilmə qanunauyğunluqları;
- Polixlorbifenil tərkibli yağların üzvi həlledicilərdə məhlulunun radiolizinin qanunauyğunluqları;
- Polixlorbifenilli yağların qələvi mühidə və üzvi həlledicilərin iştirakı ilə radioliz prosesinin kinetik qanunauyğunluqları və mexanizmi;
- Xloraromatik birləşmələrin radiolitik parçalanma proseslərinə nano- γ - Al_2O_3

zərrəciklərinin təsiri;

- Radiasiya-kimyəvi texnologiyanın xlorlu üzvi birləşmələrin zərərsizləşməsinə tətbiqi imkanlarının qiymətləndirilməsinin nəticələri;

İşin aprobasiyası. Görülmüş işlərin nəticələri aşağıdakı seminar və konfranslarda müzakirə olunmuşdur:

Nəsrəddin Tusinin 800 illik yubileyinə həsr edilmiş Respublika elmi konfransı (Bakı, 2001), “Ekologiya və həyat fəaliyyətinin mühafizəsi” mövzusunda V Beynəlxalq elmi konfrans (Sumqayıt, 2004); «Müasir dövr və Azərbaycanda ekoloji siyasət» mövzusunda elmi-nəzəri konfrans (Bakı, 2007); “Abşeron yarımadasının Radioekoloji Durumuna neft-qaz istehsalının təsiri” mövzusunda konfrans (Bakı, 2007); Akademik Mahmud Kərimovun anadan olmasının 60 illiyinə həsr olunmuş beynəlxalq konfrans (Bakı, 2008); Akademik M.F.Nağıyevin yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans (Bakı, 2008); The Fifth Eurasian conference on Nuclear Science and its Application (Ankara, Turkey, 2008); VII Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, посвященная 80-летию Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана (Баку, 2009); VII Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, посвященная 80-летию Института Нефтехимических Процессов НАН Азербайджана (Баку, 2009); AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutunun 40 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq konfrans (Bakı, 2009); M.M.Məlikzadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Nüvə Enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi” mövzusunda Beynəlxalq konfrans (Bakı, 2010); AMEA-nın müxbir üzvü, əməkdar elm xadimi Adil Qəribovun 60 illik yubileyinə həsr olunmuş “Radiasiya və Ətraf Mühit” mövzusunda konfrans (Bakı, 2010); Akademik T.H.Şahaxtinskiyinin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransı (Bakı, 2011); The V International Conference Perspectives of Peaceful Use of Nuclear Energy (Baku, 2012); Akademik M.K.Kərimovun 65 illik yubileyinə həsr olunmuş “Radiasiya Tədqiqatları və onların praktiki aspektləri” adlı VIII konfrans (Bakı, 2013); “Nüvə elmi və onun tətbiqi” mövzusunda 7-ci Avrasiya konfransı (Bakı, 2014); IV Всероссийская конференция с международным участием по теме «Актуальные

вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2014); FHN-in yaradılmasının 10 illik yubileyinə həsr olunmuş “Fövqəladə hallar və təhlükəsiz həyat” mövzusunda elmi-praktiki konfrans (Bakı, 2015); VIII международная научно-практическая конференция по теме «Наука в современном мире» (Киев, 2016); 4-я международная научно-практической конференция по теме «Проблемы и перспективы современной науки» (Москва, 2016); International Scientific Forum Nuclear Science and Technologies dedicated to the 60th anniversary of the Institute of Nuclear physics, 11th International conference “Nucleus-2017”, 8th Eurasian Conference on “Nuclear Science and its Application” (Almaty, 2017); 68-я международная конференция «Ядро 2018» по теме «Фундаментальные проблемы ядерной физики, атомной энергетики и ядерных технологий» (Воронеж, 2018); IV Международная конференция по теме «Актуальные и научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности» (ASTICS-2018) (Москва, 2018); ISEF 2018 Konfransı (Bakı, 2018); Международная научно практическая конференция «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность-2018» (Севастополь, 2018); International Scientific-Practical Conference «Radiation and chemical safety problems» (Baku, 05-06 november, 2019); AZMIU tərəfindən keçirilən “İşğal olunmuş ərazilərdə fəvqəladə hal riskləri” mövzusunda elmi-texniki konfrans (Bakı, 21 may, 2021); “İşğaldan azad olunmuş ərazilərdə radioloji və kimyəvi risklər” mövzusunda Respublika elmi-texniki konfransı (Bakı, 28-29 oktyabr 2022); H.Əliyevin anadan olmasının 100 illiyinə həsr edilmiş “Radiasiya texnologiyaları və onun tətbiqi” mövzusunda Elmi-texniki konfransı (Bakı, 5 may 2023).

Dissertasiyanın struktur bölmələrinin ayrılıqda həcmi qeyd olunmaqla dissertasiyanın işarə ilə ümumi həcmi. Dissertasiya işi titul vərəqi - 1 səhifə, mündəricat – 5 səhifə (5525 işarə), giriş – 16 səhifə (29494 işarə), 1-ci fəsil 50 səhifə (75847 işarə), 2-ci fəsil 44 səhifə (47731 işarə), 3-cü fəsil 25 səhifə (29095 işarə), 4-cü fəsil 26 səhifə (25826 işarə), 5-ci fəsil 21 səhifə (25469 işarə), 6-cı fəsil 32 səhifə (44546 işarə), 7-ci fəsil 38 səhifə (38793 işarə), 8-ci fəsil 21 səhifə (27887 işarə) əsas

nəticələr – 4 səhifə (4845 işarə), 305 adda istinad olunmuş ədəbiyyat siyahısı – 33 səhifə (69571 işarə) və qısaldılmış adlar və şərti işarələr - 1 səhifə (366 işarə) olmaqla ümumilikdə 323 səhifədən ibarətdir. Dissertasiyada mövcud olan ümumi işarələrin həcmi - 425403.

Birinci fəsildə xlorlu üzvi birləşmələr haqqında ümumi məlumatlar (strukturu, kimyəvi və fiziki xassələri) verilmiş, xlorlu bifenillərlə çirklənmiş yağların ənənəvi zərərsizləşdirilməsi üsulları və bu məqsədlə istifadə olunan innovativ - radiasiya-kimyəvi, fotokimyəvi, plazmakimyəvi, elektrokimyəvi texnologiyalar haqqında məlumatlar təhlil olunmuşdur. Ənənəvi texnologiyalardan fərqli olaraq innovativ texnologiyalar təmizləmə proseslərini aşağı temperaturlarda, əlavə kimyəvi reagentlər olmadan, ətraf mühitə təsirin minimum olması ilə səciyyələnilir. Təmizləmə proseslərinin effektivliyinə müxtəlif həlledicilərin təsiri tədqiq olunmuş və müəyyən olunmuşdur ki, xlorlu bifenillərin xloruzlaşma prosesi polyar həlledicilərin iştirakı ilə daha sürətlə gedir. Təmizlənmə prosesinə həll olmuş oksigenin təsiri öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, oksigen bu prosesə mənfi təsir edir. Alınmış nəticələr xlorlu bifenillərin solvatlaşmış elektronlarla effektiv olaraq reaksiyaya girməsi hesabına xlor atomlarının molekulardan ayrılması nəticəsində xloruzlaşma reaksiyalarının getdiyini sübut edir (Şerman mexanizmi). Bu fəsildə həmçinin digər xlorlu üzvi birləşmələrin fiziki faktorların təsiri altında parçalanması prosesləri üzrə məlumatlar təhlil edilmişdir. Bu birləşmələr sırasına xlorlu pestisidlər və xlorbenzolların, habelə aşağı molekullu xlor üzvi birləşmələr daxildir. Göstərilən xlorüzvi birləşmələrin suda ikifazlı sistemlərinin radiolizi və fotoliz proseslərinə aid tədqiqat işlərinin nəticələri tədqiq edilmiş və göstərilmişdir ki, hər iki halda bu fiziki faktorların təsiri xlorüzvi birləşmələrin parçalanmasına və nəticə etibarlı ilə deqradasiya proseslərinin baş verməsinə gətirir [127; 129, s.1953-1962; 159, s.30-43; 185, s.252-259; 206, s.741-747; 207, s.431-442; 278, s.171-182].

İkinci fəsildə aparılan tədqiqat işi təmiz trixlorbenzol və trixlorbenzollu transformator yağının radioliz prosesinin müqayisəli öyrənilməsinə həsr olunmuşdur. Bu sistemlərin γ -şüalanması zamanı H_2 və CO_2 kimi qaz məhsullarının, eləcə də hidrogen peroksidin yaranma kinetikasi və pH göstəricisinin udulan dozadan asılılığı

müqayisəli şəkildə öyrənilmişdir. Radioliz prosesinin maye məhsulları xromatoqrafik, ultrabənövşəyi və infraqırmızı spektroskopik metodlar ilə tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, 1,2,4-trixlorun radiolizi məhsullarında udulan doza artdıqca pH göstəricisinin azalması, hidrogen və hidrogen peroksidin qatılığının artması müşahidə olunur. Müxtəlif dozalarda şüalandırılmış nümunələrin xromatoqrafik piklərinin intensivliyi şüalanma dozasının artması ilə artır. Analiz nəticəsində müxtəlif məhsullara aid olan 10 xromatoqrafik pik müəyyən edilmiş və bu piklərin çıxma vaxtı 19,5 dəqiqədən 23,7 dəqiqəyə qədər olan intervalı əhatə edir. Alınan nəticələr göstərir ki, şüalanma nəticəsində trixlorbenzol molekullarının xloruzlaşması nəticəsində tərkibində daha az xlor olan aromatik birləşmələr və kondensasiya məhsulu kimi daha ağır birləşmələr yaranır. İnfraqırmızı spektroskopik metodla alınmış nəticələr 1600 sm^{-1} -dən kiçik oblastda trixlobenzol molekullarına və radioliz məhsullarına aid udma oblastlarının olduğunu göstərir. Müxtəlif dozalarda alınmış ultrabənövşəyi spektrlər şüalanma dozası artdıqca, 300 nm-dən kiçik oblastda udma əmsallarının ilkin nümunəyə nisbətən artması müşahidə olunur. Trixlorbenzolin iştirakı ilə transformator yağının radioliz prosesinin kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, doza artdıqca, hidrogenin qatılığı artır, karbon qazının qatılığı təxminən 10 kGy-yə qədər artıqdan sonra stasionar hala çıxır, hidrogen peroksidin qatılığı isə azalmağa başlayır. Alınan karbohidrogen qaz məhsullarının qatılığı doza artdıqca xətti olaraq artır. Lakin daha ağır karbohidrogenlərin qatılığı isə doza artdıqca artaraq 10 kGy-dən sonra stasionar hala çıxır. Bütün qaz molekullarının radiasiya kimyəvi çıxımları transformator yağına əlavə edilən 1,2,4-tixolorbenzolin miqdarı artdıqca dəyişir. Tərkibində trixlorbenzol olan transformator yağının radioliz prosesi də infraqırmızı spektroskopiya metodu ilə təyin olunmuş və uyğun udma zolaqlarında dəyişikliklər müəyyən edilmişdir. Müqayisə üçün analoji tədqiqatlar transformator yağının radioliz prosesi üçün də aparılmışdır. Bu halda fiziki-kimyəvi parametrlərlə bərabər udulan dozanın transformator yağının sıxlığına və özüllülüyünə təsiri tədqiq olunmuşdur. 237,6 kGy dozada yağın sıxlılığının və özüllülüyün zəif dəyişməsi müəyyən olunmuşdur. Belə ki, bu dozada yağın özlülük müqavimət 5,42-dən 5,73-ə qədər mm^2/san qiymətinə

qədər artır, sıxlıq isə 0,86-dan 0,60 qr/san qiymətinə qədər azalır. Bundan əlavə dozanın artması ilə xüsusi müqaviməti azalması və müvafiq olaraq elektrik keçiriciliyinin artması müşahidə olunur.

Üçüncü fəsildə polixlorbifenilləri və polixlorbifenilli yağların γ - və ultrabənövşəyi şüaların təsiri altında çevrilmə proseslərinin kinetik qanunauyğunluqları tədqiq edilmişdir. İdentifikasiya olunmuş izomerlər və homoloqlar polixlorbifenil 18 (2,2',5-trixlorbifenil), polixlorbifenil 28+31 (2,4,4'-trixlorbifenil + 2,4',5-trixlorbifenil), polixlorbifenil 52 (2,2',5,5'-tetraxlorbifenil), polixlorbifenil 44 (2,2',3,5'-tetraxlorbifenil), polixlorbifenil 101 (2,2',4,5,5'-pentaxlorbifenil), polixlorbifenil 118+149 ((2,3',4,4',5-pentaxlorbifenil +2,2',3,4',5',6-heksaxlorbifenil), polixlorbifenil 153 (2,2',4,4',5,5'-heksaxlorbifenil), polixlorbifenil 138 (2,2',3,4,4',5'-heksaxlorbifenil), polixlorbifenil 180 (2,2',3,4,4',5,5'-heptaxlorbifenil), polixlorbifenil 194 (2,2',3,3',4,4',5,5'-oktaxlorbifenil) əhatə etmişdir. Göstərilmişdir ki, dozadan aslı olaraq bu polixlorbifenillərin qatılıqları xətti olaraq azalır və polixlorbifenil-52, polixlorbifenil-101, polixlorbifenil-149+118, polixlorbifenil-138, polixlorbifenil-153 və polixlorbifenillər üçün çevrilmə proseslərinin radiasiya kimyəvi çıxımın ümumi qiyməti uyğun olaraq 2,33; 1,9; 2,45; 1,34; 1,11 və 9,11 molekul/100 eV təşkil edir. Alınmış qiymət radioliz zamanı yaranan elektronların və ionların çıxımları cəminə bərabərdir. γ -və ultrabənövşəyi şüaların təsiri altında polixlorbifenillərin və tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağlarının fiziki-kimyəvi və elektrofiziki parametrləri təyin edilmişdir. Göstərilmişdir ki, fotokimyəvi təsir zamanı polixlorbifenil yağının keçiriciliyi şüalanma müddətindən asılı olaraq azalır. Sovtol 10 transformator yağının ultrabənövşəyi fotolizi zamanı udma əmsalı (Abs) təxminən 1,5 dəfə və uyğun piklərin intensivliyi isə şüalanma müddəti artdıqca azalması müşahidə olunur. Tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağının radioliz prosesində yaranan məhsulların kimetikasi öyrənilmiş və uyğun molekulyar məhsulların radiasiya kimyəvi çıxımları təyin edilmişdir. Bu parametrlər sırasına pH göstəricisinin qiyməti hidrogenin və yüngül karbohidrogenin qatılıqları, oksidləşmə məhsulları olan hidrogenperoksidin və karbon qazının radiasiya kimyəvi çıxımları təyin edilmişdir.

Dördüncü fəsildə xloroformun müxtəlif ilkin qatılıqlarında suda məhlulunun radiolizinin kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmiş, sistemin radiolizi zamanı baş verən kimyəvi proseslər tədqiq edilmişdir. Xloroformun parçalanma prosesinin radiasiya kimyəvi çıxımları pH göstəricisinin qiyməti stastik və dinamik rejimdə öyrənilmişdir. Xloroformun suda məhlullarının radiolizi zamanı xloroformun parçalanma prosesinin radiasiya-kimyəvi çıxımının onun ilkin qatılığından asılılığı alınmış və göstərilmişdir ki, xloroformun ilkin qatılığı artdıqca xloroformun parçalanma prosesi zəncirvari rejimdə baş verir və radiasiya kimyəvi çıxımın qiyməti xloroformun 1 qatılığında 130 molekul/100 eV təşkil edir. Oksidləşmə məhsulu kimi alınan hidrogenpeoksidin qatılığının dozadan asılılığı maksimumla xarakterizə olunur. Reaksiya məhsulu kimi alınan dixlormetanın və tetraxlormetanın qatılığının dozadan asılılığı analoji xarakter daşıyır. Qaz məhsulları kimi yaranan CO, CO₂ və hidrogenin dozadan asılılığı öyrənilmişdir. Onların radiasiya kimyəvi çıxımları uyğun olaraq 1,2; 8 və 1,3 molekul/100 eV təşkil edir. Radioliz məhsulları nümunələrinin UB spektrləri alınmış və göstərilmişdir ki, şüalanma nəticəsində Abs parametrlərinin qiyməti artır. Alınan nəticələr əsasında stasionar qatılıqlar metodu ilə xloroformun parçalanma sürəti ilə prosesi xarakterizə edən parametrləri (xloroformun və həll olmuş oksigenin qatılıqları, habelə udulan doza gücü) əlaqələndirən ifadə alınmışdır. Müşahidə edilən zəncirvari reaksiya rejimini təsvir edən kinetik model hazırlanmış və riyazi modelləşdirilmişdir. Model 62 elementar reaksiyaları əhatə edir. Hesablama nəticələri təcrübi nəticələrlə müqayisə edilmiş və kinetik modelin alınmış nəticələrə adekvat olduğu müəyyənləşdirilmişdir.

Beşinci fəsildə tərkibində trixlobenzol və xlorlaşmış bifenillər olan transformator yağının su mühitində γ şüaları və ultrabənövşəyi işığın təsiri altında kinetik çevrilmə qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Radioliz məhsullarını xarakterizə edən pH göstəricisinin və oksigenə kimyəvi tələbat (OKT) parametrlərinin trixlorbenzolun sistemdə olan qatılığından və udulan dozadan asılılığı öyrənilmişdir. Radioliz zamanı yaranan oksidləşmə məhsullarının dozadan asılılığı və radiasiya kimyəvi çıxımların trixlorbenzolun ilkin qatılıqlarının qiymətləri hesablanmışdır. Göstərilmişdir ki, hidrogenperoksidin radiasiya kimyəvi çıxımı trixlorbenzolların

ilkin qatılıqlarından asılı olaraq artır, karbon qazının çıxımı isə azalır. Alınmış nəticələr nümunələrin ultrabənövşəyi spektroskopiya metodu ilə öyrənilməsi nəticəsində təsdiq edilmişdir. Analoji nəticələr tərkibində polixlorbifenillər olan transformator yağı və su sisteminin radiolizinin tədqiqi zamanı da alınmışdır. Bu fəsildə həmçinin tərkibində polixlorbifenillər olan transformator yağı və su sisteminin pH göstəricisinin qamma şüaların, sürətlənmiş elektronların və ultrabənövşəyi şüaların təsiri altında dəyişməsi öyrənilmişdir. Alınan nəticələr baxılan sistemin əsas komponenti olan suyun radiolizinin aktiv zərrəciklərinin sistemdə olan digər komponentlərinin molekulları ilə reaksiyası ilə izah olunur.

Altıncı fəsildə polixlorbifenilli yağların üzvi həlledicilərin iştirakı ilə və qələvi mühitdə radioliz prosesinin kinetik qanunauyğunluqları və mexanizmi tədqiq edilmişdir. Təyin edilmişdir ki, polixlorbifenillərin qatılığının udulan dozadan asılı olaraq dəyişmə kinetikasi, qarışığa izopropil spirti əlavə edildikdə fərqlənir, çünki bu zaman kiçik dozalarda təyin olunmuş izomerlərin toplanması, sonra isə dozanın artması ilə polixlorbifenil molekullarının parçalanması baş verir. Ayrı-ayrı izomerlərin qatılığının udulan dozadan asılı olaraq dəyişmə xarakteri polixlorbifenildə olan xaldan asılıdır: polixlorbifenil (153), polixlorbifenil (138) və polixlorbifenil (180) izomerlərinin qatılığı dozadan asılı olaraq xətti azalır, polixlorbifenil (149-118), polixlorbifenil (101), polixlorbifenil (52), polixlorbifenil (18), polixlorbifenil (131-28) və polixlorbifenil (44) izomerləri üçün isə doza artdıqca əvvəlcə qatılığının artması dozanın müəyyən qiymətindən sonra isə azalması müşahidə edilmişdir.

Polixlorbifenil+heksan+izopropil spirti+KOH sisteminin radiolizi zamanı KOH-ın optimal qatılığı təyin olunmuş, təcrübənin şərtləri daxilində izopropil spirtinə nisbətən 20% KOH əlavə edildikdə polixlorbifenillərin 90% parçalanması üçün tələb olunan dozanın qiyməti polixlorbifenillərin ilkin qatılığı 50-2500 mq/kq olduqda 470kGy tərtibindədir. Heksan + izopropil spirti + KOH + “Sovtol 10” sistemində baş verən 52 elementar reaksiyadan ibarət olan formal kinetik sxemə əsasən polixlorbifenil izomerlərinin çevrilməsi, həll olmuş oksigenin qatılığının dəyişməsi, izopropil spirtinin və onun çevrilmə məhsulu olan asetonun və yaranan məhsulların – (H₂, CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₆H₁₂, C₁₂H₂₄, C₁₂H₂₆) udulan dozadan

asılı olaraq qatılılığı hesablanmışdır.

Kinetik model üzrə hesablanmış yüksək xlor tərkibli polixlorbifenil izomerləri qatılıqları udulan doza artdıqca monoton azalır ki, bu da təcrübi nəticələrə uyğundur. Aşağı xlor tərkibli polixlorbifenil izomerlərinin qatılıqlarının kinetik əyriləri, hesabat qiymətlərinə nisbətən, ilkin hissədə daha geniş stasionarlıq sahəsi ilə xarakterizə edilirlər. Bu, şüalanma zamanı boş həcmdən oksigenin əlavə olaraq absorpsiyası hesabatda nəzərə alınmayıb, absorpsiya olunmuş oksigenin qatılığı sabit götürülür.

Yeddinci fəsildə tərkibində trixlorbenzol və xlorlaşmış bifenil olan transformator yağının radioliz prosesinə nano- γ - Al_2O_3 katalizatorlarının təsiri öyrənilmiş, prosesi xarakterizə edən kinetik parametrlər müəyyən edilmişdir.

Şüalanmanın təsiri altında nano-katalizatorların səthində yaranan qeyri tarazlıq yüklərin, eksitonların enerjisinin adsorbsiya olunmuş molekullara ötürülməsi onların parçalanma proseslərinin effektivliyini artırır. Belə ki, maye fazada olan əsas komponentlərinin radiolizi və toksik komponentlərin homogen fazada radiolitik parçalanma prosesləri artmış olur.

Tərkibində trixlorbenzol olan transformator yağının nano- Al_2O_3 –ün iştirakı ilə və iştirakı olmadan (homogen fazada) γ -şüalarının təsiri altında radiolizi zamanı dozadan asılı olaraq pH göstəricisinin dəyişməsi, CO_2 və H_2O_2 -nin, H_2 -nin və karbohidrogen qazlarının (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16}) yaranması kinetikasi öyrənilmiş və radiasiya kimyəvi çıxımları təyin edilmişdi. Müəyyən olunmuşdur ki, sistemə nano- γ - Al_2O_3 əlavə edildikdə metan, etan, propanın bütün hallarda radiasiya-kimyəvi çıxımları artır, lakin, trixlorbenzolun ilkin qatılığının artması homogen sistemin radiolizində müşahidə olunduğu kimi onların radiasiya-kimyəvi çıxımının azalmasına səbəb olur. Daha ağır karbohidrogenlərin radiasiya-kimyəvi çıxımlarının qiyməti $\sim 10^{-4}$ molekul/100 eV-dan kiçikdir. Trixlorbenzollar transformator yağında yaxşı həll olduğu üçün onların qarışığı birləşməli və homogen sistemdir. Bu sistemlərdə gedən radiasiya-kimyəvi proseslər transformator yağının əsas komponentlərinin radiolizi zamanı əmələ gələn hər bir komponentin elektron sıxlığına müvafiq aktiv zərrəciklərlə davam etdirilir. Alınmış kinetik nəticələr şüalanmış nümunələrin infraqırmızı spektroskopiya metodu

tədqiqi nəticəsində alınmışdır.

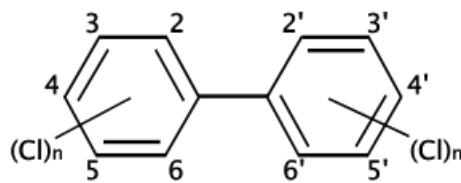
Anoloji nəticələr polixlorbifenil transformator yağının nano- γ - Al_2O_3 sistemin radiolizinin tədqiqi alınmışdır. Tərkibində müxtəlif maddələrdə polixlorbifenil olan transformator yağının nano- Al_2O_3 –ün iştirakı ilə və iştirakı olmadan γ -şüalarının təsiri altında radiolizi zamanı dozadan asılı olaraq pH göstəricisinin dəyişməsi, CO_2 və H_2O_2 –nin, H_2 -nin və karbohidrogen qazlarının (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16}) yaranması kinetikası öyrənilmişdir. Bu fəsilə həmçinin tərkibində polixlorbifenil transformator yağının nano- γ - Al_2O_3 sistemin radioliz prosesinə suyun təsiri tədqiq olunmuşdur. Bu sistemin radiolizi zamanı sadalanan parametrlərdən əlavə məhlulun OKT göstəricisinin udulan dozadan və polixlorbifenilin qatılığından asılılığı öyrənilmiş, müəyyən olunmuşdur ki, sistemin radiolizi zamanı qatılığın 5-40 mq/kq intervalda dəyişdiyi dozadan asılı olaraq OKT parametrinin qiyməti azalır. Lakin, polixlorbifenillərin ilkin qatılıqları artdıqca OKT-nin azalma dərəcəsi 77%-dən 43,5%-ə qədər azalır.

Səkkizinci fəsilə alınan nəticələr əsasında transformator yağlarının xlorlaşmış bifenillərdən təmizlənməsi üçün tələb olunan dozanın qiyməti, şüalanmış nümunələrin toksiklik dərəcəsi, suyun xloroformdan təmizlənməsi üçün optimal parametrlər müəyyən edilmişdir. Radiasiya-kimyəvi texnologiyanın xlorlu üzvi birləşmələrin zərərsizləşdirilməsinə tətbiqi imkanları tədqiq edilmişdir və ionlaşdırıcı şüaların təsiri nəticəsində toksiklik dərəcəsinin azalması müəyyən edilmişdir. Transformator yağının tərkibində ~40 mq/l qatılıqlı polixlorbifenil olduqda onun yol verilən qatılığa (10^{-3} mq/l) qədər təmizlənməsi üçün tələb olunan dozanın qiyməti 800 kGy, suyun xloroformdan yol verilən həddə ($6 \cdot 10^{-3}$ mq/l) qədər təmizlənməsi üçün 34 kGy udulma dozasının tələb olunduğu müəyyən edilmişdir. Alınmış nəticələr xlorlu üzvi birləşmələrin qatılığının kiçik qiymətlərində radiasiya-kimyəvi texnologiyanın mühitlərin bu toksiki komponentlərdən təmizlənməsi üçün perspektiv üsul olduğunu göstərir.

I FƏSİL. ƏDƏBİYYAT XÜLASƏSİ

1.1. Polixlorbifenillər haqqında ümumi məlumatlar

Polixlorbifenil iki benzol halqasından ibarət olub orto-, meta- yaxud para-vəziyyətlərdə xlor atomları ilə əvəz olunmuş aromatik birləşmələrdir. Polixlorbifenillərin 209 izomeri mövcuddur ki, onlar da molekulda olan xlor atomlarının sayı və vəziyyəti ilə fərqlənir ($C_{12}H_{10-n}Cl_n$, burada n - molekulda xlor atomlarının sayıdır (n=1-10)) [97, s. 439].



Polixlorbifenil 1881-ci ildə sintez edilmiş və ilk dəfə olaraq sənaye miqyasında 1929-cu ildə «Monsanto» adlı Amerika şirkəti tərəfindən istehsal olunmuşdur. Sintez prosesi yüksək temperaturda $FeCl_3$ və xlorun iştirakı ilə həyata keçirilmişdir.



Proses nəticəsində əsasən tri, tetra və pentaxlorbifenillər əmələ gəlir. Molekulda xlor atomlarının miqdarından asılı olaraq Polixlorbifenillərin aqreqat halı dəyişir. Xlorun miqdarı 19-43% olduqda kristallik halda, 43-56% - yağabənzər, 57-69% - yarıbərk və qətranabənzər, 67%-dən 70%-ə qədər olduqda isə yenidən kristallik halda olurlar. Polixlorbifenil yüksək istilik tutumuna və aşağı elektrik keçiriciliyinə malik olmaqla turşu və qələvilərə qarşı inert, piylərdə, yağlarda və bir çox üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olurlar [82, s.4-6].

Polixlorbifenillər əsaslı sintetik sənaye mayeləri olan «Sovtol 10», «Sovol» tərkibində 50-70 fərdi xlorbifenil birləşmələri və dioksinlər/furanlar: 1–15 mkq/kq TXDD (2,3,7,8-tetraxloridibenzoparadioksin) olan izomer və homoloq qarışıqlarıdır. Sənayedə polixlorbifenillər qaynama temperaturu 325-390°C donma temperaturu

mənfi 30-70°C olan rəngsiz yaxud sarımtıl rəngli və özlülüklü yapışqan mayelərdir. Onlarda xlorun miqdarı 42-54% arasında dəyişir. Xlorlaşma dərəcəsi artırıldıqca polixlorbifenillərin uçuculuğu azalır. Parçalanma qabiliyyəti polixlorbifenil molekulunun bifenil halqalarında atomların struktur yerləşmə xüsusiyyətlərindən daha çox asılıdır [82, s.4-6]. Polixlorbifenilin homoloqlarının tərkibində izomerlərin miqdarı monoxlorbifenillərdə 3, dixlorbifenillər 12, trixlorbifenillər 24, tetraxlorbifenillər 42, pentaxlorbifenillər 46, qeksaxlorbifenillər 42, qeptaxlorbifenillər 24, oktaxlorbifenillər 12, nonaxlorbifenillər 3, dekaxlorbifenillər 1. Homoloqların izomer tərkibi cədvəl 1.1.1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1.1.1

Polixlorbifenillərin homoloqlarının izomer tərkibi [82, s. 4-6]

Birləşmələr	Formulu	Molekul çəkisi	İzomerlərin sayı
Monoxlorbifenillər	$C_{12}H_9Cl$	189,0	3
Dixlorbifenillər	$C_{12}H_8Cl_2$	233,1	12
Trixlorbifenillər	$C_{12}H_7Cl_3$	257,5	24
Tetraxlorbifenillər	$C_{12}H_6Cl_4$	292,0	42
Pentaxlorbifenillər	$C_{12}H_5Cl_5$	326,0	46
Qeksaxlorbifenillər	$C_{12}H_4Cl_6$	361,0	42
Qeptaxlorbifenillər	$C_{12}H_3Cl_7$	395,3	24
Oktaxlorbifenillər	$C_{12}H_2Cl_8$	430,0	12
Nonaxlorbifenillər	$C_{12}HCl_9$	464,2	3
Dekaxlorbifenillər	$C_{12}Cl_{10}$	498,6	1

Polixlorbifenillər güc transformatorlarında, kondensatorlarda, elektrik açarlarında və gərginlik stabilizatorlarında dielektrik kimi, pestisid doldurucusu, o cümlədən boya istehsalında istifadə edilir. Keçmiş SSRİ-də polixlorbifenillər «Sovol» və «Sovtol» adı altında istehsal edilmişdir [67, s.18; 2, s.67-68;3, s.71-72].

SSRİ-də 110 min ton «Sovol» və «Sovtol-10», 70 min ton trixlorbenzol (TXB) istehsal olunmuşdur. İstehsal olunmuş polixlorbifenilnin 40%-i keçmiş SSRİ-nin respublikalarına istismara verilmişdir. Trixlorbenzol və «Sovtol 10» istehsalı 1990-cı ildə, «Sovol» isə 1993-cü ildə dayandırılmışdır.

Polixlorbifenil tərkibli yağlar Azərbaycanda istehsal olunmamışdır. Lakin polixlorbifenil tərkibli yağlar və avadanlıqlar (güc transformatorları, kondensatorlar) Azərbaycana keçmiş sovet respublikalarından, xarici ölkələrdən - Almaniyadan və

Polşadan və digər ölkələrdən gətirilmiş və hal-hazırda energetika sahəsində istifadə edilir. Aşağıdakı cədvəldə «Sovtol 10», «Sovol» sənaye markalı, habelə adi transformator yağının fiziki-kimyəvi parametrləri göstərilmişdir (cədvəl 1.1.2).

Cədvəl 1.1.2

Texniki «Sovtol 10», «Sovol» və transformator yağlarının fiziki-kimyəvi xüsusiyyətləri [84, s.296]

Göstəricilər	Yanmayan sintetik mayelər		
	Sovol	Sovtol 10	Transformator yağı
Sıxlıq, 20°C, q/sm ³	1,54-1,58	1,51-1,52	0,84-0,92
Özlülük, 20°C ssm	200	13-21	28-30
20°C E			
50°C ssm	9	3-4	8-9,6
50°C E			
Su qarışığında turşu və qələvinin miqdarı, %	yoxdur	yoxdur	yoxdur
Mexaniki qarışıqların miqdarı, %	yoxdur	yoxdur	yoxdur
Turşuluq, 1 q KOH yağda, mq	0,01-0,05	0,01-0,05	0,03-0,05
Donma temperaturu, °C	-5 ÷ -8	-25 ÷ -30	-45
Alışma temperaturu, °C	+200 ÷ 230	+200 ÷ 230	+135
g·v Om sm 20°C	5·10 ¹³ -10 ¹⁴	10 ¹³ -10 ¹⁴	10 ¹⁴ -10 ¹⁵
90°C	10 ¹² -10 ¹³	10 ¹² -10 ¹³	10 ¹² -10 ¹⁴
tg δ 20°C	0,0008-0,002	0,001-0,003	0,0006-0,001
90°C	0,008-0,02	0,01-0,05	0,005-0,008

Cədvəldən göründüyü kimi «Sovtol 10», «Sovol» yağlarının sıxlığı adi transformator yağının sıxlığından 1,5-1,8 dəfə böyükdür.

Ümumdünya Səhiyyə Təşkilatının məlumatlarına əsasən [32, s.14-45] polixlorbifenillərin ətraf mühitə yayılmasının əsas yolları aşağıdakılardır:

- plastifikatorlardan buxarlanma;
- məişət və sənaye tullantılarının yandırılması, həmçinin transformatorların, kondensatorların və polixlorbifenil istifadə olunan digər sənaye avadanlıqlarının yanması zamanı ayrılmaqlar;
- digər sənaye tullantılarından sızmalar; polixlorbifenillərin zibilliklərə və aerasiya sahələrinə aparılması;
- digər nəzarət olunmayan yollar.

Polixlorbifenilli avadanlıqların mənbələri.

Polixlorbifenillərin qapalı tətbiqi sahələri:

- Elektrik transformatorları;

- Elektrik kondensatorları.

Polixlorbifenillərin qismən qapalı tətbiqi sahələri:

- İstilik keçirici maye;
- Hidravlik maye;
- Vakuüm nasosları;
- Elektrik çeviriciləri (açarları);
- Gərginlik tənzimləyicisi;
- Maye doldurulmuş elektrik kabelləri;
- Maye doldurulmuş dövrü elektrik açarları.

Açıq tətbiqi sahələri:

- Sürtkü yağları;
- Qəlibləmə mumları;
- Səth layları;
- Yapışqanlar;
- Plastifikatorlar;
- Mürəkkəblər (rəng).

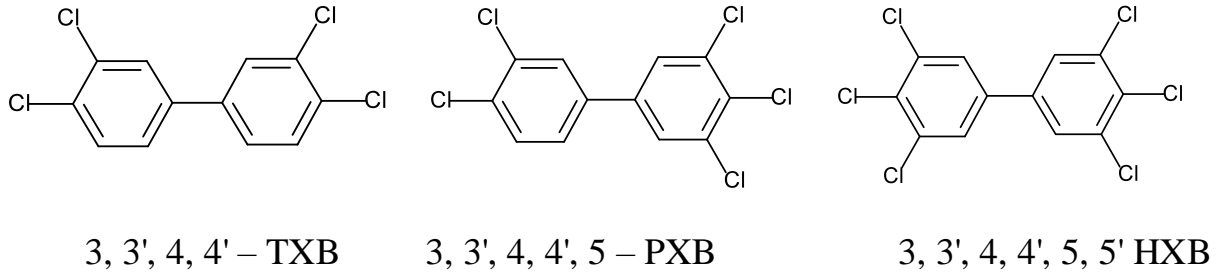
Polixlorbifenil tərkibli tullantılar:

- İstifadə edilmiş transformator yağlarında aşkar olunan polixlorbifenilli tullantılar;
- Çirklənmiş torpaq aşkar olunan polixlorbifenilli tullantılar;
- Kül qalıqları aşkar olunan polixlorbifenilli tullantılar.

Müxtəlif polixlorbifenil konqenerlərinin bioakkumulyasiya və bioçevrilməsi zamanı toksiklik xassələrində böyük fərq vardır. Molekulda orto- vəziyyətində xlor atomları olmayan konqenerlər (orto- əvəzlənməyən polixlorbifenil), energetik baxımdan daha əlverişli olan planar konfiqurasiya formasını ala bilirlər [231, s.427-438] (şək. 1.1.1).

Belə konqenerlər PXDD və PXDF izostereoizomerdir. Orto- əvəzlənməyən polixlorbifenil molekulları daha çox toksik olmaqla PXDD və PXDF kimi təsir göstərir. Orto- vəziyyətində bir xlor atomu olan konqenerlər (mono-orto-əvəzlənmiş polixlorbifenil), planar konfiqurasiyadan kənara çıxma nümayiş etdirirlər.

Onların dioksinəbənzər toksikliyi orto- əvəzəlməyənlərə nisbətən azdır. Orto- vəziyyətində iki və daha artıq xlor atomu olan konqener molekulu qlobulyar konfiqurasiya şəkli almaqla aşağı dioksin toksikliyi nümayiş etdirirlər [218, s.210].



Şəkil 1.1.1. Daha çox toksikliyə malik orto-əvəzlənməyən polixlorbifenil konqenerlərinin quruluşu

Polixlorbifenil üçün yol verilən qatılıq həddi (YQH) aşağıdakı cədvəldə verilmişdir (cədvəl 1.1.3) [70, s. 31-63; 104, s. 1799-1818; 115, s. 28-31].

Cədvəl 1.1.3

Polixlorbifenilin ətraf mühitdə yol verilən qatılıq həddi

Ətraf mühitin və məhsulların analizi	YQH
Atmosfer havası	1 mkq/m ³
Su (təsərrüfat və məişət məqsədli istifadə olunan sular)	1 mkq/l
Torpaq	0,1 mq/kq
Süd və süd məhsulları	1,5 mq/kq
Balıq və balıq məhsulları	5 mq/kq

Polixlorbifenin tərkibli kimyəvi birləşmələr canlı orqanizmlərə güclü toksiki təsir göstərir. Bu toksiki təsir dioksin/furanların yaratdığı effektlə müqayisə edilə bilər. Bu birləşmələr dəri və hava yolları ilə orqanizmə daxil olaraq piy hüceyrələrində və ana südündə toplanır. Polixlorbifenlərin toksiki təsiri nəticəsində peşə xəstəliyi olan xəstələrdə dərinin zədələnməsi, güclü baş ağrısı və bərk yorğunluq müşahidə olunur. İnsanlar polixlorbifen ilə zəhərləndikdə isə qara ciyərin, böyrəklərin ağ ciyərin və mərkəzi sinir sisteminin cüzi zədələnməsi müşahidə olunur. Qanın tərkibində Polixlorbifenlərin miqdarı 0,3-200 mkq/100 ml, yağ hüceyrələrində isə 1-700 mq/1 kq çata bilər. Yuxarıda adları çəkilən təsirlərdən başqa Polixlorbifenbirləşmələri

immun-toksiki təsirə malik olub, uşaq potologiyasına gətirib çıxarır – doğulmaların sayı azalır, hamiləlik dövrü uzanır. Polixlorbifen birləşmələrinin ən qorxulu təsiri isə onların mutagen effektdə malik olmasıdır. Onların insan orqanizmindən yarımçıxma müddəti 5 ildir.

Polixlorbifenillərin ətraf mühitdə yayılması global miqyasda geniş yayılmış və onların təsiri ilə əlaqədar yaranmış risklər təhlil olunmaqdadır.

Bir tədqiqat işində [274, s.531-541] polixlorbifenillərin atmosfer havasında və yerüstü torpaq qatında yayılmasının monitorinqi aparılmışdır. Bu tədqiqatda atmosfer havası və torpaqdan nümunələr götürülmüş, onların miqdarı təyin edilmiş, hava-torpaq təmasında onların paylanması öyrənilmişdir. Aparılmış tədqiqatlar torpaqda polixlorbifenillərin miqdarının $1,4-20 \text{ nq/q}^{-1}$, atmosfer havasında isə $10-1100 \text{ pq/m}^3$ olduğu müəyyənəndirilmişdir. Torap qatından havaya polixlorbifenillərin emissiyası və havadan torpağa onların adsorbsiya olunması müşahidə edilmişdir.

Digər bir tədqiqat işində [175, s.652-660] ölkə daxilində polixlorbifenillərin atmosfer havasında miqrasiyası müşahidə olunmuşdur ki, iri şəhərlərin atmosfer havasında polixlorbifenillərin illik qatılığı orta hesabla $30,3 \text{ pq/m}^3$, ucqar ərazilərdə isə $10,8 \text{ pq/m}^3$ təşkil edir.

Çində aparılan bir tədqiqat işində [228, s.10] işində ən böyük əhalisi olan Çində kənd təsərrüfatı torpaqlarında polixlorbifenillərin konsentrasiyasının monitorinqi zamanı göstərilmişdir ki, $64,3-4358 \text{ pq/q}$ arasında dəyişir. Polixlorbifenillərin 209 izomer və homoloqların içərisində ən çox yayılanlar polixlorbifenil-11, polixlorbifenil-44, polixlorbifenil-68, polixlorbifenil-209 təşkil etmişdir. Yayılmış polixlorbifenillərin 57,4%-i boya istehsalı polimer (mastik) istehsalı və yandırılma ilə əlaqədar mənbələrdən əmələ gəlmiş müəyyən edilmişdir.

Bir tədqiqat işində [222, s.01-11] polixlorbifenilli birləşmələrin su mühitində olan müxtəlif bioloji obyektlərə təsiri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, mikrobioloji təsirdən əlavə polixlorbifenillərin dəniz heyvanlarına təsiri də toksiklik nöqtəyi nəzərdən əhəmiyyət kəsb edir.

[288, s.21-28] işində polixlorbifenillərin alkoqol təsiri olmadan yaranan qaraciyər xəstəliklərinə və orqanizmin digər orqanlarına təsiri tədqiq olunmuş. Göstərilmişdir ki,

dioksinə bənzər polixlorbifenillər orqanizimdə qaraciyər oxunu və mikrobiomu dəyişdirir və qaraciyərdə lipid mübadiləsini pozaraq qaraciyər yağlanmasına səbəb olur.

[250, s.01-10] işində göstərilmişdir ki, polixlorbifenillərə və xüsusən dioksinlərə bənzər polixlorbifenillərin təsirinə məruz qalmış, insanlarda konsorogon risk daha yüksək olaraq qalır. Alınmış nəticələr digər xəstəliklər üzrə müalicə olunan insanlarda polixlorbifenillərin təsir izinin vacibliyini göstərir.

[277, s.69-75] işində qeyd edilmişdir ki, Birləşmiş Millətlər Təşkilatının Ətraf Mühit Proqramının 2015-ci il qiymətləndirməsinə görə, təxminən 14 milyon ton polixlorbifenil ilə çirklənmiş avadanlıq və materialların böyük əksəriyyəti hələ də qalmaqdadır. Bu təhlükə məməlilərə aid dəniz heyvanlarına dəniz mühitində dağılmış polixlorbifenillərin təsirininin öyrənilməsi ilə bərabər tullantıların ətraf mühitə dağılmasının monitorinqinin aparılmasını zəruri edir.

[161, s.1373-1376] işində polixlorbifenillərin okeanlarda yaşayan balinaların populyasiyasına təsiri qiymətləndirilmişdir. Artıq 30 ildən çox müddət ərzində polixlorbifenillərin istehsalının qadağan olunmasına baxmayaraq bu təsir indiyə kimi qalmaqdadır.

[234, s.9029-9040] işində polixlorbifenillərin zərərsizləşdirilməsi ilə əlaqədar global miqyasda görülən işlərin təhlili verilmişdir. Göstərilmişdir ki, Stokholm Konvensiyasının tələblərinə əsasən 2028-ci ilə qədər polixlorbifenillərin ekoloji tərəfdən səmərəli idarə olunması və zərərsizləşdirilməsi planlaşdırıldığı halda yalnız bəzi ölkərdə bu göstərici hədəf qiymətinə çatdırılmışdır. Lakin bir çox ölkərdə məsələn ABŞ-da 2006-cı ildən bəri yalnız 3% azalmasına nail olmuşdur.

[270, s.94371-94385] bu tədqiqatda Cənubi Koreyada çay şəbəkələrindəki 77 sahədə səth çöküntülərində 65 polixlorbifenil (PXB) və 23 orqanik xlor pestisidin (OXP) ümummilli monitorinqi aparılmışdır. Polixlorbifenillərin konsentrasiyası sənaye sahələrində nisbətən yüksək olmuşdur (0,0297-138 ng/q quru çəki (dw); orta 15,1 ng/g dw; median 5,44 ng/g dw), ardınca sənaye və kənd təsərrüfatı (aşkar edilməyib (ND)) –15,2 ng/q dw; orta 1,23 ng/q dw; orta 0,513 ng/q dw), digər sahələr (0,0369–0,209 ng/q dw; orta 0,116 ng/q dw; orta 0,101 ng/q dw) və kənd təsərrüfatı (0,0119-0,359 ng/q dw; orta 0,117 ng/q dw; median 0,0476 ng/q dw). Çöküntülərdə

PXB-lərin paylanması və tərkibinə kommərsiya məhsullarının keçmiş istifadəsi, atmosfer çöküntüsü, tullantı sularının tullantıları və istehsal prosesləri təsir göstərir. Sənaye sahələrində OXP-lərin konsentrasiyası 0,0587 ilə 8,70 ng/g dw (orta 1,85 ng/g dw; median 0,989 ng/g dw), ardınca sənaye və kənd təsərrüfatı (ND – 8,54 ng/g dw; orta 0,739 ng) arasında dəyişdi. /g dw; median 0,343 ng/g dw), digər sahələr (0,0247-0,143 ng/g dw; orta 0,0939 ng/g dw; median 0,114 ng/g dw) və kənd təsərrüfatı (0,00838-0,931 ng/g dw; orta); 0,232 ng/q dw; median 0,0752 ng/q dw). Heksaxlorbenzol və pentaxlorbenzol sənaye və yanma proseslərində təsadüfən əmələ gəlir. Dixlordifeniltriqloretanlar və xlorndan dominant olaraq tarixi istifadəyə görə paylanmışdır, halbuki son girişlər (yəni, uzun məsafəli nəqliyyat və atmosfer çöküntüsü) aldrin, heptaklor və heksaxlorosikloheksanlarla əlaqəli idi. Çöküntü keyfiyyəti qaydaları ilə müəyyən edilmiş ekoloji risklər və orta ehtimal təsir səviyyəsi göstəriciləri, iki sahə istisna olmaqla, məqbul idi.

[176, s. 2145-2151] işində səth sularının ultra kiçik qatılıqlarının ölçülməsi bioindikatorlar vasitəsilə ölçülməsinə əsasən monitoring nəticələri təhlil edilmişdir. Monitoring müddəti 2014-2021-ci il dövrləri əhatə edir. Monitoring üçün 7 polixlorbifenillərin və dioksinə bənzər polixlorbifenillərin qatılıqları ölçülmüşdür. Göstərilmişdir ki, bunların qatılığı 0,26-0,34 nq/l intervalında dəyişir. Rusiyanın Baykal gölündə aparılmış təcrübələrin nəticələrinə Avropa ərazisində yerləşən göllərin monitoringi zamanı alınan nəticələr uyğun gəlir. Lakin nəticələr Antraktida və Arktika okeanları sularından alınan nəticələrdən daha böyükdür.

[88, s.100-110] işində kimya müəssisələrdə fəaliyyəti nəticəsində müəssisənin yerləşdiyi sahədə və ətraf ərazilərdə davamlı üzvi çirkləndiricilərin o cümlədən polixlorbifenillərin müəssisələrdə istehsal prosesi dayandıqdan sonra belə havada, qar örtüyündə və yer qatında paylanması müşahidə edilmişdir.

Azərbaycan Respublikasında ətraf mühitin polixlorbifenillərlə çirklənmə vəziyyəti və onların ekoloji təmiz idarə olunması sahəsində görülən işlər

Ətraf mühitin plixlorbifenillərlə çirklənməsi bütün dünyada qlobal problemə çevrilmiş və qeyd edildiyi kimi beynəlxalq səviyyədə bu problemin həlli üçün bir sıra sənədlər qəbul edilmişdir. Bu sənədlər Davamlı Üzvi Çirkləndiricilər üzrə “Stokholm

Konvensiyası”, “Bazel Konvensiyası” və “Rotterdam Konvensiyası”-larından ibarətdir. Azərbaycan Respublikası “Stokholm Konvensiyası” və “Bazel Konvensiyası”larına qoşulmuş və onların tələblərini yerinə yetirməkdən ötrü bir sıra layihələr həyata keçirilmişdir. “Stokholm Konvensiyası”-nın polixlorbifenin zərərsizləşdirilməsi üzrə tələbləri aşağıdakıları əhatə edir:

- Tərkibində 2 mq/kq qatılığında kiçik miqdarda polixlorbifenil olan transformator yağları toksiki sayılmadığından onların adi istehsalat tullantıları kimi tullantı poliqonunda yerləşdirilməsinə icazə verilir.
- Tərkibində 50 mq/kq qatılığında kiçik miqdarda polixlorbifenil olan transformator yağlarının ekoloji təmiz idarə olunmasına nəzarət edilməklə (ətraf mühitə dağılma riskini aradan qaldırmaqla) təkrar istifadəsinə icazə verilir. Bu məqsəd ilə polixlorbifenil tərkibli transformator yağlarının monitorinq qaydaları (nümunə götürülən zaman təhlükəsizlik qaydalarına ciddi əməl etmək, bu yağların daşınması zamanı ətraf mühitin çirklənməsinə yol verməmək və bu tərkibə malik transformatorların təmiri zamanı təhlükəsizlik qaydalarına ciddi əməl etmək) müəssisə rəhbərləri tərəfindən beynəlxalq standartlar uyğun şəkildə tərtib edilməlidir.
- Tərkibində 50 mq/kq qatılığında böyük miqdarda polixlorbifenil olan transformator yağları istifadədən çıxarılmalı və təhlükəsiz qaydada “Təhlükəli Tullantılar Poliqonlarına” daşınaraq orada saxlanılmaq şərti ilə dövrü olaraq xüsusi qurğularda zərərsizləşdirilməlidir. Zərərsizləşdirilmiş yağların təkrar istifadəsinə icazə verilir, lakin təmizlənmə prosesinin yağın digər fiziki-kimyəvi parametrlərinə nəzarət etməklə və yağın keyfiyyətini yaxşılaşdırmaqla (pH göstəricisi) istifadə etmək olar.

Davamlı Üzvü Çirkləndiricilər (DÜÇ) üzrə Stokholm Konvensiyasından irəli gələn öhdəliklərin yerinə yetirilməsi üçün Azərbaycanda polixlorbifenil tərkibli avadanlıqların inventarlaşdırılması aparılmışdır [229, 46-107]. İntinventarlaşma prosesi ilk dəfə 2002-ci ildə həyata keçirilmiş, lakin bu proses ambarlardan Azərbaycan Respublikasına göndərilmiş polixlorbifenil tərkibli yağları olan transformatorların miqdarının təyininə əsaslanmış və hesablanmış nəticələndir. Monitorinqlərin

aparılması ilə inventarlaşdırma nəticəsində 2005-2006-cı illəri əhatə edən dövr ərzində tərkibində 50 mq/kq-dan aşağı qatılıqlı polixlorbifenil olan 196,7 ton yağ olması müəyyən edilmişdir ki, bunlardan 102,1 ton kondensatorlarda, 64,6 ton transformatorlarda və 30 ton işlənmiş yağlardadır. polixlorbifenil tərkibli avadanlıqların ümumi çəkisi 384 ton təşkil edir. 2010-2013-cü illərdə aparılmış sonrakı inventarlaşma göstərdi ki, polixlorbifenil ilə çirklənmiş transformator yağlarının çəkisi təqribən 680 ton, avadanlığın çəkisi isə 2450 ton dur. Bundan əlavə 95 ton polixlorbifenil yağları güc kondensatorlarında yerləşir [229, s.20-64].

Polixlorbifenil tərkibli avadanlıqların “Azərenerji”-də, SOCAR və “Bakıelektrikşəbəkə” (“Azərişiq”) müəssisələrində olması müəyyən edilmişdir. İnteraktivləşmə nəticələri göstərir ki, Dövlət Neft Şirkətinin müəssisələrində monitoring aparılmış 252 güc kondensatorlarında polixlorbifenilin miqdarı 50 mq/kq olan 4,278 ton yağ və çəkisi 12500 ton polixlorbifenil ilə (Sovol) çirklənmiş kondensatorlar olmuşdur. “Azərenerji”-də 6074 güc kondensatorlarında polixlorbifenilin miqdarı 50 mq/kq olan 90,756 ton yağ və çəkisi 231,38 ton polixlorbifenil ilə (Sovol) çirklənmiş kondensatorlar olmuşdur.

“Azərenerji”-də 164 güc transformatorlarında polixlorbifenilin miqdarı 50mq/kq olan 375 ton yağ və çəkisi 12294,9 ton polixlorbifenil ilə (Sovol) çirklənmiş transformatorlar olmuşdur.

“Dövlət Neft Şirkətin”də 320 güc transformatorlarında polixlorbifenilin miqdarı 50mq/kq olan 151,2 ton yağ və çəkisi 575,5 ton polixlorbifenil ilə (Sovol) çirklənmiş transformatorlar olmuşdur.

“Bakıelektrikşəbəkə”də (“Azərişiq”) 83 güc transformatorlarında polixlorbifenilin miqdarı 50mq/kq olan 155,3 ton yağ və çəkisi 584,6 ton polixlorbifenil ilə (Sovol) çirklənmiş transformatorlar olmuşdur.

Aşağıdakı xəritədə (şəkil 1.1.2) çirklənmiş elektrik avadanlıqlarının Azərbaycan ərazisində yayılması göstərilmişdir.

Göründüyü kimi polixlorbifenil tərkibli avadanlıqlar əhalinin sıx yaşadığı ərazilərdə, Abşeron yarımadasında, əsasən Bakı, Sumqayıt və Gəncə şəhərlərində istifadə olunur. Bu avadanlıqlar əsas içməli su mənbəyi olan Kür çayı boyunca,

yaşayış məntəqələri, meşələr və təbiət qoruqlarının bilavasitə yaxınlığında yerləşir.



Şəkil 1.1.2. Polixlorbifenil tərkibli elektrik avadanlıqlarının Azərbaycan ərazilərində yayılması [247, s.46-107].

Bu su mənbələrinin, torpaqların və insanların polixlorbifenil tərkibli birləşmələrlə zəhərlənməsi riskini artırır. Ölkədə ətraf mühitin əsas çirklənmə mənbəyi transformator sızmalarıdır. Inventarlaşma nəticələri torpaqda polixlorbifenillərin qatılığının yüksək olduğunu göstərir. Torpaqda ümumi polixlorbifenilnin miqdarı 0,26 mq/kq təşkil edir ki, bu da yolverilən qatılıqdan 10 dəfə çoxdur. Yüksək qatılıqlı polixlorbifenilə malik köhnə və nasaz transformatorlar köhnə neft sahələrində, həmçinin Xəzər dənizinin Bakı buxtasının dib çöküntülərində və Kür çayının sularında təqribən 30 nq/q qatılıqda aşkar edilmişdir [20, s.10-11; 43, s.23; 211, s.261-271; 249, 430-484].

Azərbaycanda bu sahədə inventarlaşmanın ikinci mərhələsi BMT-nin Sənaye İnkişafı Təşkilatının 2013-2017-ci illəri əhatə edən və Davamlı Üzvi Çirkləndiricilərin, o cümlədən polixlorbifenillərin monitorinqini əhatə edən polixlorbifenilin (PXB) ekoloji təmiz idarə olunması və kənarlaşdırılması layihəsi çərçivəsində həyata keçirilmişdir. Layihənin ümumi məqsədi elektrik

avadanlıqlarından polixlorbifenillərin emissiyalarının qarşısının alınması, elektrik avadanlıqlarının çarpaz çirklənməsindən yayınmaq, ən azı 540 ton polixlorbifenil tərkibli avadanlıqları və yağları kənarlaşdırmaq və həmçinin Azərbaycana Stokholm Konvensiyası çərçivəsində olan öhdəlikləri yerinə yetirməkdə yardım etmək üçün ekoloji cəhətdən təmiz idarəetmə üzrə potensialın yaradılmasıdır. Layihənin yerinə yetirilməsi zamanı aşağıdakı fəaliyyətlər həyata keçirilmişdir [305, s.9].

- polixlorbifenil tərkibli avadanlıq və yağın ekoloji cəhətdən təmiz idarə olunması və ləğvi üçün hüquqi və tənzimləyici çərçivənin gücləndirilməsi;
- bütün səviyyələrdə polixlorbifenil tərkibli tullantıların idarə olunması və kənarlaşdırılması üzrə institusional potensialın təkmilləşdirilməsi;
- polixlorbifenil tullantılarının çirklənmiş ərazilərdən ayrılması və onların kənarlaşdırma yerlərinə göndərilməsi;
- fəaliyyətdə olan transformatorlarda polixlorbifenil yağlarının təmizlənməsi;
- tullantıların ekoloji cəhətdən təmiz üsullarla kənarlaşdırılması.

Qanunvericilik üzrə hazırlanmış təkliflər:

- polixlorbifenilli avadanlıqlarla davranış, onların saxlanması, daşınması, monitorinqi və emalı üzrə mövcud qanunvericilikdə dəyişikliklər haqda təkliflər hazırlanmış və təsdiq üçün Nazirlər Kabinetinə göndərilməsi;
- polixlorbifenilli yağ tullantılarının “Təhlükəli Tullantılar” MMC-yə göndərilməsi dair müqavilə təklifi ARDNŞ AzərEnerji və Azərİşiq ASC-yə göndərilmişdir;
- polixlorbifenilli avadanlıqlarla davranış qaydalarına dair təlimat ETSN tərəfindən hazırlanmış və təsdiq edilmişdir;
- Sektorlar üzrə (AzərEnerji, ARDNŞ və Azərİşiq) polixlorbifenilli avadanlıqlarla davranış, yağ nümunələrinin götürülməsi və ekspres analiz üçün təlimatlar hazırlanmış və təsdiq edilmişdir;

İnventarlaşma üzrə metodiki imkanların artırılması üçün Energetika Nazirliyinin uyğun strukturlarında polixlorbifenilli avadanlıqların idarə olunması üzrə metodik göstərişlər hazırlanmışdır [ARDNŞ təlimatı].

İnventarlaşma nəticəsində ilkin mərhələdə alınmış göstəricilər

dəqiqləşdirilmişdir. Belə ki, ARDNŞ, AzərEnerji və Azərİşıq ASC-də transformator və kondensatorların inventarlaşması aparılmış polixlorbifenillə çirklənmiş avadanlıqların sayı müəyyən edilmişdir. Tərkibində 50 mq/kq çox polixlorbifenil olan yağa malik transformatorların ümumi sayı 564 ədəd, onlarda olan yağın miqdarı 680 ton, çirklənmiş transformatorların ümumi çəkisi 2000 tondan artıqdır. polixlorbifenil yağlı kondensatorların ümumi sayı 6326 ədəd, onlarda olan yağın miqdarı 95 ton, kondensatorların yağla ümumi çəkisi 240 tondan artıqdır. Ümumilikdə 5000-dən artıq transformator inventarlaşmaya cəlb olunmuşdur. polixlorbifenilli yağların emalı üçün UNİDO tərəfindən emal qurğusu alınmış və “Təhlükəli Tullantılar” MMC-nin ərazisində qurulmuşdur və hazırda işlək vəziyyətdədir. Emal üzrə aparılan təcrübələr göstərir ki, emal qurğusu polixlorbifenillə çirklənmiş yağların təmizlənməsini təxminən 10-15 mq/kq miqdarında təmin edir. Hazırda ilkin təcrübələr aparılmış və 8 ton çirklənmiş polixlorbifenilli yağların təmizlənməsi həyata keçirilmişdir. Emal qurğusunun görünüşü aşağıdakı 1.1.3 sayılı şəkildə verilmişdir.



Şəkil 1.1.3. Emal qurğusunun görünüşü.

Emal prosesi aşağı temperaturda (150-160°C) və natrium iştirakı ilə aparılır. İstifadə olunmuş natrium adi transformator yağından suspenziya şəklində hazırlanır və bu şəkildə natrium istifadə edilməsi su ilə kontaktda partlayış təhlükəsini aradan qaldırır.

1.2. Aşağı molekullu xlorüzvi birləşmələrin radiolizi

İçməli suların təmizlənmə üsullarından biri onların xloruzlaşdırılmasıdır. Monitorinqin nəticələrinə əsasən səth sularının tərkibində geniş spektrli bir sıra üzvi birləşmələrin və neft məhsullarının olmasını göstərir. Xlorlaşma prosesində xlor atomları və xlor-tərkibli ionlar üzvi molekullarla reaksiyaya girərək toksiki xlor-tərkibli birləşmələr əmələ gətirirlər. Onlar əsasən dixlormetan, xloroform, dixloretran və başqaları kimi xlor-tərkibli birləşmələrdir. Sonrakı çevrilmələrdə daha yüksək molekullu xlor-tərkibli birləşmələr əmələ gəlir. Xlorlu üzvi birləşmələrdən əlavə digər halogen tərkibli doymuş və doymamış karbohidrogenlərin əmələ gəlməsi müəyyən edilmişdir. Suyun metanhalogenlərdən radiolitik təmizlənməsinə bir sıra tədqiqat işləri həsr olunmuşdur. Tullantı suların və içməli suyun metanın hallogenli birləşmələrindən təmizlənməsinin nəticələri cədvəl 1.2.1-də verilmişdir [77, s.112].

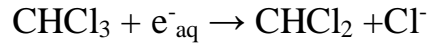
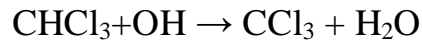
Cədvəl 1.2.1

İçməli suda xlorlu birləşmələrin dozadan asılı olaraq azalma kinetikasi

Doza, kQy	CHCl ₃	CHBrCl ₂	CHBr ₂ Cl	CHBr ₃	pH
0	77,99	12,25	3,16	166,32	7,64
2	9,80	0	0	0	5,81
3	7,11	0	0	0	4,53
4	8,90	0	0	0	4,20
5	6,78	0	0	0	4,94
6	3,72	0	0	0	4,22

Cədvəldən görüldüyü kimi dozanın 2 kGy qiymətində xloroformun 87,4%-i, dozanın 6 kGy qiymətində xloroformun 95,2%-i parçalanır. Digər birləşmələrin suda məhlulunun radiolizində də anoloji vəziyyət müşahidə olunur və $D > 2$ kGy olduqda baxılan ilkin qatılıqlarda bu birləşmələr tamamilə parçalanırlar. Xloroformun daha yüksək qatılıqlarında (145 mkq/l-dən 7800 mkq/l-ə kimi) dozanın 6 kGy-dən böyük qiymətlərində xloroformun təxminən 95%-inin sərfi müşahidə olunmuşdur.

Xloroformun su məhlullarında radiolitik çevrilmə prosesinin kinetik parametrləri təyin olunmuşdur [97, s.397-399]. Müəyyən edilmişdir ki, oksigensiz su məhlullarında xloroformun deqredasiyası onun OH radikalları və hidratlaşmış elektronlarla reaksiyası nəticəsində baş verir.



Göstərilmişdir ki, radioliz prosesinə suda həll olmuş oksigen və məhlulun turşuluğu ciddi təsir edir. Oksigen olan halda radioliz prosesində yaranan radikalların bəziləri onunla reaksiyaya girir. Xloroformun parçalanma sürəti həll olmuş oksigen olduqda pH-ın 1-3 qiymətində və 3-6 intervalında dəyişdikdə (oksigen olmadıqda) pH-ın qiyməti artdıqca artır. Bu asılılıq pH 1-3 intervalında hidratlaşmış elektronların xloroform və hidrogen ionları (H^+) ilə konkurent reaksiyaları nəticəsində yaranır. pH-ın böyük qiymətlərində isə dəyişmə hidrosil və hidrosid ionlarının reaksiyaları ilə əlaqədardır. Xloroformun suda məhlulları (həll olmuş oksigen olduqda) kimyəvi dozimetr kimi işlənir [98, s.418-425]. Bu halda hidrogen xloridin qatılığı dozanın $0-2 \cdot 10^{18}$ eV/q intervalında mütənasib olaraq artır. Daha böyük dozalarda xətti asılılıq pozulur və bu azalma həll olmuş oksigenin miqdarının azalması ilə izah olunur. Xloroformun suda məhlulları oksigenlə tam doyurulduqda son məhsul kimi qarışqa və oksalat turşuları aşkar edilmişdir. Xloroformun suda neytral məhlullarda (pH=6) radioliz prosesinin əsas məhsulu kimi karbon qazı (CO_2), xlorid turşusu, hidrogen peroksid identifikasiya edilmişdir.

Aşağıdakı 1.2.2 sayılı cədvəldə xloroformun müxtəlif qatılıqlarında ($\text{Cl}^- + \text{ClO}^-$) xlor ionlarının radiasiya-kimyəvi çıxımları verilmişdir.

Cədvəl 1.2.2

Xloroformun müxtəlif qatılıqlarında Cl tərkibli ionlarının ($\text{Cl}^- + \text{ClO}^-$) radiasiya-kimyəvi çıxımları

Xloroformun konsentrasiyası, (M)	Həll olmuş qazlar	İlkin pH	G($\text{Cl}^- + \text{ClO}^-$)
7×10^{-2}	Hava	4-10	28,4±1,0
	Azot	1-2	4,25±0,20
	Azot	6-10	6,45±0,25
7×10^{-3}		0,5-1,5	10,5±0,3
		4-10	21,2±0,7
7×10^{-4}		4-10	10,1±1,6
7×10^{-2}		5,8	10,9±0,7
		5,5	19,1±0,7

Xloroformun 10^{-2}M qatılıqlı suda məhlullarının molekulyar məhsullarının radiasiya-kimyəvi çıxımları üçün aşağıdakı qiymətlər alınmışdır.

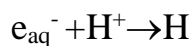
$$G(\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4)=0,21\pm 0,01 \text{ (pH=3,7)}$$

$$G(\text{HClOH})=0,23\pm 0,02 \text{ (pH=10)}$$

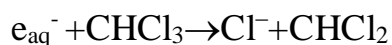
$$G(\text{HClOH})=0,73\pm 0,06 \text{ (pH=4,8)}$$

Nəticələrin izahı üçün kinetik sxem tərtib edilmişdir və bu sxem aşağıdakı elementar reaksiyaları əhatə edir.

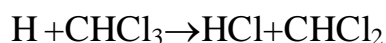
A. Neytral mühitdə



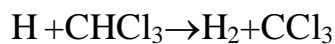
$$k_1=2,3 \times 10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$$



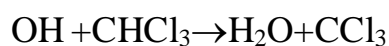
$$k_2=2,0 \times 10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$$



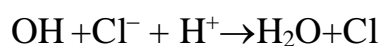
$$k_3=1,6 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ (Heksan)}$$



$$k_4=2,2 \times 10^8 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1} \text{ (Heksan)}$$

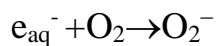


$$k_5=5 \times 10^6 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$$

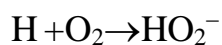


$$K_6=7,6 \times 10^9 \text{M}^{-1} \text{s}^{-2}$$

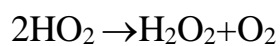
B. Həll olmuş oksigen olduqda



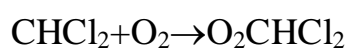
$$k_8=2 \times 10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$$

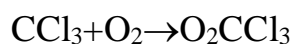


$$k_9=2 \times 10^{10} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$$

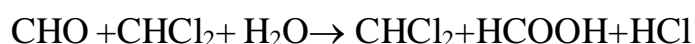
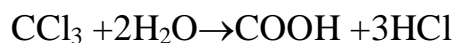
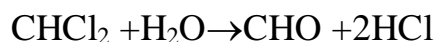
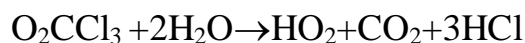
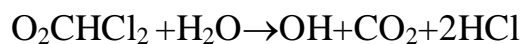


$$k_{10}=2,2 \times 10^6 \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$$





C. Hidroliz reaksiyasında



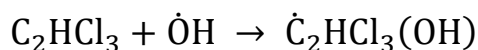
Digər xlorometanların suda məhlullarının radiolizinə aid bir sıra tədqiqat işləri aparılmışdır [226, s.219-228].

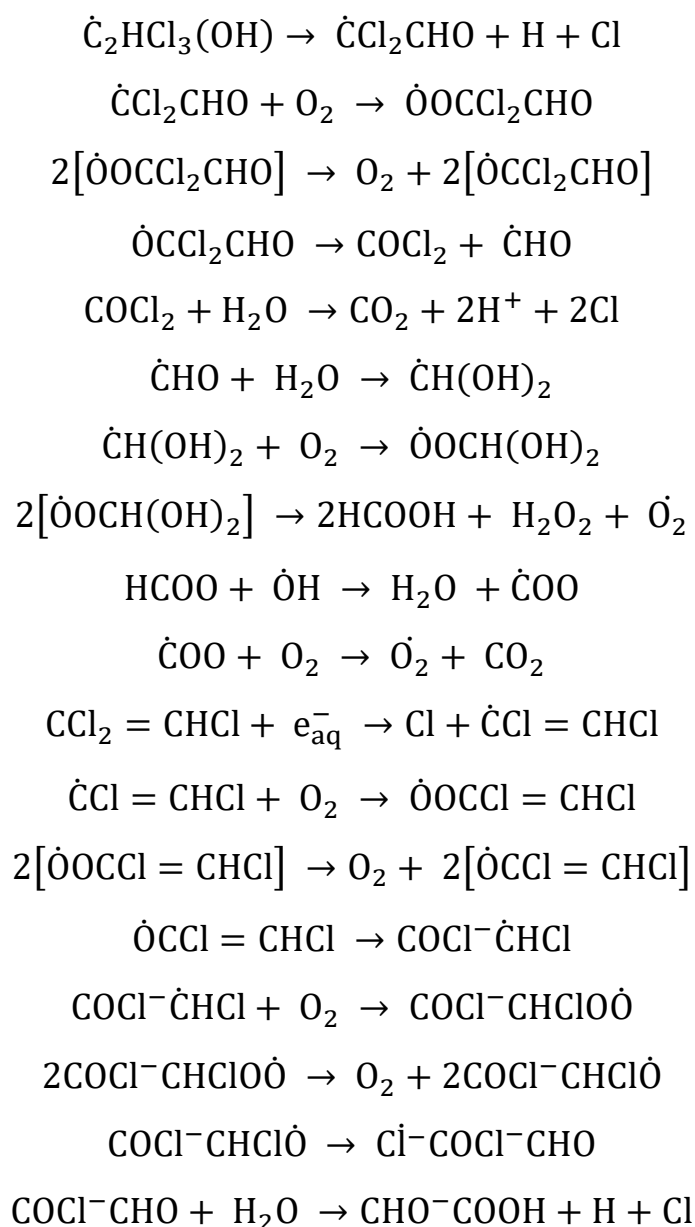
[226, s.219-228] işində elektron selinin təsiri altında tetraxloridin və metilen xloridin suda məhlullarının radioliz prosesləri öyrənilmişdir və nəticələr xloroformun suda məhlulları ilə və hər üç halda kinetik model əsasında reaksiya mexanizmləri müqayisə edilmişdir.

Tetraxloridin və metilenxloridin suda məhlullarının radiolizi zamanı onların çevrilmə proseslərinin radiasiya-kimyəvi çıxımları təyin edilmiş və hər iki kimyəvi birləşmə üçün çıxımların 0,2-0,6 molekul/100 eV olduğu göstərilmişdir.

Xlorsuzlaşdırma mexanizmini izah etmək üçün suyun radiolizi zamanı əmələ gələn aralıq zərrəciklərin reaksiyalarına əsaslanan kinetik modelləşdirilmə aparılmışdır. Analoji nəticələr digər halogenmetanların radiolitik çevrilmə prosesləri üçün də alınmışdır [172, s.186-203; 173, s.313-320; 252, s.911-919].

Göstərilmişdir ki, tərkibində 10 mq/kq trixloretilen olan suyun təmizlənməsi üçün təxminən 0,6 kGy doza tələb olunur. Baş verən proseslərin mexanizmi aşağıda göstərilən reaksiyalarla izah olunmuşdur.





1.3. Xlorlu aromatik birləşmələrin radiolizi və fotolizi

Halogen tərkibli aromatik birləşmələrə ionlaşdırıcı şüaların təsirinin ətraflı öyrənilməsinə baxmayaraq onların suda məhlullarının radioliz prosesi kifayət dərəcədə öyrənilməmişdir.

[298, s.1153-1157] işində γ -şüaların təsiri altında pentaxlorfenolun su məhlullarında radiolizi öyrənilmişdir. Təyin edilmişdir ki, qatılığı 25-50 mq/l olan pentaxlorfenolun 46 kGy dozada 100% deqradasiyası baş verir. Bu zaman xlor ionları əmələ gəlir və udulan doza 15 kGy-ə qədər artdıqda, qarışıqın pH göstəricisi 6,8-dən 3,1 qədər azalır. Radioliz prosesi həmçinin 220-340 nm intervalında UB

spektroskopiya üsulu ilə öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, pentaxlorfenolun (PXF) xlorsuzlaşması psevdo-birinci tərtib ardıcılıqla gedir və PXF ilkin qatılığında asılı olan doza sabitləri $-\ln C/C_0 = f(D)$ koordinatlardakı düz xətlərdən təyin edilmişdir. PXF ilkin qatılığı 25-dən 100 mq/l qədər artdıqda onlar 1,15-0,30 kGy⁻¹ azalır. Bundan əlavə [284, s.357] işində 2,4 dixlorfenolun su məhlullarının γ -şüaların təsiri altında radiolitik deqradasiya prosesi öyrənilmişdir. 20-50 mq/l ilkin qatılıqlı DXF radioliz məhsullarının öyrənilməsi göstərir ki, şüalanma dozası artdıqca dehalogenləşmə prosesi pilləli olaraq dihidroksibenzolun yaranması ilə gedir. Effektivlik və 2,4-DXF deqradasiya mexanizmi akseptor, nitratlar və bikarbonatlar kimi hidrosil radikalı və hidratlaşmış elektronlardan asılıdır. [114, s.302] işində tetraxlorfenolun su məhlullarının hava, oksigen və oksigenlə ozon qarışığının iştirakı ilə radiolizi öyrənilmişdir. Məhsullar arasında polihidroksibenzol, aldehidlər və turşular aşkar edilmişdir. Aldehidlərin çıxımına dozanın təsiri öyrənilmişdir və müəyyən edilmişdir ki, qarışıqda ozonun olması məhsulların zəncirvari parçalanmasına gətirir.

Cədvəl 1.3.1-də qarışığın Ar, hava, O₂, 1,25·10⁻³ mol·dm⁻³ O₂ və 1,1·10⁻⁵ mol·dm⁻³ O₃ ilə doyması zamanı radiasiya-kimyəvi çıxımlar göstərilmişdir.

Cədvəl 1.3.1

10⁻⁴ mol·dm⁻³ tetraxlorfenolun suda məhlulunun radiolizi zamanı Cl⁻ ionlarının və aldehidlərin əmələ gəlməsinin radiasiya kimyəvi çıxımları, pH=6,5

Doymuş qarışıq	G _i (substrakt)	G _i (Cl ⁻)	G _i (aldehid)
Ar	2,55	2,40	0,28
Hava	2,00	1,50	0,23
O ₂	2,80	1,30	0,22
1,25 · 10 ⁻³ mol dm ⁻³ O ₂ 1,10 · 10 ⁻⁵ mol dm ⁻³ O ₃	3,70	8,30	1,00

Göründüyü kimi, müxtəlif qazlarla doydurulmuş tetraxlorfenolun su məhlullarının radiolizi zamanı aldehidlərin və xlor ionlarının çıxımları qazların növündən asılı olaraq az dəyişir, oksigenin yaxud ozonun iştirakı ilə Cl⁻ və aldehidlərin radiasiya-kimyəvi çıxımları isə çox artır.

Reaksiya mexanizmi impulsu radioliz üsulu ilə öyrənilmişdir və sürət sabitləri

müəyyən edilmişdir:

$$k (\text{OH} + 4\text{-Cl-PhOH}) = 1 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k (\text{e}_{\text{su}} + 4\text{-Cl-PhOH}) = 1,5 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

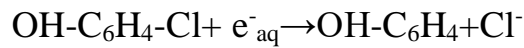
$$k (\text{H} + 4\text{-Cl-PhOH}) = 2 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k (\text{e}_{\text{su}} + \text{O}_2) = 2 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

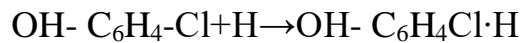
$$k (\text{H} + \text{O}_2) = 1,9 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

$$k = 6,4 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}, (\text{e}_{\text{su}} + 4\text{-Cl-fenoksid ion}) \text{ pH}=11 \text{ olduqda.}$$

Həll olmuş havadan təmizlənmiş su məhlullarında xlorfenolların radiolitik parçalanmasının reaksiya mexanizmi aşağıdakı kimi verilir:

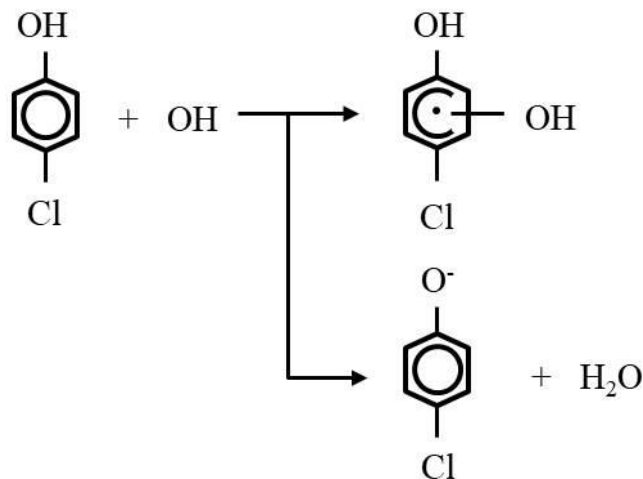


$$K = 1 \cdot 10 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



$$K = 2 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

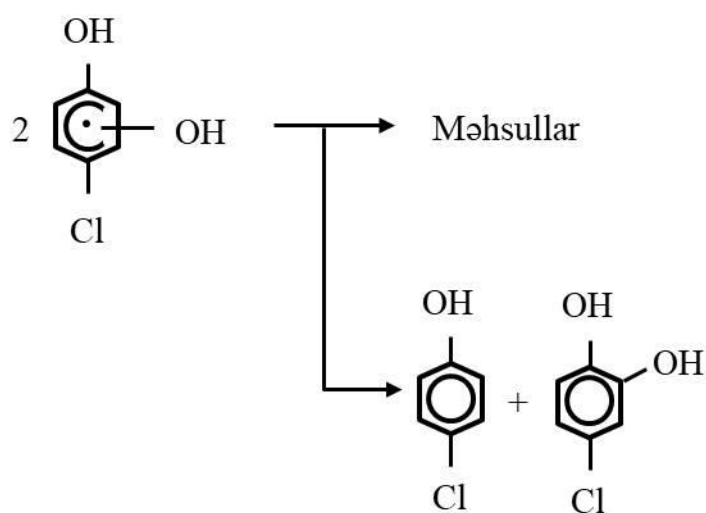
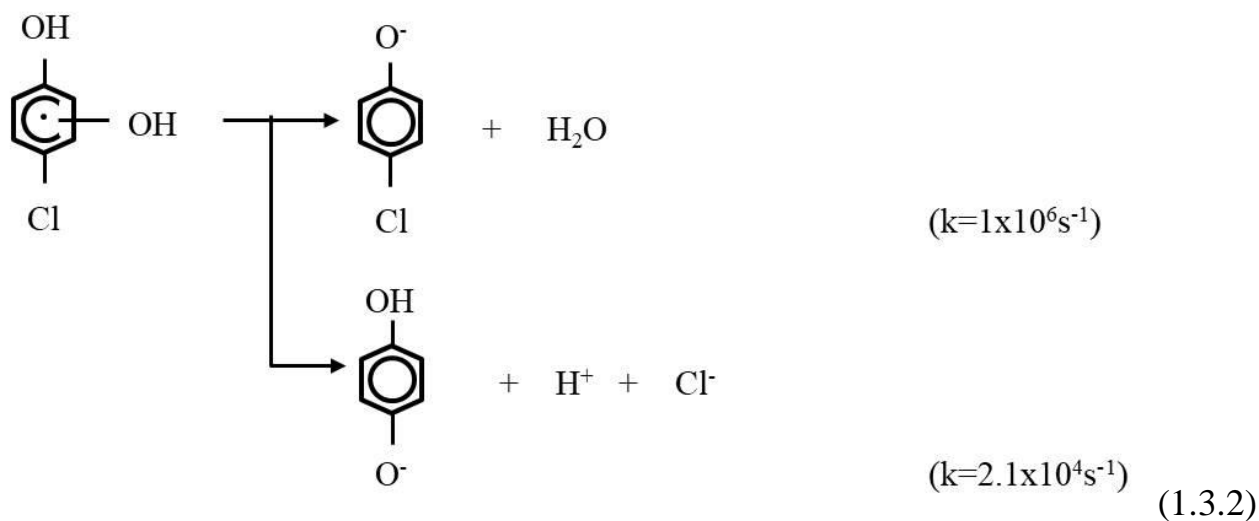
OH radikalları fenolla addukt əmələ gətirməklə reaksiyaya girir:



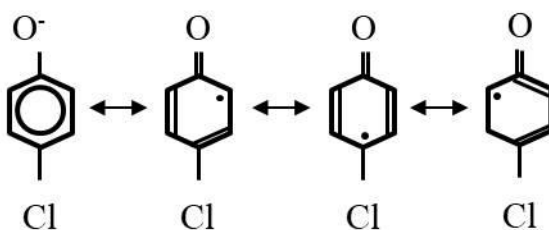
(1.3.1)

$$K(\text{OH} + 4\text{-Cl-PhOH}) = 1,5 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

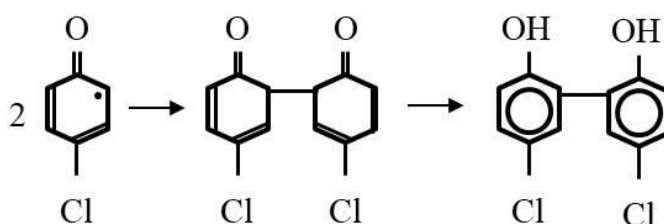
Daha sonra bu adduktların parçalanması reaksiyaları baş verir:



Fenoksi radikallar ($\text{OC}_6\text{H}_4\text{Cl}$) məhlullarda müxtəlif son məhsullar əmələ gətirməklə parçalana bilirlər:

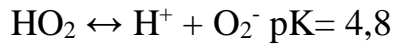
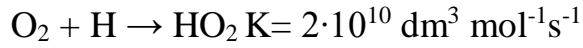
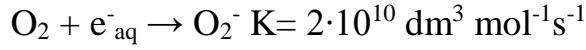


Əmələ gələn müxtəlif son məhsullar:

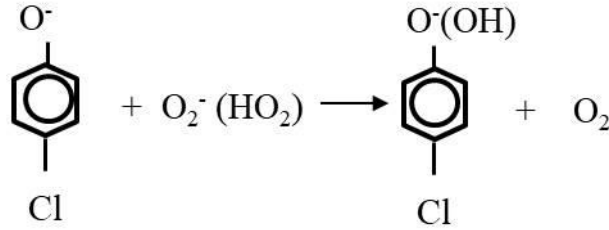


(1.3.3)

Oksigen olan halda e_{aq}^- və H atomları peroksid radikallara çevrilirlər.

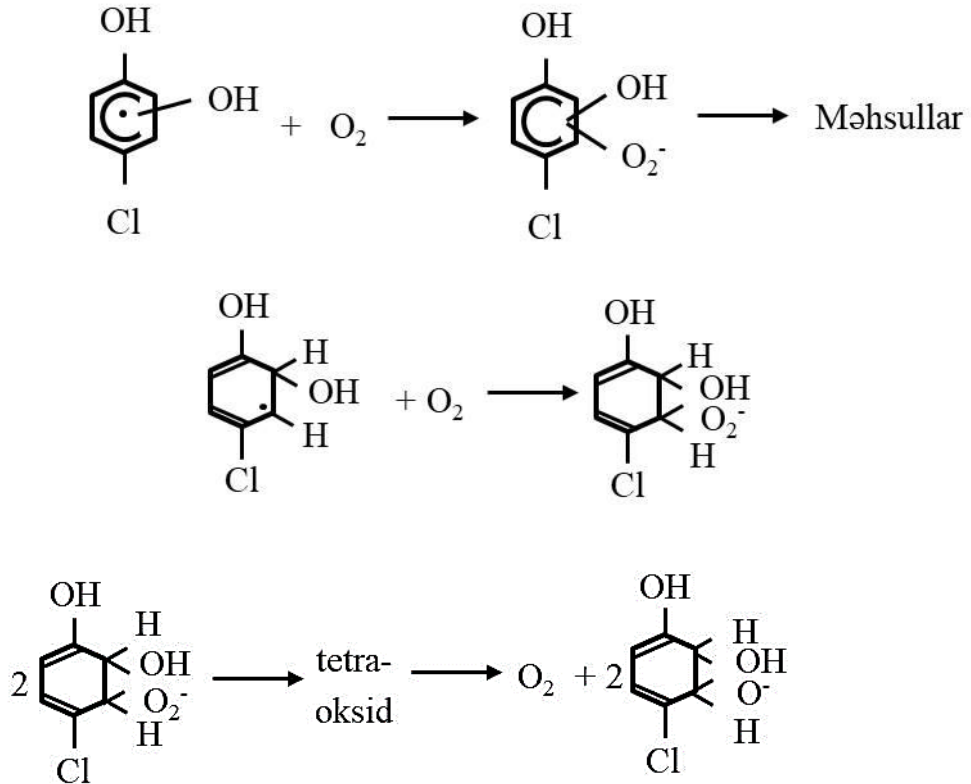


Fenoksil radikalları O_2 ilə reaksiyaya girərək ilkin maddənin yenidən əmələ gəlməsinə səbəb ola bilər:

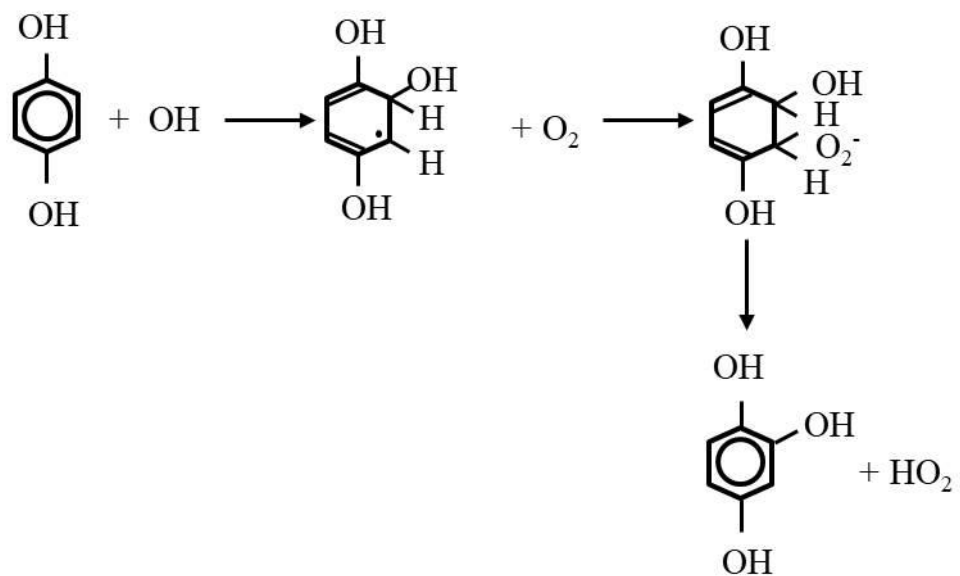
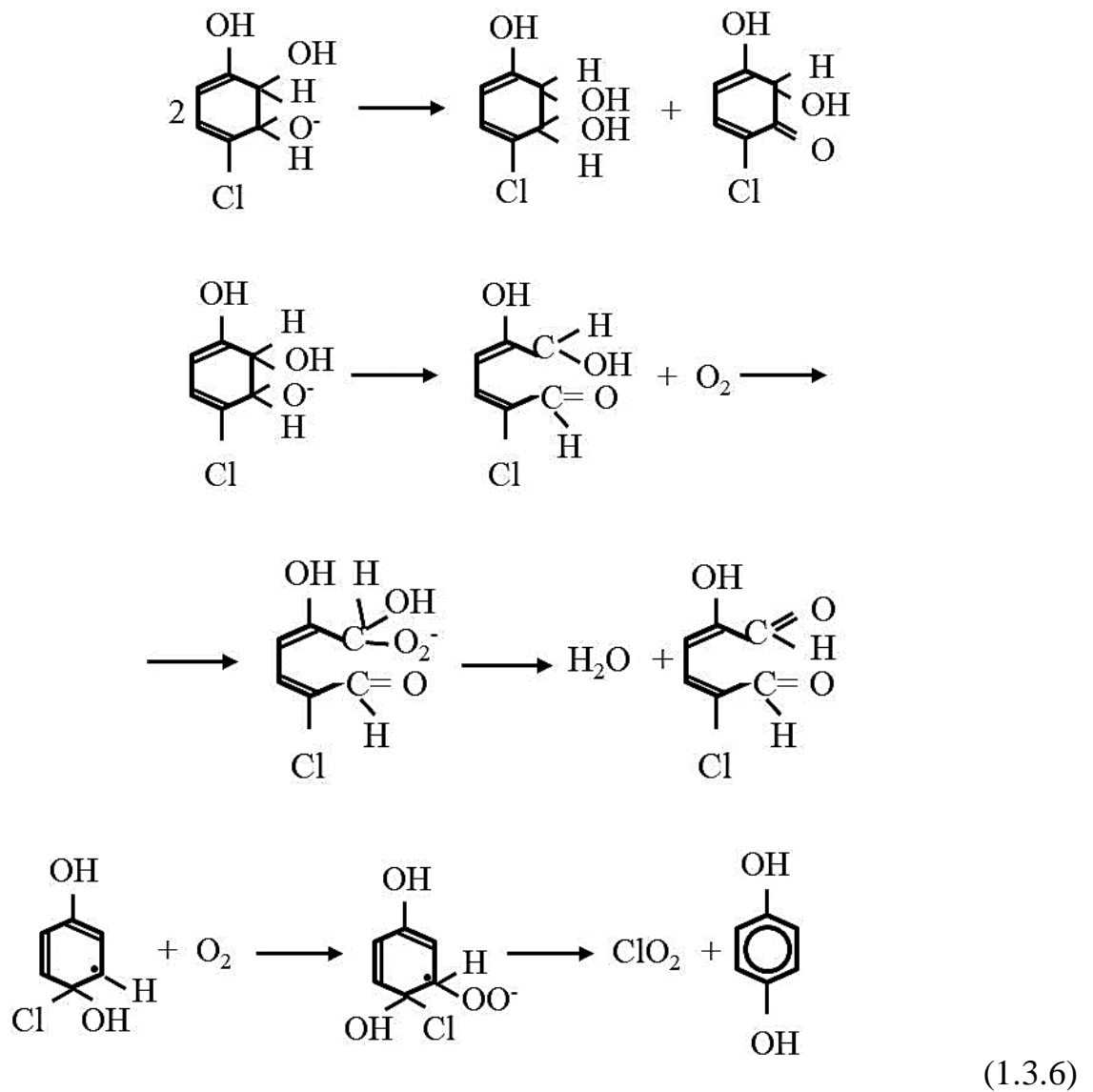


(1.3.4)

Eyni zamanda OH adduktlar O_2 ilə birləşərək nəticə etibarilə son məhsulların yaranmasına səbəb ola bilər. Bu reaksiyaların bəziləri aşağıda göstərilmişdir:



(1.3.5)



(1.3.7)

[89, s.4-7] işində üzvi həlledicilərdə (heksan və 2-propanol) qatılığı 0,01 mkq/ml – 1,00 mkq/ml intervalında olan xlorüzvi pestisidlərin (XÜP)

mikroqarışıqlarının (α -HXSH, γ -HXSH, 4,4-DDE və 4,4-DDT) radiasiya-kimyəvi çevrilmələrinin əsas qanunauyğunluqları müəyyən edilmiş və sistemləşdirilmişdir. Radiasiya-kimyəvi çevrilmələrin sürətinin udulan dozadan, γ -şüalanmasının doza gücündən, həlledicinin polyarlığından, pestisidlərin ilkin qatılığından və həll olmuş oksigenin iştirakı ilə asılılıqları alınmışdır. 0,010 mkq/ml və 0,100 mkq/ml qatılıqlı pestisidlərin parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımları bir-birinə yaxın qiymətlərə malikdirlər və bu qiymət 1,00 mkq/ml qatılıqlı pestisidlərin radiasiya-kimyəvi çıxımlarından çoxdur. 0,100 mkq/ml-dan aşağı qatılığı olan pestisidlərin parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımları qatılıq effektinin olmasını sübut edə bilər. Müxtəlif quruluşlarda 2 və 3 komponentli qarışıqlarda xlorüzvi pestisidlərin şüalanması onların parçalanma dərəcəsinə təsir etmir. Pestisidlərin parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımlarının qiymətinə əsas təsiri həlledicilərin polyarlığı göstərir. 2-propanolda onların parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımları heksandan çoxdur. Bu qanunauyğunluq qatılığın 0,01 mkq/ml–1,00 mkq/ml intervalında dəyişməsi hər pestisid üçün xarakterikdir.

Doza 1 kGy-dan 10 kGy qədər artdıqda parçalanma dərəcəsi, pestisidin növündən asılı olaraq 4-9 dəfə artır. 10 kGy dozada xlorüzvi pestisidlərin (XÜP) parçalanma dərəcəsinin maksimum qiymətləri (doza gücünün 0,23-0,43 Gy/s intervalında) müşahidə edilir ki, bu da müxtəlif polyarlı həlledicilərdə tədqiq olunan bütün pestisidlər üçün xarakterikdir və maddənin ilkin qatılığının variasiyası zamanı dəyişmir. Qarışıqlarda xlorüzvi pestisidlərin radiasiya-kimyəvi parçalanmasına həll edilmiş oksigen təsir edir. Həll edilmiş molekulyar oksigenin miqdarı azaldıqda XÜP parçalanma dərəcəsi 1,5-2,0 dəfə artır. Üzvi qarışıqlarda həll edilmiş oksigen molekulları sərbəst radikallar və solvatlaşmış elektronlar üçün akseptor kimi həmçinin həyəcanlaşmış vəziyyətdə olan həlledici molekullarının effektiv «söndürücüsü» ola bilər. Xlorüzvi pestisidlərin radiasiya parçalanma kinetikasi birinci tərtib reaksiya tənliyi ilə qeyd edilir. XÜP qatılığının udulan dozadan və həlledicinin təbiətindən asılı olaraq azalması vaxtı 1-100 saat intervalında yerləşir. Pestisidlərin məlum parçalanma mexanizmlərinə əlavə olaraq müəyyən edilmişdir ki, XÜP radiolizi zamanı həm onların ilkin, həm də xloruzlaşmış molekullarının

izomerləşmə mexanizmi mühüm əhəmiyyətə malikdir. Pestisidlərin parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımlarının yüksək qiymətləri XÜP degradasiya proseslərinin effektiv getdiyini göstərir. Qarışıqlarda xlorüzvi pestisidlərin çevrilməsinə səbəb olan iki mexanizmin mövcud olduğunu təxmin etmək olar. Birinci mexanizm – heksan və 2-propanolun energetik səviyyələrindən aşağı yerləşən XÜP molekullarına, həlledici molekulları ilə kvantların udulması zamanı əmələ gələn, molekullar arasındakı həyəcanlaşma enerjisinin ötürülməsidir. İkinci mexanizm - həlledici molekullarının radiolizi zamanı XÜP molekullarının sərbəst radikallar və solvatlaşmış elektronlar ilə qarşılıqlı təsiridir. Nəzəri hesablar bu mexanizmlərin reallaşdırma imkanlarını təsdiq edir. Bu işdə [29, s.166-170] pestisidlərin və bənzər toksikantların zərərsizləşdirilmə texnologiyalarının qısa xülasəsi verilərək pestisidlərin müxtəlif enerji növlərinin təsirləri altında zərərsizləşdirilməsi prosesi təhlil olunmuşdur. Əsasən güclü təsiredici zəhərli maddələrin zərərsizləşdirilmə prosesində enerji mənbəyi kimi ultrabənövşəyi (UB) və γ -şüalanmadan, həmçinin elektroimpulsu boşalmadan (EİB) istifadə olunmuşdur. [168, s.58-60] işində yeni fotokimyəvi texnologiyaların perspektivliyi kimi axar sulara metalüzvi pestisidlər və bu kimi GTZM-nin oksidləşməsi üçün düz və dolaylı fotoliz üsulundan istifadə edilmişdir. Lakin onların su məhlullarının fotoliz sürəti çox aşağıdır. Hidrogen peroksid yaxud peroksidsulfat ionunun ($S_2O_8^{2-}$) əlavə oksidləşdirici kimi iştirakı parçalanmanın effektivliyini artırır. Belə ki, UB şüalarının və H_2O_2 (pH-ın geniş intervalında) birgə təsiri ilə dinitrotoluolun tam oksidləşməsi üçün ~2-10 dəqiqə kifayətdir. Həmçinin titan, dəmir, vanadium və mis kimi metal ionlarının iştirakı ilə fotolizin sürəti artır. Üzvi maddələrin ultrabənövşəyi şüalarının təsiri altında yüksək dərəcədə oksidləşməsi yalnız aşağı çirkləndirici tərkibli GTZM-nin işlənməsi zamanı müşahidə edilir. Üsulun çatışmazlıqlarına böyük istismar xərclərini aid etmək olar.

H_2O_2 -nin su məhlullarına əlavə edilməsi üzvi maddələrin fotoparçalanma sürətini artırır, məsələn, H_2O_2 iştirakı ilə fenolun radiolizi H_2O_2 olmayan halda radiolizə nisbətən 6 dəfə çoxdur [102, s.20-24]. [87, s.48-50] işində Co^{60} ionlaşdırıcı şüaların təsiri altında 2,3,7,8-tetraxloridibenzoparadioksinin (TXDD) həll edilmiş su qarışıqlarında və nəmli bitki məhsullarında parçalanma kinetikasi öyrənilmişdir.

Tədqiq edilən qarışıqda TXDD parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımlarının qiymətləri $(0,3-1,5) \cdot 10^{-5}$ molekul/100 eV (açıq reaksiya qablarında qatılığı 0,2-2,0 mqkq/l olan TXDD üçün) və hava ilə barbataj olunmuş $2,4 \cdot 10^{-5}$ molekul/100 eV (2 mqkq/l qatılıqlı TXDD) bərabərdir. Uduqlu dozası 25 kGy-ə bərabər olan ionlaşdırıcı şüalanma molekulyar oksigenin iştirakı ilə TXDD-nin qatılığını təcrübi olaraq sıfıra endirir. [162, s.1089-1104] işində oksigen və azotun iştirakı ilə üzvi və fosforüzvi pestisidlərin təhlükəli tullantılarının DDT γ - şüalarının təsiri altında parçalanması, həmçinin 10 kGy doza intervalda pH və OKT-nin dəyişməsi öyrənilmişdir. [285, s.15-26] işində suda və axıntı sularında üzvi qarışıqların parçalanması üçün ionlaşdırıcı şüalanmanın tətbiqi imkanları araşdırılmışdır. Xlorlu karbohidrogenlər, pestisidlər, polixlorbifenil və s. daxil olan müxtəlif toksiki birləşmələrin parçalanma effektivliyinə dozanın təsiri öyrənilmişdir. İonlaşdırıcı şüaların iştirakı ilə gedən proseslər, hidrosil radikalları və suyun radiolizinin digər aralıq məhsullarının iştirak etdiyi Qabaqcıl Oksidləşmə Proseslərinin (Advanced Oxidation processes) bir hissəsi kimi nəzərdə tutulur. [301, s.3401-3407] işində impulsu radioliz metodu ilə qarışıqda heksaxlorbenzolun deqradasiya mexanizmi tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, 50 kGy dozada heksaxlorbenzolun trixlorbenzola qədər parçalanması baş verir. Göstərilmişdir ki, həlledici molekulları ilə OH radikallarının sürət sabitləri hidratlaşdırılmış elektronların sürət sabitlərindən iki dəfə çoxdur, bu da ikincili radikalların və onların reaksiyalarının yaranmasını göstərir. [293, s.507-514] işində qarışıqda polixloridibenzo-p-dioksinlər və polixlorlu dibenzofuranların fotodeqradasiya prosesləri tədqiq edilmişdir. Fotodeqradasiya sürətinə SnO_2 və kombinə edilmiş ZnO/SnO_2 katalizatorların təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, dioksin molekullarının birbaşa fotolizi zamanı C-Cl rabitəsinin, fotokatalitik proses zamanı isə C-O rabitəsinin qırılması baş verir. Fotoliz və fotokatalitik proses zamanı ultrabənövşəyi şüaların və günəş şüalarının təsiri altında polixlorlu dibenzofuranların parçalanmasının effektiv sürət sabitləri müəyyən edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, yüksəklərli dioksinlərin fotolizi aşağı xlorlu dioksin molekullarının yaranmasına gətirir.

1.4. Polixlorbifenil yağlarının ənənəvi utilizasiya üsulları

Yağların polixlorbifenil birləşmələrindən təmizlənməsinin mövcud sənaye üsullarını 2 qrupa bölürlər:

1. 200°C-dən yüksək temperaturda yandırmaya əsaslanan, dibenzodioksin və furanların yaranması və yüksək CO₂ ayrılması ilə səciyyələnən proseslər. Bu proseslər yüksək effektivliyə malik olub, polixlorbifenillərin parçalanma dərəcəsi 100%-ə yaxındır. Bu qrupa həmçinin plazma şırnağında polixlorbifenil birləşmələrinin pirolizi prosesi də aiddir.
2. 100-250°C-dən nisbətən aşağı temperaturlarda, əsasən qələvi metalların iştirakı ilə aparılan reagent metodlar. Bəzən reagent kimi qələvi-torpaq metallar və onların oksid və hidrokisidlərindən də istifadə olunur. Qələvi metalların reagent kimi istifadəsi zamanı hidrogen yaranması təhlükəsi əmələ gəlir (partlayış və yanğın təhlükəsi) [18, s.216-217; 35, s.12-73; 47, s.788-800; 132, s.167-181; 244, s.13-55].

Yüksək temperaturlu oksidləşmə zamanı əsasən siklon reaktorlu statik soba, fırlanan soba və plazmokimyəvi texnologiyalardan istifadə olunur. Yandırılma zamanı polixlorbifenillərin zərərsizləşdirilmə effektivliyi 99,9999% təşkil edir, bu da müəyyən şərtlərin yerinə yetirilməsi, yəni 1200°C-dən yuxarı temperaturun qaz fazasında 2 s-dən artıq olmayaraq saxlanması, ayrılan qazların bərkimə mərhələsinin olması, oksigen artıqlığının təmin edilməsi (5%-dən az olmayaraq) və s.-dir. Bir sıra tədqiqatlarda [36, s.643-65]. [47, s.788-800; 160, s.2621-2628; 164, s.647-651; 178, s.396-398; 180, s.485-488; 223, s.75-88; 303, s.206-211] aşağıda qeyd edilən polixlorbifenillərin zərərsizləşdirilmə metodları: reagent, elektrokimyəvi, pirolitik, radiasiya və fotokimyəvi xloruzlaşdırma, biotexnoloji, oksidləşdirmə metodları və polixlorbifenillərin hidrogenolizi göstərilmişdir. Reagent metodu ilə polixlorbifenillərin təmizlənməsinin böyük reagent qrupunu qələvi və torpaq-qələvi metalların oksidləri, hidrokisidləri, karbonatları, hidrokarbonatları, alkolyatları, qlikolyatları təşkil edir. Qələvilərin su məhlulları lazımınca effektiv deyildirlər, bahalıdırlar və PXDF əmələ gəlməsi üçün şərait yaradırlar. Qələvi metalların karbonatları, hidrokarbonatları və qlikolyatları daha effektivdirlər, çünki onların anionlarının polyarlaşması daha güclüdür. Bu üsulların

çatışmazlığı yüksək temperatur və aqressiv mühitdə işləyən avadanlıqların tez sıradan çıxması və artıq qələvinin neytrallaşdırılmasıdır.

Enerji sərfiyyatı, mobil işlənmə sistemlərinin yaradılması baxımından elektrokimyəvi oksidləşmə və bərpaetmə etibarlı üsuldur, lakin polixlorbifenillər kifayət qədər konversiya olunmadığı üçün onun həyata keçirilmə perspektivləri çox da böyük deyil. [259, s.520-528] işində polixlorbifenil qarışığı olan (Aroxlor-1242, 1254, 1260) transformator yağının xloruzlaşdırılması prosesi, KOH, Al və polietilenqlikol 600-ün iştirakı ilə, müxtəlif temperaturlarda və vaxtlarda tədqiq edilmişdir. 150°C temperaturda və reaksiyanın keçirilmə vaxtı 240 dəqiqə olduqda təmizləmə prosesinin orta effektivliyi, bəzi polixlorbifenil izomerləri (2,3-dixlorbifenil və 2,4'-dixlorbifenil istisna edilməklə) 99,99% təşkil edir.

[225, s.13253-13267] hazırkı araşdırmada polixlorbifenillərlə çirklənmiş transformator yağını zərərsizləşdirmək üçün katalitik hidroxlorogenasiyadan istifadə edilmişdir. Bütün reaksiyalar çoxdivarlı karbon nanoborucuqlarında (Pd/MWCNTs) dəstəklənən palladiumdan istifadə edərək, 11,09 wt% PXB tərkibli yağla aparılmışdır. Arqon atmosferində HDC-dən istifadə etməklə, heksa-xlor homoloqlarının miqdarı 5,07%-dən 800 ppm-dən aşağı düşmüşdür. Bundan əlavə, polixlorbifenil 153-ün yarım parçalanma dövrü və bioakkumulyativ kongenerasiyasının miqdarı 3,2%-dən 200 ppm-dən aşağıya qədər azalmışdır. Bundan əlavə, mono-orto-əvəzedici kongener kimi polixlorbifenil 105 kimi bəzi ətraf mühiti çirkləndiricilərin miqdarı xeyli azalmışdır. Reaksiya müddəti, reaksiya temperaturu və katalizator konsentrasiyasının səmərəliliyə əhəmiyyətli təsiri Box-Behnken dizaynı ilə təsdiq edilmiş və modelləşdirilmişdir. Effektivliyi 96,67% olan optimal reaksiya şəraiti 70°C, katalizatorun yüklənməsi 8 wt% və reaksiya müddəti 3,23 saat olunmuşdur . Bundan əlavə, Pd/MWCNT-lərin dövriyyə tezliyinin qiyməti göstərdi ki, o, transformator yağı kompleksində hidrogen qazından istifadə etmədən ətraf mühit təzyiqində dəstəklənən palladium-karbon aktivliyindən daha çox aktivliyə malikdir. Kinetik modelin tədqiqi göstərdi ki, hazırkı katalizatordan istifadə etməklə transformator yağından polixlorbifenilləri çıxarmaq üçün tələb olunan aktivləşdirmə enerjisi (12,99 kC/mol) digər katalizləşdirilmiş hidroxlorinasiya üsullarından

aşağıdır.

Polixlorbifenillərin deqradasiyasının biotexnoloji üsullardan istifadə edərək kimyəvi, fotokimyəvi üsullarla birgə istifadəsi mümkündür və torpaqda, su mənbələrində, qrunut sularında polixlorbifenillərin xloruzlaşdırılması əlverişlidir [217, s.847-854; 268, s.609-618; 294, s.1-15]. Lakin bu təbii ştammlardan heç biri polixlorbifenil molekulunu tam dağıtmağa qadir deyil.

Polixlorbifenillərin yandırılmasının oksidləşmə üsulu yandırılma və xüsusi oksidləşmə üsullarına bölünür. Sonunculara katalitik oksidləşmə, ozonlaşdırma və plazma üsulları aiddir. Yandırılma üsullarının əsas çatışmazlığı yüksək qiymət, avadanlığın tez sıradan çıxmasına gətirən aqressiv mühit, karbohidrogen tərkibinin itirilməsi və yüksək toksikli PXDD və PXDF əmələ gəlməsidir ki, bunların tam dəf edilməsi oksigen və su buxarı atmosferində əldə edilir.

1.4.1. Polixlorbifenillərin pirolizinə əsaslanan texnologiyalar

Alovlı piroliz metodu zamanı polixlorbifeniln tam parçalanması baş verir və son məhsul kimi H_2 , CO , CO_2 , HCl , CH_4 , H_2O və elementar karbon əmələ gəlir. Pirolitik üsulun əsas üstünlüyü PXDF və PXDD əmələ gəlməməsidir, lakin bu üsul az istifadə olunur və aşağı qatılıqlı polixlorbifenillərin təmizlənməsi üçün yararsızdır. Böyük enerji tutumuna malik olduğundan həm də bahalıdır. [35, s.12-73; 36, s.643-650; 47, s.788-800; 86] işlərində plazmanın təsiri altında polixlorbifenillərin piroliz prosesləri öyrənilmişdir. [86] işində polixlorbifenil buxarları və su qarışığı $600^{\circ}C$ qədər qızdırılır və reaktora istiqamətləndirilir, burada plazma əmələgətirən qaz kimi elektrik qövsü vasitəsilə $5000^{\circ}C$ qədər qızdırılan azot istifadə edilir. Piroliz prosesi $2000^{\circ}C$ temperaturda məhsulların qalma vaxtı 6-7 ms olmaqla gedir. Əmələ gələn piroliz məhsulları ani olaraq soyutma və neytrallaşdırmaya məruz qalır və maye fazanın bərk fazadan ayrılması üçün separatora yönəldirilir. Əsas oksigen mənbəyi kimi su buxarının istifadəsi zamanı reaksiya məhsulları azot, CO , CO_2 , H_2 və H_2O olur ki, bunlar da ayrılan qazların yandırılması və CO -nin katalitik yandırılması sistemlərinə istiqamətləndirirlər. $NaCl$ və $NaHCO_3$ -dən ibarət bərk maddələr də öz növbəsində utilizasiya üçün istiqamətləndirirlər. Əmələ gələn maye qalıqlar duzların

ayrılması üçün sentrifuqaya salınır. Plazmokimya prosesinin effektivliyi 99,9993% təşkil edir və 1 ton polixlorbifenilnin təmizlənməsi 1000 ABŞ dollarına başa gəlir. [244, s.13-55] işində PLASCON texnologiyası vasitəsilə polixlorbifenillərin emalı üçün burada arqon plazma qövsü prosesi istifadə edilir. Qalıqlar arqon cərəyanında bilavasitə plazmotrona verilir və burada tez (1 ms)-də 12000°C qədər qızdırılır, sonra 20 ms ərzində 3000°C temperaturda piroliz baş verir. PLASCON-da tərkibində 60% polixlorbifenil olan yağlar nümayiş etdirilmişdir. Həmin işdə plazma qövslü əridicilərə əsaslanan PACT texnologiyasından istifadə edilmişdir. Kömür elektrodlar fasiləsiz kameraya salınır və bununla elektrodların dəyişilməsi zərurəti istisna edilir. Qövsün yaratdığı yüksək temperatur polixlorbifenillərin üzvi qalıqlarını yüngül üzvi maddələrə və ilkin elementlərə çevirir. Yanar qaz ayrılan qazlar sistemində təmizlənərək CO₂ və H₂O qədər oksidləşir.

1.4.2. Polixlorbifenillərin hidrogenolizi

Polixlorbifenillərin hidrogenolizini termiki, katalitik və kimyəvi üsullarla həyata keçirirlər. Sonuncu halda reagent kimi qələvi və torpaq-qələvi metalların bahalı hibrid və borhibridləri istifadə olunur, bu səbəbdən də onlar sənaye miqyasında istifadə edilə bilməz. Termiki hidrogenoliz zamanı 700-925°C də reaksiyanın son məhsulları benzol və hidroxloriddir. Pt, Pd, Ni, Co, Mo və s. istifadə etməklə katalitik hidrogenoliz həm maye həm də qaz fazasında həyata keçirilir. Hidrogenolizin kinetik xüsusiyyətləri göstərir ki, katalizator üzərində hidrogenin adsorbsiyası Lenqmur-Xinşelvud mexanizmi prosesi üzrə gedir.

Hidrogenoliz reaksiyaları seçiləndir və bu xlor üzvi birləşmələrin onların istənilən qatılıq intervalında xloruzlaşdırılmasına imkan verir, bu reaksiyalar zamanı PXDD və PXDF əmələ gəlməsi istisna edilir [47, s.788-800].

Yağın ənənəvi təmizləmə üsulları üçün aşağıdakı çatışmazlıqlar səciyyəvidir:

- ✓ əvvəllər istifadə edilən polixlorbifenil tərkibli qalıqların xüsusi poliqonlarda saxlanması metodu hal-hazırda tətbiq edilmir, çünki onların ətraf mühitə sızma ehtimalı var.
- ✓ Yüksək temperaturlu yanma zamanı dioksinlərin əmələ gəlməsi və karbon

qazının atılması baş verdiyi üçün yağ təkrrar istifadə etmək mümkün olmur.

- ✓ Aşağı temperaturlu metodlarda qələvi metalların tətbiqi zamanı yanğın və partlayış təhlükəsi əmələ gəlir.

Yüksək temperaturlu təmizləmə prosesləri üçün avadanlığın qiyməti və kapital qoyuluşunu nəzərə almaqla aşağıdakı texniki-iqtisadi göstəricilər səciyyəvidir: polixlorbifenillərin təmizlənmə dərəcəsi (99,9992-99,9996%), atmosfərə atılan furanların qatılığı 0,1-55 nq/m³, avadanlıqların qiyməti 653-3430 min \$, 1 ton polixlorbifenilnin təmizlənmə qiyməti 320-1000 \$. polixlorbifenillərin yüksək parçalanma dərəcəsinə baxmayaraq onlar ekoloji cəhətdən qəbuləilməz hesab edilirlər. Yüksək temperaturlu yandırma və retrofillinqin üstünlüyü qaz fazasında az saxlama (2 s artıq olmamaqla), polixlorbifenillərin ilkin qatılığından asılı olmayaraq reagent təmizləməsinin yüksək istismar keyfiyyətləri, yağın təkrrar istifadəsi mümkünlüyü, qapalı dövr, optimal CO₂ emissiyası və ekobalansıdır.

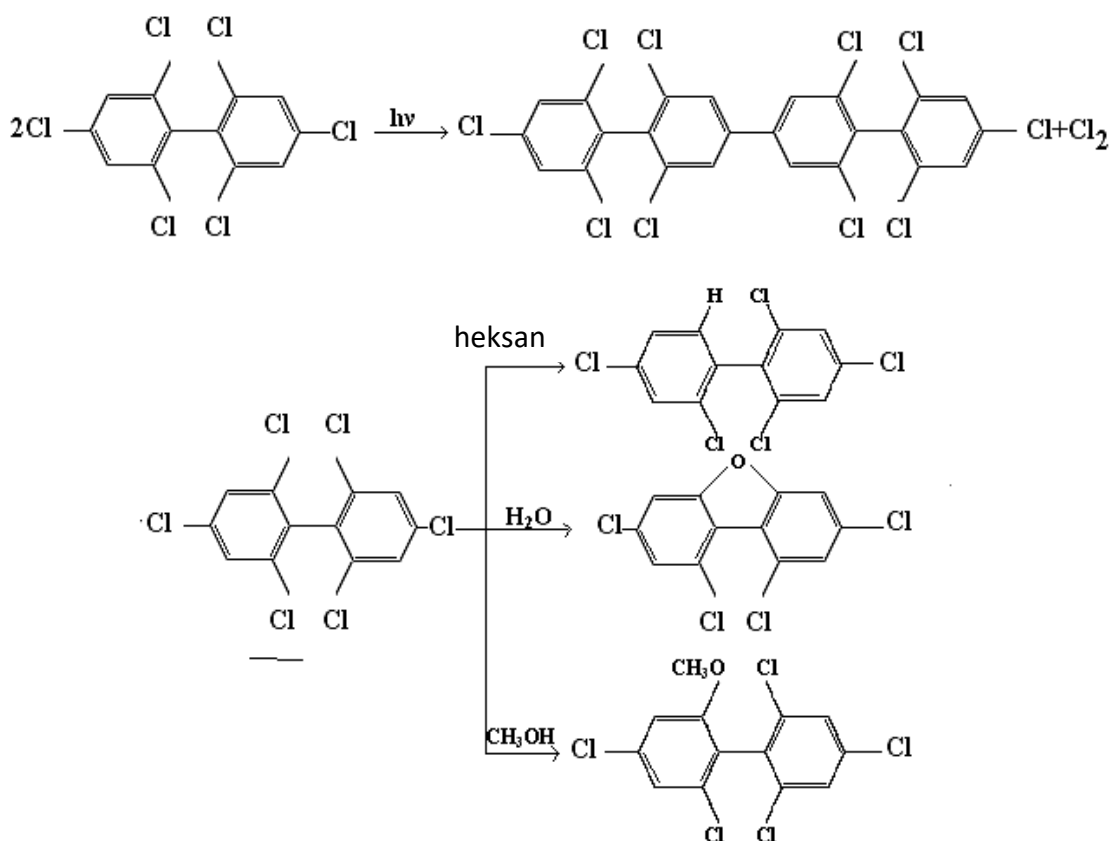
Aşağı temperaturlu proseslərə aşağıdakı texniki-iqtisadi göstəricilər səciyyəvidir: həlledici ilə vakuum avtoklavda (ASD) təmizləmə üçün - 43,84 avro/ton polixlorbifenil, xüsusi maddələrin axıntı sularına əlavə edilməsi vasitəsilə (WWD) – 44 avro/ton polixlorbifenil, mineral və sintetik yağların istifadəsi ilə (ODR) – 86,5 44 avro/ton polixlorbifenil (yalnız reagent və enerji qiymətləri nəzərə alınır) [35, s.12-73; 244, s.13-55].

1.5. Fiziki faktorların təsiri altında polixlorbifenil tərkibli yağların təmizləmə üsulları

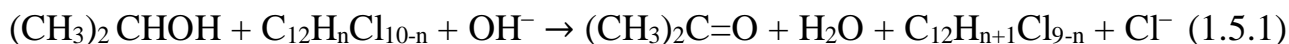
Polixlorbifenil tərkibli yağların təmizlənməsi üçün müxtəlif fiziki-kimyəvi üsullardan: elektrokimyəvi, plazmokimyəvi, sorbsion, membranlı, qarışıq-katalitik proseslərdən istifadə edilir [99, s.82-103; 100, s.175-187; 132, s.167-181; 135, s.583-591; 137, s.1339; 169, s.371-380; 204, s.1-5; 180, s.485-488; 183, s.1493-1498; 205, s.7683-7696; 220, s.123-129; 221, s.902-910; 224, s.37-47; 227, s.645-654; 230, s.33-43; 239, s.503-510; 242, s.399-404; 251, s.219; 253, s.881-887; 255, s.327-331; 258, s.3809-3816; 260, s.830-832; 287, s.1523-1530]. Reagentli xlorşuləşdırma üsullarına nisbətən radiasiya və fotokimyəvi üsulların üstünlüyü məhsulların daha

sadə tərkibi və duz axınlarının olmamasıdır.

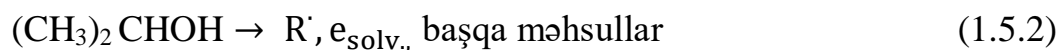
Polixlorbifenil izomerlərin parçalanması zamanı foto- və radiasiya-kimyəvi xlorozlaşdırma reaksiyaları aşağıdakı sxem üzrə gedir (heksan, su və metil spirti ilə):

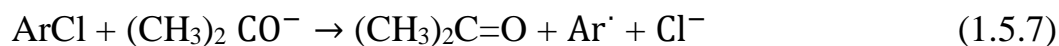
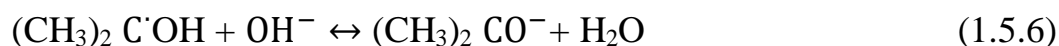
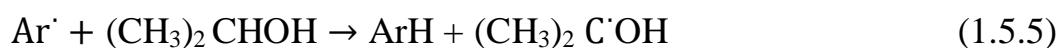


Bu qarışığa qələvi əlavə edildikdə xlorozlaşma aşağıdakı mexanizm üzrə gedir:



Bu zaman oksigensiz şəraitdə kvant çıxışı 2-3 dəfə artır. Propanol-2 və NaOH-ın iştirakı ilə polixlorbifenillərin radiasiya-kimyəvi xlorozlaşdırılması, qələvinin funksiyası $(CH_3)_2CO^-$ anionunun yaranması ilə bağlıdır ki, sonuncu elektronun daşınması hesabına ilkin Ar^\bullet (polixlorbifenil) radikalını regenerasiya edir.

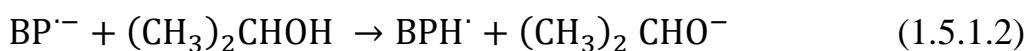




Bu üsulla enerjiyə qənaət edilsə də bahalı reagentlərin işlədilməsi onun istifadəsini məhdudlaşdırır [47, s.788-800].

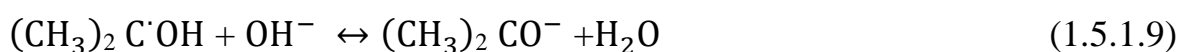
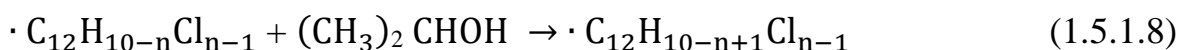
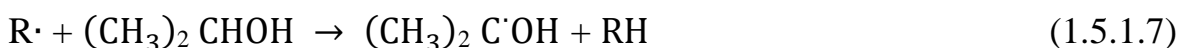
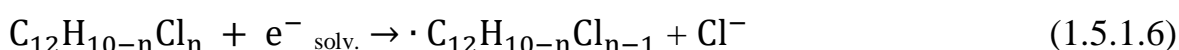
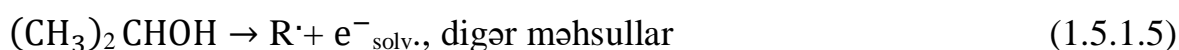
1.5.1. Polixlorbifenil tərkibli yağların radiasiya-kimyəvi təmizləmə üsulları

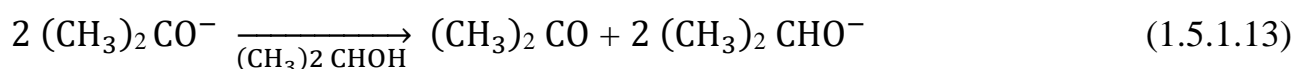
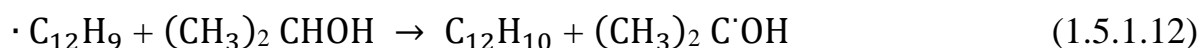
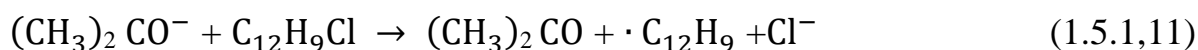
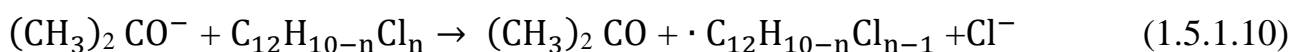
[152, s.473-478] işində tərkibində 270 mq/kq izomer tərkibli polixlorbifenil-54 olan transformator yağının radiolizi öyrənilmişdir. 200 kGy dozada polixlorbifenil lərin təcrübi olaraq tam parçalanması müşahidə olunmuşdur. polixlorbifenil-54-ün deqradasiyası onlarda tri-, di-, monoxlorbifenillərin yüksək dozalarda parçalanmasına səbəb olur. Son məhsul kimi bifenillər və üzvi xloridlər əmələ gəlir. polixlorbifenil molekullarının deqradasiya mexanizmi impulsu radioliz üsulu ilə öyrənilmişdir. Radioliz prosesində əmələ gələn solvatlaşmış elektronlar e_{solv} , polixlorbifenil molekulları və bifenil, fenatren kimi aromatik karbohidrogen molekulları ilə reksiyaya girir. Sonuncu halda radikal-anionlar əmələ gəlir ki, bunlar da həlledici kimi istifadə edilən spirt molekullarına elektronların daşınmasında iştirak edirlər. İşdə 10^7 - 10^8 $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ qiymətinə bərabər olan 2-propanol molekullarına elektronun daşınması reaksiyası üçün sürət sabitləri müəyyən edilmişdir. Aromatik karbohidrogenlərin, e_{solv} elektronların və polixlorbifenil molekullarının nisbi sürətləri onların konsentrasiyaları ilə müəyyən edilir. Təyin edilmiş aromatik birləşmələr arasında bifenillər ən yüksək qatılığa malikdirlər (0,19 mmol/kq, fluoren 0,09 mmol/kq, fenatren 0,22 mmol/kq). Elektronun bifenil radikal-aniondan polixlorbifenil-54 molekuluna daşınmasının sürət sabiti ikinci tərtib olub və $1,8 \pm 0,31$ $\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bərabərdir.



Analoji olaraq elektronun bifenil radikal-aniondan dixlorbifenil molekuluna daşınmasının sürət sabiti müəyyən edilmişdir $1,4 \pm 0,2 \cdot 10^8$ l·mol⁻¹·s⁻¹ bərabərdir. Bifenil radikal-aniondan başqa sistemdə həmçinin fenantren radikal-anionları əmələ gəlir ki, bunların da elektronunun Polixlorbifen-54-ə daşınmasının sürət sabiti $4,5 \pm 0,7 \cdot 10^7$ l·mol⁻¹·s⁻¹ qiymətini alır. Göründüyü kimi, elektronun daşınma reaksiyasının sürət sabiti fenatrenin radikal-anionundan daha azdır. Elertron daşınma reaksiyaları oxşar olaraq piren radikal-anionda da baş verir, lakin onların sürət sabitləri nisbətən azdır. Müəyyən edilmişdir ki, elektronun polixlorbifenil molekullarına daşınmasının sürət sabiti xlorun miqdarı və radikal-anionun təbiətindən asılıdır. Bu işlərdə [238, s.13-15; 266, s.1610-1616] polixlorbifenillərin radiolitik parçalanması prosesinə (Kanexlor 400) müxtəlif faktorların təsirinin öyrənilməsinə dair təcrübi nəticələr verilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, polyar (metanol, 2-propanol) və qeyri polyar (n-heksan) həlledicilərin iştirakı ilə, qarışıqların hava, azotla doyması və deqazasiya hallarında polixlorbifenillərin parçalanması prosesinin çıxımı 1 tərtibində olub polixlorbifenil molekullarında xlorun miqdarının çoxalması ilə artır. Kanexlor 500 halında xloruzlaşdırma prosesinin çıxımı 40% artır. Qələvi əlavə edildikdə və adsorbsiya olunmuş oksigen olmadıqda parçalanmanın çıxımı çox artır. Polixlorbifenil+2-propanol+qələvi sisteminin radiolizi zamanı parçalanma məhsulları duzlar, aseton və bifenil olur, bunların miqdarı təqribən bərabər olub, polixlorbifenillərin bifenilə çevrilmə dərəcəsi 100%-ə çatır. Polixlorbifenillərin ilkin qatılığının artımı (2%-ə qədər) effektiv olaraq xloruzlaşdırmaya gətirir. Qatılığın sonrakı artımı (3,5%-ə qədər) ilə, propanolda KOH-ın həll olması məhdud olduğundan, prosesin effektivliyi dəyişmir. Udulmuş dozanın artması xloruzlaşmanın parçalanma sürətinin azalmasına gətirir. Bu aseton kimi radioliz məhsulunun xloruzlaşma prosesinə mənfi təsiri ilə əlaqədardır. Suyun miqdarı 2,5% olduqda xloruzlaşma prosesinə təsir etmir, lakin daha yüksək qatılıqlarda su-propanol sistemində asılqan əmələ gəlir və prosesin effektivliyi azalır. Həmçinin polixlorbifenil+2-propanol+KOH çoxkomponentli sistemin radioliz prosesi də tədqiq edilmişdir. Bu halda həmçinin zəncirvari xloruzlaşma rejimi müşahidə olunur.

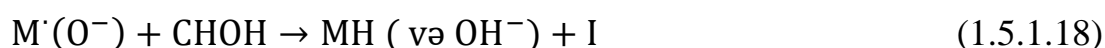
Tərkibində 2-propanol, alkoqalyat olan analoji sistemdə prosesin zəncirvari rejimdə getməsinə baxmayaraq effektivlik bir az azalır. Bundan əlavə məhsullarda həmçinin benzol, trixlorbenzol və monoxlorbenzol var. Sistemə bifenil əlavə edilməsi, temperaturun 200°C qədər artırılması parçalanma effektivliyini azaldır. [261, s.1889-1893] işində polixlorbifenillərin radioliz prosesi alfatik spirtlərdə öyrənilmişdir. Kanexlor 30 dəqiqə ərzində otaq temperaturunda şüalandırılmışdır. Xlorsuzlaşma prosesi qələvilərin və müxtəlif spirtlərin – 1-propanol, 2-propanol, metanol, etanol, butanol (normal, sonrakı, üçüncü və izobutanol) iştirakı ilə həyata keçirilmişdir. İşdə müxtəlif spirtlərin iştirakı ilə polixlorbifenillərin radiolitik parçalanması zamanı əmələ gələn xlorun radiasiya-kimyəvi çıxımları üzrə məlumatlar verilmişdir: metanol üçün - 4,2; etanol - 4,9; 1-propanol – 3,2; 2-propanol – 700; n-betanol – 6,5; izobutanol – 9, sonrakı butanol – 40, üçüncü butanol – 4,9 molekul/100 eV. Alınan nəticələr göstərir ki, polixlorbifenil-lərin xlorsuzlaşma reaksiyası yalnız 2-propanolun iştirakı ilə zəncirvari rejimdə gedir ki, burada xlorun radiasiya-kimyəvi çıxımları $G_{(Cl^-)}=700$ sonrakı butil spirtinin iştirakı ilə $G_{(Cl^-)}=40$ molekul/100 eV olur. Digər hallarda xlorun radiasiya-kimyəvi çıxımı 9 molekul/100 eV-dan azdır. Zəncirvari prosesin sürəti udulan dozanın gücündən asılıdır və bu $7 \cdot 10^{17}$ eV/q·s-dən $244 \cdot 10^{17}$ eV/q·s-ə qədər artdıqda $G_{(Cl^-)}=1500$ -dən $G_{(Cl^-)}=630$ molekul/100 eV-a qədər azalma baş verir. Polixlorbifenillərin xlorsuzlaşdırma prosesinin aseton, bifenil, sikloheksan və nitrobenzol kimi elektron akseptoru rolunu oynayan həlledicilərin iştirakı ilə aparılması prosesin sürətini çox azaldır. Prosesin sürətinin azalması bu halda qarışıqın radiolizi zamanı əmələ gələn radikal hissəciklərin tutulması ilə bağlı ola bilər. İşdə qələvi və 2-propanolun iştirakı ilə polixlorbifenillərin xlorsuzlaşdırmasının aşağıdakı zəncirvari mexanizmi təklif edilir:





Xlor ionlarının radiasiya-kimyəvi çıxımı üçün $G_{(\text{Cl}^-)}=1$ molekul/100 eV qiyməti alınıb. Bu sxemdə yalnız elektronların reaksiyalarına baxılıb. Digər mümkün kanallar, məsələn, hidrogen atomunun spirt molekulundan polixlorbifenil radikalları vasitəsilə ayrılmasına baxılmayıb.

İlk dəfə xlor üzvi birləşmələrin qələvi və spirtlərin iştirakı ilə xlorşüzləşməsinin zəncirvari mexanizmi Şerman tərəfindən təklif edilib [264, s.2287-2288]:



Bu mexanizmin tətbiqi 2 şərt daxilində olur:

- 1) alkil haloqenid molekulu elektrona hərisliyə malik olmalıdır
- 2) elektron tutma vasitəsilə əmələ gələn məhsullar hidrogen atomlarını spirt molekullarından ayırmağa qadir olmalıdır.

Xlorlaşdırılmış benzol molekullarının tutma reaksiyası üçün sürət sabitləri $5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ malik olduğundan, polixlorbifenillərin sürət sabitlərinin də eyni tərtibdə olmasını gözləmək olar. [282, s.601-609] işində aşağı qatılıqlı tərkibində (75 mq/kq) polixlorbifenil olan transformator yağının və 1,2,4 trixlorbenzolun (TXB) γ -radiolizi tədqiq edilmişdir. Polixlorbifenil kimi molekulunda orta xlor atomlarının sayı (5,2) olan Kanexlor-500-dən istifadə edilmişdir. Müəyyən edilib ki, udulan dozadan asılı olaraq polixlorbifenil və trixlorbenzolların qatılıqlarının azalması bir-birindən asılı

olmayaraq baş verir. Polixlorbifenil+trixlorbenzol sistemində və transformator yağında polixlorbifenillərin parçalanma sürətləri bu düsturla müəyyən edilir:

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

burada C_0 – polixlorbifenil və trixlorbenzol ilkin qatılıqlar;

C – radiolizdən sonrakı qatılıq,

D – udulan dozadır.

108 kGy dozasında polixlorbifenillərin parçalanması üçün doza sabitinin qiyməti KC-500 və KC-500+trixlorbenzol üçün müvafiq olaraq $0,0146 \text{ kGy}^{-1}$ və $0,0153 \text{ kGy}^{-1}$ təşkil edir. Göründüyü kimi onların parçalanma sürətləri bir-birindən az fərqlidir. Analoji qiymətlər yuxarıda qeyd edilmiş sistemlərin radiolizi zamanı trixlorbenzol parçalanma sürəti üçün alınıb: trixlorbenzol əlavə olduqda parçalanma sürəti $0,016 \text{ kGy}^{-1}$, polixlorbifenil+trixlorbenzol – $0,019 \text{ kGy}^{-1}$ bərabərdir. Müəyyən edilmişdir ki, polixlorbifenillərin parçalanma sürəti ilkin konsentrasiyanın çoxalması ilə 75-1100 mq/kq intervalında artır. Transformator yağının radiolizi zamanı elektronların tutulmasına əsaslanan polixlorbifenil molekullarının xloruzlaşdırılması mexanizmi təklif olunur. Elektronların stasionar qatılığı aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$[e^-] = \frac{P}{\alpha[+] + k[PXB]}$$

burada α - müsbət ionlarla elektronların rekombinasiyasının sürəti sabiti,

κ – polixlorbifenil molekulları ilə elektronların tutulmasının sürət sabiti,

P – elektronların yaranma sürəti,

$[+]$ – müsbət ionların qatılığıdır.

[271, s.143-146] işində hidravlik yağlarda polixlorbifenillərin parçalanmasına şüalanmanın təsiri tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, polixlorbifenillərin ilkin qatılığı 238,7-23171,5 mq/kq olduqda şüalanma dozasının 150-250 kGy artması ilə polixlorbifenillərin qatılıqları cəminin azalması baş verir. polixlorbifenillərin ilkin qatılığının artması ilə 250 kGy-də polixlorbifenillərin parçalanma dərəcəsi 78,5-

63,3% qədər azalır. polixlorbifenillərin tərkibinə mono-, di-, tri və tetraxlorbifenillər daxildir. Ayrıca izomerlərin parçalanma dərəcəsi izomerin ilkin qatılığından və növündən asılıdır. Bu zaman monoxlorbifenillər polixlorbifenillərin yağda aşağı qatılıqlarında, çoxxlorlular isə yüksək qatılıqlarında asan parçalanırlar.

Müxtəlif şüalanma növlərinin tətbiqi ilə transformator yağının radiolizinin tədqiqatları nəticələri cədvəl 1.7.-də verilmişdir.

Cədvəl 1.5.1.1

Müxtəlif şüalanma növlərinin təsiri ilə transformator yağının radiolizi [147, s.107-113]

Şüalanma mənbəyi	Yağ	Polixlorbifenil	Doza	Polixlorbifenlərin ilkin qatılığı	Şüalanmadan sonra polixlorbifenlərin qatılığı	D-doza qiyməti, kGy
Stronsium- 90	Rəngsiz izolyasiya yağı	Apoxlor 1260	1320	40 mq/kq	Qismən xloruzlaşma	Hesablanmır
			2640	40 mq/kq	Tam xloruzlaşma	Hesablanmır
			1540	12000 mq/kq	Hiss olunan parçalanma müşahidə olunmur	Hesablanmır
İstifadə olunan nüvə yanacağı	Transformator yağı (Shell Diala A)	Apoxlor 1260	229	5000 mq/l	1800 mq/l	0,004
	Hidravlik yağ (Harvest King)	Apoxlor 1260	229	5000 mq/l	520 mq/l	0,010
	Anbardan qarışıq yağ	Apoxlor 1260	757	92 mq/kq	2 mq/kq	0,005
⁶⁰ Co	Transformator yağı (Shell Diala AX)	2,2',6,6' tetraxlorbifenil	240	270 mq/kq	16 ^(*1) mq/kq	0,012
elektron-şüası	Transformator yağı	Apoxlor 1242	2730	150-2700 mq/l	-	0,0075-0,021

(* 1) 2,2',6,6' tetraxlorbifenil (Polixlorbifenil 54) tam xloruzlaşdırılıb. Polixlorbifenil (54) konqenerlərinin qatılıqları cəmi 16 mq/kq bərabərdir.

[147, s.107-113] işində elektron seli və mikrodalğalı şüalanmanın təsiri altında polixlorbifenillərin xloruzlaşdırılmasının müqayisəli öyrənilməsi tədqiq edilmişdir. polixlorbifenillərin radiolizi elektron selinin təsiri altında izopropanol və NaOH qələvisinin iştirakı ilə aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, effektivliyin artırılması

üçün NaOH/Cl nisbəti 1-dən çox olmalıdır. Katalitik xloruzlaşma 2-propanol və Na alkoksid qarışığında 110-150°C temperatur intervalında aparılmışdır. Katalizator kimi keçirici metallar (Pd, Pt, Ni, Co, Fe) istifadə edilmişdir. Nümunələrin qızdırılması mikrodalğalı şüalanma ilə aparılmışdır. Ən böyük effekt 130°C temperaturda Pd-un istifadəsi zamanı alınmışdır.

Cədvəl 1.5.1.2

Polixlorbifenillərin parçalanma dərəcəsinin onların ilkin qatılıqdan asılılığı

Polixlorbifenillərin ilkin qatılığı, mq/kq	Udulan doza, kGy		
	150	200	250
	Polixlorbifenillərin qatılığı, mq/kq	Polixlorbifenillərin qatılığı, mq/kq	Polixlorbifenillərin qatılığı, mq/kq
238,17	110,05	109,91	51,05
388,93	240,99	150,30	143,44
278,40	119,02	117,21	110,00
23171,5	11436,8	9008,44	8503,55

[238, s.13-15] işində radiasiya texnologiyalarının təmizləmə imkanlarını müəyyən etmək məqsədilə tərkibində toksik birləşmələr, o cümlədən polixlorbifenillər olan AES-lərin radioaktiv maye tullantılarının γ -şüaların təsiri altında xloruzlaşdırılması tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, tərkibdə 34-90 mq/kq polixlorbifenil olan yağların 1000 kGy-dən böyük dozalarda qatılığı 2 mq/kq qədər azalır ki, bu da ABŞ Ətraf Mühitin Mühafizəsi Agentliyinin (EPA) qəbul etdiyi və tərkibində polixlorbifenil olan tullantıların işlənmə standartlarına uyğundur. Göstərilmişdir ki, belə miqdarda udulmuş dozanın alınması üçün elektron sürətləndiricisi yaxud sənaye izotop mənbəyindən istifadə edilməlidir. [283, s.1053-1055] işində müxtəlif həlledicilərin 2-propanol, etanol, 1,2,4-tetrahidronaftalin, tetrafuran və NaOH iştirakı ilə, sürətlənmiş elektronların təsiri altında polixlorbifenil lərin xloruzlaşması prosesi tədqiq edilmişdir. İstifadə olunmuş polixlorbifenil izomerlərinin tərkibində orta hesabla 5 xlor atomu var. Polixlorbifenillərin müxtəlif ilkin qatılıqlarına həlledici növlərinin, qələvi, su və temperaturun xloruzlaşma sürətinə təsiri öyrənilmişdir. Belə nəticəyə gəlmək olar ki, polixlorbifenil molekullarının effektiv xloruzlaşması 2-propanol, qələvi və yüksək temperaturda (50,70°C) alınır.

Xlorsuzlaşmanın effektivliyinin qiymətləndirilməsi üçün 2 parametrdən istifadə olunmuşdur: polixlorbifenil lərin bifenillərə çevrilmə dərəcəsi və polixlorbifenillərin xlorsuzlaşma dərəcəsi aşağıdakı düsturlarla hesablanmışdır:

$$B\check{C}(\%) = \frac{[\text{Bifenil}]_{\text{yekun}}}{[\text{polixlorbifenil}]_{\text{ilkin}}}$$

$$XD(\%) = \frac{[\text{POLIXLORBİFENİL}]_{\text{ilkin}} - [\text{POLIXLORBİFENİL}]_{\text{yekun}}}{[\text{POLIXLORBİFENİL}]_{\text{ilkin}}} \times 100,$$

burada $[\text{Bifenil}]_{\text{yekun}}$ – şüalanmadan sonra bifenilin qatılığı;

$[\text{polixlorbifenil}]_{\text{ilkin}}$ – polixlorbifenilin ilkin qatılığı;

$[\text{polixlorbifenil}]_{\text{yekun}}$ – şüalanmadan sonra polixlorbifenilnin yekun qatılığıdır.

[272, s.73-80] işində polixlorbifenil izomerlərinin boya materiallarında radiolitik deqradasiyası öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, çevrilmə dərəcəsi udulan doza və boya nümunəsinin növündən asılıdır. Müxtəlif nümunələr üçün polixlorbifenillərin ümumi qatılığı 6345-21779 mq/kq təşkil edir. polixlorbifenillərin parçalanma dərəcəsi 200 kGy dozada müxtəlif boya nümunələri üçün 18-90% təşkil edir. Polixlorbifenillərin qatılığı yüksək olan nümunələrin çevrilmə dərəcəsi də yüksəkdir. Xromotoqraf üsulu ilə 200 kGy dozada polixlorbifenil konqenerlərinin tərkibi və çevrilmə dərəcəsi müəyyən edilmişdir (monodan heptaya qədər). [273, s.45-50] işində transformator yağında polixlorbifenil in parçalanma prosesi öyrənilmişdir. Transformator yağında polixlorbifenillərin qatılığı 10637,71-14161,91 mq/kq intervalında dəyişir. Udulan dozanın təsiri 150-250 kGy intervalında öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir, ki nümunədən asılı olaraq 250 kGy-də polixlorbifenillərin çevrilmə dərəcəsi 47 və 78% olur. Həmçinin monodan oktaxlorbifenillərə qədər izomerlərin qatılıqlarının dəyişilmə kinetikasi öyrənilmişdir. Kinetik əyrilərin dəyişmə xarakteri xlorun izomerlərdə miqdarı və yerləşməsindən asılıdır. Həmçinin udulan dozadan asılı olaraq bir sıra fiziki-kimyəvi parametrlər: kinematik özlülük, qatılıq, deşici gərginlik, alovlanma temperaturu və s. öyrənilmişdir. [219, s.183-187] işində polixlorbifenil ərin 14 konqeneri və metanol/su

qarışıqı γ -şüalanmaya məruz qalmışdır. Alınan məhsullar xromatoqraf və mass-spektrometrin köməyi ilə tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, xloruzlaşma prosesi metanol/su qarışıqında daha yaxşı gedir və polixlorbifenilin reaksiya qabiliyyəti aşağıdakı ardıcılıqla azalır: orto>para>meta. Lakin ortoxlorlu bifenillər 2,5 yaxud 3,6 əvəzlənmiş xloru olsa, o zaman polixlorbifenil para vəziyyətdə daha çox parçalanma sürətinə malik olurlar. Məhsulların tərkibi həlledicinin növündən və şüalanma dozasından asılıdır.

İşdə [187, s.133-134] xlorüzvi birləşmələrin torpaq, qalıqlar və işlənmiş transformator yağında radiolitik xloruzlaşma prosesinin işlənməsi üsulları göstərilmişdir. polixlorbifenil birləşmələri torpaq nümunələrindən ekstraksiya edilib elektron seli ilə şüalandırılmışdır. İzopropanol və τ -butanol kimi həlledicilərin iştirakı ilə polixlorbifenillərin qatılıqlarının udulan dozadan asılılığı alınmışdır. Elektron sürətləndiricinin məhsuldarlığı aşağıdakı düsturla hesablanmışdır:

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

burada M – 1 saat şüalanma zamanı xloruzlaşmış məhsulun miqdarı,

P – elektron selinin gücü,

D – ilkin qatılıq və konversiya dərəcəsiindən asılı olan dozanın tələb olunan qiyməti,

U – istifadə olunan elektron selinin sabitidir.

[184, s.306] işində γ -şüalanmanın təsiri altında polixlorbifenilin deqradasiyası üsulu işlənmişdir. Mənbə kimi işlənmiş nüvə yanacağı yaxud izotop mənbəyi istifadə edilmişdir. Bu üsul ilkin qatılığı 400 mq/kq olan polixlorbifenili 50 mq/kq qədər təmizlənməyə imkan verir. Həlledici kimi metanol, izopropanol istifadə edilmişdir və tetra, penta, hekza, hepta kimi polixlorbifenil izomerlərinin qatılıqlarının azaldılması kinetikasi öyrənilmişdir. Parçalanma kinetikasında fərq müəyyən edilmişdir, çünki tetra və pentaxlorbifenilin qatılığı doza artdıqca artır, qeksa və qeptə üçün isə maksimum müşahidə edilir. Müəyyən edilmişdir ki, 700 keV – 9000 keV arasında γ -şüalanma enerjisi xloruzlaşma prosesinə az təsir edir.

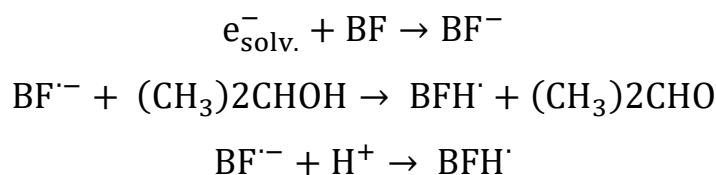
Halogen tərkibli birləşmələrin dehalogenləşmə üsulu məlumdur, bura dalğa uzunluğu ($\lambda_{\max}=2537 \text{ \AA}$)-dan ultrabənövşəyi şüaların təsiri altında hidrogenin iştirakı ilə polixlorbifenil daxildir [183, s.1493-1498]. Tərkibində yüksəklərli bifenillər olan və xlorun miqdarı 54% çəki faizi olan Aroxlor1254-dən istifadə edilmişdir. Aroxlor 1254 metanol qarışığına NaOH qələvisi əlavə edilmişdir. Proses adi şəraitdə su mühitində aparılmışdır. Aroxlorun son miqdarı 10,9 mq/kq-dır. Müəyyən edilmişdir ki, polixlorbifenilin deqradasiyası 95% təşkil edir. Bu üsulda ilkin qarışığın pH-ın 11 olmasına baxmayaraq yekun qarışıqda pH-ın azalması göstərilməmişdir. Digər çatışmazlıq şüalandırılan mühitin həcmi boyunca ultrabənövşəyi şüaların bircinsli paylanması problemidir. [262, s.865-868] işində 2-propanol, metanol və metanol+qələvi kimi üzvi həlledicilərdə γ -şüaların təsiri altında polixlorbifenilin (Kanexlor-300, Kanexlor-400, penta və dixlorbifenil) xloruzlaşma prosesi öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, zəncirvari reaksiya rejimi yalnız həlledici kimi 2-propanol istifadə edildikdə əmələ gəlir. KOH-ın qatılığı $5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ olduqda çıxım $G_{(\text{Cl}^-)}$ 450 molekul/100 eV çatır. Metanol, 2-propanol və n-heksan iştirakı ilə xlor və hidrogen ionlarının qatılığı udulan dozadan asılı olaraq xətti artır. Həmçinin müəyyən edilmişdir ki, oksigen yaxud hidrogen peroksidin 10^{-2} M iştirakı ilə xlor ionlarının çıxımı dəyişmir. Bu da onu göstərir ki, γ -şüalanma nəticəsində əmələ gələn elektronlar (sərbəst ya solvatlaşmış), xlorid ionlarının yaranmasında əsas rol oynayırlar. $G_{(\text{Cl}^-)}$ çıxımı həmçinin polixlorbifenillərin qatılığı artdıqca artır: $G_{(\text{Cl}^-)}=0,3$ molekul/100 eV, 0,3% polixlorbifenil və $G_{(\text{Cl}^-)}=5,8$ molekul/100 eV, 10% polixlorbifenil. polixlorbifenillərin 2-propanol məhlulunda radiolitik xloruzlaşması zamanı xlorun radiasiya-kimyəvi çıxımı $G_{(\text{Cl}^-)}=6,7$ radikal/100 eV təşkil edir. [241, s.235-243] işində 2-propanol və bərk modifikator olan aktiv karbon və mis oksidinin iştirakı ilə DELOR 106 və DELOR 103 xloruzlaşma prosesi tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, hər iki modifikator tədqiq edilən polixlorbifenilin çıxımını və xloruzlaşma dərəcəsini artırır. [248, s.25-26] işində transformator yağında polixlorbifenilin, su su/spirt qarışığında radiolitik xloruzlaşması tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, polixlorbifenil 54-ün transformator yağında tam xloruzlaşması 200 kGy dozada və 0,27 mq/q qatılıqda əldə edilmişdir. Elektronların

polixlorbifenil molekullarına ötürmə reaksiyası üçün sürət sabiti 10^7 - 10^8 $M^{-1}s^{-1}$ intervalında dəyişir. [131, s.2473-2477] işində 2,6 dixlorbifenilin su qarışığında elektron seli və γ -şüalanmanın təsiri altında xlorşüzləşmə mexanizmi öyrənilmişdir. Xlor ionlarının yaranması öyrənilmiş, müəyyən edilmişdir ki, qatılıq 1 $mmol \cdot l^{-1}$ olduqda xlor ionlarının radiasiya-kimyəvi çıxımı 30 kGy-də 0,03 $mmol C^{-1}$ təşkil edir. Bu zaman monoxopbifenillər yaranır. Tam xlorşüzləşmə 600 kQr dozada baş verir. Bu, elektronları tutan və xlorşüzləşmə prosesinin sürətini azaldan turşuların yaranması ilə bağlıdır. Xlorşüzləşmənin radiasiya-kimyəvi çıxımı karbonatın iştirakı ilə çox artır. Bu halda tam xlorşüzləşmə üçün cəmi 20 kGy doza lazımdır. Ümumi xlorşüzləşmə prosesində sürətin az bir hissəsini təşkil edən OH-ın xlorşüzləşmə prosesində rolu da qiymətləndirilmişdir. [136, s.1266-1268] işində müxtəlif dozaların təsiri altında izopropanolun iştirakı ilə 2,2',3,3',4,5',6,6'- oktaxlorbifenilin γ -radioliz prosesi öyrənilmişdir. Elektron akseptoru kimi istifadə edilən CCl_4 -ün, kinetik parçalanması öyrənilmiş. 2,2',3,3',4,5',6,6'-oktaxlorfenolun xlorlaşmasının radiasiya-kimyəvi çıxımı müəyyən edilmişdir, 0,025-ə bərabərdir. Oktaxlorfenolun parçalanma dərəcəsi 100 kGy-də 97%, lakin 85% məhsullarda oktaxlorfenolun deqradasiyası aşkarlanmayıb. [153, s.898-902] işində impuls radiolizi metodu ilə 2-propanolda izomerlərin radiolizi zamanı xlorlu bifenillərin müxtəlif izomerləri ilə e_{solv}^- elektronların sürət sabitləri müəyyən edilmişdir:

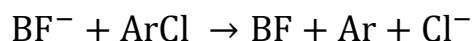


2,6-dixlorbifenil, 2,6,2',6'-tetraxlorbifenil və 2,3,4,5,6,2',3',4',5',6'-dekaxlorbifenil Triton X-100 2% ilə ΠAB (~34 mM) qarışığı və 10 mm karbonat buffer qarışığı ilə γ -radiolizi zamanı radiasiya-kimyəvi çıxımlar Cl^- di=0,04, tetra=0,08, deka=0,21 molekul/100 eV müəyyən edilmişdir. Transformator yağının komponentləri olan bifenil, fluoren və fenantren radikal-anionları identifikasiya edilmişdir. Transformator yağında polixlorbifenillərin xlorşüzləşməsinin mümkün

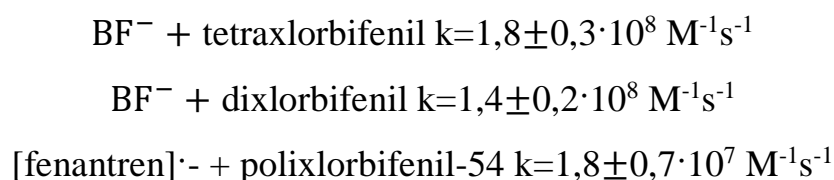
mexanizmi aşağıda göstərilmişdir:



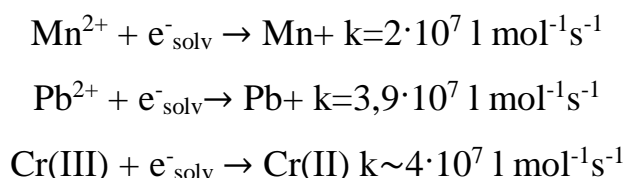
polixlorbifenillərin iştirakı ilə:



2-ci tərtib reaksiyaların sürət sabitləri, polixlorbifenil-54 və anion-radikalların, xlorlaşmış bifenillərin izomerləri ilə reaksiyalarının sürət sabitləri təyin edilmişdir.



Metal ionları ilə e_{solv}^- solvat elektronların konkurent reaksiyalarının sürət sabitləri verilmişdir:

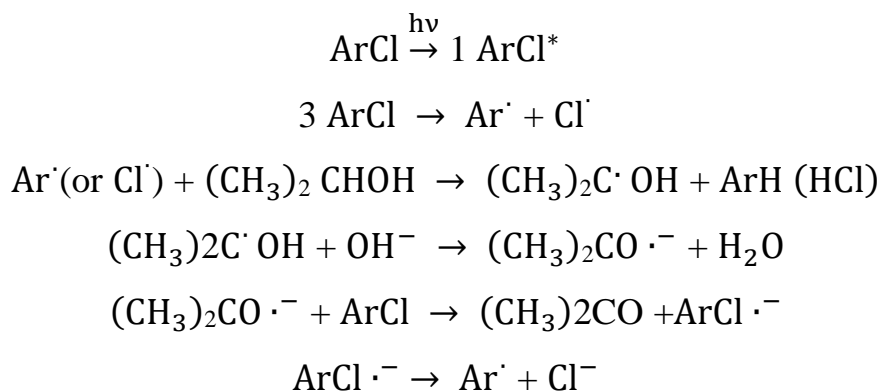


1.5.2. Fotokimyəvi parçalanma

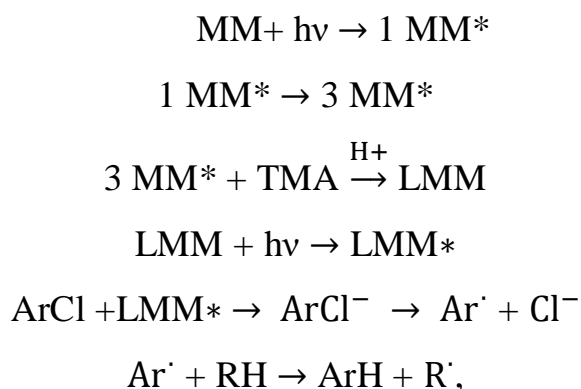
[158, s.3987-4001] işində 80:20 nisbətində asetonitril/su qarışığında, polixlorbifenil molekulunda xloru müxtəlif vəziyyətlərdə olan 5 müxtəlif izomerlərin fotodegradasiyası tədqiq edilmişdir. Kvant-kimyəvi hesabatlar göstərir ki, orto-vəziyyətlərdə xlor atomu olmayan polixlorbifenil molekulları müstəvi struktura malikdirlər, onda orta vəziyyətdə 1 xlor atomunun artıqlığı benzol halqalarını perpendikulyar vəziyyətə gətirib çıxarır. Müəyyən edilmişdir ki, müstəvi vəziyyətlərdə olan polixlorbifenil molekulunun fotostimullaşdırılmış deqradasiyası, benzol halqaları perpendikulyar vəziyyətdə yerləşən polixlorbifenil molekulundan

azdır. Nano TiO₂ iştirakı ilə müstəvi polixlorbifenil molekullarının fotokimyəvi deqradasiya sürəti artır, qeyri-müstəvi olanların isə bir az azalır. Hidrogen peroksidin iştirakı ilə müstəvi polixlorbifenil molekullarının fotokimyəvi deqradasiya sürəti çox artır (> 20 dəfə), qeyri-müstəvi polixlorbifenil molekulunda isə hidrogen peroksidin iştirakı ilə 2,3,5,6, tetraclorbifenil istisna olmaqla cüzi effekt müşahidə olunur. Fotokimyəvi deqradasiyanın nisbi sürətləri 2,2',4,4'-trixlorbenzol > 2,3,5,6-trixlorbenzol > 2,6 DXB ≈ 3,3',4,4'-trixlorbenzol > 3,4',5-trixlorbenzol sırası ilə azalır. Belə nəticə əldə edilmişdir ki, günəş şüaları ilə H₂O₂ kombinə edilmiş istifadəsi polixlorbifenillərin xloruzlaşması üçün effektiv «yaşıl» texnologiyadır [138, s.107-112; 292, s.258-269; 299, s.753-759]. Hidrogen peroksid və həlledicilərin iştirakı ilə polixlorbifenilin fotokimyəvi xloruzlaşması öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, qatılığı µq/L olan polixlorbifenil 101, polixlorbifenil 138, polixlorbifenil 153, polixlorbifenil 180, polixlorbifenil 1194, polixlorbifenil 11260 izomerlərini izomer qarışığında aşağı təzyiqli civə lampasının təsiri altında 6 saat şüalandırdıqda 1190, 2500, 2965, 2920, 2130, 16240 izomerlərin parçalanma çıxımı 2,0; 0,5; 0,04; 0,0; 1,2; 0.0% təşkil edir. Həlledici kimi etanol istifadə edildikdə, şüalanma intensivliyi artdıqca polixlorbifenil izomerlərinin parçalanma effektivliyi artır. Həmçinin hidrogen peroksidin polixlorbifenil molekullarının fotolitik parçalanmasına sensibilitiv təsiri müəyyən edilmişdir. [214, s.92-98] işində mavi-metilen və trimetilamin iştirakı ilə, λ=254 nm dalğa uzunluqlu Ultrabənövşəyi şüaların və görünən işığın təsiri altında 2-propanolun iştirakı ilə polixlorbifenil 138 transformator yağının fotokimyəvi xloruzlaşması tədqiq edilmişdir. Transformator yağının miqdarının, metilen-q və trimetilaminin reaksiya sürətinə təsiri təyin edilmiş, xloruzlaşmanın ilkin sürətləri və dərəcələri müəyyən edilmişdir.

Transformator yağında 30-73 mq/kq polixlorbifenilnin təmizlənməsi üçün metil-q və trimetilaminin optimal qatılığı müvafiq olaraq 0,5 q/l və 58,08 q/l təşkil edir. Müəyyən edilmişdir ki, oksigenin həyəcanlanmış səviyyədə olan polixlorbifenil molekullarını söndürmə qabiliyyətinə görə xloruzlaşma prosesinin effektivliyinə mənfi təsir göstərir. Qarışıqda oksigen olmadıqda reaksiyanın mexanizmi aşağıdakı elementar reaksiyalardan ibarətdir:



Xlorsuzlaşma prosesinin aşağıdakı sensibilizasiya mexanizmləri fərz edilir:



burada ArCl – polixlorbifenil,

MM – metilen mavi,

LMM – leyko metilen mavi,

TMA – trpimetilamin,

RH – 2-propanol, AR – aril radikalıdır.

[149, s.28-35] işində ultrabənövşəyi-şüaların təsiri altında polixlorbifenilin su mühitində fotodeqradasiya prosesi tədqiq edilmişdir. Xlorsuzlaşdırma məhsulları mass-spektroskopiya və xromatoqrafiya metodları ilə analiz edilmişdir. Cl⁻ ionlarının qatılığı arqentometrik titrləmə üsulu və şüalandırılmış qarışığın pH göstəriciləri təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, polixlorbifenilnin qatılığı 1-40 mq/kq intervalında artlqca (Arochlor 1260) xlorsuzlaşmanın effektivliyi artır.

1.5.3. Plazmakimyəvi parçalanma

[36, s.643-650] işində polixlorlu bifenillər də daxil olmaqla halogen tərkibli tullantıların zərərsizləşdirilməsi üçün plazmolitik texnologiyaların tətbiq imkanları araşdırılmışdır. Təcrübi tədqiqatlarımızda elektroizolyasiyalı maye «Sovtol 10» istifadə edilmişdir. Onun tərkibinin 90%-i polixlorbifenil və 10%-i trixlorbenzoldur. polixlorbifenil zərərsizləşdirməsi üçün hava yaxud su buxarında oksidləşdirici seçmək məqsədilə bu oksidləşdiricilərlə plazmotron gücü sabit olan (120 kVt) və reaktorda oksigen artıqlığı əmsalı eyni olan (1,2) bir neçə təcrübə aparılmışdır. Təcrübə şəraitində havanın istifadəsi zamanı orta enerji sərfiyyatı su buxarına nisbətən 1,6 dəfə artıq olmuşdur. Sonrakı təcrübələr zamanı oksidləşdirici kimi ancaq su buxarı, plazma əmələ gətirən agent kimi – tərkibində az miqdarda arqon olan texniki azotdan istifadə edilmişdir. [86] işində qazabənzər və maye halogenüzvi tullantıların plazmokimyəvi zərərsizləşdirmə üsulu araşdırılmışdır. Bu üsula yüksək temperaturlu plazma şırnağına tullantıların verilməsi, səpələnmə, bərkimə, tullantılardan yaranan parçalanma məhsullarının qələvi qarışığı ilə neytrallaşdırılması aiddir. Halogenüzvi tullantılar əvvəlcə termiki stabillik həddini keçməyən temperatura qədər qızdırılır, sonra onların qaynama temperaturundan yuxarı olan isti hava şırnağı ilə səpələnir və alınan buxar-hava qarışığı plazma şırnağına yönəldilir. Burada 1500°C temperatur, reaksiya zonasında olma vaxtı 210 ms və artıq miqdarda oksidləşdirici olmaqla piroliz aparılır. Bundan sonra dövrü olaraq ilkin qatılıq həddinə çatdırılan piroliz məhsulları bərkidilir və qələvinin su qarışığı ilə neytrallaşdırılır.

Trixlorbenzol tərkibli transformator yağının radiolizinə aid bir neçə tədqiqat işi mövcuddur. 1,2,3,4-tetraxlorbenzolun yüksək radiasiya davamlılığı [12, s.75-78]-də öyrənilmişdir, belə ki, 114 kGy udulma dozasında şüalandırılmışdır. Transformator yağında olan 1,2,4-trixlorbenzolun γ -radiolizi [13, s.292-295]-də 0,9 kGy/saat doza gücündə həyata keçirilmişdir və doza 13÷108 kGy intervalında verilmişdir. Transformator yağında 1,2,4-trixlorbenzolun γ -radiolizinin əsas məhsulu 1,3-dixlorbenzol, 1,4-dixlorbenzol və monoxlorbenzoldur. 1,2,4-trixlorbenzolun (200 mq/kq) parçalanma dərəcəsi 108 kGy-də 65% təşkil edir. Doza $8,5 \cdot 10^{-3}$ kGy⁻¹ -dir

[13, s.292-295].

Radiasiya-kimyəvi və fotokimyəvi proseslər üzrə ədəbiyyatda verilənlərin analizi [44, s.1533-1538; 46, s.139-144; 45, s.158; 138, s.107-112; 145, s.701-714; 158, s.3987-4001; 1814, s.577-582; 213, s.1610-1616; 219, s.183-187; 240, s.787-791; 243, s.195-201; 248, s.25-26; 262, s.865-868; 266, s.1610-1616; 281, s.257-264; 282, s.601-609; 283, s.1053-1055; 284, s.357; 289, s.2031-2036; 291, s.944-950; 300, s.2792-2798] aşağıdakı nəticələrə gəlməyə əsas verir:

- ✓ Polyar (metanol, etanol, izopropanol) və qeyri polyar (heksan) həlledicilərin iştirakı ilə polixlorbifenil molekullarının radiolitik parçalanması öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, polixlorbifenil nin radiasiya-kimyəvi çıxımı təxminən 1 molekul/100 eV təşkil edir.
- ✓ İzopropanol və izobutanol qarışığında qələvi iştirakı ilə polixlorbifenillərin zəncirvari xlorsuzlaşması baş verir və prosesin sürəti həll olmuş oksigenin miqdarından asılıdır. KOH-un ilkin qatılığı 2%-ə qədər artırıldıqda polixlorbifenilnin parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımı artır ki, bu da >3,5%-li qatılıqlı izopropanolda KOH-ın məhdud həllolma qabiliyyəti ilə bağlıdır.
- ✓ Bifenillər, tsikloheksan, politsiklik birləşmələr və nitrobenzol kimi elektron akseptorları polixlorbifenillərin radiolitik xlorsuzlaşmasını çox zəiflədir.
- ✓ Boya materialları, transformator və hidravlik yağlar kimi texniki yağlarda polixlorbifenillərin radiolitik parçalanması öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, tam xlorsuzlaşma yalnız 100-200 kGy dozada polixlorbifenillərin aşağı qatılıqlarında müşahidə olunur.
- ✓ Xlorsuzlaşma reaksiyalarının mexanizmi iki üsulla öyrənilmişdir: elektron akseptorları və impulsu radioliz üsulu. Müəyyən edilmişdir ki, polixlorbifenillərin əsas çevrilmə prosesləri onların elektronlarla və mənfi anion radikallarla reaksiyası nəticəsində baş verir. Sonuncular impulsu radioliz üsulu ilə identifikasiya edilmişdir.
- ✓ Ultrabənövşəyi fotolizin nəticələri benzol halqası müstəvi vəziyyətdə olan molekullar üçün fotostimullaşdırılmış deqradasiya sürətinin azalmasını

göstərir.

- ✓ Fotokimyəvi deqradasiya sürətini artırmaq üçün nano-TiO₂, hidrogen peroksid və metilen-mavi və trimetilamin kimi boyalardan istifadə edilmişdir. Sonuncu halda fotokimyəvi parçalanma - günəş şüalarının təsiri altında sensibilizasiya edilmiş polixlorbifenillərin fotolizi aparılmışdır. Polixlorbifenil tərkibli qarışıqların fotolizi zamanı həyəcanlaşmış polixlorbifenil molekullarını söndürmə qabiliyyətinə malik olan oksigen prosesin effektivliyini azaldır.

Polixlorbifenil tərkibli qarışıqların radiolizi və ultrabənövşəyi - fotolizinin geniş tədqiq edilməsinə baxmayaraq aşağıdakı məsələlər az öyrənilmişdir:

- xlorlaşmış bifenillərin şüalandırılması zamanı radiasiya-kimyəvi proseslər;
- su və transformator yağı kimi ekoloji vacib sistemlərdə radiasiya-kimyəvi deqradasiya prosesləri;
- Həllədicilərdə yüksək qatılıqlı polixlorbifenil izomerlərinin radiasiya-kimyəvi çevrilmə prosesləri;
- Polixlorbifenil tərkibli transformator yağlarının şüalandırılması zamanı yağın elektrofiziki xassələrinin dəyişməsi;
- Kinetik sxemlər əsasında modelləşdirilmə və mümkün mexanizmin seçilməsi.

II FƏSİL. 1,2,4-TRİXLORBENZOLUN RADIOLİZİ

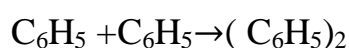
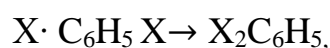
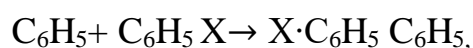
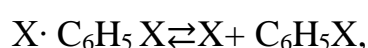
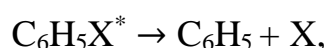
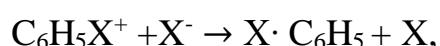
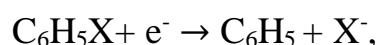
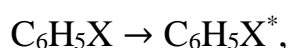
2.1. Trixlörbenzolun radiolizinin kinetik qanunauyğunluqların tədqiqi

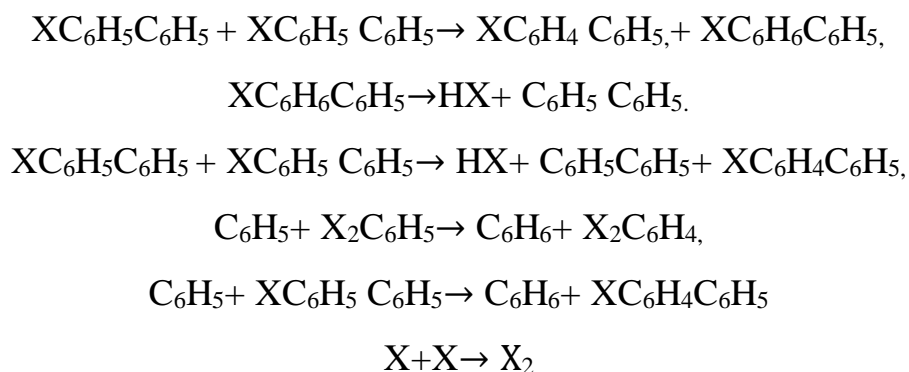
Xlorlu aromatik karbohidrogenlərin müxtəlif ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə tədqiqi radiasiya kimyasının mühim istiqamətlərindəndir. Müstəqil əhəmiyyəti olmaqdan əlavə benzolun radioliz prosesinin tədqiqi digər aromatik birləşmələrin və onların xlorlu birləşmələrinin radioliz prosesinin mexanizminin öyrənilməsi üçün həm də model sistem sayılır. Bu səbəbdən ionlaşdırıcı şüalanmanın aromatik birləşmələrinin çevrilməsinə təsiri ən çox benzol molekulu təmsalində öyrənilmişdir [97, s.55-57]. Benzolun radiolizi zamanı qaz məhsulları kimi hidrogen və asitlərin yaranması müəyyən olunmuş və onların çıxımları uyğun olaraq 0,039 və 0,022 molekul/100 eV təşkil edir. Radioliz zamanı əmələ gələn C_6H_5 , C_6H_7 və $C_{12}H_{11}$ radikallarının rekombinasiyası və benzol molekulları ilə reaksiyası nəticəsində dimerlərin yaranması müşahidə olunur [97, s.55-57]. Benzolun maye fazasında radiolizi zamanı yüksək qaynama temperaturuna malik məhsullarının çıxımı benzolun parçalanma prosesinin çıxımına bərabər olur $G(-C_6H_6)=0,8-1,0$ molekul/100 eV. Benzol nümunələri γ -şüalarla 20 kGy dozaya qədər şüalandırılmışdır. Analiz üçün yüksək effektivli maye xromatoqrafdan istifadə edilmişdir. Radioliz məhsulları kimi fenilsikloheksadien, difenil və dimer identifikasiya edilmiş və onların radiasiya kimyəvi çıxımları müvafiq olaraq 0,026; 0,138; 0,050 və 0,120 molekul/100 eV təşkil etmişdir. Fenilsikloheksadien hava ilə kontakt zamanı difenilə qədər oksidləşə bilər. Alınan nəticələr göstərir ki, benzolun radiolizinin yüksək qaynama temperaturuna malik məhsulların əsas hissəsi dimerlərdir.

Yüksək doza intervalında yüksək qaynama temperaturuna malik dimerlərin radiasiya-kimyəvi çıxımının kiçik olması radioliz zamanı əmələ gələn aralıq zərrəciklərin difenil və fenilsikloheksadienlərin molekulları ilə yüksək reaksiya qabiliyyəti ilə əlaqədardır [97, s.222-225].

Aromatik birləşmələrə ionlaşdırıcı şüalanmanın təsirinə aid sisteməlik tədqiq olmasına baxmayaraq onların xlorlu birləşmələrinin birbaşa radioliz prosesinin

qanunauyğunluqları az tədqiq olunmuşdur [97, s.397-399]. Bir sıra xloraromatik birləşmələrin radioliz prosesinin tədqiqi onların yüksək dərəcədə toksiki olması ilə bərabər sənaye sahələrində istifadə olunan transformator yağlarının mühüm komponenti olması ilə aktualıq kəsb edir. Ədəbiyyatda yalnız bir sıra işlər benzolun xlorlu birləşmələrinin radioliz prosesinin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Xlor benzolun radioliz prosesi zamanı yaranan məhsulların çıxımları H_2 , Cl_2 qaz məhsullarının çıxımları uyğun olaraq 0.01 və 0,006 molekul/100 eV təşkil edir. Maye məhsullardan xlorid turşusu, benzol, dixlorbenzol, difenil və xlordifenil birləşmələr identifikasiya edilmişdir. Onların radiasiya kimyəvi çıxımları uyğun olaraq 1,4; 2,4; 0,36; 0,12 və 0,9 molekul/100 eV təşkil edir. Digər halogenbenzolların (brombenzol və yodbenzol) radioliz prosesinin radiasiya kimyəvi çıxımları xlorbenzolun parçalanma prosesinin radiasiya kimyəvi çıxımlarından fərqlidir. Brombenzolun radiolizi zamanı əmələ gələn hidrogenin çıxımı xlorbenzolun radiolizinə nisbətən daha kiçik, halogenin radiasiya kimyəvi çıxımı isə daha böyükdür. Brombenzolun və benzolun radiasiya kimyəvi çıxımları təxminən xlorbenzolin radiolizi zamanı alınan uyğun məhsulların radiasiya kimyəvi çıxımları tərtibindədir. Lakin bütün hallarda halogen tərkibli aromatik birləşmələrinin radioliz məhsullarının çıxımı aromatik birləşmələrin məhsullarının radiasiya kimyəvi çıxımlarından daha böyükdür. Halogen tərkibli aromatik birləşmələrin radiolizi impuls radioliz metodu ilə tədqiq olunmuş və aşağıdakı reaksiyaları əhatə edir [97, s.404-405].





Bu tədqiqatlara marağ xüsusilə trixlorbenzolun birbaşa radioliz prosesi onun elektrik avadanlıqlarında “Sovtol” markalı yağlarda sənaye miqyasında işlənməsidir. Hazırda bu növ yağların xloruzlaşması istiqamətində innevativ texnologiyalar, xüsusilə radiasiya texnologiyalarının işlənməsi onun tərkibində olan trixlorbenzolun radioliz prosesinin tədqiqini zəruri edir. “Sovtol” tipli yağlarda trixlorbenzolların mövcudluğu xloruzlaşma prosesində dibenzo-p-dioksin polixloridlərin (DDPX) və dibenzofuran polixloridlərin (DBPX) yaranmasına səbəb olur. Bu səbəbdən trixlorbenzolların radiasiyaya davamlılığının öyrənilməsi zərurəti vardır.

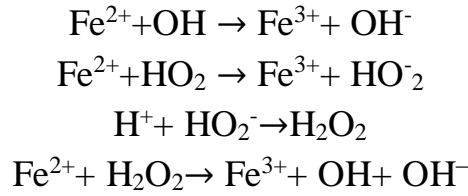
Aparılan tədqiqat işi a) təmiz trixlorbenzol, b) trixlorbenzollu transformator yağının radioliz prosesinin müqayisəli öyrənilməsinə həsr olunmuşdur. Bu sistemlərin γ -şüalanması zamanı H_2 və CO_2 kimi qaz məhsullarının, eləcə də hidrogen peroksidin yaranma kinetikasi və pH göstəricisinin udulan dozadan asılılığı müqayisəli şəkildə öyrənilmişdir. Bundan əlavə baxılan sistemlərin radioliz prosesi məhsulları spektroskopiya metodu ilə tədqiq olunmuşdur.

Almaniyanın EMD Millipore Corporation istehsalı olan 1,2,4-trixlorbenzoldan (təmizliyi% $\geq 98\%$, sıxlıq ($d_{20^\circ C/4^\circ C}$ - 1,453-1,456) istifadə edilmişdir. 1,2,4-trixlorbenzol nümunələri 15ml həcmli şüşə ampulalarda həll olmuş oksigenin iştirakı ilə statik şəraitdə Co^{60} izotopunun γ -şüaları ilə şüalandırılmışdır.

Dissertasiya işində qamma şüalanmanın doza gücü 2 metodla təyin olunmuşdur.

- a) Ferrosulfat dozimetriyası - Ferrosulfat dozimetri $(1-5) \cdot 10^3$ M su məhlulunda həll olmuş $FeSO_4$ və 0,4 M H_2SO_4 və 10^{-3} M/l NaCl hava ilə doydurulmuş məhluldan istifadə olunmuşdur. İonlaşdırıcı şüaların təsiri ilə Fe^{2+} ionları

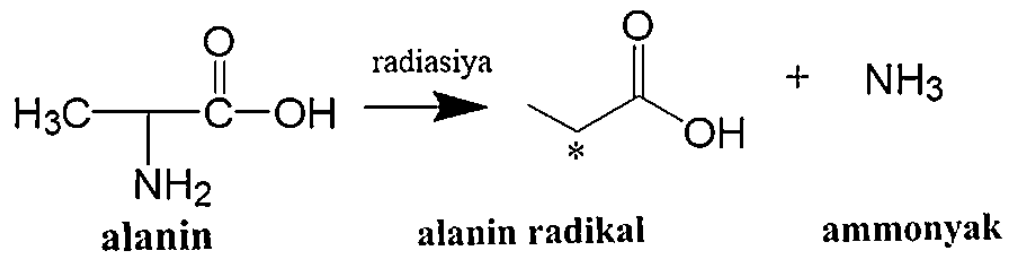
suyun radioliz məhsulları olan OH, HO₂, HO₂⁻ və H₂O₂ zərrəciklərlə Fe³⁺ ionlarına oksidləşir.



Fe³⁺ ionlarının G-radiasiya kimyəvi çıxımı G(Fe³⁺)=15,5 ion/100 eV olur. Əmələ gələn Fe³⁺ ionların konsentrasiyası müxtəlif metodlarla əsasən kolorimetrik metodla təyin edilir. Bu metod λ_{max}=304-305 nm dalğa uzunluğunda işığın udulmasına əsaslanır. Məhlulda Σ(Fe³⁺) ionlarının və Σ(Fe²⁺) ionlarının şüalanmamışdan əvvəl və şüalandırıldıqdan sonra optik sıxlıqlarına əsasən qatılıqları təyin olunur. G(Fe³⁺)=15,5 ion/100 eV götürməklə və qatılığın qiymətinə əsasən udulan doza təyin edilir.

b) Alanin dozimetriyası - Alaninin radiolizi əsasında EPR metodu ilə qamma şüalanmanın doza gücünün təyini aşağıdakı ardıcılıqla aparılır:

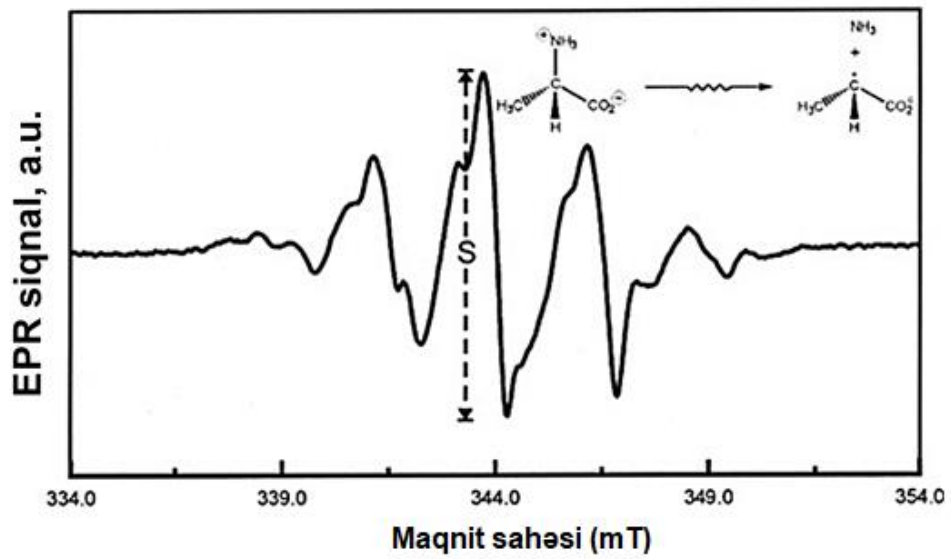
Alanin (aminopropion turşusu) dozimetri Beynəlxalq Standartlaşma Təşkilatı (ISO) tərəfindən standart kimi qəbul edilmişdir. Nümunələr tabletlər və lentlər şəklində şüalandırılır. Alanin (aminopropion turşusu) ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri altında çox sabit sərbəst radikal əmələ gətirir. Alanin sərbəst radikallı xarakterik bir EPR signalı verir.



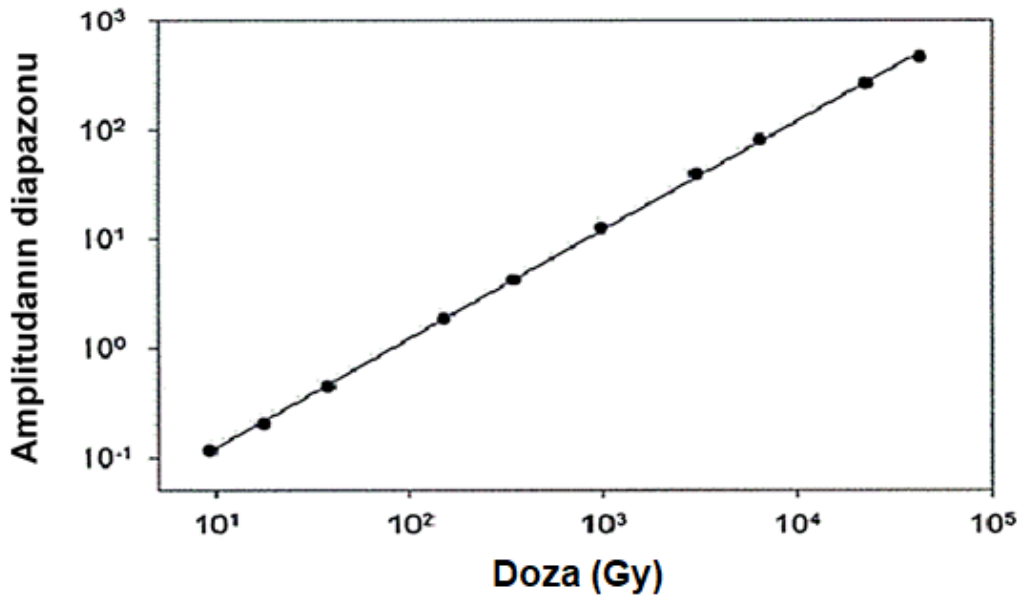
Şəkil 2.1.1-də alınan xarakterik EPR signalı verilmişdir. Alınan spektrin intensivliyinin dozadan aslı olaraq ayrısı qurulmuş və bu əyridən şüalanmanın doza gücünün qiyməti alınmışdır (şəkil 2.1.2).

Doza gücü ferrosulfat dozimetriya metodu ilə təyin edilmiş və 0,21 Gy/s olub. Radioliz prosesində alınmış nümunələrin pH-ölçmələri Manual of Basic pH-25 pH-

meter vasitəsilə həyata keçirilmişdir. Qaz məhsullarının analizi FİD - karbohidrogenlər və CD - karbon oksidləri (CO, CO₂) detektorları ilə Agilent Technology-7890A qaz xromatografında həyata keçirilmişdir. H₂O₂-in analizi permanqanatometik üsulla aparılmışdır. İQ-spektrlər Varian 640FT-İR Furye-Spektrometrində 4000-400 sm⁻¹ intervalında qeydə alınmışdır. Müxtəlif dozalarda şüalandırılmış nümunələrin ultrabənövşəyi spektrləri eyni şəraitdə KRS-5-in 2 lövhəsi arasındakı nazik plyonkadan istifadə etməklə işlənmişdir; udulma zolağında nisbi intensivlik (J_{\max}/J_0) hesablanır və onların doza asılılığı alınır (J_0 və J müvafiq olaraq şüalanmayan və γ -şüalarla şüalandırılmış nümunələrin udulma zolağının intensivlikləridir).



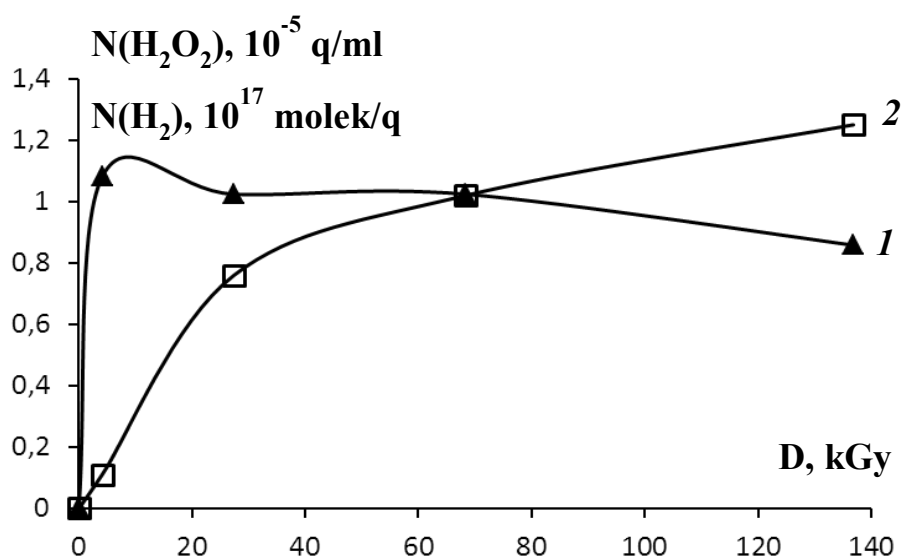
Şəkil 2.2.1. EPR signalı intensivliyinin maqnit sahəsinin qiymətindən asılılığı.



Şəkil 2.1.2. Spektrin intensivliyinin udulmuş dozadan asılılıq qrafiki.

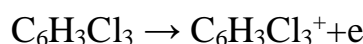
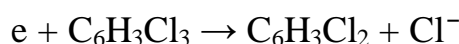
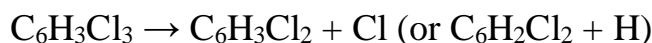
Şəkil 2.1.3-də trixlorbenzolun radiolizində H₂O₂ və H₂-nin qatılılığının udulan dozadan asılılığı verilmişdir.

Göründüyü kimi, H₂O₂ -in qatılığı dozanın ~ 4 kGy-qiymətinə qədər artır, sonra dozanın artması ilə azalır. Baxılan sistemlərdə H₂O₂-in radiasiya-kimyəvi çıxımı kinetik əyrinin ilkin hissəsindən hesablanır və 0.76 molekul/100 eV-a bərabər olur. H₂-nin qatılığı dozanın artması ilə artır və >60 kGy dozalarda stasionar qiymətə çatır. H₂-nin ilkin radiasiya-kimyəvi çıxımı 0,045 olub və benzolun radiolizində H₂-nin radiasiya- kimyəvi çıxımına yaxınlaşır [97, s.397-399].

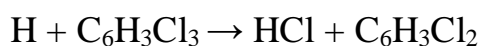


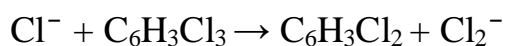
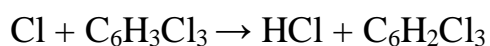
Şəkil 2.1.3. 1,2,4-trixlorbenzolun radiolizi zamanı H₂O₂ (1) və H₂ (2)-nin qatılığının udulan dozadan asılılığı ($\dot{I}=0,21$ Gy/s)

1,2,4-trixlorbenzolun radiolizi zamanı aşağıdakı reaksiyalar baş verir.



Yaranmış Cl və H atomları 1,2,4-trixlorbenzol molekulları ilə reaksiyaya girir:





1,2,4-trixlorbenzol molekulları ilə elektronların effektiv tutulması nəticəsində parçalanması baş verir. Nəticədə HCl turşusu yaranır və bu təcrübi olaraq müşahidə edilmişdir. Cədvəl 2.1.1-də pH-ın udulan dozadan asılılığı göstərilmişdir.

Cədvəl 2.1.1

1,2,4-trixlorbenzolun radiolizində pH-göstəricisinin udulan dozadan asılılığı (I=0,21 Gy/s)

Udulan doza, kGy	pH
0	6,4
4,1	6,1
27,4	4,4
68,4	3,4
136,8	3,1

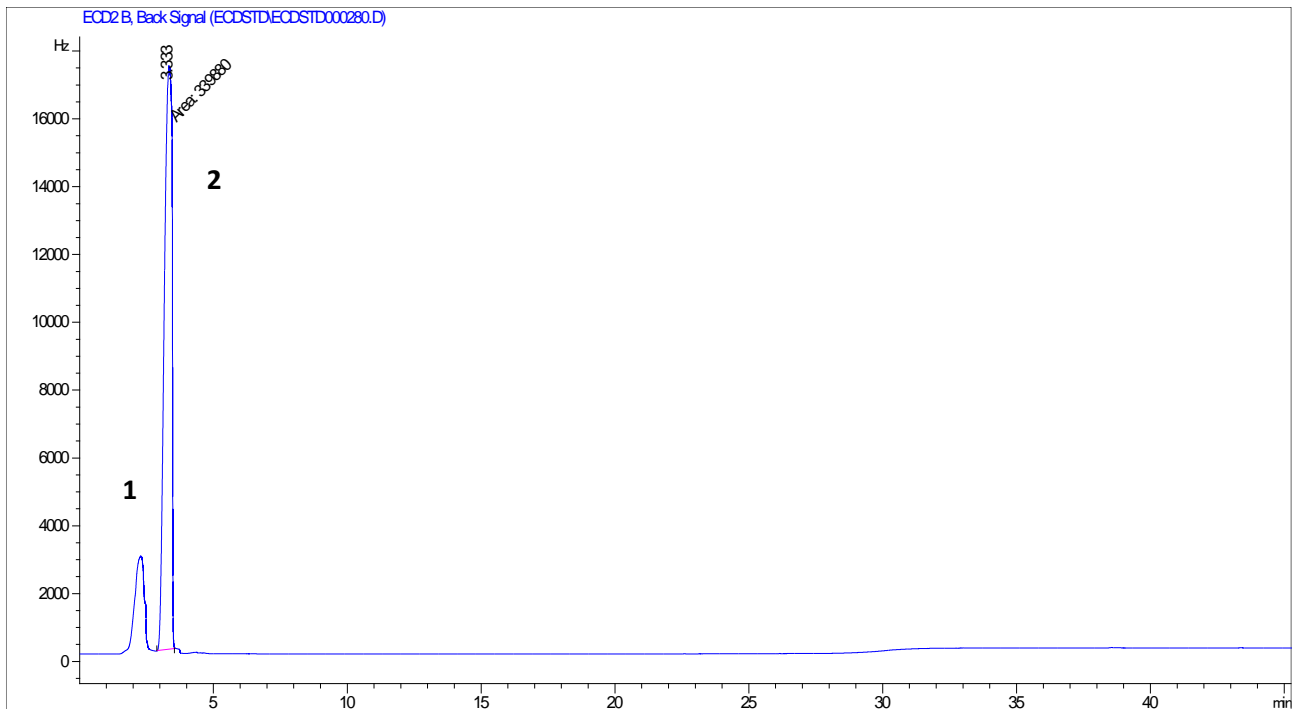
Göründüyü kimi, pH-göstəricisinin qiyməti dozanın artması ilə azalır və 136,8 kGy-də pH~3 olur.

Trixlorbenzolun radiolizinin maye məhsulları xromatoqrafik metodla tədqiq edilmişdir. Trixlorbenzolun analizi Agilent Technologies 7820 A xromatoqrafı ilə aparılmışdır. Xromatoqrafda daşıyıcı qaz N₂-azot (filtirlə təmizlənmiş 99,95% azot) azot generatoru vasitəsilə əldə edilir. Qazın axma sürəti 1,4 ml/dəq-dir. Kalonka – HP-5MS, 30 m × 0,250 mm × 0,25 mkm-dir, İnjektorun temperaturu 210°C, termostat 240°C, detektor 300°C (ECD-detektor)-dir. Trixlorbenzol nümunələrinin analizi zamanı xromatoqrafın həssaslıq dərəcəsinin diapazonu nəzərə alınmaqla analizdən əvvəl şüalanmış nümunələr analiz üçün zəruri olan qatılığa qədər durulaşdırılmışdır.

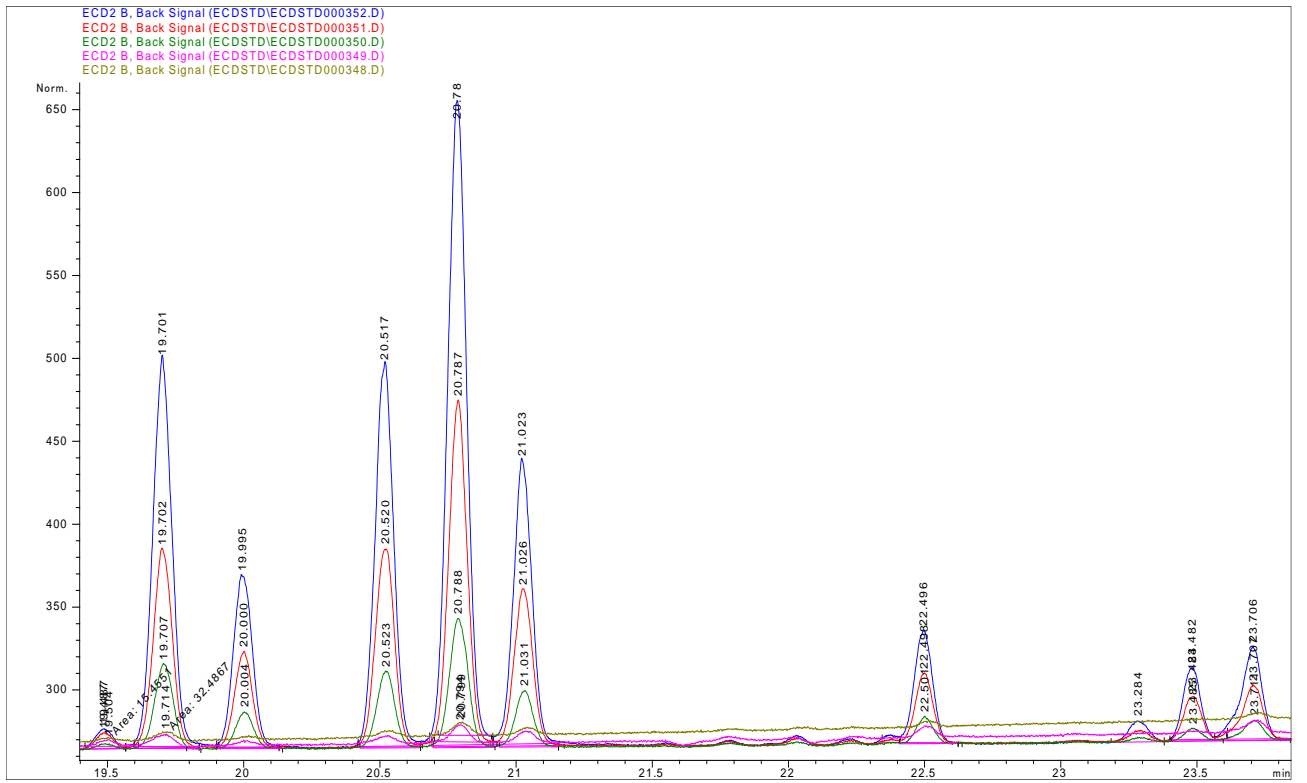
Transformator yağının tərkibində trixlorbenzol olduqda onların xromatoqrafik analizinin ekstraksiya metodikası aşağıdakı kimi aparılmışdır. Trixlorbenzol nümunələrini 1) ayırıcı qıfa tökülür; 2) Nümunələrin üzərinə dixlormetan (DXM) ~ 20 ml əlavə edirik və silkələyərək qaz çıxması üçün qarışdırırıq və ekstraktı süzülür; 3) yenidən ~20 ml DXM ölçüb həmin qıfdakı nümunəyə əlavə edərək çalxalayırıq və

~1 dəqiqə sonra təkrarən ekstraktı süzülür; 4) Alınan ekstraktın təmizliyi üçün proses üçüncü dəfə təkrar aparılır. Qıfda qalan hissəni başqa analiz üçün saxlayırıq. Qabların təmizliyi üçün DXM-lə yaxalanır; 5) Lazımi hissə - ekstrakt (DXM+TXB üzvi həlledicilər) ayırdıqdan sonra kolbaya süzülür, sonra üzərinə Na₂SO₄ əlavə edirik ki, suyu tutsun (≈2 qaşığıq Na₂SO₄ əlavə edilir); 6) Daha sonra kalonkanı hazırlayırıq. Bunun üçün kolbanın divarı DXM-la yuyulur. Kolbanın ucuna pambıq yerləşdirilib və üzərinə ≈10 sm hündürlüklü susuz Na₂SO₄ tökülür; 7) Nümunəni tökməzdən əvvəl pambıq və Na₂SO₄-ü təmizləmək üçün kalonkadan 40 ml DXM keçirilir; 8) Təmizlənmədən sonra nümunəni kalonkadan keçiririk. Kolbadakı nümunəyə ≈40ml DXM əlavə edib yenidən kalonkadan keçiririk; 9) Təmiz nümunə yumru dibli kolbaya yığılır; 10) Buxarlanma aparmaq üçün nümunəni su vannasında yerləşdiririk. Proses 30 dəqiqə davam edir. Kolbada 3-4 ml nümunə qalır, soyudulub xromatoqrafda analiz olunur.

2.1.4 və 2.1.5 sayılı şəkillərdə ilkin nümunənin və müxtəlif saatlarda şüalandırılmış nümunələrin xromatoqrammaları verilmişdir. Xromatoqrafik analiz trixlorbenzolun heksanda məhlullarının şüalanmadan əvvəl və sonra hazırlanmış nümunələri üzrə aparılmışdır.



Şəkil 2.1.4. Heksanda durulaşdırılmış təmiz trixlorbenzolun xromatoqrafik analizi (1-heksan, 2-trixlorbenzol).



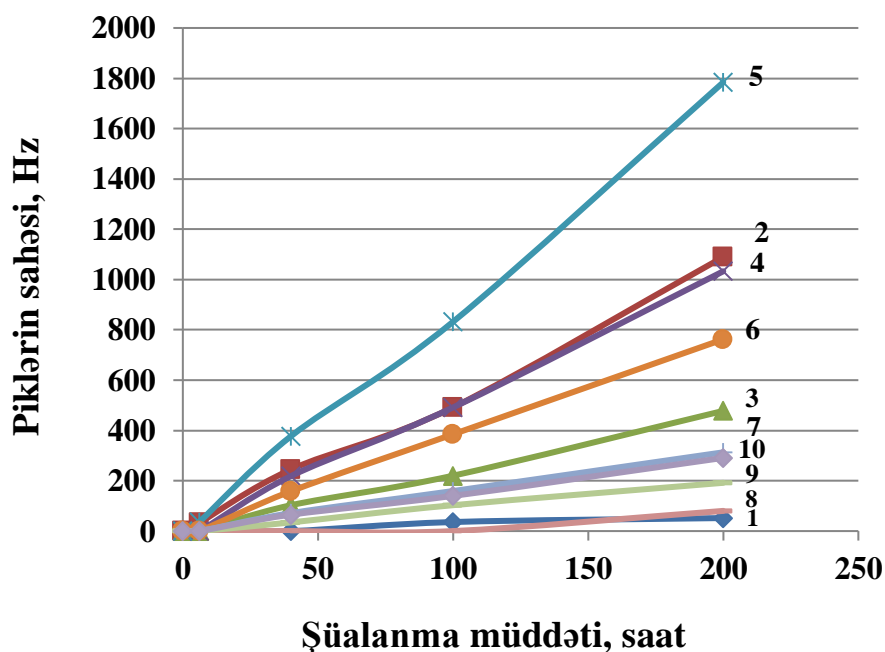
Şəkil 2.1.5. Müxtəlif dozalarda (4,1; 27,4; 68,4; 136,8 kGy) şüalandırılmış 1,2,4 trixlorbenzol nümunələrinin xromatoqrammaları.

Xromatoqrafik analizdən görünür ki, 1,2,4-trixlorbenzolun radiolizi zamanı yaranan birləşmələrin uyğun çıxma vaxtı ilkin 1,2,4-trixlorbenzolun çıxma vaxtından 6-7 dəfə çoxdur. Ehtimal etmək olar ki, benzolun radiolizində olduğu kimi, 1,2,4-trixlorbenzolun radiolizində də kondensasiya reaksiyası nəticəsində daha ağır benzol tərkibli birləşmələr yaranır.

Cədvəl 2.1.2

Trixlorbenzolun radioliz məhsullarına ultrabənövşəyi - spektirlərində uyğun piklərin nisbi sahəsinin udulan dozadan asılılığı

№	Şüalanma müddəti (saat)	Pik									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
2	6	0	32,5	0	0	36,3	0	0	0	0	0
3	40	0	244,8	102,8	218,6	377	158,3	71,4	0	34,5	65,1
4	100	35,9	491,9	220,2	491,6	832	384,8	159,2	0	102,9	139,9
5	200	51,8	1089,5	477,8	1032,7	1783,9	762,3	313,1	80,2	191,8	290,9
Piklərin çıxma müddəti, dəq		19,487	19,701	19,795	20,517	20,784	21,023	22,496	23,284	23,287	23,709



Şəkil 2.1.6. Trixlorbenzolun radioliz məhsullarına uyğun piklərin sahəsinin udulan dozadan asılılığı

Şəkil 2.1.6-dan görüldüyü kimi radioliz olunmuş nümunələrin xromatoqrafik analizi trixlorbenzolun şüalanmanın təsiri altında güclü deqradasiyaya məruz qaldığını göstərir. Piklərin çıxma vaxtının trixlorbenzola uyğun pikin çıxma vaxtı ilə müqayisəsi alınmış məhsulların daha ağır birləşmələr olduğunu sübut edir.

2.2. Trixlorbenzolun radiolizinin infraqırmızı və ultrabənövşəyi spektroskopiya metodu ilə tədqiqi

2.2.1. Trixlorbenzolun radiolizinin infraqırmızı spektroskopiya metodu ilə tədqiqi

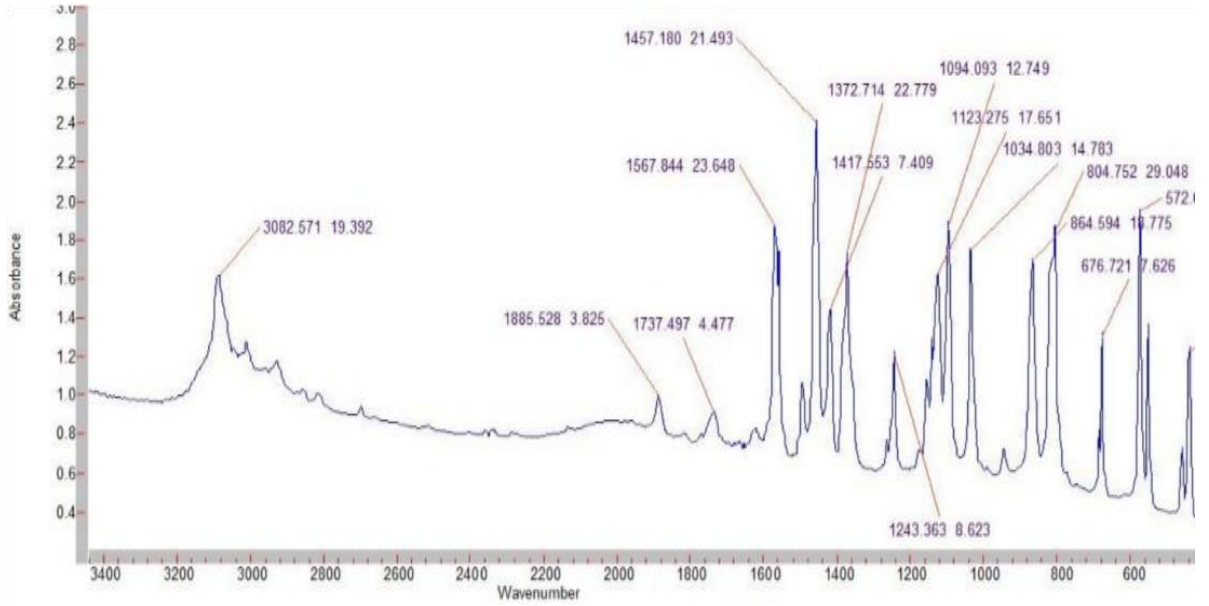
1,2,4-trixlorbenzolun radiolizi zamanı baş verən kimyəvi dəyişikliklər İQ spektroskopiya metodu ilə tədqiq edilmişdir. Şəkil 2.2.1-də şüalandırılmış 1,2,4-trixlorbenzol nümunələrinin 136,8 kGy-yə kimi müxtəlif udulma dozalarında İQ spektrləri verilmişdir.

Aşağıdakı rabitələr İQ-spektrlərdə aşkar edilmişdir: =C–H ($\lambda \sim 3030 \text{ sm}^{-1}$) – C=C– ($1600\text{-}1500 \text{ sm}^{-1}$), =C–H ($860\text{-}690 \text{ sm}^{-1}$), =C–Cl ($900\text{-}500 \text{ sm}^{-1}$) [116, s.11-20].

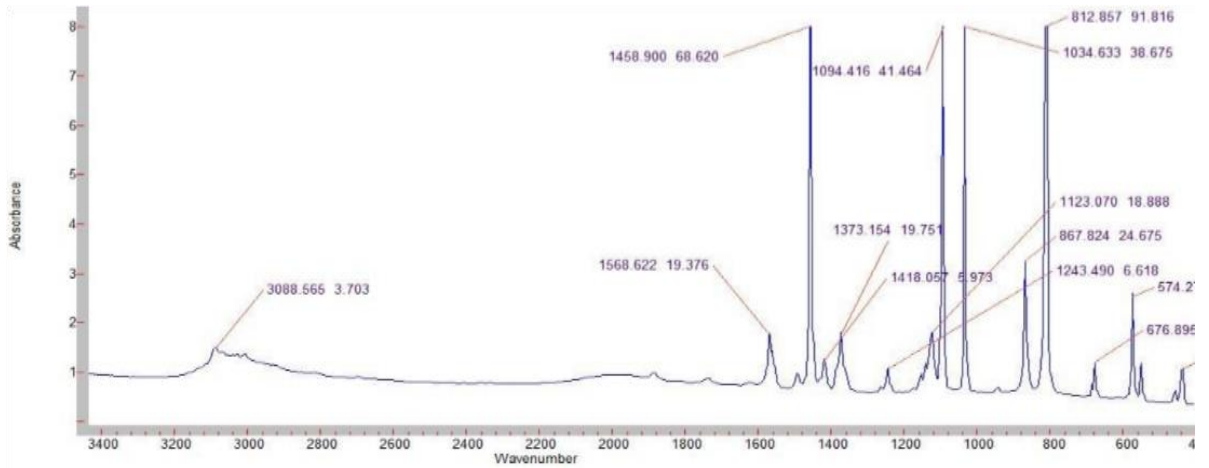
–C=C rabitəsinin intensivliyi dozanın artımı ilə azalır. $\sim 1000\text{-}1800 \text{ sm}^{-1}$

qiymətində rabitələrin yerdəyişməsi baş verir. Eyni hal 500-900 sm^{-1} qiymətində də - C-Cl -la əlaqədar baş verir.

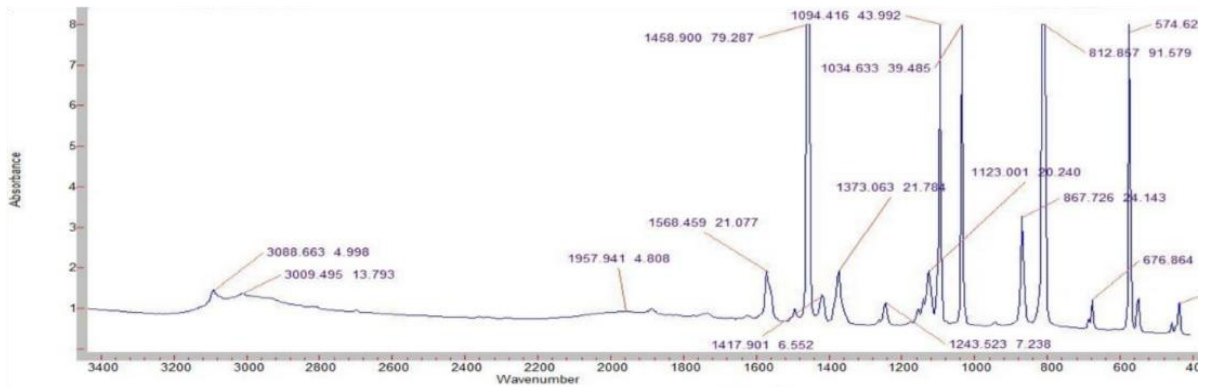
(1)



(2)

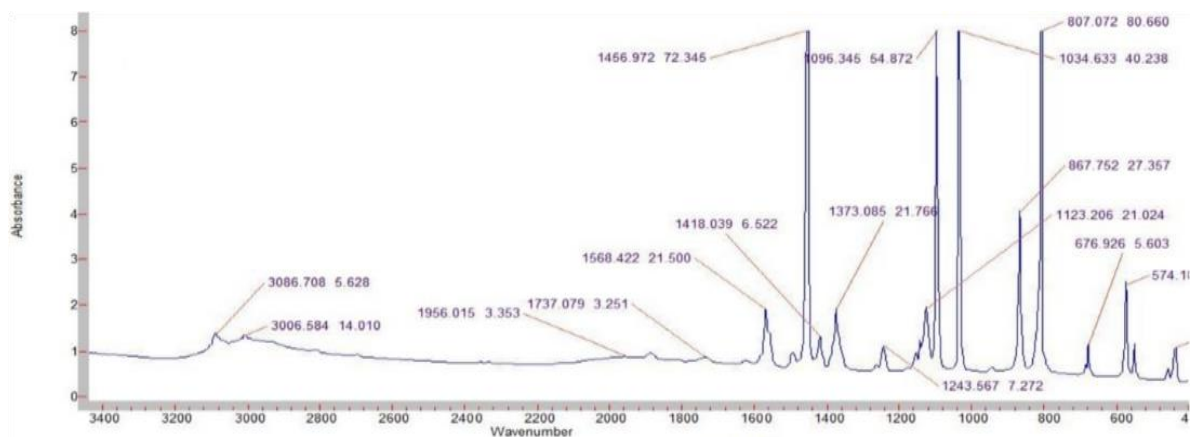


(3)

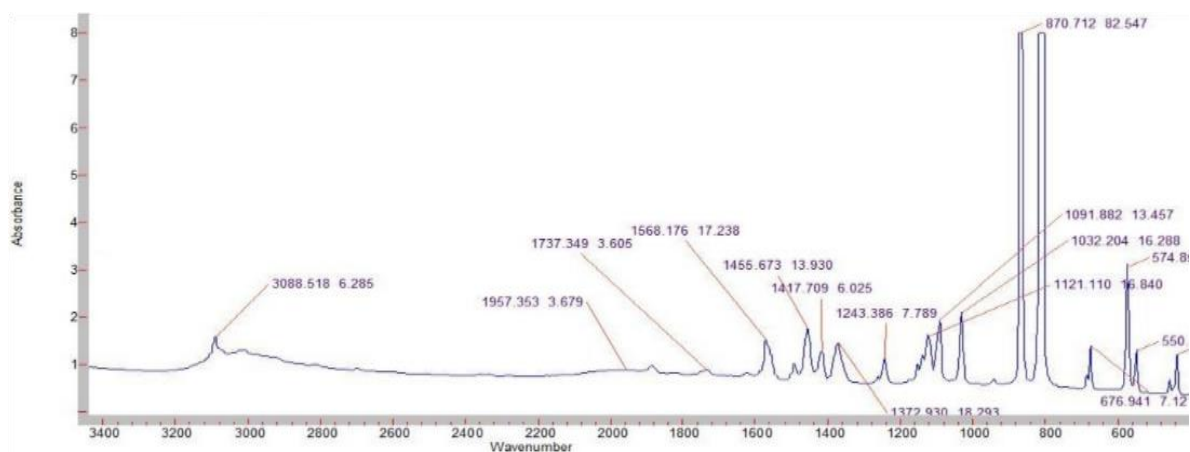


Şəkil 2.2.1.

(4)



(5)

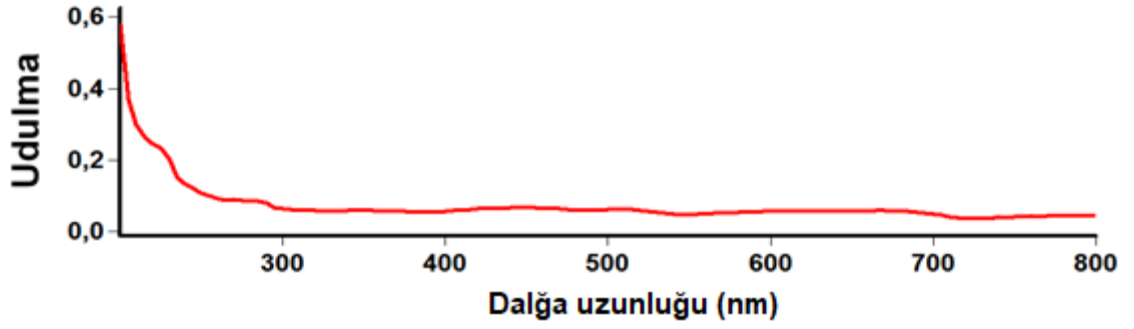


Şəkil 2.2.1. Şüalandırılmış 1,2,4-trixlorbenzol nümunələrinin müxtəlif udulma dozalarında İQ-spektrləri: 1 - D=0; 2 - D=4,1; 3 - D=27,4; 4 - D=68,4; 5 - D=136,8 kGy.

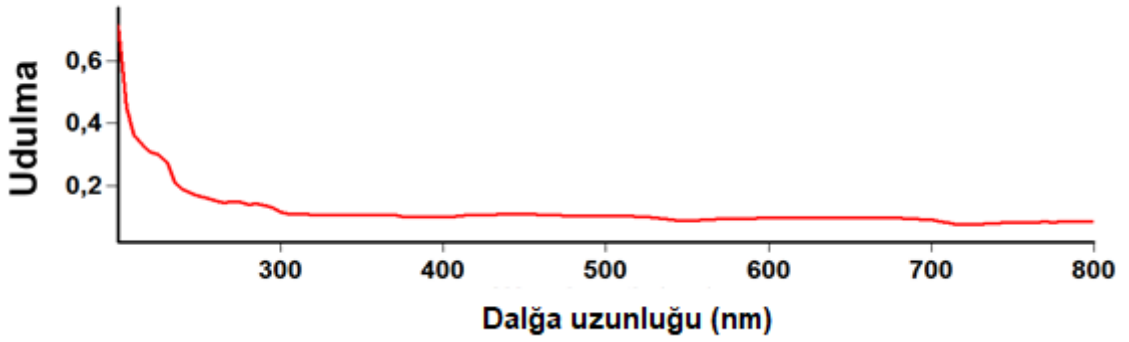
2.2.2. Trixlorbenzolun radiolizinin ultrabənövşəyi spektroskopiya metodu ilə tədqiqi

Radioliz məhsulları haqqında əlavə məlumat ultrabənövşəyi spektroskopiya metodu ilə alınmışdır. Spektrlər Varian 50 spektrofotometrində çəkilmişdir. Trixlorbenzol nümunələri küveytin divarı səthi üzərinə çəkilmiş və stasionar qat alındıqdan sonra spektrlər çəkilmişdir. Şəkil 2.2.1-də şüalandırılmış 1,2,4-trixlorbenzol nümunələrinin müxtəlif udulma dozalarında ultrabənövşəyi spektrləri verilmişdir.

Triklorbenzol - İlkin küvetin üzərinə çəkilmə (200-800 nm)



Triklorbenzol - 4,1 kGy küvetin üzərinə çəkilmə (200-800 nm)



Triklorbenzol - 27,4 kGy küvetin üzərinə çəkilmə (200-800nm)

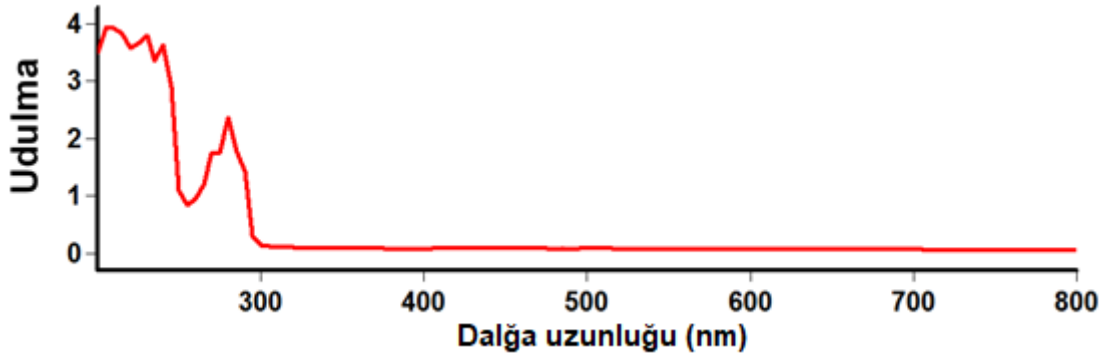


Triklorbenzol - 68,4 kGy küvetin üzərinə çəkilmə (200-800 nm)



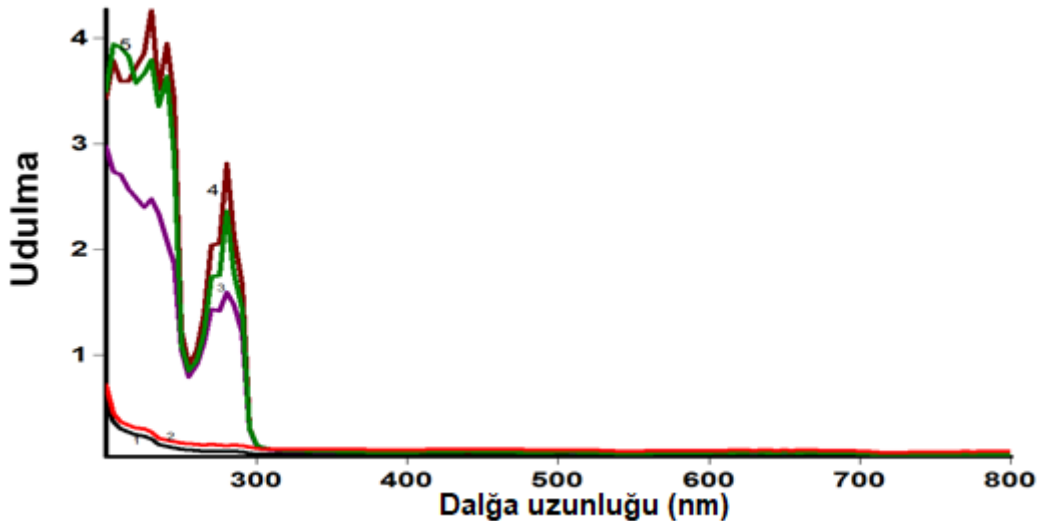
Şəkil 2.2.1.

Tri xorbenzol - 136,8 kGy küvetin üzərinə çəkilmə (200-800 nm)



Şəkil 2.2.1. Şüalandırılmış 1,2,4-trixlorbenzol nümunələrinin müxtəlif udulma dozalarında ultrabənövşəyi spektrləri (1 – D=0; 2 – D=4,1; 3 – D=27,4; 4 – D=68,4; 5 – D=136,8 kGy).

Alınmış nəticələr müqayisə üçün aşağıdakı şəkildə verilmişdir. Şəkil 2.2.2-də müxtəlif udulma dozalarında şüalandırılmış nümunələrin udma spektrləri göstərilmişdir.



Şəkil 2.2.2. Müxtəlif şüalanma dozalarında tri xorbenzolların radioliz məhsullarının ultrabənövşəyi udma spektrləri:

1 – İlkin; 2 – 4,1 kGy; 3 – 27,4 kGy; 4 – 68,4 kGy; 5 – 136,8 kGy.

Göründüyü kimi, udulma dozası artdıqca 300 nm-dən kiçik oblastda müşahidə olunan piklərin intensivlikləri kəskin şəkildə artır və şüalanma prosesində

trixlorbenzolun kimyəvi çevrilmələrə məruz qaldığını sübut edir. Aşağıdakı cədvəldə müxtəlif dozalarda udulma Abs=0,1-dən artıq olan piklərin müqayisəsi verilmişdir (cədvəl 2.2.1).

Cədvəl 2.2.1

Müxtəlif dozalarda udulma Abs=0,1-dən artıq olan piklərin müqayisəsi

λ (nm)	Abs				
	D=0	4,1 kGy	27,4 kGy	68,4 kGy	136,8 kGy
300,1	<0,1	0,115	0,130	0,148	0,144
295,1	<0,1	0,129	0,292	0,307	0,302
290,0	<0,1	0,136	1,205	1,662	1,429
285,0	<0,1	0,143	1,475	2,117	1,771
280,0	<0,1	0,140	1,592	2,815	2,364
275,0	<0,1	0,148	1,418	2,060	1,753
269,9	<0,1	0,149	1,429	2,036	1,742
265,1	<0,1	0,146	1,117	1,393	1,210
260,0	<0,1	0,150	0,908	1,046	0,947
255,0	<0,1	0,161	0,788	0,911	0,848
249,9	0,108	0,166	1,047	1,233	1,093
244,9	0,120	0,175	1,864	3,423	2,891
240,1	0,132	0,188	2,075	3,950	3,640
235,1	0,153	0,212	2,344	3,514	3,356
230,0	0,201	0,271	2,476	4,273	3,796
225,0	0,232	0,300	2,400	3,857	3,668
220,0	0,245	0,309	2,490	3,729	3,573
215,0	0,266	0,331	2,566	3,598	3,828
209,9	0,298	0,363	2,709	3,592	3,920
205,1	0,368	0,448	2,736	3,786	3,945
200,0	0,578	0,713	2,974	3,432	3,500

2.3. Trixlorbenzolun iştirakı ilə transformator yağının radiolizinin qanunauyğunluqları

Benzol, fenol və bifenillər kimi aromatik karbohidrogenlərin xlorlu birləşmələrinin müxtəlif mühitlərdə (su, transformator yağı, üzvi həlledicilər) radiolitik deqradasiyasına dair bir sıra işlər məlumdur [174, s.121-130;152, s.2461-2464; 183, s.1493-1498; 283, s.1053-1055; 58, s. 390-394; 193, s.191-195; 209; 210, s.1-11].Trixlorbenzol tərkibli transformator yağının radiolizinə aid bir neçə tədqiqat işi mövcuddur. 1,2,3,4-tetraxlorbenzolun yüksək radiasiya davamlılığı [290, s.70-77]-də öyrənilmişdir, belə ki, 114 kGy udulma dozasında şüalandırılmışdır. Transformator yağında olan 1,2,4-trixlorbenzolun γ -radiolizi [282, s.601-609] işində

0,9 kGy/saat doza gücündə həyata keçirilmişdir və doza 13÷108 kGy intervalında verilmişdir. Transformator yağında 1,2,4-trixlorbenzolun γ -radiolizinin əsas məhsulu 1,3-dixlorbenzol, 1,4-dixlorbenzol və monoxlorbenzoldur. 1,2,4-trixlorbenzolun (200 mq/kq) parçalanma dərəcəsi 108 kGy-də 65% təşkil edir. Doza $8,5 \cdot 10^{-3}$ kGy⁻¹-dir [282, s.601-609]. Aşağıdakı cədvəllərdə (cədvəl 2.3.1, 2.3.2, 2.3.3 və 2.3.4) tərkibində trixlorbenzol olan transformator yağının və bu sistemdə xlorlaşmış bifenillər olduqda radioliz prosesinin nəticələri verilmişdir.

Cədvəl 2.3.1

KC500+Polixlorbifenil birləşmələrinin transformator yağında radioliz prosesinin nəticələri [282, s.601-609]

Doza (kGy)	0	13	49	108
Monoxlorbifenil (mq/kq)	<0,01	<0,01	0,4	2,4
Dixlorbifenil (mq/kq)	0,5	0,4	0,6	0,6
Trixlorbifenil (mq/kq)	1,8	2,1	5,0	4,6
Tetraxlorbifenil (mq/kq)	12	14	16	6,3
Pentaxlorbifenil (mq/kq)	40	22	14	1,1
Heksaxlorbifenil (mq/kq)	19	8,7	5,1	0,2
Heptaxlorbifenil (mq/kq)	1,4	0,8	0,4	<0,01
Oktaxlorbifenil (mq/kq)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Nonaxlorbifenil (mq/kq)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dekaxlorbifenil (mq/kq)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Polixlorbifenilnin qatılığı	75	48	42	15
Parçalanma dərəcəsi	0%	36%	44%	80%

Cədvəl 2.3.2

KC500+Polixlorbifenil transformator yağında və 1,2,4 trixlorbenzolun olduğu sistemin radioliz prosesinin nəticələri [282, s.601-609]

Doza (kQr)	0	13	49	108
Monoxlorbifenil (mq/kq)	<0,01	<0,01	0,2	2,4
Dixlorbifenil (mq/kq)	1,0	0,5	0,4	0,5
Trixlorbifenil (mq/kq)	1,8	2,5	7,3	3,9
Tetraxlorbifenil (mq/kq)	8,8	12	11	5,9
Pentaxlorbifenil (mq/kq)	34	24	13	1,1
Heksaxlorbifenil (mq/kq)	16	11	4,3	0,2
Heptaxlorbifenil (mq/kq)	1,2	1,0	0,3	<0,01
Oktaxlorbifenil (mq/kq)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Nonaxlorbifenil (mq/kq)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Dekaxlorbifenil (mq/kq)	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Polixlorbifenilnin ümumi miqdarı	73	50	37	14
Parçalanma dərəcəsi	0%	34%	50%	81%

Cədvəl 2.3.3**Transformator yağı + 1,2,4-trixlorbenzolun olduğu sistemin radioliz prosesinin nəticələri [282, s.601-609]**

Doza (kGy)	0	13	49	108
1,2,4-trixlorbenzol (mq/kq)	200	151	93	<1,0
1,2-dixlorbenzol (mq/kq)	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
1,3-dixlorbenzol (mq/kq)	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
1,4-dixlorbenzol (mq/kq)	<1,0	34	66	42
monoxlorbenzol (mq/kq)	<1,0	<1,0	4,8	21
Xlorbenzolun ümumi miqdarı	200	185	178	69
Parçalanma dərəcəsi	0%	7%	11%	65%

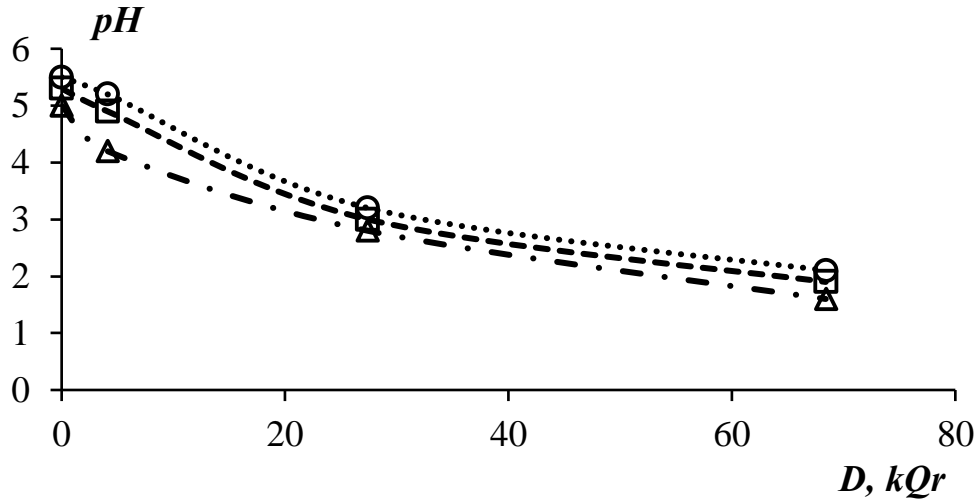
Cədvəl 2.3.4**Transformator yağı + 1,2,4-trixlorbenzol və KC500+Polixlorbifenil birləşmələrinin olduğu sistemin radioliz proseslərinin nəticələri [282, s.601-609]**

Doza (kGy)	0	13	49	108
1,2,4-trixlorbenzol (mq/kq)	188	139	74	<1,0
1,2-dixlorbenzol (mq/kq)	<1,0	<1,0	<1,0	<1,0
1,3-dixlorbenzol (mq/kq)	<1,0	7,2	9,9	6,3
1,4-dixlorbenzol (mq/kq)	<1,0	33	65	36
Monoxlorbenzolun (mq/kq)	<1,0	2,4	5,6	24
Xlorbenzolun ümumi miqdarı	188	181	154	64
Parçalanma dərəcəsi	0%	7%	11%	65%

Bu zaman, tərkibində trixlorbenzol olan transformator yağı kimi qarışıqların bu cür kompleks sistemlərin radioliz mexanizminin öyrənilməsi transformator yağı və trixlorbenzolda çoxlu sayda kimyəvi proseslərin baş verməsinə görə mürəkkəbləşir. Ona görə də, trixlorbenzolların, transformator yağı və hər ikisinin qarışığının radiolizinin müqayisəli şəkildə tədqiqi böyük maraq kəsb edir.

Tərkibində 5-40 mq/kq 1,2,4-trixlorbenzol olan işlənmiş transformator yağının radiolizi zamanı CO₂, H₂O₂-nin qatılığının və 1,2,4-trixlorbenzol olmayan transformator yağının pH göstəricisinin udulan dozadan asılılığı öyrənilmişdir. Transformator yağında olan həll olmuş havada oksigenin [275]-a müvafiq olaraq 30,2% təşkil edir. 1 seriya təcrübələrdə işlənmiş yağın pH göstəricisinin qiymətinin dozanın artması ilə azalması aşkar edilib, buna səbəb şüalanma zamanı turşuların yaranmasıdır. İşlənmiş yağın tərkibində turşu təbiətli məhsullar da var, lakin onların

yanarması şüalanma dozasının artması ilə nəzərə çarpacaq dərəcədə artır. Dozadan asılı olaraq hidrogen peroksidin əmələ gəlməsinin maksimal dozası ~27 kGy olması müşahidə edilib. Dozanın sonrakı artımında H₂O₂-nin qatılığı azalır, bu onun başqa reaksiyalarda iştirakını göstərir. CO₂ qatılığının 27 kGy-də maksimal qiyməti müşahidə edilir və radiasiya-kimyəvi çıxım 0,18 molekul/100 eV-dir.

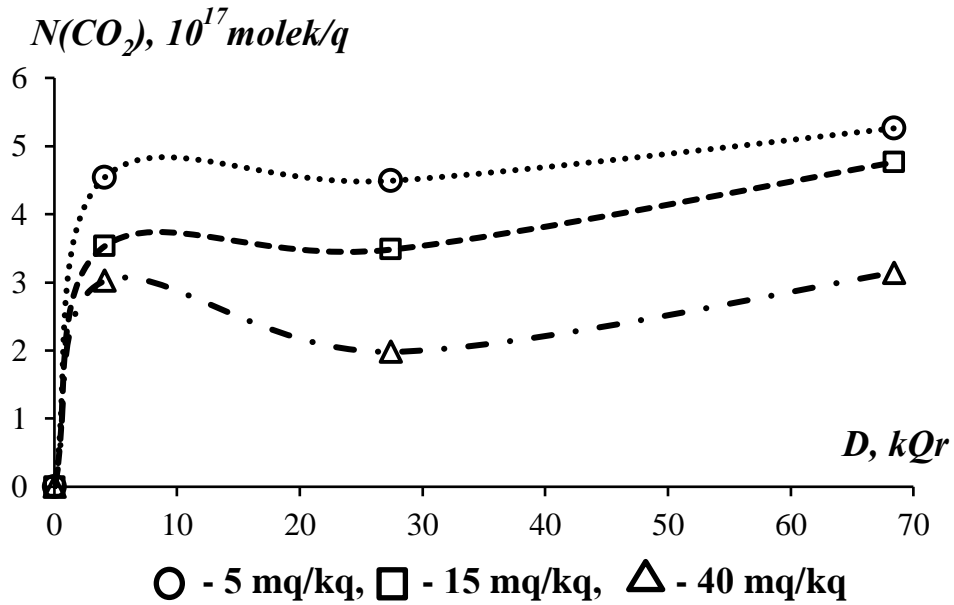


Şəkil 2.3.1. Tərkibində 5-40 mq/kq qatılıqlı 1,2,4-trixlorbenzol olan transformator yağında pH göstəricisinin udulan dozadan asılılığı.

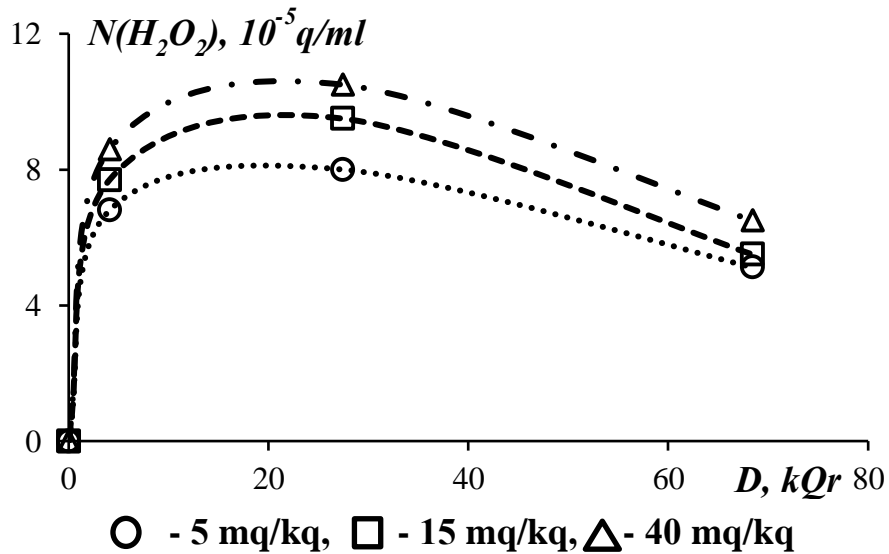
Şəkil 2.3.1-də işlənmiş transformator yağının radiolizi zamanı pH göstəricisinin udulan dozadan asılılığı verilmişdir. Şəkildən görüldüyü kimi, pH göstəricisinin qiyməti udulan dozanın artması ilə azalır və 1,2,4-trixlorbenzolun yüksək qatılıqlarında bu azalma daha çox olur: 1,2,4- trixlorbenzolun qatılığı 5 mq/kq olduqda pH5,5-dən 2,1-ə (62%) kimi 1,2,4-trixlorbenzol qatılığı 40 mq/kq olduqda 5,0-dan 1,6-ya (68%) kimi azalır.

Şəkil 2.3.2-də tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında CO₂ -nin qatılığının udulan dozadan asılılığı göstərilmişdir.

Şəkil 2.3.3-də tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlarda transformator yağında H₂O₂-nin qatılığının udulan dozadan asılılığı göstərilmişdir.



Şəkil 2.3.2. Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlarda transformator yağında CO_2 nin qatılığının udulan dozadan asılılığı.



Şəkil 2.3.3. Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlarda transformator yağında H_2O_2 -nin qatılığının udulan dozadan asılılığı.

2.3.3 sayılı şəkildən görüldüyü kimi CO_2 və H_2O_2 qatılığı artır və dozanın artması ilə stasionar qatılığa çatır. Stasionar qatılıq 4,1-10,0 kGy doza intervalında alınır. Udulan dozanın sonrakı artımı hər iki məhsulun qatılığının azalmasına gətirir.

Kinetik əyrinin ilkin hissəsində CO_2 və H_2O_2 -nin yaranmasının radiasiya-

kimyəvi çıxımı təyin edilmişdir və alınan qiymətlər cədvəl 2.3.5-də verilmişdir.

Cədvəl 2.3.5

Transformator yağında 1,2,4-trixlorbenzolun müxtəlif ilkin qatılıqlarında H₂O₂, CO₂-nin pH-ın radiasiya-kimyəvi çıxımları

C _{1,2,4} -TRIXLORBENZOL, mq/kq	G, molekul/100 eV	
	H ₂ O ₂	CO ₂
0	3,6	0,18
5	4,7	1,18
15	5,4	1,39
40	6,0	1,79

Cədvəldən görüldüyü kimi, H₂O₂ və CO₂-nin radiasiya-kimyəvi çıxımı 1,2,4-trixlorbenzolun qatılıqlarının artması ilə artır. Alınmış göstəricilər tərkibində trixlorbenzol olan transformator yağının şüalanması zamanı radiolizdə gedən oksidləşmə prosesinin artımı və turşuların yaranmasını göstərir. Oksidləşmə prosesilə yanaşı, transformator yağının komponentlərinin molekulları ionlaşdırıcı şüaların təsiri altında parçalanmaya məruz qalır. Bu da qaz məhsullarının yaranmasına səbəb olur: hidrogen və karbohidrogenlər. Hidrogen və CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂ və C₆H₁₄ kimi karbohidrogen məhsulları təyin edilmişdir.

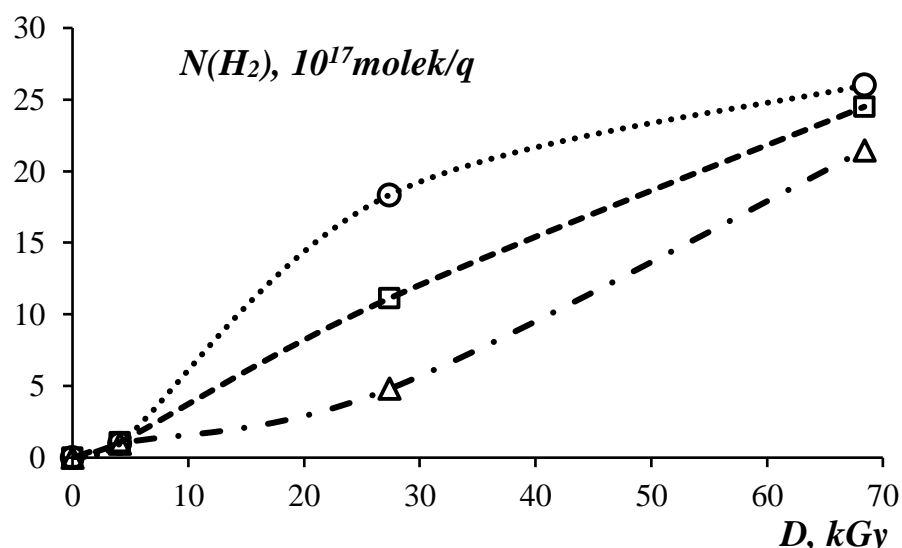
Aşağıda göstərilən hidrogen və karbohidrogenlərin qatılığının udulan dozadan asılılıq qrafikləri verilmişdir. Cədvəl 2.3.6-da tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında H₂-nin qatılığının udulan dozadan asılılığı verilmişdir.

Cədvəl 2.3.6

Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında H₂ (10¹⁷ molekul/q) nin qatılığının udulan dozadan asılılığı

kQr	5 mq/kq trixlorbenzol 5 ml	15 mq/kq trixlorbenzol 5 ml	40 mq/kq trixlorbenzol 5 ml
0	0	0	0
4,1	0,98	1,08	0,98
27,4	18,35	11,13	4,81
68,4	26,01	24,50	21,46

Şəkil 2.3.4-də tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında H₂-nin qatılığının udulan dozadan asılılığı verilmişdir.



○ - 5 mq/kg, □ - 15 mq/kg, Δ - 40 mq/kg

Şəkil 2.4.4. Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında H₂-nin qatılığının udulan dozadan asılılığı

Cədvəl 2.3.7-də tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında CO₂-nin qatılığının udulan dozadan asılılığı ($N(\text{CO}_2)$, 10^{17} molekul/q) verilmişdir. Cədvəl 2.3.8-də tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında CH₄-nin qatılığının udulan dozadan asılılığı verilmişdir.

Cədvəl 2.3.7

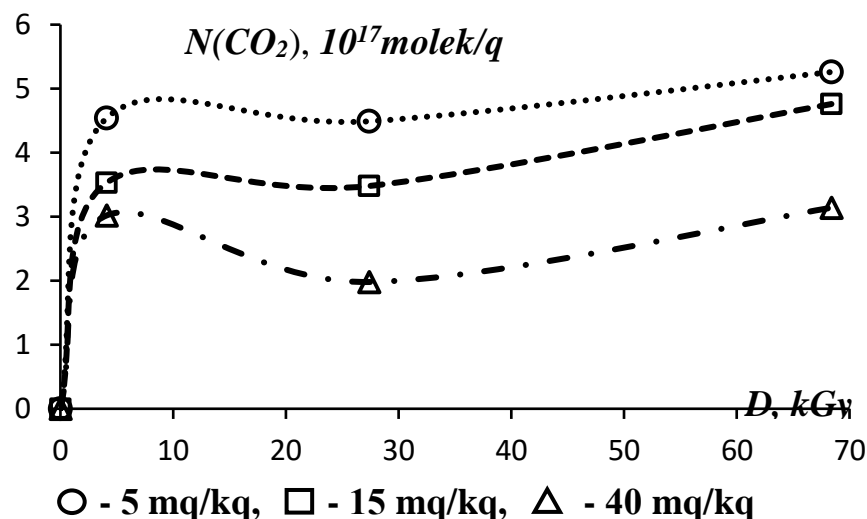
Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında CO₂-(10^{17} molekul/q) nin qatılığının udulan dozadan asılılığı

kGy	5 mq/kg trixlorbenzol 5 ml	15 mq/kg trixlorbenzol 5 ml	40 mq/kg trixlorbenzol 5 ml
0	0	0	0
4,1	4,54	3,53	3,02
27,4	4,49	3,48	1,98
68,4	5,26	4,76	3,14

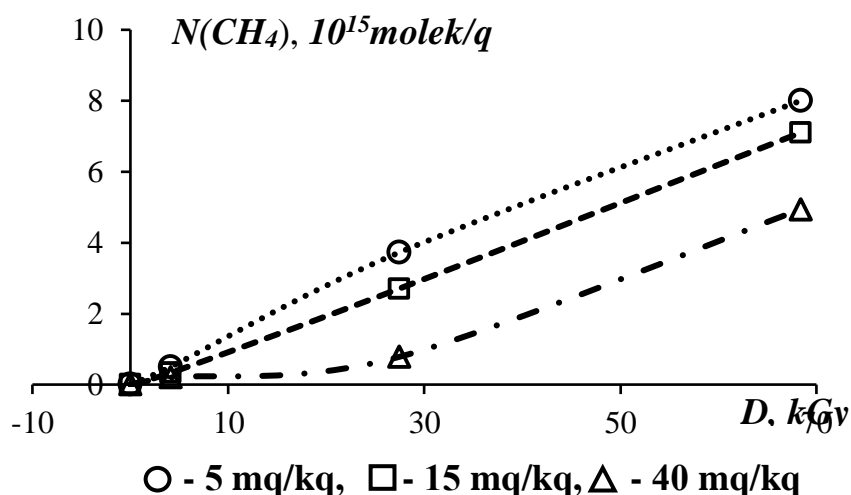
Cədvəl 2.3.8

Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında CH₄-(10^{15} molekul/q) nin qatılığının udulan dozadan asılılığı

kGy	5 mq/kg trixlorbenzol 5 ml	15 mq/kg trixlorbenzol 5 ml	40 mq/kg trixlorbenzol 5 ml
0	0	0	0
4,1	0,5	0,33	0,20
27,4	3,7	2,70	0,78
68,4	8,0	7,10	4,94



Şəkil 2.3.5. Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında CO₂-nin qatılığının udulan dozadan asılılığı.



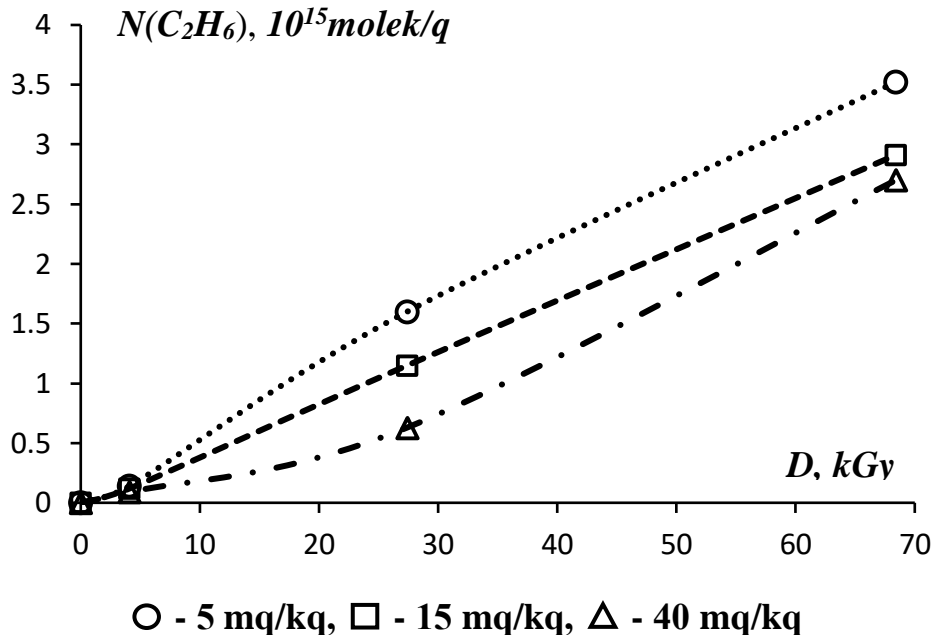
Şəkil 2.3.6. Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında CH₄-nin qatılığının udulan dozadan asılılığı.

Cədvəl 2.3.9

Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında C₂H₆--(10¹⁵ molekul/q) nin qatılığının udulan dozadan asılılığı

kGy	5 mq/kq trixlorbenzol 5 ml	15 mq/kq trixlorbenzol 5 ml	40 mq/kq trixlorbenzol 5 ml
0	0	0	0
4,1	0,14	0,12	0,09
27,4	1,60	1,15	0,63
68,4	3,52	2,91	2,70

Cədvəl 2.3.9-da tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında C_2H_6 -nin qatılığının udulan dozadan asılılığı verilmişdir.



Şəkil 2.3.7. Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında C_2H_6 -nin qatılığının udulan dozadan asılılığı.

Cədvəl 2.3.10-da tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında C_2H_4 -nin qatılığının udulan dozadan asılılığı verilmişdir.

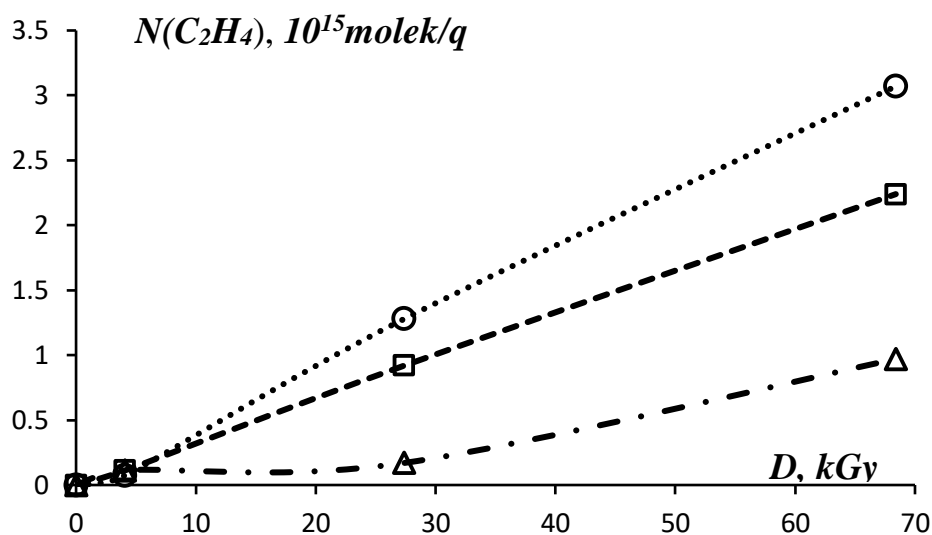
Cədvəl 2.3.11-də tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında C_3H_8 -nin qatılığının udulan dozadan asılılığı verilmişdir.

Cədvəl 2.3.12-də tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında C_4H_{10} -nun qatılığının udulan dozadan asılılığı verilmişdir.

Cədvəl 2.3.10

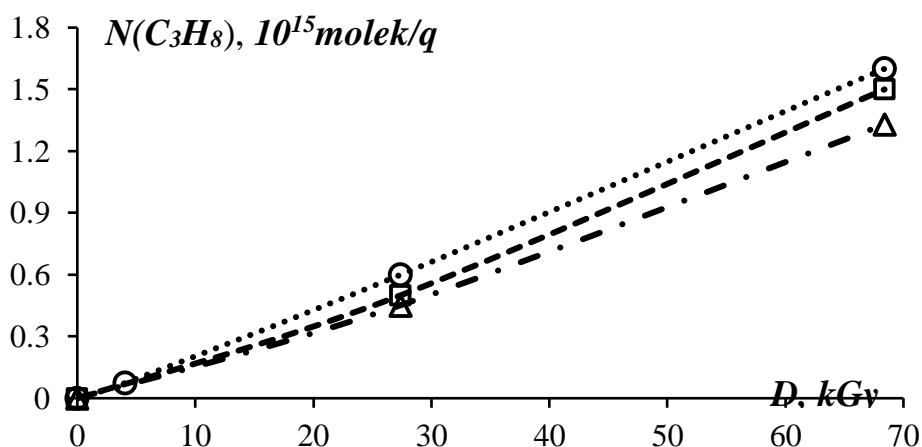
Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında C_2H_4 -nin (10^{15} molekul/q) qatılığının udulan dozadan asılılığı

kGy	5 mq/kq trixlorbenzol 5 ml	15 mq/kq trixlorbenzol 5 ml	40 mq/kq trixlorbenzol 5 ml
0	0	0	0
4,1	0,075	0,113	0,113
27,4	1,280	0,920	0,170
68,4	3,070	2,240	0,970



○ - 5 mq/kq, □ - 15 mq/kq, △ - 40 mq/kq

Şəkil 2.3.8. Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında C_2H_4 -nin qatılığının udulan dozadan asılılığı.



○ - 5 mq/kq, □ - 15 mq/kq, △ - 40 mq/kq

Şəkil 2.3.9. Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında C_3H_8 -nin qatılığının udulan dozadan asılılığı.

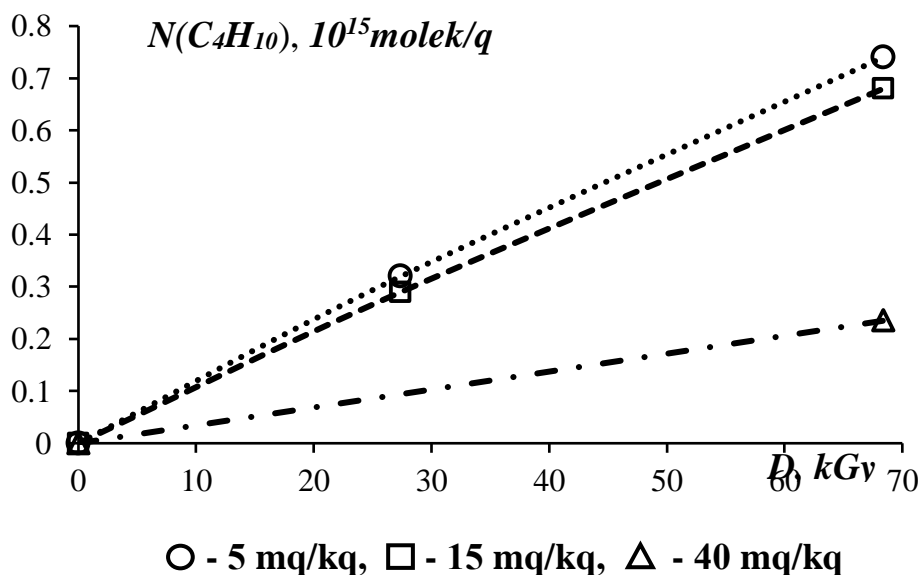
Cədvəl 2.3.11

Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında C_3H_8 -nin (10^{15} molekul/q) qatılığının udulan dozadan asılılığı

kGy	5 mq/kq trixlorbenzol 5 ml	15 mq/kq trixlorbenzol 5 ml	40 mq/kq trixlorbenzol 5 ml
0	0	0	0
4,1	0,08		
27,4	0,60	0,5	0,45
68,4	1,60	1,5	1,33

**Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında
C₄H₁₀--(10¹⁵ molekul/q) nin qatılığının udulan dozadan asılılığı**

kGy	5 mq/kq trixlorbenzol 5 ml	15 mq/kq trixlorbenzol 5 ml	40 mq/kq trixlorbenzol 5 ml
0	0	0	0
27,4	0,32	0,29	0,192
68,4	0,74	0,68	0,235

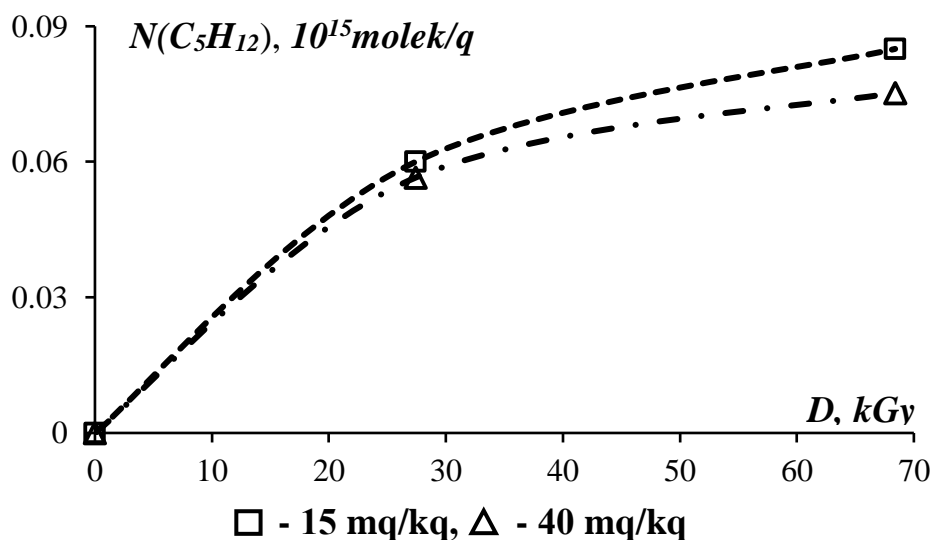


Şəkil 2.3.10. Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında C₄H₁₀-nun qatılığının udulan dozadan asılılığı.

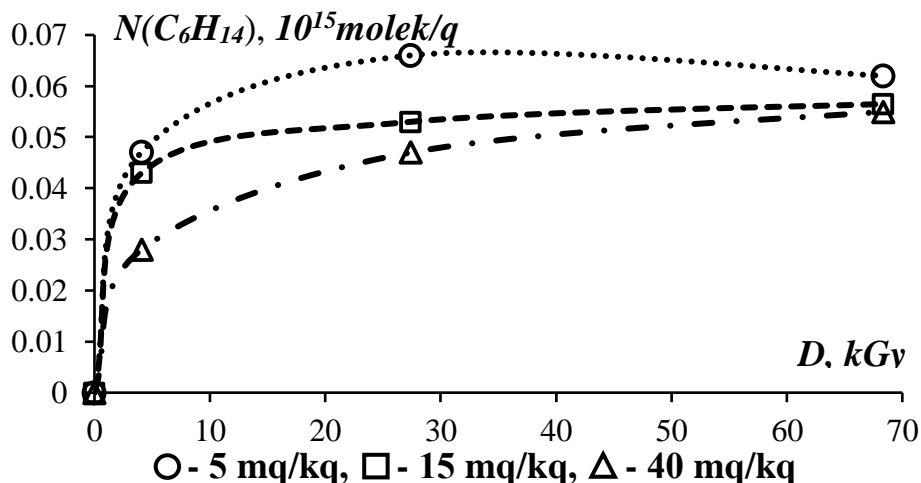
Cədvəl 2.3.13-də tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında C₅H₁₂-nin qatılığının udulan dozadan asılılığı verilmişdir.

**Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında
C₅H₁₂--(10¹⁵ molekul/q) nin qatılığının udulan dozadan asılılığı**

kGy	5 mq/kq trixlorbenzol 5 ml	15 mq/kq trixlorbenzol 5 ml	40 mq/kq trixlorbenzol 5 ml
0	0	0	0
27,4		0,060	0,0565
68,4		0,085	0,0753



Şəkil 2.3.11. Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında C_5H_{12} -nin qatılığının udulan dozadan asılılığı.



Şəkil 2.3.12. Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında C_6H_{14} -ün qatılığının udulan dozadan asılılığı.

Cədvəl 2.3.14-də tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında C_6H_{14} -ün qatılığının udulan dozadan asılılığı verilmişdir.

Cədvəl 2.3.14

Tərkibində 1,2,4-trixlorbenzol olan müxtəlif qatılıqlı transformator yağında C_6H_{14} --(10^{15} molekul/q) nin qatılığının udulan dozadan asılılığı

kGy	5 mq/kq trixlorbenzol 5 ml	15 mq/kq trixlorbenzol 5 ml	40 mq/kq trixlorbenzol 5 ml
0	0	0	0
4,1	0,047	0,040	0,028
27,4	0,066	0,053	0,047
68,4	0,062	0,057	0,052

Aşağıdakı cədvəldə transformator yağında 1,2,4-trixlorbenzolun müxtəlif qatılıqlarında qaz məhsullarının radiasiya-kimyəvi çıxımları verilmişdir (cədvəl 2.3.15).

Cədvəl 2.3.15

Transformator yağında 1,2,4-trixlorbenzolun müxtəlif qatılıqlarında qaz məhsullarının radiasiya-kimyəvi çıxımları

C _{1,2,4} -trixlorbenzol, mq/kq	G, molekul/100 eV			
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
0	0,375	6,5·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁴	1,3·10 ⁻⁴
5	0,390	20,0·10 ⁻⁴	6,3·10 ⁻⁴	5,9·10 ⁻⁴
15	0,424	13,0·10 ⁻⁴	5,5·10 ⁻⁴	4,5·10 ⁻⁴
40	0,432	8,0·10 ⁻⁴	4,7·10 ⁻⁴	3,0·10 ⁻⁴

Cədvəldən göründüyü kimi, molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı, transformator yağında 1,2,4-trixlorbenzolun qatılığının artması ilə bir az artır. Digər qaz məhsullarının radiasiya-kimyəvi çıxımı 10⁻⁴ molekul/100 eV-dan kiçikdir, baxmayaraq ki, 1,2,4-trixlorbenzolun qatılığının yağda artması ilə bu məhsulların radiasiya-kimyəvi çıxımının artımı tendensiyasına da rast gəlmək olar.

Transformator yağında 1,2,4-trixlorbenzolun parçalanması əsasən xlorüzvi birləşmələr üçün səciyyəvi olan 1,2,4-trixlorbenzol molekullarının yüksək elektron cəlb etməsi sayəsində, başlıca olaraq solvatlaşmış elektronlar olan reaksiyalarda baş verir [151, s.473-478]. Aşağıda oksigenin yağda həll olmuş havada miqdarı təqribən 30% təşkil edir və xlortərkibli aromatik birləşmələrin molekulları ilə solvatlaşmış elektronların sürət sabitləri verilmişdir (cədvəl 2.3.16).

Cədvəl 2.3.16

Xlorüzvi birləşmələrin molekulları ilə e_{solv}-ın reaksiyasının sürət sabitləri [174, s.121-130], [283, s.1053-1055], [261, s.1889-1893], [151, s.473-478]

Xlorüzvi birləşmələr, benzol və oksigen	Sürət sabitləri, M ⁻¹ , s ⁻¹
Monoxlorbenzol	5·10 ⁸
Xlorbifenollar	10 ⁹ -10 ¹⁰
Dixlorbifenil	3.8·10 ⁹
Tetraxlorbifenil	3·10 ⁹
Dekaxlorbifenil	7·10 ⁹
4-xlorofenol	1·10 ⁹

1,2,4- trixlorbenzolun qatılığı təqribən 40 mq/kq olduqda, 1,2,4- trixlorbenzolun və təcrübə şəraitində oksigen molekulları tərəfindən elektron cəlbətmə sürətlərinin nisbəti belədir:

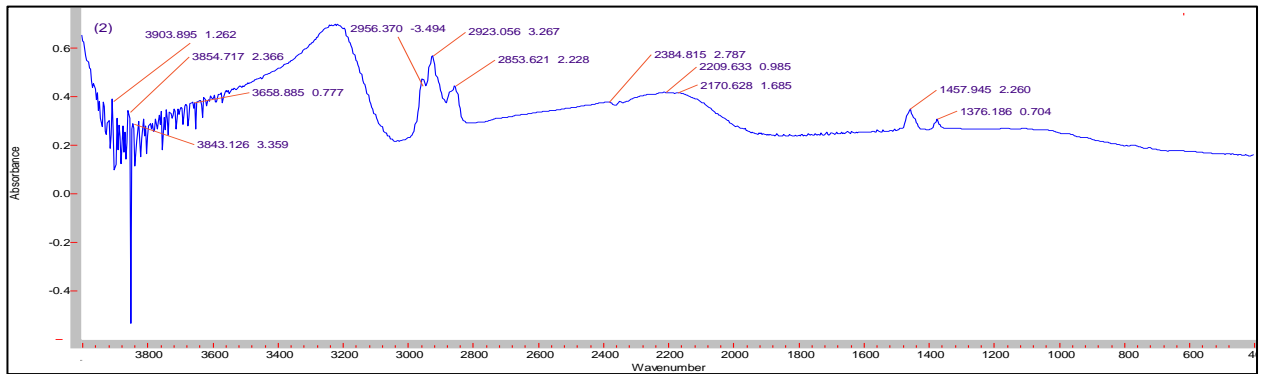
$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{k_1 [TXB]}{k_2 [O_2]} = \frac{5 \cdot 10^8 \cdot 2,2 \cdot 10^{-4}}{2 \cdot 10^{10} \cdot 2,97 \cdot 10^{-4}} = 1,8 \cdot 10^{-2}$$

Hesablamalar göstərir ki, şüalanmış yağlarda elektronlar əsasən oksigen tərəfindən tutulur və 1,2,4-trixlorbenzol molekullarının parçalanmasının gözlənilən çıxımı e_{solv} -in radiasiya-kimyəvi çıxımının 10^{-2} -ni təşkil edir.

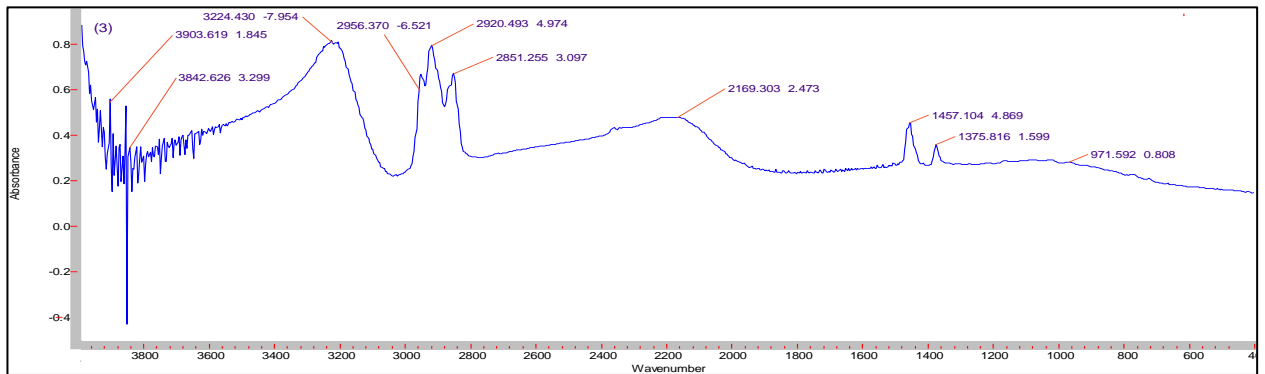
2.4. Tərkibində müxtəlif qatılıqlı trixlorbenzol olan transformator yağının radioliz prosesinin İQ spektroskopiya metodu ilə tədqiqi

Şəkil 2.4.1-də tərkibində müxtəlif qatılıqlı trixlorbenzol olan transformator yağının radioliz prosesində müxtəlif udulma dozalarında nümunələrin İQ spektrləri verilmişdir.

(1) İlkin, 5 mq/kq 5 ml trixlorbenzol

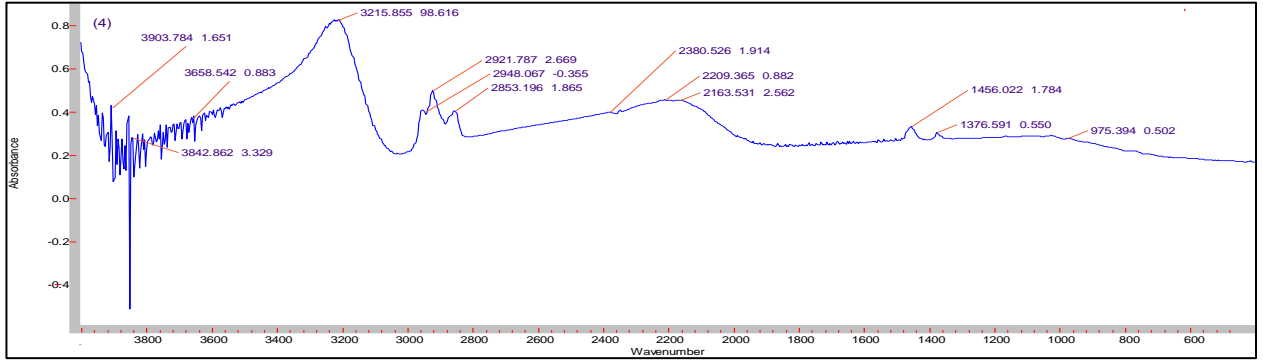


(2) 4,1 kGy, 5 mq/kq 5 ml trixlorbenzol

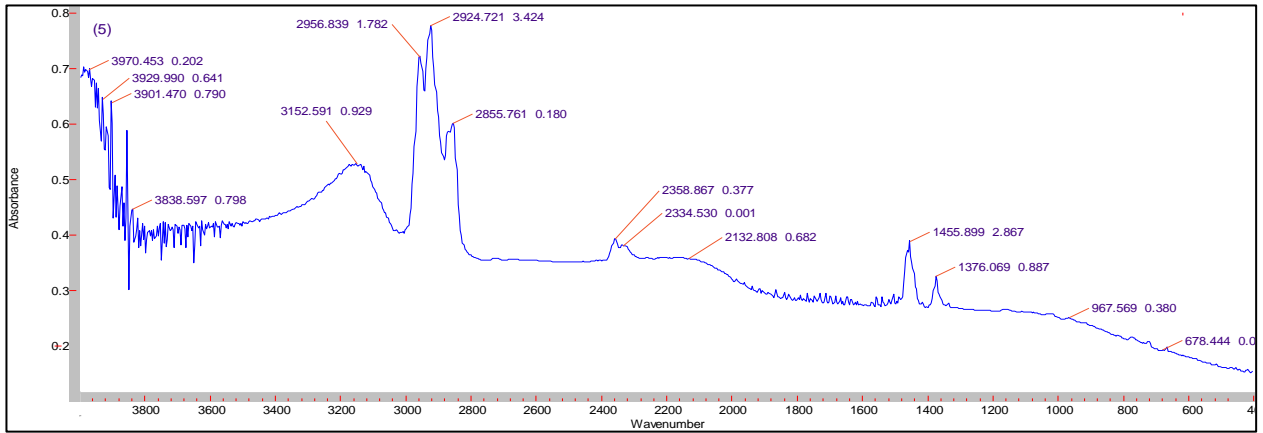


Şəkil 2.4.1.

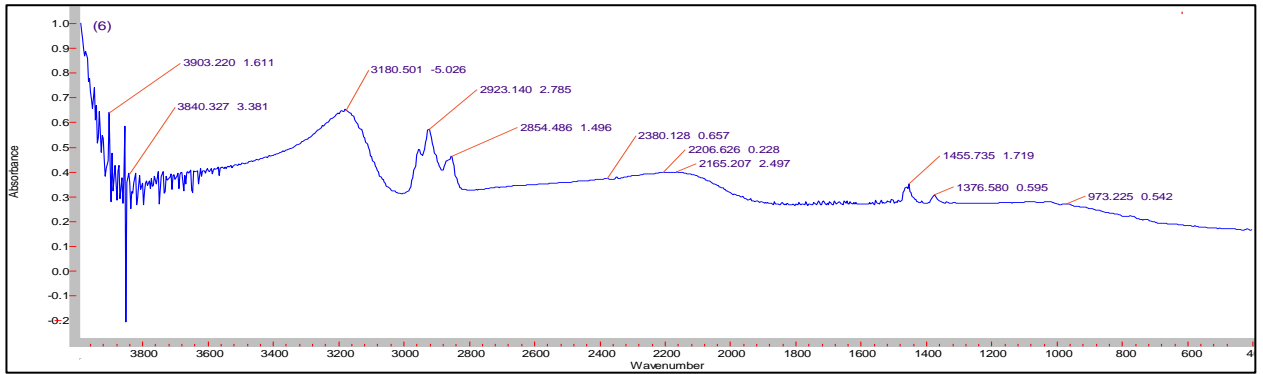
(3) 27,4 kGy, 5 mq/kq 5 ml trixorbenzol



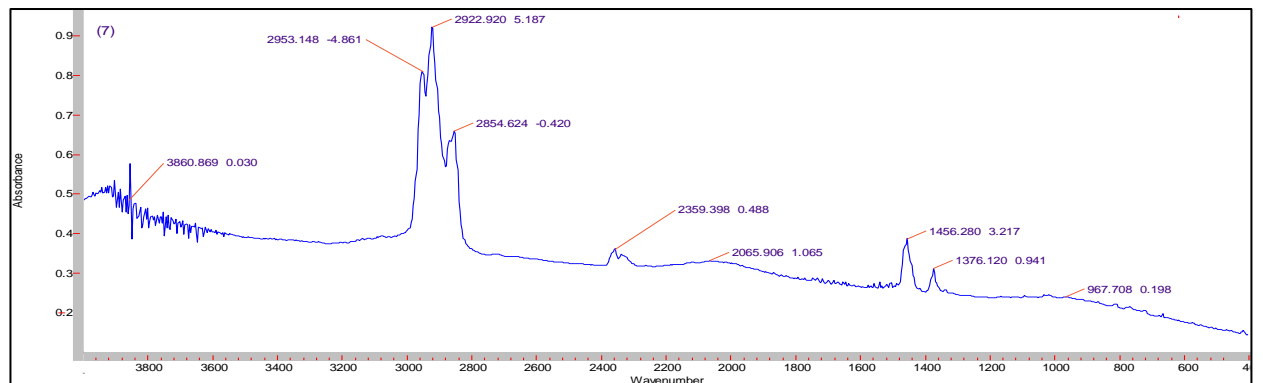
(4) 68,4 kGy, 5 mq/kq 5 ml trixorbenzol



(1) İlkin, 15 mq/kq 5ml trixorbenzol

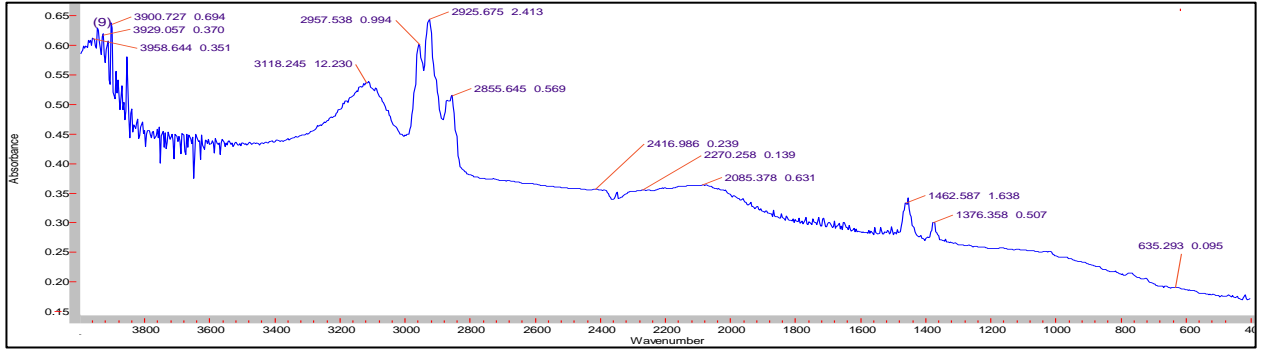


(2) 4,1 kGy, 15 mq/kq 5 ml trixorbenzol

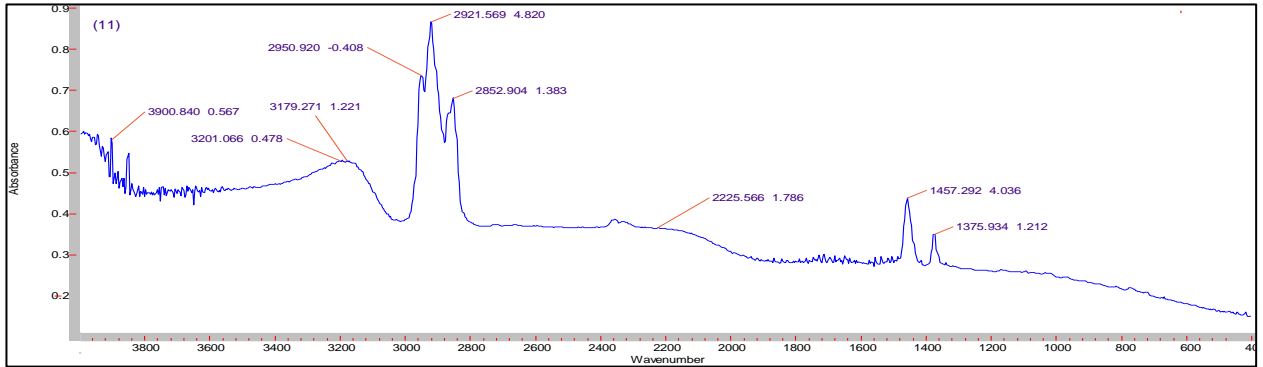


Şakil 2.4.1.

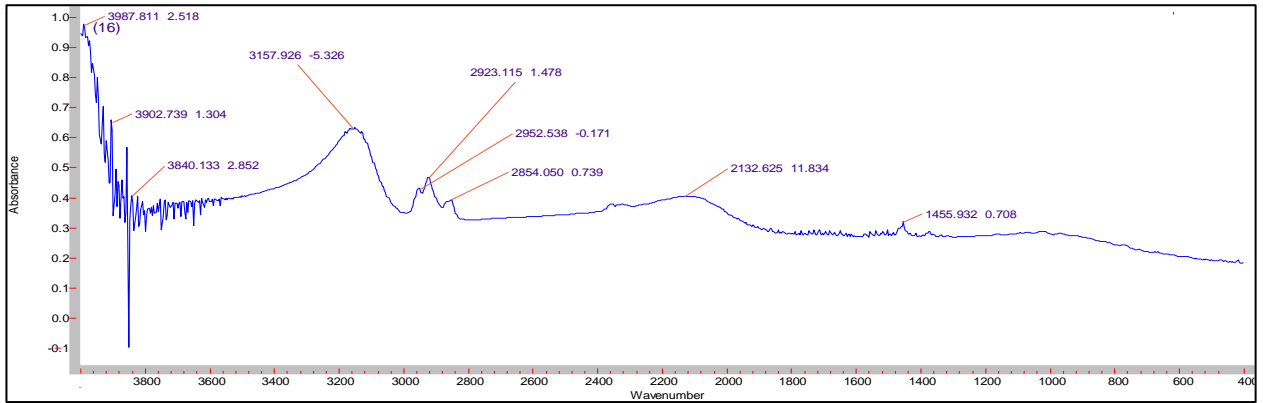
(3) 27,4 kGy, 15 mq/kq 5 ml trixlorbenzol



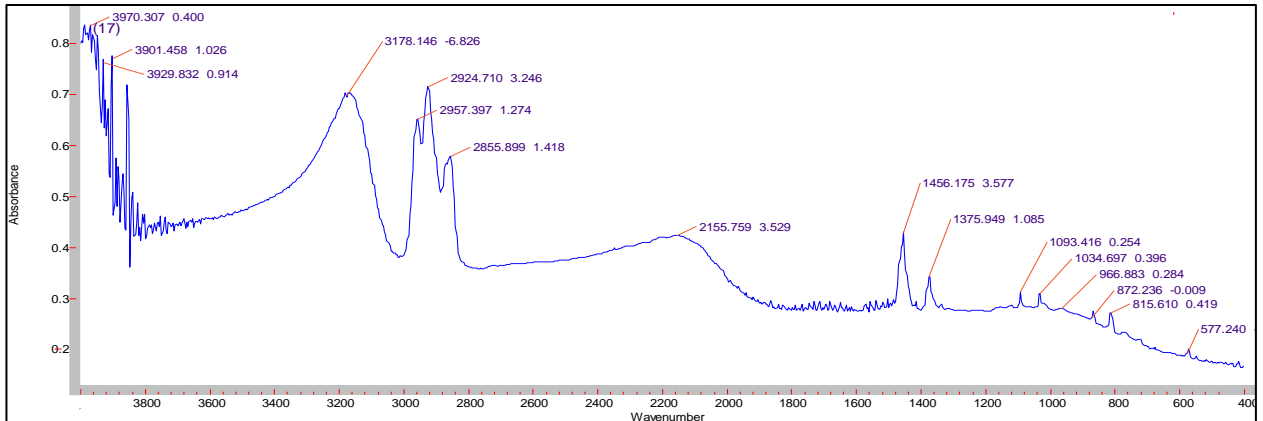
(4) 68,4 kGy, 15 mq/kq 5 ml trixlorbenzol



(1) İlkin, 40 mq/kq 5 ml trixlorbenzol

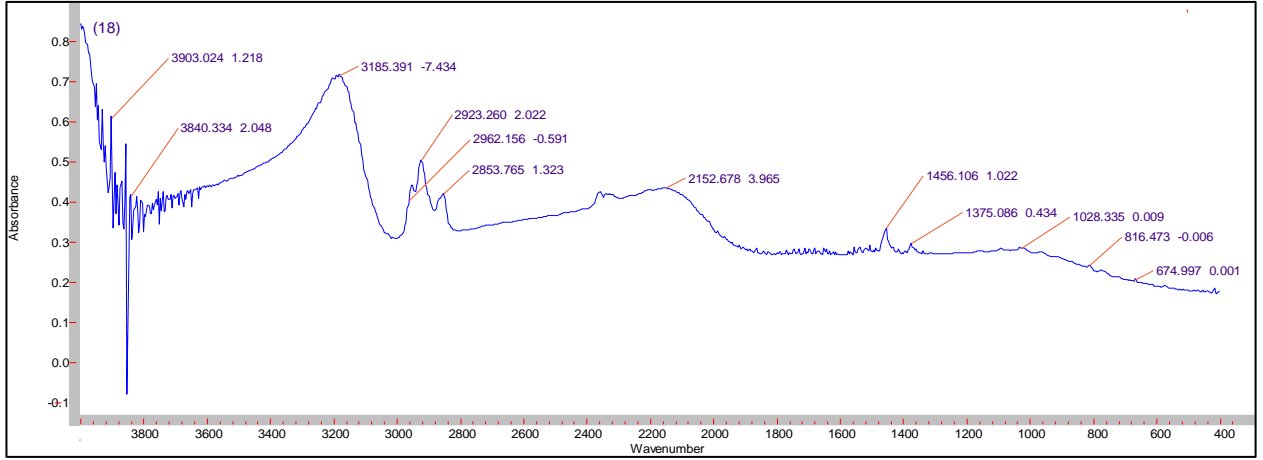


(2) 4,1 kGy, 40 mq/kq 5 ml trixlorbenzol

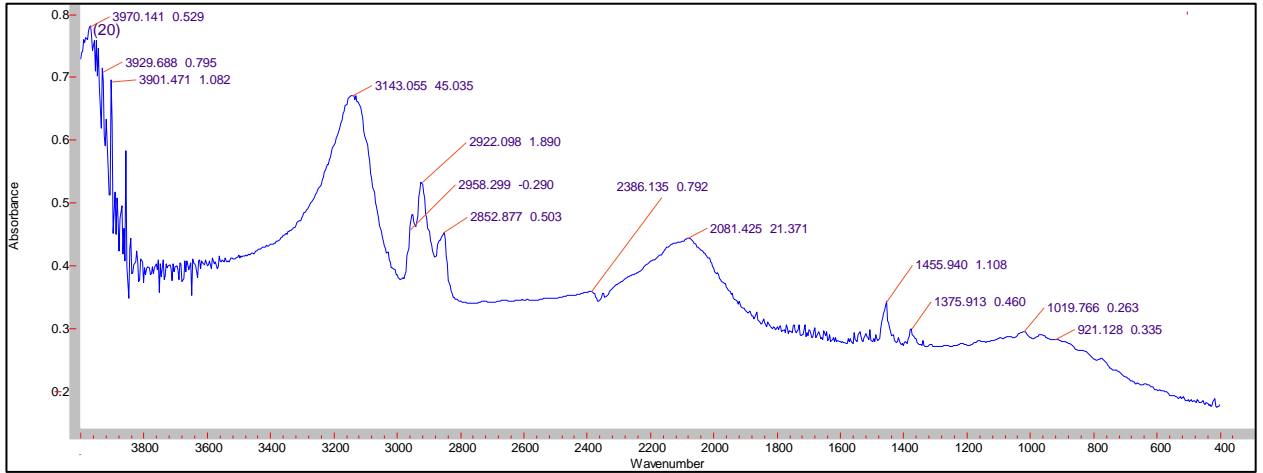


Şakil 2.4.1.

(3) 27,4kGy, 40 mq/kq 5ml trixlorbenzol



(4) 68,4 kGy, 40 mq/kq 5 ml trixlorbenzol



Şəkil 2.4.1. Tərkibində müxtəlif qatılıqlı trixlorbenzol olan transformator yağının radioliz prosesində müxtəlif udulma dozalarında (1 – D=0; 2 – D=4,1 kGy; 3 – D=27,4 kGy; 4 – D=68,4 kGy) nümunələrin İQ spektrləri

2.5. Transformator yağının radiolizinin ümumi qanunauyğunluqları

Güc transformatorları enerji sektorunda, o cümlədən atom energetikasında geniş istifadə olunur. Bu səbəbdən transformator yağlarının radiasiya davamlılığının öyrənilməsi vacib bir məsələdir. Atom elektrik stansiyalarının aqreqlarının və müxtəlif hissələrinin iş qabiliyyətinin təyininə həsr olunmuş müxtəlif qəza halları nəticəsində əmələ gələn elektrik avadanlıqlarının materiallarının radiasiyaya

davamlılığı ilə əlaqədar problemlər bir sıra işlərdə tədqiq olunmuşdur [297]. 1986-cı ildə Çernobil AES-də baş verən qəzadan sonra bu məsələ daha da aktuallaşmışdır. Bundan sonra İNES 4 (International Nuclear Events Scale) səviyyəsindən böyük bir sıra qəzalar baş verdi [112; 59; 114].

Müxtəlif qəza vəziyyətlərində əmələ gələn elektrik avadanlığının radiasiya davamlılığı ilə bağlı problemlər, atom elektrik stansiyaların müxtəlif hissələrinin və aqrekatlarının iş qabiliyyətinin təyin edilməsinə dair bir çox işlərdə tədqiq olunur [297; 120, s. 42-45; 83, s.100-103; 79, s. 701-704] işlərində qəza nəticəsində şüalanma zamanı, mümkün etibarlılığın azalmasının müəyyən edilməsi məqsədi ilə, daha çox funksional əhəmiyyətli komplektləşdirmə materialları və elektrik avadanlığı - transformator yağı və elektrik izolyasiyalı karton tədqiq edilmişdir.

Transformator yağı kimi mürəkkəb sistemin şüalandırılması, şüalanma enerjisinin udulmasına və yağ komponentləri arasında paylanmasına gətirib çıxarır. Şüalandırılmış sistemlərdə gedən mümkün kimyəvi çevrilmələri tam olaraq izləmək olmur. Bu səbəbdən [24, s.23-49, 96-122; 105, s.224-230; 107, 117] işlərində ayrıca komponentlər, həm kükürlü, həm də transformator yağından ayrılan aromatik birləşmələr öyrənilmişdir.

Qəza hallarının nəticələrini aradan qaldırmaq məqsədi ilə Qafqaz regionunda yerləşən Ermənistan Atom elektrik stansiyasında dövrü olaraq təmir işləri aparılır. Bir sıra tədqiqat işlərində [79, s.701-704; 83, s.100-103; 118, s.42-45] funksional əhəmiyyətli kompleks materiallar və elektrik avadanlıqları – transformator yağı və elektroizolyasiya karton qəza nəticəsində şüalanma hallarının əsasən transformatorlarda mümkün qədər azaldılmasının təyini məqsədi ilə tədqiq olunmuşdur.

Təcrübələr ГY-200 qamma qurğusunda doza gücü 0.25-9.4 R/s və $10^4 - 2 \cdot 10^5$ R doza arasında aparılmışdır. Tərkibində ~90% parafin-naften və ~10% aromatik karbohidrogenlər olan ГK-markalı (tipli) yağdan istifadə olunmuşdur.

10^6 və 10^7 rad dozada şüalanmış yağların İQ spektrləri tədqiq olunmuşdur. Xarakterik udulma sahələrinin dəyişilməsi göstərilmişdir: C-H rabitəsinin artması (dalğa uzunluğu $3000-2800 \text{ cm}^{-1}$), üçqat asetilen rabitəsinin nəzərə çarpmayan artımı

(dalğa uzunluğu 2400-2300 sm⁻¹), aromatik birləşmələrin miqdarının artması (dalğa uzunluğu 1500-1300 sm⁻¹). Dozanın artması ilə bu dəyişiklik artıq D=2·10⁵ R-də müşahidə olunur. İQ-spektrləri ilə təyin olunan quruluş dəyişiklikləri yağın elektrik xüsusiyyətlərinə təsir etməlidir, belə ki, aromatik birləşmələrin miqdarının artması impuls boşalmaların yanma gərginliyini artırmalıdır. Bundan başqa, müxtəlif şüalanma dozalarında müsbət və mənfi polyarlıqlı yüksək gərginlikli impulslardan asılı olaraq alovlanma gərginliyi və yağın elektrik möhkəmliyi öyrənilmişdir. Yuxarıda aparılan işin nəticəsi 10⁶ və 10⁷ rad dozada bu materialların xarakteristikalarının dəyişməsinə səbəb olan dağıdıcı prosesin baş verdiyini göstərir.

[79, s.701-704; 118, s.49-45] işində transformator yağının və yağ-baryer izolyasiyasının ionlaşdırıcı şüaların doza gücünün təsiri altında elektrik xassələrinin dəyişməsi öyrənilmişdir.

T-750 transformator yağının radiasiya elektrik keçiriciliyinin, elektrik sahəsinin gərginliyinin 10⁵ V/sm qiymətində qamma şüalanmasının doza gücündən asılılığı aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$\gamma_R = 1,35 \cdot 10^{-13} \sqrt{P_\gamma}$$

γ_R - radiasiya elektrik keçiriciliyi, om⁻¹sm⁻¹;

P_γ –udulan doza gücü.

Qeyri-polyar məhlulların ionlaşdırılması zamanı otaq temperaturunda yaşama müddəti 10⁻¹⁰ san-dən çox olmayan izolə olunmuş ion cütləri əmələ gəlir. Mənfi və müsbət ionların hərəkətliliyi 10⁻⁴ sm²/(Vs). Belə mayelərin, o cümlədən yağların radiasiya elektrik keçiriciliyi sərbəst yüklərlə təyin olunur, cütlərin başlanğıc rekombinasiyasının həcmdə çıxımı Onzaqer nəzəriyyəsi ilə təsvir olunur, elektrik sahəsi 10⁴ -dən 10⁶ V/sm -ə qədər olan sərbəst yüklərin çıxımının fərz olunan artımı ilkin halda 0,1/100 eV, son halda 2,0/100 eV olur.

Yağlarda ionların yüksək yürüklüyünə görə onların elektroda tez çətdirilməsi təsvir olunan effektlərin müşahidəsi üçün iki mühüm şərtin yerinə yetirilməsi vacibdir:

1. Aşağı intensivlikdə şüalandırma (ionların rekombinasiyaya qədər böyük

yaşama müddəti)

2. Yüksək gərginlikli elektrik sahəsi və elektrodlar arasındakı təbəqənin kiçik olması

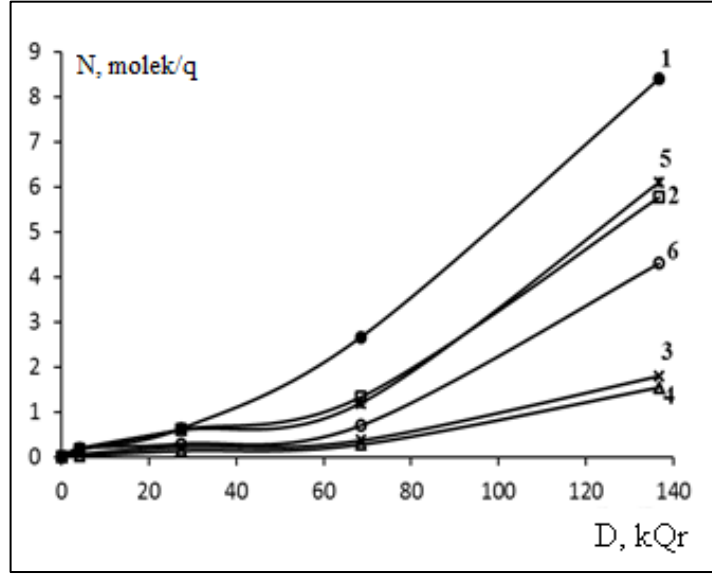
100 Hz tezlikli dəyişən elektrik sahəsində yağın radiasiya elektrik keçiriciliyinin doza gücündən asılılığının tədqiqatları göstərdi ki, doza gücünün $<10^4$ rad/san qiymətlərində onun təsiri kiçikdir. Ona görə də radiasiya elektrik keçiriciliyi doza gücünün $3 \cdot 10^4 - 10^6$ rad/san qiymətlərində tədqiq olunmuşdur.

$10^4 - 10^5$ rad/san doza gücündə protonların yağda qaçış məsafəsi ~ 1 mm olduğundan qalınlığı 0,5 mm olan yağ qatı götürülmüşdür. Göstərilmişdir ki, bu halda radiasiya elektrik keçiriciliyinin doza gücündən asılılığı qamma şüalanmada olduğu kimidir. Neytronlarla şüalanma zamanı “təpmə” protonlarının enerjisi 0,5 MeV təşkil edir. Ona görə də alınan effekt 10MeV-li protonlarla şüalanma zamanı alınan effektdən kiçik olur. Şüalanma sahəsində deşilmə gərginliyinin qiyməti transformator yağları, izolyasiya və kabel kağızı şüalanmamış nümunələrə nisbətən az dəyişir. Məsələn, transformator yağı üçün deşilmə gərginliyi 40 kV-dan şüalanma zamanı 42 kV-a kimi artır.

Bu işin məqsədi γ -şüalarının təsiri altında transformator yağlarının radiasiya davamlılığının öyrənilməsidir. Fiziki-kimyəvi parametrlərin, qaz məhsullarının, H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , sıxlıq, özülülük və xüsusi müqavimətin (29,7-237,6) kGy udulan doza intervalında dəyişməsi tədqiq olunmuşdur. Nümunələrin infraqırmızı-udma spektrləri də tədqiq olunmuşdur.

Yağ nümunələri statik şəraitdə tərkibində 5 ml yağ olan, həcmi 15 ml-lik şüşə ampullalarda ^{60}Co izotopunun γ -şüalarının təsiri altında şüalandırılmışdır. Şüalandırılma otaq temperaturunda aparılmışdır. Dozanın gücü ferrosulfat dozometriya üsulu ilə təyin edilmişdir və 0,21 Gy/san-yə bərabərdir. Transformator yağının sıxlığı piknometrik üsulla standart metodika ГOCT-3900-85 uyğun təyin olunmuşdur. Transformator yağı nümunələrinin xüsusi müqaviməti ГOCT-6581-75-ə uyğun ölçülmüşdür. Transformator yağının radiolizinin qaz məhsulları Agilent Technologies-7890A FİD-karbohidrogen, TCD-karbon oksidli (CO , CO_2) detektorlu qaz xromatoqrafi vasitəsilə aparılmışdır. Şəkil 2.5.1-də H_2 , CH_4 , C_2H_4 və C_2H_6 -nın

udulan dozadan asılı olaraq əmələ gəlməsinin kinetik əyriləri verilmişdir.



Şəkil 2.5.1. Transformator yağının radiolizi zamanı udulan dozadan asılı olaraq yaranan qaz məhsullarının kinetik əyriləri: 1 - $H_2 \cdot 10^{18}$; 2 - $CH_4 \cdot 10^{17}$; 3 - $C_2H_4 \cdot 10^{17}$; 4 - $C_2H_6 \cdot 10^{17}$; 5 - $C_3H_7 \cdot 10^{14}$; 6 - $C_4H_8 \cdot 10^{14}$.

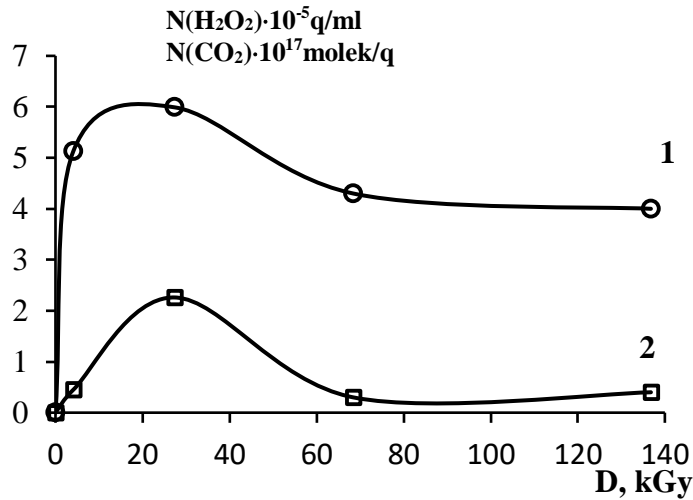
Göründüyü kimi, udulan doza 60 kGy olduqda bütün kinetik əyrilər induksiya periodu ilə xarakterizə olunur. Dozanın 60 kGy-dən yuxarı qalxması bu məhsulların yaranma sürətinin kəskin artmasına gətirib çıxarır. Ən yüksək sürət H_2 -nin yaranmasında müşahidə olunur. Sürətlərin qiymətlərinin ardıcılığı belədir: $w(H_2) > w(CH_4) > w(C_2H_4) > w(C_2H_6)$.

İnduksiya periodu həmçinin ΣC_3 , ΣC_4 karbohidrogenlərin yaranması zamanı da müşahidə olunur. C_5 , C_6 kimi ağır məhsullar yüksək dozalarda əmələ gəlir və yalnız 70 kGy-dən artıq dozada identifikasiya olunur. Belə ki, C_6 karbohidrogeninin yaranma sürəti C_5 -in yaranma sürətindən çoxdur.

Karbohidrogenlərdən başqa, hidrogen peroksid və karbon iki oksid kimi oksidləşmə məhsullarının yaranması müşahidə olunur. Şəkil 2.5.2-də udulan dozadan asılı olaraq H_2O_2 və CO_2 -nin yaranmasının kinetik əyriləri verilmişdir.

Göründüyü kimi, hər iki əyridə maksimum qatılıq 20-30 kGy dozada müşahidə olunur. Dozanın sonrakı artımı onun qatılığının azalmasına gətirir. Hidrogen peroksid üçün yaranma sürəti və maksimum qatılıq bir qədər çoxdur ($\sim 5-6$

dəfə). H_2O_2 və CO_2 -nin yaranmasının radiasiya-kimyəvi çıxımları müvafiq olaraq 3,6 və 0,18 molekul/100 eV-a bərabərdir. Alınan nəticələr öyrənilən udulan doza intervalında transformator yağının parçalanmasını göstərir və nəticədə bu dəyişiklik digər fiziki-kimyəvi kəmiyyətlərə təsir göstərəcəkdir. Cədvəl 5.1-də 29,7-237,6 kGy dozalarda şüalandırılmış işlənmiş transformator yağının sıxlığı və özlülüyünün qiymətləri verilmişdir.



Şəkil 2.25. Transformator yağının radioliz məhsullarının yaranmasının udulan dozadan asılı olan kinetik əyriləri: 1 - H_2O_2 , 2 - CO_2 .

Cədvəl 2.5.1

Transformator yağının sıxlığının (ρ) və özlülüyünün (ν) 29,7-237,6 kGy intervalında udulan dozadan asılılığı

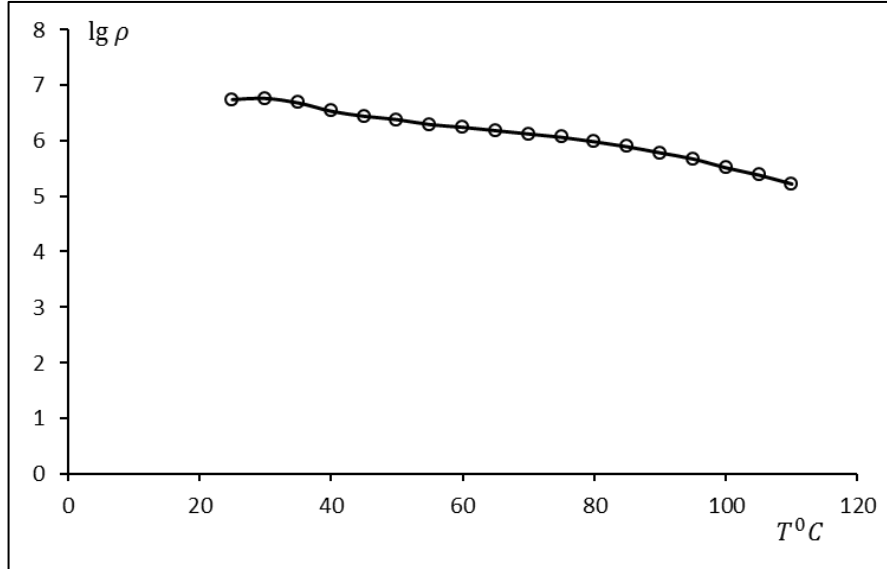
Doza	kGy					
	0	29,7	59,4	95	178,2	237,6
$\rho, q/sm^3$	0,86	0,66	0,59	0,6	0,6	0,6
$\nu, mm^2/san$	5,42	6,52	6,24	5,69	5,96	5,73

Cədvəldən görüldüyü kimi, doza artdıqca (60 kGy) yağın sıxlığı $0,86 q/sm^3$ -dən $0,6 q/sm^3$ -ə qədər azalır, sonra 60-237 kGy intervalında sabit qalır.

Özlülüyün udulan dozadan asılılığı zəif ekstremal xarakter daşıyır. Doza artdıqca özlülük artır, lakin 30 kGy-dən böyük dozada qiymətin 6,2-dən 5,7 mm^2/san -ə enməsi müşahidə olunur.

Dozanın artması ilə xüsusi müqavimətn azalması və müvafiq olaraq elektrik

keçiriciliyinin artması müşahidə olunur, bu isə parçalanma (destruksiya) prosesinin getməsi və oksidləşmə məhsulları, nisbətən yüksək yürüklüklü məhsulların əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır (şəkil 2.5.3). Göründüyü kimi, temperatur artdıqca yağın xüsusi müqaviməti azalır.



Şəkil. 2.5.3. Şüalanmış transformator yağı nümunələrinin xüsusi müqavimətinin 240 kGy dozada temperaturdan asılılığı.

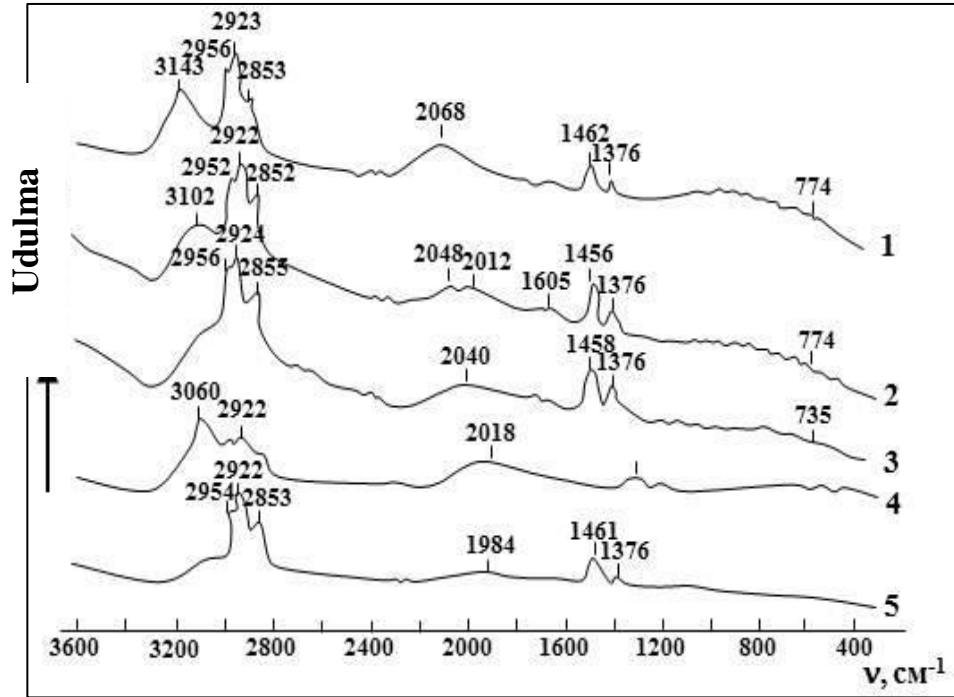
2.6. Transformator yağlarının radioliz prosesinin infraqırmızı spektroskopiya metodu ilə tədqiqi

Bu işdə infraqırmızı spektroskopiya metodu ilə müxtəlif udulma dozalarında T-1500 təzə transformator yağı nümunələrinin infraqırmızı udulma spektrləri tədqiq edilmişdir. Azərbaycanda Heydər Əliyev adına Neftayırma Zavodunun istehsalı olan təzə transformator yağı T-1500-dən istifadə edilmişdir. Nümunələrin infraqırmızı udulma spektrləri dalğa ədədi $\nu=3600-400 \text{ sm}^{-1}$ olan Varian 640 FT-İR Furiye-spektrometri vasitəsilə çəkilmişdir. Müxtəlif dozalarda şüalandırılan nümunələrin spektrləri KRS-5 kimi iki plastinkanın arasında nazik pərdə şəklində yerləşdirilərək eyni şəraitdə çəkilmişdir. Udulma zolaqlarının nisbi intensivlikləri (J_{maks}/J_0) hesablanmış, şüalanmamış və γ -şüalarla şüalandırılmış nümunələrin udulma zolaqlarının intensivliklərinin dozadan asılılıqları alınmışdır [56, s.97-99].

Yağ nümunələrinin şüalandırılması ^{60}Co izotopundan, γ - şüalarının təsiri

altında, statik şəraitdə, otaq temperaturunda, tərkibində 5 ml yağ olan 15 ml şüşə ampulalarda aparılıb. Udulan dozanın gücü 0,21 Gy/s təşkil edib.

Şəkil 2.6.1-də müxtəlif dozalarda şüalandırılmış transformator yağının İQ-udma spektrləri verilmişdir.



Şəkil 2.6.1. Müxtəlif dozalarda şüalandırılmış transformator yağının İQ-udma spektrləri: 1 – ilkin; 2 – 4,1 kGy; 3 – 27,4 kGy; 4 – 68,4 kGy; 5 – 136,8 kGy.

Şəkil 2.6.1-dən İQ-udma spektri $\Delta\lambda_1=2800-3300 \text{ sm}^{-1}$, $\Delta\lambda_2=2000 \text{ sm}^{-1}$, $\Delta\lambda_3=1350-1450 \text{ sm}^{-1}$ və $\Delta\lambda_4=600-1200 \text{ sm}^{-1}$ diapazonunda müşahidə edilir. Udulma zolaqları $\Delta\lambda_1$, $\Delta\lambda_2$, $\Delta\lambda_3$ oblastında dəqiq hesablanır.

Şəkil 2.6.1 (2-5)-də 4-136,8 kGy dozalarda şüalandırılmış nümunələrin udulma spektrləri göstərilmişdir. Görüldüyü kimi, dozanın artması ilə zolaqların intensivliyinin dəyişməsi kimi udulma müşahidə olunur belə ki, dəyişmənin xarakteri komponentin növündən asılıdır.

Zəif udulma zolaqları da daxil olmaqla $\Delta\lambda_4=600-1200 \text{ sm}^{-1}$ udulma zolağı spektrin yayılmış hissəsinə aiddir [24, s.23-49, 96-122]. Təyin edilmiş udulma zolaqları cədvəl 2.6.1-də verilmişdir.

Göründüyü kimi, spektrlərdə valent rəqsləri =C–H, müstəvi deformasiya rəqsləri - C=C və qeyri-müstəvi deformasiya rəqsləri - CH aromatik birləşmələr

müşahidə olunur. Bundan başqa valent rəqsləri - C–H və deformasiya rəqsləri - C–CH₃ (qeyri-simmetrik və simmetrik) alkanlarda müşahidə olunur.

Cədvəl 2.6.1

Transformator yağının təyin olunmuş udulma zolaqları

№	$\lambda_{\text{maks. sm}^{-1}}$, təcrübi	$\lambda_{\text{maks. sm}^{-1}}$ [117, s.11-20]	Rəqslər
1	3143	3030-3080	aromatik birləşmələrdə valent rəqsləri =C-H _B
2	2956 2923 2853	2962 2926 2872 2853	alkanlarda C-H valent rəqsləri
3	2068 2048 2040 1984	2000-1600	2000-1650 sm ⁻¹ intervalında qarışıq aromatik birləşmələr.
4	1605 geniş yayılmış spektr	1600–1500	aromatik birləşmələrdə müstəvi deformasiya rəqsləri C=C
5	1462 1376	1450 1380-1370	alkanlarda deformasiya rəqsləri C-CH ₃ (qeyri-simmetrik) və C-CH ₃ (simmetrik)
6	774; 735; 774 və s. geniş yayılmış spektr	770-730 760-690 810-750 770-715	qeyri-müstəvi deformasiya rəqsləri - CH aromatik birləşmələr

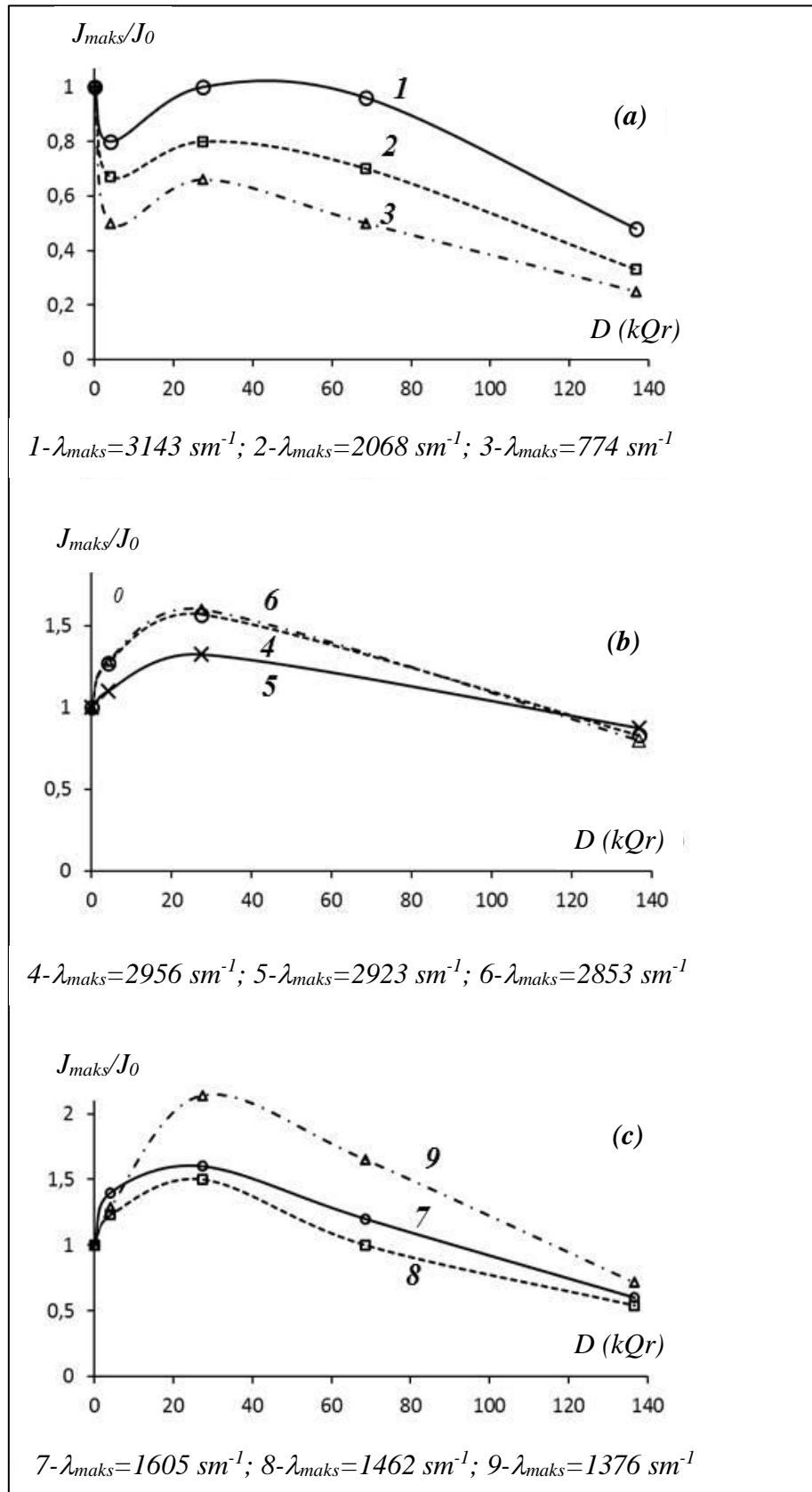
Şəkil 2.6.2-də udulan dozadan asılı olaraq zolaqların intensivliyinin J_{maks}/J_0 dəyişməsi göstərilmişdir.

Göründüyü kimi $\lambda_{\text{maks}}=3143 \text{ sm}^{-1}$, 2068 sm^{-1} və 774 sm^{-1} zolaqları üçün J_{maks}/J_0 qiyməti ilkin dozada (4 kGy-a qədər) azalır, dozanın 68,4 kGy-ə qədər artması ilə artır. Dozanın sonrakı artımı J_{maks}/J_0 qiymətini azaldır. Yuxarıda göstəriləyi kimi, bu udulma zolaqları aromatik karbohidrogenlər üçün xarakterikdir.

Aromatik karbohidrogenlərdən fərqli olaraq, alkanlar üçün xarakterik olan zolaqların intensivliyi 68,4 kGy dozaya qədər artır, sonra doza artdıqca azalır.

Transformator yağının şüalandırılması zamanı, ionlaşdırıcı şüalanma enerjisi hər komponentin elektron sıxlığına mütənasib olaraq udulur. Yağın əsas komponentləri alkanlar, sikloalkanlar və aromatik karbohidrogenlər olduğundan

enerji əsasən bilavasitə bu birləşmələrin molekulları tərəfindən udulur.



Şəkil 2.6.2. Transformator yağının müxtəlif udulma dozalarında (4-136,8 kGy) müvafiq udulma zolaqlarının nisbi intensivlikləri.

Belə mürəkkəb sistemin radiolizi müsbət yüklərin və elektronların həyəcanlaşması üçün verilən mümkün enerjinin hesabına radioliz məhsullarının çıxımı və spektri dəyişilir. Heksan (alkanlar), sikloheksan (sikloalkanlar) və benzol (aromatik karbohidrogenlər) molekulları müvafiq ionlaşma potensialına malikdir; 10,4; 9,9 və 9,2 eV [105, s.224-230]. İonlaşma potensialının müqayisəsi, heksanın və sikloheksanın “ana” ionlarını benzol molekullarına müsbət yüklərin ötürülmə mümkünlüyünü göstərir. Benzol molekulu karbohidrogen radikalları və hidrogen atomları ilə effektiv reaksiyaya girir.

Bundan başqa, elektron həyəcanlanmasının alkan və sikloalkan molekulundan benzol molekuluna verilməsi mümkündür, onlar daha yüksək energetik elektron vəziyyətindədir, məsələn, heksan molekulunun sinqlet halında enerjisi 9,13 və 9,84 eV təşkil edir. Baş verən kimyəvi proseslər oksidləşmə məhsullarının və qazların yaranmasına gətirir. Hidrogen peroksidin əmələ gəlməsi yağda həll olunmuş oksigenin artıqlığı ilə əlaqədardır. [107]-a əsasən, yağda həll olmuş hava, havanın tərkibinə daxil olmuş qazların hesabına dəyişir. Beləliklə, hava azot və oksigendən ibarət olub müvafiq olaraq 78 və 21% -dir, hava yağda həll olubsa, azot həcmə 69,8 və oksigen 30,2% təşkil edir. Transformator yağı mürəkkəb karbohidrogen tərkibinə malik olmaqla aşağıdakı komponentləri özündə birləşdirir: parafinlər 10-15%, naftenlər yaxud sikloparafinlər 60-70%, aromatik karbohidrogenlər 15-20%, asfalt-qətran maddələri 1-2%, kükürd birləşmələri <1%, azot birləşmələri <0,8%, naften turşuları <0,02%, antioksidləşdirici qarışıq (ionol) <0,2-0,5% [117]. T-1500 yağının əsas xüsusiyyətləri cədvəl 2.6.2-də verilib.

Cədvəl 2.6.2

T-1500-nin əsas göstəriciləri

T-1500 yağının göstəricilərinin adları	DÜST-ə görə normalar (TY)
Kinematik özlülük, mm ² /s; 50°C	8
Sıxlıq 20°C, kq/m ³	0,885
Natrium sınağı, optik sıxlıq	0,4
Turşu ədədi, mq KOH/q	0,01
Uçucu aşağı molekullu turşu, mq KOH/q	0,04
Turşu ədədi, mq KOH/q	0,2
Dielektrik itkinin tangens bucağı 90°C,%	0,5
Rəngi, NRV vahidi	1,5

Transformator yağının əsas komponentlərinin radiolizi elektrik və optik qeydiyyatlı impulsu radioliz üsulunun istifadəsi ilə və stabil məhsulların təyin edilməsi yolu ilə ətraflı öyrənilib. n-heksanın radiolizinin əsas məhsulları C_6H_{13} , C_4H_9 , C_3H_7 , C_2H_5 , CH_3 radikallarıdır, sikloheksanda isə – siklo- C_6H_{11} -dir. Radikalların radiasiya-kimyəvi çıxımları cəmi 5-6 zərrəcik/100 eV təşkil edir. Heksanın radiolizinin əsas molekulyar məhsulu molekulyar hidrogendir. Bundan əlavə böyük çıxımlarla heksen-1, heksen-2 (sis-trans) və dodekanlar əmələ gəlir ($G > 0,5$ molekul/100 eV).

Sikloheksanın radiolizinin əsas məhsullarından həmçinin molekulyar hidrogen olub və nəzərəçarpan çıxımlarla sikloheksen və disikloheksil ($G \sim 2-3$ molekul/100 eV) əmələ gəlir. Heksan və sikloheksandan fərqli olaraq, aromatik karbohidrogenlər yüksək radiasiya dayanıqlılığı ilə xarakterizə olunur. Benzolun radiolizi zamanı hidrogenin cəm çıxımı $G = 0,039$ molekul/100 eV təşkil edir. Polimer məhsulların əmələ gəlməsi daha effektiv baş verir $G = 1,1$ molekul/100 eV [97, s.397-399].

Mürəkkəb sistemin radiolizi zamanı elektron və yüklərin həyəcanlanmasına səbəb olan enerji ötürülməsi hesabına radioliz məhsullarının spektrləri və çıxımları dəyişir. Heksan, sikloheksan və benzol molekulları müvafiq olaraq 10,4; 9,9 və 9,2 eV ionlaşdırma potensialına malikdirlər [105, s.224-230]. İonlaşdırma potensialının müqayisəsi heksan və sikloheksanın “ana” ionlarından yükün benzol molekullarına ötürülməsi mümkünlüyünü göstərir. Benzol molekulları həmçinin hidrogen atomlarını və karbohidrogen radikallarını daha effektiv tuturlar. Bundan başqa, elektron həyəcanlanmasının alkan və sikloalkan molekullarından benzol molekullarına ötürülməsi mümkündür, çünki onlar daha yüksək energetik elektron vəziyyətə malikdirlər. Məsələn heksan molekulunun sinqlet vəziyyətinin enerjisi 9,13 və 9,84 eV təşkil edir [105, s.368]. Gedən kimyəvi proseslər H_2 , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} kimi qazabənzər məhsulların yaranmasına gətirir.

Aparılan tədqiqat işlərində ilk dəfə olaraq trixlorbenzolun və onun transformator yağında qarışığının ümumi kinetik qanunauyğunluqları – H_2 , H_2O_2 , pH parametrlərinin dozadan asılı olaraq dəyişməsi və maye radioliz məhsulları

infraqırmızı və Ultrabənövşəyi spektroskopiya və xromatoqrafik metodlarla tədqiq edilmişdir. Göstərilmişdir ki, H_2 və H_2O_2 qatılığı doza artdıqca artır və stasionar qiymətə çatdıqdan sonra H_2O_2 -nin qatılığının azalması müşahidə olunur. Radiasiya-kimyəvi çıxımları uyğun olaraq 0,045 və 0,76 molekul/100 eV təşkil edir. Radioliz prosesində xloruzlaşma reaksiyaları getdiyindən məhlulda doza artdıqca pH-ın qiyməti 6,4-dən 3,1-ə qədər azalır. Xromatoqrafik analizin nəticələri göstərir ki, maye məhsulları arasında daha yüksək molekul çəkili birləşmələr – dimer və trimerlər yaranır. Piklərin intensivliyi doza artdıqca xətti olaraq artır. Trixlorbenzol radioliz məhsullarının infraqırmızı və ultrabənövşəyi spektroskopiya metodları ilə tədqiqatı göstərir ki, doza artdıqca müxtəlif rabitələrə uyğun piklərin paylanması və intensivliyinin dəyişməsi baş verir. Böyük dozalarda 200-300nm arasında yeni intensiv udulma zolaqlarının yaranması müşahidə olunur. trixlorbenzolun radiolizi zamanı karbon qazının və aşağı molekullu karbohidrogenlərin yaranması müşahidə olunmur. Xromatoqrafik analiz göstərir ki, yalnız C_6 -dan böyük karbohidrogenlərin az miqdarda ($\sim(2-3) \cdot 10^{15}$ molekul/q) əmələ gəlməsi müşahidə olunmuşdur.

Trixlorbenzolun transformator yağında radiolizi zamanı doza artdıqca pH-ın dəyişməsi daha kəskin şəkildə müşahidə olunur və 68 kGy-də 62-68% təşkil edir. Bu halda H_2O_2 -nin radiasiya-kimyəvi çıxımı təmiz trixlorbenzolun radioliz prosesindən fərqli olaraq daha yüksək olur trixlorbenzolun yağda qatılıqdan asılı olaraq 3,6-6 molekul/100 eV təşkil edir. Bu isə trixlorbenzoldan fərqli olaraq transformator yağının radiolizi zamanı atomar hidrogenin çıxımının artması ilə əlaqədardır. Transformator yağında trixlorbenzolun qatılığı artdıqca CO_2 -nin radiasiya-kimyəvi çıxımı da artaraq 0,18-dən 1,8-ə qədər yüksəlir. Radioliz məhsullarının İQ spektroskopiya metodu ilə tədqiqatı göstərir ki, müşahidə olunan udulma oblastları yağın uyğun komponentlərinə aiddir. Trixlorbenzolun qatılığı az olduğundan ona aid zolaqlar praktik olaraq izlənmir. Udulma dozası artdıqca uyğun zolaqların paylanması və intensivliyin dəyişməsi baş verir. Transformator yağının radiolizi zamanı yaranan H_2O_2 və CO_2 qatılığının dozadan asılılığı da ekstremal xarakter daşıyır: böyük dozalarda onların qatılığının azalması baş verir. Baş verən radiasiya-kimyəvi proseslər nəticəsində dozadan asılı olaraq fiziki parametrlərin də dəyişməsi

müşahidə olunur. Belə ki, doza artdıqca yağın qatılığının və xüsusi müqavimətinin azalması müşahidə olunur.

Alınan nəticələr göstərir ki, trixlorbenzolun radiolizi zamanı enerji aromatik nüvə tərəfindən udularaq C-Cl və C-H rabitələrinin qırılmasına sərf olunur. C=C rabitəsi qırılmadığından karbon qazının yaranması baş vermir. Transformator yağı və tərkibində trixlorbenzol olan transformator yağının radiolizi zamanı isə enerji transformator yağının komponentləri tərəfindən udulduğundan molekulların dağılması nəticəsində yaranan karbon tərkibli radikalların həll olmuş oksigenlə reaksiyası nəticəsində karbon qazının, həmçinin karbohidrogen qazlarının yaranması müşahidə olunur.

III FƏSİL. POLİXLORBİFENİLLƏRİN VƏ POLİXLORBİFENİLLİ YAĞLARIN γ - VƏ ULTRABƏNÖVŞƏYİ ŞÜALARIN TƏSİRİ ALTINDA ÇEVRİLMƏ PROSESLƏRİNİN KİNETİK QANUNAUYĞUNLUQLARI

3.1. γ -şüalarının təsiri altında polixlorlu bifenillərin radiolizinin tədqiqi

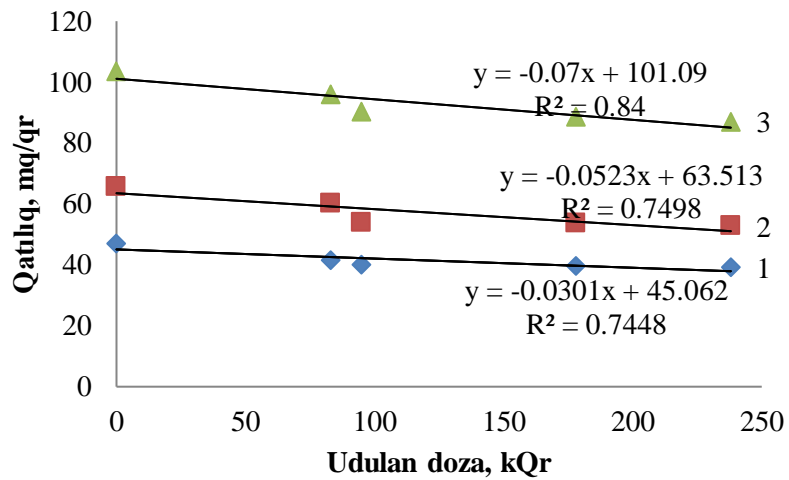
Ədəbiyyat materiallarının təhlili göstərdi ki, polixlorbifenil izomerlərinin radiolizinin tədqiqi spirtlər və maye karbohidrogen kimi həlledicilərin iştirakı ilə aparılmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, yağda həll olmuş oksigen olmadıqda qələvi əlavə edilməsi polixlorbifenilin zəncirvari xloruzlaşmasına gətirir. Zəncirvari prosesin sürəti oksigen, azot oksidi və s. kimi elektron akseptorlar olduqda azalır [213, s.1610-1616; 6, s.23-24; 1, s.111-112; 38, s.898-901; 53, s.388; 196, s.132-135]. Polixlorbifenilin zəncirvari xloruzlaşmasına səbəb əsasən solvatlaşmış elektronlardır. Bundan əlavə, elektronların tutulması ilə yaranmış bifenillərin və politsiklik aromatik karbohidrogenlərin (PAK) anion-radikalları zəncirvari proses mərhələlərində iştirak edirlər. Anion-radikal reaksiyalarını istisna etmək üçün tərkibində 90% polixlorbifenil izomeri (əsasən tri-, tetra-, pentaxlorbifenil) və 10% trixlorbenzol olan «Sovtol-10» texniki yağında polixlor bifenillərin radiolizi tədqiq edilmişdir. Bundan əlavə, bir sıra təcrübələrdə əsas komponenti pentaxlorbifenil olan kondensator yağı «Sovol» istifadə edilmişdir.

“Sovtol 10” tipli transformator yağının radiolizi zamanı udulma dozəsindən asılı olaraq polixlorbifenil izomerlərinin çevrilmə proseslərinin kinetikasi öyrənilmişdir. Tədqiq olunan nümunələr statik şəraitdə, otaq temperaturunda, şüşə ampulalarda, γ -şüaların təsiri altında şüalandırılmışdır. Udulan dozanın gücü standart ferrosulfat dozimetriya üsulu ilə təyin edilmişdir [48, s.167-169; 97, s.397-399]. Şüalanmadan sonra polixlorbifenil izomerlərinin Agilent Technologies 7820A markalı xromatoqraf vasitəsilə xromatoqrafik analizi aparılmışdır.

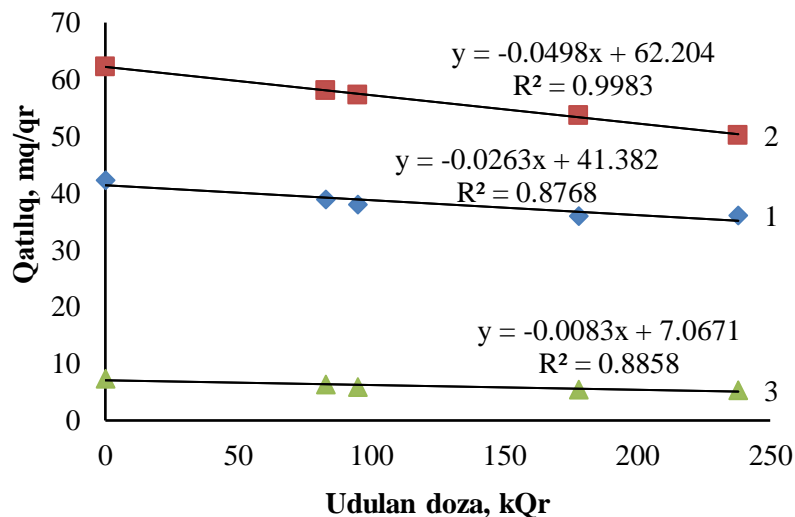
İdentifikasiya olunmuş izomerlər və homoloqlar polixlorbifenil 18 (2, 2', 5-trixlorbifenil), Polixlorbifenil 28+31 (2,4,4'-trixlorbifenil + 2,4',5-trixlorbifenil), Polixlorbifenil 52 (2,2',5,5'-tetraxlorbifenil), Polixlorbifenil 44 (2,2',3,5'-

tetraxlorbifenil), Polixlorbifenil 101 (2,2',4,5,5'-pentaxlorbifenil), Polixlorbifenil 118+149 ((2,3',4,4',5-pentaxlorbifenil + 2,2',3,4',5',6-heksaxlorbifenil), Polixlorbifenil 153 (2,2',4,4',5,5'-heksaxlorbifenil), Polixlorbifenil 138 (2,2',3,4,4',5'-heksaxlorbifenil), Polixlorbifenil 180 (2,2',3,4,4',5,5'-heptaxlorbifenil), Polixlorbifenil 194 (2,2',3,3',4,4',5,5'-oktaxlorbifenil) əhatə edir.

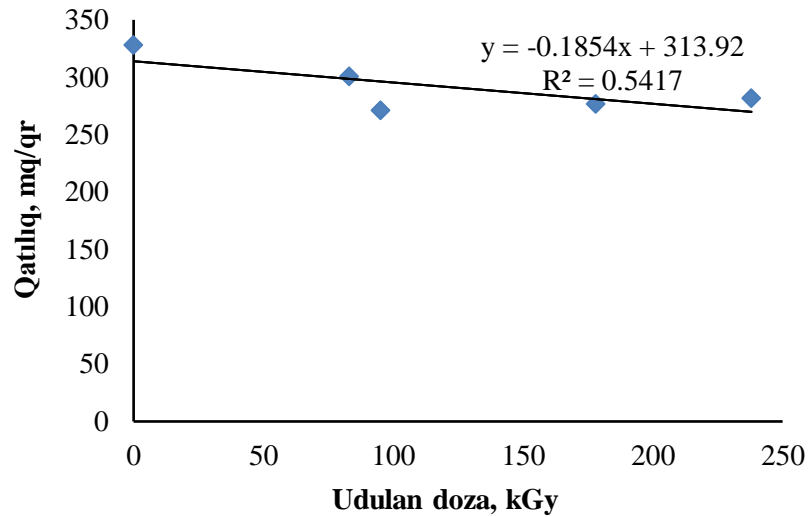
Şəkil 3.1.1, 3.1.2 və 3.1.3-də sistemin radiolizi zamanı udulan dozadan asılı olan Polixlorbifenil izomerlər və homoloqlarının qatılıqlarının 1-(52), 2-(101), 3-(149+118) dəyişməsi göstərilmişdir.



Şəkil 3.1.1. Polixlorbifenil 1- (52), 2 - (101), 3 - (149+118) izomerlərin qatılıqlarının udulan dozadan asılılığının dəyişmə kinetikasi (I=0,33 Gy/s).



Şəkil. 3.1.2. Polixlorbifenil 1- (153), 2 - (138), 3 - (180) izomerlərinin qatılıqlarının udulan dozadan asılılığının dəyişmə kinetikasi (I=0,33 Gy/s).



Şəkil 3.1.3. Polixlorbifenil izomerlərinin ümumi qatılığının udulan dozadan asılılığının dəyişmə kinetikasi (I=0,33 Gy/s).

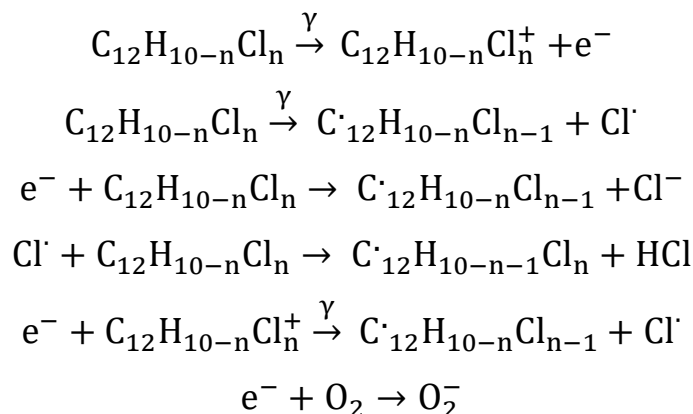
Göründüyü kimi, dozanın artması ilə bütün polixlorbifenil izomerlərinin qatılıqları xətti azalır. Kinetik əyrilərdən identifikasiya olunmuş izomerlərin parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımları hesablanaraq cədvəl 3.1.1-də verilmişdir.

Cədvəl 3.1.1

«Sovtol 10» tipli polixlorbifenil tərkibli yağın radiolizi zamanı təyin olunmuş polixlorbifenillərin parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımları

Polixlorbifenillər	Polixlorbifenil 52	Polixlorbifenil 101	Polixlorbifenil 149+118	Polixlorbifenil 138	Polixlorbifenil 153	Polixlorbifenil ümumi
Radiasiya-kimyəvi çıxım, G, molekul/100 eV	2,33	1,9	2,45	1,34	1,11	9,1

Alınan nəticələr polixlorbifenil tərkibli yağların radiolizi və solvatlaşmış elektronların tutulması ilə izah oluna bilər. Müəyyən edilmişdir ki, solvatlaşdırılmış elektronların di-, tetra- və dekaxlorbifenil molekulları ilə sürət sabitlərinin qiymətləri müvafiq olaraq $3,8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bərabərdir [261, s.1889-1893; 262, s.865-868; 282, s.601-609]. Elektronların oksigenlə reaksiyasının sürət sabitləri də $1,9 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bu tərtibdədir [27, s.407-414].



Yuxarıda deyilənləri nəzərə alaraq, polixlorbifenil yağlarının radiolizi zamanı elektronların, xlor atomlarının və polixlorbifenil molekulunun qatılığının zamandan asılı olaraq dəyişməsi üçün aşağıdakı tənlikləri yazı bilərik:

$$\begin{aligned}
\frac{\partial e}{\partial t} &= G_e * J * 10^{-2} - k_1[e][ArCl^+] - k_2[e][ArCl] - k_3[e][O_2] \\
-\frac{\partial [ArCl]}{\partial t} &= \omega_0 + k_2[e][ArCl] + k_4[Cl][ArCl] \\
\frac{\partial Cl}{\partial t} &= \omega_0 - k_4[Cl][ArCl]
\end{aligned}$$

G_e – polixlorbifenilnin radiolizi zamanı bütün elektronların radiasiya-kimyəvi çıxımı, molekul/100 eV;

J – udulan dozanın gücü, Gy/san; k_i - müvafiq reaksiyaların sürət sabitləri, $M^{-1}san^{-1}$;

ω_0 – polixlorbifenil molekulunun ionlaşma və parçalanma sürəti, $M \cdot san^{-1}$.

Polixlorbifenilnin qatılığı ilə müqayisədə həll olmuş oksigenin (O_2 -nin) qatılığının və doza gücünün kiçik qiymətində ω_1 və $\omega_3 \ll \omega_2$ olduğunu qəbul etmək olar. Onda,

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

Stasionar halda: $\frac{\partial Cl}{\partial t} = 0, \frac{\partial e}{\partial t} = 0$

Onda:

$$[e]_s = \frac{G_e^* \cdot 10^{-2}}{k_2 [ArCl]}, [Cl]_s = \frac{\omega_0}{k_4 [ArCl]} \text{ alarıq.}$$

Polixlorbifenil molekullarının parçalanmasının maksimum radiasiya-kimyəvi çıxımı üçün $G_{[-ArCl]} = 2 G_{ArCl^+, Cl} + G_e$ ifadəsini alarıq. Üzvi maddələrin radiolizi zamanı elektronların və ionların çıxımı təxminən 3 zərrəcik/100 eV tərtibində olduğundan $G_{[-ArCl]} = 8-9$ molekul/100 eV alınır [97, s.397-399].

Beləliklə, transformator və kondensator yağlarında, γ -şüalarının təsiri altında Polixlorbifenilin radiolizinin öyrənilməsi göstərir ki, udulan dozanın artması izomerlərin qatılığının xətti azalmasına gətirir. Təyin olunmuş polixlor bifenil izomerlərinin (Polixlorbifenil 18, Polixlorbifenil28+31, Polixlorbifenil 52, Polixlorbifenil 44, Polixlorbifenil101, Polixlorbifenil118+149, Polixlorbifenil153, Polixlorbifenil 138, Polixlorbifenil 180, Polixlorbifenil 194) deqradasiya proseslərinin radiasiya-kimyəvi çıxımları hesablanmışdır.

3.2. Polixlorbifenillərin və tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağlarının fiziki-kimyəvi və elektrofiziki parametrlərinə ultrabənövşəyi və γ -şüaların təsiri

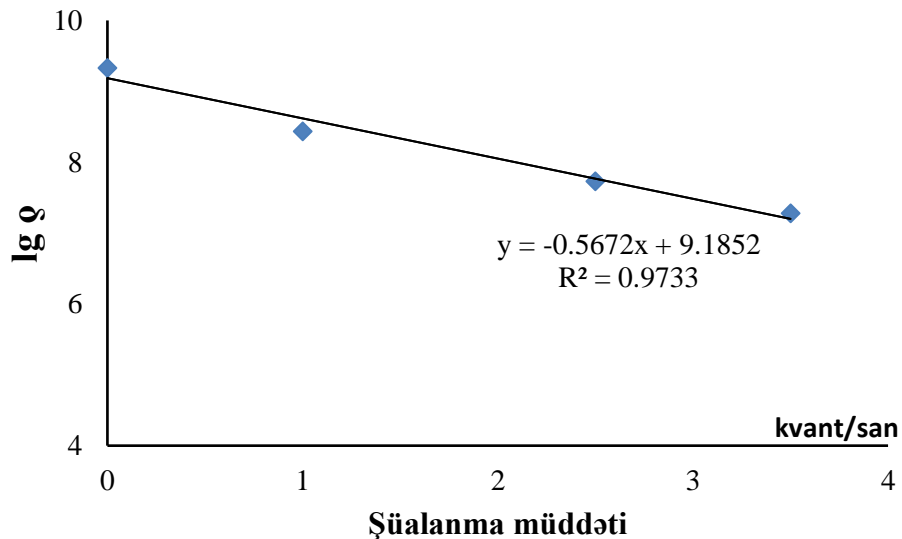
Ultrabənövşəyi işıq və γ -şüaların təsiri transformator yağı komponentlərinin kimyəvi dəyişilmələrinə gətirir. Ultrabənövşəyi işıq və γ -şüalarının təsir xarakteri fərqli olsa da, hər iki halda yağın qatılığının, özlülüyünün və keçiriciliyinin dəyişməsi baş verir, udulan doza 300 kGy-dək artdıqda, qatılığın, özlülüyün və xüsusi müqavimətin azaldığı göstərilmişdir. Bu zaman özlülük 48,3-dən 32,53 mm/s²-dək, qatılıq 1,54-dən 1,06 q/sm³-dək, xüsusi müqavimət lgg 9,5-dən 7,6-dək azalır [10, s.100-101; 28, s.15-28; 79, s.701-704; 273, s.45-50; 40, s.243-247].

Yağ qatının müqaviməti teraommetr E6-13A vasitəsi ilə təyin edilir, nümunənin temperaturunun dəyişmə sürəti $\beta \sim 1,5 \div 2^\circ/\text{dəq.}$ olmaqla xətti artır. Lövhələr arası gərginlik 100 V, lövhələrarası məsafə 400 mkn, gərginlik qradienti $2,5 \cdot 10^5$ V/m təşkil edir ki, bu zəif sahələrə aiddir. Belə şəraitdə görünür ki, Om

qanununa riayət olunur.

3.2.1. Polixlorbifenilli transformator yağının fiziki-kimyəvi və elektrofiziki parametrlərinə ultrabənövşəyi şüalarının təsiri

Şəkil 3.2.1.1-də transformator yağının ("Sovtol-10") xüsusi müqavimətinin Ultrabənövşəyi -şüalanma müddətindən asılılığı verilmişdir. $T=298\text{ K}$



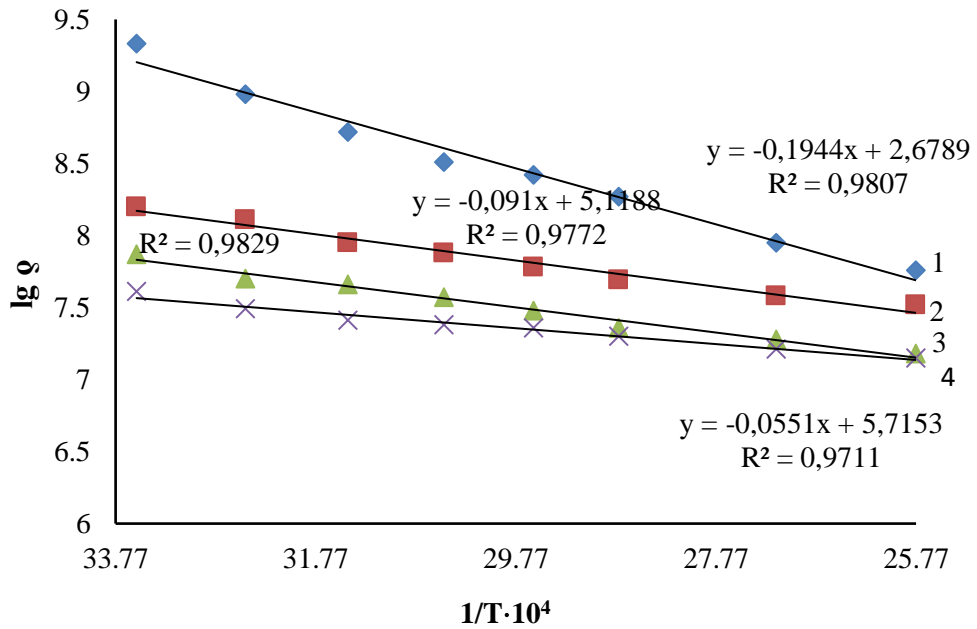
Şəkil 3.2.1.1. Transformator yağının ("Sovtol-10") xüsusi müqavimətinin ultrabənövşəyi -şüalanma müddətindən asılılığı $T=298\text{ K}$ ($I=2 \cdot 10^{15}$ kvant/san).

Göründüyü kimi, tədqiq edilən şüalanma müddəti intervalında xüsusi müqavimətin laqorifmasının $\lg \rho = 7,28$ -dək xətti azalması baş verir ki, bu da işlənmiş transformator yağlarının xüsusi müqavimətinə yaxındır [87, s.170-191]. Bu «Sovtol 10»-un kimyəvi tərkibinin dəyişməsi və daha yüksək xüsusi müqavimətə malik olan Polixlorbifenil molekullarının parçalanması ilə bağlıdır. Keçiriciliyin aktivləşmə enerjisini təyin etmək üçün şüalanmış nümunələrin xüsusi müqavimətinə temperaturun təsiri öyrənilmişdir.

Şəkil 3.2.1.2-də «Sovtol-10»-nun xüsusi müqavimətinin müxtəlif ultrabənövşəyi -şüalanma müddətlərində temperaturdan asılılığı verilmişdir.

Göründüyü kimi, $\lg \rho = f(1/T)$ koordinatlarında asılılıq xətti xarakter daşıyır ki, bu da öyrənilən temperatur intervalında (298-388 K) Arrenius qanununun ödənilməsini göstərir.

Müxtəlif şüalanma müddətlərində alınan əyrilərdən aktivasiya enerjiləri təyin edilərək cədvəl 3.2.1-də verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi şüalanma müddəti artdıqca xüsusi müqavimətin dəyişməsinin aktivləşmə enerjisi azalır, bu isə şüalandırılan sistemdə kimyəvi çevrilmələrin baş verməsi ilə əlaqədardır.



Şəkil 3.2.1.2. «Sovtol-10»-nün xüsusi müqavimətinin müxtəlif ultrabənövşəyi - şüalanma müddətlərində temperaturdan asılılığı ($I=2 \cdot 10^{15}$ kvant/s) (1 – ilkin nümunə; 2 - 1 saat; 3 – 2 saat 30 dəq; 4 -3 saat 30 dəq)

Cədvəl 3.2.1

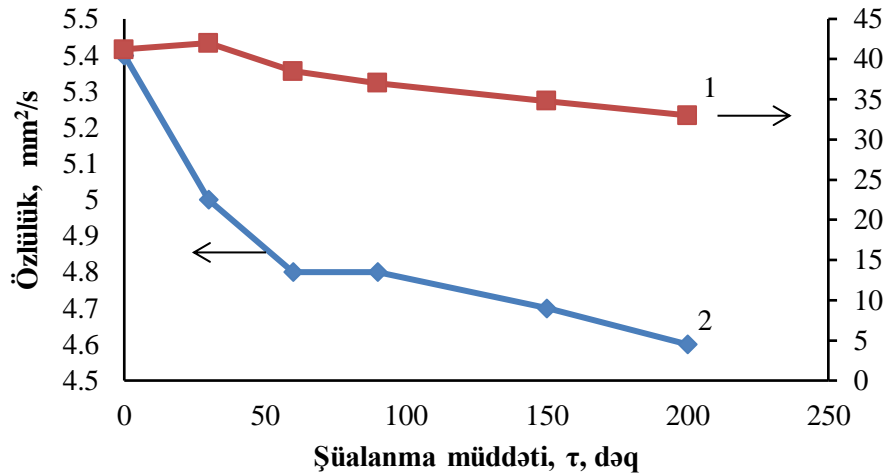
«Sovtol-10» transformator yağının müxtəlif şüalanma müddətlərində (0; 1; 2,5 və 3,5 saat) elektrik keçiriciliyinin dəyişməsinin aktivləşmə enerjiləri

τ şüalanma müddəti, saat	0	1	2,5	3,5
E_{aktiv} , kkal/mol	5,3	2,1	1,3	0,97

Polixlorbifenil yağları təzə halda xüsusi müqaviməti 10^{11} - 10^{12} Om^{-1}m olan güclü dielektriklərdir. İşlənmiş yağlarda təyin etdiyimiz xüsusi müqavimətin qiyməti 25°C -də təzə yağa nisbətən kiçik olub 10^9 Om^{-1}m -dir. Buna səbəb polixlorbifenil molekullarının şüalanmanın təsiri altında parçalanmasıdır. Yağların keçiriciliyi şüalanmanın təsiri altında zəif əlaqəli yüklərin ($\text{HCl} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$) yaranması və işlənmiş yağlarda metalların olması ilə əlaqədardır. Yağ qarışığının keçiriciliyi

həmçinin təcrübi olaraq təyin etdiyimiz metalların Cr, Mn, Fe, Rb, Sr, Zr, Mo, Ba və Pb olması ilə əlaqədar ola bilər.

Ultrabənövşəyi -şüalarının təsiri altında «Sovtol 10» özlülüyünün dəyişməsi şəkil 3.2.1.3-də verilmişdir. Özlülüyün müəyyən edilməsi DÜST-ün tələblərinə uyğun olaraq aparılmışdır.



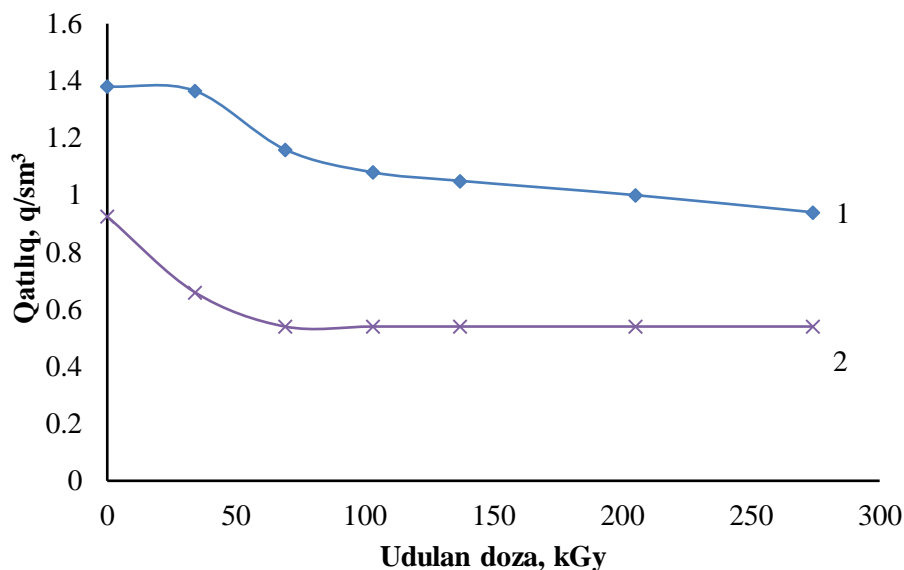
Şəkil 3.2.1.3. «Sovtol-10» yağının (1) və tərkibində «Sovtol» olmayan transformator yağının (2) özlülüyünün ($t=50^{\circ}\text{C}$) ultrabənövşəyi -şüalanma müddətindən ($I=2\cdot 10^{15}$ kvant/s) asılılığı.

Şəkil 3.2.1.3-dən görüldüyü kimi şüalanma müddəti artdıqca kinematik özlülük azalır ki, bu da yağın hərəkətililiyini artırır. Analoji asılılıq tərkibində Polixlorbifenil olmayan işlənmiş yağlar üçün alınmışdır.

γ -şüalarının və ultrabənövşəyi işığın təsirinin müqayisəsi üçün, «Sovol» işlənmiş kondensator yağının və tərkibində Polixlorbifenil olmayan transformator yağlarının sıxlığının udulan dozadan asılı olaraq dəyişmə kinetikasi öyrənilmişdir. Sıxlığın ölçülməsi üçün qüvvədə olan DÜST-ə uyğun olaraq 20°C temperaturda piknometrik metoddan istifadə edilmişdir. Metodiki hissədə qeyd edildiyi kimi «Sovol» yağı güc kondensatorlarında istifadə edilir.

Şəkil 3.2.1.4-də 280 kGy-ə qədər udulan doza intervalında qatılığın dəyişməsi göstərilmişdir. Görüldüyü kimi, udulan doza artdıqca, şüalanmış yağların sıxlığı azalır. 274 kGy dozada kondensator yağının sıxlığı tərkibində polixlorbifenil olmayan işlənmiş transformator yağının sıxlığına yaxınlaşır. Şüalanma zamanı sıxlığın

azalması komponentlərin, o cümlədən polixlorbifenil birləşmələrinin parçalanması və daha yüngül məhsulların yaranması ilə bağlıdır.



Şəkil 3.2.1.4. «Sovtol» kondensator yağı (1) və müxtəlif mənbələrdən götürülən tərkibində «Sovtol» olmayan işlənmiş transformator yağlarının (2) sıxlığının udulan dozadan ($I=0,38$ Gy/s) asılılığı.

3.3. Polixlorbifenilli transformator yağlarının fotokimyəvi parçalanması

Müxtəlif fərdi polixlorbifenillərin fotokimyəvi parçalanması [81, s.144-145; 92, s.1-16; 101, s.97-103; 150, s.775-784; 157, s.372-377; 177, s.188-189] işlərində tədqiq edilmişdir. [103, s.97-103] işində heksanda standart qarışıqda ultrabənövşəyi şüalarının KrCl (222 nm) baryer boşalmalı eksilampa təsiri altında 2,2',4,4',5,5'-heksaxlorbifenil (Polixlorbifenil 153) xloruzlaşması tədqiq edilmişdir. Ultrabənövşəyi şüalanma intensivliyi 3 mVt/sm^2 olduqda Polixlorbifenil-153-ün qatılığı 60 dəqiqə şüalandırıldıqdan sonra 2% -dən az təşkil edir [19, s.125; 81, s.144-145; 51, s.11-12; 52, s.877-879; 189, s.823-825].

Bu işdə «Sovtol 10» transformator yağının polixlorbifenil izomerlərinin ultrabənövşəyi fotolizi ultrabənövşəyi-spektroskopiya üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Bundan əlavə pH göstəricisinin dəyişməsi öyrənilmiş və fotoliz zamanı molekulyar xlorun kvant çıxımı müəyyən edilmişdir. İzomer tərkibinin təyin edilməsi üçün

nümunələrin şüalanmaya qədər xromotoqrafik analizi aparılmışdır.

Nümunələrin ultrabənövşəyi şüalanması, 253-546 nm intervalında rezonans xətləri olan ППК-4 tipli, orta təzyiqli civə lampasının tam spektrinin təsiri altında aparılmışdır. Şüalanma seli standart metodika ilə, asetondan CO-nun əmələ gəlməsinə görə ($\varphi_{CO}=1$ molekul/kvant) 250-320 nm intervalında ölçülüb və təcrübə şəraitində 2×10^{15} kvant/san təşkil edib. Tədqiq edilən nümunələrdə 14 mq/kq Polixlorbifenil olan transformator yağından istifadə olunmuşdur. Şüalanma müddəti 5-40 dəqiqə təşkil edib. Şüalanma statik şəraitdə otaq temperaturunda həcmi 20 ml olan kvars ampulalarda aparılmışdır. Nümunənin udulma spektrlərinin çəkilməsi üçün [31, s.102-105; 92, s.1-16] işlərindəki metodikadan istifadə edilmişdir. Şüalanmış nümunələrin ultrabənövşəyi spektrlərinin alınması üçün bir damcı yağ 10 mm-lik standart küvet divarı üzərində nazik qatla çəkilərək spektrofotometrində içində şaquli vəziyyətdə yerləşdirilir. Yağ tədricən divar səthindən dibinə süzülür və səthi gərilmə, islatma qüvvəsinin hesabına küvetin şaquli səthində nazik qat əmələ gətirir. Zaman keçdikcə yağ qatının qalınlığı azalır. Dəyişilməz udma spektrinə malik stabil yağ qatı nümunələr 23 saat havada saxlandıqdan sonra alınır. Alınmış stabil yağ qatının ultrabənövşəyi udma spektrləri Varian-Cary-50 spektrofotometrində 200-400 nm dalğa uzunluğu intervalında çəkilmişdir. Xromotoqrafik analiz üçün (Agilent Technologies 7820A) qaz xromatoqrafından istifadə edilmişdir. Dərəcələnmə əyriləri (CEN PCB Congener Mix 1·10 ug/ml in heptane, Supelco) standart 12 Polixlorbifenil izomerlərindən ibarət qarışıq üçün çəkilmişdir.

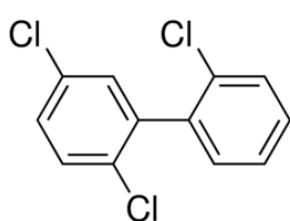
Tədqiq edilən transformator yağı nümunəsində aparılan xromotoqrafik analiz vasitəsilə aşağıdakı polixlorbifenil izomer və homoloqları təyin edilmişdir (cədvəl 3.3.1).

Tədqiq olunan tetra-penta və heksaxlorbifenil izomerləri «Sovtol -10»-da polixlorbifenillərin ümumi miqdarının ~96,5%-ni təşkil edir.

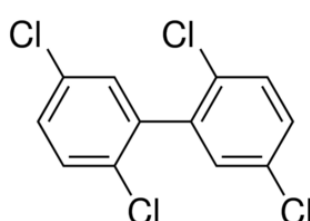
Şəkil 3.3.1-də yuxarıda qeyd edilmiş metodika ilə hazırlanmış və ultrabənövşəyi -şüalarının təsirinə məruz qalmış nümunələrin ultrabənövşəyi -udulma spektrləri verilmişdir. Polixlorbifenillərin udulma spektrlərində üç zolaq var: əsas zolaq 200-225 nm, K-zolaq 245-265 nm və zəif udulma zolağı 220-240 nm.

İdentifikasiya edilmiş polixlorbifenil izomer və homoloqları

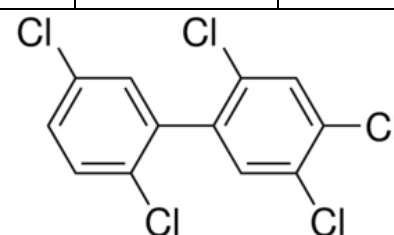
Polixlorbifenil	İzomerlər	miqdar, mq/kg	Nisbi hissə,%
Polixlorbifenil-18	2,2",5"-trixlorbifenil	< 0,7	0,43
Polixlorbifenil-52	2,2;5,5-tetraxlorbifenil	477	5,30
Polixlorbifenil-101	2,2",4,5",5"-pentaxlorbifenil	2986	21,60
Polixlorbifenil-149 + Polixlorbifenil-118	2,2",3,4",5,6"-heksa+2,3",4,4",5"- pentaxlorbifenil	5295	42,60
Polixlorbifenil-153	2,2",4,4",5,5"-heksaxlorbifenil	1278	11,50
Polixlorbifenil-138	2,2",3,4,4",5"-heksaxlorbifenil	2185	15,46
Polixlorbifenil-180	2,2",3,4,4",5,5"-heptaxlorbifenil	1840	2,96
Polixlorbifenil-194	2,2",3,3",4,4",5,5"-oktaxlorbifenil	< 0,4	0,07



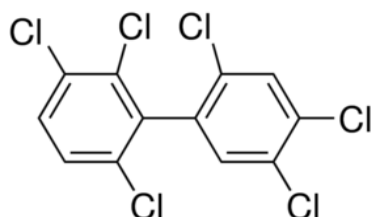
Polixlorbifenil 18



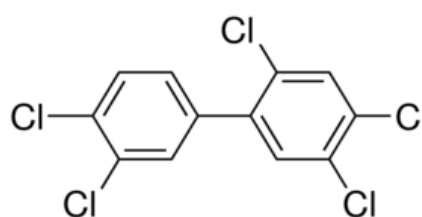
Polixlorbifenil 52



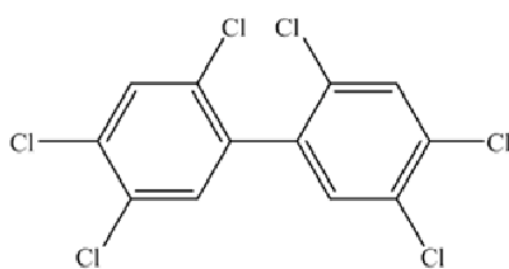
Polixlorbifenil 101



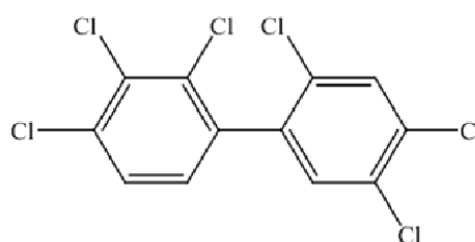
Polixlorbifenil 149



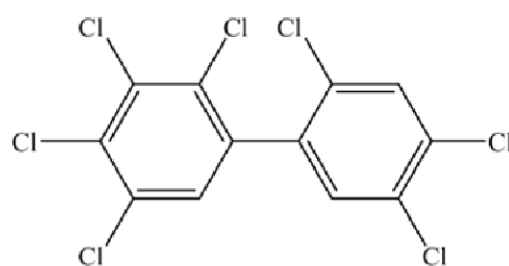
Polixlorbifenil 118



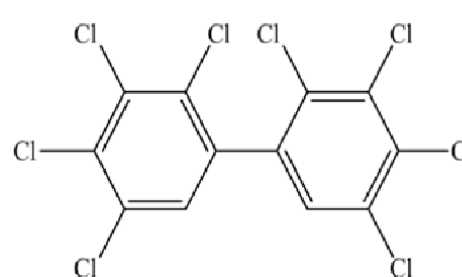
Polixlorbifenil 153



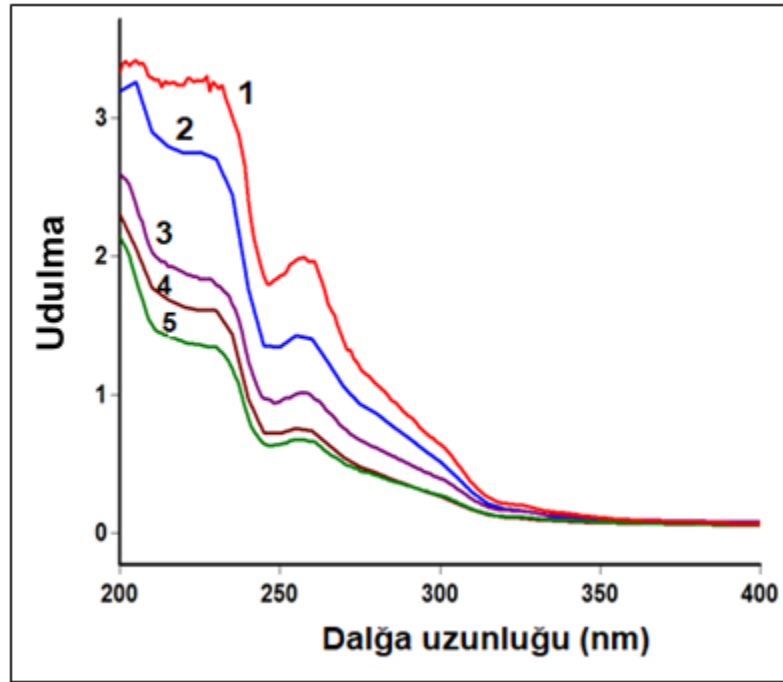
Polixlorbifenil 138



Polixlorbifenil 180



Polixlorbifenil 194



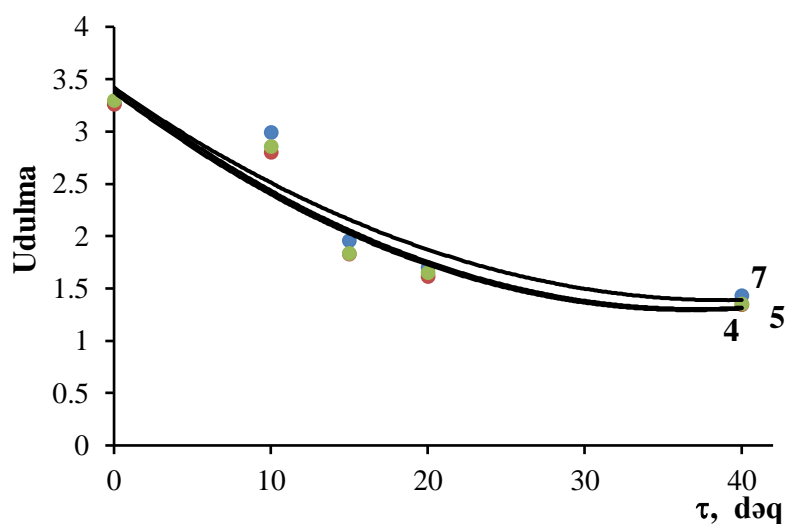
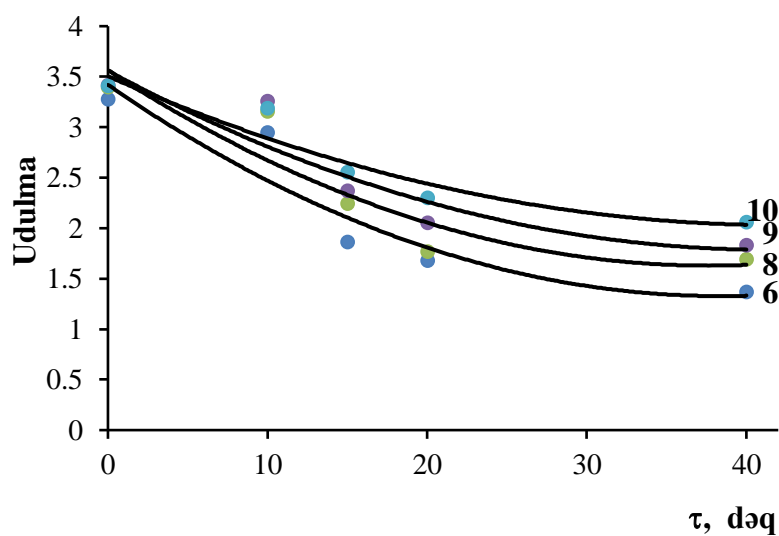
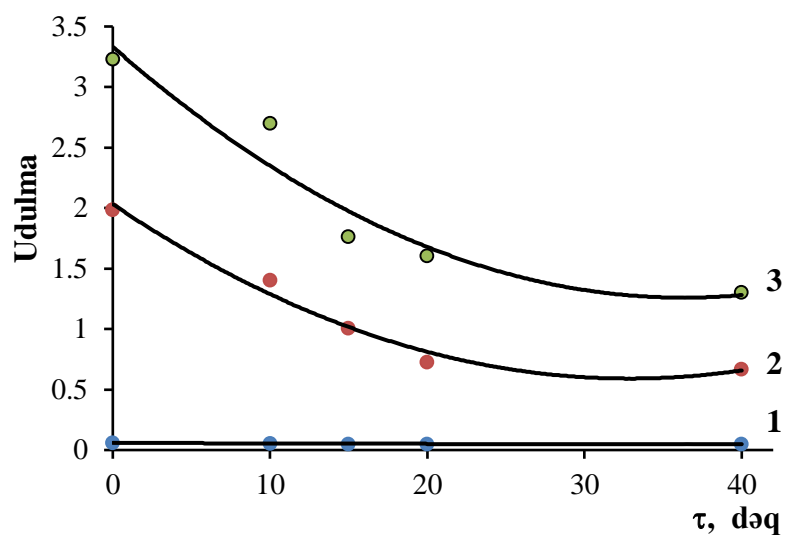
Şəkil. 3.3.1. Tərkibində “Sovtol -10” olan transformator yağının ultrabənövşəyi – fotolizi məhsullarının udulma spektrləri: 1 – ilkin; 2 – 10 dəq; 3 – 15 dəq; 4 – 20 dəq; 5 – 40 dəq şüalanma ($I=2 \cdot 10^{15}$ kvant/san).

Göründüyü kimi, güclü udulma $\lambda < 300$ nm dalğa uzunluğunda baş verir. Müşahidə olunan udulma zolaqlarının maksimumları $\lambda_{\max} = 201,9$ nm, 205,1 nm, 207,0 nm, 211,0 nm, 222,0 nm, 227,1 nm, 228,9 nm, 231,9 nm, 258,0 nm. Müəyyən edilmişdir ki, şüalanma müddəti artdıqca müvafiq zolaqların Abs (udulması) azalır (cədvəl 3.3.2 və şəkil 3.3.2).

Cədvəl 3.3.2

Tərkibində “Sovtol -10” olan transformator yağının ultrabənövşəyi fotolizi məhsullarının udulma zolaqlarının maksimumları

Udulma zolaqlarının maksimumları (λ , nm)	Abs, ilkin	10 dəq	15 dəq	20 dəq	40 dəq	Çevrilmə dərəcəsi, abs, %
258,0	1,989	1,404	1,011	0,730	0,672	66,2
231,9	3,232	2,700	1,765	1,609	1,305	59,6
228,9	3,257	2,800	1,828	1,610	1,341	58,8
227,1	3,298	2,852	1,832	1,650	1,348	59,0
222,0	3,279	2,944	1,862	1,680	1,367	58,1
214,0	3,265	2,991	1,956	1,700	1,429	56,2
207,0	3,394	3,156	2,245	1,770	1,689	50,2
205,1	3,414	3,256	2,369	2,055	1,831	46,3
201,9	3,407	3,189	2,556	2,300	2,062	39,5

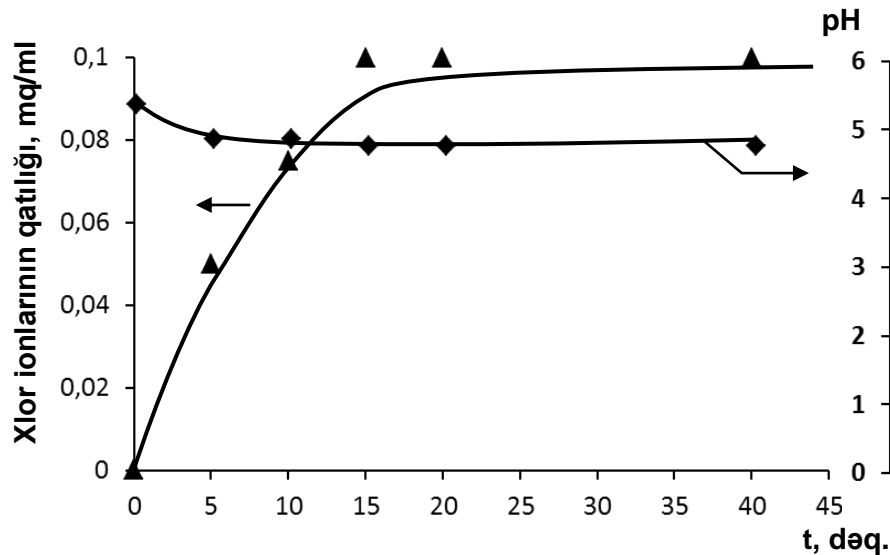


Şəkil 3.3.2. Tərkibində “Sovtol -10” olan transformator yağının şüalanma müddətindən asılı olaraq müvafiq uduulma zolaqlarının maksimumlarının intensivliyinin dəyişmə kinetikasi: $\lambda_{\max}(1-10)=669,0; 258,0; 231,9; 228,9; 227,1; 222,0; 214,0; 207,0; 205,1; 201,9$ nm ($I=2 \cdot 10^{15}$ kvant/san).

Göründüyü kimi, ultrabənövşəyi şüalarla $t=40$ dəq şüalandırdıqda udulma zolaqlarının Abs azalma dərəcəsi $\sim 40-66\%$ təşkil edir. Əsas udulma zolağı bütün konqenerlərdə (izomerlərdə) var və fenol halqasında S_0-S_2 keçidinə uyğundur. Orto-əvəzedilməyən və mono-əvəzedilən polixlorbifenillər də həmçinin K-zolaq müşahidə edilir. Bu fenol halqaları arasındakı əlaqəyə aid olub, S_0-S_1 keçidi ilə əmələ gəlir. K-zolaq 50-dən artıq konqenerlərdə var.

Ehtimal etmək olar ki, bu sahədə müşahidə edilən udulma həmçinin benzol komponentlərinin fotolizi ilə bağlıdır. Bunu [92, s.1-16; 101, s.97-103; 124, s.252-254] işlərindəki verilənlər təsdiq edir. Bu işlərdə, ultrabənövşəyi şüalanma zamanı transformator yağının benzol komponentlərinin dəyişməsi aşkar edilmişdir.

Fotokimyəvi təsir Polixlorbifenillərin xloruzlaşmasına gətirir ki, bu da Ultrabənövşəyi - şüalarının təsiri altında onların udulma zolağının intensivliyinin azalmasında öz əksini tapır. Əlavə təsdiqedici faktor kimi stasionar qatılığı $0,1$ mq/ml-ə çatan xlor əmələ gəlməsini və nümunələrin $5-40$ dəq intervalında şüalandırdıqda pH göstəricisinin zəif azalmasını $5,7-5,1$ göstərmək olar (şəkil 3.3.3).



Şəkil 3.3.3. Tərkibində "Sovtol -10" olan transformator yağında xlor ionlarının qatılığının və mühitin pH göstəricisinin şüalanma müddətindən asılılığı ($I=2 \cdot 10^{15}$ kvant/s).

Kinetik əyridən Cl^- ionlarının əmələ gəlməsinin kvant çıxımı hesablanmışdır ki, bu da ~ 1 təşkil edir. Yəni, ultrabənövşəyi -şüalarının udulması birkvantlı

mexanizm üzrə gedir. Polixlorbifenil molekullarını 250-300 nm dalğa uzunluqlu işıqla şüalandırdıqda sinqlet vəziyyətin selektiv həyəcanlaşması baş verir. Sonra həyəcanlanma interkombinasion konversiya (ikk) yolu ilə triplet səviyyəyə ötürülür ki, buradan da xlor atomlarının yaranması ilə polixlorbifenil molekullarının parçalanma prosesi gedir.

Baxılan dalğa uzunluğu intervalında həyəcanlaşma enerjisi (eV-larla)

$$E_{eV} = \frac{1240}{\lambda (nm)} \approx 4-5 \text{ eV təşkil edir.}$$

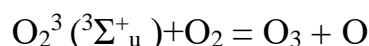
Yağda oksigen mövcud olduqda polixlorbifenil molekullarının triplet səviyyəsi həll olmuş oksigen molekulları ilə söndürülə bilər. Oksigen molekullarının energetik səviyyəsi 3.3.3 sayılı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 3.3.3

Oksigen molekullarının energetik səviyyələri [111, s.6-14]

Zərrəciklər	Səviyyə	Dissosiasiya enerjisi, eV	Həyəcanlaşma enerjisi, eV
O ₂	³ Σ _g ⁻	5,08	-
O ₂ [*]	¹ Δ _g	-	~1,0
O ₂ [*]	¹ Σ _g ⁺	-	~1,6
O ₂ [*]	³ Σ _u ⁺	-	~4,9
O ₂ [*]	³ Σ _u ⁻	-	~6,09

Göründüyü kimi oksigen molekulları 4 aşağı həyəcanlaşma səviyyəsinə malikdirlər ¹Δ_g (1 eV), ¹Σ_g⁺ (1,6 eV), ³Σ_u⁺ (4,9 eV), ³Σ_u⁻ (6,09 eV). Baxılan halda sonuncu həyəcanlaşma səviyyələri ultrabənövşəyi -kvantların enerjisinin az olması səbəbindən əmələ gəlmirlər (~5 eV). Buna görə oksigenin ilk 3 həyəcanlaşma səviyyəsinin əmələ gəlməsi ehtimal olunur. [105, s.224-230] işində uyğun olaraq həyəcanlaşma səviyyəsi O₂³Σ_u⁺ (4,9 eV)-dur. O₃ əmələ gəlməsi aşağıdakı reaksiyada verilir:



Baxılan sistemlərdə onlar əsasən transformator yağı komponentlərinin molekulları ilə, aromatik və digər tsiklik quruluşlu ikiqat rabitəsi olan reaksiyalarda iştirak edə bilirlər.

3.4. Tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağının radiolizinin ümumi qanunauyğunluqları

Transformatorların istismarı zamanı yağın keyfiyyəti istilik və elektrik sahəsinin təsirləri altında xeyli pisləşir ki, bu da sistemə olaraq transformatorlara yağ əlavə edilməsi zərurəti yaradır. Polixlorbifenil yağı «Sovtol-10» yüksək dielektrik xassələrə malik olduğundan uzun müddət əlavə üçün ondan istifadə edilmişdir. Bu proses 1980-ci illərin sonunadək, polixlorbifenil yağlarının istehsalının dayandırılmasına qədər davam etdi ki, bu da transformator yağlarının güclü “çarpaz” çirklənməsinə gətirmişdir. Bu işdə müxtəlif fiziki-kimyəvi üsulların (kolorimetrik, xromatoqrafiya üsulları, ultrabənövşəyi -spektroskopiya və rentgen fluorossensiya) tətbiq edilməsi ilə, işlənmiş transformator yağı nümunələrində ümumi xlor, xlorlaşmış bifenil izomerləri və metal qatılıqlarının tədqiqat nəticələri verilmişdir [201, s.42-47; 191, s.1-8; 61, s.123-126].

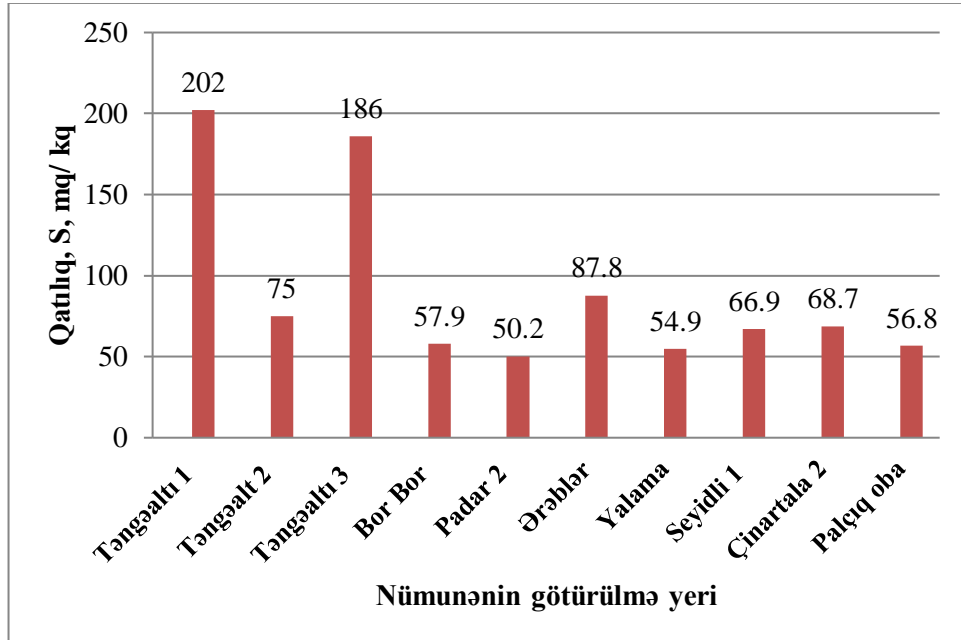
LX 2000 analizatoru vasitəsilə kolorimetriya üsulu ilə yağda xlorun miqdarını təyin etmək məqsədi ilə 5-15 il istismar edilən 100-ə yaxın transformator yağı nümunəsi tədqiq edilmişdir.

Təcrübə aşağıdakı qaydada keçirilib: sınaq şüşəsinə 5 ml yağ əlavə edib qapağı kip bağlanaraq və 5 ml ekstrakt maddəsi əlavə edilir. Qapaq kip bağlanaraq qarışıq açıq rəng alınana qədər çalxalanır. Qara qapaq hərdən açılaraq hava çıxarılır. Nömrələnmiş 20 ml-lıq ampulaları ilk yağ damlası gələnə qədər ağzıaşağı 3-4 dəqiqə saxlayıb, sonra ilk yağ damcısı gələnə qədər yavaşca sıxmaqla, kənardan ehtiyatla sıxaraq qarışıq qaba yığılır. Bundan sonra hazırlanmış nümunələrdə ümumi qeyri-üzvi xlorun miqdarının təyin edilməsi üçün analiz aparılır.

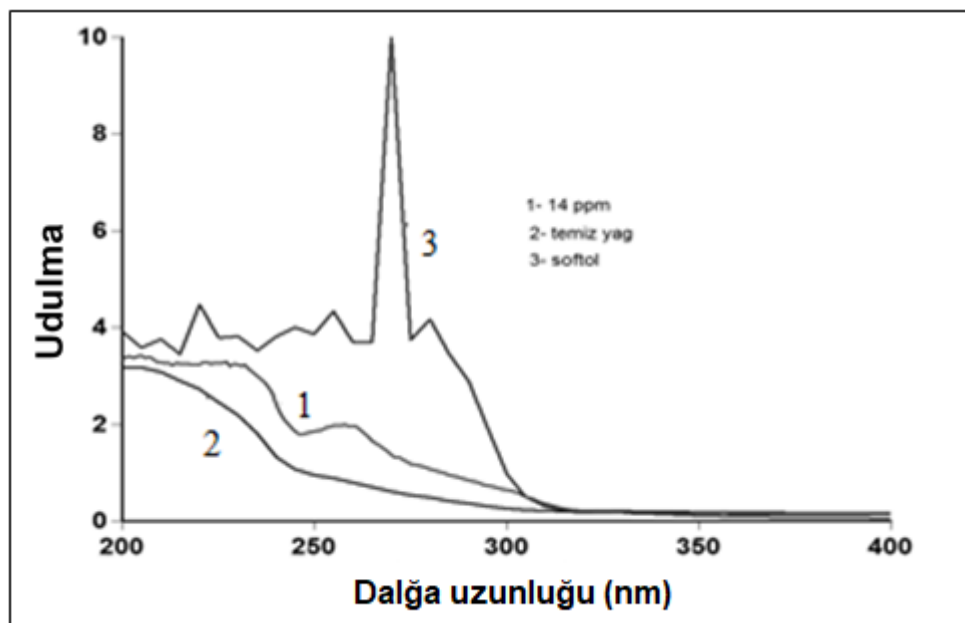
Analizin nəticələri şəkil 3.4.1-də verilmişdir. Analiz nəticələrinə əsasən nümunələrin 10%-dən çoxunun tərkibində polixlorbifenillərin miqdarı 50 mq/kq-dan artıqdır. Alınan nəticələr paylayıcı şəbəkədə transformator yağının çarpaz çirklənməsini göstərdi. Alınan məlumatlar Azərbaycan Respublikası Ekologiya Nazirliyi tərəfindən 2013-cü ildə aparılmış inventarlaşdırma nəticələrinə uyğundur [186, s.1-14; 229, s.20-64].

Polixlorbifenil izomerlərinin təyini üçün 200-400 nm intervalda ultrabənövşəyi

udulma spektrindən istifadə edilmişdir. Şəkil 3.4.2-də 3 yağ nümunəsinin spektrləri verilib: (1) – tərkibində 14 mq/kq xlor olan yağ, (2) – TM-1500 işlənməmiş yağ, (3) – tərkibində 90% Polixlorbifenil izomeri (əsasən tri-, tetra-, pentaxlorbifenil) və 10% trixlorbenzol olan «Sovtol-10» texniki yağı.



Şəkil 3.4.1. Xlorun qatılığı 50 mq/kq-dan artıq olan müxtəlif yerlərdən götürülmüş nümunələrn analiz nəticələri.

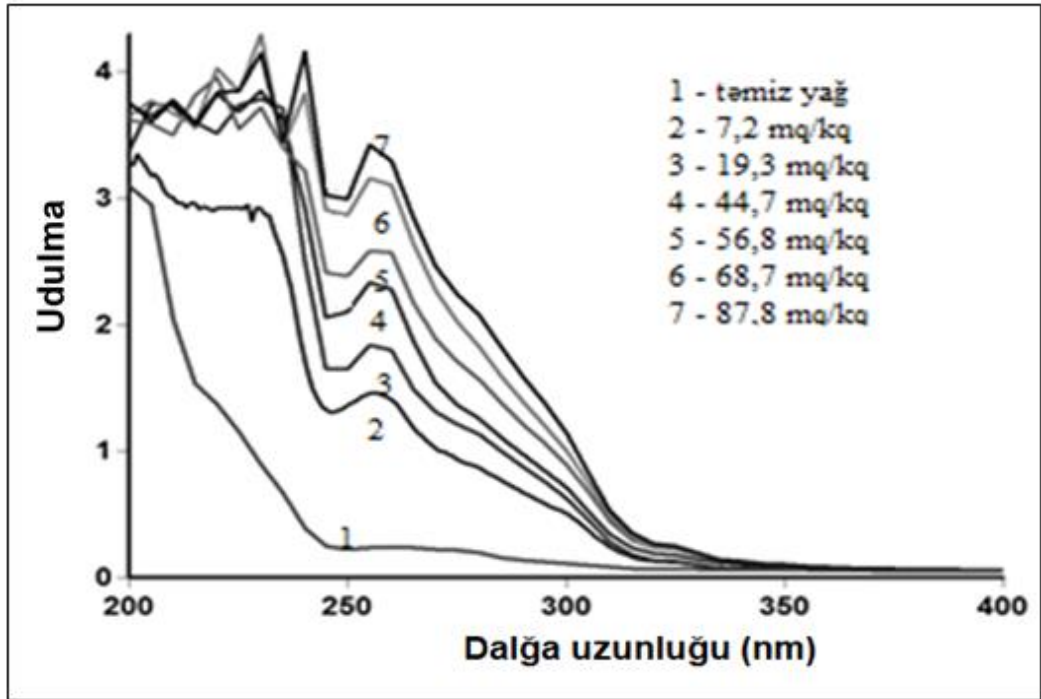


Şəkil. 3.4.2. Transformator yağının optik udulma spektrləri:

1 - tərkibində 14 mq/kq polixlorbifenil olan yağ , 2 – işlənməmiş yağ, 3 - Sovtol 10.

«Sovtol-10» nümunələrinin udulma spektrində polixlorbifenil izomerlərə xas olan zolaqlar var: əsas zolaq - 200-225 nm, 10 pik λ_{\max} 200,0; 201,9; 205,1; 207,0; 209,9; 214,0; 215,0; 220,0; 222,0; 225,0 nm; K-zolaq 245-265 nm, 6 pik λ_{\max} 244,9; 249,9; 255,0; 258,0; 260,0; 265,1 nm və zəif zolaq - 220-240 nm, 9 pik λ_{\max} 220,0; 222,0; 225,0; 227,1; 228,9; 230,0; 231,9; 235,1; 240,1 nm. İşlənmiş və işlənməmiş yağ nümunələrinə uyğun spektrlərdə həmçinin yuxarıda qeyd edilən sahələrdə udulma müşahidə edilir. İşlənməmiş yağdan fərqli olaraq, işlənmiş yağda 200-258 nm udulma oblastında yeni piklər müşahidə edilir. Bundan əlavə işlənmiş yağda müvafiq piklər daha çox intensivliyə malikdir. Çox güman ki, bu vaxt keçdikcə yağın istismar prosesində əmələ gələn aromatik strukturla (politsiklik) bağlıdır. Yağda aromatik birləşmələrin qatılığının artması onların oksidləşməsinə səbəb olur. Bundan əlavə onlar havadan suyu udaraq onun istismar xüsusiyyətlərini əhəmiyyətli dərəcədə azaldır.

Tərkibində müxtəlif miqdar polixlorbifenil olan transformator yağının optik udulma spektrləri şəkil 3.4.3-də göstərilmişdir.



Şəkil 3.4.3. Müxtəlif polixlorbifenil qatılıqlı transformator yağlarının optik udulma spektrləri: 1- işlənməmiş yağ; 2- tərkibində 7,2 mq/kq polixlorbifenil olan yağ; 3- 19,3 mq/kq; 4- 44,7 mq/kq polixlorbifenil; 5- 56,8 mq/kq polixlorbifenil; 6- 68,7 mq/kq polixlorbifenil; 7- 87,8 mq/kq polixlorbifenil.

Şəkil 3.4.3-dən göründüyü kimi, polixlorbifenillərin qatılıqları artdıqca müvafiq piklərin intensivliyi artır.

İşlənmiş yağın tərkibində adətən transformatorun metallik hissələrindən düşən bir sıra metallar olur ki, bunlar da yağın keçiriciliyində mühüm rol oynaya bilirlər. İşlənmiş yağ nümunələrində elementlərin analiz nəticələri cədvəl 3.4.1-də verilmişdir. Ümumilikdə 30 element müşahidə olunub ki, bunlardan 27-si metallardır.

Cədvəl 3.4.1

İşlənmiş yağ nümunələrində identifikasiya edilmiş metalların qatılıqları

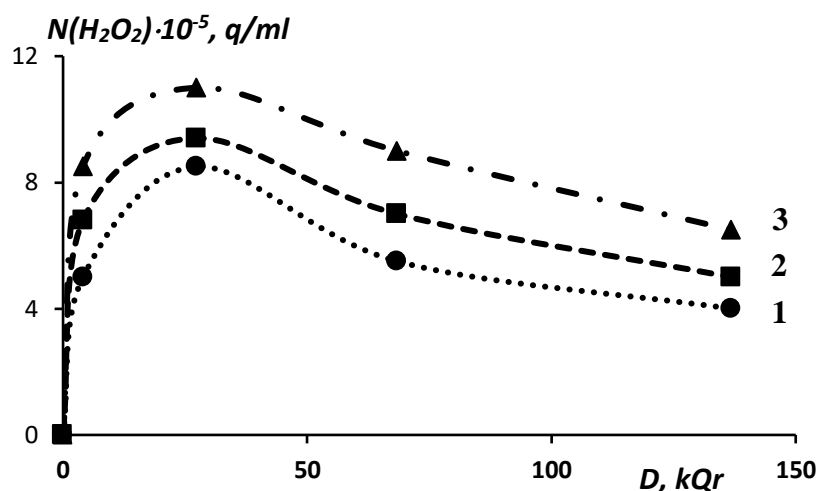
Nümunə №	Metalların qatılıqları, mq/kq								
	Cr	Mn	Fe	Rb	Sr	Zr	Mo	Ba	Pb
1.	36	101	207	18	37	82	82	<LoD	<LoD
2.	26	85	161	20	32	88	84	<LoD	18
3.	36	107	181	21	32	88	83	25	21
4.	17	82	157	18	32	81	84	<LoD	13
5.	17	82	162	20	33	78	82	20	16
6.	27	103	175	17	33	86	84	<LoD	14
7.	41	108	179	19	39	82	87	<LoD	<LoD
8.	27	106	163	16	33	80	85	<LoD	19
9.	30	106	187	21	31	83	80	24	15
10.	58	170	281	17	35	88	96	<LoD	19

Bu metallardan əlavə, qatılıqları cihazın həssaslıq dərəcəsiindən aşağı olan digər elementlər aşkarlanıb - P, S, Cl, K, Ca, Ti, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, I, Ba, Pt, Au, Hg. Analiz edilən nümunələr müxtəlif istismar müddəti olan transformatorlara aiddir. İstismar müddəti artdıqca Cr, Mn, Fe kimi metalların qatılığı artır, digər metalların qatılıqları isə dəyişməz qalır.

Tərkibində polixlorbifenillər olan transformator yağının radiolizi nəticəsində oksidləşmə məhsulları (H_2O_2 , CO_2) və transformator yağının komponentlərinin parçalanmasının qaz (C_1-C_7) məhsullarının dozadan və pH göstəricisinin qiymətinin yağda polixlorbifenilin miqdarından asılılıqları öyrənilmişdir.

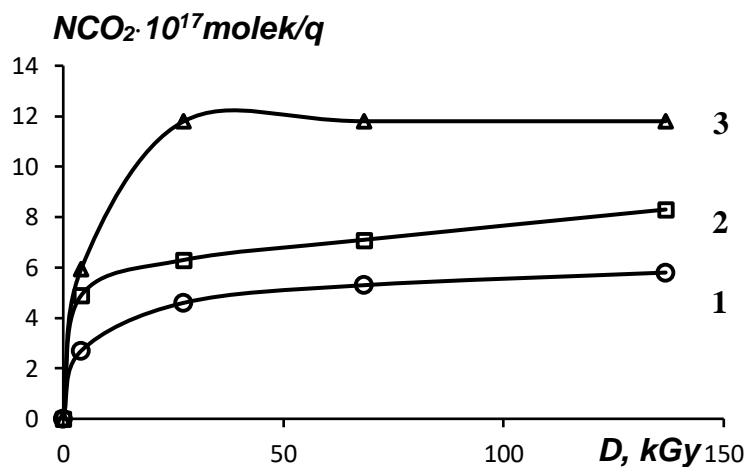
Şəkil 3.4.4-də H_2O_2 -nin qatılığının yağda polixlorbifenillərin müxtəlif miqdarlarında dozadan asılılığı verilmişdir. Göründüyü kimi, polixlorbifenilli transformator yağının radiolizi zamanı polixlorbifenilin baxılan qatılıq intervalında H_2O_2 -nin qatılığının dozadan asılılığı ekstremal xarakter daşıyır. H_2O_2 -nin maksimum qatılığı ~27kGy dozada müşahidə olunur. Dozanın böyük qiymətlərində H_2O_2 -nin

qatılığının azalması müşahidə olunur ki, bu da onun radioliz prosesində yaranan aktiv zərrəciklərin reaksiyası nəticəsində baş verir.



Şəkil 3.4.4. H₂O₂-nin qatılığının yağda polixlorbifenillərin müxtəlif miqdarlarında dozadan asılılığı. 1) 5, 2) 15, 3) 40 mq/kq polixlorbifenil.

Şəkil 3.4.5-də polixlorbifenilnin ilkin qatılığının müxtəlif qiymətlərində karbon qazının qatılığının dozadan asılılığı verilmişdir.



Şəkil 3.4.5. Polixlorbifenilnin ilkin qatılığının müxtəlif qiymətlərində karbon qazının qatılığının dozadan asılılığı 1) 5, 2) 15, 3) 40 mq/kq polixlorbifenil.

Doza artdıqca karbon qazının qatılığının artması və 27 kGy-dən yüksək dozalarda stasionar qiymətə çatdığı müşahidə olunur. Yuxarıda göstərilən kinetik ayrılardan polixlorbifenillərin müxtəlif ilkin qatılıqlarında qiymətləri hesablanmış və aşağıdakı cədvəldə verilmişdir (cədvəl 3.4.2). Alınmış nəticələr göstərir ki, baxılan

sistemlərin radiolizi zamanı H_2O_2 və CO_2 qazlarının radiasiya-kimyəvi çıxımı polixlorbifenilin ilkin qatılığından asılı olaraq artır.

Cədvəl 3.4.2

Tərkibində 5-40 mq/kq polixlorbifenil olan transformator yağının radiolizi zamanı H_2O_2 və CO_2 -nin radiasiya kimyəvi çıxımları

$C_{POLIXLORBIFENIL}$, mq/kq	G, molekul/100 eV	
	H_2O_2	CO_2
0	3,6	0,18
5	3,9	1,1
15	4,7	1,9
40	5,9	2,3

Baxılan sistemlərin radiolizi zamanı qaz məhsulları kimi H_2 -nin və karbohidrogenlərin CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} yaranmasının polixlorbifenillərin yağda ilkin qatılıqlarda kinetikasi öyrənilmiş, göstərilmişdir ki, polixlorbifenillərin ilkin qatılığından asılı olmayaraq yaranan məhsulların kinetik əyriləri müəyyən induksion perioda malikdirlər. Dozanın 68 kGy qiymətindən sonra baxılan qazların yaranma sürəti artır. 3.4.3 sayılı cədvəldə əsas qaz məhsullarının polixlorbifenillərin müxtəlif ilkin qatılıqlarında radiasiya-kimyəvi çıxımları verilmişdir. Cədvəldən göründüyü kimi radiasiya-kimyəvi çıxımları polixlorbifenillərin ilkin qatılığından asılı olaraq zəif dəyişir. Şəkil 3.4.6-da CH_4 -ün yaranma kinetikasi göstərilmiş və bu asılılıq digər qazlar üçün də analogi xarakter daşıyır.

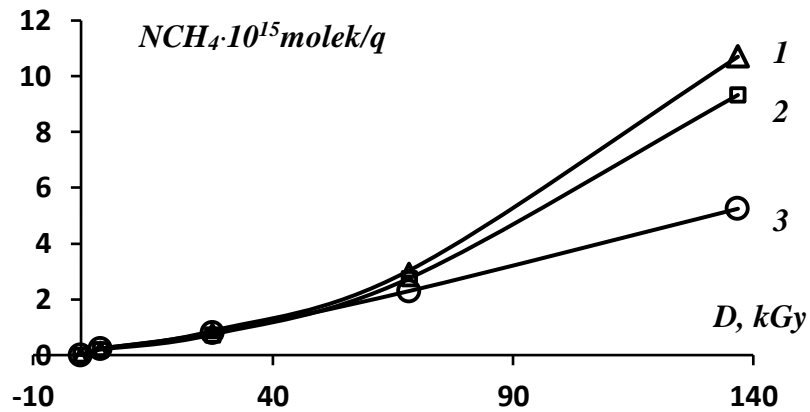
Cədvəl 3.4.3

Tərkibində 5-40 mq/kq polixlorbifenil olan transformator yağının radiolizi zamanı H_2 , CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 -nin radiasiya-kimyəvi çıxımları

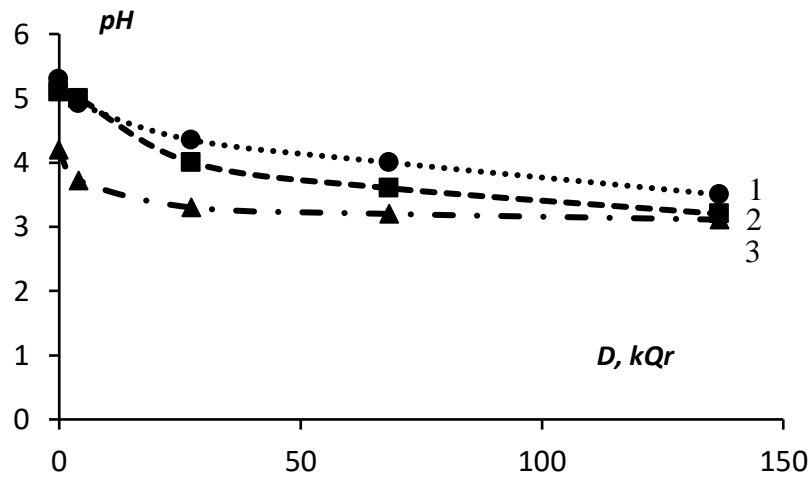
$C_{polixlorbifenil}$, mq/kq	G, molekul/100 eV			
	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6
0	0,24	0,65	0,30	0,13
5	0,31	0,44	0,21	0,19
15	0,35	0,47	0,15	0,11
40	0,41	0,51	0,2	0,12

$T_{transformator}$ yağının tərkibində olan polixlorbifenillərin radiolitik xloruzlaşma prosesinin pH göstəricisini xarakterizə edir. Şəkil 3.4.7 -də polixlorbifenilin müxtəlif ilkin qatılıqlarında pH göstəricisinin dozadan asılılı olaraq

dəyişməsi verilmişdir.



Şəkil 3.4.6. CH₄-ün yaranma kinetikasi 1) 5, 2) 15, 3) 40 mq/kq polixlorbifenil.



Şəkil 3.4.7. Polixlorbifenilin müxtəlif ilkin qatılıqlarında pH göstəricisinin dozadan asılılığı 1) 5; 2) 15; 3) 40 mq/kq polixlorbifenil.

Göründüyü kimi doza artdıqca pH göstəricisinin qiyməti azalır, bu isə polixlorbifenillərin xlorozlaşması nəticəsində turşu xarakterli birləşmələrin yaranması ilə əlaqədardır.

[22, s.115-117] Sovtol markalı transformator yağından istifadə edilmişdir, identifikasiya edilmiş polixlorbifenillərin ümumi konsentrasiyası (polixlorbifenil 18 (2,2',5-trixlorbifenil), polixlorbifenil 28+31 (2,4,4'-trixlorobifenil + 2,4',5-trixlorbifenil), polixlorbifenil 52 (2,2'), 5,5'-tetraxlorobifenil), polixlorbifenil 44 (2,2',3,5'-tetraxlorobifenil), polixlorbifenil 101 (2,2',4,5,5'-pentaxlorobifenil), polixlorbifenil 118 + 149 (2,3',4,4',5-pentaxlorobifenil + 2,2',3,4',5,6-heksaxlorobifenil), polixlorbifenil 153 (2,2',4,4',5,5' - heksaxlorobifenil), polixlorbifenil 138 (2,2',3,4,4',5'-heksaxlorobifenil),

polixlorbifenil 180 (2,2',3,4,4',5,5'-heptaxlorobifenil), polixlorbifenil 194 (2,2',3,3',4,4',5,5'-oktaxlorobifenil)) 165,4 q/kq təşkil etmişdir. Hazırlanmış nümunələr γ -şüalarının və ultrabənövşəyi işığının (orta təzyiqli civə lampasından (PRK-4) təsiri altında şüalandırılmışdır.

Polixlorbifenil analizi ABŞ Ətraf Mühit Agentliyi [6, s.23-24] tərəfindən hazırlanmış metod əsasında aparılmışdır. Xromatoqrafik (Agilent Texnologiyalar 7820A) analiz vasitəsilə 12 PXB-dən ibarət standart qarışığın xromatoqrammaları alınmışdır. (CEN polixlorbifenil Congener Mix 1, Supelco). İdentifikasiya edilmiş polixlorbifenillərin şüalanma müddətindən aslı olaraq kinetikasi öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, 5 Mrad dozaya kimi Polixlorbifenil-44 və Polixlorbifenil 101-in qatılığı artır və dozanın sonrakı artımı qatılığın azalmasına gətirir. Radioliz prosesindən fərqli olaraq nümunələrin fotolizi zamanı şüalanma müddəti artdıqca Polixlorbifenillərin qatılığının azalması müşahidə olunur. Polixlorbifenillərin qamma şüalarının və Ultrabənövşəyi şüalarının təsiri altında öyrənilmiş doza intervallarında çevrilmə dərəcəsi müəyyən edilmiş və göstərilmişdir ki, radioliz zamanı çevrilmə dərəcəsi 44,0-56,6% (50 Mrad), fotoliz zamanı isə 86,0-87,9% (20dəq) təşkil edir. Göründüyü kimi fotoliz prosesi polixlorbifenillərin deqradasiyası üçün daha effektiv olur.

3.5. Transformator yağının əsas komponentlərindən ibarət model sistemlərin radioliz prosesinin tədqiqi

Transformator yağları mürəkkəb quruluşa malik olub doymuş karbohidrogenlərdən, naftenlərdən və aromatik birləşmələrdən ibarət fraksiyalara malikdir. Bu fraksiyaların çəki faizi ilə paylanması təxminən aşağıdakı kimidir:

Doymuş karbohidrogenlər 10-15%, naftenlər 60-70%, aromatik birləşmələr 15-20%. Yağların fraksiya tərkibini nəzərə alaraq 4 sistemin infraqırmızı spektrləri cədvəl 3.5.1-də müqayisə edilmişdir. Alınmış spektrlər şəkil 3.5.1-də göstərilmişdir.

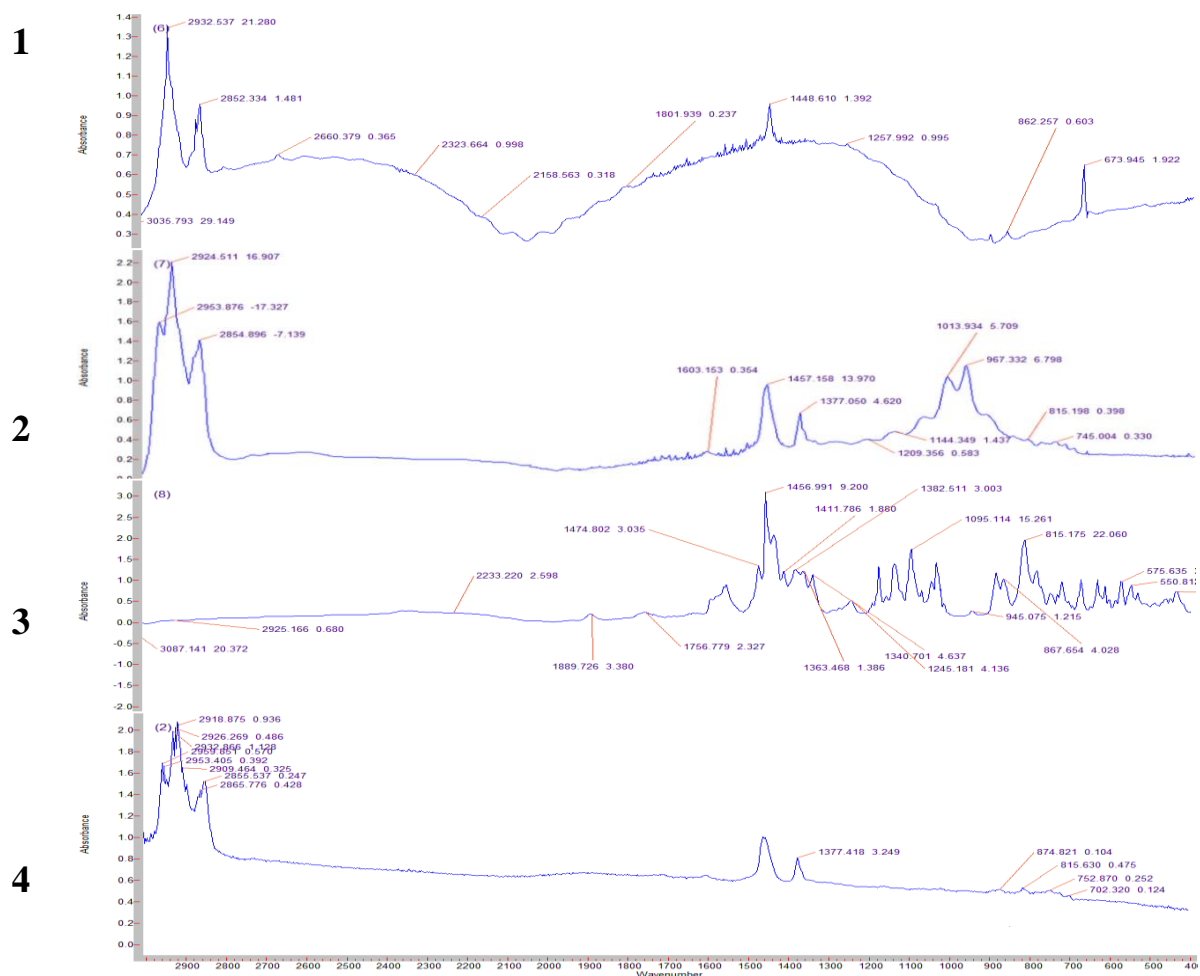
Ədəbiyyat məlumatlarına əsasən müşahidə olunan udulma zolaqları CH_2 , CH_3 , $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{Cl}$ qruplara uyğun valent və deformasiya rəqslərinə aiddir. Şəkil 3.5.1-dən göründüyü kimi şüalanma nəticəsində yağlarda uyğun udulma zolaqlarının azalması ($1350-1550\text{sm}^{-1}$), udulma zolaqlarının tamamilə yox olması ($900-1200\text{sm}^{-1}$)

oblastında baş verir.

Cədvəl 3.5.1

1) Model sistem – Benzol 15% +tsikloheksan 70%+ heksan 15%; 2) Tərkibində 14 mq/kq qatılıqlı Polixlorbifenil olan transformator yağı; 3) Texniki Sovtol yağı; 4) 20 dəqiqə ultrabənövşəyi şüalarla şüalandırılmış tərkibində 14 mq/kq qatılıqlı Polixlorbifenil olan transformator yağı sistemlərinin İQ spektrləri

Standart qarışıq (benzol+heksan+tsiklo- heksan)	Tərkibində 14 mq/kq qatılıqlı Polixlorbifenil olan transformator yağı	Sovtol	Rəqslər
2850-3000 sm^{-1}	2850-3000 sm^{-1}	-	Valent $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ [117,s.11-20]
2850-3000 sm^{-1}	-	-	Deformasiya $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ [117, s.11-20]
1350-1550 sm^{-1}	1350-1700 sm^{-1}	1350-1700 sm^{-1}	Deformasiya $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ [117, s.11-20]
-	-	900-1200 sm^{-1}	C=C
700-900 sm^{-1}	700-800 sm^{-1}	450-800 sm^{-1}	C=C C-Cl [117, s.11-20]



Şəkil 3.5.1.

Şəkil 3.5.1. Transformator yağının İQ spektrləri: 1 – Standart qarışıq (benzol+heksan+tsikloheksan) (ilkin); 2 – Tərkibində 14 mq/kq Polixlorbifenil olan transformator yağı (ilkin); 3 – Texniki transformator yağı “Sovtol” – ilkin; 4 – Tərkibində 14 mq/kq Polixlorbifenil olan transformator yağı, 20 dəq şüalanmış.

IV FƏSİL. XLOROFORMUN SUDA MƏHLULLARININ RADİOLİZ PROSESİNİN TƏDQIQI

4.1. Xloroformun suda məhlullarının radioliz prosesinin tədqiqi

Xloroform səth sularının xlorlaşma üsulu ilə təmizlənməsi prosesində yaranan xlor üzvu birləşmələrin ən mühüm nümayəndələrindən biridir. Digər tərəfdən xloroformun suda məhlullarının radiolizi prosesinin kinetik qanunauyğunluqları və mexanizminin əsas cəhətləri doymuş karbohidrogenlər üçün ümumi xarakter daşıyır. Xloroformun suda məhlullarının radiolizi kimyəvi dozimetr kimi izotop mənbələrin doza gücünün təyini üçün istifadə olunur. Bir sıra tədqiqat işlərində göstərilmişdir ki, xloroformun oksigenlə doymuş məhlullarının radioliz prosesində xlorid turşusunun qatılığı udulan dozanın $2 \cdot 10^{18}$ eV/qr qiymətinə qədər xətti artır və bu göstərici doza gücünün təyini üçün əsas götürülür [255, s.271-276]. Ədəbiyyat icmalında karbohidrogenlərin xlorlu birləşmələrinin radioliz prosesinin tədqiqi nəticələri ətraflı təhlil olunmuşdur (bax: I Fəsil) [23, s.39].

Tədqiqat işinin məqsədi xloroformun suda məhlullarının qamma şüalarının təsiri altında radioliz prosesinin kompleks şəkildə tədqiq edilməsidir.. Bu məqsədlə radioliz prosesini xarakterizə edən əsas parametrlərin müasir fiziki-kimyəvi metodlarla təyini aparılmış, əsas kinetik xüsusiyyətləri aşkar edilmiş və alınmış nəticələr əsasında radioliz prosesinin müxtəlif mərhələlərini əhatə edən kinetik model hazırlanmış və kompyuter proqramı vasitəsilə hesablamalar aparılmışdır.

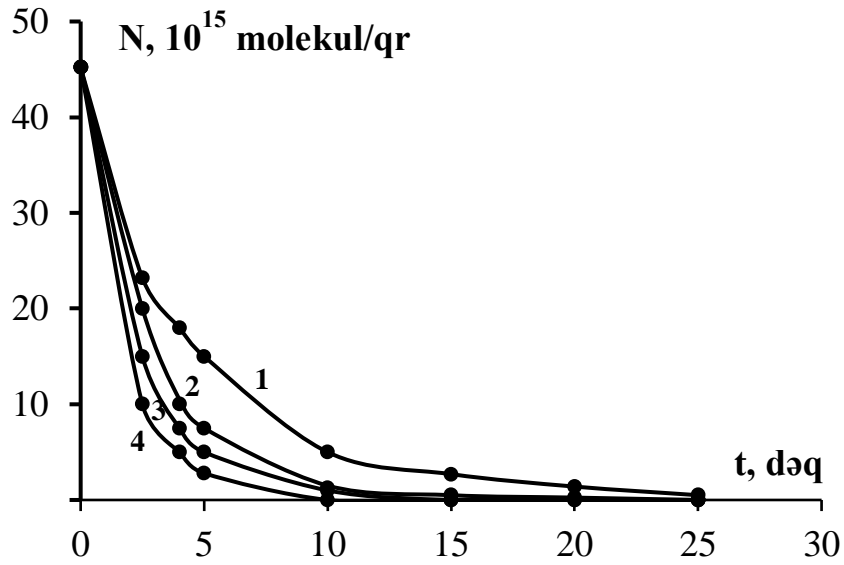
Kinetik tədqiqatlar 2 metodla aparılmışdır:

- a) Birinci üsulda (dinamik rejim) nümunələr xloroformun suda məhlulundan müxtəlif sürətlərlə hava buraxmaqla şüalandırılmışdır;
- b) İkinci üsulda (statik rejim) xloroformun suda məhlulu hava ilə təmas saxlanılmaqla statik şəraitdə müxtəlif dozalarda şüalandırılmışdır.

Dinamik rejimdə sistemdən buraxılan havanın sürəti və xloroformun müxtəlif qatılıqlarında model su sisteminin γ -radiolizi zamanı xloroformun parçalanma kinetikası və pH göstəricisinin dozadan asılı olaraq dəyişməsi öyrənilmişdir.

Şəkil 4.1.1-də $4,2 \cdot 10^{-2}$ M xloroform məhlulu müxtəlif sürətlə buraxılan hava

şəraitində xloroform qatılığının şüalanma müddətindən asılı olaraq dəyişmə kinetikasını vermişdir.



Şəkil 4.1.1. $4,2 \cdot 10^{-2}$ M xloroformun suda məhlullarının hava ilə müxtəlif təmas müddətlərində şüalanma zamanından asılılığı: 1 - $\tau_1=10$ san, 2 - $\tau_2=20$ san, 3 - $\tau_3=30$ san, 4 - $\tau_4=40$ san, $\dot{D}=0,6$ Gy/san.

Göründüyü kimi xloroformun qatılığı dozadan asılı olaraq qeyri xətti azalır və xloroformun qatılığının azalma sürəti hava ilə təmas müddətindən asılı olub onun artması ilə artır. Kinetik əyriyənin başlanğıc hissəsindən xloroformun qatılığının azalma sürəti və ilkin radiasiya-kimyəvi çıxımların qiymətləri hesablanmışdır. Alınan nəticələr cədvəl 4.1.1-də verilmişdir.

Cədvəl 4.1.1

$4,2 \cdot 10^{-2}$ M xloroformun parçalanma sürəti və radiasiya-kimyəvi çıxımlarının hava ilə təmas müddətindən asılılığı

Təmas müddəti, san	Reaksiya sürəti, 10^{15} molekul/Gy·san	G, molekul/100 eV
0	0	0
10	0,15	3,9
20	0,17	4,5
30	0,2	5,4
40	0,23	6,3

Göstərilmişdir ki, xloroformun qatılığının azalma sürəti və onun parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımı təmas müddətindən asılı olaraq artır. Bu

təmas müddətinin böyük qiymətlərində prosesin kimyəvi mərhələlərinin limit proseslərinin olması ilə əlaqədardır.

pH göstəricisinin dəyişməsinin dozadan asılılığı cədvəl 4.1.2-də verilmişdir.

Cədvəl 4.1.2

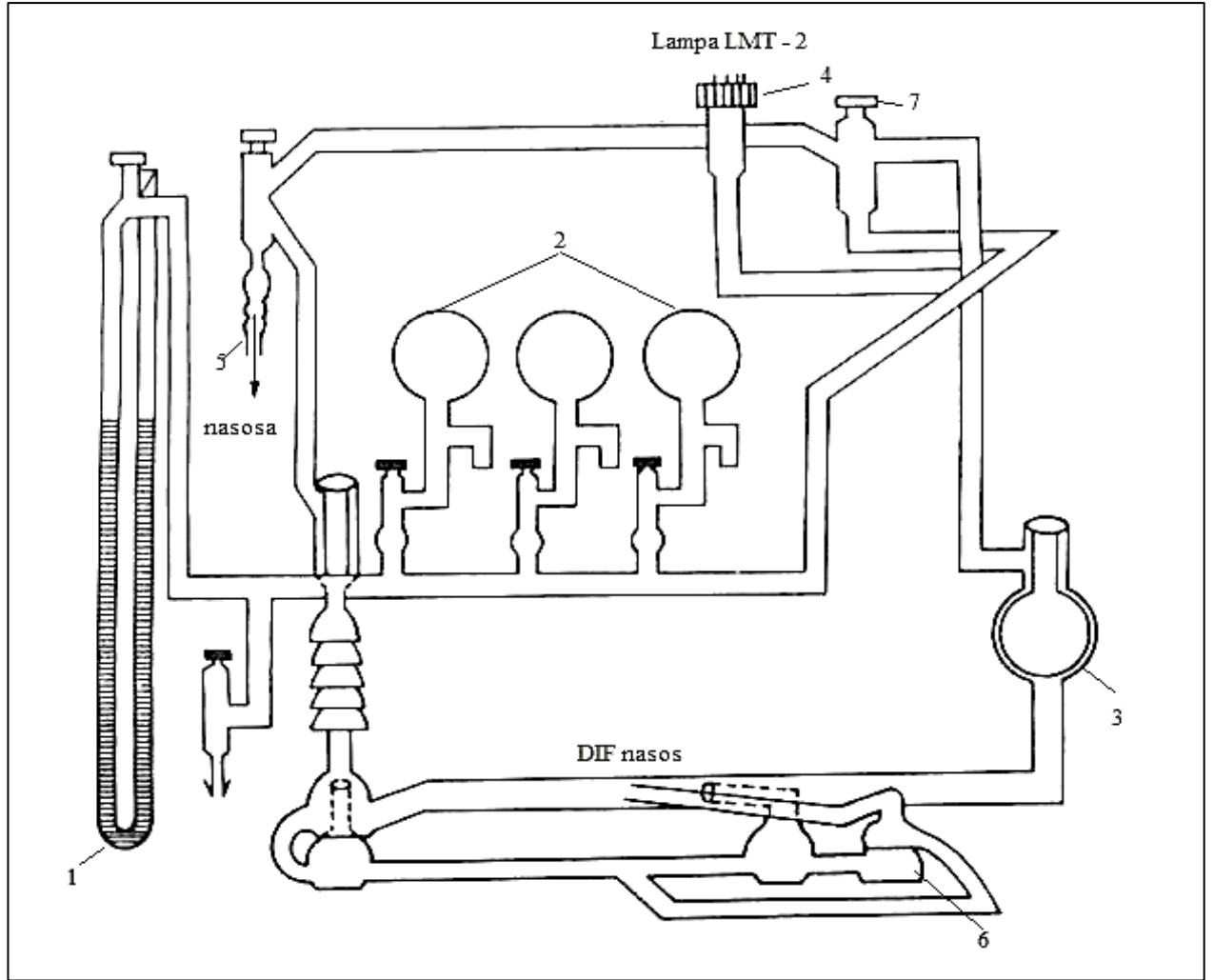
4,2·10⁻² M qatılıqlı xloroform məhlulunun radiolizi zamanı pH göstəricisinin təmas müddətlərində qiymətləri

Kontakt müddəti, san	pH
0	7,1
10	6,3
20	5,2
30	4,1
40	4,0

Statik şəraitdə aparılan təcrübələrdə həll olmuş oksigenin iştirakı ilə xloroformun (10^{-3} - 10^{-2} M) suda məhlullarının radiolizi öyrənilmişdir. Xloroformun su məhlullarının radiolizi zamanı CO₂, H₂, H₂O₂ və xlorlaşmış karbohidrogenlərin-dixlormetanin və dixlorethanın qatılığının dozadan asılılığı öyrənilmişdir. Xloroformun suda bircins məhlulunun alınması üçün 0,815 qr-dan az miqdarda xloroform 20°C-də 100 qr suda həll edilmişdir. Hazırlanmış məhlullar həcmi 50 ml olan şüşə ampulalara doldurulmuş və vakuum qurğusunda azot temperaturunda soyudularaq ampulalar bağlanmışdır. Vakuum qurğusunun sxemi şəkil 4.1.2-də verilmişdir.

Uçucu xlorlu birləşmələrin xromatoqrafik analizi CP – 3900/Saturn 2100 – T markalı GS/MS (qaz xromatoqraf/Kütlə spektrometr) ilə aparılmışdır (ABŞ, “Varian” firması). 5 ml nümunə 25ml-lik şüşə qaba tökülür, ağız teflonla möhkəm bağlanılır. Şüşə qab cihazın xüsusi qızdırıcısında (inkubator) 85°C-də 5 dəq müddətində dövrü qarışdırılmaqla qızdırılır. Sonra şpritslə 400 ml həcmində qabdan buxar hissə xromatoqrafın kalonkasına vurulur. Xromatoqrafın kalonkası CP-Sil 8CB markalı sorbentlə (fazanın tərkibi 5% fenol və 95% dimetilpolisiloksandən ibarətdir) doldurulub. Kapilyar tipli bu kolonkanın uzunluğu 30 m, daxili diametri isə 0,25 sm-dir. Qaz daşıyıcı kimi helium istifadə olunmuşdur. Nümunə kalonkaya vurulduqdan sonra ekranda maddələrin spektrləri və xromatoqrammaları çəkilir. Alınan spektr

kompyuterin proqram hissəsində olan ədəbiyyat nəticələri ilə müqayisə edilir və xlorlu komponentlər identifikasiya edilir.



Şəkil 4.1.2. Vakuüm qurğusunun sxemi:

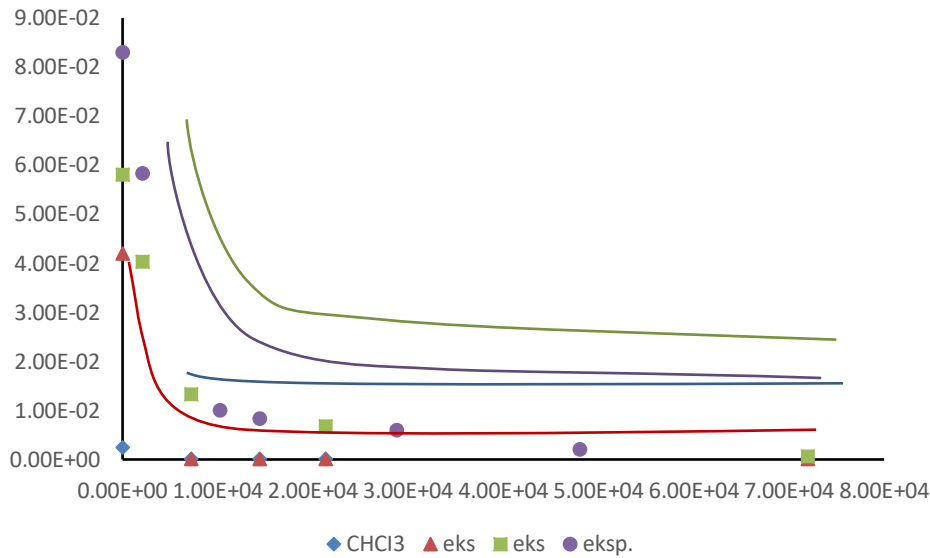
**1 - civəli manometr, 2 - kolbalar, 3 - maye azot kolbası, 4 - vakuüm lampası,
5 - vakuüm nasosuna çıxış, 6 - diffizion nasos, 7 - kranlar.**

4.1.1. Xloroformun suda məhlullarının radioliz prosesinin kinetik qanunauyğunluqları

Xloroformun suda məhlullarının radioliz prosesində onun qatılığının dozadan asılı olaraq dəyişməsi, şüalanmış məhlulların pH göstəricisi, oksigenə kimyəvi tələbat, radioliz prosesində yaranan H_2O_2 və dixlormetan, dixloremanın müxtəlif dozalarda qatılıqları təyin edilmişdir [188, s.51-56].

Şəkil 4.1.1.1-də xloroformun qatılığının udulan dozadan asılı olaraq

dəyişməsinin kinetik əyriləri verilmişdir. Nümunələr (4,3-43 kGy) udulan doza intervalında şüalandırılmışdır.



Şəkil 4.1.1.1. Müxtəlif qatılıqlarda xloroformun qatılığının udulan dozadan asılılığı: 1 - $0,25 \cdot 10^{-2} \text{M CHCl}_3$, 2 - $4,2 \cdot 10^{-2} \text{M CHCl}_3$, 3 - $5,8 \cdot 10^{-2} \text{M CHCl}_3$, 4 - $8,3 \cdot 10^{-2} \text{M CHCl}_3$.

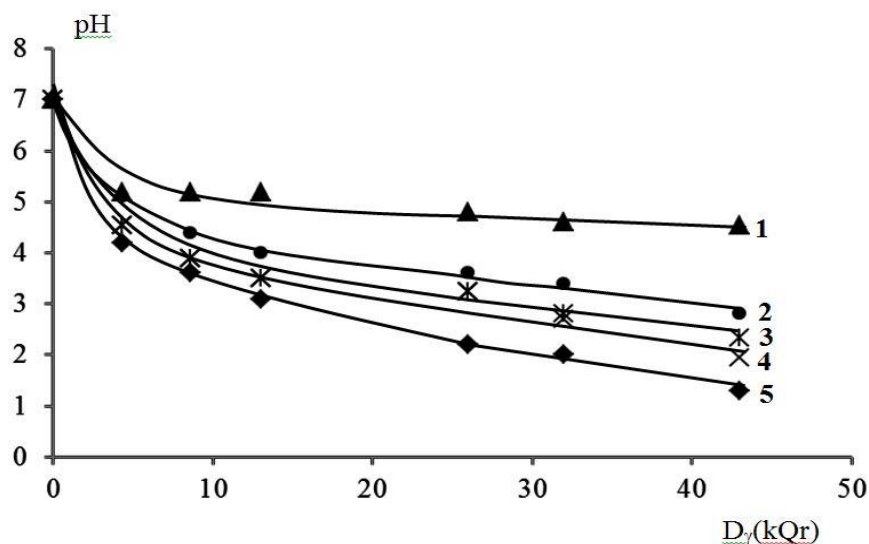
Şəkil 4.1.1.1-dən göründüyü kimi udulan doza artdıqca xloroformun qatılığı azalır. Xloroformun çevrilmə sürəti onun ilkin qatılığından asılıdır. Hesablanmış radiasiya-kimyəvi çıxımların qiymətləri cədvəl 4.1.1.1-də verilmişdir.

Cədvəl 4.1.1.1

Xloroformun müxtəlif ilkin qatılıqlarında xloroformun deqradasiya prosesinin radiasiya-kimyəvi çıxımları

CHCl ₃ , % (çəki)	G (molekul/100 eV)
0,03	6,4
0,5	46
0,7	80
1,0	129

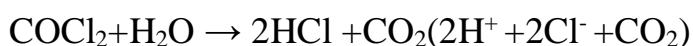
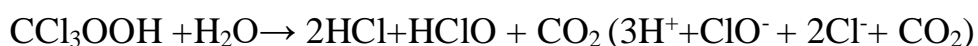
Alınan qiymətlər göstərir ki, xloroformun su məhlullarında qatılığı $\geq 0,5\%$ olduqda sərf olma reaksiyaları zəncirvari xarakterdə olur. $2,5 \cdot 10^{-3}$, $1,7 \cdot 10^{-2}$, $4,2 \cdot 10^{-2}$, $5,8 \cdot 10^{-2}$ və $8,3 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ qatılıqlı xloroformun su məhlullarının radiolizi zamanı udulan dozadan asılı olaraq pH göstəricisinin dəyişməsi təyin edilmişdir (şəkil 4.1.1.2)



Şəkil 4.1.1.2. Xloroformun suda məhlulunun radiolizi zamanı xloroformun müxtəlif ilkin qatılıqlarının udulan dozadan asılı olaraq pH-in dəyişməsi:

- 1) $2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$ - CHCl_3 , 2) $1,7 \cdot 10^{-2} \text{M}$ - CHCl_3 , 3) $4,2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ - CHCl_3 , 4) $5,8 \cdot 10^{-2} \text{M}$ - CHCl_3 , 5) $8,3 \cdot 10^{-2} \text{M}$ - CHCl_3 .

Göründüyü kimi udulan dozanın artması pH-in azalmasına gətirir, bu da turşu xarakterli məhsulların yarandığını göstərir. Bu məhsullar bir sıra məhsulların hidrolizi nəticəsində yarana bilər. Məsələn, CCl_3OOH fosgenin hidroliz reaksiyalarında:



Müəyyən olunmuşdur ki, doza artdıqca pH göstəricisi və OKT azalır, bu da üzvi birləşmələrin parçalanması və turşuların əmələ gəlməsini sübut edir. Xloroformun parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımı onun ilkin qatılığından asılıdır. Belə ki, qatılıq $\geq 4,2 \cdot 10^{-2} \text{M}$ olduqda radiasiya-kimyəvi çıxım 52-245 molekul/100 eV intervalında olur.

Xloroformun çevrilməsi suyun radiolizi zamanı əmələ gələn ilkin zərrəciklər - H atomları, OH radikalları və e_{hidrat} hesabına baş verir [156, s.106-112; 226, s.219-228; 255, s. 271-276].

Məhlulda oksigen olduqda xloroformun zəncirvari parçalanması baş verir.



Cədvəl 4.1.1.2-də xloroformun $4.2 \cdot 10^{-2}$ M qatılıqlı su məhlullarının radiolizində OKT və pH göstəricisinin dəyişməsinin udulan dozadan asılı olan qiymətləri verilmişdir.

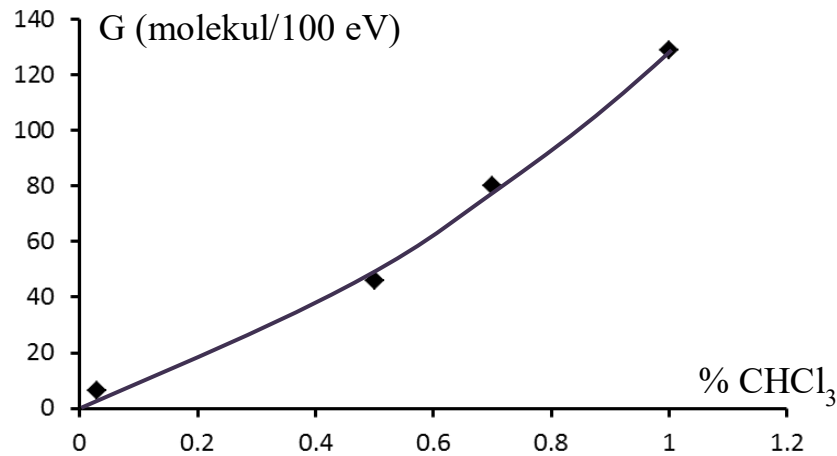
Cədvəl 4.1.1.2

Xloroformun $4.2 \cdot 10^{-2}$ M qatılıqlı su məhlullarının radiolizində OKT və pH göstəricisinin dəyişməsinin udulan dozadan asılılığı

D, kGy	0	4,3	8,6	13,0	43,0
pH	7	4,6	3,9	3,5	2,3
OKT, mqO/L	170	153	120	105	53

Göründüyü kimi doza artdıqca OKT və pH göstəricisinin azalması müşahidə olunur, bu da üzvi birləşmələrin parçalanması və turşuların əmələ gəlməsini göstərir.

Şəkil 4.1.13-də xloroformun parçalanma prosesinin radiasiya-kimyəvi çıxımının onun ilkin qatılığından asılılığı verilmişdir.



Şəkil 4.1.1.2. Xloroformun suda məhlulunun radiolizi zamanı xloroformun parçalanma prosesinin radiasiya-kimyəvi çıxımının onun ilkin qatılığından asılılığı.

Göründüyü kimi, məhlulda xloroformun qatılığının artması ilə radiasiya-kimyəvi çıxımın artdığı müşahidə olunur. Xloroformun sərfi prosesinin radiasiya-kimyəvi çıxımları onun ilkin qatılığından asılı olaraq G (6-130) molekul/100 eV arasında dəyişir. Alınan maksimal qiymətlər zəncirvari reaksiya üçün xarakterikdir.

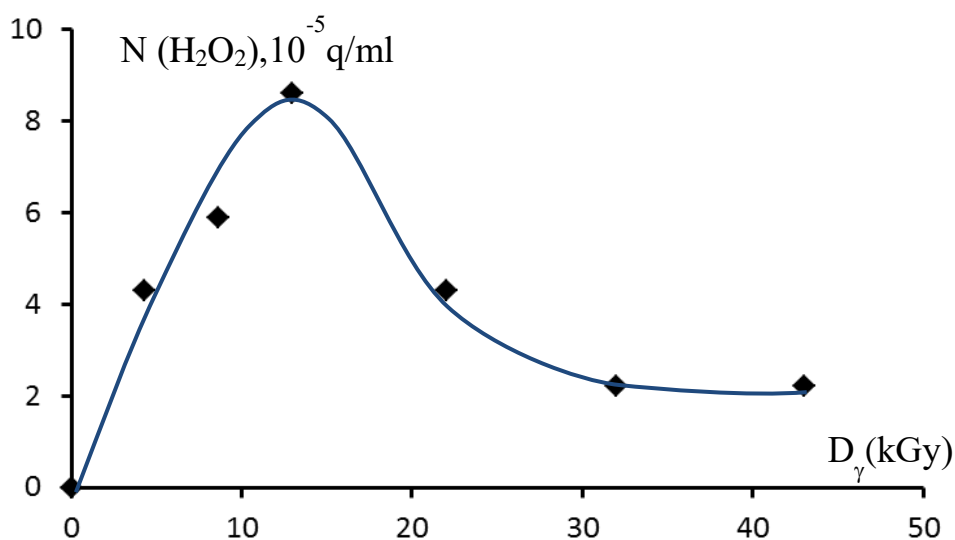
$4,2 \cdot 10^{-2}$ M xloroformun su məhlullarının radiolizi zamanı əmələ gələn hidrogen

peroksidin dozadan asılılığı öyrənilmiş, nəticələr cədvəl 4.1.1.3-də göstərilmişdir.

Cədvəl 4.1.1.3

4,2·10⁻²M qatılıqlı xloroformun su məhlullarının radiolizi zamanı əmələ gələn hidrogen peroksidin qatılığının dozadan asılılığı

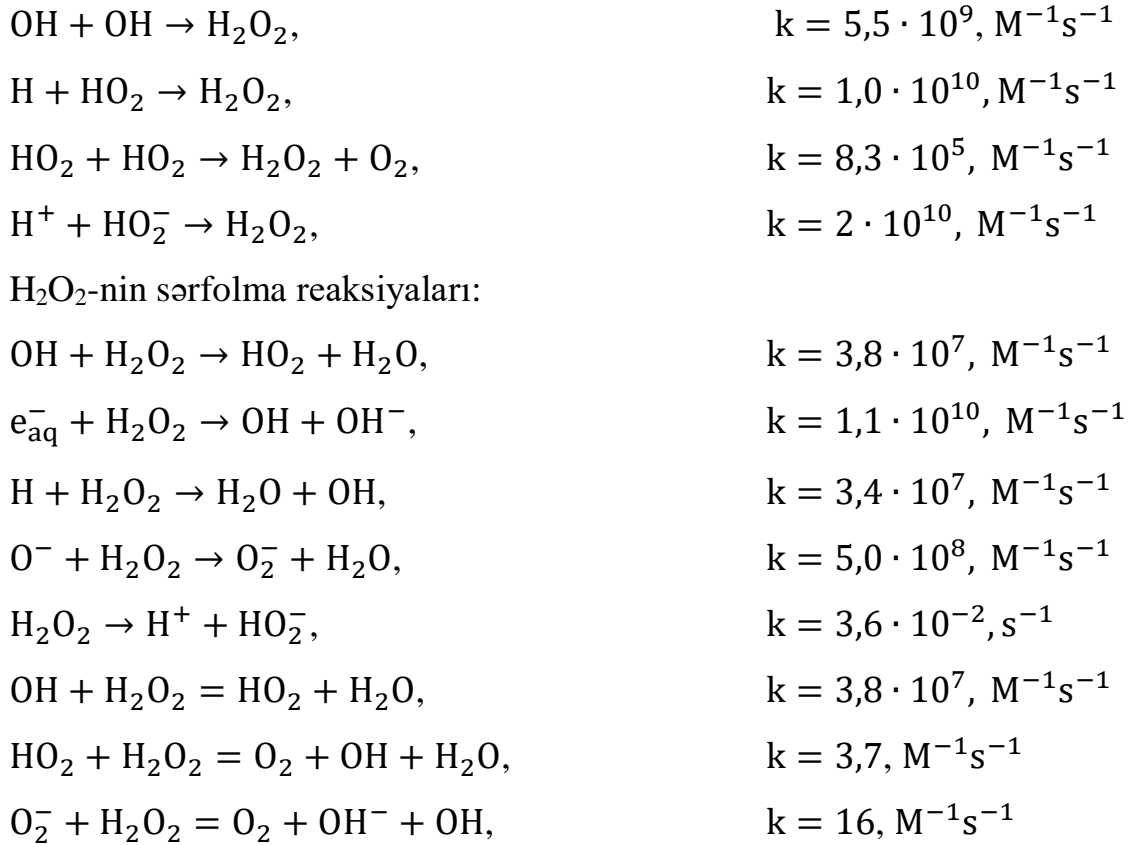
D _γ , kGy	N _{H₂O₂} , 10 ⁻⁵ q/ml
0	0
4,3	4,3
8,6	5,9
13	8,6
22	4,3
32	2,2
43	2,2



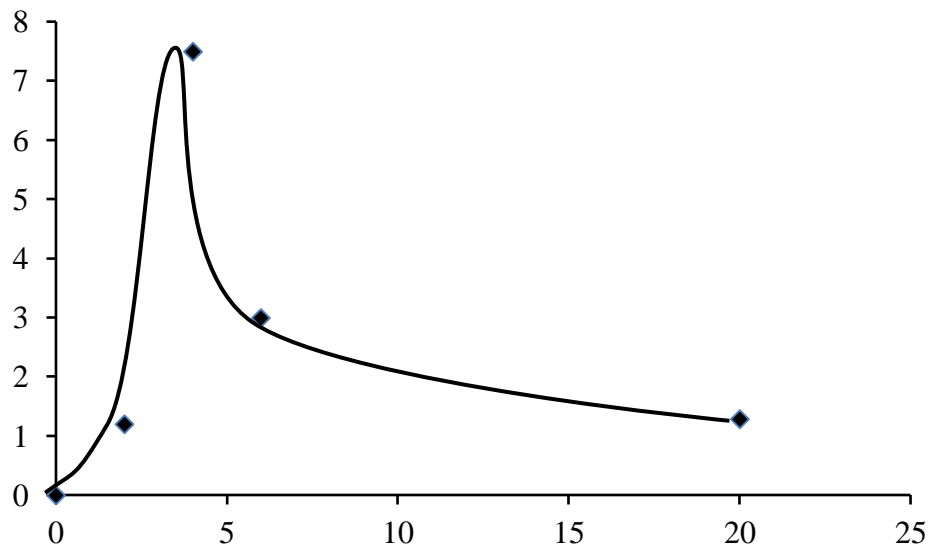
Şəkil 4.1.2.4. 4,2·10⁻²M CHCl₃ su məhlulunun radiolizi zamanı H₂O₂-nin qatılığının dozadan asılılığı.

H₂O₂-nin qatılığının dozadan asılı olaraq əvvəlcə artması, 14 kGy-dən sonra azalması müşahidə olunur və radiasiya-kimyəvi çıxımı 3 molekul/100 eV-dur. Alınan qiymət suyun radiolizi zamanı (0,7-0,8 molekul/100 eV) hidrogen peroksidin radiasiya-kimyəvi çıxımından çoxdur. Bu da xloroform məhlulunun radiolitik oksidləşməsi prosesində hidrogen peroksidin əlavə olaraq əmələ gəlməsini göstərir. Bu isə doza 14 kGy-yə qədər artdıqca H₂O₂ –nin əmələgəlmə mərhələləri və 14 kGy-dən sonra parçalanma reaksiyalarının baş verdiyini göstərir.

H₂O₂-nin əmələgəlmə reaksiyaları:



Xloroformun suda məhlulunun radioliz prosesində tədqiq olunan şəraitdə xlorlu məhsullar kimi dixlormetan və tetraxloreten identifikasiya edilmiş və onların qatılığının dozadan asılılığı öyrənilmişdir. Aşağıdakı şəkillərdə $1,7 \cdot 10^{-2}\text{M}$ qatılıqlı xloroformun suda məhlulunun radiolizi zamanı yaranan dixlormetan və tetraxloretenin qatılığının dozadan asılılıq əyriləri verilmişdir.

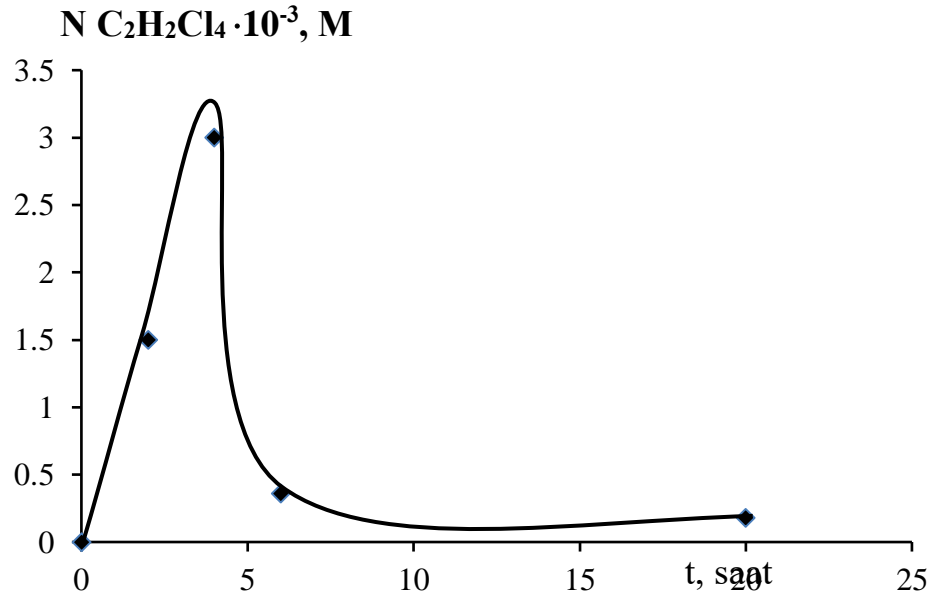


Şəkil 4.1.1.4. $1,7 \cdot 10^{-2}\text{M}$ qatılıqlı xloroformun suda məhlulu üçün dixlormetanın yaranma kinetikasi.

Dixlormetanın radiasiya-kimyəvi çıxımı hesablanmış və $G(\text{CH}_2\text{Cl}_2)=3 \cdot 10^{-4}$ molekul/100 eV-a bərabərdir.

4.1.1.4 sayılı şəkildən görüldüyü kimi şüalanma müddəti artdıqca dixlormetanın qatılığı artaraq 8-10 kGy dozada maksimum qiymətə çatır. Dozanın sonrakı artımı dixlormetanın qatılığının azalmasına səbəb olur.

Analoji mənzərə tetraxlorethanın yaranma kinetikasında da müşahidə olunur (şəkil 4.1.1.5).



Şəkil 4.1.1.5. $1,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ qatılıqlı xloroformun suda məhlulu üçün tetraxlorethanın yaranma kinetikasi.

Tetraxlorethanın radiasiya-kimyəvi çıxımı hesablanmış və $G(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4)=3,3 \cdot 10^{-2}$ molekul/100 eV-a bərabərdir.

Göründüyü kimi tetraxlorethanın yaranma kinetikasında da maksimum müşahidə olunur. Dozanın $7 \div 10$ kGy qiymətinə kimi tetraxlorethanın konsentrasiyasının artması və dozanın yuxarı qiymətlərində azalması müşahidə olunur.

4.1.2. Xloroformun suda məhlullarının radioliz prosesində yaranan qaz məhsullarının yaranma kinetikasi

Radioliz prosesinin qaz məhsulları kimi CO_2 , CO , H_2 təyin edilmiş və onların

yanarmasının kinetikasi öyrənilməmişdir.

Cədvəl 4.1.2.1

4,2·10⁻²M xloroform su məhlulunun radioliz prosesində yaranan qaz məhsullarının konsentrasiyasının (CO₂, CO, H₂) dozadan asılılığı

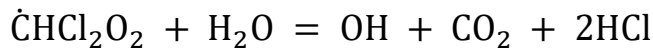
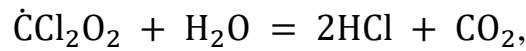
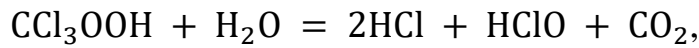
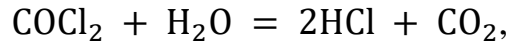
D _γ (kGy)	N _{CO₂} 10 ¹⁸ molekul/q	N _{H₂} 10 ¹⁸ molekul/q	N _{CO} 10 ¹⁸ molekul/q
0	0	0	0
4,3	2,9	0,09	0,5
8,6	4,8	1,6	0,31
13	6,04	2,7	0,12
22	6,4	4,6	0
32	9,0	7,9	0
43	14,6	11,7	0

Göründüyü kimi radioliz məhsulları olan CO₂, H₂-nin qatılığı udulan doza artdıqca artır, karbon oksidinin qatılığının 5 kGy-ə qədər artması, sonra isə azalması müşahidə olunur. (CO+OH→CO₂+H)

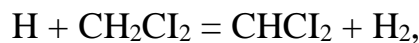
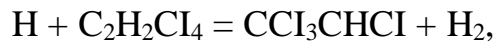
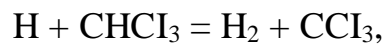
CO₂, CO, H₂-nin radiasiya-kimyəvi çıxımları hesablanmışdır:

$$G_{CO_2} = 8,0 \frac{\text{molekul}}{100 \text{ eV}} \quad G_{H_2} = 1,3 \frac{\text{molekul}}{100 \text{ eV}} \quad G_{CO} = 1,2 \frac{\text{molekul}}{100 \text{ eV}}$$

Karbon qazı əsasən hidroliz proseslərində və karboksil radikallarının rekombinasiya prosesində yaranır.

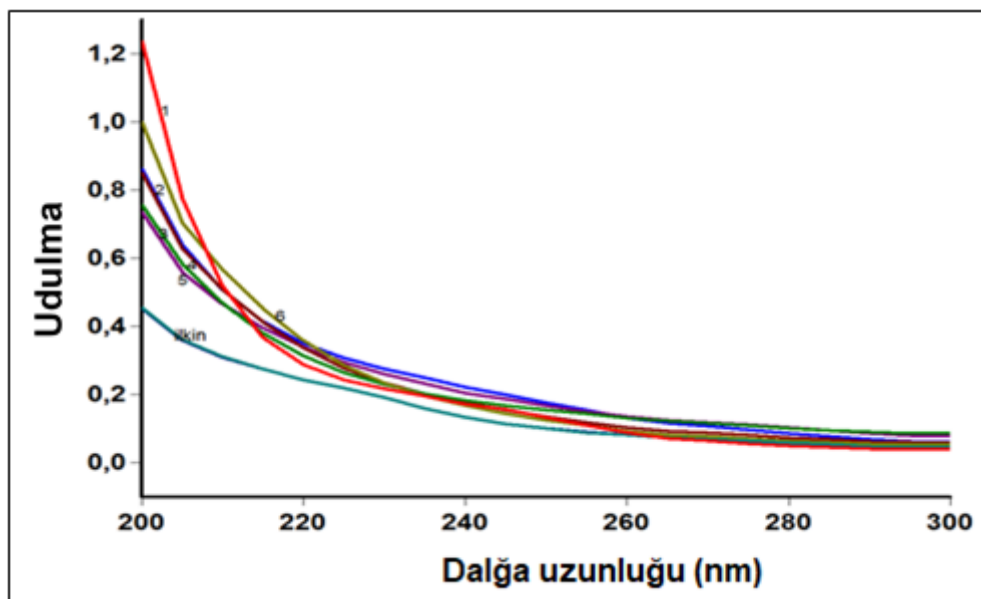


Molekulyar hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı suyun radioliz prosesində yarana bilən hidrogenin çıxımından ~3 dəfə çoxdur. Bu sistemdə hidrogenin yaranması üçün əlavə kanalların mövcud olmasını göstərir:



4.1.3. Xloroformun suda məhlullarının radioliz prosesinin ultrabənövşəyi spektroskopiya metodu ilə tədqiqi

Xloroformun suda ilkin və şüalandırılmış radioliz məhlullarının ultrabənövşəyi - spektroskopiya metodu ilə müqayisəli udma spektrləri çəkilmiş və ultrabənövşəyi spektrlərdə müşahidə olunan udulma zolaqlarının intensivliyinin dozadan asılı olaraq dəyişmə qanunauyğunluqları öyrənilmişdir (şəkil 4.1.3.1).



Şəkil 4.1.3.1. 4,2·10⁻²M qatılıqlı xloroform su məhlulunun ilkin və şüalandırılmış nümunələrinin ultrabənövşəyi spektrləri: 0 – İlkin; 1 – 4,3 kGy; 2 – 8,6 kGy; 3 – 13 kGy; 4 – 22 kGy; 5 – 32 kGy; 6 – 43 kGy.

Spektrlərin müqayisəli təhlili göstərir ki, şüalanmış nümunələrdə ilkin nümunəyə nisbətən 220 nm -dən başlayaraq udulma müşahidə olunur. Dozanın müxtəlif qiymətlərində 4,3-43 kGy udulmanın qiymətləri dəyişilir. Belə ki, 4,3 kGy-də ilkin nümunəyə nisbətən udulmanın 3 dəfə artması müşahidə olunur. Dozanın sonrakı artımında udulmanın azalması görünür. Belə nəticəyə gəlmək olur ki, dozanın 4-6 kGy qiymətində xloroformun ən yüksək çevrilməsi baş verir. Bu proses nəticəsində çevrilmə məhsulları (CHCl₃, CH₂Cl₂, C₂H₂Cl₄, COCl₂, CCl₃OOH) yaranır. Ultrabənövşəyi spektroskopiya metodu ilə alınan nəticələr digər metodlarla alınan nəticələrlə uzlaşır.

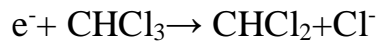
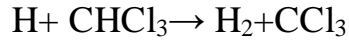
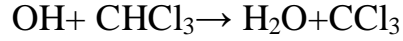
Xloroformun su məhlullarının radioliz prosesinin ehtimal olunan mərhələləri

aşağıda göstərilmişdir:

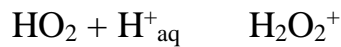
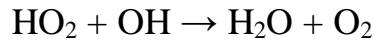
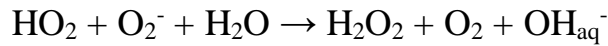
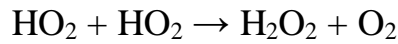
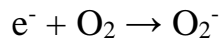
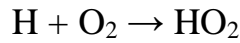
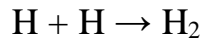
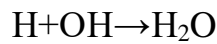
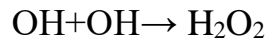
a) Suyun birbaşa radiolizi



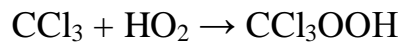
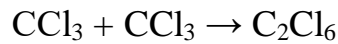
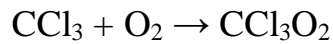
b) Xloroform molekulu ilə reaksiyalar



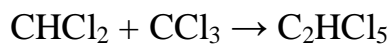
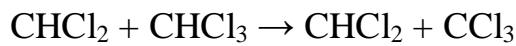
c) Konkurent reaksiyalar



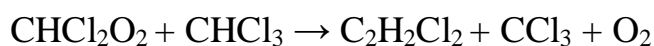
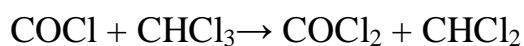
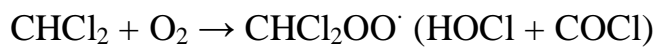
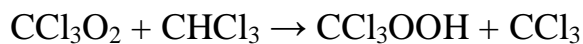
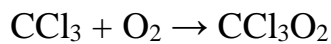
d) CCl_3 radikalının çevrilməsi



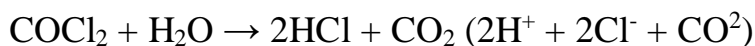
e) CHCl_2 radikalının çevrilməsi



f) Oksigenin təsiri



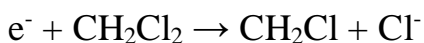
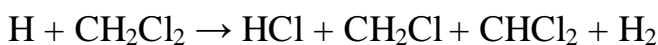
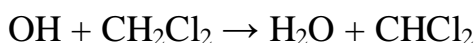
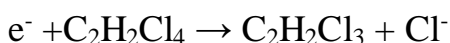
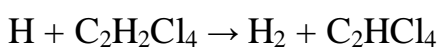
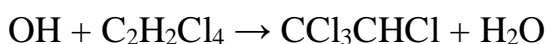
g) Hidroliz reaksiyaları



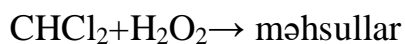
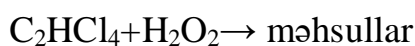
h) $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HCl} + \text{CO}_2 \quad (2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- + \text{CO}^2)$



i) $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ və CH_2Cl_2 xloroformun çevrilmə məhsulları kimi təyin edilib, ona görə bu molekulların ilkin zərrəciklərlə reaksiyaları prosesin mexanizminin izahında nəzərə alınmışdır.



Yüksək dozalarda reaksiya məhsulları olan xlorlu birləşmələr hidrogen peroksidlə reaksiyaya girə bilirlər.



Xloroformun zəncirvari çevrilmə prosesində budaqlanmamış zəncirvari reaksiyalar üçün alınır:

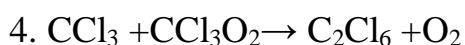
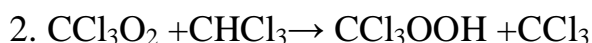
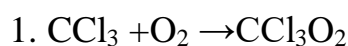
$$W_1 = W_2 \quad (1)$$

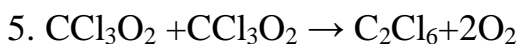
$$W_{\text{yaranma}} = W_{\text{rekom}} \quad (2)$$

burada W_1 – ilkin;

W_2 – davamedici zəncirvari reaksiyanın sürəti;

W_{yaranma} , W_{rekom} – aktiv zərrəciklərin uyğun olaraq yaranma və rekombinasiya sürətləridir.





Stasionar konsentrasiyalar metodunu tətbiq etməklə xloroform məhlulunun radiolitik parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımı üçün alırıq:

$$G(-\text{CHCl}_3) = k_1[\text{O}_2] \sqrt{\frac{G \cdot 10^2}{k_3 + \frac{k_1 k_4 [\text{O}_2]}{k_2 [\text{CHCl}_3]} + k_5 \left(\frac{k_1 [\text{O}_2]}{k_2 [\text{CHCl}_3]}\right)^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{P}}$$

İfadədən göründüyü kimi xloroformun radiolitik parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımı, həll olmuş oksigenin qatılığından, oksigenin və xloroformun qatılıqları nisbətindən, udulan doza gücünün kvadrat kökündən asılıdır.

Bu düsturla hesablanmış qiymətlər aşağıdakı cədvəldə göstərilmiş və təcrübi qiymətlərlə müqayisə edilmişdir.

Cədvəl 4.1.3.1

Müxtəlif başlanğıc qatılıqlarında xloroformun su məhsullarının parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımları

Radiasiya-kimyəvi çıxımlar, molekul/100 eV		
Qatılıq, (M)	$G_{\text{tənlıkdən hesablanmış}}$	$G_{\text{təcrübi}}$
$2,5 \cdot 10^{-3}$	6,5	6,4
$4,2 \cdot 10^{-2}$	51,6	46
$5,8 \cdot 10^{-2}$	168	80
$8,3 \cdot 10^{-2}$	245	129

Cədvəldən göründüyü kimi xloroformun qatılığının $\sim 4 \cdot 10^{-2}$ M-dan böyük qiymətlərində radiasiya-kimyəvi çıxımın qiyməti baxılan şəraitdə 10 molekul/100 eV-dan böyük intervalda yerləşir. Bu isə prosesin zəncirvari rejimdə getdiyini göstərir.

4.2. Xloroformun suda məhlullarının radioliz prosesinin kinetik modelləşdirilməsi

Xloroformun suda məhlullarının radioliz prosesinin kinetik model prosesin müəyyən edilmiş aşağıdakı qanunauyğunluqlarına əsaslanır:

Xloroformun deqradasiya sürəti onun ilkin qatılığından asılı olaraq iki rejimdə baş verir: kiçik qatılıqlarda xloroformun deqradasiya prosesinin radiasiya-kimyəvi

çıxışı ≤ 6 molekul/100 ev tərtibindədir. Bu qiymət suyun radioliz prosesinin aralıq zərrəciklərinin OH, H və e^- -lərin çıxımları cəminə bərabərdir.

$$G(-\text{CHCl}_3) \leq G(\text{OH}) + G(\text{H}) + G(e^-)$$

Xloroformun qatılığının 0,03% böyük qiymətlərində xloroformun deqradasiya prosesinin radiasiya-kimyəvi çıxımı 10 molekul/100 ev-dan böyük qiymətlərlə xarakterizə olunur. Bu qiymət aktiv zərrəciklərin çıxımından böyük olduğu üçün $G(-\text{CHCl}_3) \geq G(-\text{CHCl}_3) \leq G(\text{OH}) + G(\text{H}) + G(e^-)$ baxılan qatılıqlarda prosesin zəncirvari rejimdə baş verdiyini göstərir.

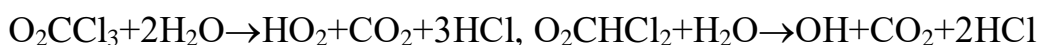
Reaksiya məhsulları kimi dixlormetan və dixloremanın yaranması və onların qatılığının dozadan asılı olaraq əvvəlcə artdığı və böyük dozalarda azalması müəyyən edilmişdir. Bu səbəbdən böyük dozalarda hər iki məhsulun ikinci reaksiyalarda sərf olunduğu kanallar mövcuddur.

Doza artdıqca pH-göstəricisinin azalması reaksiya məhsulu kimi xlorid turşusunun yaranmasını göstərir. Xlorid turşusu həm ilkin reaksiyalarda, həm də yaranan bəzi məhsulların hidrolizi prosesində yarana bilər.

Suyun radiolizi zamanı yaranan H_2O_2 böyük dozalarda oksidləşdirici kimi xlorüzvi birləşmələrin deqradasiya prosesində iştirak edə bilər.

Xloroformun su məhlullarının γ -radiolizi zamanı alınan qiymətlərə və elementar reaksiyaların sürət sabitlərinin ədəbiyyat qiymətlərinə əsasən prosesin formal-kinetik sxemi qurulub.

Formal-kinetik sxemə suyun radiolizinin ilkin zərrəciklərinin iştirakı ilə gedən elementar reaksiyalar daxildir (38 reaksiya) [27, s. 407-414] və onların xloroform molekullarının çevrilmə məhsulları ilə reaksiyası (24 reaksiya) həmçinin CO_2 və HCl-un əmələgəlməsi ilə və xlorotərkibli məhsulların hidroliz reaksiyaları (aralıq və son 6 reaksiya) daxildir.



Hesablamanın ilkin parametrlər cədvəl 4.2.1-də, formal-kinetik sxemi isə cədvəl 4.2.2-də verilib. Aktiv zərrəciklərin və radioliz prosesinin molekulyar məhsullarının əmələgəlmə kinetikasi hesablanmışdır (cədvəl 4.2.3).

Cədvəl 4.2.1

Hesablamanın ilkin parametrləri

D, Gy/san	0,6
G _{OH} , molekul/100 eV	2,7
G _H , molekul/100 eV	0,6
G _e , molekul/100 eV	2,6
N, M	$0,25 \cdot 10^{-2} - 8,3 \cdot 10^{-2}$
N (O ₂), (M)	$2,7 \cdot 10^{-4}$
T, K	298

Cədvəl 4.2.2

Xloroformun suda məhlulunun radioliz prosesinin formal-kinetik sxemi [146, s.513-886; 216, s.1369-1373; 256]

Elementar reaksiyalar		Reaksiyaların sürət sabitləri, 1/san, l/mol·san
1		2
1.	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}$,	3.02e-07
2.	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}$,	6.7e-08
3.	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{e}^-$,	2.91e-08
4.	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$,	5.03e-09
5.	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$,	7.8e-09
6.	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+$,	3.02e-08
7.	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$,	1.4e+11
8.	$\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$,	2.52e-05
9.	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$,	3.74e+07
10.	$2\text{OH} = \text{H}_2\text{O}_2$,	5.3e+09
11.	$\text{OH} + \text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$,	1.4e+10
12.	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$,	3.82e+07
13.	$\text{OH} + \text{HO}_2^- = \text{HO}_2 + \text{OH}^-$,	5e+09
14.	$\text{OH} + \text{O}_2^- = \text{O}_2 + \text{OH}^-$,	9.96e+09
15.	$\text{H} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O}$,	7e+09
16.	$\text{OH} + \text{e}^- = \text{OH}^-$,	3e+10
17.	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{HO}_2$,	2e+10
18.	$\text{H} + \text{O}_2^- = \text{HO}_2^-$,	2e+10
19.	$\text{H} + \text{HO}_2 = \text{H}_2\text{O}_2$,	2e+10
20.	$2\text{H} = \text{H}_2$,	7.9e+09
21.	$\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$,	3.44e+07
22.	$\text{e}^- + \text{O}_2 = \text{O}_2^-$,	1.94e+10
23.	$\text{e}^- + \text{O}_2^- = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$,	1.3e+10
24.	$\text{e}^- + \text{HO}_2 = \text{HO}_2^-$,	2e+10
25.	$\text{e}^- + \text{H} = \text{H}_2 + \text{OH}^-$,	2.5e+10
26.	$\text{e}^- + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{OH} + \text{OH}^-$,	1.14e+10
27.	$\text{e}^- + \text{H}_3\text{O}^+ = \text{H}$,	2.3e+10
28.	$2\text{e}^- = \text{H}_2 + \text{OH}^- + \text{OH}^-$,	5.6e+09
29.	$\text{HO}_2 + \text{O}_2^- = \text{O}_2 + \text{HO}_2^-$,	9.5e+07
30.	$2\text{HO}_2 = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$,	8.1e+05
31.	$\text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + \text{OH} + \text{H}_2\text{O}$,	3.7

1	2
32.	$\text{HO}_2 = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2^-$, 7e+05
33.	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{O}_2^- = \text{HO}_2$, 4.5e+10
34.	$\text{H}_2\text{O}_2 = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^-$, 0.0356
35.	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}_2^- = \text{H}_2\text{O}_2$, 2e+10
36.	$\text{H} + \text{OH}^- = \text{e} + \text{H}_2\text{O}$, 3e+10
37.	$\text{O}_2^- + \text{O}_2^- = \text{O}_2 + \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$, 0.3
38.	$\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + \text{OH}^- + \text{OH}$, 16
39.	$\text{OH} + \text{CHCl}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CCl}_3$, 5e+06
40.	$\text{H} + \text{CHCl}_3 = \text{H}_2 + \text{CCl}_3$, 7.8e+07
41.	$\text{e}^- + \text{CHCl}_3 = \text{CHCl}_2 + \text{Cl}^-$, 1e+10
42.	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 = \text{CCl}_3\text{CHCl} + \text{H}_2\text{O}$, 1e+06
43.	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 = \text{CCl}_3\text{CHCl} + \text{H}_2$, 1e+07
44.	$\text{e}^- + \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 = \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_3 + \text{Cl}^-$, 1e+10
45.	$\text{OH} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{CHCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, 9e+07
46.	$\text{H} + \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{CHCl}_2 + \text{H}_2$, 4e+06
47.	$\text{e}^- + \text{CH}_2\text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl} + \text{Cl}^-$, 6e+09
48.	$\text{CCl}_3 + \text{O}_2 = \text{CCl}_3\text{O}_2$, 4.7e+09
49.	$\text{CCl}_3\text{O}_2 + \text{CHCl}_3 = \text{CCl}_3\text{OOH} + \text{CCl}_3$, 1e+04
50.	$2\text{CCl}_3 = \text{C}_2\text{Cl}_6$, 3.7e+08
51.	$2\text{CHCl}_2 = \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, 1e+08
52.	$\text{CHCl}_2 + \text{CHCl}_3 = \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{CCl}_3$, 1e+08
53.	$\text{CHCl}_2 + \text{O}_2 = \text{HClO} + \text{COCl}$, 4.7e+09
54.	$\text{COCl} + \text{CHCl}_3 = \text{COCl}_2 + \text{CHCl}_2$, 1e+04
55.	$2\text{CCl}_3\text{O}_2 = \text{C}_2\text{Cl}_6 + 2\text{O}_2$ 1e+08
56.	$\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{CO}_2$, 1e+05
57.	$\text{CCl}_3\text{OOH} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{HClO} + \text{CO}_2$, 1e+06
58.	$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^- = \text{HCl}$, 1e+06
59.	$\text{HCl} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$, 1e+10
60.	$\text{CHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CHO} + 2\text{HCl}$, 1e-04
61.	$\text{CHO} + \text{H}_2\text{O} = \text{HCOOH} + \text{H}$, 1e-04
62.	$\text{CCl}_3\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{PrA} + \text{HCl}$, 1e-05
63.	* $\text{CCl}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{CO}_2$, 1e-05
64.	* $\text{CCl}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{COOH} + 3\text{HCl}$, 1e-05
65.	* $2\text{COOH} = \text{HOCCOOH}$, 1e-05
66.	* $2\text{COOH} = \text{HCOOH} + \text{CO}_2$, 5e+08
67.	* $\text{CHCl}_2 + \text{O}_2 = \text{CHCl}_2\text{O}_2$, 1e+07
68.	* $\text{CHCl}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$ 1e+05

(*)-la işarə olunan reaksiyaların sürət sabitləri analogi olaraq ədəbiyyat materiallarından seçilmişdir [218, s.1369-1373].

Cədvəl 4.2.3

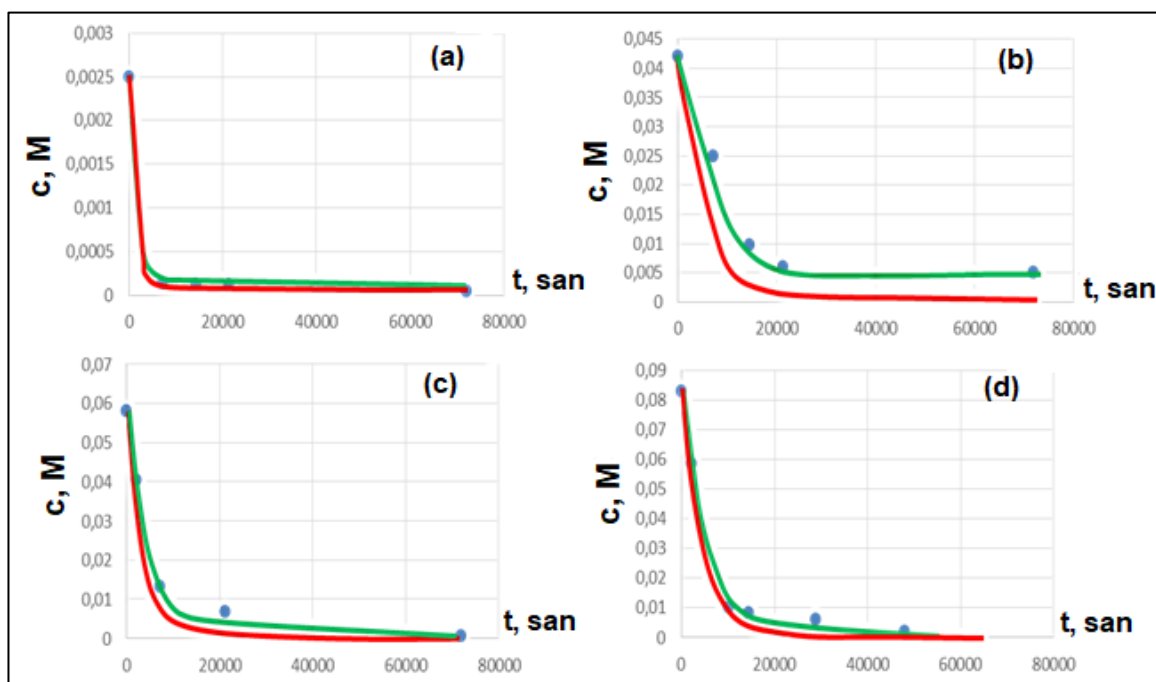
Xloroformun su məhsullarının kinetik modelə daxil olan radioliz məhsulları

Aktiv zərrəciklər	Molekulyar məhsullar
1	2
OH	CHCl ₃
H	CH ₂ Cl ₂
e ⁻	H ₂
H ₃ O ⁺	H ₂ O ₂

1	2
OH ⁻	C ₂ H ₆
O ₂ ⁻	CO ₂
CCl ₃	HCl
CHCl ₂	H ₂ O
Cl ⁻	O ₂
HO ₂	C ₂ H ₂ Cl ₄
HO ₂ ⁻	CH ₂ Cl ₂
CCl ₃ CHCl	C ₂ Cl ₆
C ₂ H ₂ Cl ₃	HClO
CH ₂ Cl	COCl ₂
CCl ₃ O ₂	HCOOH
CCl ₃ OOH	HOCCOOH
COCl	PrA
CHO	
COOH	
CCl ₂ O ₂	
CHCl ₂ O ₂	

4.2.1. Müxtəlif ilkin qatılıqlarda xloroformun qatılığının dozadan asılı olaraq dəyişmə kinetikasının hesablanması

Xloroformun müxtəlif ilkin qatılıqlarında onun qatılığının şüalanma müddətindən asılı olaraq hesablanmış qiymətləri şəkil 4.2.1.1-də verilmişdir.



Şəkil 4.2.1.1. Xloroformun qatılığının şüalanma müddətindən asılılığı:

a) $2,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, b) $4,2 \cdot 10^{-2} \text{M}$, c) $5,8 \cdot 10^{-2} \text{M}$, d) $8,3 \cdot 10^{-2} \text{M}$ (nöqtələr təcrübə), $J=0,6$ Gy/san, $T=300\text{K}$.

Kinetik əyrilərin başlanğıc hissələrinə əsasən xloroformun parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımı təyin edilmiş və hesablanmanın nəticələri cədvəl 4.2.1.1-də verilmişdir.

Cədvəl 4.2.1.1

Xloroformun müxtəlif ilkin qatılıqlarında parçalanma prosesinin radiasiya-kimyəvi çıxımları

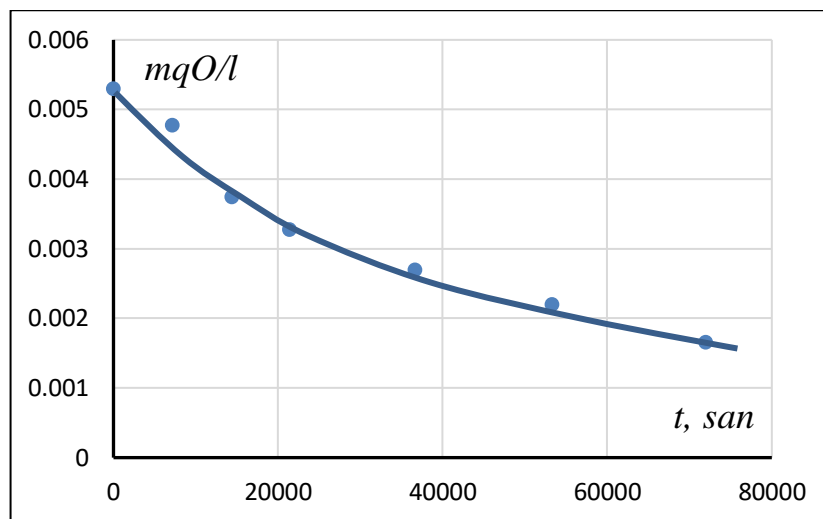
Radiasiya-kimyəvi çıxımlar, molekul/100 eV		
Qatılıq, M	$G_{təcrübi}$	$G_{nəzəri}$ hesablanmış
$2,5 \cdot 10^{-3}$	6,4	6,5
$4,2 \cdot 10^{-2}$	46	72,2
$5,8 \cdot 10^{-2}$	80	180
$8,3 \cdot 10^{-2}$	129	267,8

Cədvəl 4.2.1.1-dən görünür ki, xloroformun parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımı onun ilkin qatılığından asılıdır. Qatılıq $\geq 4,2 \cdot 10^{-2}$ M olduqda hesablanmış çıxımlar $\sim 70-260$ molekul/100 eV intervalında dəyişir. Bu qiymətlər suyun radiolizi zamanı aktiv zərrəciklərin ilkin çıxımından $G_0 = G_{OH} + G_H + G_{hid.} = 6$ çoxdur və $G_{təcrübi}/G_0 \sim 40$ [97, s.397-399]. Alınan qiymətlər $\geq 4,2 \cdot 10^{-2}$ M qatılıqda xloroformun və adsorbsiya olunmuş oksigenin ($\sim 2,7 \cdot 10^{-4}$ M) sabit qatılıqda zəncirvari parçalanmasını göstərir.

Təklif olunmuş kinetik model əsasında hesablanmış radiasiya-kimyəvi çıxımların qiymətləri qeyri zəncirvari rejim halında təcrübi qiymətləri ilə uzlaşır. Nəzəri qiymətlər zəncirvari rejim halında təcrübi qiymətlərdən bir necə dəfə böyük alınır. Bu vəziyyət ədəbiyyatda mövcud olan reaksiya sabitlərindəki qeyri dəqiqliklə əlaqədardır.

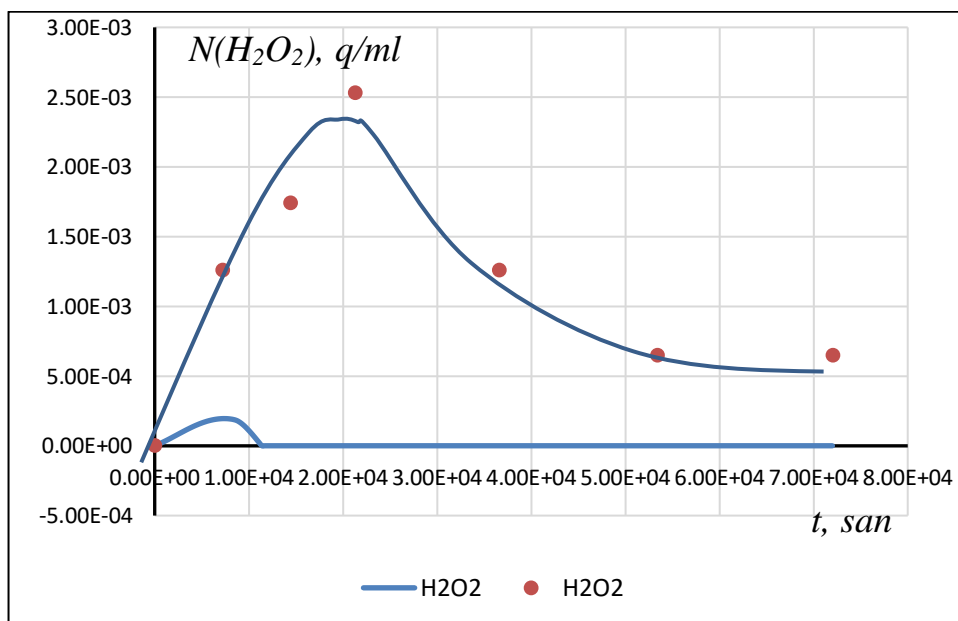
4.2.2. Maye məhsullarının qatılıqlarının dozadan asılı olaraq dəyişmə kinetikasının hesablanması

Tədqiq olunan məhlulların radioliz prosesini xarakterizə etmək üçün onların OKT və pH parametrləri, H_2O_2 , CH_2Cl_2 , $C_2H_2Cl_4$, $COCl_2$, CCl_3OOH , HCl məhsullarının qatılıqlarının dozadan asılı olaraq dəyişmə kinetikasını hesablanmışdır. Şəkil 4.2.2.1-də $4,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l qatılıqlı xloroformun suda məhlulunun radiolizində OKT-nin şüalanma müddətindən asılılığı verilmişdir.



Şəkil 4.2.2.1. $4,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l qatılıqlı xloroformun suda məhlulunun radiolizində OKT-nin şüalanma müddətindən asılılığı.

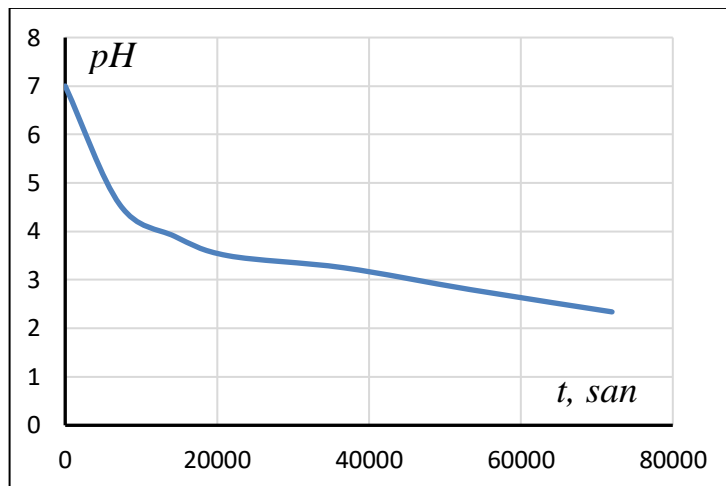
Şəkildən görüldüyü kimi şüalanma nəticəsində üzvi birləşmələrin ümumi miqdarı ~5 dəfə azalır. Bu xloroformun parçalanmasının və onun oksidləşmə proseslərinin gətirdiyini göstərir. Bu proseslər sırasına xloroformun radiolitik parçalanması ilə yanaşı radioliz məhsullarının hidroliz prosesləri də daxildir. Şəkil 4.2.2.2-də hidrogen peroksidin qatılığının dozadan asılılığının hesablanmış və təcrübi qiymətləri verilmişdir.



Şəkil 4.2.2.2. $4,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l qatılıqlı xloroformun radiolizində H₂O₂-nin qatılığının şüalanma müddətindən asılılığı (əyri - hesablama, nöqtələr – təcrübi qiymətlərdir).

OKT-dən fərqli olaraq bu halda hidrogen peroksidin qatılığının hesablanmış qiymətləri təcrübi qiymətlərdən kiçikdir.

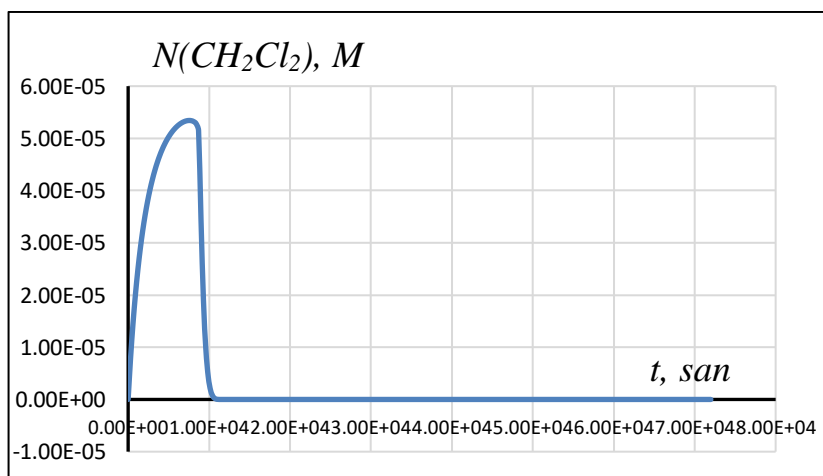
Şəkil 4.2.2.3-də məhlulun turşuluğunu xarakterizə edən pH göstəricisinin dozadan asılı olaraq hesablanmış əyrisi verilmişdir.



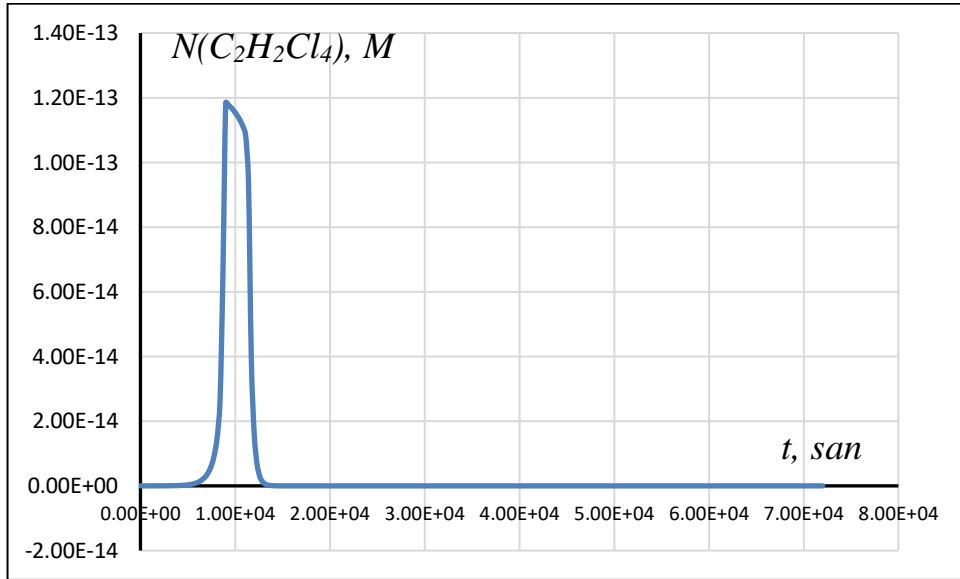
Şəkil 4.2.2.3. $4,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l qatılıqlı xloroformun radiolizində pH-ın şüalanma müddətindən asılılığı.

Şəkildən görüldüyü kimi xlor tərkibli birləşmələrin xlorozlaşması nəticəsində yaranan xlorid turşusu məhlulun pH göstəricisinin azalmasına səbəb olur.

Radioliz məhsulu kimi yaranan dixlormetan və tetraxloretan qatılığının dozadan asılı olaraq dəyişməsinə göstərən hesablama nəticələri şəkil 4.2.2.4 və 4.2.2.5-də verilmişdir.

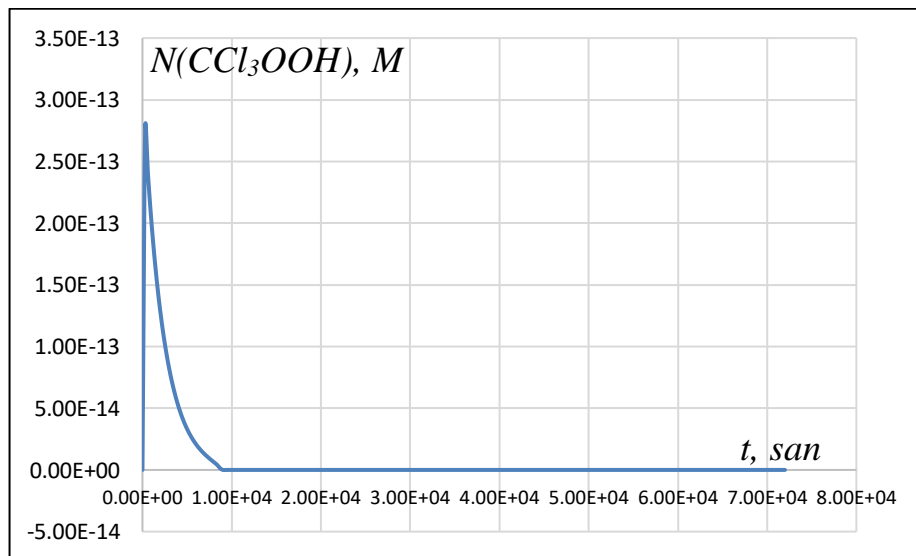


Şəkil 4.2.2.4. $4,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l qatılıqlı xloroformun radiolizində CH_2Cl_2 -nin (dixlormetan) qatılığının şüalanma müddətindən asılılığı.

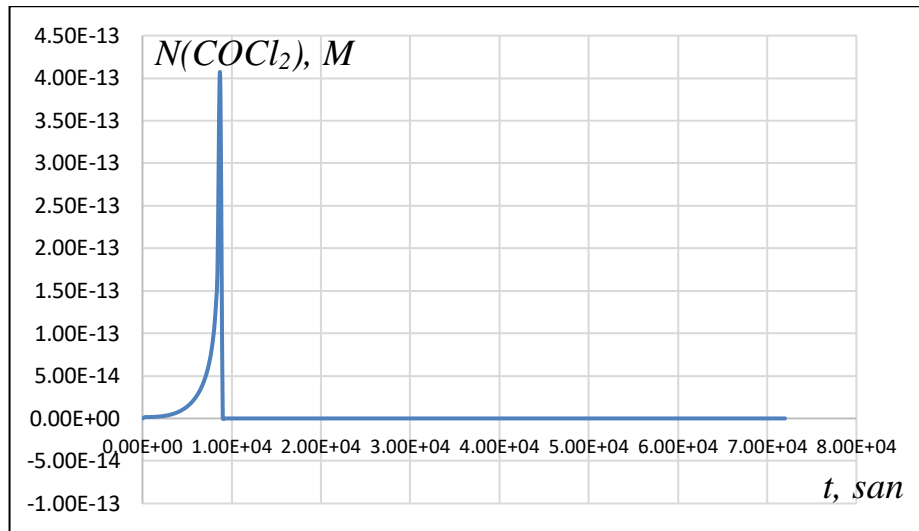


Şəkil 4.2.2.5. $4,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l qatılıqlı xloroformun radiolizində $C_2H_2Cl_4$ -nin (tetraxloretran) qatılığının şüalanma müddətindən asılılığı.

Şəkillərdən görüldüyü kimi hər iki birləşmənin qatılığı dozadan asılı olaraq ekstremal şəkildə dəyişir. Dixelometanın qatılığı dixeloretanın qatılığından dəfələrlə böyükdür. Böyük dozalarda hər iki məhsulun radiolitik parçalanma prosesləri baş verir. Yaranan digər məhsulların CCl_3OOH və $COCl_2$ qatılığının dozadan asılı olaraq dəyişməsi şəkil 4.2.2.6 və 4.2.2.7-də göstərilmişdir.

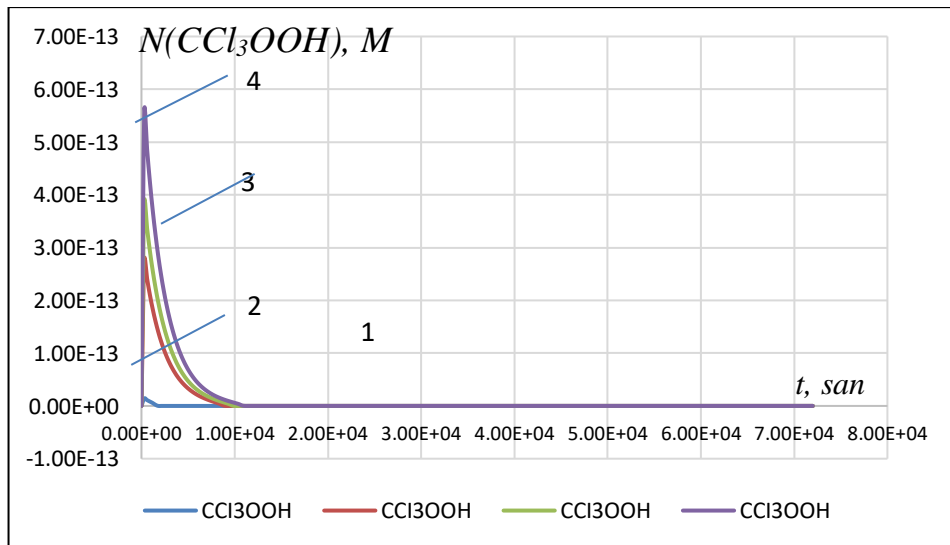


Şəkil 4.2.2.6. $4,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l qatılıqlı xloroformun radiolizində CCl_3OOH -nin (trixlorhidroperoksimetan) qatılığının şüalanma müddətindən asılılığı.



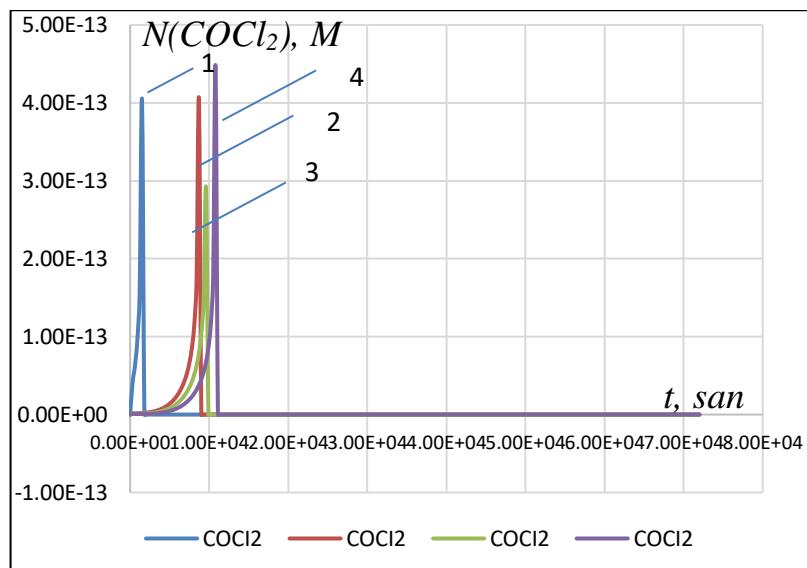
Şəkil 4.2.2.7. $4,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l qatılıqlı xloroformun radiolizində COCl_2 -nin (fosgen) qatılığının şüalanma müddətindən asılılığı.

Şəkillərdən görüldüyü kimi hər iki məhsulun qatılığı dozadan asılı olaraq ekstremal şəkildə dəyişir. CCl_3OOH qatılığının maksimum qiyməti daha kiçik dozalarda müşahidə olunur. Hər iki birləşmənin əsas çevrilmə prosesi onların hidroliz reaksiyalarıdır. Analoji asılılıqlar xloroformun qatılığının digər qiymətlərində alınmışdır. Şəkil 4.2.2.8 və 4.2.2.9-da hidrolizə məruz qalan hər iki birləşmənin qatılığının xloroformun $2,5 \cdot 10^{-3}$ - $8,3 \cdot 10^{-2}$ M qatılıqlı məhlulların radiolizi zamanı dozadan asılı olaraq dəyişməsinin hesablanmış qiymətləri verilmişdir.



Şəkil 4.2.2.8. Xloroformun müxtəlif qatılıqlarında radiolizi zamanı CCl_3OOH -in qatılığının şüalanma müddətindən asılılığı:

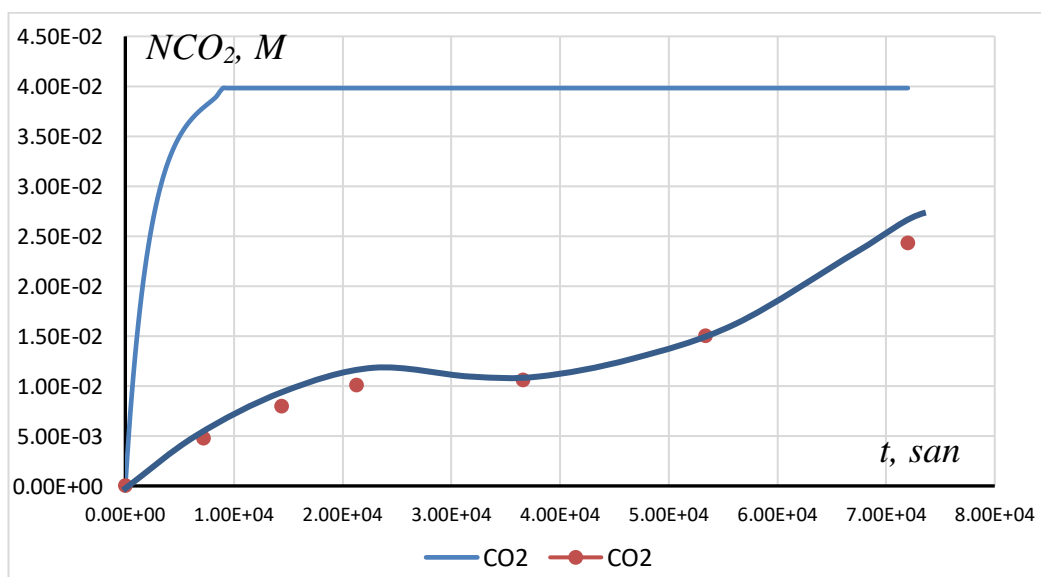
1) $2,5 \cdot 10^{-3}$, 2) $4,2 \cdot 10^{-2}$, 3) $5,8 \cdot 10^{-2}$, 4) $8,3 \cdot 10^{-2}$ M.



Şəkil 4.2.2.9. Xloroformun müxtəlif qatılıqlarında radiolizi zamanı COCl_2 -ın qatılığının şüalanma müddətindən asılılığı: 1) $2,5 \cdot 10^{-3}$, 2) $4,2 \cdot 10^{-2}$, 3) $5,8 \cdot 10^{-2}$, 4) $8,3 \cdot 10^{-2}$ M.

Şəkillərdən görüldüyü kimi radioliz prosesini xarakterizə edən parametrlərin dozadan asılı olaraq dəyişməsinin kinetik xüsusiyyətləri tədqiq olunan sistemlər üçün eynidir.

Hidroliz reaksiyalarının məhsulları kimi yaranan karbon qazının qatılığının dozadan asılılığı öyrənilmişdir (Şəkil 4.2.2.10). Aşağıdakı şəkildə karbon qazının qatılığının hesablanmış qiymətləri təcrübi qiymətlərlə müqayisəli şəkildə verilmişdir.



Şəkil 4.2.2.10. $4,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l qatılıqlı xloroformun radiolizində CO_2 -nin qatılığının şüalanma müddətindən asılılığı (əyri - hesablama, nöqtələr – təcrübi qiymətlərdir).

Şəkildən görüldüyü kimi karbon qazının qatılığının hesablanmış qiymətləri təcrübi qiymətlərdən böyükdür. Bu vəziyyət karbon qazının məhlulda həll olması ilə əlaqədardır.

Tədqiqat prosesində müasir fiziki-kimyəvi metodlar tətbiq etməklə və kinetik modelləşmə aparmaqla xloroformun və onun çevrilmə məhsullarının qatılıqlarının şüalanma müddətindən asılı olaraq müxtəlif ilkin qatılıqlarda əsas kinetik xüsusiyyətləri müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, statik şəraitdə oksigenlə təmas saxlanılmaqla xloroformun parçalanma prosesi $\geq 4,2 \cdot 10^{-2}M$ qatılıqlarda zəncirvari rejimdə baş verir. Bu proses xloroformun digər xlorbirləşmələrinə çevrilməsini, onun suyun aktiv zərrəcikləri ilə və oksigenin iştirakı ilə oksidləşmə proseslərini əhatə edir. Şüalandırılmış nümunələrin turşuluğunun artması və karbon qazının yaranması baxılan prosesdə hidroliz reaksiyalarının mühüm rol oynadığını göstərir.

V FƏSİL. TƏRKİBİNDƏ TRİXLORBENZOL VƏ XLORLAŞMIŞ BİFENİLLƏR OLAN TRANSFORMATOR YAĞININ SU MÜHİTİNDƏ γ-ŞÜALAR VƏ ULTRABƏNÖVŞƏYİ İŞİĞİN TƏSİRİ ALTINDA KİNETİK ÇEVRİLMƏ QANUNAUYGUNLUQLARI

5.1. 1,2,4-trixlorbenzolun su mühitində radiasiya-kimyəvi deqradasiyasının kinetik qanunauyğunluqları

Xlorüzvi aromatik birləşmələr (xlorfenol, xlorbenzol, Polixlorbifenil, pestisidlər və s.) yüksək kimyəvi dayanıqlığa və toksikliyə malik üzvi maddələrdəndir. Onlar ətraf mühitə müvafiq elektrik avadanlıqlarından sızmalar hesabına, müxtəlif kimyəvi istehsalat tullantıları kimi daxil olurlar. Bu səbəbdən onların su mühitində deqradasiyasının öyrənilməsi aktual elmi məsələdir. Kimyəvi deqradasiya prosesləri oksidləşdirici və rekombinasiya prosesləri olmaqla iki qrupa bölünür: Oksidləşdirici proseslər vasitəsilə xlorüzvi birləşmələrin deqradasiyası OH radikalları, hidratlaşdırılmış elektronlar və hidrogen peroksid radikallarının reaksiyası nəticəsində baş verir. Bu səbəbdən trixlorbenzolun su mühitində radiolitik parçalanma proseslərinin öyrənilməsi maraqlı kəsb edir [57, s.101; 60, s.112-118]. Trixlorbenzol enerji sektorunda istifadə olunan «Sovtol-10» texniki transformator yağının tərkibinə daxildir və transformatorların uzunmüddətli istifadəsi zamanı ətraf mühitə, o cümlədən su mühitinə düşür [282, s.601-609; 151, s.2461-2464]. Trixlorbenzol suda pis həll olur ($\rho=1,45$ q/ml), trixlorbenzol–su sistemi ikifazalıdır. Bu halda bu sistemdə gedən kimyəvi çevrilmələr trixlorbenzolun, transformator yağının və suyun birbaşa radiolizi, həmçinin su-transformator yağı sərhəddində baş verən radiolitik parçalanmaları əhatə edir. II fəsildə trixlorbenzolun ionlaşdırıcı şüalanmanın təsiri altında parçalanma prosesinin kinetik xüsusiyyətləri öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, ionlaşdırıcı şüalanmanın trixlorbenzola təsiri nəticəsində onun xloruzlaşması (daha aşağı xlor atomları olan mono və dixlorbenzolun yaranması) və kondensasiya prosesləri nəticəsində daha çox benzol nüvəsinə malik xlorlu birləşmələrin yaranması proseslərində baş verir. Suyun birbaşa radiolizi ətraflı öyrənilmişdir [97, s.397-399].

Bu işdə γ -şüalarının təsiri altında tərkibində 5-40 mq/kq 1,2,4 trixlorbenzol

(TXB) və polixlorbifenil olan transformator yağının su ilə ikifazlı sistemin radiolizi zamanı pH-göstəricisinin, oksigenə kimyəvi tələbatın (OKT) dəyişməsi, hidrogen peroksid və karbon qazının əmələ gəlməsi, həmçinin ultrabənövşəyi udulma spektrinin qanunauyğunluqları öyrənilmişdir.

EMD Millipore Corporation, Almaniya şirkəti tərəfindən alınmış 1,2,4 trixlorbenzol istifadə edilmişdir (təmizlik% $\geq 98,0\%$, sıxlığı (d 200C/40C-1,453-1,456). T-1500 təzə transformator yağı istifadə edilmişdir. İkifazlı yağ+su sisteminin radiolizi ^{60}Co izotopunu γ -şüaları vasitəsilə statik şəraitdə şüşə ampulalarda otaq temperaturunda aparılmışdır. Dozanın gücü 0,21 Gy/s olub ferrosulfat dozimetriya üsulu ilə təyin edilmişdir. İkifazlı sistemlər tərkibində 5 ml trixlorbenzol olan yağın 10 ml suya əlavə edilməsi ilə hazırlanmışdır. Ultrabənövşəyi udulma spektrləri Varian-Cary-50 spektrofotometrində 200-400 nm dalğa uzunluğu intervalında təyin edilmişdir. pH göstəricisinin ölçülməsi pH-metr vasitəsilə, (OKT) – oksigenə kimyəvi tələbat karbohidrogenlərin permanqanat oksidləşməsi üsulu ilə, CO_2 analizi Agilent Technologies-7890 A markalı qaz xromatoqrafında aparılmış, detektorlar: TCD- karbon oksidləri, H_2O_2 -titrləmə üsulu ilə aparılmışdır.

Tərkibində trixlorbenzol olan ikifazlı transformator yağı və su sisteminin radiolizi zamanı pH-göstəricisi və OKT-nin udulan dozadan asılı olaraq dəyişmə qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Nəticələr cədvəl 5.1.1-də verilmişdir.

Cədvəl 5.1.1

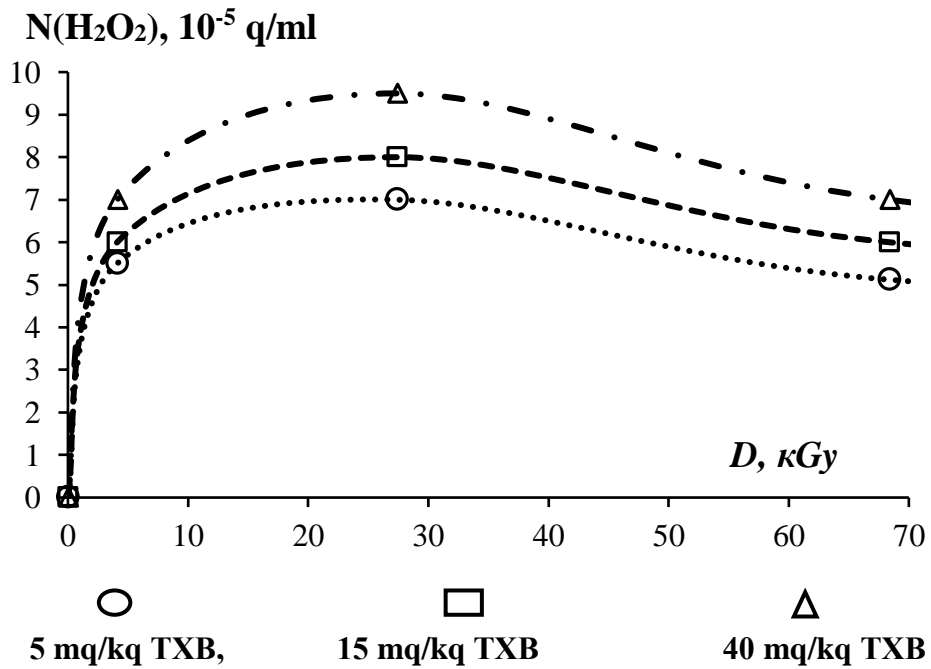
Tərkibində 5-40 mq/kq 1,2,4 trixlorbenzol olan transformator yağı+su sisteminin radiolizi zamanı, pH göstəricisinin və OKT-nin udulan dozadan asılılığı. Transformator yağının və suyun həcmələri müvafiq olaraq 5 ml və 10 ml təşkil edir

D, kGy	pH			OKT, mqO/l		
	5 mq/kq trixlorbenzol	15 mq/kq trixlorbenzol	40 mq/kq trixlorbenzol	5 mq/kq trixlorbenzol	15 mq/kq trixlorbenzol	40 mq/kq trixlorbenzol
0	5,0	5,1	5,1	350	683	767
4,1	4,6	5	4,9	267	600	683
27,4	3,3	4,8	4,8	183	516	600
68,4	3,1	4,6	4,6	100	433	516
136,8	3,0	4,3	4,5	60	350	433

Cədvəl 5.1.1-dən göründüyü kimi, udulan doza artdıqca OKT və pH

göstəricisinin qiymətləri azalır ki, bu da trixlorbenzol molekullarının radiolitik parçalanması nəticəsində xlorid turşusu və transformator yağı komponentlərinin xlorlu birləşmələrinin əmələ gəlməsi ilə bağlıdır. Alınan nəticələr suda yağın radioliz məhsullarının diffuziya nəticəsində həll olmasını və suyun radiolizinin aktiv zərrəcikləri ilə kimyəvi reaksiyalarının getdiyini göstərir.

Baxılan sistemlərin radiolizi zamanı həmçinin H_2O_2 və CO_2 əmələ gəlməsi baş verir. Şəkil 5.1.1-də trixlorbenzol – transformator yağı – su sisteminin radiolizi zamanı H_2O_2 -nin qatılığının udulan dozadan asılılığı göstərilmişdir.



Şəkil 5.1.1. Tərkibində 5-40 mq/kq trixlorbenzol olan transformator yağı (5ml) +su (10 ml) ikifazlı sistemin radiolizi zamanı H_2O_2 -nin qatılığının udulan dozadan asılılığı.

Şəkil 5.1.1-dən görüldüyü kimi udulan doza artdıqca H_2O_2 qatılığı artır və stasionar qiymətə çatır. Dozanın sonrakı artımı qatılığın azalmasına gətirir ki, bu da H_2O_2 -nin sonrakı reaksiyalarda sərf olunduğunu göstərir. H_2O_2 -nin radiasiya-kimyəvi çıxımlarının hesablanmış qiymətləri cədvəl 5.1.2-də verilmişdir.

Göründüyü kimi, trixlorbenzolun ilkin qatılığının artımı hidrogen peroksidin radiasiya-kimyəvi çıxımının artmasına gətirir. Qeyd etmək lazımdır ki, alınan

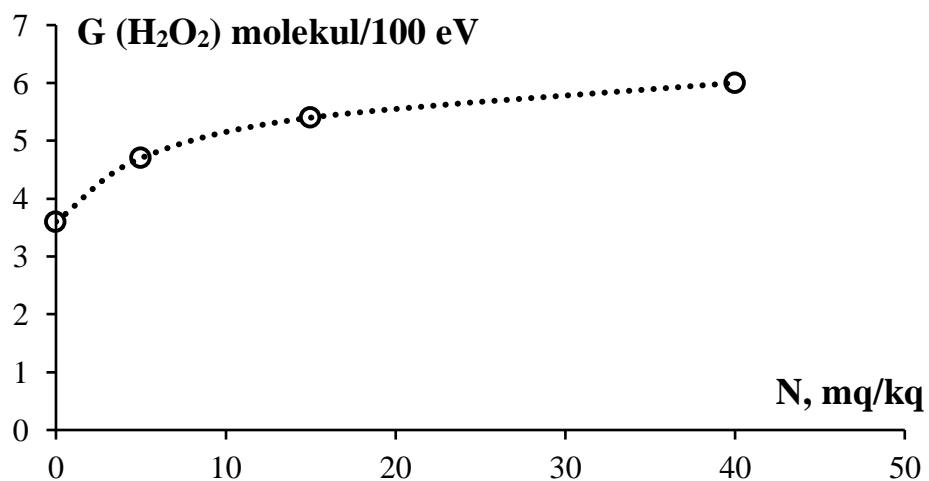
radiasiya-kimyəvi çıxımın qiymətləri suyun radiolizi zamanı H_2O_2 radiasiya-kimyəvi çıxımlarından 6-8 çoxdur ki [97, s.397-399], bu da baxılan ikifazlı sistemin radiolizi zamanı H_2O_2 əmələ gəlməsinin əlavə kanalların hesabına olmasını göstərir. Bu işdə həmçinin CO_2 -nin əmələ gəlməsinin radiasiya-kimyəvi çıxımları təyin edilərək qiymətləri cədvəl 5.1.2-də verilmişdir. Göründüyü kimi, yağda trixlorbenzol qatılığının 5-40 mq/kq intervalında artması CO_2 -nin çıxımının 0,97-dən 0,11 molekul/100 eV qədər azalmasına gətirir. İkifazlı (trixlorbenzol yağı +su) sistemin radiolizi zamanı H_2O_2 çıxımlarının homogen (trixlorbenzol yağı+ transformator yağı) sistemin radiolizi zamanı H_2O_2 çıxımları ilə müqayisəsi maraq kəsb edir.

Cədvəl 5.1.2

Trixlorbenzol+ransformator yağı (5 ml) +su (10 ml) sisteminin radiolizi zamanı trixlorbenzolun müxtəlif ilkin qatılıqlarında H_2O_2 и CO_2 radiasiya-kimyəvi çıxımları

N, mq/kq	G, molekul/100 eV	
	H_2O_2	CO_2
5	3,8	0,97
15	4,2	0,33
40	4,9	0,11

Şəkil 5.1.2-də homogen qarışıqın radiolizi zamanı H_2O_2 radiasiya-kimyəvi çıxımının transformator yağında trixlorbenzolun qatılığında asılılığı göstərilmişdir.

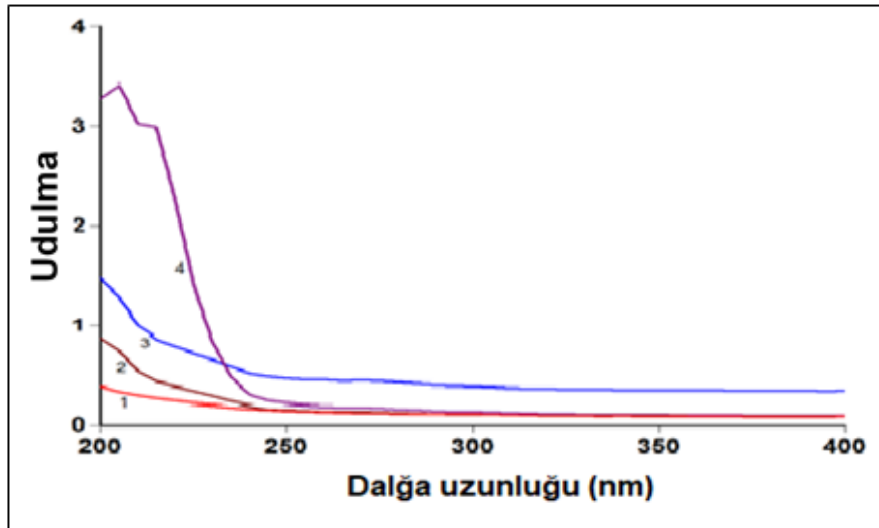


Şəkil 5.1.2. Trixlorbenzol –transformator yağı qarışıqının radiolizi zamanı H_2O_2 -nin radiasiya-kimyəvi çıxımının trixlorbenzolun qatılığında asılılığı.

Göründüyü kimi, $G(H_2O_2)$ -nin trixlorbenzolun qatılığında asılılığının xüsusiyyəti ikifazlı sistemin radiolizi zamanı olan asılılığa analojidir, lakin birinci halda trixlorbenzolun qatılığının H_2O_2 çıxımına daha güclü təsiri müşahidə olunur.

5.2. 1,2,4-trixlorbenzolun su mühitində radiasiya-kimyəvi deqradasiyası prosesinin ultrabənövşəyi spektroskopiya metodu ilə tədqiqi

Trixlorbenzolun suda radiasiya-kimyəvi çevrilmələri barədə əlavə məlumatların alınması üçün ultrabənövşəyi spektroskopiya metodundan istifadə edilmişdir. Şəkil 5.2.1-də transformator yağı (5 ml) + su (10 ml) sistemində 1-ci əyri və transformator yağı (5 ml) +su (10 ml) + 5, 15, 40 mq/kq trixlorbenzol sistemlərində su mühitində nümunələrin ultrabənövşəyi udulma spektrləri verilmişdir.

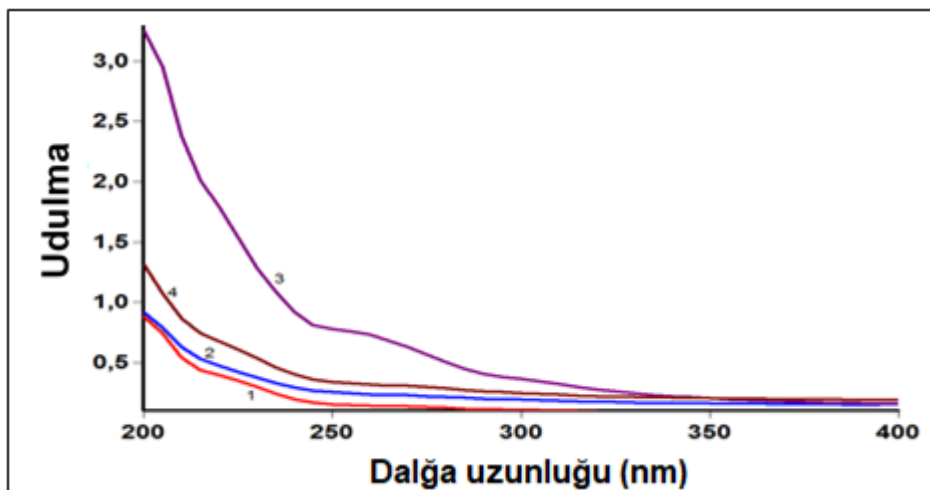


Şəkil 5.2.1. Nümunələrin udulma spektrləri: 1) Transformator yağı +su (su hissəsi); 2) 5 mq/kq trixlorbenzol + 10 ml su (su hissəsi); 3) 15 mq/kq trixlorbenzol+10 ml su (su hissəsi); 4) 40 mq/kq trixlorbenzol +10 ml su (su hissəsi).

Göründüyü kimi, ikifazlı sistemlərdə trixlorbenzolun miqdarının artması udulmanın artmasına və udulmanın uzunluğu qısa dalğalar istiqamətində yerdəyişməsinə gətirir. Bundan əlavə, $\lambda \leq 220$ nm dalğa uzunluğunda udulma zolağının əmələ gəlməsi müşahidə olunur ki, bunların da intensivliyi sistemdə trixlorbenzolun miqdarının artması ilə artır.

Şəkil 5.2.2-də müxtəlif udulma dozalarında şüalandırılmış nümunələrin

ultrabənövşəyi udulma spektrləri göstərilmişdir.



Şəkil 5.2.2. Nümunələrin udulma spektrləri: 5 mq/kq trixlorbenzol + 5 ml transformator yağı +10 ml su (su hissəsi) (200-400 nm). 1) d=0; 2) 4,1 kGy; 3) 27,4 kGy; 4) 68,4 kGy.

Göründüyü kimi, tərkibində 5 mq/kq trixlorbenzol olan sistemin radiolizi zamanı udulan doza artdıqca Abc-nin qiymətləri 0,9-dan ~3,2-dək artır. Dozanın 68,4 kGy qədər artımı sonra Abc-in ~1,3-dək azalmasına gətirir. Analoji vəziyyət həmçinin trixlorbenzolun nisbətən böyük qatılıqlarında müşahidə olunur.

Alınan nəticələr ikifazlı (TXB+su) sisteminin radiolizi zamanı 1,2,4-trixlorbenzol molekulunun əsaslı şəkildə deqradasiyasını göstərir.

5.3. Tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağlarının su mühitində radiasiya kimyəvi çevrilmələri

Polixlorbifenillərin ətraf mühitdə yayılması onların qida zəncirinə daxil olmaqla canlı orqanizmlərin piy toxumalarında toplanmasına səbəb olur. Ən təhlükəli hal onların su mühitlərinə daxil olmasıdır. Polixlorbifenil yağları suda pis həll olduğu üçün onlar su mühitlərinə düşərkən ikifazlı sistem yaradırlar. Nisbətən yüksək sıxlığa malik olan (1,5 q/ml) Polixlorbifenillər adətən dib çöküntülərində toplanır. Fiziki faktorların təsiri ilə suda Polixlorbifenil yağlarının deqradasiyası az öyrənilmişdir [177, s.188-189]. Müxtəlif növ şüalanmaların təsiri altında Polixlorbifenil yağlarının suda kimyəvi deqradasiyasının ardıcıl öyrənilməsinə

ehtiyac vardır.

Bu işdə ultrabənövşəyi və ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə polixlorbifenil yağlarının su mühitində xloruzlaşdırılma prosesi tədqiq edilmişdir. Tədqiqat üçün tərkibində 90% polixlorbifenildən və 10% trixlorbenzol olan texniki transformator yağı “Sovtol-10” və əsasən pentaxlorbifenildən ibarət olan “Sovol” tipli kondensator yağından istifadə olunmuşdur.

Şüalanma Co^{60} izotopunun γ -şüaları ilə, elektron şüalanması xətti sürətləndirici ЭЛН-4- ilə və ultrabənövşəyi şüalanma isə PRK-4 civə lampası ilə aparılmışdır. Dozimetrik və aktinometrik ölçmələrlə γ -şüalanmanın udulma gücü, elektron seli və ultrabənövşəyi -şüalanma intensivliyi müəyyən edilmişdir.

İlkin nümunənin tərkibi elektron tutucu detektorlu qaz-maye xromatoqrafiya üsulu ilə təyin edilmişdir. Xromatoqrafik analiz nəticəsində «Sovtol 10» yağının tərkibində Polixlorbifenil-52 (2,2; 5,5-tetraxlorbifenil) 5,3%, Polixlorbifenil-101 (2,2; 4,5-Pentaxlorbifenil) 21,6%, Polixlorbifenil-149+Polixlorbifenil-118 (2,2; 3,4; 6-Qeksa + 2,3; 4,4; 5-Pentaxlorbifenil) 42,6%, Polixlorbifenil-153 (2,2; 4,4; 5,5 – Heksaxlorbifenil) 11,5%, Polixlorbifenil-138 (2,2'; 3; 4,4'; 5,5 – Heksaxlorbifenil) 15,46%, Polixlorbifenil-180 (2,2; 3; 4,4; 5,5' – Heptaxlorbifenil) 2,96% izomer və homoloqları identifikasiya edilmişdir.

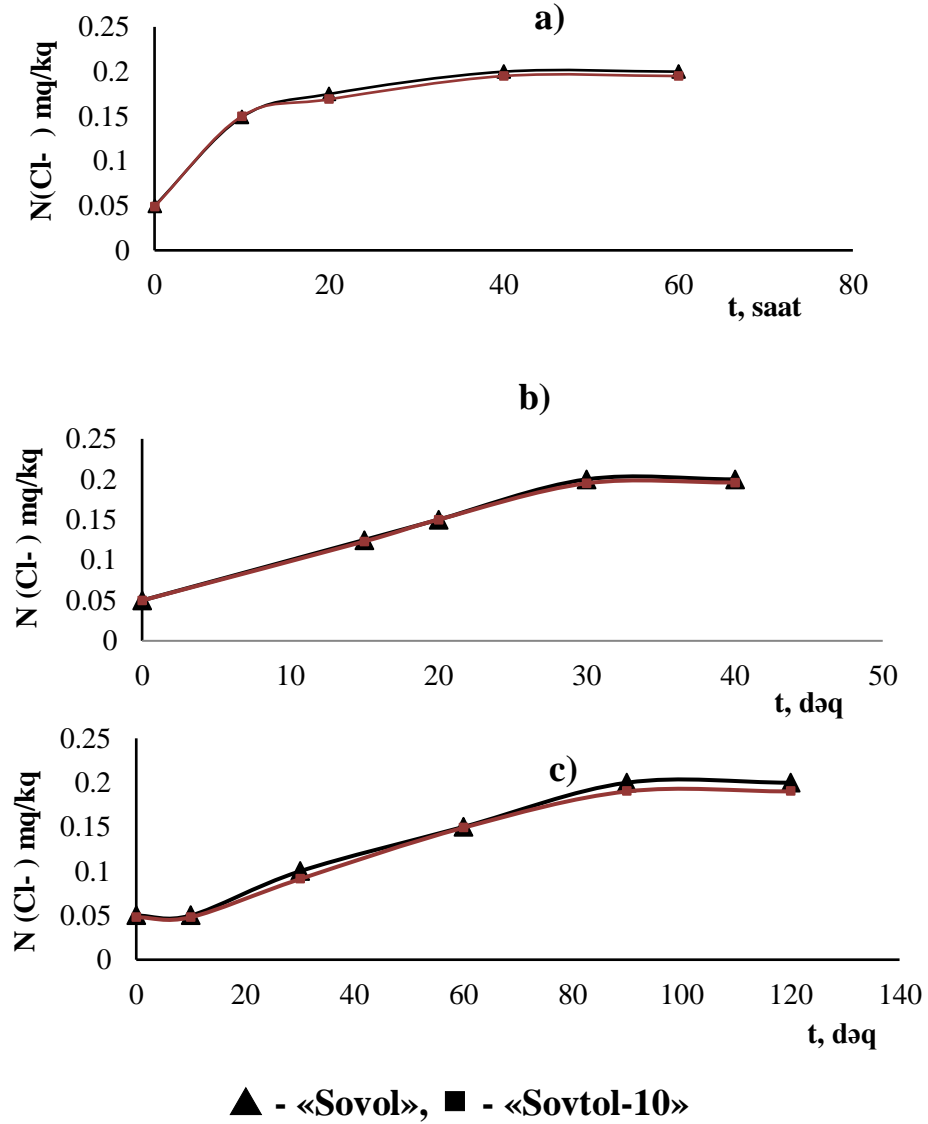
Xlor ionları xlorarqentometrik üsulla təyin edilmiş, mühitin pH-ı isə pH-metrlə ölçülmüşdür. Alınmış nəticələr şəkil 5.3.1-də verilmişdir.

Şəkil 5.3.1də 8 ml Polixlorbifenil yağı + 30 ml H_2O sistemində γ şüalar (a) ($I=0,36$ Gy/s), sürətlənmiş elektronlar (b) ($I_{(CH_4)}= 5 \cdot 10^{15}$ eV/sm³s) və ultrabənövşəyi -şüaların (c) ($I=2 \cdot 10^{15}$ kvant/s) təsiri ilə suda Cl^- ionlarının yaranmasının kinetik əyriləri verilmişdir. Göründüyü kimi, bütün hallarda Cl^- ionlarının yaranması stasionar hala ($\sim 0,15$ mq/ml)-də çatır. Bu da ilkin polixlorbifenildə olan xlorun $\sim 0,15$ çəki faizini təşkil edir. γ -şüalanma zamanı Cl^- ionlarının radiasiya-kimyəvi çıxımı 1,2 molekul/100 eV -dur.

Şəkil 5.3.2-də γ -şüalar (a), sürətlənmiş elektronlar (b) və ultrabənövşəyi şüalarla (c) şüalandırıldıqda pH göstəricisinin dəyişməsi verilmişdir.

Göründüyü kimi, bütün hallarda su mühitinin turşuluğu şüalanma müddətindən

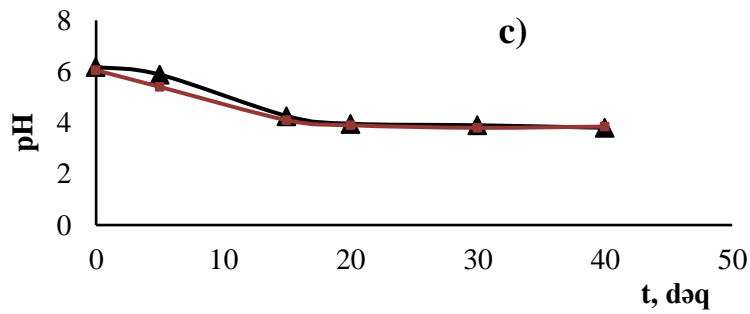
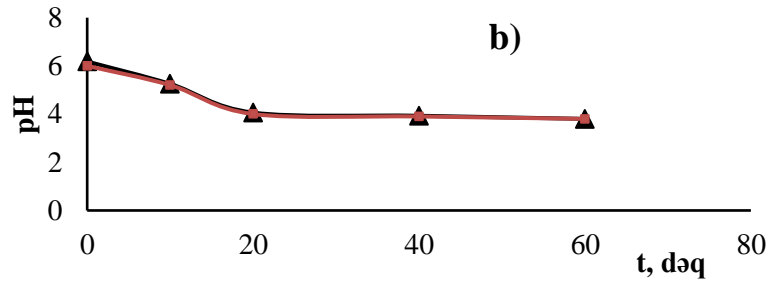
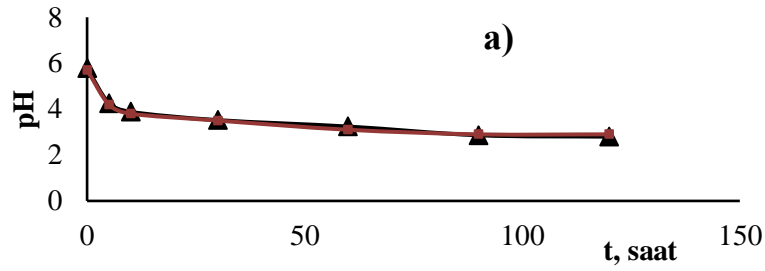
asılı olaraq artır və stasionar qiymətə pH=3 çatır.



Şəkil 5.3.1. 8 ml Polixlorbifenil yağı və 30 ml H₂O sistemində γ şüalarının (a) ($I=0,36$ Gy/s), sürətlənmiş elektronların (b) ($I_{(CH_4)}= 5 \cdot 10^{15}$ eV/sm³s) və ultrabənövşəyi şüalarının (c) ($I=2 \cdot 10^{15}$ kvant/s) təsiri altında Cl⁻ ionlarının yaranmasının kinetik əyriləri.

Məlumdur ki, polixlorbifenil birləşmələri suda pis həll olurlar [177, s.188-189]. ultrabənövşəyi – işıq ilə şüalandırıldıqda ilkin parçalanmaya yalnız polixlorbifenil birləşmələri məruz qalır [235, s.1639-1650].

İonlaşdırıcı şüalanma zamanı polixlorbifenil lərin parçalanması prosesində polixlorbifenilinin radiolizinin ilkin zərrəcikləri ilə yanaşı suyun radiolizinin ilkin zərrəcikləri - OH radikallar, solvatlaşmış elektronlar və H atomlar iştirak edirlər.



▲ - «Sovol», ■ - «Sovtol 10»

Şəkil 5.3.2. γ -şüalarının (a) ($I=0,36$ Gy/s), sürətlənmiş elektronların (b) ($I_{(CH_4)}= 5 \cdot 10^{15}$ eV/sm³s) və ultrabənövşəyi şüalama (c) ($I=2 \cdot 10^{15}$ kvant/s) zamanı pH-ın dəyişməsi.

Polixlorbifenil və su molekulları tərəfindən udulan dozanı hesablamaq üçün, təcrübə şəraitində pentaxlorbifenil və su molekullarının elektron sıxlıqlarının nisbi payı hesablanmışdır.

$$\alpha_1 = \frac{N_1}{N_1+N_2},$$

$$\alpha_2 = \frac{N_2}{N_1+N_2}$$

burada N_1 - polixlorbifenil molekullarında elektronların ümumi sayı;

N_2 - su molekullarında elektronların ümumi sayıdır.

$$N_1 = \frac{n_{01} + m_{01}}{M_1} \cdot 6 \cdot 10^{23},$$

$$N_2 = \frac{n_{02} + m_{02}}{M_2} \cdot 6 \cdot 10^{23}$$

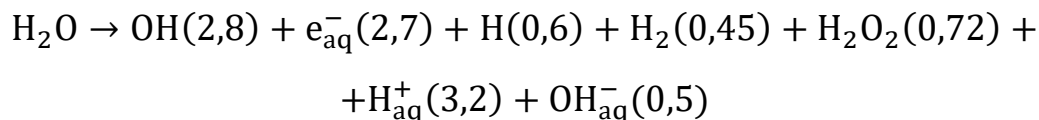
burada n_{01} və n_{02} – müvafiq olaraq polixlorbifenil və su molekullarında elektronların sayı;

m_{01} və m_{02} – müvafiq olaraq polixlorbifenil və suyun qramla miqdarı;

M_1 və M_2 – müvafiq olaraq polixlorbifenil və su molekullarının molekulyar kütləsidir.

Yuxarıdakı düsturdan hesablanmış nisbi elektron sıxlığının qiyməti göstərir ki, tətbiq edilən sistemin radiolizi zamanı 20%-ə yaxın şüalanma polixlorbifenil molekulları, qalan hissə isə su molekulları tərəfindən udulur.

Suyun radiolizinin aralıq məhsullarının radiasiya–kimyəvi çıxımları aşağıda verilmişdir: [203, s.1153-1157] (mötərizədə 1/100 eV zərrəciklərin radiasiya-kimyəvi çıxımları verilib).



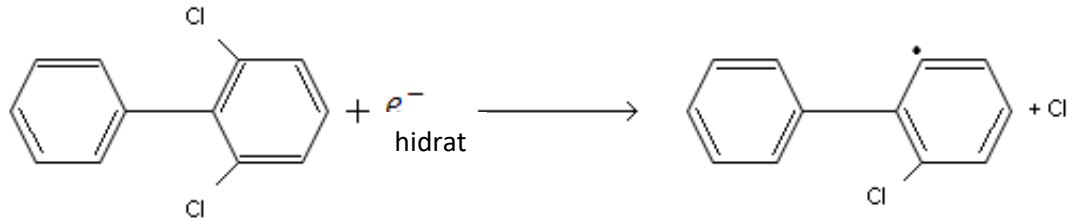
H və OH – otaq temperaturunda, su molekulları ilə reaksiyaya girmədiyindən, onlar rekombinasiya reaksiyalarına, yaxud sistemdə polixlorbifenil molekulları ilə reaksiyaya girə bilərlər.

Xlorlaşmış aromatik karbohidrogenlər yüksək elektron hərisliyinə malikdir, ona görə də polixlorbifenillərin xloruzlaşdırılmasının ən ehtimal olunan mexanizmi onların hidratlaşmış elektronlarla reaksiyasıdır (Sherman mexanizmi). Hidratlaşmış elektronların polixlorbifenil molekulları ilə reaksiyasının sürət sabitləri molekulda xlorun artması ilə artır. Hidratlaşmış elektronların dixlorbifenil, tetraxlorbifenil və dekaxlorbifenil molekulları ilə reaksiyalarının sürət sabitləri müvafiq olaraq $2 \cdot 10^9$, $3 \cdot 10^9$ və $7 \cdot 10^9$ $\text{k} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ təşkil edir [147, s.107-113]. H və OH^- -in polixlorbifenil molekulları ilə reaksiyasının sürət sabitləri məlum deyil, lakin impulsu radioliz üsulu ilə müəyyən edilmişdir ki, xlorlaşmış fenollar üçün sürət sabitləri müvafiq olaraq k

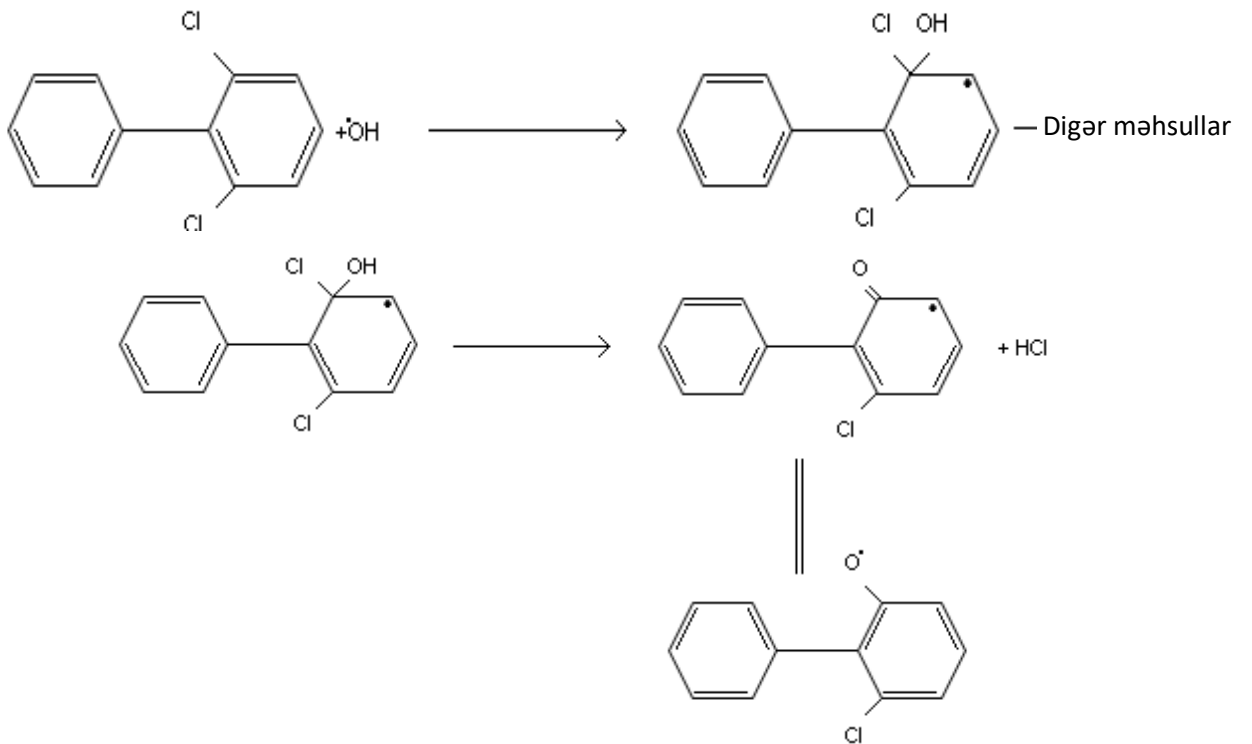
(OH + 4-Cl-PhOH = $1,5 \cdot 10^{10} \text{ dm}^3 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ və k (H + 4-Cl-PhOH = $2 \cdot 10^9 \text{ dm}^3 \cdot \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) təşkil edir [174, s.121-130]. Analoji reaksiyaların sürət sabitlərinin həmçinin bu intervalda yerləşdiyi ehtimal olunur.

Hidratlaşmış elektronların tutulması C–Cl əlaqəsinin qırılmasına və Cl⁻ ionlarının əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Polixlorbifenil molekulları ilə OH radikallarının reaksiyalarında, yeni məhsullar adduktların parçalanması nəticəsində yaranır.



Analoji hal polixlorbifenil molekulları ilə OH radikallarının reaksiyalarında baş verir.



Polixlorbifenil + su sisteminin radiolizi prosesində, son məhsullar turşu xarakterli olur. Heterogen sistemin radiolizi zamanı müşahidə etdiyimiz qanunauyğunluqlar Cl⁻ ionlarının yaranması və pH mühitinin dəyişməsi, polixlorbifenil yağının radiolizi və suyun radiolizinin ilkin zərrəciklərinin

reaksiyaları, xüsusən də xloruzlaşmaya gətirən hidratlaşmış elektronların polixlorbifenil molekulları ilə reaksiyaları ilə izah olunur.

5.4. Tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağı + su sisteminin radioliz prosesində qaz məhsullarının yaranmasının kinetik qanunauyğunluqları

Polixlorbifenil tərkibli komponentlərdə polixlorbifenilin qatılığının dəyişməsi həm də pH və OKT-nin udulan dozadan asılılığı ilə təsdiq olunur [54, s.35-39; 4, s.35-36].

Tərkibində polixlorbifenil olan ikifazlı transformator yağı və su sisteminin radiolizi zamanı pH-göstəricisi və OKT-nin udulan dozadan asılı olaraq dəyişmə qanunauyğunluqları öyrənilmişdir. Nəticələr cədvəl 5.4.1-də verilmişdir.

Cədvəl 5.4.1

Tərkibində 5-40 mq/kq polixlorbifenil olan transformator yağı +su sisteminin radiolizi zamanı, pH göstəricisinin və OKT-nin udulan dozadan asılılığı. Transformator yağının və suyun həcmələri müvafiq olaraq 5 ml və 10 ml təşkil edir

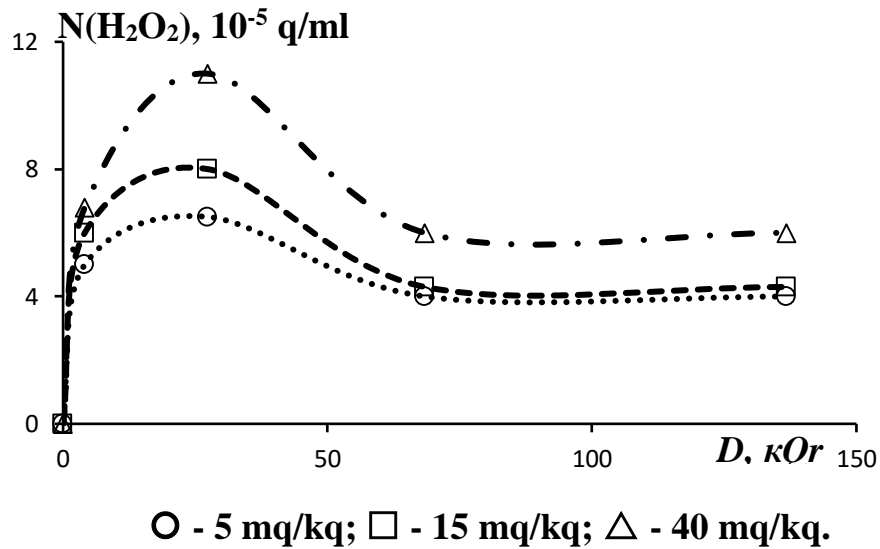
D, kGy	pH (Yağ fazası)			OKT, mqO/l		
	5 mq/kq polixlorbifenil	15 mq/kq polixlorbifenil	40 mq/kq polixlorbifenil	5 mq/kq polixlorbifenil	15 mq/kq polixlorbifenil	40 mq/kq polixlorbifenil
0	6,7	6,4	6,0	267	433	683
4,1	6,5	6,0	5,8	350	600	766
27,4	6,2	5,8	5,6	433	766	933
68,4	6,0	5,6	5,4	600	933	1183
136,8	5,7	5,4	5,0	766	1266	1516
D, kGy	pH (Su fazası)			OKT, mqO/l		
	5 mq/kq polixlorbifenil	15 mq/kq polixlorbifenil	40 mq/kq polixlorbifenil	5 mq/kq polixlorbifenil	15 mq/kq polixlorbifenil	40 mq/kq polixlorbifenil
0	6,7	6,5	6,0	267	433	683
4,1	6,3	6,0	5,8	350	600	766
27,4	6,1	5,9	5,7	433	766	933
68,4	5,8	5,6	5,4	600	933	1183
136,8	5,5	5,3	5,0	766	1266	1516

Cədvəl 5.4.1-dən göründüyü kimi, udulan doza artdıqca pH göstəricisinin qiymətləri azalır ki, bu da polixlorbifenil molekullarının radiolitik parçalanması nəticəsində xlorid turşusu və transformator yağı komponentlərinin xlorlu

birləşmələrinin əmələ gəlməsi ilə bağlıdır. Baxılan sistemdə polixlorbifenil birləşmələri çoxlu sayda izomer və homoloqlardan ibarət olduğu üçün onun radiolitik çevrilməsi zamanı tərkibində daha çox xlor atomu olan polixlorbifenillərin xloruzlaşması nəticəsində tərkibində nisbətən az xlor atomu olan polixlorbifenillərin radiolitik parçalanması zamanı yaranan xlor atomları transformator yağının komponentləri ilə reaksiyaya girərək onların da xloruzlaşmasına səbəb olur. Nəticədə polixlorbifenillər olan sistemdə üzvi maddələrin qatılığı artdığından doza artdıqca OKT-nin artması müşahidə olunur.

Baxılan sistemlərin radiolizi zamanı həmçinin H_2O_2 və CO_2 əmələ gəlməsi baş verir. Şəkil 5.4.1-də polixlorbifenil – transformator yağı – su sisteminin radiolizi zamanı H_2O_2 -nin qatılığının udulan dozadan asılılığı göstərilmişdir.

Şəkil 5.4.1-dən görüldüyü kimi udulan doza artdıqca H_2O_2 qatılığı artır və 68 kGy-də stasionar qiymətə çatır. Dozanın sonrakı artımı qatılığın azalmasına gətirir ki, bu da H_2O_2 -nin sonrakı reaksiyalarda sərf olunduğunu göstərir. H_2O_2 -nin radiasiya-kimyəvi çıxımlarının hesablanmış qiymətləri cədvəl 5.4.2-də verilmişdir.



Şəkil 5.4.1. Tərkibində 5-40 mq/kg polixlorbifenil olan transformator yağı (5ml) +su (10 ml) ikifazlı sistemin radiolizi zamanı H_2O_2 -nin qatılığının udulan dozadan asılılığı.

Göründüyü kimi, polixlorbifenilin ilkin qatılığının artımı hidrogen peroksidin radiasiya-kimyəvi çıxımının artmasına gətirir. Qeyd etmək lazımdır ki, alınan

radiasiya-kimyəvi çıxımın qiymətləri suyun radiolizi zamanı H_2O_2 -nin radiasiya-kimyəvi çıxımından 6-8 dəfə çoxdur ki [97, s.397-399], bu da baxılan ikifazlı sistemin radiolizi zamanı H_2O_2 əmələ gəlməsinin əlavə kanalların hesabına olmasını göstərir. Bu işdə həmçinin CO_2 -nin əmələ gəlməsinin radiasiya-kimyəvi çıxımları təyin edilmişdir. Alınan qiymətlər cədvəl 5.4.2-də verilmişdir.

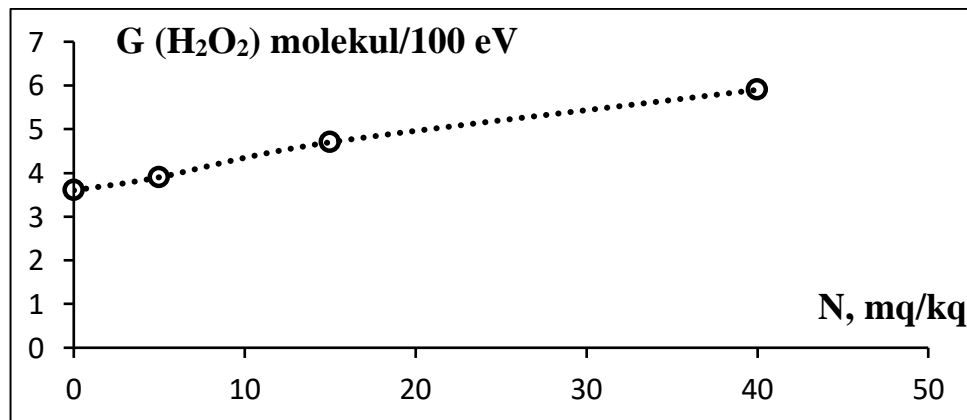
Cədvəl 5.4.2

Polixlorbifenil+ransformator yağı (5 ml) +su (10 ml) sisteminin radiolizi zamanı polixlorbifenilin müxtəlif ilkin qatılıqlarında H_2O_2 и CO_2 radiasiya-kimyəvi çıxımları

N, ppm	G, molekul/100 eV	
	H_2O_2	CO_2
5	3,5	0,4
15	4,2	0,33
40	4,7	0,24

Göründüyü kimi, yağda polixlorbifenil qatılığının 5-40 mq/kq intervalında artması CO_2 -nin çıxımının 0,4-dən 0,24 molekul/100 eV qədər azalmasına gətirir. İkifazlı sistemin (polixlorbifenil yağı +su) radiolizi zamanı H_2O_2 çıxımlarının homogen sistemin (polixlorbifenil yağı + transformator yağı) radiolizi zamanı H_2O_2 çıxımları ilə müqayisəsi maraqlıdır.

Şəkil 5.4.2-də homogen qarışıqın radiolizi zamanı H_2O_2 radiasiya-kimyəvi çıxımının transformator yağında polixlorbifenilnin qatılığından asılılığı göstərilmişdir.



Şəkil 5.4.2. Polixlorbifenil – transformator yağı qarışıqının radiolizi zamanı H_2O_2 -nin radiasiya-kimyəvi çıxımının polixlorbifenilin qatılığından asılılığı.

Cədvəl 5.4.3

Tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağı + su sisteminin radiolizi prosesində yaranmış qaz məhsullarının radiasiya-kimyəvi çıxımlarının onların ilkin qatılıqlarından asılılığı

N, ppm	molekul /100 eV	10 ⁻³ molekul/100 eV		
	G(H ₂)	G(CH ₄)	G(C ₂ H ₄)	G(C ₂ H ₆)
5	0,30	0,44	0,022	0,0212
15	0,23	0,30	0,079	0,067
40	0,21	0,24	0,087	0,054

Göründüyü kimi, G(H₂O₂)-nin polixlorbifenilin qatılığından asılılığının xüsusiyyəti ikifazlı sistemin radiolizi zamanı olan asılılığa analojidir, lakin birinci halda polixlorbifenilin qatılığının H₂O₂ çıxımına daha güclü təsiri müşahidə olunur.

Göründüyü kimi, H₂ və CH₄-ün radiasiya-kimyəvi çıxımlarının ilkin qatılıqdan asılı olaraq azalması, C₂H₄, C₂H₆-nın isə radiasiya-kimyəvi çıxımlarının artması müşahidə olunur.

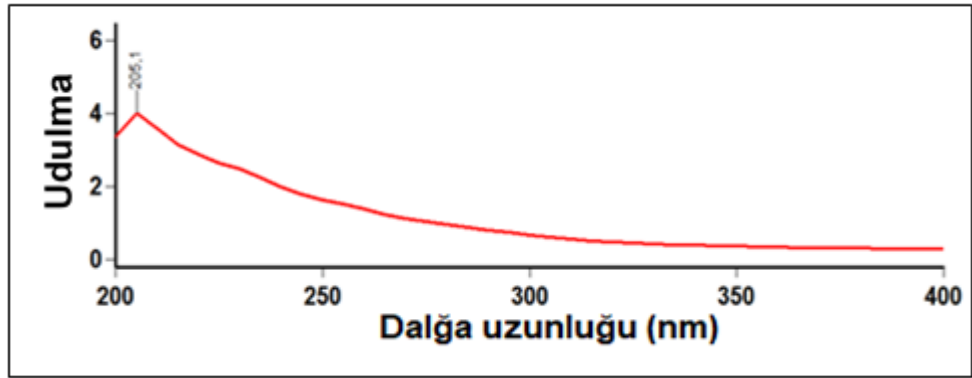
5.5. Tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağı + su sisteminin radioliz prosesinin ultrabənövşəyi-spektroskopiya üsulu ilə tədqiqi

Transformator yağının suda pis həll olmasına baxmayaraq, su + polixlorbifenil və yağ heterogen sistemin radiolizi zamanı, əmələ gələn məhsulların bir qismi sistemin su hissəsinə diffuziya edə bilər. Baxılan sistemdə radiolizin bu aspektlərinin öyrənilməsi üçün yağın radioliz məhsullarının yaranması ultrabənövşəyi spektroskopiya üsulu ilə öyrənilmişdir. Nümunələrin tərkibində 5 ml yağ (15 mq/kq polixlorbifenil) və 10 ml distillə suyundan istifadə edilmişdir. Transformator yağının sistemdə üst hissəsində nazik qat əmələ gətirir. 5.5.1 və 5.5.1 sayılı şəkillərdə müxtəlif udulma dozalarında, heterogen sistemin su hissəsindən götürülmüş nümunələrin ultrabənövşəyi spektrləri verilmişdir.

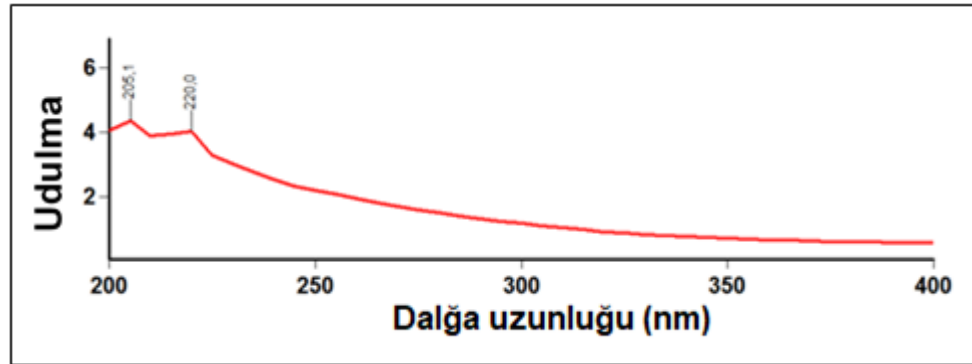
Göründüyü kimi, ilkin nümunədə dalğa uzunluğu 205 nm-ə uyğun olan bir pik müşahidə edilir. Şəkil 5.5.3-də su hissəsindən götürülmüş və D=4,1 kGy-də şüalandırılmış nümunənin ultrabənövşəyi udulma spektri verilmişdir.

Göründüyü kimi, şüalanma zamanı su mühitinə diffuziya edən yağ

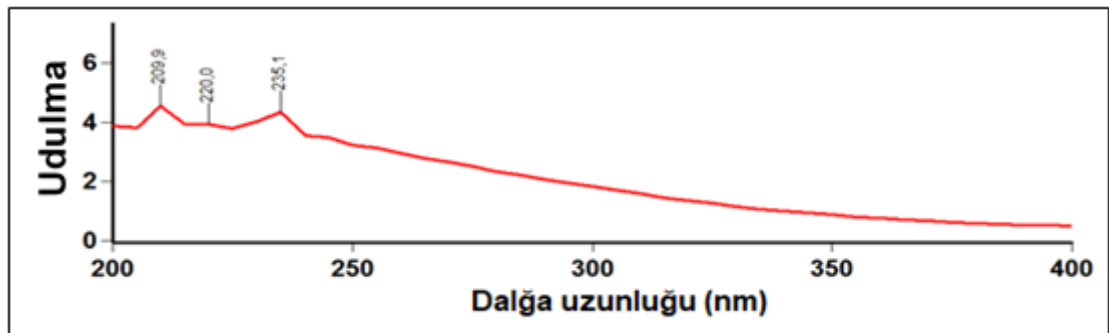
komponentlərinin sayı artır (şəkil 5.5.3.-5.5.5).



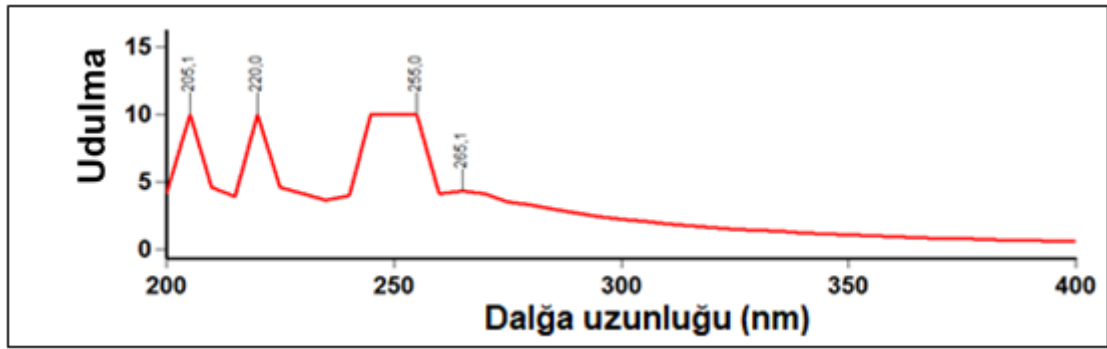
Şəkil. 5.5.1. Tərkibində (15 mq/kq polixlorbifenil) olan 5 ml yağ + 10 ml su sistemi üçün ilkin nümunənin ultrabənövşəyi udulma spektri.



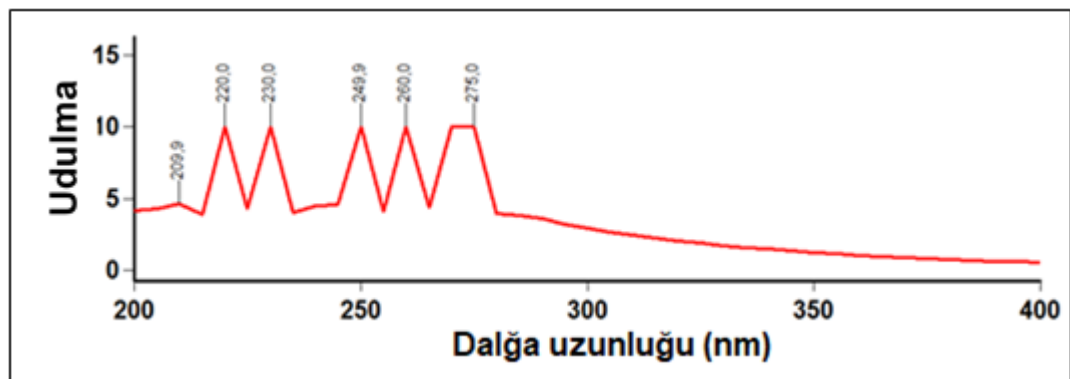
Şəkil. 5.5.2. Tərkibində (15 mq/kq polixlorbifenil) olan 5 ml yağ + 10 ml su sistemi üçün şüalanmış nümunənin ultrabənövşəyi udulma spektri, D=4,1 kGy.



Şəkil 5.5.3. Tərkibində (15 mq/kq polixlorbifenil) olan 5 ml yağ + 10 ml su sisteminin şüalanmış nümunəsinin ultrabənövşəyi udulma spektri, D=27,4 kGy.



Şəkil 5.5.4. Tərkibində (15 mq/kq polixlorbifenil) olan 5 ml yağ + 10 ml su sisteminin şüalanmış nümunəsinin ultrabənövşəyi udulma spektri, D=68,4 kGy.



Şəkil 5.5.5. Tərkibində (15 mq/kq polixlorbifenil) olan 5 ml yağ + 10 ml su sisteminin şüalanmış nümunəsinin ultrabənövşəyi udulma spektri, D=136,8 kGy.

Göründüyü kimi, yaranan radioliz məhsulları sistemin su hissəsinə effektiv diffuziya edir və udulan doza artdıqca, komponentlər sayından əlavə, həm də zolaqların intensivliyi artır.

Baxılan sistemdə ionlaşdırıcı şüalar transformator yağı və su tərəfindən hər komponentin elektron sıxlığına mütənasib olaraq udulur.

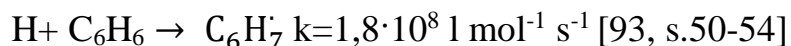
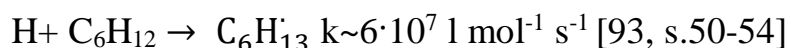
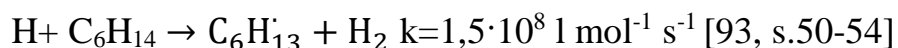
15% heksan, 70% sikloheksan və 15% benzol tərkibli transformator yağının model sistemi üçün hesablamalar göstərdi ki, 5 ml yağ + 10 ml su sistemi üçün 53,8% transformator yağı tərəfindən, 46,2% isə su tərəfindən udulur. Göründüyü kimi, baxılan sistemdə ionlaşdırıcı şüalanma enerjisi təqribən bərabər dərəcədə udulur. Bu səbəbdən hər iki komponent birbaşa radiolizə məruz qalır ki, bu da hidrogen atomları, elektronlar və karbohidrogen radikalları kimi aralıq məhsullarının yaranmasına gətirir. Sistemdə olan polixlorbifenil molekulları reaksiyalarda yuxarıda göstərilən

aralıq hissəciklərinə parçalanırlar.

Transformator yağının əsas hissəsini təşkil edən karbohidrogen komponentləri üç əsas struktur qrupa bölünür: parafinlər, naftenlər və aromatik birləşmələr [84, s.296]. Transformator yağı orta molekul çəkisi 220-340 atom vahidi olan mürəkkəb karbohidrogen tərkibinə malik olub, əsas komponentləri: parafinlər 10-15%, naften yaxud sikloparafinlər 60-70%, aromatik karbohidrogenlər 15-20%, asfalt-qətranlı maddələr 1-2%, kükürd birləşmələri <1%, azotlu birləşmələr < 0,8%, naften turşusu <0,02, antioksidant birləşmələri (ionol) 0,2-0,5%.

Transformator yağının əsas komponentlərinin radiolizi elektrik və optik qeydiyyatlı impulsu radioliz metodu ilə və elektronlarla reaksiyalarının stabil məhsullarının müəyyən edilməsi yolu ilə öyrənilmişdir. Adətən elektron akseptoru kimi difenil istifadə edilir. H-heksanın radiolizinin əsas məhsulları bu radikallardır C_6H_{13} , C_4H_9 , C_3H_7 , C_2H_5 , CH_3 , sikloheksanın isə siklo- C_6H_{11} -dir. Radikalların cəm çıxımları 5-6 zərrəcik/100 eV təşkil edir. Heksanın radiolizinin əsas molekulyar məhsulu molekulyar hidrogendir. Bundan əlavə böyük çıxımlarla heksen-1, heksen-2 (sis trans) və dodekanlar ($G>0,5$ molekul/100 eV) əmələ gəlir. Sikloheksanın radiolizinin əsas molekulyar məhsulu həmçinin molekulyar hidrogendir və nəzərə çarpan çıxımlarla sikloheksen və disikloheksil ($G\sim 2-3$ molekul/100 eV) əmələ gəlir. Heksan və sikloheksandan fərqli olaraq, aromatik karbohidrogenlər yüksək radiasiya davamlılığı ilə xarakterizə edilirlər. Benzolun radiolizi zamanı hidrogenin çıxımı cəmi $G=0,039$ molekul/100 eV təşkil edir. Polimer məhsulların yaranması daha effektiv gedir $G=1,1$ molekul/100 eV [97, s.397-399].

Transformator yağının tərkibindəki aşağı elektron sıxlığına malik polixlorbifenil birləşmələri yalnız yağın əsas komponentlərinin radiolizi zamanı əmələ gələn, aktiv zərrəciklərin reaksiyalarında parçalanırlar.



Göründüyü kimi, bu reaksiyalar yüksək sürət sabitləri ilə xarakterizə olunur və karbohidrogenlərin yüksək qatılığı şəraitində, hidrogen atomları əsasən onlarla

reaksiyalarda sərf olunur.

Analoji vəziyyət transformator yağı komponentlərinin radiolizinin aralıq məhsulları ilə karbohidrogen radikalları üçün xarakterikdir. Onlar karbohidrogen molekulları ilə reaksiyalarda yaxud rekombinasiya reaksiyalarında sərf olunurlar. polixlorbifenil molekullarının çevrilməsi əsasən onların yüksək elektron hərisliyinə malik olması ilə əlaqədar elektronlarla reaksiyalarda baş verir.

Yuxarıda göstəriləyi kimi, baxılan sistemdə şüalanma enerjisinin təqribən yarısı su molekulları tərəfindən udulur ki, bu da hidrogen atomlarının, OH radikallarının, elektron və ionlar kimi aktiv zərrəciklərin yaranmasına gətirir. Bu səbəbdən elektronlar istisna olmaqla, digər aktiv zərrəciklər karbohidrogen molekulları ilə reaksiyalarda sərf olunur. Xlorüzvi birləşmələrin molekulları ilə elektronların reaksiyaları [151, s.2461-2464; 238, s.13-15; 261, s.1889-1893; 283, s.1053-1055; 284, s.357-366] işlərində ətraflı öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, polixlorbifenil molekullarının elektronlarla parçalanması zəncirvari proseslərə gətirə bilər. Elektron və mənfi ionların xlorüzvi molekullarla reaksiyalarını təsvir edən Şerman mexanizmi ətraflı olaraq ədəbiyyat xülasəsi bölümündə verilmişdir.

Xlorlaşmış bifenillərin («Sovtol 10») radioliz və fotolizinin tədqiqi aşağıdakı nəticələrə gəlməyə əsas verir:

1. İdentifikasiya olunmuş polixlorbifenil izomerlərinin (polixlorbifenil-52, 101, 149+118, 153, 138, 180) qatılığının udulan dozadan asılı olaraq dəyişməsi 250 kGy-ə qədər xətti baş verir. Polixlorbifenillərin çevrilməsinin radiasiya-kimyəvi çıxımları cəmi 9 molekul/100 eV olur ki, bu da ion və elektronların çıxımlarının, həmçinin polixlorbifenil molekullarının parçalanması zamanı əmələ gələn xlor atomlarının cəminə uyğundur:

$$G_{(-ArCl)} = 2G_{ArCl^+, Cl} + G_e$$

Belə ki,

$$G_{Ar^+, Cl^-} \sim G_e \sim 3 \text{ zərrəcik/100 eV.}$$

2. Udulan doza və ultrabənövşəyi şüalanma müddətinin artması yağın sıxlığının xüsusi müqavimətinin azalmasına gətirir. Müxtəlif ultrabənövşəyi -şüalanma müddətlərində yağın xüsusi müqavimətinin temperaturdan

asılılığından aktivləşmə enerjisi müəyyən edilmişdir. Şüalanma müddəti artdıqca aktivləşmə enerjisinin qiyməti kəskin azalır.

3. Polixlorbifenil -su ikifazalı sistemin su hissəsində, Cl^- ionlarının qatılığının dəyişmə kinetikasının, pH göstəricisinin, OKT və radioliz məhsullarının ultrabənövşəyi - udma spektrlərinin öyrənilməsi göstərir ki, su mühitinə polixlorbifenil izomerlərinin diffuziyası nəticəsində, ultrabənövşəyi və ionlaşdırıcı şüalanmanın (γ -şüalanma və sürətli elektronlar) təsiri altında onların deqradasiyası baş verir. Udulan doza (4,1-136,8 kGy) artdıqca, üzvi birləşmələrin OKT-si artır ki, bu da polixlorbifenilin sistemin su hissəsinə radiasiya stimullaşdırılmış diffuziya proseslərinin göstəricisidir. Dozadan asılı olaraq udulma spektrlərinin dəyişməsi həmçinin diffuziya sisteminin su hissəsində polixlorbifenil molekullarının deqradasiyasını sübut edir. Doza artdıqca həmçinin mühitin turşuluğu artır.

VI FƏSİL. POLİXLORBİFENİLLİ YAĞLARIN ÜZVİ HƏLLEDİCİLƏRİN İŞTİRAKI İLƏ VƏ QƏLƏVİ MÜHİTDƏ RADİOLİZ PROSESİNİN KİNETİK QANUNAUYGUNLUQLARI VƏ MEXANİZMİ

6.1. Polixlorbifenil tərkibli yağların üzvi həlledicilərdə məhlullarının radiolizinin qanunauyğunluqları

Hazırda istismarda olan polixlorbifenil tərkibli yağların zərərsizləşdirilməsi mühüm ekoloji problemlərdən biridir. Bu məqsədlə radiasiya-kimyəvi texnologiyaların tətbiqi üzrə işlər dörd istiqamətdə aparılır.

- 1) Tullantı sularının polixlorbifenillərdən təmizlənməsi;
- 2) Çirklənmiş torpaqların polixlorbifenillərdən təmizlənməsi
- 3) Çirklənmiş transformator yağlarının polixlorbifenillərdən təmizlənməsi
- 4) Üzvi həlledicilərdə polixlorbifenillərin ekstraksiyası zamanı yaranmış məhlulların polixlorbifenillərdən təmizlənməsi.

[131, s.2473-2477; 132, s.167-181; 135, s.583-591; 149, s.28-35; 158, s.3987-4001] işlərində Канехлор-400 və Канехлор-500 markalı polixlorbifenilli transformator yağlarının n-heksan, metanol və 2-propanol və butanol iştirakı ilə xloruzlaşma prosesinin çıxımı təyin edilmişdir. Göstərilmişdir ki, elektron akseptorları kimi istifadə olunan aseton, bifenil, tsikloheksan və nitrobenzolun qarışıqda olduğu halda xloruzlaşma prosesinin sürəti azalır. [158, s.3987-4001] işində 2,2',3,3',4,5',6,6'-oksaxlorbenzolun radiolizi zamanı onun parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımı hesablanmışdır ($G \sim 0,025$ molekul/100 eV).

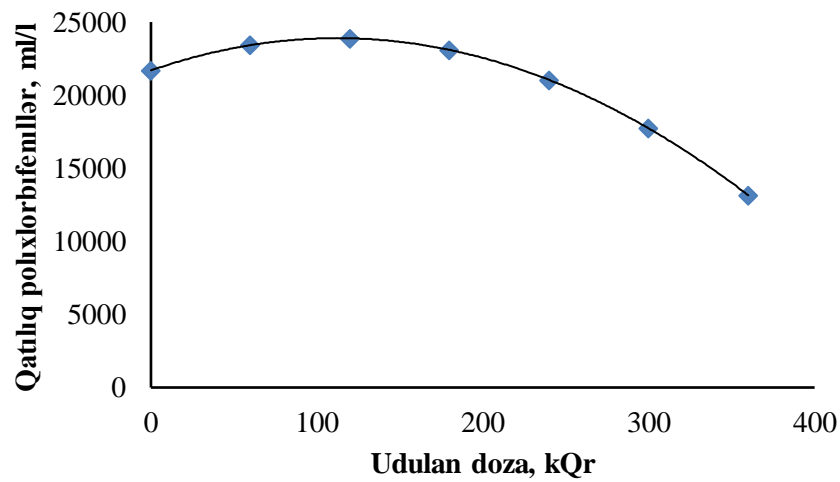
Bu fəsildə həlledicilərdə yüksək qatılıqlı polixlorbifenil izomerlərinin radiasiya-kimyəvi çevrilmə proseslərinin kinetik qanunauyğunluqları öyrənilmişdir.

6.2. Polixlorbifenil tərkibli yağın heksan+izopropil spirti məhlulunda radiolizinin qanunauyğunluqları

Tədqiqat üçün seçilən tərkibində orto vəziyyətdə olan tri, tetra, penta, hekza, hepta və okta - xlorbifenillər olan izomerlər və homoloqlar texniki "Sovtol-10" transformator yağının əsas kütləsini təşkil edir [12, s.18-19; 39, s.242-246].

Tədqiqat üçün «Sovtol 10» tipli polixlorbifenil yağı, heksan və izopropil spirti müvafiq olaraq (0,25 q + 8 ml + 0,5 ml) miqdarlarda götürülmüşdür. Heksanın seçilməsi polixlorbifenil yağlarının onda yaxşı həll olması ilə, izopropil spirtinin seçilməsi isə onun yüksək elektron hərisliyi ilə əlaqədardır (hazırlanmış qarışıqlar bircins məhlul əmələ gətirir).

Şəkil 6.2.1-də seçilmiş polixlorbifenillərin izopropil spirti + heksan (0,5 ml + 8 ml) qarışığında ümumi qatılığın udulan dozadan asılı olaraq dəyişmə kinetikasi verilmişdir. Bütün hallarda eyni miqdar, 0,25 q polixlorbifenil məhlulundan istifadə edilmişdir.

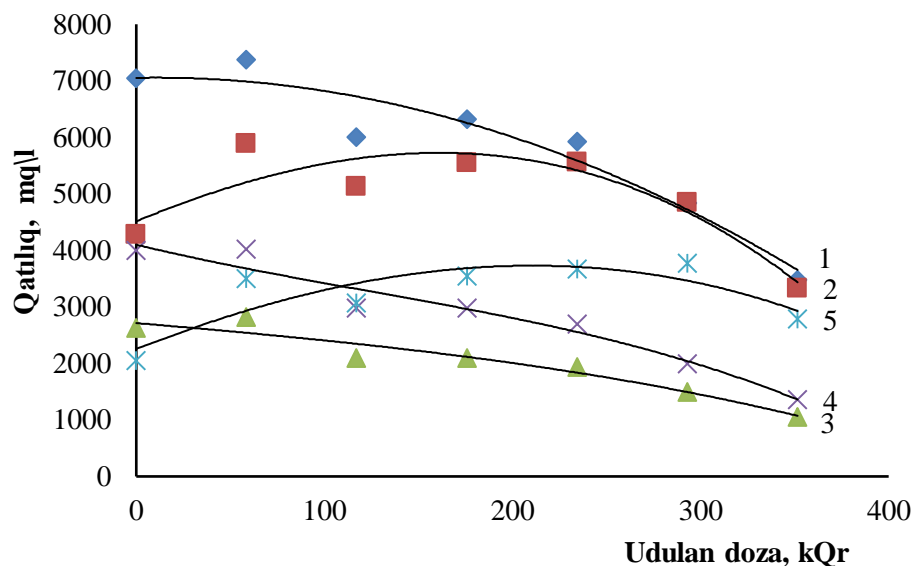


Şəkil. 6.2.1. Heksan + izopropil spirti qarışığında polixlorbifenillərin ümumi qatılığının udulan dozadan asılı olaraq dəyişmə kinetikasi ($I=0,30$ Gy/s).

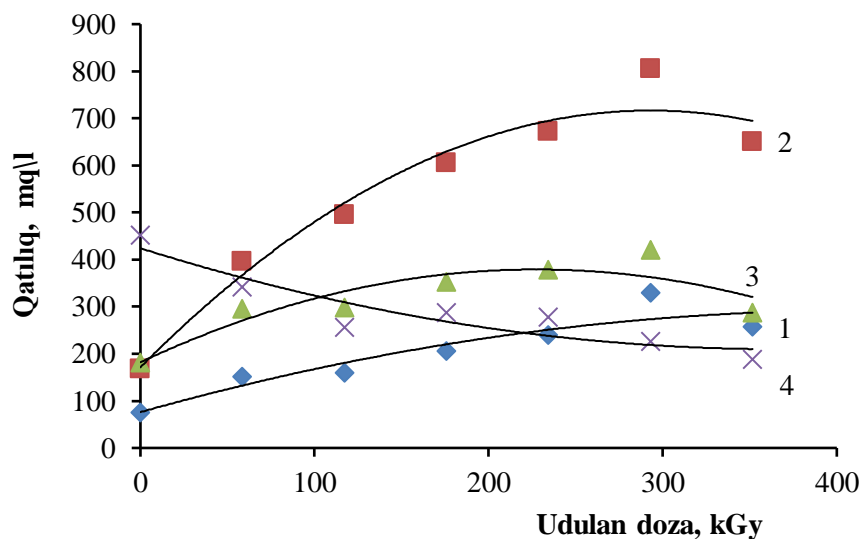
Polixlorbifenil + heksan + izopropil spirti sisteminin radiolizi zamanı təyin olunmuş izomerlərin ümumi qatılığı udulan dozadan asılı olaraq əvvəlcə artır, sonra isə udulan dozanın artması polixlorbifenil izomerlərinin qatılığının azalmasına gətirib çıxarır. polixlorbifenil + heksan + izopropil spirti qarışığının radiolizi zamanı polixlorbifenillərin ümumi qatılığının artması yağda təyin olunmamış digər polixlorbifenil izomerlərinin radiolitik deqradasiyası nəticəsində əlavə olaraq polixlorbifenil izomerlərinin əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

Şəkil 6.2.2 və 6.2.3-də polixlorbifenil + heksan + izopropil spirti sisteminin radiolizi zamanı udulan dozadan asılı olaraq polixlorbifenillərin qatılıqlarının

dəyişmə kinetikasını göstərmişdir.



Şəkil 6.2.2. Polixlorbifenil + heksan + izopropil spirti sisteminin radiolizi zamanı udulan dozadan asılı olaraq polixlorbifenil izomerlərinin qatılığının dəyişmə kinetikasını ($I=0,30$ Gy/s). 1 - polixlorbifenil (149+118) hekso-pentaxlorbifenil, 2 - polixlorbifenil (101) pentaxlorbifenil, 3 - polixlorbifenil (153) heksaxlorbifenil, 4 - polixlorbifenil (138) heksaxlorbifenil, 5 - polixlorbifenil (52) tetraxlorbifenil.



Şəkil 6.2.3. Polixlorbifenil + heksan + izopropil spirti sisteminin radiolizi zamanı udulan dozadan asılı olaraq polixlorbifenil izomerlərinin qatılığının dəyişmə kinetikasını ($I=0,30$ Gy/s). 1 - polixlorbifenil (18) trixlorbifenil, 2 - polixlorbifenil (31+28) trixlorbifenil, 3 - polixlorbifenil (44) tetraxlorbifenil, 4 - polixlorbifenil (180) heptaxlorbifenil.

Göründüyü kimi, dozadan asılı olaraq izomerlərin qatılığının dəyişmə xarakteri müxtəlif izomerlər üçün fərqlidir. Digər izomerlərdən fərqli olaraq polixlorbifenil-180 (2,2',3,4,4',5,5'-heptaxlorbifenil) izomerinin qatılığı udulan dozadan asılı olaraq monoton azalır. Digər izomerlərin qatılığının azalması yalnız 240 kGy-dən yüksək dozalarda müşahidə edilmişdir.

Kiçik dozalarda aşağı xlorlu polixlorbifenil izomer və homoloqların əlavə olaraq əmələ gəlməsi ehtimal olunur. polixlorbifenil + heksan+ izopropil spirti qarışığının radiolizi zamanı kinetik əyrilərin başlanğıc hissələrinə əsasən müvafiq proseslərin radiasiya-kimyəvi çıxımları hesablanmış və cədvəl 6.2.1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 6.2.1

Polixlorbifenil + heksan+ izopropil spirti qarışığının radiolizi zamanı müvafiq proseslərin radiasiya-kimyəvi çıxımları

Polixlorbifenil izomerləri	Radiasiya-kimyəvi çıxım, G (molekul/100 eV)
polixlorbifenil-18	0,280
polixlorbifenil-31+28	0,094
polixlorbifenil-44	0,32
polixlorbifenil-101	0,210
polixlorbifenil-149+118	- 0,024
polixlorbifenil-153	- 0,081
polixlorbifenil-138	- 0,156
polixlorbifenil-180	-0,023
polixlorbifenil-52	0,28
polixlorbifenil –lərin deqradasiyasının ümumi çıxımı	1,468

*«Mənfi» işarəsi sərf olunmanı göstərir.

Beləliklə, polixlorbifenil izomerlərinin əmələ gəlməsinin yekun çıxımı 1,18 molekul/100 eV təşkil edir. Tərkibində polixlorbifenil olan izomer və homoloqların ilkin qatılığının azalması 240 kGy-dan yuxarı dozalarda müşahidə edilir.

[151, s.2461-2464; 261, s.1889-1893] işlərində polixlorbifenillərin radiolitik parçalanmasının mexanizmi tədqiqi edilmişdir. İmpulsu radioliz və elektron akseptorları metodu ilə müəyyən edilmişdir ki, xlorlaşmış bifenil molekulları solvatlanmış elektronlarla və bifenil molekulu tərəfindən elektronların tutulması nəticəsində əmələ gələn anion-radikallar və transformator yağının tərkibində olan

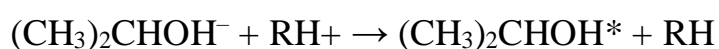
fluoren, fenantren və digər politsiklik aromatik birləşmələrin elektronları tutması nəticəsində yaranan anion radikalları ilə reaksiyaya girir.

Baxılan sistemdə ionlaşdırıcı şüalanma enerjisi əsasən heksanın elektron sıxlığı çox olduğundan onun tərəfindən udulur. Müxtəlif fiziki-kimyəvi və akseptor üsullarının tətbiqi ilə heksanın radiolizinin aktiv məhsullarının çıxımları təyin edilmişdir: n-heksanın γ -radiolizi zamanı sərbəst radikalların çıxımları $G(\text{CH}_3)=0,7$ radikal/100 eV, $G(\text{C}_2\text{H}_5)=0,3$ radikal/100 eV, $G(\text{C}_3\text{H}_7)=0,3$ radikal/100 eV, $G(\text{C}_4\text{H}_9)=0,27$ radikal/100 eV, $G(\text{C}_6\text{H}_{13})=4,1$ radikal/100 eV; elektron akseptorları - $G_{(\text{elektron})}=2,6$, müsbət yüklərin - $G_{(\text{müsbət yüklər})}=2,1$, və isti hidrogen atomları $G_{(\text{isti hidrogen atomları})}=1,4$ [254, s.242-247], [97, s.397-399]. Heksanın radiolizi zamanı molekulyar hidrogenin əmələ gəlməsi 2 mexanizm həyəcanlanmış heksan molekullarının parçalanması yolu ilə, molekulyar hidrogenin yaranması və müsbət ionlarla elektronların reaksiyalarında əmələ gələn hidrogen atomlarının rekombinasiyası üzrə baş verir. Bununla perftorsiklobutanın (elektron akseptorları) və benzolun (hidrogen atomlarının və yüklü akseptorların) müxtəlif təsirləri izah olunur. Radiasiya-kimyəvi çıxımları: Heksan üçün sərbəst elektronların çıxımı $G=0,12$ elektron/100 eV təşkil edir ki, bu da elektronların az hərəkətliliyi ilə əlaqədardır. Molekulyar məhsul kimi doymuş, doymamış karbohidrogenlər və H_2 yaranır. Ən yüksək radiasiya-kimyəvi çıxım hidrogen üçün $G_{(\text{H}_2)}=5,02$ molekul/100 eV alınır, digər məhsulların çıxımları ≤ 1 molekul/100 eV [97, s.397-399]. Məhsulların geniş spektri göstərir ki, heksanın radiolizi zamanı radikallar ayrılma və birləşmə reaksiyalarında iştirak edərək, dodekanlar, trans-heksan-3 və s. kimi yüksək molekullu karbohidrogenlər əmələ gətirirlər. Onların aktivləşmə enerjisi az olduğundan bu reaksiyalar otaq temperaturunda gedir. [93, s.50-54] işində γ -şüaların təsiri altında heksan + izopropil spirti qarışığının radiolizi tədqiqi edilmişdir. Əsas radioliz məhsulları təyin olunmuş aseton və asetaldehiddir. Həll olmuş oksigenin iştirakı ilə şüalanma zamanı, izopropil spirti 10-90% artdıqda, asetonun çıxımı artır və 11,6-34,2 molekul/100 eV təşkil edir. Asetaldehydin çıxımı, asetondan fərqli olaraq, ilkin tərkibdən asılı olmayıb, 9,3 molekul/100 eV təşkil edir. Baxılan qarışığın radiolizinin digər xüsusiyyəti yüksək dozalarda asetonun çıxımının artması və izopropil spirtinin ilkin miqdarı ndan asılı

olan asetonun çıxımının ekstremal asılılığıdır. Dozanın 1,8-28,5 kGy artması ilə tərkibində 10% izopropil spirti olduqda asetonun çıxımı 11,6-dən 15,2 molekul/100 eV-dək artır, asetaldehidin çıxımı isə 11,8-dən 4,5 molekul/100 eV-dək azalır. Bundan əlavə həll olmuş oksigendə heksanın şüalanması zamanı asetaldehidin əmələ gəlməsi müşahidə olunmur, bu izopropil spirtinin radiolitik oksidləşməsini göstərir [110, s.152-158]. Solvatlaşmış elektronlar izopropil spirtinin molekulları tərəfindən tutularaq kation əmələ gətirir:



Əmələ gələn kationlar ilkin heksan ionları ilə rekombinasiya olunur.



Baxılan halda ilk növbədə izopropil spirtinin (İPS) molekulları həyəcanlaşmış olur. İzopropil spirtinin həyəcanlaşmış molekulları enerji şüalandırmaqla çox böyük ehtimalla dissosiasiya olunurlar. Dissosiasiya zamanı C-C əlaqəsinin qırılması asetaldehidin sələfi olan α -hidroksietil radikalının əmələ gəlməsinə gətirir. Asetonun çıxımı qarışıqda izopropil spirtinin miqdarı artdıqca artır. Lakin bu asılılıq düz mütənasiblik xarakterini daşımır. Asetonun əmələ gəlməsinin yollarını təhlil edərkən nəzərə alınmalıdır ki, karbohidrogen radikallarının həll olmuş oksigenlə qarşılıqlı əlaqəsi, ilkin mərhələdə hidrogenperoksid yaratmaqla karbohidrogenin zəncirvari oksidləşməsinə gətirir. Üzvi hidropersidlər, alkoksil radikalları əmələ gətirməklə monomolekulyar dissosiasiya qabiliyyətinə malikdirlər. Sonuncular (H və OH radikalları kimi) spirt molekulları ilə reaksiyaya girdikdə, onlardan H₂ molekulu qoparmaqla asetonun sələfi olan α -hidroksiizopropil radikalları yaradırlar. (CH₃)₂COH radikalları rekombinasiya edildikdə, aseton və İPS əmələ gətirməklə əsasən qeyri mütənasiblik göstərirlər. Onlar həmçinin oksigen birləşdirmə qabiliyyətinə malikdirlər. Bu zaman əmələ gələn peroksil radikallar HO₂ monomolekulyar parçalanaraq asetona çevrilirlər. İki radikal HO₂ (OH + OH yaxud HO₂ + H cütü) hidrogen peroksidi əmələ gətirir, bu da (CH₃)₂COH ilə reaksiyaya girərək aseton verir [93, s.50-54].

Müxtəlif qarışıqlarda (metanolda, n-heksanda, su suspenziyası və 2-propanolda) tərkibində 0,3% polixlorbifenil olan polixlorbifenilin radiolitik

parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımları ~ 1 molekul/100 eV təşkil edir [213, s.1610-1616; 237, s.269-281]. Radioliz zamanı polixlorbifenil parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımı 0,09 molekul/100 eV olur. Radiolizin müxtəlif şəraitlərdə aparıldığı hallarda (hava, azot doydurulmaqla) və ya qarışıqların deqazasiyası, təcrübə zamanı polixlorbifenil molekullarının parçalanma çıxımına az təsir edib. Bu işdə alınan nəticələrə əsasən demək olar ki, heksanın iştirakı ilə polixlorbifenil molekullarının parçalanması heksanın radiolizi zamanı əmələ gələn radikallarla reaksiyalarında baş verir. Elektronlar oksigen molekulları tərəfindən tutulur yaxud (elektronların qeyri polyar mühidə – heksanda az hərəkətliliyini nəzərə alaraq) zəif aktivlikli ağır karbohidrogen radikalları ilə rekombinasiya olunur. Heksan + polixlorbifenil və heksan + polixlorbifenil + izopropil spirtinin radiolizi zamanı polixlorbifenilin qatılığının dəyişməsi kinetikasının xarakterindəki müxtəliflik bununla izah olunur.

Solvatlaşdırılmış elektronlar və anion-radikalların xarakterik sürət sabitləri cədvəl 6.2.2-də verilib.

Cədvəl 6.2.2

Anion-radikalları və solvatlaşdırılmış elektronların polixlorbifenil molekulları ilə reaksiyasının sürət sabitləri

İonlar	Polixlorbifenillər		Ədəbiyyat
Bifenil anion-radikal Fluoren anion-radikal Fenatren anion-radikal	$10^7-10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (polixlorbifenil-54)		[154, s.2461-2464]
Bifenil anion-radikal	$1,8 \pm 0,3 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (polixlorbifenil-54)	$1,4 \pm 0,2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (dixlorbifenil)	
Fenantren anion-radikal	$4,5 \pm 0,7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (polixlorbifenil-54)		
e_{solv}		$10^9-10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (KC 300, KC 400)	[263, s.1889-1893]
		$5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (monoxlorbenzol)	
		$5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (aseton, bifenil)	
		$3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (nitrobenzol)	
		$3,8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (dixlorbifenil)	[148, s.107-113]
		$2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (dixlorbifenil)	
		$3 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (tetraxlorbifenil)	
		$7 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (dekaxlorbifenil)	
		$1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (4-xlorfenol)	[177, s.121-130]
	$2 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (O_2)		

Cədvəldən göründüyü kimi solvatlaşmış elektronlar yağdakı polixlorbifenil molekulları ilə effektiv reaksiyaya girirlər. Molekulda xlorun miqdarı çoxaldıqca elektronun sürət sabiti artır [151, s.2461-2464]. Xlorsuzlaşma prosesinin nisbi sürəti polixlorbifenil izomerlərinin qatılıqları, reaksiyaların sürət sabitləri, bifenillər və başqa PAK-ın digər molekulları ilə müəyyən edilir.

Bundan əlavə qarışıqın radiolizi zamanı əmələ gələn hidrogen və karbohidrogen radikallarının atomları kimi (doymuş karbohidrogenlərin radiolizi zamanı əmələ gələn) digər aktiv zərrəciklər, həmçinin polixlorbifenillərin xlorsuzlaşma prosesində iştirak edirlər. Lakin onların iştirakı az öyrənilmişdir. Tədqiq etdiyimiz sistemlərin tərkibində həll olmuş oksigen var, bu da solvatlaşdırılmış elektronlar üçün effektiv akseptor rolunu oynayır. Təcrübələrdə tərkibində 90% polixlorbifenil izomerləri və 10% trixlorbenzol olan texniki yağ - «Sovtol 10»-dan istifadə edildiyindən xlorsuzlaşma prosesinin radiasiya-kimyəvi çıxımının aşağı olması həll olmuş oksigenin təsirindən ola bilər [282, s.601-609].

6.3. Polixlorbifenillər + etil spirti və polixlorbifenil + su sistemlərinin radioliz prosesinin kinetik qanunauyğunluqları

Bu bölmədə polixlorbifenil+etil spirti, polixlorbifenil+etil spirti+su sisteminin radiolizi zamanı pH-ın dəyişilməsi və xlorun əmələgəlmə kinetikasi öyrənilmişdir [199, s.49-53].

Bütün nümunələrdə eyni miqdarda 0,5 ml polixlorbifenil və 40 ml etil spirti istifadə edilmişdir. pH-ı ölçmək üçün pH-metrik üsuldən istifadə edilmişdir. Xlorun miqdarını təyin etmək üçün xlorargentometrik metoddan istifadə olunmuşdur. Nümunələr Co^{60} izotopunun γ şüaları ilə şüalandırılmışdır. Ferrosulfat dozimetrik ölçmələrin nəticələrindən istifadə edilmişdir. Nümunələr statik şəraitdə həcmi 100 ml olan şüşə ampulalarda şüalandırılmışdır. Cədvəl 6.3.1-də məhlulda polixlorbifenil izomerlərinin ilkin qatılığı verilmişdir.

Şəkil 6.3.1-də baxılan sistemlərin radiolizi nəticəsində ayrılan xlorun miqdarının şüalanma müddətindən asılılığı göstərilmişdir.

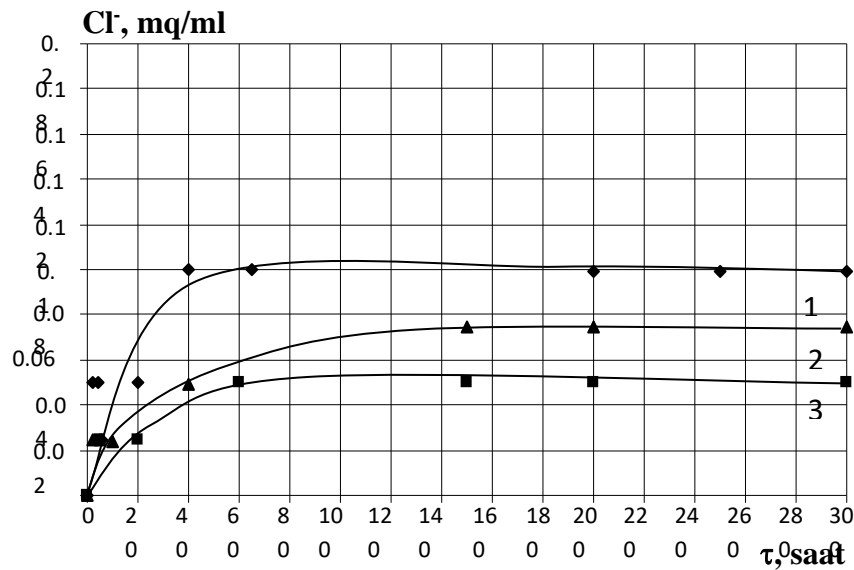
Şüalanma müddətindən asılı olaraq ayrılan xlorun miqdarı artır və stasionar

qiymətə çatır. (0,5 ml polixlorbifenil+40 ml etil spirti) sisteminin radiolizi zamanı ayrılan xlorun radiasiya-kimyəvi çıxımı 0,130 molekul/100 eV bərabərdir. Bu məhlula 10÷30 ml su əlavə edildikdə xlorun radiasiya-kimyəvi çıxımı 0,099-0,087 molekul/100 eV-a qədər azalır.

Cədvəl 6.3.1

Məhlulda təyin olunmuş polixlorbifenil izomerlərinin ilkin qatılığı

polixlorbifenil-izomerləri	polixlorbifenil-18	polixlorbifenil-52	polixlorbifenil-101	polixlorbifenil-149 +polixlorbifenil-118	polixlorbifenil-153	polixlorbifenil-138	polixlorbifenil-180	polixlorbifenil-194	Cəmi
Qatılıq, mq/kq	708447	321128	96944	12169	358	705	330	32	851,112



Şəkil 6.3.1. 0,5ml polixlorbifenil+40ml etil spirti (1), 0,5 ml polixlorbifenil+40 ml etil spirti+10 ml H₂O (2), 0,5 ml polixlorbifenil+40 ml etil spirti+30 ml H₂O (3) sistemlərinin radiolizi zamanı ayrılan xlorun miqdarının şüalanma müddətindən asılılığı.

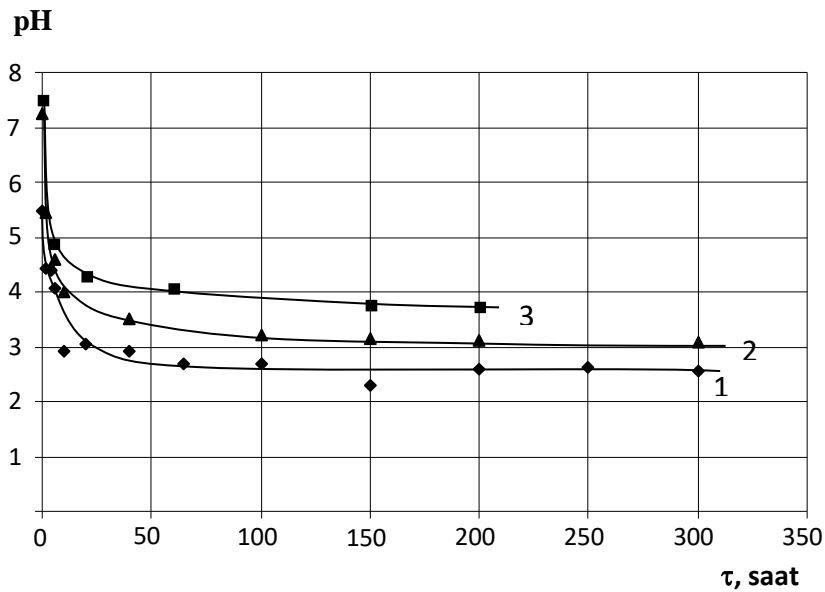
Cədvəl 6.3.2-də (polixlorbifenil+etil spirti), (polixlorbifenil+etil spirti+su) sistemlərinin radiolizi zamanı əmələ gələn xlorun radiasiya-kimyəvi çıxımı və elektron sıxlıqları verilmişdir.

Şəkil 6.3.2-də baxılan sistemlərin radiolizi zamanı məhlulların pH-göstəricisinin

şüalanma müddətindən asılılığı göstərilmişdir. Göründüyü kimi şüalanma müddətindən asılı olaraq mühitin turşuluğu artır. Bu polixlorbifenillərin parçalanması nəticəsində xlorun ayrılması və mühitə keçməsi ilə əlaqədardır. pH- göstəricisinin dəyişməsi 7,5-dən 2,8-ə qədər azalır və dozanın 0,16 Mrad qiymətində stasionar hala çatır.

Cədvəl 6.3.2

hlul	0,5 ml polixlorbifenil+40 ml C ₂ H ₅ OH			0,5 ml polixlorbifenil+40 ml C ₂ H ₅ OH +10 ml H ₂ O			0,5 ml polixlorbifenil+40 ml C ₂ H ₅ OH +30 ml H ₂ O		
	Polixlorbifenil	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	Polixlorbifenil	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O	Polixlorbifenil	C ₂ H ₅ OH	H ₂ O
Elektronun sıxlığı, Elektron/kq	$6 \cdot 1 \cdot 10^{21}$	$5,52 \cdot 10^{25}$	-	$4,68 \cdot 10^{21}$	$4,23 \cdot 10^{25}$	$0,8 \cdot 10^{26}$	$3,19 \cdot 10^{21}$	$2,9 \cdot 10^{25}$	$1,6 \cdot 10^{26}$
Əmələ gələn xlorun radiasiya kimyəvi çıxışı, molek/100 eV	0,130			0,099			0,087		



Şəkil 6.3.2. 0,5 ml polixlorbifenil+40 ml etil spirti (1), 0,5 ml polixlorbifenil+40 ml etil spirti+10 ml H₂O (2), 0,5 ml polixlorbifenil+40 ml etil spirti+30 ml H₂O (3) sistemlərinin radiolizi zamanı pH göstəricisinin şüalanma müddətindən asılılığı.

Polixlorbifenillərin elektron sıxlığı su və etil spirtinin elektron sıxlığından təxminən

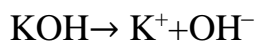
10^4 - 10^5 dəfə kiçik olduğundan polixlorbifenillərin xloruzlaşdırılması suyun və etil spirtinin radioliz məhsullarının reaksiyası nəticəsində baş verir. Solvatlaşmış elektronların dixlorbifenil tetraxlorbifenil və deqaxlorbifenillə reaksiyasının sürət sabitləri uyğun olaraq $2 \cdot 10^9$, $3 \cdot 10^9$, $7 \cdot 10^9$ l/mol·san bərabərdir. Adətən polixlorbifenilli yağın tərkibində digər aromatik karbohidrogenlər olur. Bu karbohidrogenlər əsasən bifenillər, florenlər, fenantren kimi tsiklik aromatik karbohidrogenlərdir. Solvatlaşmış elektronların bu karbohidrogenlərlə reaksiyası nəticəsində radikal anionlar yaranır. polixlorbifenillərin 2-proponol məhlulunda yaranan radikallarının polixlorbifenillərlə reaksiyasının sürət sabiti daha böyükdür, 10^7 - 10^8 l/mol·san-dir. Ona görə də polixlorbifenillərin parçalanması həm solvatlaşmış elektronlarla, həm də məhlulda əmələ gələn anion radikallarla baş verir. Suyun radiolizinin etil spirti ilə aralıq məhsullarının reaksiyasının sürət sabitləri: e_{aq} üçün $1 \cdot 10^3$, H üçün $1,7 \cdot 10^7$, OH üçün $1,9 \cdot 10^9$ l/mol·san bərabərdir.

(Polixlorbifenil+etil spirti) sisteminin radiolizi zamanı məhlulun pH göstəricisinin dəyişməsi və ayrılan xlorun əmələ gəlmə kinetikasi öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, udulan dozanın miqdarından asılı olaraq məhlulun turşuluğu artır. Bu ayrılan xlorun məhlulda qatılığının artması ilə əlaqədardır. Xlorun radiasiya-kimyəvi çıxımı (0,5 ml polixlorbifenil+40 ml etil spirti) olan halda 0,130 molekul/100 eV tərtibindədir. Bu məhlula suyun əlavə edilməsi xlorun radiasiya-kimyəvi çıxımının azalmasına səbəb olur.

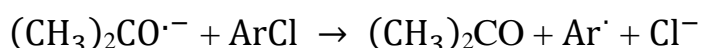
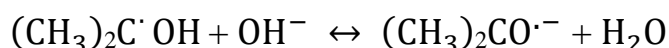
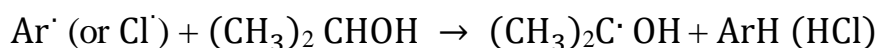
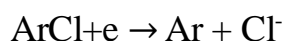
- Təyin edilib ki, polixlorbifenillərin qatılığının udulan dozadan asılı olaraq dəyişmə kinetikasi, qarışıqda izopropil spirti əlavə edildikdə fərqlənir, çünki bu zaman kiçik dozalarda təyin olunmuş izomerlərin toplanması, sonra isə dozanın artması ilə polixlorbifenil molekullarının parçalanması baş verir.
- Ayrı-ayrı izomerlərin qatılığının udulan dozadan asılı olaraq dəyişmə xarakteri polixlorbifenildə olan xlorun miqdarından asılıdır: polixlorbifenil (153), polixlorbifenil (138) və polixlorbifenil (180) izomerlərinin qatılığı dozadan asılı olaraq xətti azalır, polixlorbifenil (149-118), polixlorbifenil (101), polixlorbifenil (52), polixlorbifenil (18), polixlorbifenil (131-28) və polixlorbifenil (44) izomerləri üçün isə doza artdıqca əvvəlcə qatılığının artması dozanın müəyyən qiymətindən sonra isə azalması müşahidə edilir.

6.4. Polixlorbifenil yağı + heksan+izopropil spirti + KOH sisteminin radiolizinin tədqiqi

Polixlorbifenillərin radiolitik parçalanma prosesi onların solvatlaşmış elektronlarla və mənfi ionlarla reaksiyası nəticəsində baş verir [37, s.142-145; 55, s.485-488]. Radioliz olunan sistemdə OH⁻ ionlarının qatılığının artırılması üçün KOH-ın elektrolitik dissosiasiyasından istifadə olunmuşdur:



Təcrübənin keçirildiyi şəraitdə sistemdə OH⁻-in qatılığı $6,02 \cdot 10^{22}$ hesablamalar zərrəcik/L təşkil edir. polixlorbifenil molekulları solvatlaşmış elektronları tutaraq polixlorbifenil radikalları və xlor ionlarına parçalanır:



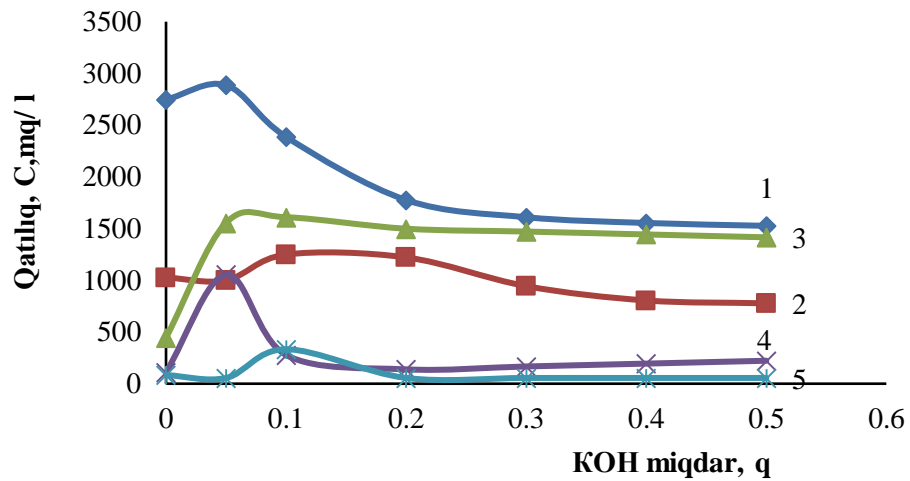
Beləliklə, qələvinin iştirakı ilə effektiv olaraq anionların yaranması baş verir ki, bunlar da sonra polixlorbifenil molekullarının xloruzlaşdırılmasının zəncirvari prosesində iştirak edirlər. Oksigenin iştirakı solvatlaşmış elektronların tutulması yaxud həyəcanlanmış polixlorbifenil molekullarının söndürülməsi nəticəsində polixlorbifenillərin parçalanma prosesini zəiflədir.

Şəkil 6.4.1-6.3.3 -də polixlorbifenil izomerlərinin qatılığının müxtəlif dozalarda 46-460 kGy sistemdə KOH-ın miqdarından asılılıq əyriləri verilib. Şəkil 6.4.1-də polixlorbifenil izomerləri (149+118), (18) qatılığının KOH miqdarından asılılıq əyriləri verilib.

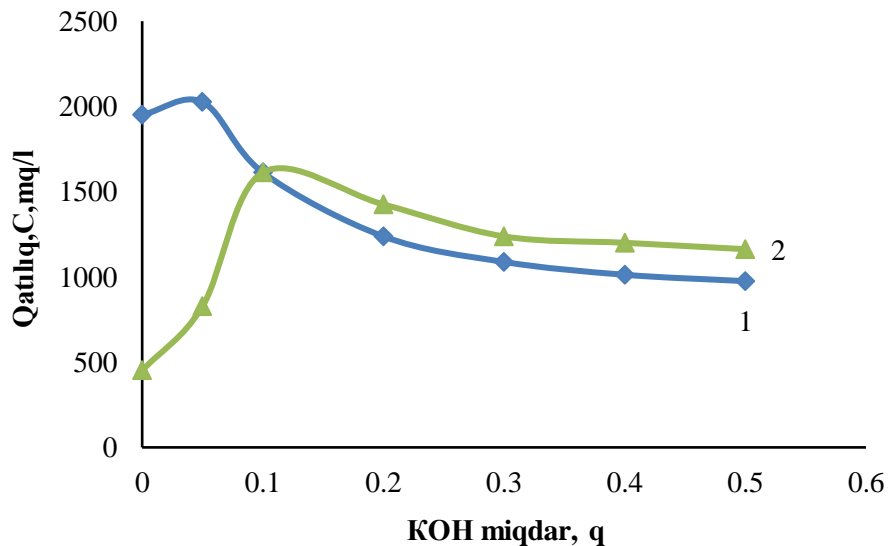
Şəkil 6.4.1-dən görüldüyü kimi KOH miqdarının 0,1q-a qədər artırılması bütün qeyd edilən polixlorbifenillərin qatılığının artmasına gətirir. KOH miqdarının sonrakı artımı zamanı polixlorbifenil izomerlərinin qatılığının zəif azalması müşahidə edilir.

Şəkil 6.4.2 və 6.4.3-də müxtəlif udulma dozalarında polixlorbifenil izomerləri qatılığının polixlorbifenil (101) və polixlorbifenil (153) KOH həcmindən asılı olaraq dəyişmə əyriləri verilmişdir. Yuxarıda qeyd edilən şəkilə analogi olaraq burada da

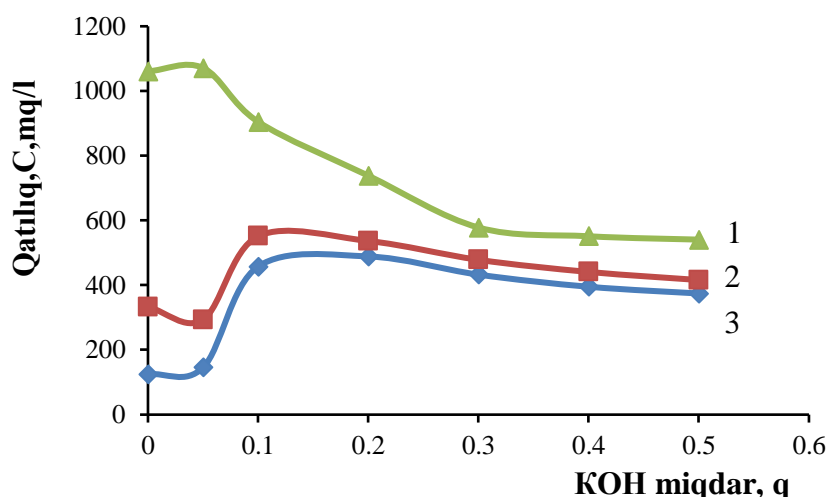
qatılığın KOH həcmindən asılı olaraq ekstremal dəyişməsinin xarakteri müşahidə edilir.



Şəkil 6.4.1. Müxtəlif γ -şüalanma dozalarında polixlorbifenil (0,25 ml) + heksan (8 ml)+ izopropil spirti (0,5 ml) sisteminin radiolizi zamanı polixlorbifenil izomerləri qatılığının (149+118) (1 - 46 kGy, 2 - 333 kGy, 3 - 460 kGy), polixlorbifenil (18) (4 - 460 kGy, 5 - 46 kGy) KOH-ın miqdarından (0,05; 0,1; 0,5q) asılılıq əyriləri.



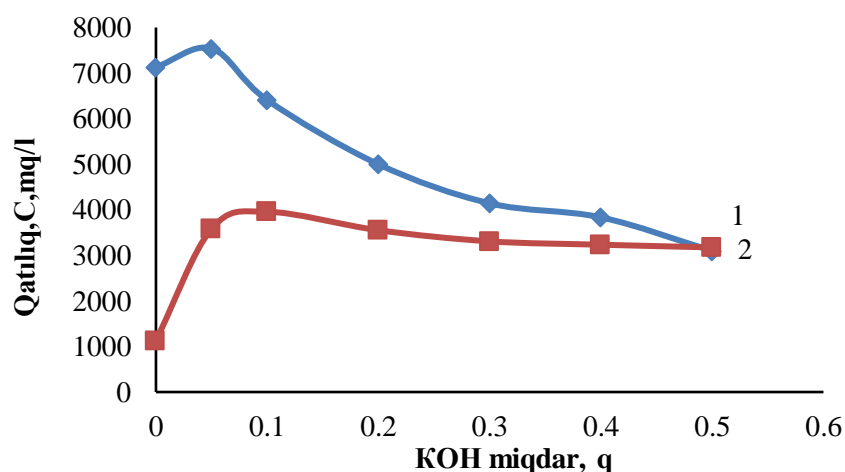
Şəkil 6.4.2. Müxtəlif dozalarda polixlorbifenil (0,25 ml) + heksan (8 ml)+ izopropil spirti (0,5 ml) sisteminin radiolizi zamanı polixlorbifenil-101 izomeri qatılığının (1 - 46 kGy, 2 - 460 kGy) KOH-ın miqdarından (0,05; 0,1; 0,5q) asılılıq əyriləri.



Şəkil 6.4.3. Müxtəlif dozalarda polixlorbifenil (0,25 ml) + heksan (8 ml)+ izopropil spirti (0,5 ml) sisteminin radiolizi zamanı polixlorbifenil-153 izomeri qatılığının (1 - 46 kGy, 2 - 330 kGy, 3 - 460 kGy) KOH-ın miqdarından (0,05; 0,1; 0,5q) asılılıq əyriləri.

Beləliklə, təyin olunmuş polixlorbifenil izomerləri üçün qatılığın KOH həcmindən asılılığı qrafiklərində analoji xarakter, yəni asılılıq əyrilərində maksimumlar müşahidə edilir.

İzomerlərin ümumi qatılığının qələvi miqdarından asılılığı nəticəsində təqribən 0,1 q KOH miqdarına müvafiq olan maksimumlar müşahidə edilir (Şəkil 6.4.4).

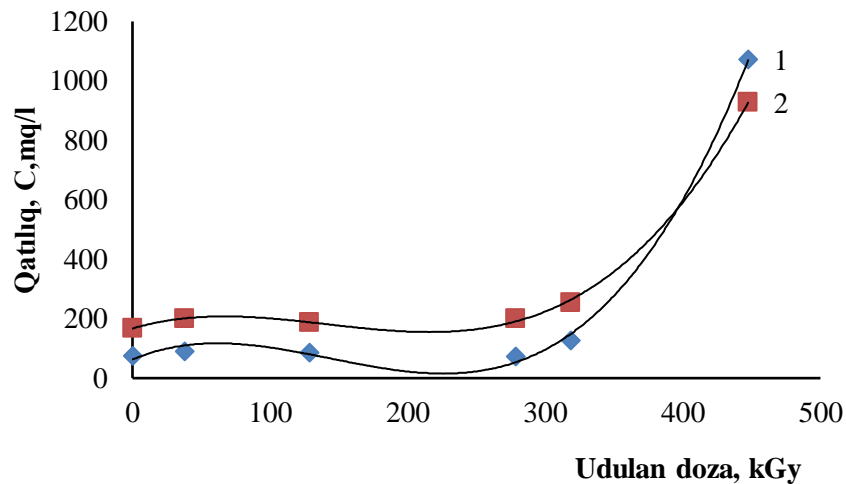


Şəkil 6.4.4. Polixlorbifenil (0,25 ml) + heksan (8 ml)+ izopropil spirti (0,5 ml) sisteminin radiolizi zamanı polixlorbifenil izomerlərinin ümumi qatılığının KOH-ın miqdarından (0,05; 0,1; 0,5q) asılılığı (udulma dozası 1 - 46 kGy, 2 - 460 kGy).

Müşahidə edilən qanunauyğunluq KOH qələvisinin həll olma qabiliyyəti ilə əlaqəli ola bilər. [213, s.1610-1616] uyğun olaraq qələvinin 2-propanolda maksimal həll olma qiyməti 0,88 mol/l təşkil edir.

Alınan nəticələr polixlorbifenil izomerlərinin KOH qatılığının 0,05-0,1q intervalında effektiv xloruzlaşmasını göstərir. [261, s.1889-1893] uyğun olaraq KOH iştirakı ilə polixlorbifenillərin radiasiya-kimyəvi xloruzlaşması zəncirvari mexanizm üzrə gedir. Bu mexanizmin sürəti, həll edilmiş oksigen yaxud digər solvatlaşmış elektron akseptorlarının iştirakı olduqda çox azalır.

Şəkil 6.4.5, 6.4.6 və 6.4.7-də polixlorbifenil yağ + heksan+ izopropil spirti + KOH sisteminin radiolizi zamanı izomerlərin xloruzlaşmasının kinetik asılılıqları göstərilmişdir.

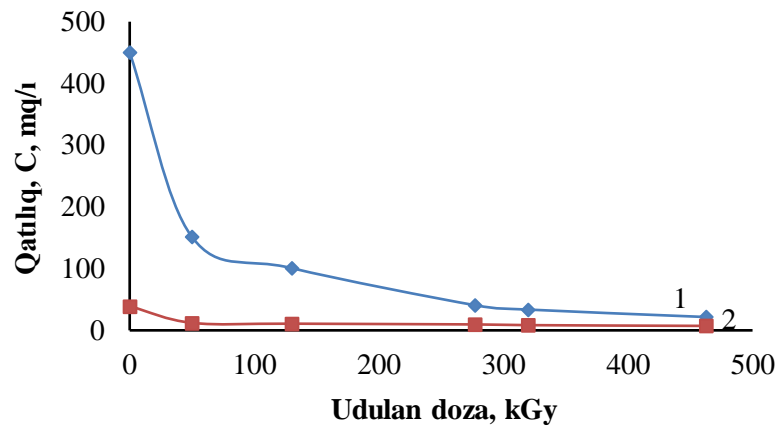


Şəkil 6.4.5. Polixlorbifenil (0,25 ml) + heksan (8 ml)+ izopropil spirti (0,5 ml) sisteminin radiolizi zamanı udulan dozadan asılı olaraq KOH (0,05; 0,1; 0,5q) iştirakı ilə aşağı qatılıqlı polixlorbifenil (18), polixlorbifenil (31+28) izomerlərin qatılığının dəyişmə kinetikası.

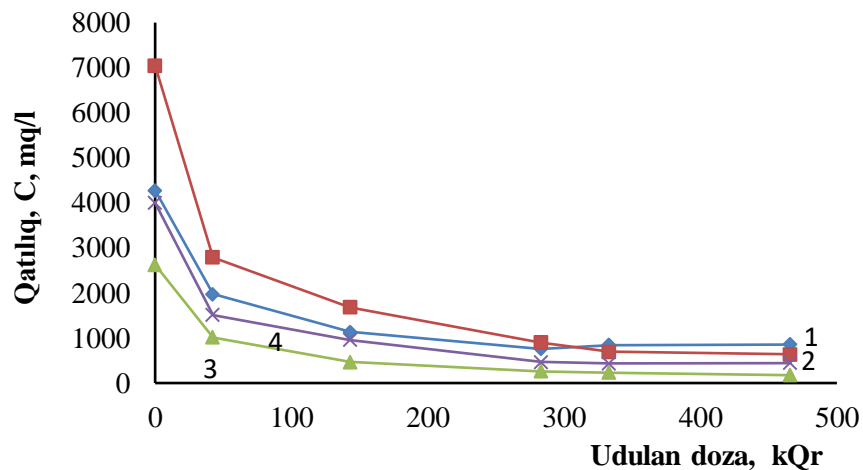
Göründüyü kimi, aşağı qatılıqlı və az xlor tərkibli polixlorbifenilli sistemin radiolizi zamanı polixlorbifenillərin qatılığının dəyişmə kinetikasında 300 kGy-ə qədər stasionar sahə müşahidə edilir. Dozanın artırılması trixlorbifenil qatılığının kəskin artmasına gətirir ki, bu da yüksək xlor tərkibli polixlorbifenilnin radiolitik parçalanması hesabına onların əlavə əmələ gəlməsini göstərir.

Şəkil 6.4.6-da baxılan sistemin radiolizi zamanı hepta və oktaxlorbifenillərin

qatılığının dəyişmə əyriyələri göstərilmişdir. Göründüyü kimi, doza artdıqca hepta və oktaxlorbifenillərin qatılıqları azalır və 470 kGy dozada onlar tam parçalanırlar.



Şəkil 6.4.6. Polixlorbifenil (0,25 ml) + heksan (8 ml)+ izopropil spirti (0,5 ml) sisteminin radiolizi zamanı KOH (0,05; 0,1; 0,5q) iştirakı ilə udulan dozadan asılı olaraq aşağı qatılıqlı polixlorbifenil izomerlərinin dəyişmə kinetikasi. 1 - polixlorbifenil (180), 2- polixlorbifenil (194) (I=0,30 Gy/s).



Şəkil 6.4.7. Polixlorbifenil (0,25 ml) + heksan (8 ml)+ izopropil spirti (0,5 ml) sisteminin radiolizi zamanı KOH(0,05; 0,1; 0,5q) iştirakı ilə udulan dozadan asılı olaraq yüksək qatılıqlı polixlorbifenil izomerlərinin dəyişmə kinetikasi. polixlorbifenil (101), polixlorbifenil (149+118), polixlorbifenil (153) və polixlorbifenil (138) (I=0,30 Gy/s).

Göründüyü kimi, udulan dozanın artması ilə penta və heksaxlorbifenillərin qatılıqları da həmçinin azalır, bir halda ki, onların parçalanma dərəcəsi hepta və oktaxlorbifenillərdən bir qədər aşağıdır.

Kinetik əyrilər əsasında polixlorbifenil izomerlərinin parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımları hesablanmış və cədvəl 6.4.1-də verilmişdir.

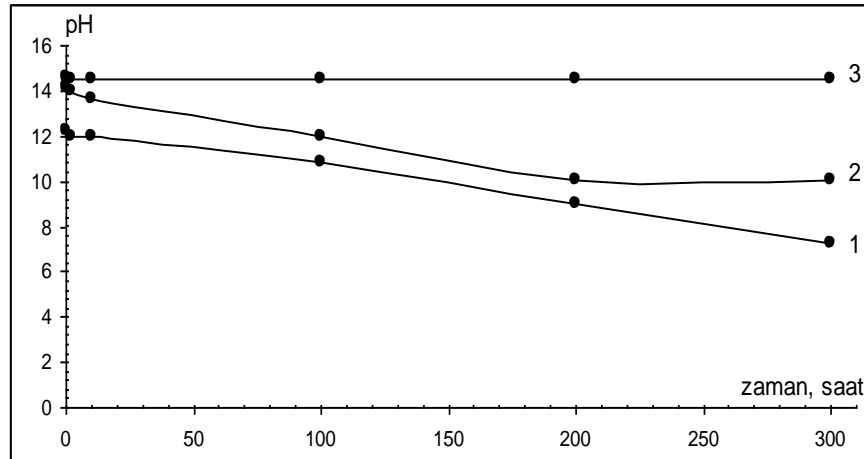
Cədvəl 6.4.1

Polixlorbifenil (0,25 ml) + heksan (8 ml)+ izopropil spirti (0,5 ml) + KOH (0,05; 0,1; 0,5q) sisteminin radiolizi zamanı polixlorbifenil izomerlərin parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımları

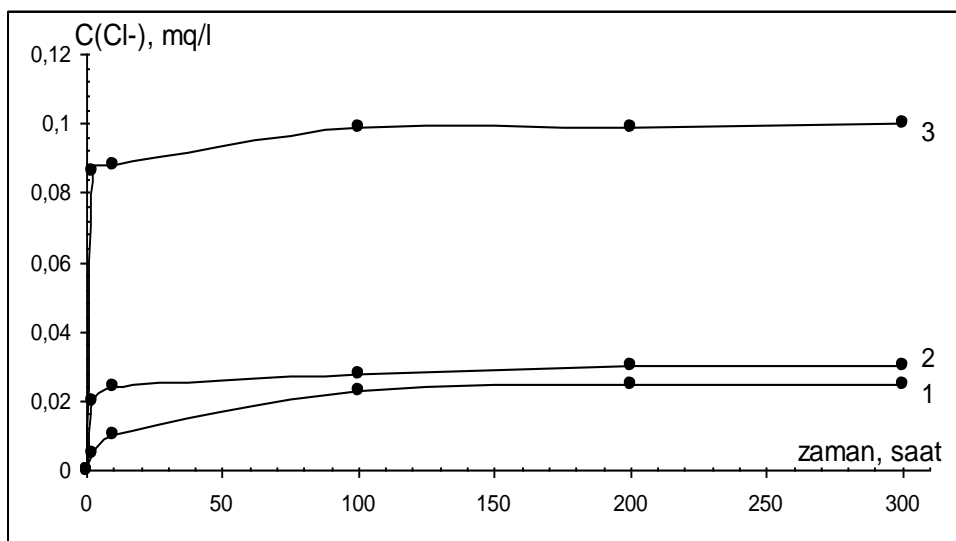
polixlorbifenil	polixlorbifenil-149+118	polixlorbifenil-101	polixlorbifenil-138	polixlorbifenil-153	polixlorbifenil-180	Polixlorbifenil-194	polixlorbifenil-ümumi
Polixlorbifenil molekulunun deqradasiyasının radiasiya-kimyəvi çıxımı, G molekul/100 eV	2,7	1,61	1,57	1,01	0,14	0,01	7,04

Cədvəldən görüldüyü kimi penta və heksaxlorbifenillər daha yüksək çıxımla parçalanırlar ki, bu da əsasən onların ilkin qarışıqda qatılığının yüksək olması ilə bağlıdır. Alınan nəticə xloruzlaşma prosesinin qeyri-zəncirvari xarakterini göstərir və bu sistemdə həll olmuş oksigenin olması ilə bağlıdır.

6.5. Polixlorbifenil yağı + etil spirti + KOH sisteminin radiolizi



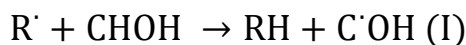
Şəkil 6.5.1. Polixlorbifenil yağı + etil spirti + KOH sisteminin radiolizi zamanı pH-ın şüalanma müddətindən asılılığı: 1 – 0,5 ml polixlorbifenil + 40 ml etil spirti + 0,05 mq KOH 2 – 0,5 ml polixlorbifenil + 40 ml etil spirti + 0,1 mq KOH 3 – 0,5 ml polixlorbifenil + 40 ml etil spirti + 0,5 mq KOH.



Şəkil 6.5.2. Polixlorbifenil yağı + etil spirti + KOH sisteminin Cl⁻ ionlarının qatılığının şüalanma müddətindən asılılığı: 1 – 0,5 ml polixlorbifenil + 40 ml etil spirti + 0,05 KOH; 2 – 0,5 ml polixlorbifenil + 40 ml etil spirti + 0,1 KOH; 3 – 0,5 ml polixlorbifenil + 40 ml etil spirti + 0,5 KOH.

6.6. Polixlorbifenil yağı + heksan + izopropil spirti + KOH sisteminin radiolizi zamanı polixlorbifenil izomerlərinin kinetik çevrilmələrinin modelləşdirilməsi

Şerman tərəfindən təklif edilmiş, qələvi və izopropil spirtinin iştirakı ilə xlorüzvi birləşmələrin zəncirvari xlorozlaşma mexanizminə aşağıdakı reaksiyalar daxildir [261, s.1889-1893; 41, s.22-29]:



burada R və MX müvafiq olaraq radikal və alkilhalogeniddir.

Bu mexanizmin tətbiqi 2 şərt daxilində mümkündür: 1 – alkil halogenid molekulu elektron hərisliyinə malikdir, 2 – elektron tutulması vasitəsi ilə əmələ gələn məhsullar hidrogen atomlarını spirt molekullarından ayırmaq və 1 spirt radikalı

yaratmaq qabiliyyətinə malik olsunlar.

Elektronların xlorlu aromatik karbohidrogenlərlə reaksiyasının sürət sabiti 10^8 - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ intervalında yerləşir. Məsələn, monoxlorbenzol üçün sürət sabiti $5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, 4-Cl-fenol üçün $1 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ təşkil edir. Solvatlaşmış elektronların, hidrogen atomları və OH radikallarının xlorlu birləşmələrinin və digər aromatik birləşmələrlə reaksiyasının sürət sabitləri cədvəl 6.6.1-də verilmişdir.

Cədvəl 6.6.1

e_{hidr} , hidrogen atomları, OH radikalları aromatik birləşmələrlə reaksiyasının sürət sabitləri ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$) [133, s.51-56; 144, s.312-348; 146, s.513-886; 163, s.46-59; 179, s.267]

Birləşmələr	e_{hidr}	H	OH
Benzol	$9,0 \cdot 10^6$	$9,1 \cdot 10^8$	$7,8 \cdot 10^8$
Carbon tetroxlorid	$1,6 \cdot 10^{10}$	$3,8 \cdot 10^7$	-
Xlorbenzol	$5,0 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^9$	$5,5 \cdot 10^9$
Cloroform	$3,0 \cdot 10^{10}$	$1,1 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^6$
o-Ksilen	-	-	$1,1 \cdot 10^{10}$
p-Ksilen	$4,2 \cdot 10^7$	-	$1,2 \cdot 10^{10}$
1,2-Dixlorbenzol	$4,7 \cdot 10^9$	-	-
1,3-Dixlorbenzol	$5,2 \cdot 10^9$	-	-
1,4-Dixlorbenzol	$5,0 \cdot 10^9$	-	-
trans-1,2-Dixloretilen	$7,5 \cdot 10^9$	-	$6,2 \cdot 10^9$
Etilbenzol	-	-	$7,5 \cdot 10^9$
Nitrobenzol	$3,7 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^9$	$3,9 \cdot 10^9$
Fenol	$2,0 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^9$	$6,6 \cdot 10^9$
Puridin	$1,0 \cdot 10^9$	$7,8 \cdot 10^8$	$3,1 \cdot 10^9$
Tetraxloretilen	$1,3 \cdot 10^{10}$	-	$2,8 \cdot 10^9$
Toluen	$1,4 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^9$	$3,0 \cdot 10^9$
Trixloretilen	$1,9 \cdot 10^9$	-	$4,0 \cdot 10^9$
Vinil xlorid	$2,5 \cdot 10^8$	-	$1,2 \cdot 10^{10}$
m-Ksilen	-	$2,6 \cdot 10^9$	$7,5 \cdot 10^9$
o-Ksilen	-	$2,0 \cdot 10^9$	$6,7 \cdot 10^9$
p-Ksilen	-	$3,2 \cdot 10^9$	$7,0 \cdot 10^9$
Dixlorbifenil	$2 \cdot 10^9$		
Tetraxlorbifenil	$3 \cdot 10^9$		
Dekaxlorbifenil	$7 \cdot 10^9$		

Ədəbiyyat məlumatlarının təhlilindən görünür ki, müxtəlif fiziki faktorların (ionlaşdırıcı şüalar, ultrabənövşəyi -ışığı, plazma və elektrik cərəyanı (elektroliz)) təsiri altında, polixlorbifenilli transformator yağında xloruzlaşma prosesinin

eksperimental tədqiq edilməsinə baxmayaraq, əsasən müxtəlif həlledicilərin iştirakı ilə olan kinetik qanunauyğunluqların [12, s.75-78; 13, s.292-295; 16, s.30-32; 18, s.116; 24, s.302; 138, s.107-112; 171, s.279-289; 261, s.1889-1893; 262, s.865-868; 263, s.270-275] kimyəvi çevrilmələrin mümkün mexanizmi təcrübi olaraq tədqiq edilməmişdir. Bunun səbəbi şüalandırılan mühitin mürəkkəb tərkibə malik olduğundan öyrənilmiş fiziki-kimyəvi metodlarla məhdud imkanlara malik olmasıdır. Bu halda mümkün kimyəvi çevrilmələrin ədədi modelləşdirilməsindən istifadə etmək daha geniş məlumatları əldə etməyə imkan verir. Bu, reaksiyaların mexanizmi haqqında əlavə məlumat verə bilər. Polixlorbifenillərin xloruzlaşmasının radiasiya-kimyəvi prosesləri üçün bu xüsusilə əhəmiyyətlidir, çünki texnologiyanın sadəliyi, ekoloji təmiz məhsulların əmələ gəlməsi və elektron sürətləndiricisi ilə güclü izotop mənbələri kimi texnoloji şüalanma mənbələrinin olması baxımından bu metod perspektivdir.

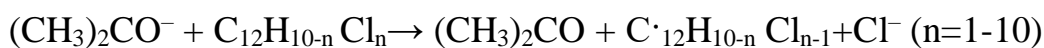
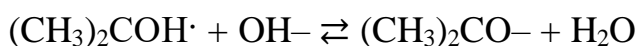
Hava və oksigenin transformator yağında həll olunma qabiliyyəti $+25^{\circ}\text{C}$ və 760 mm. civə süt. təzyiqində müvafiq olaraq 9,4 və 16% təşkil edir. Amma yağda hava həll olduqda, havanın tərkibinə daxil olan qazlar arasında mütənasiblik dəyişir. Belə ki, azot və oksigen havanın tərkibində 78 və 21% təşkil edirsə, yağda həll olduqda 69,8% azot və 30,2% oksigen olur [89, s.4-7].

b) Prosesin formal kinetik sxemi:

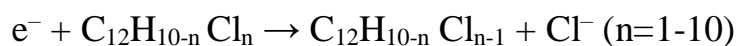
Heksanın radiolizi ətraflı olaraq [97, s.397-399; 184, s.306; 254, s.242-247; 267, s.3728-3740; 280, s.226-239] işlərində tədqiq olunmuş və n-heksanın γ -radiolizi zamanı sərbəst radikalların çıxımları müəyyən edilmişdir. $G_{(\text{CH}_3)}=0,7$ radikal/100 eV, $G_{(\text{C}_2\text{H}_5)}=0,3$ radikal/100 eV, $G_{(\text{C}_3\text{H}_7)}=0,3$ radikal/100 eV, $G_{(\text{C}_4\text{H}_9)}=0,27$ radikal/100 eV, $G_{(\text{C}_6\text{H}_{13})}=4,1$ radikal/100 eV. [97, s.397-399]. Heksan üçün sərbəst elektronların çıxımı $G=0,12$ elektron/100 eV təşkil edir ki, bu da elektronların aşağı hərəkətliliyi ilə bağlıdır. Molekulyar məhsullar kimi H_2 , doymuş və doymamış karbohidrogenlər təyin edilmişdir. Ən yüksək çıxımla hidrogen əmələ gəlir: doza 9,4 kGy $G_{(\text{H}_2)}=5,02$ molekul /100 eV, digər məhsulların çıxışları ≤ 1 .

Izopropil spirti ilə olan qarışıqda heksan molekulları tərəfindən udulan enerjinin bir hissəsi spirt molekullarına ötürülür. Heksanın ionlaşma potensialı 10,18

eV, izopropil spirtinin isə 10,12 eV təşkil edir [140, s.2909-2912; 296]. Heksan ilə izopropil spirtinin molekullarının ionlaşma potensiallarının müqayisəsi göstərir ki, izopropil spirtinin molekullarına yükün ötürülməsi effektiv (demək olar ki, rezonansla) baş verir. Həyəcanlanmış heksan molekullarının yaşama müddəti 0,7 ns-dir [97, s.397-399]. Həyəcanlanmış heksan molekulları izopropil spirtinin molekullarına həyəcanlaşma enerjisini ötürməzdən əvvəl radikallar yaratmaqla parçalanırlar. İzopropil spirtinin radiolitik parçalanmasının digər mümkün kanalları spirt molekullarının hidrogen atomları, karbohidrogen radikalları və elektronlarla reaksiyalarıdır. Sistemə KOH əlavə etdikdə əmələ gələn OH⁻ -lar effektiv şəkildə (CH₃)₂COH radikallarını polixlorbifenil molekullarının xloruzlaşdırılması prosesində iştirak edən (CH₃)₂CO[•] radikalına çevirir.



Udulma dozasının müəyyən qiymətindən sonra həll olmuş oksigen sərf olduğundan elektronların polixlorbifenil molekulları tərəfindən effektiv tutulması baş verir.



Məlumdur ki, yüksək xlor tərkibli polixlorbifenil molekulları aşağı xlor tərkibli polixlorbifenil molekullarına nisbətən elektronları daha effektiv tuturlar [165, s.41-65; 213, s.1610-1616]. Bəzi polixlorbifenil molekullarının sürət sabitlərinə dair ədəbiyyat məlumatlarını nəzərə alaraq, digər xlor tərkibli polixlorbifenil molekulların elektronlarla reaksiyalarının sürət sabitləri qiymətləndirilmişdir. Həll olmuş oksigenin iştirakı ilə elektronların tutulması rəqabətlə gedir. [213, s.1610-1616; 238, s.10-15] işlərində polixlorbifenillərin zəncirvari xloruzlaşma prosesinə oksigenin inqibitor təsiri göstərilmişdir.

Baxılan sistemin radiolizinin mümkün reaksiyaları kinetik sxemə daxil edilmişdir. Elementar reaksiyalar prosesin fiziki-kimyəvi və kimyəvi mərhələsində baş verən prosesləri əks etdirir ($\tau > 10^{-5}$ s). Cədvəl 6.6.2-də ilkin parametrlərin hesabı verilmişdir.

Cədvəl 6.6.2

İlkin parametrlərin hesabı

İlkin qarışıqın komponentləri	Qatılıq, M
C_6H_{14}	7,2
C_3H_7OH	0,78
O_2	0,0045
OH^-	0,1
polixlorbifenil-18 (2,2',5 trixlorbifenil)	$0,198 \cdot 10^{-3}$
polixlorbifenil-28+31 (2, 4, 4'- trixlorbifenil + 2, 4', 5- trixlorbifenil)	$0,198 \cdot 10^{-3}$
polixlorbifenil-52 (2, 2', 5, 5'-tetraxlorbifenil)	$2,1 \cdot 10^{-3}$
polixlorbifenil-44 (2, 2', 3, 5'- tetraxlorbifenil)	$2,1 \cdot 10^{-3}$
polixlorbifenil-101 (2, 2', 4, 5, 5'pentaxlorbifenil)	$0,63 \cdot 10^{-2}$
polixlorbifenil-149+118 ((2, 3', 4, 4', 5 pentaxlorbifenil + 2, 2', 3, 4', 5', 6-heksaxlorbifenil)	$1,37 \cdot 10^{-2}$
polixlorbifenil-153 (2, 2', 4, 4', 5, 5'- heksaxlorbifenil 1)	$0,37 \cdot 10^{-2}$
polixlorbifenil-138 (2, 2', 3, 4, 4', 5'- heksaxlorbifenil)	$0,497 \cdot 10^{-2}$
polixlorbifenil-180 (2, 2', 3, 4, 4', 5, 5'heptaxlorbifenil)	$0,87 \cdot 10^{-3}$
polixlorbifenil-194 (2, 2', 3, 3', 4, 4', 5, 5'-oktaxlorbifenil)	$0,0186 \cdot 10^{-3}$

Radikalların, ionların və elektronların əmələ gəlməsinin effektiv sürət sabitlərinin hesabı, dozanın gücü və heksanın radiolizi zamanı aktiv zərrəciklərin radiasiya-kimyəvi çıxımını nəzərə almaqla, aşağıdakı düsturla aparılıb:

$$G \cdot J \cdot 10^{-2} = k_{ef} [C_6H_{14}],$$

burada G - heksanın radiolizi zamanı müvafiq aktiv zərrəciklərin radiasiya-kimyəvi çıxımı, J - udulan dozanın gücü, $[C_6H_{14}]$ heksanın qatılığıdır.

Buradan k_{ef} üçün alınır:

$$k_{ef} = \frac{G \cdot J \cdot 10^{-2}}{[C_6H_{14}]}$$

k_{ef} hesablanmış qiymətləri cədvəl 6.6.3-də verilib.

Cədvəl 6.6.3

k_{ef} hesablanmış qiymətləri

Zərrəciklər	$C_6H_{14}^+$	CH_3	C_2H_5	C_3H_7	C_4H_9	C_6H_{13}	e^-
Aktiv zərrəciklərin əmələ gəlməsinin effektiv sürət sabitləri, 1/s	$1,33 \cdot 10^{-8}$	$2,26 \cdot 10^{-9}$	$9,7 \cdot 10^{-10}$	$9,7 \cdot 10^{-10}$	$8,75 \cdot 10^{-10}$	$1,33 \cdot 10^{-8}$	$1,33 \cdot 10^{-8}$

Hesablamalarda əsasən elementar reaksiyaların sürət sabitləri üçün ədəbiyyat qiymətlərindən istifadə edilmişdir. Lakin bəzi hallarda sürət sabitləri məlum

olmadıqda, qiymətlər digər məlum ədəbiyyat materiallarına analoji olaraq seçilmişdir.

Hesablamalar müvafiq qiymətlərdən istifadə etməklə otaq temperaturunda aparılmışdır. polixlorbifenil izomerlərinin, izopropil spirtinin, oksigenin və baxılan sistemin radiolizi zamanı əmələ gələn məhsulların qatılıqları hesablanmışdır. Prosesin uyğun formal kinetik sxemi cədvəl 6.6.4-də verilmişdir.

Cədvəl 6.6.4

Prosesin uyğun formal kinetik sxemi [27, s.407-414; 93, s.50-54; 97, s.397-399; 146, s.513-886; 152, s.473-478; 153, s.898-902; 249, s.25-26]

№	Reaksiya	Sürət sabitləri, s ⁻¹ , M ⁻¹ s ⁻¹
1	2	3
1	$C_6H_{14}^* \rightarrow C_6H_{13} + H$	$1,33 \cdot 10^{-8}$
2	$C_6H_{14}^* \rightarrow CH_3 \cdot + C_5H_{11}$	$2,26 \cdot 10^{-9}$
3	$C_6H_{14}^* \rightarrow C_3H_7 \cdot + C_3H_7 \cdot$	$9,7 \cdot 10^{-10}$
4	$C_6H_{14}^* \rightarrow C_2H_5 \cdot + C_4H_9 \cdot$	$9,7 \cdot 10^{-10}$
5'	$H + C_6H_{14} \rightarrow H_2 + C_6H_{13}$	$1,5 \cdot 10^8$
6	$H + H \rightarrow H_2$	$5 \cdot 10^9$
7'	$CH_3 \cdot + C_6H_{14} \rightarrow CH_4 + C_6H_{13} \cdot$	$2 \cdot 10^9$
8'	$CH_3 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_6$	$5 \cdot 10^9$
9'	$CH_3 \cdot + CH_3 \cdot \rightarrow C_2H_4 + H_2$	$2 \cdot 10^9$
10'	$C_2H_5 \cdot + C_6H_{14} \rightarrow C_2H_6 + C_6H_{13} \cdot$	$3 \cdot 10^9$
11'	$C_2H_5 + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_4H_{10}$	$5 \cdot 10^9$
12'	$C_2H_5 \cdot + C_2H_5 \cdot \rightarrow C_4H_6 + H_2$	$2 \cdot 10^9$
13'	$C_3H_7 \cdot + C_6H_{14} \rightarrow C_3H_8 + C_6H_{13} \cdot$	$3 \cdot 10^9$
14'	$C_3H_7 \cdot + C_3H_7 \cdot \rightarrow C_6H_{14}$	$5 \cdot 10^9$
15'	$C_3H_7 \cdot + C_3H_7 \cdot \rightarrow C_6H_{12} + H_2$	$2 \cdot 10^9$
16'	$C_4H_9 \cdot + C_6H_{14} \rightarrow C_4H_{10} + C_6H_{13} \cdot$	$3 \cdot 10^9$
17'	$C_4H_9 \cdot + C_4H_9 \cdot \rightarrow C_8H_{18}$	$5 \cdot 10^9$
18'	$C_4H_9 \cdot + C_4H_9 \cdot \rightarrow C_8H_{16} + H_2$	$2 \cdot 10^9$
19'	$C_5H_{11} \cdot + C_6H_{14} \rightarrow C_5H_{12} + C_6H_{13} \cdot$	$3 \cdot 10^9$
20'	$C_5H_{11} \cdot + C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_{10}H_{22}$	$5 \cdot 10^9$
21'	$C_5H_{11} \cdot + C_5H_{11} \cdot \rightarrow C_{10}H_{20} + H_2$	$1,5 \cdot 10^9$
22'	$C_6H_{13} \cdot + C_6H_{14} \rightarrow C_6H_{14} + C_6H_{13} \cdot$	$3 \cdot 10^9$
23'	$C_6H_{13} \cdot + C_6H_{13} \cdot \rightarrow C_{12}H_{26}$	$5 \cdot 10^9$
24'	$C_6H_{13} \cdot + C_6H_{13} \cdot \rightarrow C_{12}H_{24} + H_2$	$1,2 \cdot 10^9$
25'	$C_6H_{13} \cdot + C_6H_{13} \cdot \rightarrow C_6H_{14} + C_6H_{12}$	$3 \cdot 10^9$
26	$H + O_2 \rightarrow HO_2$	$1,4 \cdot 10^{10}$
27	$R (CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9, C_5H_{11}, C_6H_{13}, C_7H_{15}) + O_2 \rightarrow RO_2$	$(CH_3) 4,7 \cdot 10^9, (C_2H_5) 2,9 \cdot 10^9, (C_4H_9) 4,9 \cdot 10^9$ (sikloheksanda)
28'	$HO_2 + RH \rightarrow H_2O_2 + R$	10^4
29	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$8,3 \cdot 10^5$
30	$C_6H_{14} \rightarrow C_6H_{14}^+ + e^-$	$1,33 \cdot 10^{-8}$
31'	$C_6H_{14}^+ + (CH_3)_2CHOH \rightarrow (CH_3)_2CHOH^+ + C_6H_{14}$	$10^{10} - 10^{11}$

1	2	3
32'	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}^+ + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}_2^+ + (\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot$	$10^{10}-10^{11}$
33'	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}_2^+ + e^- \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COH} + \text{H}$	$10^{11}-10^{12}$
34	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + \text{H} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COH} + \text{H}_2$	$9 \cdot 10^7$
35	$2(\text{CH}_3)_2\text{COH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + (\text{CH}_3)_2\text{COH}$	$3,8 \cdot 10^8$
36	$(\text{CH}_3)_2\text{COH} + \text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OO})\text{OH}$	$3,9 \cdot 10^9$
37'	$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OO})\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{HO}_2$	10^4
38	$(\text{CH}_3)_2\text{COH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{HO}_2 + \text{OH}$	$7,0 \cdot 10^5$
39	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + \text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot + \text{H}_2\text{O}$	$1,6 \cdot 10^9$
40	$\text{KOH} \rightarrow \text{K}^+ + \text{OH}^-$	
41'	$(\text{CH}_3)_2\text{COH}\cdot + \text{OH}^- \rightleftharpoons (\text{CH}_3)_2\text{CO}^- + \text{H}_2\text{O}$	10^8-10^9
42	$(\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{C}_{12}\text{H}_{10-n}\text{Cl}_n \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CO} + \text{C}_{12}\text{H}_{10-n}\text{Cl}_{n-1} + \text{Cl}^- (n=1-10)$	n=1' $k_1= 1,2 \cdot 10^8$ n=2 $k_2= 1,4 \cdot 10^8$ n=3' $k_3= 1,6 \cdot 10^8$ n=4 $k_4= 1,8 \cdot 10^8$ n=5' $k_5= 2 \cdot 10^8$ n=6' $k_6= 2,2 \cdot 10^8$ n=7' $k_7= 2,4 \cdot 10^8$ n=8' $k_8= 2,6 \cdot 10^8$ n=9' $k_9= 2,8 \cdot 10^8$ n=10' $k_{10}= 3 \cdot 10^8$
43'	$\text{C}_{12}\text{H}_{10-n}\text{Cl}_{n-1} + \text{O}_2 \rightarrow \text{hidroperoksid aromatik birləşmə}$	10^8-10^9
44	$\text{Cl}^- + \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{13}\cdot + \text{HCl} + e^-$	10^8-10^9
45	$e^- + \text{C}_{12}\text{H}_{10-n}\text{Cl}_n \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10-n}\text{Cl}_{n-1} + \text{Cl}^- (n=1-10)$	n=1' $k_1= 1,5 \cdot 10^9$ n=2 $k_2= 2,1 \cdot 10^9$ n=3' $k_3= 2,7 \cdot 10^9$ n=4 $k_4= 3,3 \cdot 10^9$ n=5' $k_5= 3,9 \cdot 10^9$ n=6' $k_6= 4,5 \cdot 10^9$ n=7' $k_7= 5,1 \cdot 10^9$ n=8' $k_8= 5,7 \cdot 10^9$ n=9' $k_9= 6,3 \cdot 10^9$ n=10 $k_{10}= 6,9 \cdot 10^9$
46	$\text{C}_{12}\text{H}_{10-n}\text{Cl}_{n-1} + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \rightarrow \text{C}_{12}\text{H}_{10-n+1}\text{Cl}_{n-1} + (\text{CH}_3)_2\text{C}\cdot\text{OH}$	10^6-10^7
47	$\text{R}_i\text{OO} + \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{R}_i\text{OOH} + \text{C}_6\text{H}_{13}$	10^5
48	$\text{R}_i\text{OOH} \rightarrow \text{R}_i\text{O} + \text{OH}$	$2 \cdot 10^{-4}$
49	$\text{R}_i\text{O} + \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{R}_i\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_{15}$	10^7
50	$\text{R}_i\text{O} + (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \rightarrow \text{R}_i\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{COH}$	$5 \cdot 10^7$
51	$e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^-$	$1,9 \cdot 10^{10}$
52	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}_2^+ + \text{O}_2^- \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} + \text{HO}_2$	10^{11}

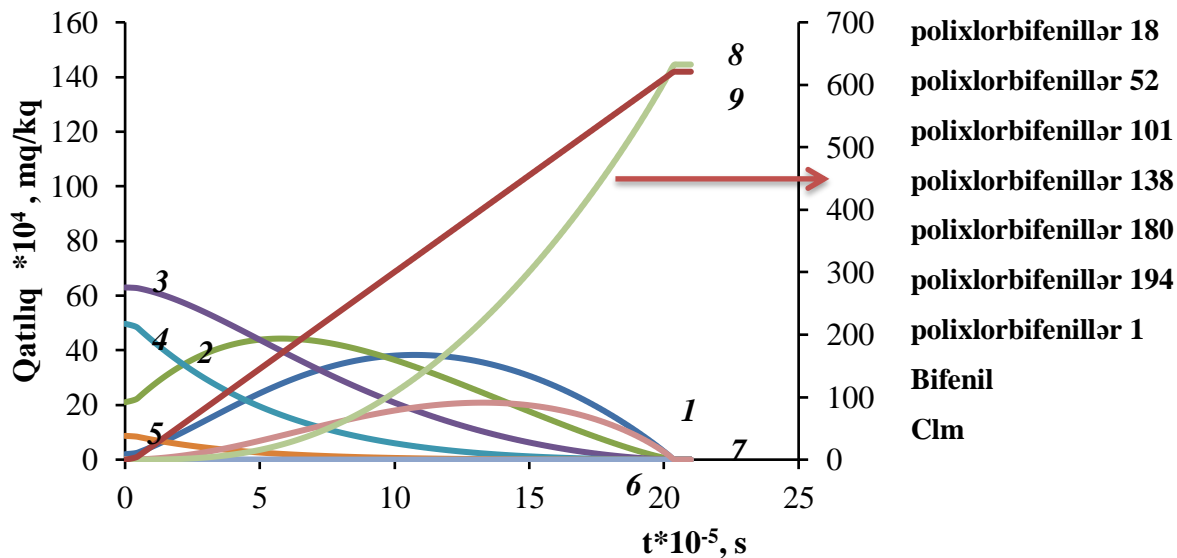
Reaksiya nömrəsinin yanındakı işarə (') analoji reaksiya əsasında olan qiyməti göstərir.

(a) *Polixlorbifenil izomerlərinin deqradasiyasının kinetik ayrılərinin hesablamalarının xüsusiyyətləri*

Udulan dozadan asılı olaraq qatılığın dəyişməsinin kinetik ayrılərinin

hesablamalarının nəticələri şəkil 6.6.1, 6.6.2, 6.6.3 və 6.6.4-də verilmişdir.

Şəkil 6.6.1-də polixlorbifenil izomerlərinin, həmçinin bifenil və xlor ionları kimi əmələ gələn məhsulların qatılıqlarının dəyişməsi göstərilmişdir.



Şəkil 6.6.1. Polixlorbifenil (0,25 ml) + heksan (8 ml)+ izopropil spirti (0,5 ml) + KOH (0,05; 0,1; 0,5q) sisteminin şüalanması zamanı polixlorbifenil izomerlərinin və əmələ gələn məhsulların – bifenil (polixlorbifenil- 1) və xlor ionlarının qatılığının şüalanma müddətindən asılılığı (I=0,30 Gy/s).

Göründüyü kimi, şüalanma müddətindən asılı olaraq qatılığın dəyişməsinin kinetik ayrılırları aşağı dozalarda ($t \sim 0,5 \cdot 10^5$ s) nisbətən qatılığın stabil qiymətləri ilə və sonrakı artımla monoxlorbifenil, polixlorbifenil 52 və polixlorbifenil 18 $t \sim 12 \cdot 10^5$ s maksimuma çatır və müvafiq olaraq (360 kGy) , $10 \cdot 10^5$ s (300 kGy) və $5 \cdot 10^5$ s (150 kGy) qiymətlərini alır. Qeyd edilmiş polixlorbifenil izomerlərinin tərkibində üç ya dörd xlor atomları var. Bu izomerlərdən fərqli olaraq polixlorbifenil 101, 138, 180, 194 kimi nisbətən yüksək xlor tərkibli izomerlərin qatılıqları şüalanma müddəti artdıqca monoton azalır. Bu izomerlərin tərkibində 5-dən çox xlor atomu var. polixlorbifenil izomerlərinin xloruzlaşdırılmasının son məhsulu olan bifenillərin əmələ gəlməsi induksiya periodu ilə baş verir. Bifenilin əmələ gəlməsinin intensiv prosesləri, şüalanma vaxtı $t \sim 5 \cdot 10^5$ s (150 kGy) olduqda baş verir. Alınan nəticələr göstərir ki, polixlorbifenil izomerlərinin xloruzlaşması mərhələlər üzrə baş verir.

Əvvəlcə yüksək xlor tərkibli polixlorbifenil izomerlərinin xlorsuzlaşması və az xlorlu polixlorbifenil izomerlərin əmələ gəlməsi baş verir. Sonra şüalanma müddəti artdıqca əmələ gələn az xlor tərkibli polixlorbifenil izomerləri həmçinin xlorsuzlaşır və bifenillər əmələ gəlir. Şüalanmanın əvvəlində müşahidə edilən polixlorbifenil izomerlərinin qatılığının stabilliyi elektronların oksigen molekulları ilə tutulması ilə bağlıdır. Çünki polixlorbifenil və oksigen molekulları tərəfindən elektronların sərf olunmasının nisbi sürətinin qiymətləndirilməsi göstərir ki, prosesin əvvəlində oksigen demək olar ki, tam olaraq elektronları tutur.

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{k_1[e][O_2]}{k_2[e][PXB]} = \frac{1,9 \cdot 10^{10} \cdot 4,5 \cdot 10^{-3}}{5 \cdot 10^8 \cdot 0,5 \cdot 10^{-2}} \approx 10^1 \div 10^2,$$

burada $\omega_1, k_1, \omega_2, k_2$ - O_2 və polixlorbifenil molekulları tərəfindən elektronların tutulması reaksiyalarının sürətləri və sürət sabitləridir.

Oksigen tam sərf olunduqdan sonra elektronlar polixlorbifenil molekulları ilə tutulur ki, bu da onların sonrakı xlorsuzlaşmasına gətirir.

Kinetik əyriyə əsasən müvafiq polixlorbifenil izomerlərinin əmələ gəlməsi (polixlorbifenil 18, 52, monoxlorbifenillər, bifenillər və Cl^-) və parçalanmasının (polixlorbifenil 101, 138, 180) radiasiya-kimyəvi çıxımları müəyyən edilmişdir (cədvəl 6.6.5). ~600 kGy dozada polixlorbifenil izomerləri tam istifadə olunur, yekun məhsullar kimi bifenillər və xlorid turşusu əmələ gəlir.

Cədvəl 6.6.5

Polixlorbifenil 18, 52, monoxlorbifenillər, bifenillər və Cl^- əmələ gəlməsinin və polixlorbifenil 101, 138, 180 parçalanmasının radiasiya-kimyəvi çıxımlarının

hesablanmış qiymətləri

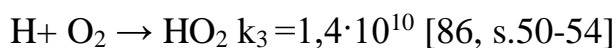
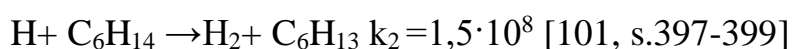
	polixlorbifenil-18	polixlorbifenil-52	polixlorbifenil-101	polixlorbifenil-138	polixlorbifenil-180	Monoxlorbifenil (polixlorbifenil 1)	Bifenil	Cl_m
G, molekul/100 eV	0,45	0,30	-0,76	-0,61	-0,15	0,45	2,1	5,1

Polixlorbifenil-lərin parçalanma prosesinin ümumi radiasiya-kimyəvi çıxımı 2,7 molekul/100 eV təşkil edir ki, bu da təqribən bifenilin çıxımına bərabərdir. Xlorid

turşusunun çıxımı bifenilin çıxımından çoxdur və bu xloruzlaşma prosesinin stexiometriyası ilə izah edilir.

(b) İzopropil spirtinin radiolitik parçalanmasının kinetik xüsusiyyətləri

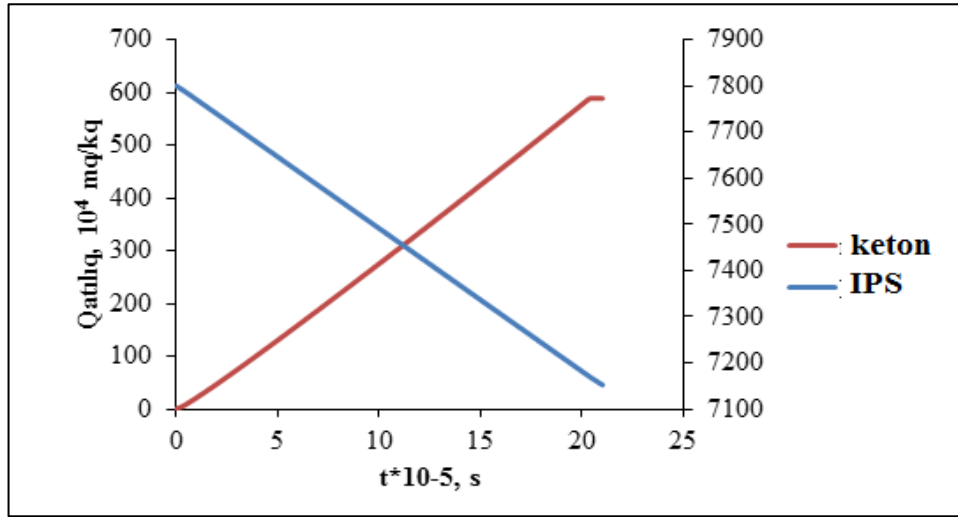
Baxılan polixlorbifenil yağ + heksan + izopropil spirti sisteminin radiolizi zamanı, hidrogen atomları, karbohidrogen radikalları və elektronlar kimi heksanın radiolizinin aktiv zərrəciklərinin reaksiyalarında, izopropil spirtinin radiolitik çevrilməsi baş verir. Hidrogen atomlarının reaksiyalarının sürət sabitləri $9 \cdot 10^7$ l mol⁻¹s⁻¹-dir. Baxılan şərtlər daxilində aşağıdakı konkurent reaksiyalar baş verir:



$$\omega_1 : \omega_2 : \omega_3 = k_1 [(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}] : k_2 [\text{C}_6\text{H}_{14}] : k_3 [\text{O}_2] = 9 \cdot 10^7 [0,78] : 1,5 \cdot 10^8 \cdot [7,2] : 1,4 \cdot 10^{10} [0,0045] = 7 \cdot 10^7 : 10,8 \cdot 10^8 : 6,3 \cdot 10^7$$

Göründüyü kimi, hidrogen atomları əsasən heksan tərəfindən tutulurlar. İzopropil spirti molekulları ilə elektronların sürət sabitləri ədəbiyyat materialları ilə ziddiyyət təşkil edir. Bəzi işlərdə [95, s.167; 97, s.439; 265, s.43-47] izopiril spirti molekulları ilə elektronların aşağı sürət sabitləri, bəzində isə [93, s.50-54] sürət sabitinin yüksək qiyməti $\sim 10^{12}$ l mol⁻¹s⁻¹ götürülmüşdür ki, bu da az ehtimallı hesab edilir. Bizim hesabatlarda elektronların oksigen molekulları və polixlorbifenil izomerləri ilə reaksiyaları nəzərə alınmışdır. Yuxarıda qeyd edildiyi kimi, birinci reaksiya dominantlıq təşkil edir və yalnız oksigen sərf olunduqdan sonra elektronlar polixlorbifenil molekulları ilə reaksiyaya girirlər. Beləliklə, izopropil spirtinin radiolitik parçalanması əsasən, heksan molekulundan müsbət yükün ötürülməsi və sonradan mənfi zərrəciklərlə rekombinasiya olmaqla izopropil spirtinin müsbət ionlarının əmələ gəlməsi nəticəsində baş verir.

Şəkil 6.6.2-də izopropil spirtinin sərf olunması və asetonun əmələ gəlməsinin kinetik əyriləri göstərilmişdir. Göründüyü kimi, İPS və asetonun qatılığının dəyişməsi ilə baxılan doza intervalında xətti asılılıq baş verir. Kinetik əyrilərə əsasən, baxılan qarışıqın radiolizi zamanı İPS və asetonun sərf olunmasının radiasiya-kimyəvi çıxımları müəyyən edilmişdir: $G_{(-\text{İPS})} = 4,8$ molekul/100 eV, $G_{(\text{CH}_3)_2\text{CO}} = 4$ molekul/100 eV.

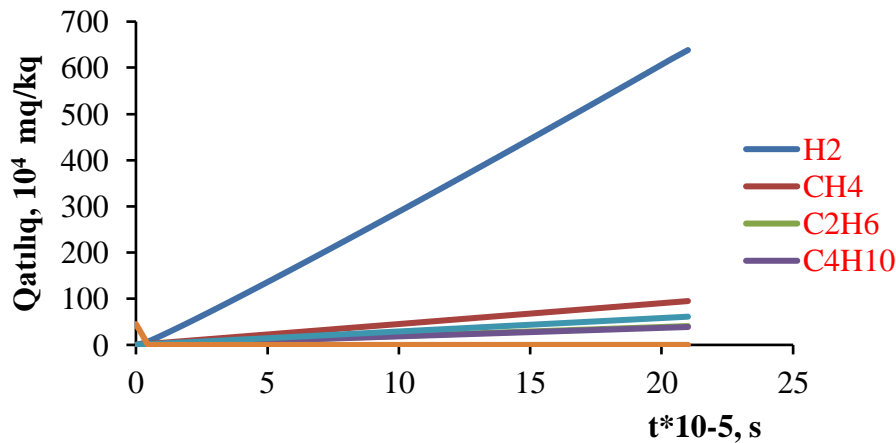


Şəkil 6.6.2. Polixlorbifenil (0,25 ml) + heksan (8 ml)+ izopropil spirti (0,5 ml) + KOH(0,05; 0,1; 0,5q) (I=0,30 Gy/s) sistemində izopropil spirtinin sərf olunmasının və asetonun əmələ gəlməsinin kinetik ayriləri.

Göründüyü kimi, İPS sərfiyyatının radiasiya-kimyəvi çıxımı tədricən əmələ gələn asetonun radiasiya-kimyəvi çıxımına bərabərdir ki, bunlar da birlikdə heksanın radiolizində müsbət yüklərinin ümumi çıxımına yaxındır.

(c) Qazabənzər məhsulların yaranmasının kinetik xüsusiyyətləri

Kinetik modelin hesabatı zamanı H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} kimi qazabənzər məhsulların qatılığının dəyişilməsi və həll edilmiş oksigenin udulan dozadan asılı olaraq sərf olunması öyrənilmişdir. Müvafiq kinetik ayrilər şəkil 6.6.3-də verilmişdir.



Şəkil 6.6.3. Polixlorbifenil (0,25 ml) + heksan (8 ml)+ izopropil spirti (0,5 ml) + KOH (0,05; 0,1; 0,5 q) (I=0,30 Gy/s) qarışığının radiolizi zamanı H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} qazabənzər məhsulların kinetik ayriləri.

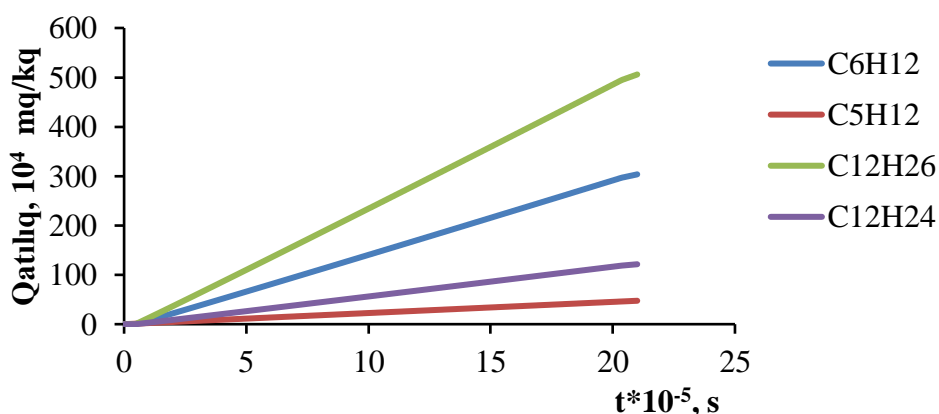
Göründüyü kimi, yuxarıda qeyd edilən qaz fazalı məhsulların əmələ gəlməsi, udulan dozanın artımı ilə xətti artır. Əyrilərə əsasən müəyyən edilmiş radiasiya-kimyəvi çıxımlar cədvəl 6.6.6-da verilmişdir.

Cədvəl 6.6.6

Polixlorbifenil yağı (0,25 ml) + heksan(8 ml) + izopropil spirti (0,5 ml) + KOH (0,05; 0,1; 0,5 q) qarışığının radiolizi zamanı qazabənzər məhsulların radiasiya-kimyəvi çıxımları

Məhsullar	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	O ₂
G molekul/100 eV	4,2	0,67	0,28	0,44	0,28	0,62

Oksigenin qatılığının udulan dozadan asılı olaraq dəyişməsi 600 kGy qədər xətti baş verir, sonra isə tamamilə sərf olunur. Modeldə həmçinin C₆H₁₂, C₅H₁₂, C₁₂H₂₆, C₁₂H₂₄ karbohidrogenlərin qatılığının udulan dozadan asılı olaraq dəyişməsi hesablanaraq şəkil 6.6.4-də göstərilmişdir.



Şəkil 6.6.4. Polixlorbifenil (0,25 ml) + heksan (8 ml) + izopropil spirti (0,5 ml) + KOH (0,05; 0,1; 0,5q) qarışığının radiolizi zamanı C₆H₁₂, C₅H₁₂, C₁₂H₂₆, C₁₂H₂₄ qazabənzər məhsulların kinetik əyriləri.

Cədvəl 6.6.7

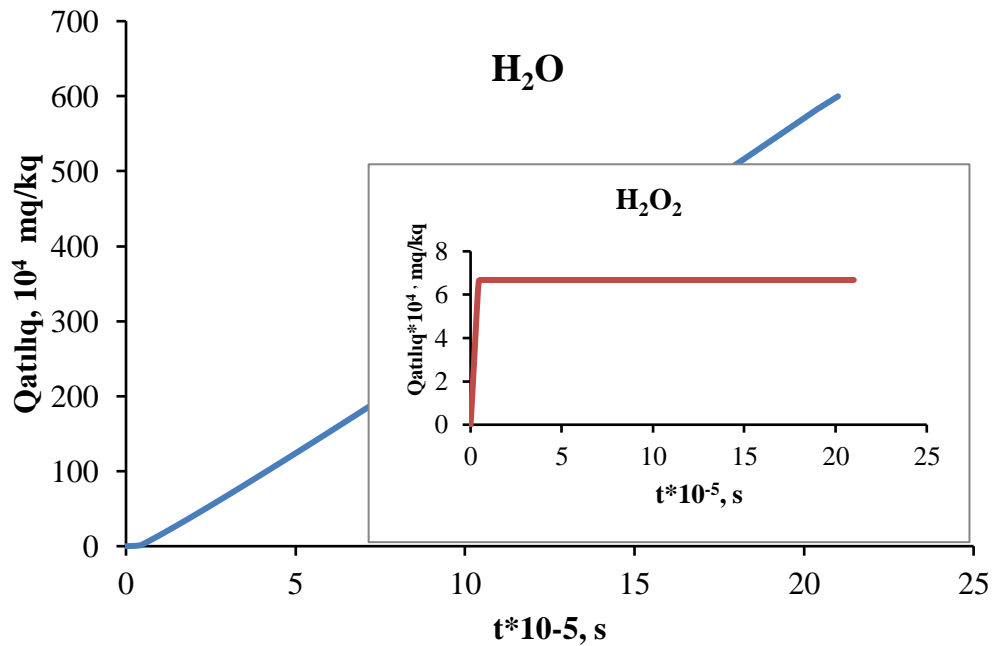
Polixlorbifenil (0,25 ml) + heksan (8 ml) + izopropil spirti (0,5 ml) + KOH (0,05; 0,1; 0,5 q) qarışığının radiolizi zamanı qazabənzər məhsulların radiasiya-kimyəvi çıxımları

Məhsullar	C ₁₂ H ₂₆	C ₆ H ₁₂	C ₁₂ H ₂₄	C ₅ H ₁₂
G molekul/100 eV	3,6	2,2	0,9	0,34

Kinetik əyrilər 600 kQr qədər udulan doza intervalında xətti xarakter daşıyır ki, bunlara əsasən radiasiya-kimyəvi çıxımlar hesablanır (cədvəl 6.6.7).

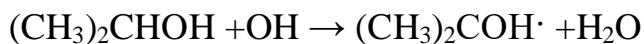
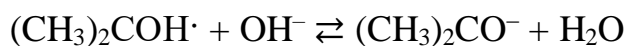
(d) *Su və hidrogen peroksid yaranmasının kinetik xüsusiyyətləri*

Modeldə su və hidrogen peroksid kimi oksigen tərkibli məhsulların qatılıqları udulan dozadan asılı olaraq hesablanmışdır. Kinetik əyrilərə əsasən əmələ gələn məhsulların radiasiya-kimyəvi çıxımları hesablanmışdır: hidrogen peroksid üçün - 0,05 molekul/100 eV, su üçün - 4,6 molekul/100 eV.



Şəkil 6.6.5. Polixlorbifenil (0,25 ml) + heksan (8 ml)+ izopropil spirti (0,5 ml) + KOH (0,05; 0,1; 0,5q) (I=0, 30 Gy/s) qarışığının radiolizi zamanı H₂O və H₂O₂ məhsullarının kinetik əyriləri

Udulan doza çoxaldıqca hidrogen peroksidin qatılığı artır və 15 kGy dozada stasionar qatılığa çatır ki, bu da oksigenin sistemdə sərfiyyatı ilə bağlıdır. Suyun əmələ gəlməsi, baxılan intervalda dozanın artması ilə xətti baş verir və hesablanmış radiasiya-kimyəvi çıxım 4,6 molekul/100 eV bərabər olur. Bu, baxılan sistemin radiolizi zamanı suyun yaranmasının effektiv prosesini göstərir. Modeldə OH·radikalları və OH⁻ ion-radikalı ilə izopropil spirti molekullarının və (CH₃)₂COH·radikallarının reaksiyalarında suyun əmələ gəlməsi kanalları öyrənilmişdir. Onların sürət sabiti 10⁸-10⁹ M⁻¹s⁻¹ təşkil edir.



Bu sistemin radiolizi zamanı əmələ gələn hidrogen və karbohidrogenlər heksanın radiolizi məhsulları olub elektron sıxlığına malikdirlər ($\varepsilon = 89,8\%$).

Aşağıdakı cədvəldə kinetik modelə və heksanın radiolizi zamanı təcrübi qiymətlərə əsasən hesablanmış radiasiya-kimyəvi çıxımların müqayisəli qiymətləri göstərilmişdir (cədvəl 6.6.8).

Cədvəl 6.6.8

Heksanın radioliz məhsullarının radiasiya-kimyəvi çıxımlarının müqayisəli qiymətləri

Məhsullar	Hesablanmış qiymətlər (model üzrə)	Ədəbiyyat qiymətləri [101, s.97-103]	$\varepsilon=0,898$ nəzərə almaqla hesablanmış qiymətlər
H ₂	4,2	5,01	4,5
CH ₄	0,67	0,18	0,16
C ₂ H ₆	0,28	0,42	0,37
C ₃ H ₈	0,44	0,48	0,43
C ₄ H ₁₀	0,28	0,35	0,31
C ₅ H ₁₂	0,34	0,10	0,09
C ₆ H ₁₂	2,2	3,06	2,7
C ₁₂ H ₂₄	0,9	-	-
C ₁₂ H ₂₆	3,6	1,29	1,15

Cədvəldən görüldüyü kimi, alınan təcübi nəticələri cəmləşdirərək aşağıdakı nəticələrə gəlmək olar:

- Təyin edilmişdir ki, polixlorbifenillərin qatılığının udulan dozadan asılı olaraq dəyişmə kinetikasi, qarışıqda izopropil spirti əlavə edildikdə fərqlənir, çünki bu zaman kiçik dozalarda təyin olunmuş izomerlərin toplanması, sonra isə dozanın artması ilə polixlorbifenil molekullarının parçalanması baş verir.
- Ayrı-ayrı izomerlərin qatılığının udulan dozadan asılı olaraq dəyişmə xarakteri polixlorbifenildə olan xlorun miqdarından asılıdır: polixlorbifenil (153), polixlorbifenil (138) və polixlorbifenil (180) izomerlərinin qatılığı dozadan asılı olaraq xətti azalır, polixlorbifenil (149-118), polixlorbifenil (101), polixlorbifenil (52), polixlorbifenil (18), polixlorbifenil (131-28) və polixlorbifenil (44) izomerləri üçün isə doza artdıqca əvvəlcə qatılığının

artması dozanın müəyyən qiymətindən sonra isə azalması müşahidə edilmişdir.

- Polixlorbifenil+heksan+izopropil spirti+KOH sisteminin radiolizi zamanı KOH-ın optimal qatılığı təyin olunmuş, təcrübənin şərtləri daxilində izopropil spirtinə nisbətən 20% KOH əlavə edildikdə polixlorbifenil-lərin 90% parçalanması üçün tələb olunan dozanın qiyməti polixlorbifenil-lərin ilkin qatılığı 50-2500 mq/kq olduqda 470 kGy tərtibindədir.
- Heksan + izopropil spirti + KOH + “Sovtol 10” sistemində baş verən 52 elementar reaksiyadan ibarət olan formal kinetik sxemə əsasən polixlorbifenil izomerlərinin çevrilməsi, həll olmuş oksigenin qatılığının dəyişməsi, izopropil spirtinin və onun çevrilmə məhsulu olan asetonun və yaranan məhsulların – (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_6H_{12} , $C_{12}H_{24}$, $C_{12}H_{26}$) udulan dozadan asılı olaraq qatılığı hesablanmışdır.
- Kinetik model üzrə hesablanmış yüksək xlor tərkibli polixlorbifenil izomerləri qatılıqları udulan doza artdıqca monoton azalır ki, bu da təcrübi nəticələrə uyğundur.
- Aşağı xlor tərkibli polixlorbifenil izomerlərinin qatılıqlarının kinetik əyriləri, hesabat qiymətlərinə nisbətən, ilkin hissədə daha geniş stasionarlıq sahəsi ilə xarakterizə edilirlər. Bu, şüalanma zamanı boş həcmdən oksigenin əlavə olaraq absorpsiyası hesabatda nəzərə alınmayıb, absorpsiya olunmuş oksigenin qatılığı sabit götürülür.

VII FƏSİL. XLORLU AROMATİK BİRLƏŞMƏLƏRİN RADIOLİTİK PARÇALANMA PROSESLƏRİNƏ NANO- γ - Al_2O_3 ZƏRRƏCİKLƏRİNİN TƏSİRİ

7.1. Trixorbenzollu transformator yağı + nano- γ - Al_2O_3 sistemin radiolizinin ümumi kinetik qanunauyğunluqları

Hazırda nano ölçülü metalların və onların oksidlərinin radiasiya-kimyəvi proseslərin effektivliyinin artırılması üçün istifadəsi geniş miqyasda tədqiq olunmaqdadır [21; 13,s.75-78; 14, s.292-295; 12, s.18-19; 13, s.292-295; 10, s.100-101; 9, 102-103; 10, s.100-101; 15, s.60-61; 16, s.116; 15, s.60-61; 18, s.216-217; 24, s.302; 66, s.80-85]. Müəyyən edilmişdir ki, suyun radiolizi zamanı bir sıra nanokatalizatorların (Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 , Zr və s.) istifadə edilməsi hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımını artırır. Bu prosesə temperaturun təsiri öyrənilmiş və onun hidrogenin çıxımına təsiri müəyyən edilmişdir. Nanokatalizatorların adsorbsiya olunmuş molekulların parçalanmasına təsiri onun səthində yaranan radiasiya defektlərinin radiasiya-kimyəvi proseslərdə iştirakı ilə əlaqədardır. Nano- SiO_2 və nano- ZrO_2 oksidlərinin qadağan olunmuş zolaqlarının eni 5,42 və 10,1 eV təşkil edir. Bu halda qeyri-tarazlıq yüklərinin yaranması üçün tələb olunan enerji $E_0=2E_{q,z}$ ifadəsindən 10,84 eV və 20,2 eV təşkil edir. Yaranan qeyri-tarazlıq yüklərinin çıxımı isə nano SiO_2 və ZrO_2 üçün uyğun olaraq 9,2 1/100 eV və 4,95 1/100 eV təşkil edir. Bu yüklərin iştirakı nəticəsində adsorbsiya olunmuş molekulların parçalanmasının çıxımının yuxarı həddi bu tərtibdə olur. Analoji tədqiqat işləri fenolun suda məhlulunun radiolizinə nano- TiO_2 və nano- Al_2O_3 iştirakı ilə aparılmışdır [13, s.75-78]. Aşağı qadağan olunmuş zonaya malik nano-katalizatorların adsorbsiya olunmuş molekulların parçalanmasına təsiri bu sistemlərə ultrabənövşəyi -şüalarının təsiri ilə fotolizi zamanı da aşkar edilmişdir [10, s.100-101; 18, s.216-217].

Deyilənləri nəzərə alaraq nano-katalizatorların ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə yağların xlorlu birləşmələrdən təmizlənməsi prosesinin effektivliyinin artırılması üçün istifadə edilməsi aktualıq kəsb edir.

Baxılan fəsildə nano-katalizatorların tərkibində müxtəlif miqdarda 1,2,4-

trixlorbenzol olan transformator yağının radioliz prosesinə təsiri öyrənilmişdir. Nano-katalizatorların və onların ölçülərinin seçilməsi bu katalizatorların radiasiya-kimyəvi proseslərdə geniş istifadə olunması ehtimal olunan qeyri-tarazlıq yüklərinin çıxımı ilə əlaqədardır. İstifadə olunan nano- γ - Al_2O_3 -ün parametrləri aşağıdakı cədvəldə göstərilmişdir.

Cədvəl 7.1.1

Nano- γ - Al_2O_3 -ün parametrləri

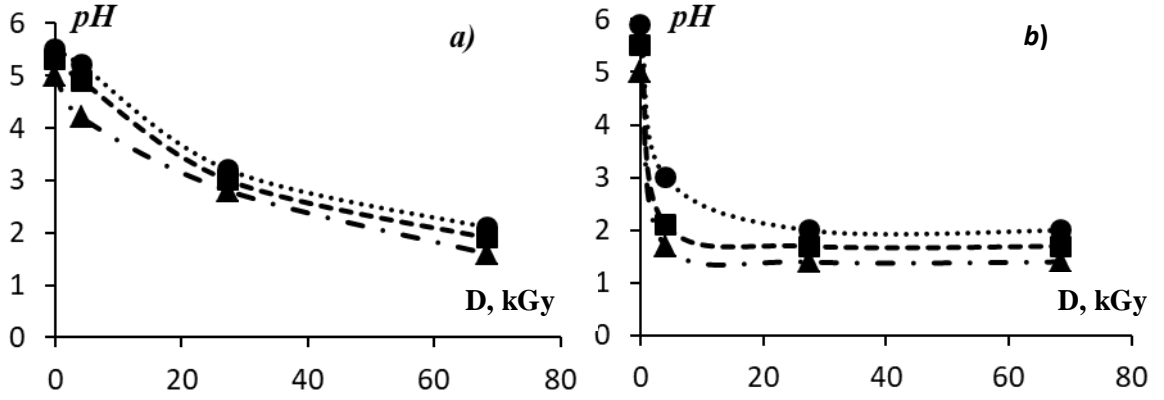
Nano - γ - Al_2O_3 -ün parametrləri	
Hissəciyin ölçüsü D_{50}	50 nm
Təmizlik dərəcəsi	99,99%
Xüsusi səthin sahəsi	200 m ² /q
Su	0,317%
Qarışıqlar:	Ca: 8,25 mq/kq Fe: 7,967 mq/kq K: 6,3 mq/kq Na: 4,707 mq/kq Si: 9,71 mq/kq
Tərkibi	Ağ rəngli nano toz

Təcrübələrdə Almaniyanın EMD Millipore Corporation istehsalı olan 1,2,4-trixlorbenzoldan (təmizlik dərəcəsi $\geq 98\%$, sıxlıq-d $20^\circ\text{C}/4^\circ\text{C} - 1,453-1,456$) və T-1500 təzə transformator yağından istifadə olunmuşdur. Tərkibində həll olmuş oksigen olan nümunələrin şüalanması Co^{60} izotopunun γ -şüaları ilə statik şəraitdə otaq temperaturunda şüşə ampulalarda aparılmışdır. Dozanın gücü ferrosulfat dozimetriya üsulu ilə 0,21 Gy/san təyin olunmuşdur.

pH göstəricisinin dəyişməsi pH-metr vasitəsilə CO_2 -nin analizi Agilent Technologies-7890A markalı qaz xromatoqraftında aparılıb, detektorlar: TCD-karbon oksidləri, H_2O_2 -titrləmə üsulu ilə aparılmışdır.

Bu fəsildə tərkibində trixlorbenzol olan transformator yağının nano- Al_2O_3 -ün iştirakı ilə və iştirakı olmadan γ -şüalarının təsiri altında radiolizi zamanı dozadan asılı olaraq pH göstəricisinin dəyişməsi, CO_2 və H_2O_2 -nin, H_2 -nin və karbohidrogen qazlarının (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16}) yaranması kinetikasi öyrənilmişdir.

Alınan nəticələr şəkil 7.1.1 (a, b)-də verilmişdir:



Şəkil 7.1.1. pH göstəricisinin udulan dozadan asılılığı: a) tərkibində 5(●), 15(■), 40(▲) mq/kq trixlorbenzol olan transformator yağı və b) tərkibində 5(●), 15(■), 40(▲) mq/kq trixlorbenzol olan transformator yağı + 0,1 q nano- γ - Al_2O_3

Yağın turşuluğu hər iki halda artır, lakin nano- γ - Al_2O_3 iştirakı ilə turşuluğun daha güclü artması müəyyən edilmişdir. Bu halda turşuluğun stasionar qiyməti ~7 dəfə aşağı dozada, yəni, ~10 kGy-də alınır. Bundan başqa transformator yağında trixlorbenzolun qatılığı artdıqca turşuluğun artım sürəti artır, bu isə trixlorbenzolun yüksək qatılıqlarında onun xloruzlaşma sürətinin artması ilə əlaqədardır.

Yuxarıda göstərilən sistemin şüalandırılması zamanı turşuluğun artmasının digər mümkün yolu əsas komponentlərin oksidləşməsi, transformator yağında həll olmuş oksigenin hesabınadır. Yağlar xeyli miqdar havanı və başqa qazları udma və həll etmə qabiliyyətinə malikdirlər. Məlumata görə 1 sm³ yağda otaq temperaturunda 0,086 sm³ azot, 0,16 sm³ oksigen, 1,2 sm³ karbon qazı həll olur. Beləliklə, oksigen sadəcə həll olmur, yağla kimyəvi reaksiyaya girməklə oksidləşmə məhsulları əmələ gətirir [304].

Trixlorbenzolların radiolitik çevrilməsi şüalandırılan sistemdə yüksək elektron sıxlığına malik transformator yağının radiolizi ilə əlaqədardır. Sistemə nano-zərrəcik əlavə olunduqda transformator yağının komponentlərinin parçalanma prosesi nano-zərrəciklərin səthində əmələ gələn qeyri bərabər yükdaşıyıcılar-elektron və deşiklərin iştirakı ilə baş verir.

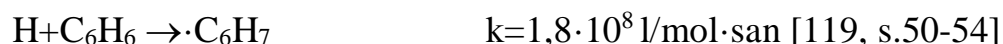
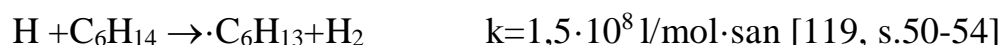
Transformator yağı mürəkkəb karbohidrogen tərkibə malik olub orta molekul çəkisi 220-340 atom kütlə vahidinə bərabər olub aşağıdakı komponentlərdən

ibarətdir: parafinlər 10-15%; tsikloparafinlər, naftenlər 60-70%; aromatik karbohidrogenlər 15-20%; asphalt-qətran maddəsi 1-2%; kükürd birləşmələri 1-2%; azot birləşmələri <0,8%; naften turşusu <0,02%; anti oksidləşdiricilər (ionol) 0,2-0,5% [304].

Transformator yağının əsas komponentlərinin radiolizi elektrik və optic qeydiyyatlı impuls radioliz üsulundan istifadə etməklə və dayanıqlı məhsulların elektronlarla reaksiyasının təyini yolu öyrənilmişdir. Adətən elektron akseptorlar kimi difenildən istifadə olunur.

n-heksanın və tsikloheksanın əsas radioliz məhsulları C_6H_{13} , C_4H_9 , C_3H_7 , C_2H_5 , CH_3 və tsiklo C_6H_{11} radikallarıdır. Radikalların çıxımları cəmi 5-6 zərrəcik/100 eV-a bərabərdir. Heksanın radiolizinin əsas məhsulu H_2 -hidrogen molekullarıdır, bundan başqa yüksək çıxımlarla heksen-1, heksen-2 (sis-trans) və dodekanlar ($G>0,5$ molekul/100 eV) əmələ gəlir. Tsikloheksanın da əsas məhsulu H_2 -hidrogen molekulları və müəyyən çıxımla tsikloheksen, ditsikloheksil ($G=2-3$ molekul/100 eV) əmələ gəlir. Heksan və tsikloheksandan fərqli olaraq aromatik karbohidrogenlər yüksək radiasiya davamlılığı ilə xarakterizə olunur. Benzolun radiolizi zamanı hidrogenin çıxımı $G=0,039$ molekul/100 eV-a bərabərdir. Polimer məhsulların yaranması daha da effektiv olub $G=1,1$ molekul/100 eV-a bərabərdir [97, s.397-399].

Transformator yağının tərkibində olan trixlorbenzolun elektron sıxlığı kiçik olduğundan yalnız yağın əsas komponentlərinin radiolizi zamanı yaranan aktiv zərrəciklərlə reaksiyalarda parçalanırlar. Hidrogen atomunun benzol, tsikloheksan və heksan molekulu ilə konkurent reaksiyaları misal göstərmək olar.



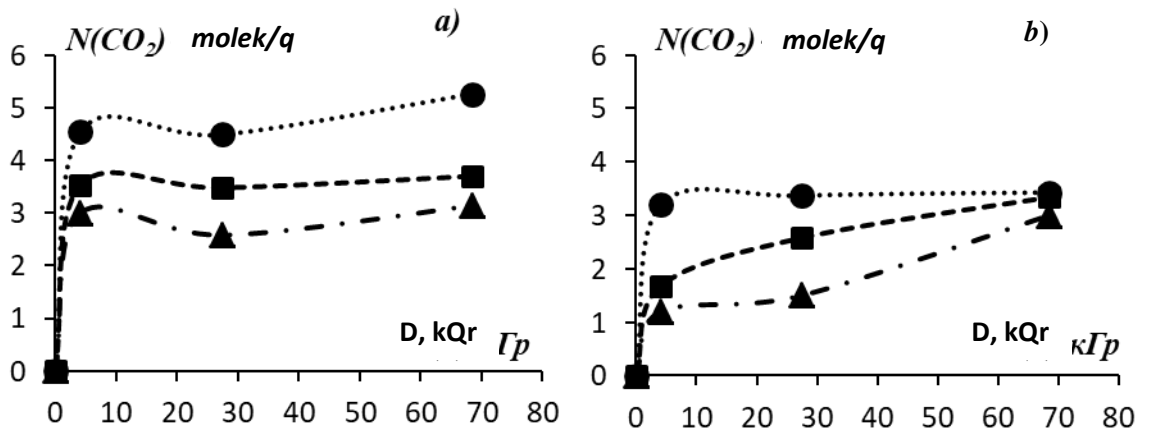
Göründüyü kimi bu reaksiyalar sürət sabitlərinin yüksək qiymətləri ilə xarakterizə olunur və karbohidrogenlərin qatılıqlarının böyük qiymətlərində, hydrogen atomları əsasən onlarla reaksiyalarda sərf olunur.

Analoji hal transformator yağının komponentlərinin radiolizinin aralıq zərrəcikləri – karbohidrogen radikalları ilə də baş verir. Onlar əsasən rekombinasiya

və ya karbohidrogenlərlə reaksiyalarda yox olurlar. Trixlorbenzol molekullarının çevrilməsinə səbəb elektronlardır və bu da elektronun atoma yüksək hərəsliliyi ilə əlaqədardır. Transformator yağını şüalandırdıqda alkan və tsikloalkan molekulları tərəfindən udulan şüalanma enerjisi həyəcanlanma enerjisi nisbətən az olan benzol molekuluna ötürülür və onun parçalanma sürəti azalır. Məlumdur ki, benzol və alkan qarışıqlarının radiolizi zamanı molekulyar məhsulların çıxımı additivlik qanununa tabe olmur [97, s.397-399].

Transformator yağında həll olmuş oksigenin iştirakı ilə γ -şüaların təsiri altında karbon qazı və hidrogen peroksidin yaranması təcrübi olaraq təyin olunmuşdur.

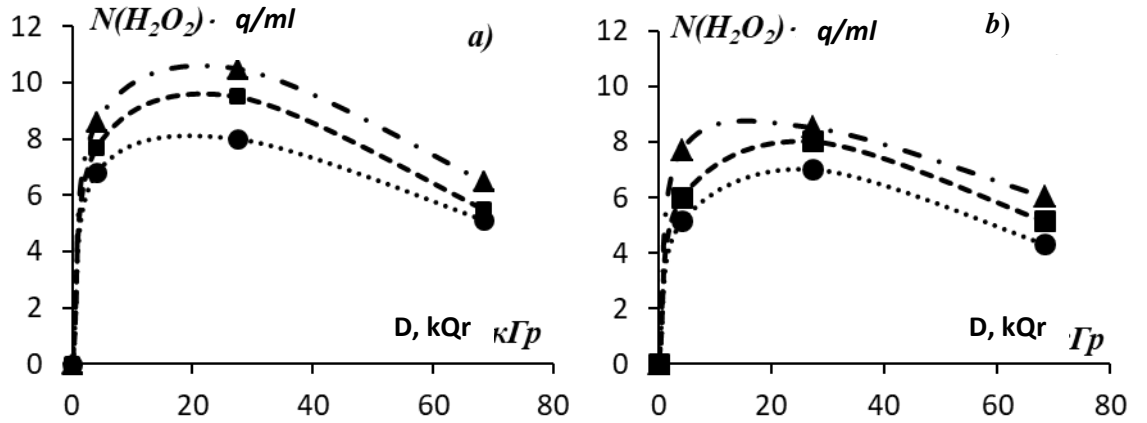
Şəkil 7.1.2-də tərkibində müxtəlif qatılıqlı (5, 15, 40 mq/kq) trixlorbenzol olan transformator yağının nano- γ -Al₂O₃ iştirakı ilə və iştirakı olmadan radioliz zamanı karbon qazının qatılığının udulan dozadan asılılığı verilmişdir. Şəkil 7.1.2 (a)-dan görünür ki, əmələ gələn CO₂-nin qatılığı dozadan asılı olaraq artır, trixlorbenzolun qatılığının (5-40 mq/kq) intervalında ~4 kGy dozada stasionar qatılığa çatır. Analoji olaraq kinetik əyrilər nano- γ -Al₂O₃-ün iştirakı ilə də müşahidə olunur (Şəkil 71.2 (b)). Lakin trixlorbenzol-transformator yağı kimi homogen sistemin radiolizinə nisbətən CO₂-nin stasionar qatılığı azalır, yəni nano- γ -Al₂O₃-ün iştirakı yağın oksidləşməsinin reaksiya sürətini azaldır.



Şəkil 7.1.2. CO₂-nin qatılığının udulan dozadan asılılığı:

a) tərkibində ((5 - (●), 15 - (■), 40 - (▲)) mq/kq trixlorbenzol olan transformator yağı və b) tərkibində ((5 - (●), 15 - (■), 40 - (▲)) mq/kq trixlorbenzol + transformator yağı + 0,1q nano- γ -Al₂O₃.

Digər oksidləşmə məhsulu hidrogen peroksiddir və əmələgəlmə kinetikasi şəkil 7.1.3(a) və 7.1.3(b)-də verilişdir. Göründüyü kimi udulan dozanın ~30 kGy qiymətinə qədər hidrogen peroksidin qatılığının kəskin artması, doza artdıqca isə azalması hydrogen peroksidin 2-ci dərəcəli reaksiyalarda iştirakı ilə əlaqədardır. Sistemdə CO₂-nin əmələ gəlməsi kimi, H₂O₂-nin yaranma sürəti də nano-γ-Al₂O₃-ün iştirakı ilə azalır.



Şəkil 7.1.3. H₂O₂-nin qatılığının udulan dozadan asılılığı: a) tərkibində ((5 - (●), 15 - (■), 40 - (▲)) mq/kq trixlorbenzol olan transformator yağıının radiolizi və b) Tərkibində ((5 - (●), 15 - (■), 40 - (▲)) mq/kq trixlorbenzol + transformator yağı + 0,1q nano-γ-Al₂O₃.

Cədvəl 7.1.2-də tərkibində müxtəlif qatılıqlı trixlorbenzol olan transformator yağı kimi homogen sistemin və tərkibində 5-40 mq/kq intervalında trixlorbenzol olan transformator yağı + nano-γ-Al₂O₃ kimi heterogen sistemin radiolizi zamanı əmələ gələn CO₂ və H₂O₂-nin radiasiya-kimyəvi çıxımlarının qiymətləri verilmişdir.

Cədvəl 7.1.2

Trixlorbenzol + transformator yağı və trixlorbenzol + transformator yağı + nano-γ-Al₂O₃ sistemlərinin radiolizi zamanı H₂O₂ və CO₂-nin radiasiya-kimyəvi çıxımları

trixlorbenzol, mq/kq	G, molekul/100 eV			
	trixlorbenzol + transformator yağı		TXБ + transformator yağı + 0,1q nano-γ-Al ₂ O ₃	
	CO ₂	H ₂ O ₂	CO ₂	H ₂ O ₂
5	1,18	4,72	1,26	3,55
15	1,39	5,41	0,66	4,11
40	1,78	6,0	0,47	5,42

Göründüyü kimi hər iki sistemdə trixlorbenzolun ilkin qatılıqları artdıqca CO₂-nin radiasiya-kimyəvi çıxımı azalır, sistemdə nano-zərrəcik olduğu halda CO₂-nin radiasiya-kimyəvi çıxımı daha çox azalır. CO₂-dən fərqli olaraq H₂O₂-nin radiasiya-kimyəvi çıxımının qiyməti sistemində trixlorbenzolun ilkin qatılığı artdıqca artır, lakin nano- γ - Al₂O₃ iştirakı ilə azalır.

Beləliklə, hər iki sistemdə (trixlorbenzol + transformator yağı, trixlorbenzol + transformator yağı + 0,1q nano- γ -Al₂O₃) trixlorbenzolun ilkin qatılıqları artdıqca CO₂-nin radiasiya-kimyəvi çıxımı azalır, sistemdə nano-zərrəcik olduğu halda CO₂-nin radiasiya-kimyəvi çıxımı daha çox azalır.

CO₂-dən fərqli olaraq H₂O₂-nin radiasiya-kimyəvi çıxımı sistemdə trixlorbenzolun ilkin qatılığı artdıqca artır, lakin nano- γ -Al₂O₃ iştirakı ilə azalır. Hər iki halda yağın turşuluğu artır, lakin nano- γ -Al₂O₃ iştirakı ilə turşuluq daha çox artır. Bu halda turşuluğun stasionar qiyməti 10 kGy dozada alınır, belə ki, bu ~7 dəfə az dozada stasionar hala çatır. Transformator yağında trixlorbenzolun qatılığının artması ilə turşuluğun artma sürəti də artır, bu isə trixlorbenzolun nisbətən böyük qatılıqlarında xloruzlaşma sürətinin artması ilə izah olunur. Cədvəl 7.1.3-də tədqiqat olunan sistemin radiolizində hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının trixlorbenzolun ilkin qatılığından asılılığı göstərilmişdir.

Cədvəl 7.1.3

Tədqiq olunan sistemin radiolizində hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının trixlorbenzolun ilkin qatılığından asılılığı

TXB-nin qatılığı, mq/kq	G, molekul/100 eV	
	Transformator yağı+trixlorbenzol	Transformator yağı +nano- γ -Al ₂ O ₃ +trixlorbenzol
5	0,39	1,25
15	0,42	1,10
40	0,43	0,99

Qarışıqda 40 mq/kq trixlorbenzol olduqda, yəni transformator yağına trixlorbenzol əlavə edildikdə hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı az miqdarda 0,37-dən 0,43 molekul/100 eV-a qədər artır. Sistemə nano- γ -Al₂O₃ əlavə edildikdə G(H₂)-nin 1,25 molekul/100 eV-a qədər artması, trixlorbenzolun qatılığının artması ilə

G(H₂)-nin azalması müşahidə olunur və 40 mq/kq trixlorbenzol üçün G(H₂) ~1 molekul/100 eV-a bərabərdir.

Karbohidrogen qazlarının (CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂, C₆H₁₄, C₇H₁₆) udulan dozadan asılı olaraq yaranma kinetikasını öyrənilmiş və qaz məhsullarının radiasiya-kimyəvi çıxımları cədvəl 7.1.4-də verilmişdir:

Cədvəl 7.1.4

Tədqiq olunan sistemin radiolizində karbohidrogen qazlarının radiasiya-kimyəvi çıxımının trixlorbenzolun ilkin qatılığından asılılığı

Trixlorbenzol, mq/kq	G, molekul/100 eV, 10 ⁻³							
	CH ₄		C ₂ H ₄		C ₂ H ₆		C ₃ H ₈	
	1	2	1	2	1	2	1	2
5	2,00	2,56	0,30	1,22	0,55	0,98	0,31	0,48
15	1,30	1,97	0,45	0,39	0,47	0,90	0,29	0,43
40	0,80	1,57	0,43	0,196	0,35	0,87	0,28	0,39

- 1) Transformator yağı + trixlorbenzol
- 2) Transformator yağı + trixlorbenzol + nano-γ- Al₂O₃

7.1.4 sayılı cədvəldən görüldüyü kimi trixlorbenzolun qatılığı artdıqca metan, etan və propanın radiasiya-kimyəvi çıxımları azalır.

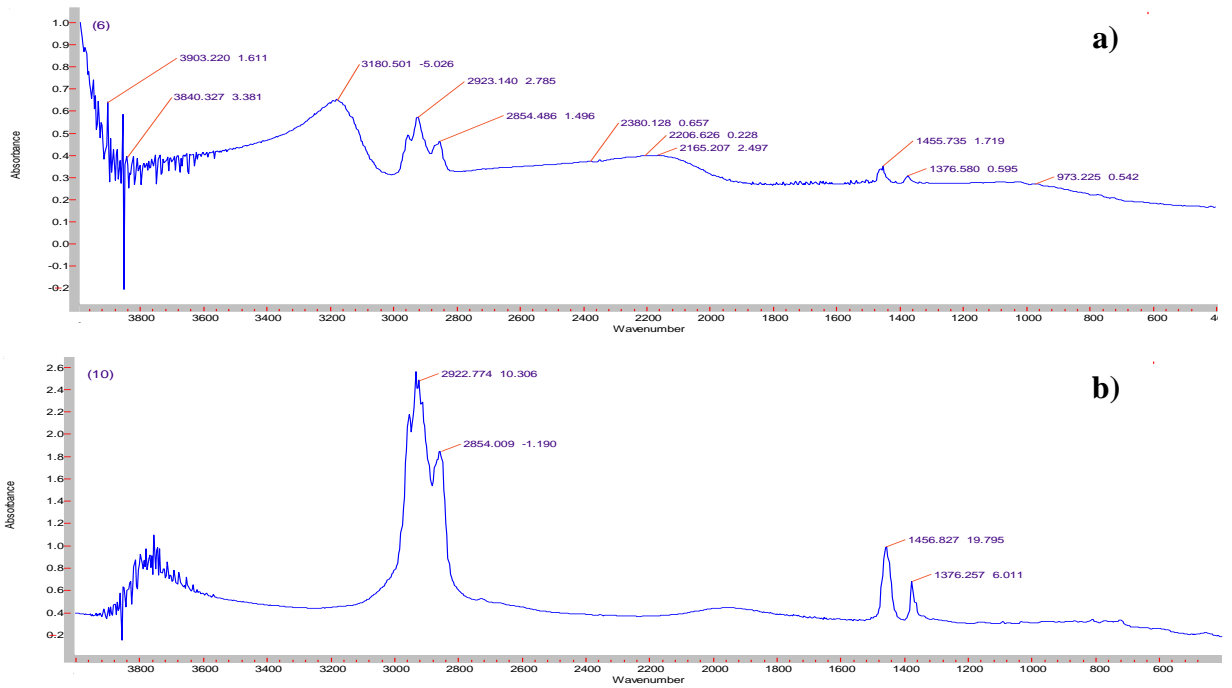
Sistemə nano-γ-Al₂O₃ əlavə edildikdə metan, etan, propanın bütün hallarda radiasiya-kimyəvi çıxımları artır, lakin, trixlorbenzolun ilkin qatılığının artması homogen sistemin radiolizində müşahidə olunduğu kimi onların radiasiya-kimyəvi çıxımının azalmasına gətirib çıxarır. Daha ağır karbohidrogenlərin radiasiya-kimyəvi çıxımlarının qiyməti ~10⁻⁴ molekul/100 eV-dan aşağıdır. Trixlorbenzollar transformator yağında yaxşı həll olduğu üçün onların qarışığı birfazlı olub və homogen sistemdir. Bu sistemlərdə gedən radiasiya-kimyəvi proseslər transformator yağının əsas komponentlərinin radiolizi zamanı əmələ gələn hər bir komponentin elektron sıxlığına müvafiq aktiv zərrəciklərlə davam etdirilir.

Alınan nəticələr göstərir ki, nano-γ-Al₂O₃ iştirakı ilə radiasiya-kimyəvi proseslərin sürəti artır. Nano-γ-Al₂O₃-ün iştirakı ilə transformator yağı komponentlərinin çevrilmə dərəcəsi artır və hidrogenin, karbohidrogen qazlarının çıxımı artır.

7.1.1. Trixlorbenzol +transformator yağı +nano- γ - Al_2O_3 tərkibli transformator yağlarının radioliz prosesinin infraqırmızı spektroskopiya metodu ilə tədqiqi

Müxtəlif dozalarda şüalandırılmış nümunələrin infraqırmızı spektrləri eyni şəraitdə KRS-5 müstəvi lövhələri arasında nazik qat kimi çəkilmişdir. Udulma zolaqlarının nisbi intensivlikləri (J_{max}/J_0) hesablanmış və doza asılılığı alınmışdır ki, burada J_0 və J şüalandırılmamış və γ -şüalarla şüalandırılmış nümunələrin müvafiq olaraq udulma zolaqlarının intensivliyidir.

Şəkil 7.1.1.1a-da tərkibində 15 ppm trixlorbenzol olan şüalandırılmamış transformator yağının, 7.1.1.1b- də həmin nümunəyə nano- γ - Al_2O_3 əlavə edildikdə alınan infraqırmızı spektrlər verilmişdir. Göründüyü kimi spektrdə Abs_{max} 3180, 2973, 2854, 2200, 1450 və 1330 sm^{-1} zolaqları müşahidə olunur.

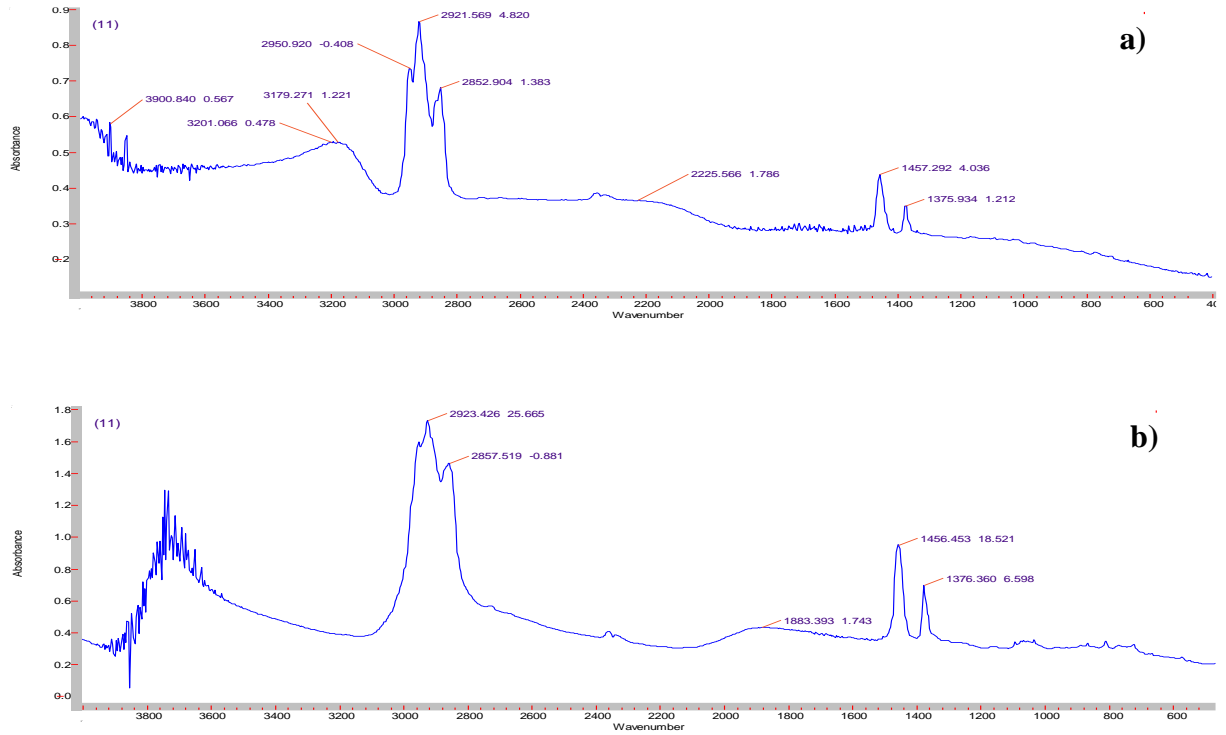


Şəkil 7.1.1.1. Tərkibində 15 mq/kq trixlorbenzol olan şüalandırılmamış transformator yağının (a) və tərkibində 15 mq/kq trixlorbenzol + transformator yağı+0,1q nano- γ - Al_2O_3 infraqırmızı -spektrləri (b).

Sistemə nano- γ - Al_2O_3 əlavə etdikdə $\text{Abs}_{\text{max}}=3180 \text{ sm}^{-1}$ geniş zolaq itir, əvəzində digər zolaqlar üçün Abs_{max} 4 dəfə artır. Bu isə səthdə onların qatılığının artmasına

səbəb olan transformator yağı komponentlərinin adsorbsiyası ilə əlaqədardır. 3180 cm^{-1} zolağının itməsinin səbəbi aydın deyil.

Şəkil 7.1.1.2a-da tərkibində 15 mq/kq trixlorbenzol olan transformator yağı nümunələrinin 68.4 kGy udulma dozasında infraqırmızı spektrləri verilmişdir. Şəkil 7.1.1.2b-də verilən infraqırmızı spektrlərdə transformator yağı +trixlorbenzol+ nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qarışığının şüalandırılması zamanı Abs_{max} dəyişməsinin əks mənzərəsi müşahidə olunur.



Şəkil 7.1.1.2. 68,4 kGy dozada şüalandırılmış və tərkibində 15 mq/kq trixlorbenzol olan transformator yağının (a) və tərkibində 15 mq/kq trixlorbenzol + transformator yağı + 0,1q nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ infraqırmızı-spektrləri (b).

Udulan dozadan asılı olaraq Abs_{max} dəyişmə kinetikasını cədvəl 7.1.1.1-də verilmişdir.

7.1.1.1 sayılı cədvəldən görüldüyü kimi tərkibində 15 mq/kq trixlorbenzol olan transformator yağının şüalandırıldıqda 2, 3, 4 zolaqları üçün Abs_{max} 4,1 kGy-yə qədər artır, dozanın sonrakı artımı Abs_{max} azalmasına gətirir və Abs_{max} -un stasionar qiyməti təyin olunur. Sistemə nano- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ əlavə edildikdə Abs_{max} -un udulan dozadan asılılığı antibat xarakter daşıyır, 4,1 kGy dozada bu zolaq üçün Abs_{max} -un ən kiçik

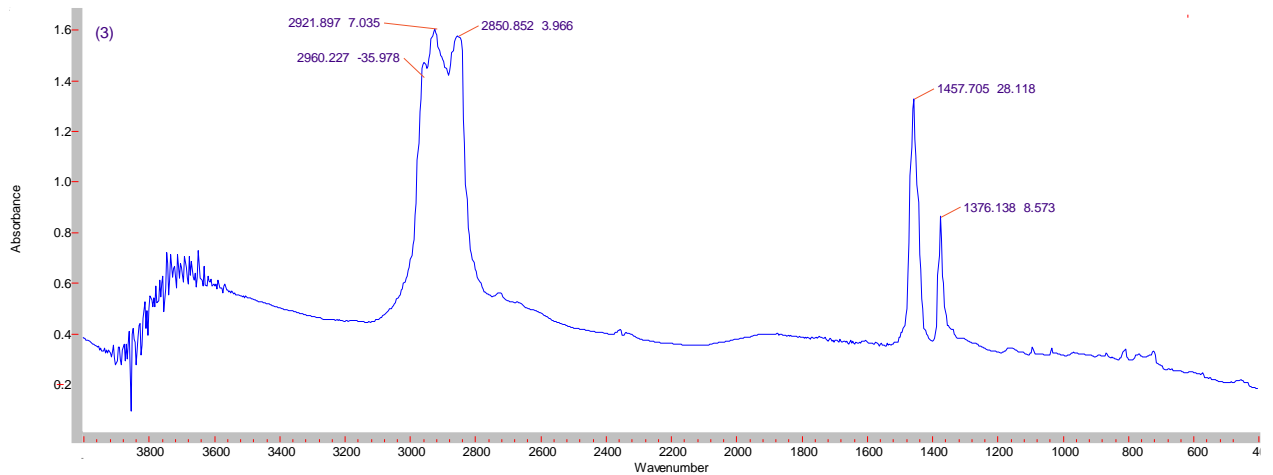
qiyməti müşahidə olunur, başqa zolaqlar üçün Abs_{max} udulan dozadan asılı olaraq dəyişilmir. Aşağıdakı şəkillərdə (şəkil 7.1.1.3-7.1.1.14) tərkibində 5, 15 və 40 mq/kq trixlorbenzol olan transformator yağının nano- γ - Al_2O_3 iştirakı ilə radiolizi məhsullarının 4,1-68,4 kGy doza intervalında infraqırmızı spektrləri göstərilmişdir.

Cədvəl 7.1.1.1

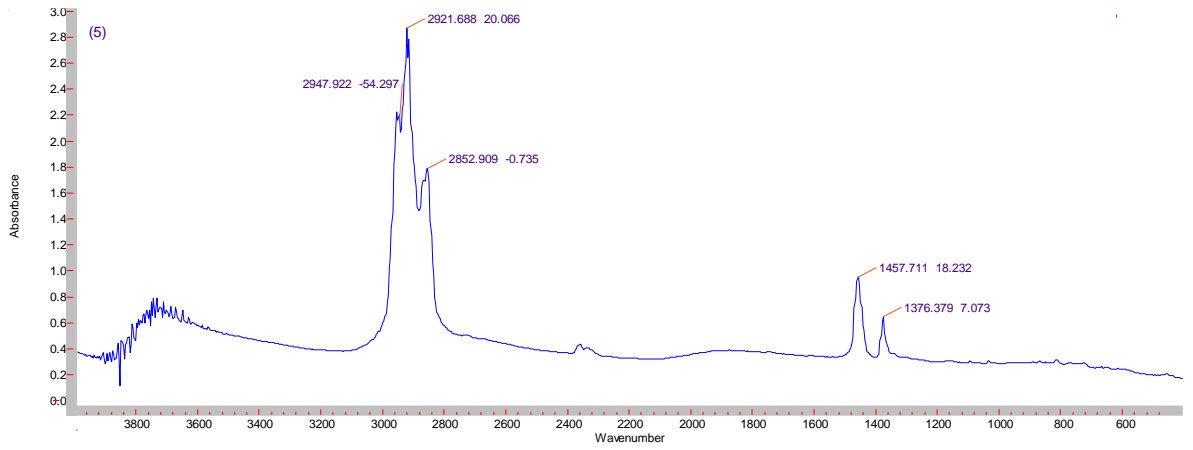
Müxtəlif udulma dozalarında şüalandırılan nümunələrin spektrlərində zolaqların Abs_{max} qiymətləri: (1) 3180 sm^{-1} ; (2) 2960-2947 sm^{-1} ; (3) 2922-2924 sm^{-1} ; (4) 2851-2857 sm^{-1} ; (5) 1960-1883 sm^{-1} ; (6) 1456 sm^{-1} ; (7) 1376 sm^{-1}

D, kGy	Abs_{max}													
	1		2		3		4		5		6		7	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
0	0,65	0	0,50	2,20	0,58	2,50	0,48	1,85	0,44	0,50	0,35	1,00	0,33	0,70
4,1	0,56	0	0,82	1,25	0,94	1,35	0,67	1,40	0,35	0,50	0,42	0,90	0,35	0,65
27,4	0,54	0	0,61	2,00	0,65	1,65	0,52	1,80	0,38	-	0,36	1,10	0,32	0,75
68,4	0,54	0	0,65	2,10	0,70	1,75	0,60	1,70	0,42	0,50	0,49	1,00	0,40	0,75

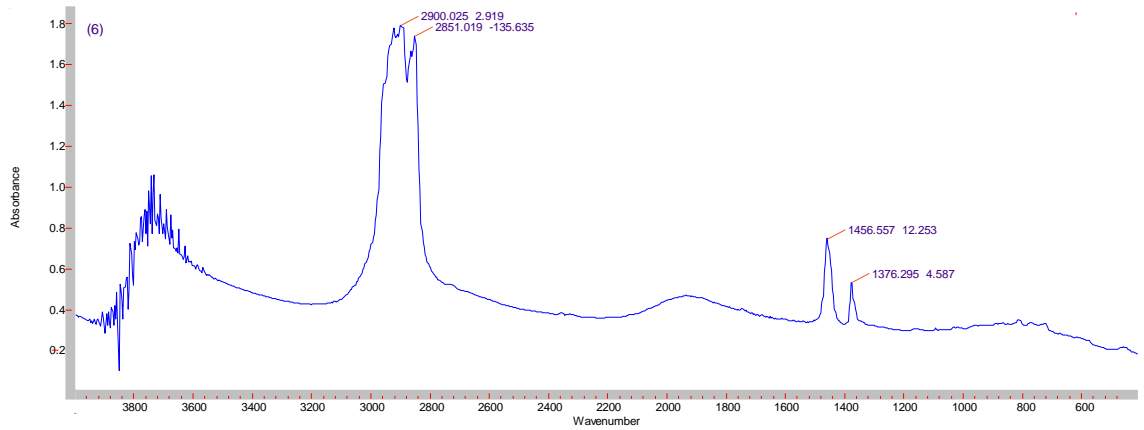
- 1) Transformator yağı + trixlorbenzol
- 2) Transformator yağı + trixlorbenzol+ nano- γ - Al_2O_3
- 3) Udulma zolaqlarının təyini [5] işinə uyğun aparılmışdır:
- 4) (1)-3180 sm^{-1} \equiv C-H aromatik birləşmələrdə valent rəqsləri;
- 5) (2)-2960-2947 sm^{-1} -CH₃, -CH₂, valent rəqsləri;
- 6) (3)-2922-2924 sm^{-1} -CH₂ valent rəqsləri;
- 7) (4)-2851-2857 sm^{-1} C-H alkanlarda valent rəqsləri;
- 8) (5)-1960-1883 sm^{-1} C-H qeyri-müstəvi rəqslər;
- 9) (6)-1456 sm^{-1} -CH₂ valent rəqsləri.



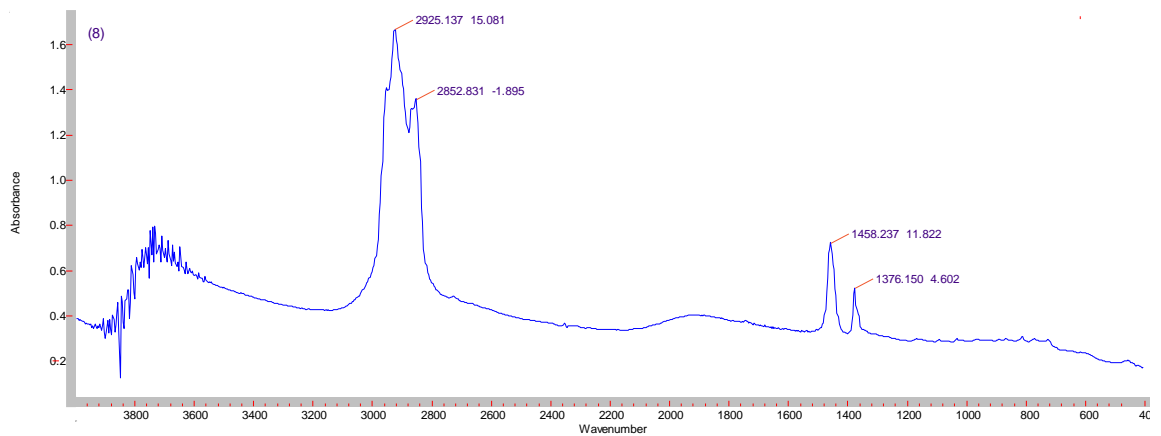
Şəkil 7.1.1.3. Tərkibində 5 mq/kq trixlorbenzol olan transformator yağı + 0,1q nano- γ - Al_2O_3 sistemin infraqırmızı spektrləri (D=0 kGy).



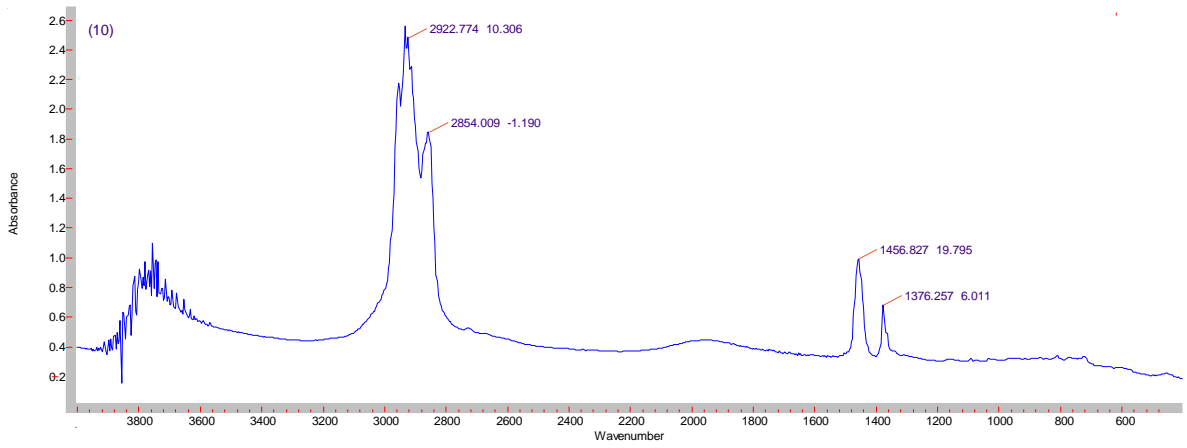
Şəkil 7.1.1.4. Tərkibində 5 mq/kq trixlorbenzol olan transformator yağı + 0,1q nano- γ -Al₂O₃ sistemin infraqırmızı spektrləri (D=4,1 kGy).



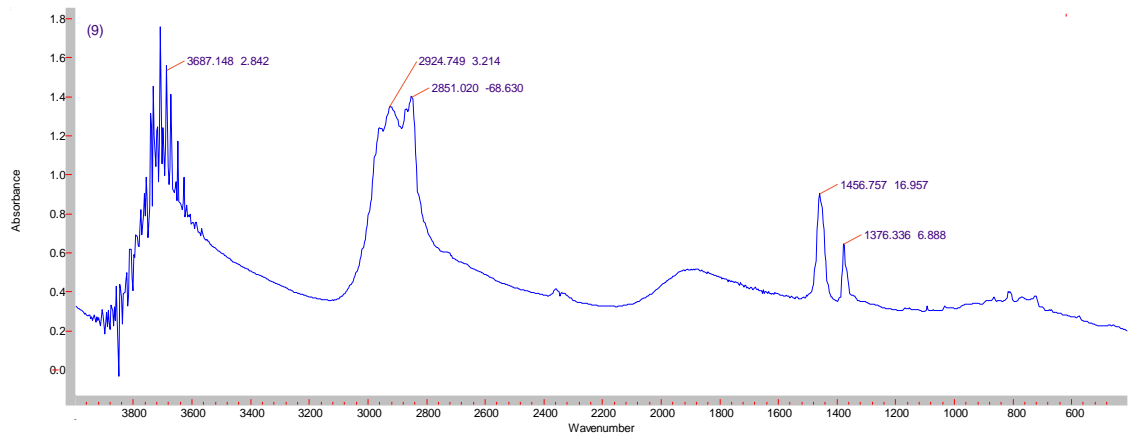
Şəkil 7.1.1.5. Tərkibində 5 mq/kq trixlorbenzol olan transformator yağı + 0,1q nano- γ -Al₂O₃ sistemin infraqırmızı spektrləri (D=27,4 kGy).



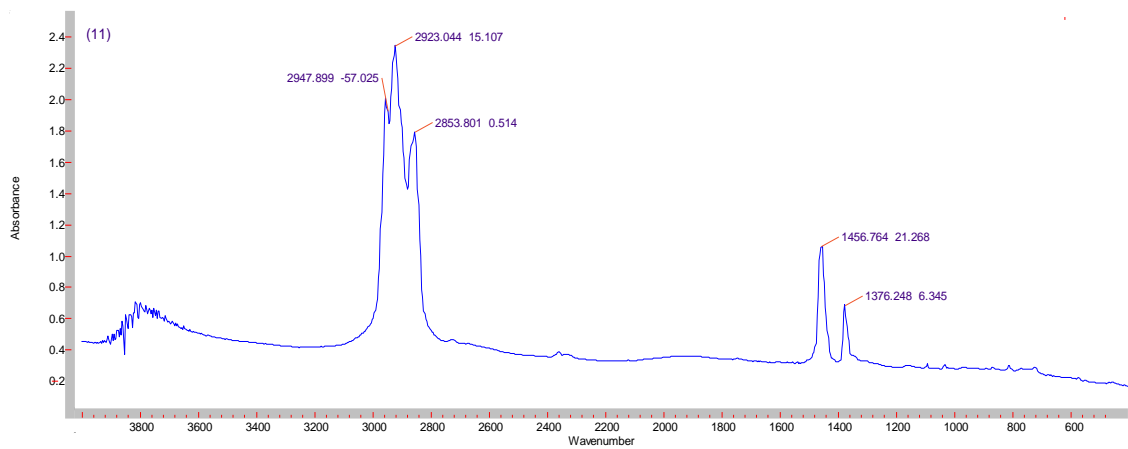
Şəkil 7.1.1.6. Tərkibində 5 mq/kq trixlorbenzol olan transformator yağı + 0,1q nano- γ -Al₂O₃ sistemin infraqırmızı spektrləri (D=68,4 kGy).



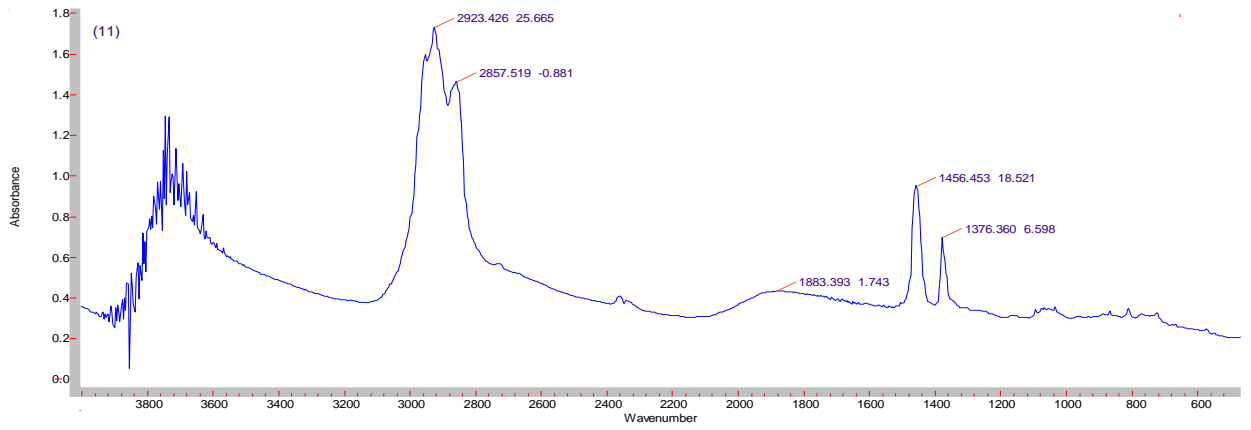
Şəkil 7.1.1.7. Tərkibində 15 mq/kg trixlorbenzol olan transformator yağı + 0,1q nano- γ -Al₂O₃ sistemin infraqırmızı spektrləri (D=0 kGy).



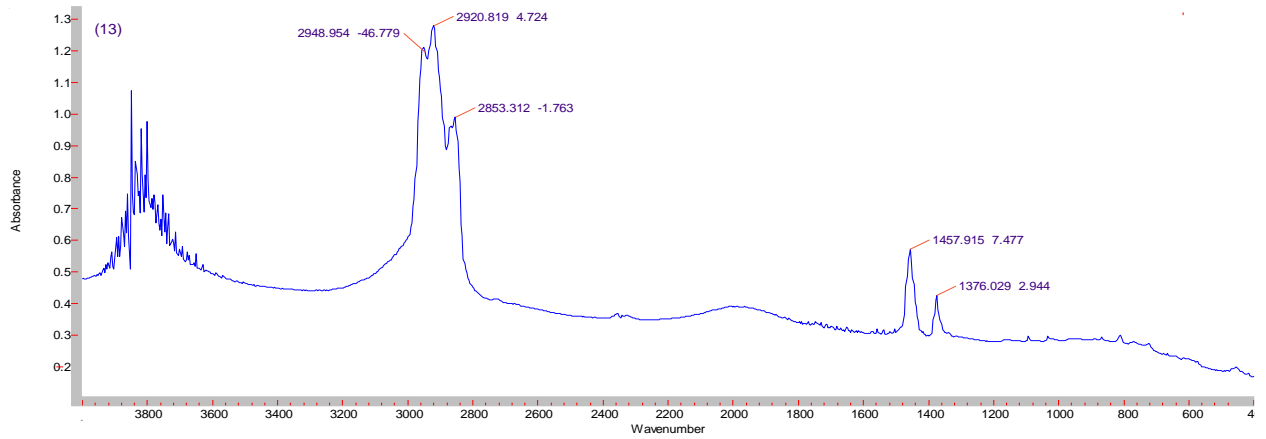
Şəkil 7.1.1.8. Tərkibində 15 mq/kg trixlorbenzol olan transformator yağı + 0,1q nano- γ -Al₂O₃ sistemin infraqırmızı spektrləri (D=4,1 kGy).



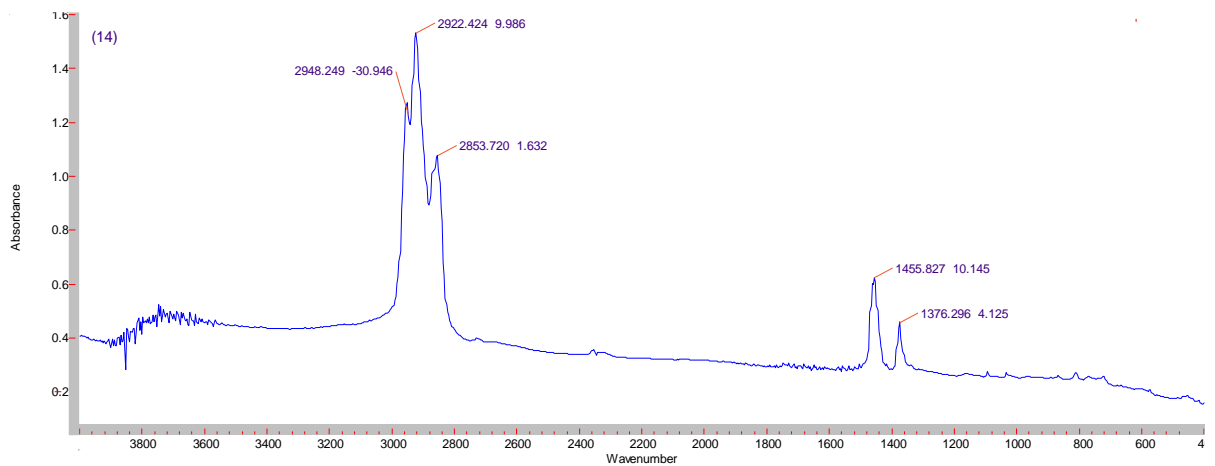
Şəkil 7.1.1.9. Tərkibində 15 mq/kg trixlorbenzol olan transformator yağı + 0,1q nano- γ -Al₂O₃ sistemin infraqırmızı spektrləri (D=27,4 kGy).



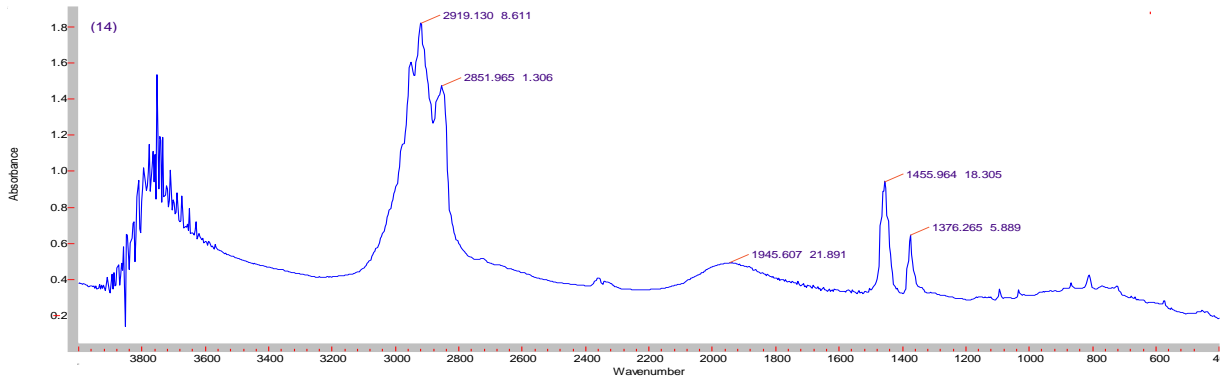
Şəkil 7.1.1.10. Tərkibində 15 mq/kq trixlorbenzol olan transformator yağı + 0,1q nano- γ - Al_2O_3 sistemin infraqırmızı spektrləri (D=68,4 kGy).



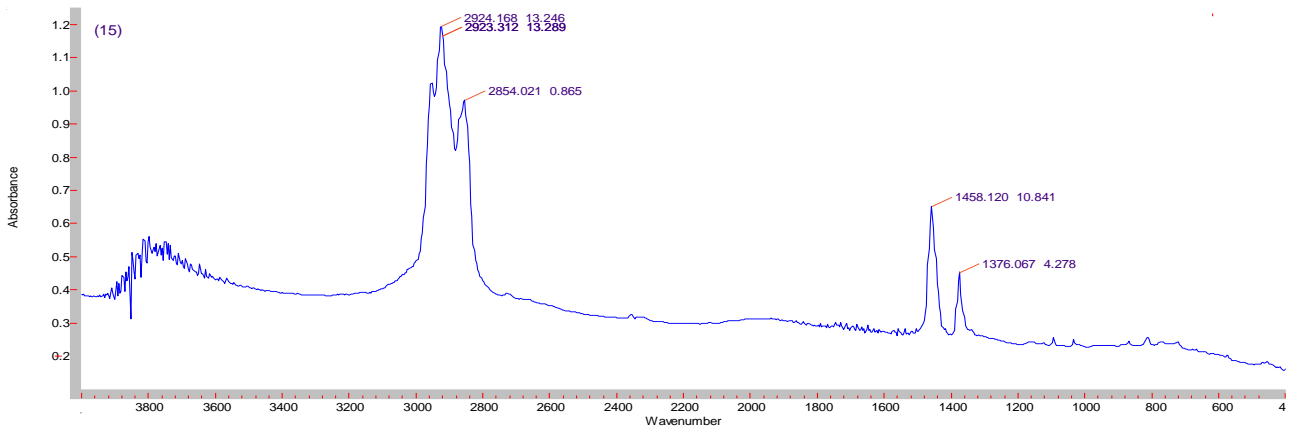
Şəkil 7.1.1.11. Tərkibində 40 mq/kq trixlorbenzol olan transformator yağı + 0,1 q nano- γ - Al_2O_3 sistemin infraqırmızı spektrləri (D=0 kGy).



Şəkil 7.1.1.12. Tərkibində 40 mq/kq trixlorbenzol olan transformator yağı + 0,1q nano- γ - Al_2O_3 sistemin infraqırmızı spektrləri (D=4,1 kGy).



Şəkil 7.1.1.13. Tərkibində 40 mq/kq trixlorbenzol olan transformator yağı + 0,1q nano- γ - Al_2O_3 sistemin infraqırmızı spektrləri (D=27,4 kGy).



Şəkil 7.1.1.14. Tərkibində 40 mq/kq trixlorbenzol olan transformator yağı + 0,1q nano- γ - Al_2O_3 sistemin infraqırmızı spektrləri (D=68,4 kGy).

7.2. Polixlorbifenil transformator yağı + nano- γ - Al_2O_3 sistemin radiolizinin tədqiqi

Bu fəsilə tərkibində müxtəlif miqdarda polixlorbifenil olan transformator yağının nano- Al_2O_3 -ün iştirakı ilə və iştirakı olmadan γ -şüalarının təsiri altında radiolizi zamanı dozadan asılı olaraq pH göstəricisinin dəyişməsi, CO_2 və H_2O_2 -nin, H_2 -nin və karbohidrogen qazlarının (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_{10} , C_5H_{12} , C_6H_{14} , C_7H_{16}) yaranması kinetikasi öyrənilmişdir.

Tərkibində polixlorbifenil izomerləri və homoloqları və 10% trixlorbenzol olan işlənmiş transformator yağından (“Sovtol-10”) istifadə edilmişdir. Bu yağ müxtəlif miqdarlarda götürülərək T-1500 təzə transformator yağına əlavə edilmişdir. Nümunələrin hazırlanması, şüalandırılması və məhsulların analiz metodikaları 7.1-ci

fəsilə verilmişdir.

Müxtəlif dozalarda şüalandırılmış nümunələrin pH göstəricisinin qiymətləri cədvəl 7.2.1-də verilmişdir.

Cədvəl 7.2.1

Tərkibində polixlorbifenil və polixlorbifenil+transformator yağı+0,1q nano- γ - Al_2O_3 olan transformator yağının polixlorbifenilin müxtəlif ilkin qatılıqlarında radiolizi zamanı pH göstəricisinin udulan dozadan asılılığı

D, kGy	pH					
	polixlorbifenil+transformator yağı			polixlorbifenil+transformator yağı +0,1q nano- γ - Al_2O_3		
	5 mq/kq	15 mq/kq	40 mq/kq	5 mq/kq	15 mq/kq	40 mq/kq
0	5,5	4,7	4,5	5,3	5,1	4,2
4,1	5,2	4,6	4,15	4,92	5,0	3,72
27,4	4,8	4,3	3,9	4,35	4,0	3,3
68,4	4,5	3,9	3,7	4,0	3,6	3,2
136,8	4,4	3,7	3,5	3,5	3,2	3,11
Çevrilmə dərəcəsi	20%	21,2%	22,2%	37,7%	37,2%	26,0%

Göründüyü kimi yağın turşuluğu hər iki halda artır, 1-ci halda (nano- γ - Al_2O_3 iştirakı olmadan) turşuluğun artma dərəcəsi 20-22%, 2-ci halda (nano- γ - Al_2O_3 iştirakı ilə) qarışıqda polixlorbifenilin müxtəlif qatılıqlarında turşuluq 26-38% intervalında dəyişir.

Yuxarıda göstərilən sistemlərin şüalandırılması zamanı turşuluğun artmasının digər mümkün yolu transformator yağında həll olmuş oksigenin hesabına əsas komponentlərin oksidləşməsidir. Yağlar xeyli miqdar havanı və başqa qazları udma və həll etmə qabiliyyətinə malikdirlər. 1 sm³ yağda otaq temperaturunda 0,086 sm³ azot, 0,16 sm³ oksigen, 1,2 sm³ karbon qazı həll olur [304]. Beləliklə, oksigen sadəcə həll olmur, yağla kimyəvi reaksiyaya girməklə oksidləşmə məhsulları əmələ gətirir [116, s.11-20]. polixlorbifenillərin radiolitik çevrilməsi şüalandırılan sistemdə yüksək elektron sıxlığına malik transformator yağının radiolizi ilə əlaqədardır.

Sistemə nano-zərrəcik əlavə olunduqda transformator yağının komponentlərinin parçalanma prosesi nano-zərrəciklərin səthində əmələ gələn qeyri bərabər yükdaşıyıcılar - elektron və deşiklərin iştirakı ilə baş verir.

Transformator yağı mürəkkəb karbohidrogen tərkibə malik olub orta molekul çəkisi 220-340 atom kütlə vahidinə bərabər olub aşağıdakı komponentlərdən ibarətdir: 10-15% parafinlər; tsikloparafinlər, naftenlər 60-70%; aromatik karbohidrogenlər 15-20%; asfalt-qətran maddəsi 1-2%; kükürd birləşmələri 1-2%; azot birləşmələri <0,8%; naften turşusu <0,02%; antioksidləşdiricilər (ionol) 0,2-0,5% [304].

Transformator yağının radiolizinin əsas komponentləri elektrik və optik qeydiyyatlı impuls radioliz metodu və stabil məhsulların elektronlarla reaksiyasının təyini üsulu ilə öyrənilmişdir. Adətən elektron akseptorlar kimi difenildən istifadə olunur.

N-heksan və tsikloheksanın əsas radioliz məhsulları C_6H_{12} , C_4H_9 , C_3H_7 , C_2H_5 , CH_3 və tsiklo C_6H_{11} radikallarıdır. Radikalların çıxımları cəmi 5-6 zərrəcik/100 eV-a bərabərdir. Heksanın radiolizinin əsas məhsulu H_2 -hidrogen molekullarıdır, bundan başqa yüksək çıxımlarla heksen-1, heksen-2 (sis-trans) və dodekanlar ($G>0,5$ molekul/100 eV) əmələ gəlir. Tsikloheksanın da əsas məhsulu H_2 -hidrogen molekulları və müəyyən çıxımla tsikloheksen, ditsikloheksil ($G=2-3$ molekul/100 eV) əmələ gəlir.

Heksan və tsikloheksandan fərqli olaraq aromatik karbohidrogenlər yüksək radiasiya davamlılığı ilə xarakterizə olunurlar.

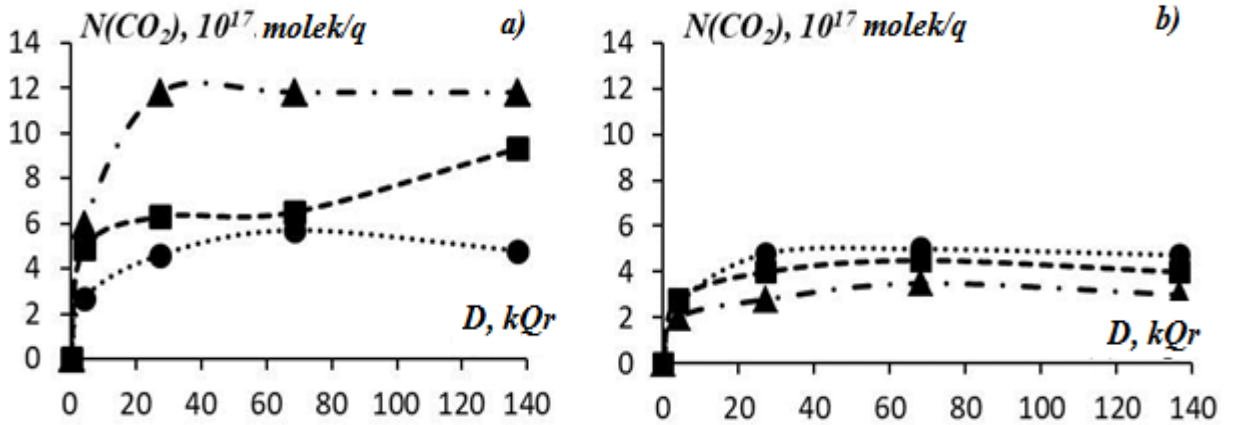
Benzolun radiolizi zamanı hidrogenin çıxımı $G=0,039$ molekul/100 eV-a bərabərdir. Polimer məhsulların yaranması daha da effektiv olub $G=1,1$ molekul/100 eV-a bərabərdir [97, s.397-399].

Transformator yağının tərkibində olan polixlorbifenilin elektron sıxlığı kiçik olduğundan yalnız yağın əsas komponentlərinin radiolizi zamanı yaranan aktiv zərrəciklərlə reaksiyalarda parçalanırlar.

Transformator yağını şüalandırdıqda alkan və tsikloalkan molekulları tərəfindən udulan şüalanma enerjisi həyəcanlanma enerjisi nisbətən az olan benzol molekuluna ötürülür və onun parçalanma sürəti azalır. Məlumdur ki, benzol və alkan qarışıqlarının radiolizi zamanı molekulyar məhsulların çıxımı aditivlik qanununa tabe olmur [117].

Transformator yağında həll olmuş oksigenin iştirakı ilə γ -şüaların təsiri altında

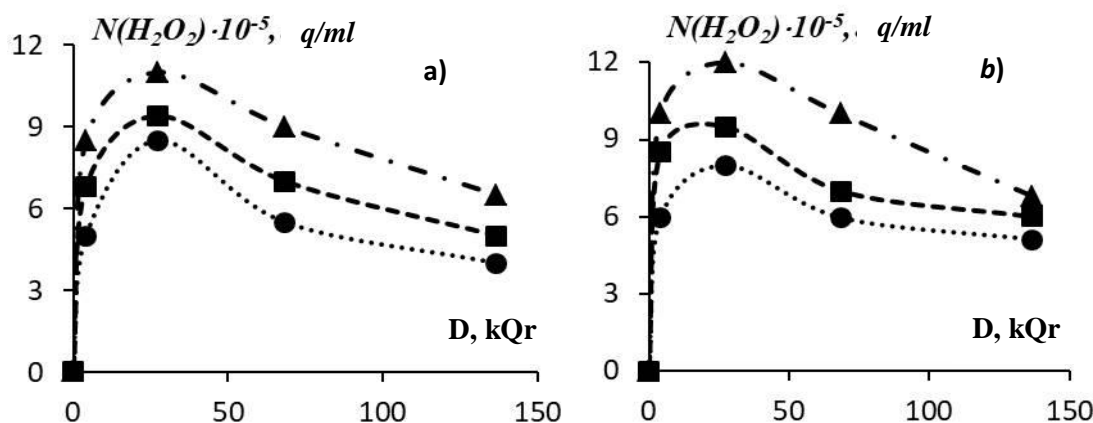
karbon qazı və hidrogen peroksidin yaranması təcrübi olaraq təyin olunmuşdur. Şəkil 7.2.1-də tərkibində müxtəlif qatılıqlı (5; 15 və 40 mq/kq) polixlorbifenil olan transformator yağının və tərkibində müxtəlif qatılıqlı (5; 15 və 40 mq/kq) polixlorbifenil olan transformator yağı+nano- γ - Al_2O_3 qarışığının radiolizi zamanı karbon qazının qatılığının udulan dozadan asılılığı verilmişdir. Şəkil 7.2.1(a)-dan görünür ki, əmələ gələn CO_2 -nin qatılığı dozadan asılı olaraq artır, polixlorbifenilin qatılığının (5-40 mq/kq) intervalında 4 kQr dozada stasionar qatılığa çatır. Analoji kinetik əyrilər nano- γ - Al_2O_3 -ün iştirakı ilə də müşahidə olunur, (Şəkil 7.2.1(b)) lakin polixlorbifenil-transformator (1-ci sistem) yağı kimi homogen sistemin radiolizinə nisbətən 2-ci sistemdə CO_2 -nin stasionar qatılığı azalır, yəni Al_2O_3 -ün iştirakı yağın oksidləşməsinin reaksiya sürətini azaldır.



Şəkil 7.2.1. CO_2 -nin qatılığının udulan dozadan asılılığı: a) tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağı (5 - (●), 15 - (■), 40 - (▲) mq/kq və b) polixlorbifenil + transformator yağı + 0,1q nano- γ - Al_2O_3 (5 - (●), 15 - (■), 40 - (▲) mq/kq polixlorbifenil.

Digər oksidləşmə məhsulu hidrogen peroksiddir və onun əmələgəlmə kinetikasi Şəkil 7.2.2(a) və 7.2.2(b)-də verilmişdir.

Göründüyü kimi udulan dozanın ~ 30 kGy qiymətinə qədər hidrogen peroksidin qatılığının kəskin artması, doza artdıqca isə azalması hidrogen peroksidin 2-cili reaksiyalarda iştirakı ilə əlaqədardır. Sistemdə CO_2 -nin əmələ gəlməsi kimi, H_2O_2 -nin yaranma sürəti də nano- γ - Al_2O_3 -ün iştirakı ilə azalır.



Şəkil 7.2.2. H₂O₂-nin qatılığının udulan dozadan asılılığı: a) tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağı (5 - (●), 15 - (■), 40 - (▲) mq/kq polixlorbifenil) və b) polixlorbifenil + transformator yağı + 0,1 q nano-γ-Al₂O₃ (5 - (●), 15 - (■), 40 - (▲) mq/kq polixlorbifenil).

Cədvəl 7.2.2-də tərkibində müxtəlif qatılıqlı polixlorbifenil olan transformator yağı kimi homogen sistemin və tərkibində 5-40 mq/kq intervalında polixlorbifenil olan transformator yağı + nano-γ-Al₂O₃ kimi heterogen sistemin radiolizi zamanı əmələ gələn CO₂ və H₂O₂-nin radiasiya-kimyəvi çıxımlarının qiymətləri verilmişdir.

Göründüyü kimi hər iki sistemdə polixlorbifenilin ilkin qatılıqları artdıqca polixlorbifenil + transformator yağı sistemində CO₂-nin radiasiya-kimyəvi çıxımı artır, sistemdə nano-zərrəcik olduğu halda CO₂-nin radiasiya-kimyəvi çıxımı azalır.

CO₂-dən fərqli olaraq H₂O₂-nin radiasiya-kimyəvi çıxımının qiyməti hər iki sistemdə polixlorbifenilin ilkin qatılığı artdıqca artır.

Cədvəl 7.2.2

Polixlorbifenil + transformator yağı və polixlorbifenil + transformator yağı + nano-γ-Al₂O₃ sistemlərinin radiolizi zamanı H₂O₂ və CO₂-nin radiasiya kimyəvi çıxımları

polixlorbifenil, mq/kq	G, molekul/100 eV			
	polixlorbifenil + transformator yağı		polixlorbifenil + transformator yağı + 0,1 q nano-γ- Al ₂ O ₃	
	CO ₂	H ₂ O ₂	CO ₂	H ₂ O ₂
5	1,1	3,9	4,9	4,1
15	1,9	4,7	1,1	5,9
40	2,3	5,9	0,79	6,9

Beləliklə, hər iki sistemdə (polixlorbifenil + transformator yağı, polixlorbifenil + transformator yağı + 0,1q nano- γ - Al_2O_3) polixlorbifenil-nin ilkin qatılıqları artdıqca I sistemdə CO_2 -nin radiasiya-kimyəvi çıxımı artır, sistemdə nano-zərrəcik olduğu halda CO_2 -nin radiasiya-kimyəvi çıxımı azalır.

CO_2 -dən fərqli olaraq H_2O_2 -nin radiasiya-kimyəvi çıxımı hər iki sistemdə polixlorbifenilin ilkin qatılığı artdıqca artır. Hər iki halda yağın turşuluğu artır. Birinci halda nano- γ - Al_2O_3 iştirakı olmadan turşuluğun artma dərəcəsi 20-22%, 2-ci halda nano- γ - Al_2O_3 iştirakı ilə qarışıqda polixlorbifenilin müxtəlif qatılıqlarında turşuluq 26-38% intervalında dəyişir. Spektroskopik tədqiqatlara əlavə olaraq hidrogen molekulunun yaranmasına nano- γ - Al_2O_3 təsirini aydınlaşdırmaq üçün tədqiq edilən sistemin radiolizi öyrənilmişdir.

Cədvəl 7.2.3-də tədqiq olunan sistemlərin radiolizində hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının polixlorbifenilin ilkin qatılığından asılılığı verilmişdir.

Qarışıqda 40 mq/kq polixlorbifenil olduqda, yəni transformator yağına polixlorbifenil əlavə edildikdə hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımı az miqdarda 0,24-dən 0,27 molekul/100 eV-a qədər artır. Sistemə nano- γ - Al_2O_3 əlavə edildikdə $G(\text{H}_2)$ -nin 0,91 molekul/100 eV-a qədər artması, polixlorbifenilin qatılığının artması ilə $G(\text{H}_2)$ -nin azalması müşahidə olunur və 40 mq/kq polixlorbifenil üçün $G(\text{H}_2) \sim 0,1$ molekul/100 eV-a bərabərdir.

Cədvəl 7.2.3

Polixlorbifenil + Transformator yağı və polixlorbifenil + Transformator yağı + nano- γ - Al_2O_3 sistemlərində hidrogenin radiasiya-kimyəvi çıxımının polixlorbifenilin ilkin qatılığından asılılığı

Polixlorbifenillərin qatılığı, mq/kq	$G(\text{H}_2)$, molekul/100 eV	
	Transformator yağı+ polixlorbifenil	Transformator yağı + polixlorbifenil + nano- γ - Al_2O_3
5	0,24	0,91
15	0,26	0,72
40	0,27	0,10

Karbohidrogen qazlarının təyin edilmiş, udulan dozadan asılı olaraq yaranma

kinetikasını öyrənilmiş və qaz məhsulları aşağıda verilmişdir: CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₈, C₄H₁₀, C₅H₁₂, C₆H₁₄, C₇H₁₆. Onların əmələ gəlməsinin kinetik ayrılıqları udulan dozanın baxılan intervalında düzxətli olduğu təyin edilmiş və radiasiya-kimyəvi çıxımları cədvəl 7.2.4-də verilmişdir.

Cədvəl 7.2.4

Polixlorbifenil + Transformator yağı və polixlorbifenil + Transformator yağı + nano- γ -Al₂O₃ sistemlərinin radiolizində karbohidrogen qazlarının radiasiya-kimyəvi çıxımlarının polixlorbifenillərin ilkin qatılığından asılılığı

Polixlorbifenil, mq/kq	G, molekul/100 eV, 10 ⁻³							
	CH ₄		C ₂ H ₄		C ₂ H ₆		C ₃ H ₈	
	1	2	1	2	1	2	1	2
5	0,47	1,2	0,29	0,5	0,19	0,35	0,04	0,35
15	0,44	1,1	0,15	0,45	0,105	0,24	0,08	0,32
40	0,51	0,81	0,2	0,4	0,124	0,15	0,12	0,28

1) Transformator yağı + polixlorbifenil, 2) Transformator yağı + polixlorbifenil + nano- γ - Al₂O₃

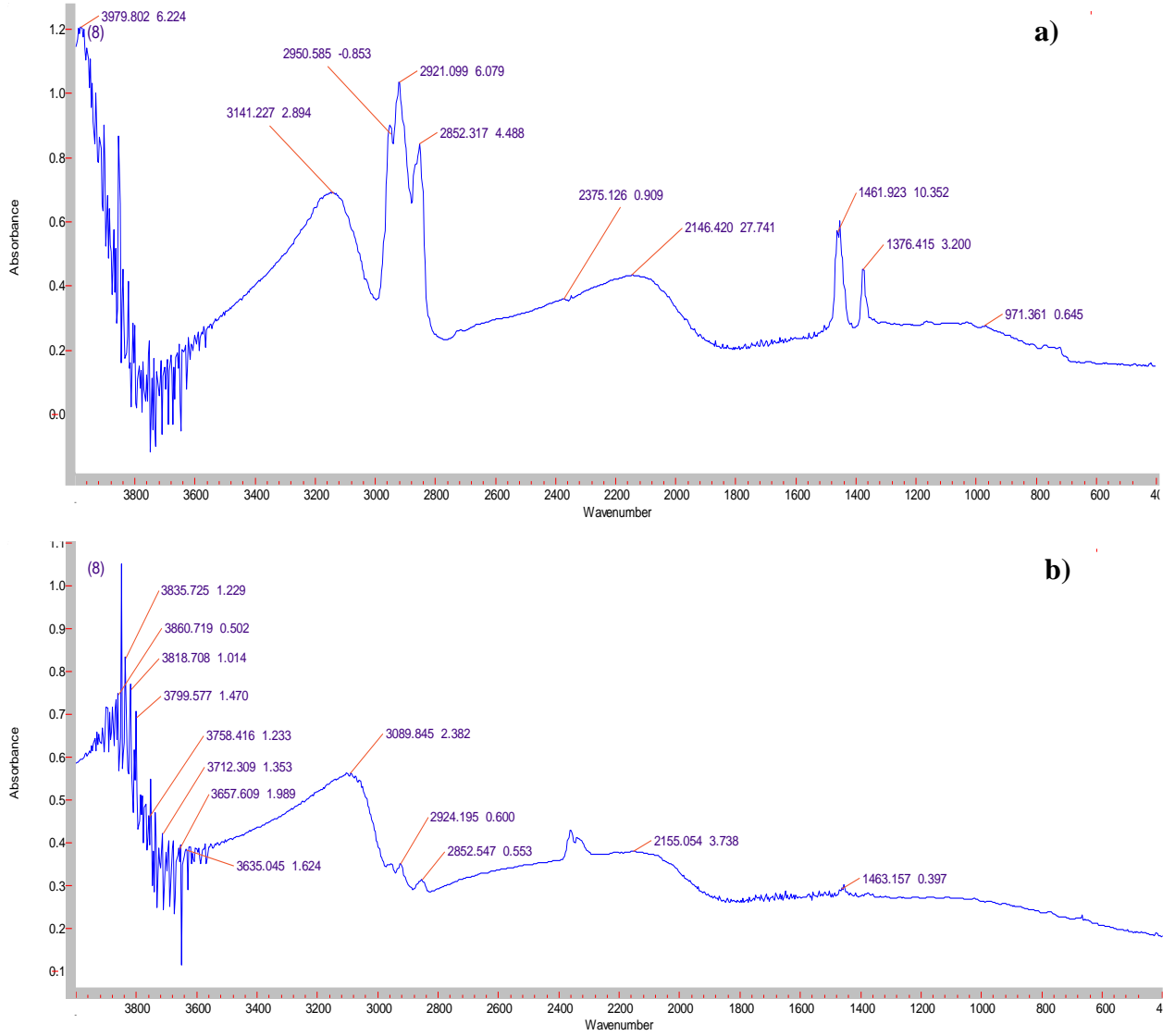
Cədvəldən görüldüyü kimi polixlorbifenilin qatılığı artdıqca metan, etan və propanın radiasiya-kimyəvi çıxımları azalır. Sistemə nano- γ -Al₂O₃ əlavə edildikdə metan, etan, propanın bütün hallarda radiasiya-kimyəvi çıxımları artır, lakin polixlorbifenilin ilkin qatılığının artması homogen sistemin radiolizində müşahidə olunduğu kimi onların radiasiya-kimyəvi çıxımının azalmasına gətirib çıxarır. Daha ağır karbohidrogenlərin radiasiya-kimyəvi çıxımlarının qiyməti $\sim 10^{-4}$ molekul/100 eV-dan aşağı olur.

7.2.1. Polixlorbifenil +transformator yağı +nano- γ -Al₂O₃ tərkibli transformator yağlarının radioliz prosesinin infraqırmızı spektroskopiyaya metodu ilə tədqiqi

İnfraqırmızı udulma spektrləri Varian 640 İR markalı Furiye-Spektrometrində, dalğa ədədi $\nu=4000-400$ sm⁻¹-də çəkilmişdir. Müxtəlif dozalarda şüalandırılmış nümunələrin spektrləri eyni şəraitdə KRS-5 plastinləri arasında nazik qat kimi çəkilmişdir.

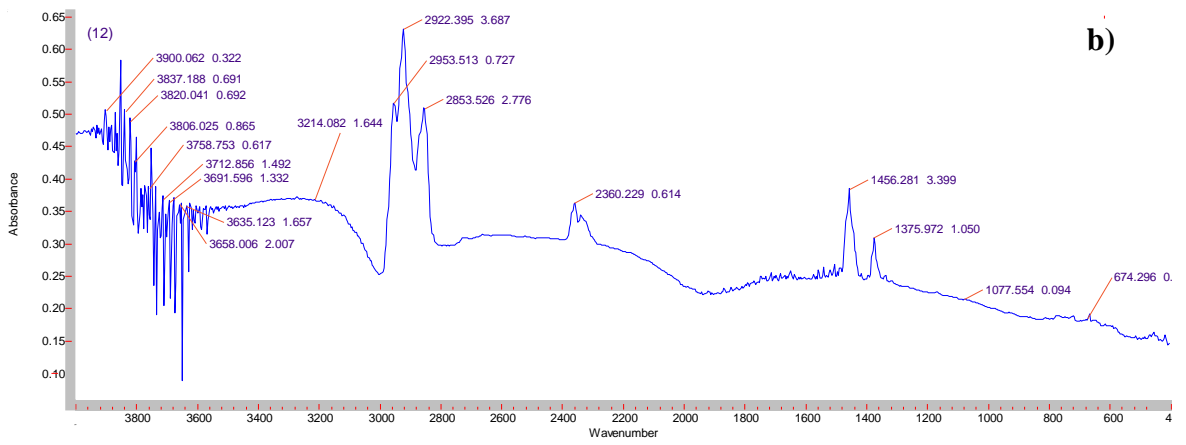
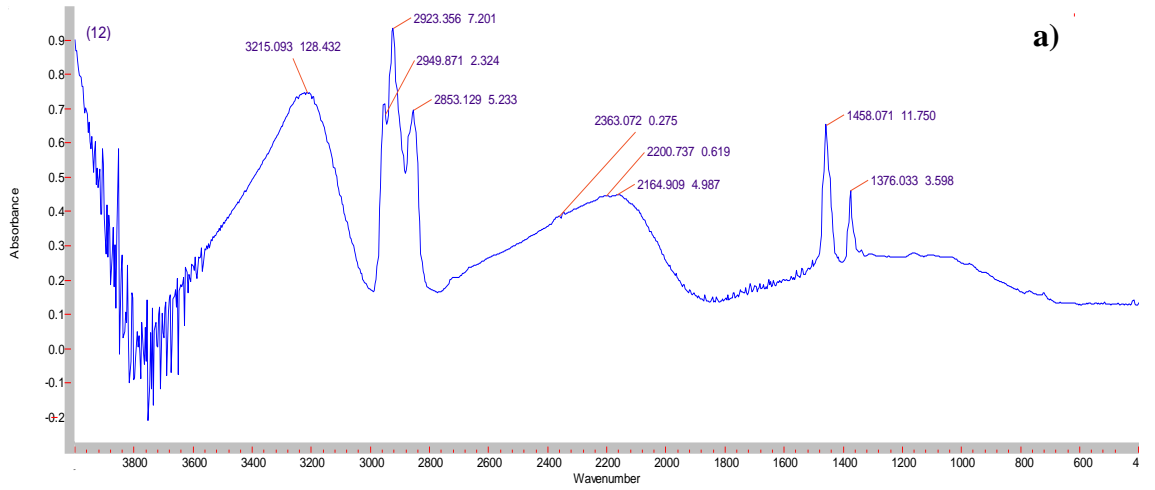
Şəkil 7.2.1.1(a)-da tərkibində 15 mq/kq polixlorbifenil olan şüalanmamış transformator yağının infraqırmızı spektrləri verilmişdir. Görüldüyü kimi spektrdə

Abs_{max} 3180, 2973, 2854, 2200, 1450, 1330 sm^{-1} zolaqları müşahidə olunur.



Şəkil 7.2.1.1. Tərkibində 15 mq/kq polixlorbifenil olan şüalandırılmamış transformator yağının (a), tərkibində 15 mq/kq polixlorbifenil + transformator yağı + 0,1q nano- γ - Al_2O_3 (b) infraqırmızı spektrləri.

Sistemə nano- γ - Al_2O_3 əlavə etdikdə $Abs_{max}=3180$ sm^{-1} geniş zolaq itir, əvəzində digər zolaqlar üçün Abs_{max} 4 dəfə artır. Bu isə səthdə onların qatılığının artmasına səbəb olan transformator yağı komponentlərinin adsorbsiyası ilə əlaqədardır (şəkil 7.2.1.1(b)). 3180 sm^{-1} zolağının itməsinin səbəbi aydın deyil. Göründüyü kimi birinci seriya şüalandırılan nümunələrdə müşahidə olunan bütün zolaqların Abs_{max} artır.



Şəkil 7.2.1.2. Tərkibində 15 mq/kq polixlorbifenil olan 68,4 kQr dozada şüalandırılmış transformator yağının (a) və tərkibində 15 mq/kq polixlorbifenil + transformator yağı + 0,1 q nano- γ - Al_2O_3 (b) infraqırmızı spektrləri.

Şəkil 7.2.1.2(a)-da tərkibində 15 mq/kq polixlorbifenil olan transformator yağı nümunələrinin 68,4 kGy udulma dozasında infraqırmızı spektrləri verilmişdir. Şəkil 7.2.1.2(b)-də verilən infraqırmızı - spektrlərdə transformator yağı+polixlorbifenil +nano- γ - Al_2O_3 qarışığının şüalandırılması zamanı Abs_{max} dəyişməsinin əks mənşərəsi müşahidə olunur.

Udulan dozadan asılı olaraq Abs_{max} dəyişmə kinetikaı cədvəl 7.2.1.2-də verilmişdir. Udulma zolaqlarının müəyyən olunması [116, s.11-20]-yə uyğun aparılmışdır:

- (1) - 3180 cm^{-1} $\equiv\text{C-H}$ aromatik birləşmələrdə valent rəqsləri;
- (2) - $2960\text{-}2947 \text{ cm}^{-1}$ $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, valent rəqsləri;

- (3) - 2922-2924 sm^{-1} –CH₂ valent rəqsləri;
- (4) - 2851-2857 sm^{-1} C–H alkanlarda valent rəqsləri;
- (5) - 1960-1883 sm^{-1} C–H qeyri-müstəvi rəqslər;
- (6) - 1456 sm^{-1} –CH₂ valent rəqsləri;
- (7) - 1376 sm^{-1} C–CH₃ alkanlarda deformasiya rəqsləri.

Cədvəl 7.2.1.1

Müxtəlif udulma dozalarında şüalandırılan nümunələrin spektrlərində zolaqların

Abs_{max} qiymətləri: (1) - 3180 sm^{-1} ; (2) - 2960-2947 sm^{-1} ; (3) - 2922-2924 sm^{-1} ; (4) - 2851-2857 sm^{-1} ; (5) - 1960-1883 sm^{-1} ; (6) - 1456 sm^{-1} ; (7) - 1376 sm^{-1}

D, kGy	Abs _{max}													
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
0	0,70	0,55	0,90	0,36	1,025	0,35	0,825	0,32	0,40	0,38	0,60	0,30	0,42	0,28
4,1	0,60	0,43	1,45	0,57	1,80	0,70	1,10	0,56	0,40	0,32	0,65	0,40	0,425	0,34
27,4	0,79	0,47	0,46	0,25	0,60	0,32	0,40	0,30	0,50	0,35	0,40	0,33	0,33	0,29
68,4	0,75	0,375	0,70	0,52	0,94	0,63	0,69	0,50	0,45	0,36	0,68	0,38	0,46	0,31

- 1) Transformator yağı + polixlorbifenil
- 2) Transformator yağı + polixlorbifenil + nano- γ - Al₂O₃

7.2.1.1 sayılı cədvəldən göründüyü kimi tərkibində 15 mq/kq polixlorbifenil olan transformator yağını şüalandırdıqda 2, 3, 4 zolaqları üçün Abs_{max} 4,1 kGy-yə qədər artır, dozanın sonrakı artımı Abs_{max} azalmasına gətirir və Abs_{max}-un stasionar qiyməti təyin olunur. Sistemə nano- γ -Al₂O₃ əlavə edildikdə Abs_{max}-un udulan dozadan asılılığı antibat xarakter daşıyır, 4,1 kGy dozada bu zolaq üçün Abs_{max}-un ən kiçik qiyməti müşahidə olunur, başqa zolaqlar üçün Abs_{max} udulan dozadan asılı olaraq dəyişilmir.

Polixlorbifenillər transformator yağında yaxşı həll olduğu üçün onların qarışığı birləşməli və homogen sistemdir. Bu sistemlərdə gedən radiasiya-kimyəvi proseslər transformator yağının əsas komponentlərinin radiolizi zamanı əmələ gələn hər bir komponentin elektron dolyasına müvafiq aktiv zərrəciklərlə davam etdirilir.

Transformator yağı mürəkkəb karbohidrogen tərkibə malik olub orta molekul çəkisi 220-340 atom kütlə vahidinə bərabər olub aşağıdakı komponentlərdən ibarətdir: parafinlər 10-15%; tsikloparafinlər, naftenlər 60-70%; aromatik karbohidrogenlər 15-20%; asfalt-qətran maddəsi 1-2%; kükürd birləşmələri 1-2%; azot birləşmələri <0,8%;

naften turşusu <0,02%; antioksidləşdiricilər (ionol) 0,2-0,5% [304].

Transformator yağının əsas komponentlərinin radiolizi elektrik və optik qeydiyyatlı impulsu radioliz üsulunun istifadəsi ilə və stabil məhsulların təyin edilməsi yolu ilə ətraflı öyrənilib. N-hekstanın radiolizinin əsas məhsulları C_6H_{13} , C_4H_9 , C_3H_7 , C_2H_5 , CH_3 radikallarıdır, tsikloheksanda isə tsiklo- C_6H_{11} -dir. Radikalların radiasiya-kimyəvi çıxımları cəmi 5-6 zərrəcik/100 eV təşkil edir. Hekstanın radiolizinin əsas molekulyar məhsulu hidrogen molekuludur. Bundan əlavə böyük çıxımlarla heksen-1, heksen-2 (sis-trans) və dodekanlar əmələ gəlir ($6 > 0,5$ molekul/100 eV).

Tsikloheksanın radiolizinin əsas məhsullarından biri həmçinin molekulyar hidrogen olub və nəzərə çarpan çıxımlarla tsikloheksen və ditsikloheksil ($6 \sim 2-3$ molekul/100 eV) əmələ gəlir. Heksan və tsikloheksandan fərqli olaraq, aromatik karbohidrogenlər yüksək radiasiya dayanıqlılığı ilə xarakterizə olunur. Benzolun radiolizi zamanı hidrogenin çıxımı $G=0,039$ molekul/100 eV təşkil edir. Polimer məhsulların əmələ gəlməsi daha effektiv baş verir, $G=1,1$ molekul/100 eV [97, s.397-399].

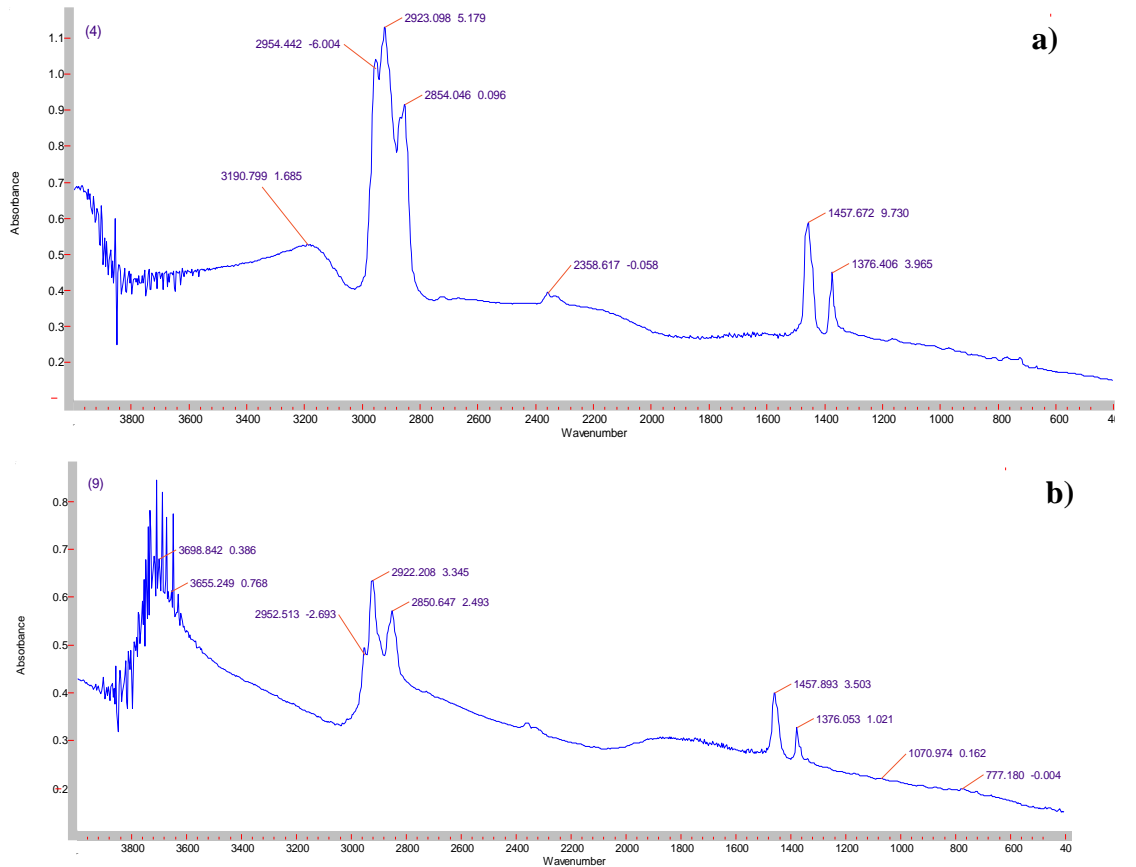
Aşağı elektron sıxlığına malik transformator yağının tərkibində olan polixlorbifenil birləşmələri yalnız yağın əsas komponentlərinin radiolizi nəticəsində əmələ gələn aktiv zərrəciklərlə reaksiyalarda parçalanırlar. Analoji vəziyyət transformator yağı komponentlərinin radiolizi nəticəsində yaranan aralıq zərrəciklərlə karbohidrogen radikalları arasında baş verir. Onlar karbohidrogen molekulaları ilə reaksiyalarda yaxud rekombinasiya reaksiyalarında məhv olurlar. polixlorbifenil molekulalarının çevrilməsinə səbəb elektronlardır, bu da elektrona hərisliyin yüksək qiyməti ilə əlaqədardır. Bundan başqa aromatik karbohidrogenlər hidrogen atomları ilə effektiv təsirdə olurlar. H_2 və karbohidrogen qazlarının müşahidə olunan radiasiya-kimyəvi çıxımlarının qiymətlərinin aşağı olması molekulaları tərəfindən aktiv zərrəcikləri cəlb etmə effekti ilə əlaqədardır. Transformator yağının nano- γ - Al_2O_3 ilə radiolizi transformator yağının radiolizindən kəskin fərqlənir. Bu halda radioliz olunan qarışıq özünü ikifazlı sistem kimi aparır: Transformator yağı, ampulanın dibində yerləşən nano- γ - Al_2O_3 . Bu halda radiasiya-kimyəvi proseslər

homogen fazada nano-zərrəciklərin səthində və adsorbsiya olunmuş qatda gedir. Nano-zərrəciklərin təsirini öyrənmək üçün bir sıra işlər var, lakin bu təsirin mexanizmi praktiki olaraq məlum deyil. Məlumdur ki, γ -şüaların Al_2O_3 -ə təsiri nəticəsində elektron (F^- və F) və deşik (V , V^+ , V^{2-}) mərkəzləri yaranır [98, s.418-425].

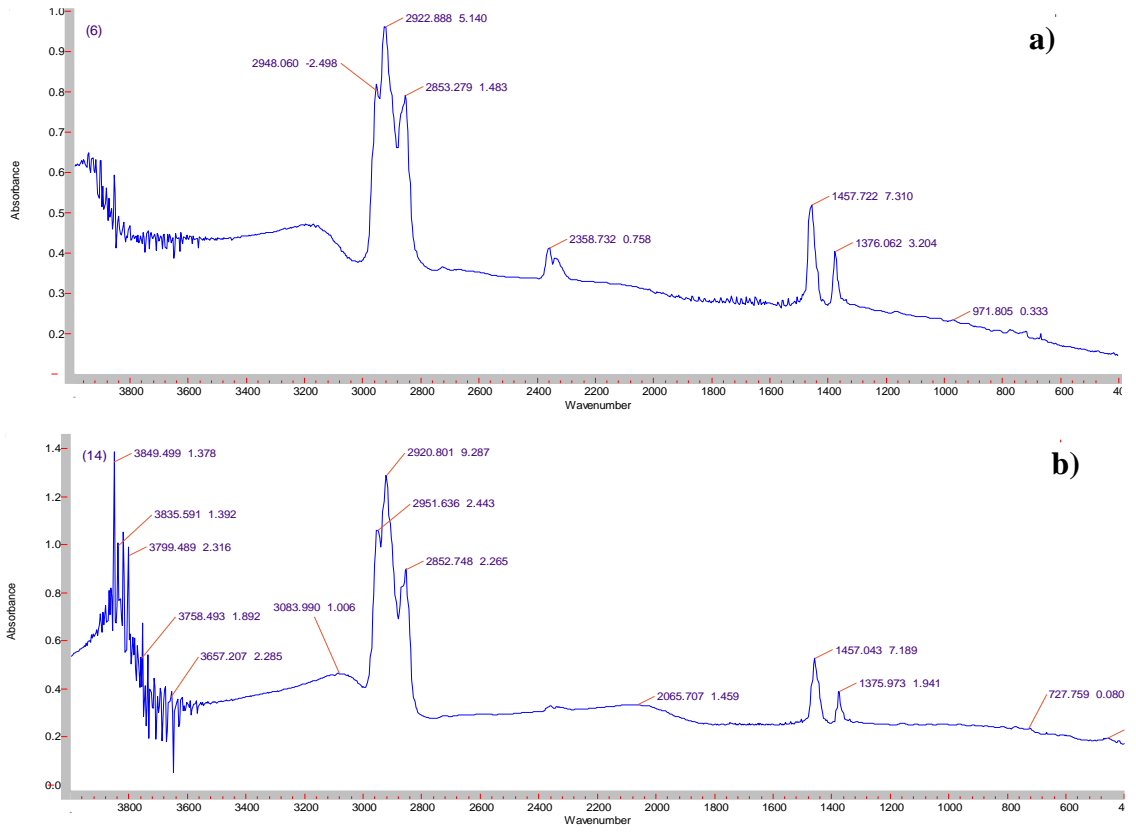
Bu zərrəciklərin rolu haqqında məlumatlar olmadığından adsorbsiya olunmuş xloraromatik birləşmələrin radiolitik parçalanması üçün baxılan proseslərə nano-zərrəciklərin rolu və təsiri mexanizmini öyrənmək məqsədilə əlavə tədqiqatlar aparılmalıdır.

Nəticələr:

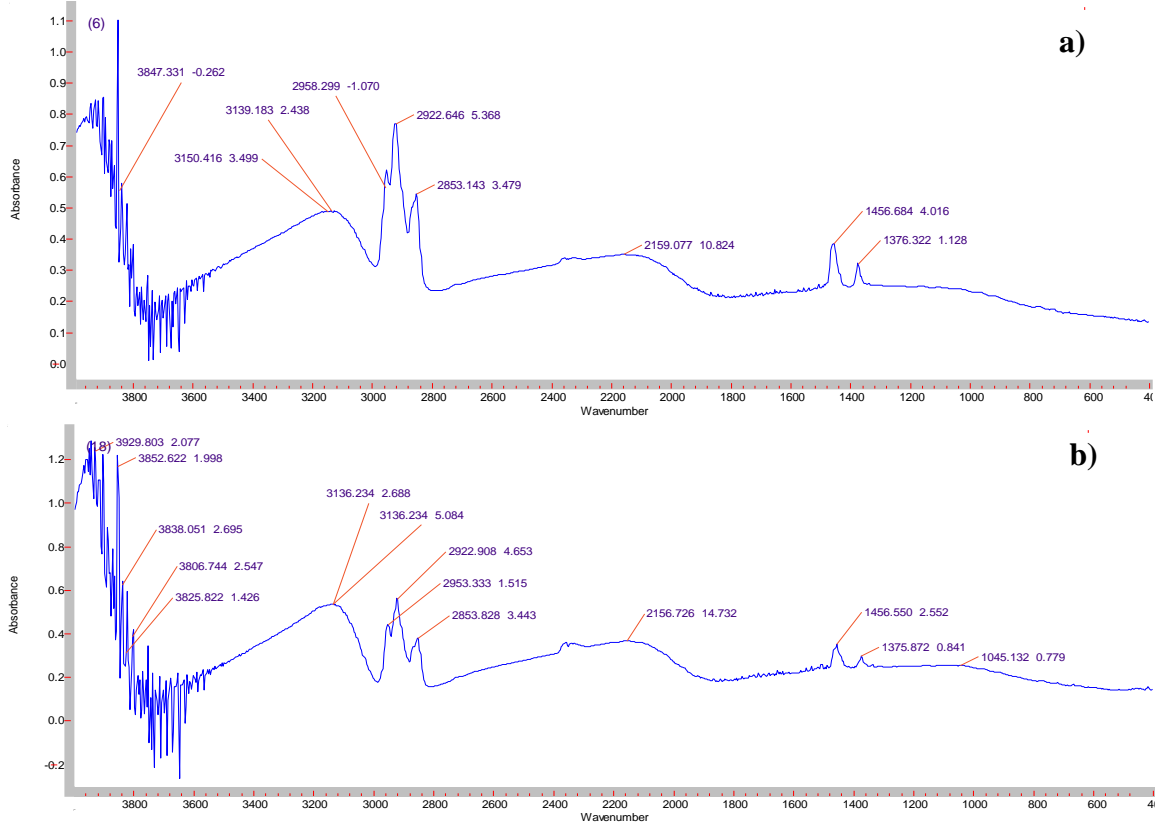
1. Alınan nəticələr göstərir ki, nano- γ - Al_2O_3 iştirakı ilə radiasiya-kimyəvi proseslərin sürəti artır.
2. nano- γ - Al_2O_3 -ün iştirakı ilə transformator yağı komponentlərinin çevrilmə dərəcəsi artır, hidrogenin və karbohidrogen qazlarının çıxımı artır.



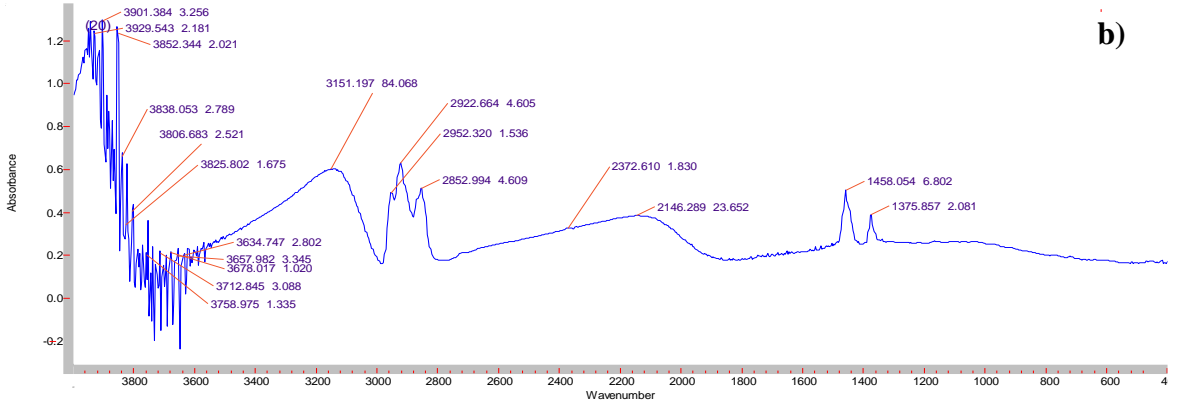
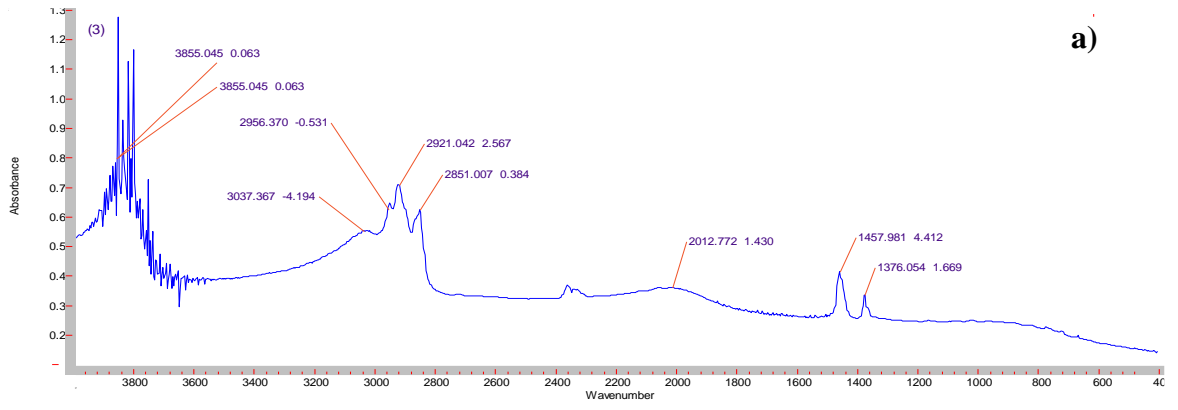
Şəkil 7.2.1.3. Tərkibində 5 mq/kq polixlorbifenil olan a) transformator yağının b) transformator yağı + 0,1q nano- γ - Al_2O_3 sisteminin infraqırmızı spektri ($D=0$ kGy).



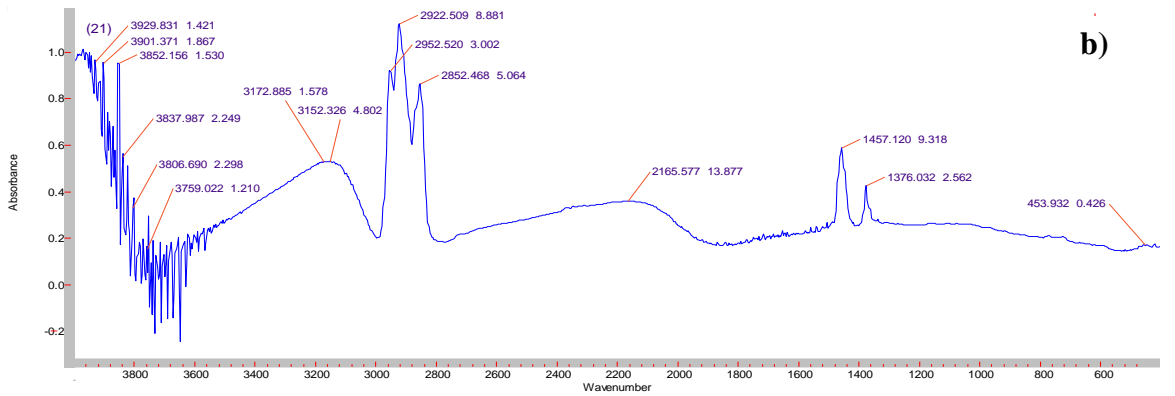
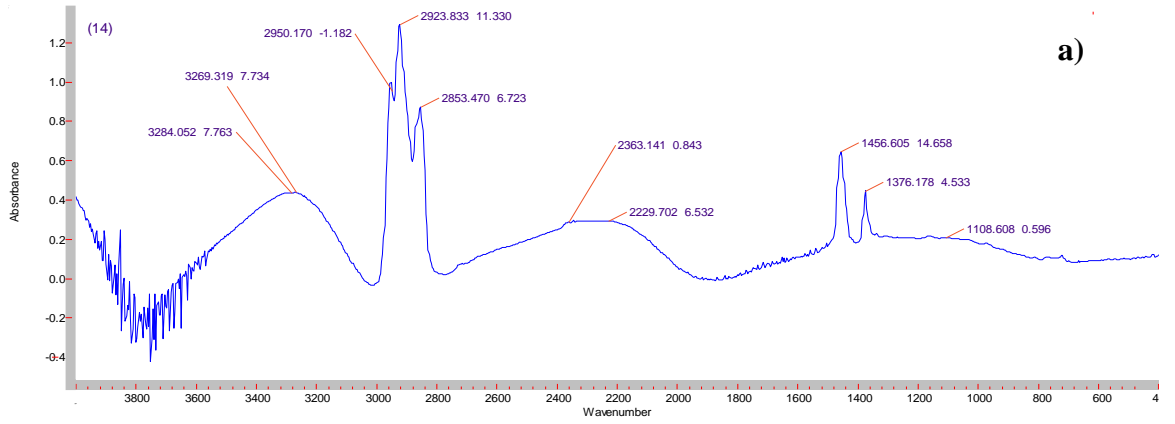
Şəkil 7.2.1.4. Tərkibində 5 mq/kq polixlorbifenil olan a) transformator yağının b) transformator yağı + 0,1q nano- γ -Al₂O₃ sisteminin infraqırmızı spektri (D=4,1 kGy).



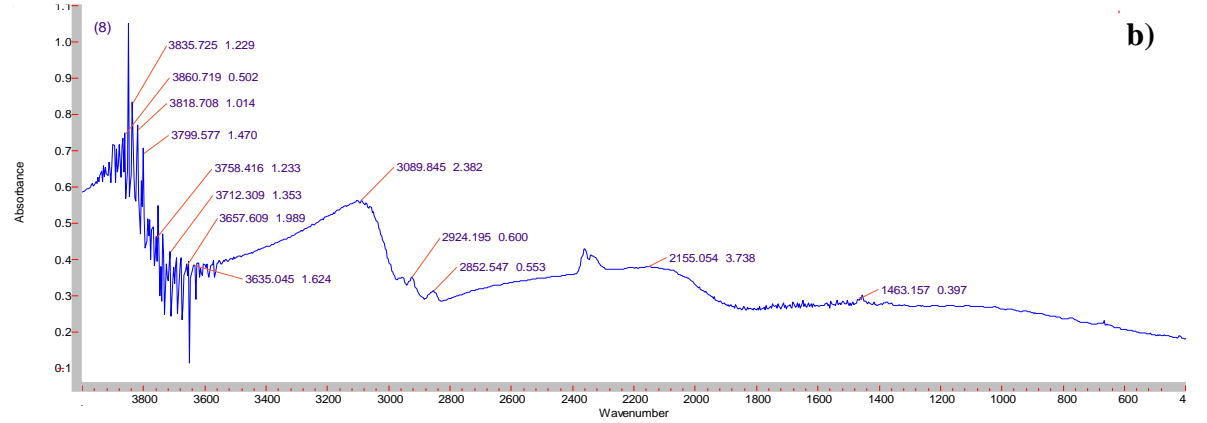
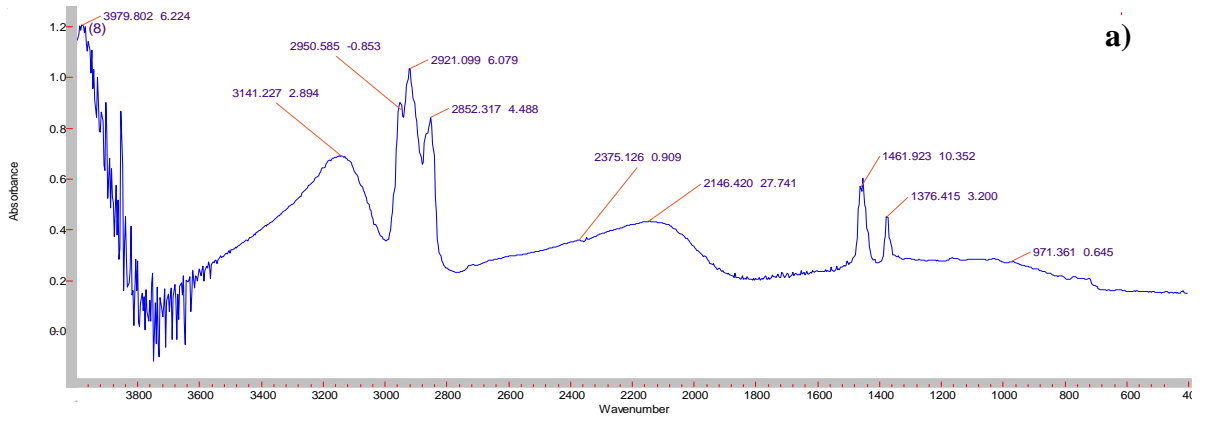
Şəkil 7.2.1.5. Tərkibində 5 mq/kq polixlorbifenil olan a) transformator yağının b) transformator yağı + 0,1q nano- γ -Al₂O₃ sisteminin infraqırmızı spektri (D=27,4 kGy).



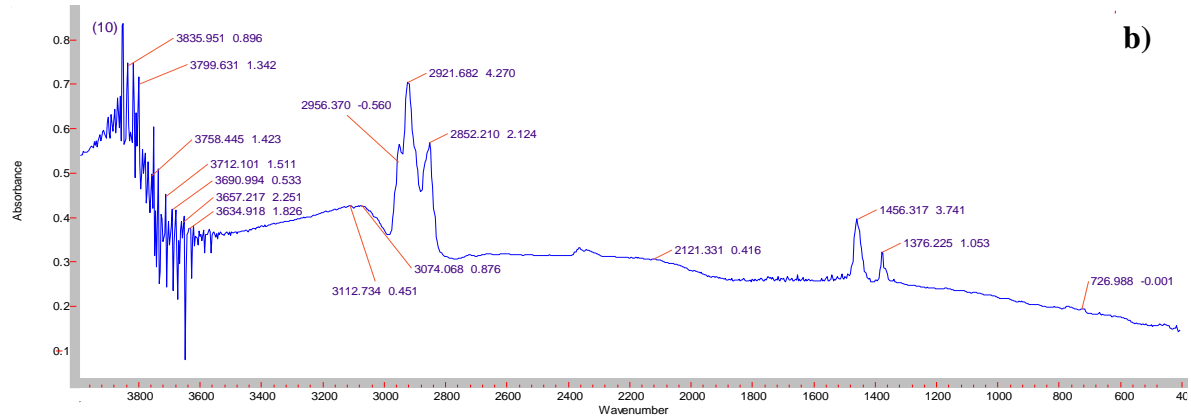
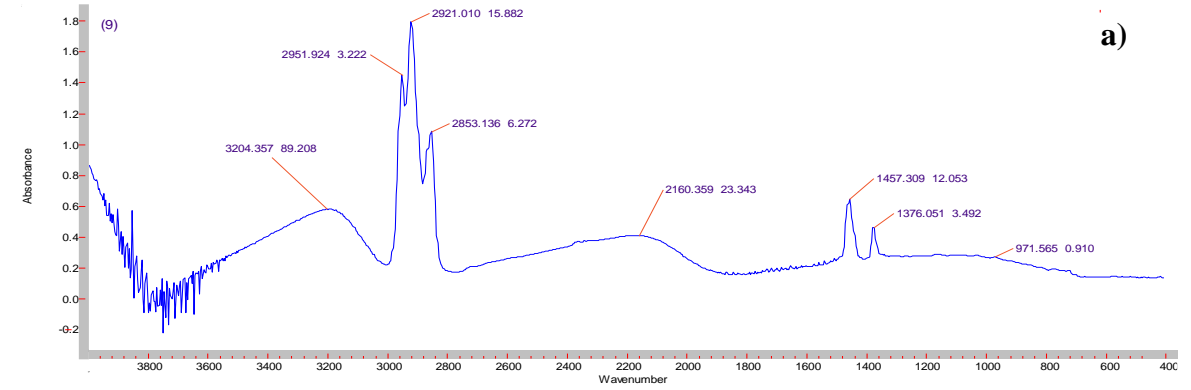
Şəkil 7.2.1.6. Tərkibində 5 mq/kq polixlorbifenil olan a) transformator yağının b) transformator yağı +0,1q nano- γ - Al_2O_3 sisteminin infraqırmızı spektri (D=68,4 kGy).



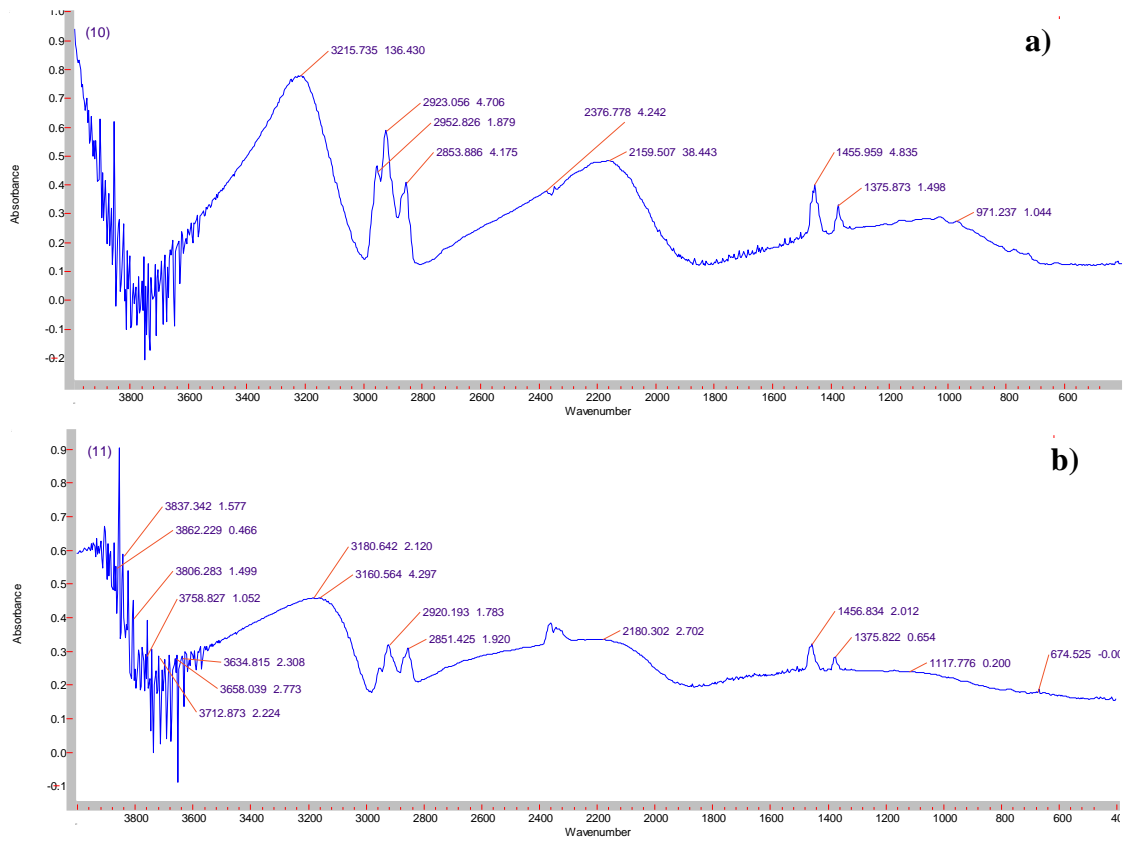
Şəkil 7.2.1.7. Tərkibində 5 mq/kq polixlorbifenil olan a) transformator yağının b) transformator yağı+0,1q nano- γ - Al_2O_3 sisteminin infraqırmızı spektri (D=136,8 kGy).



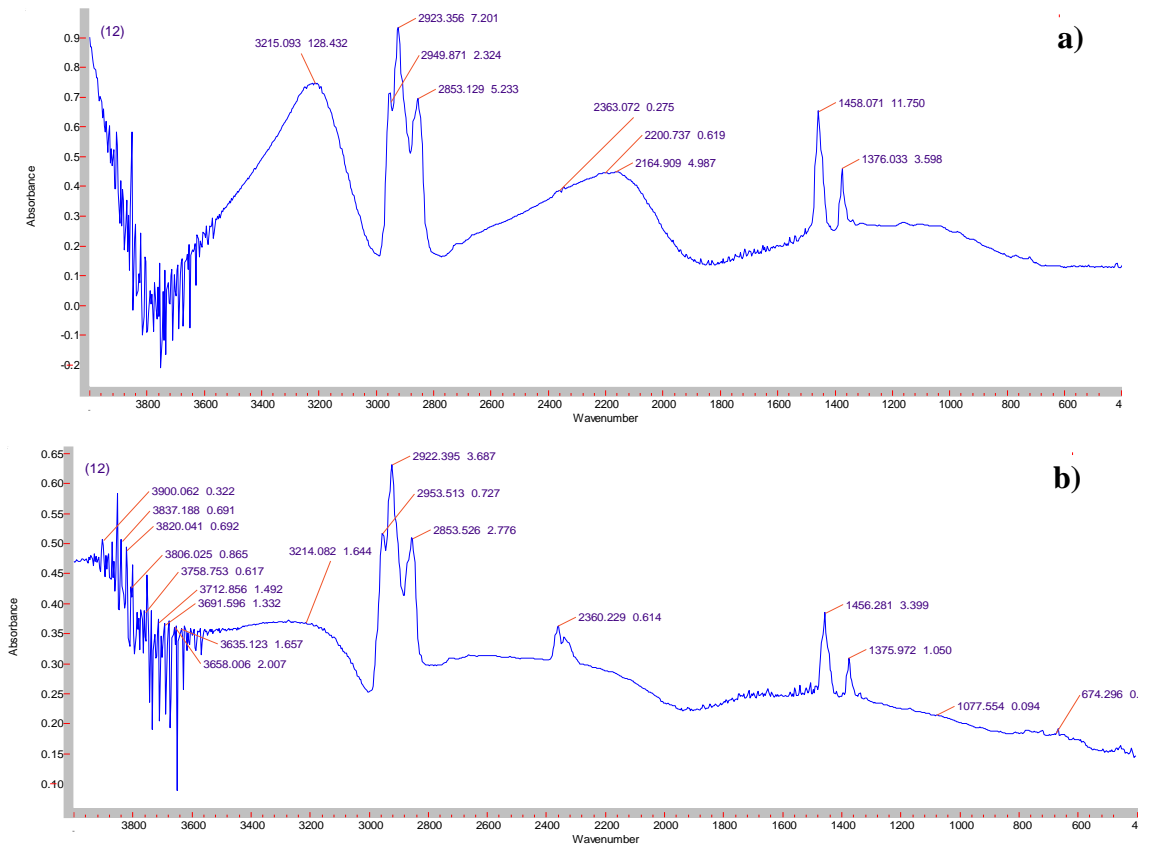
Şəkil 7.2.1.8. Tərkibində 15 mq/kq polixlorbifenil olan a) transformator yağının b) transformator yağı + 0,1q nano- γ -Al₂O₃ sisteminin infraqırmızı spektri (D=0 kGy).



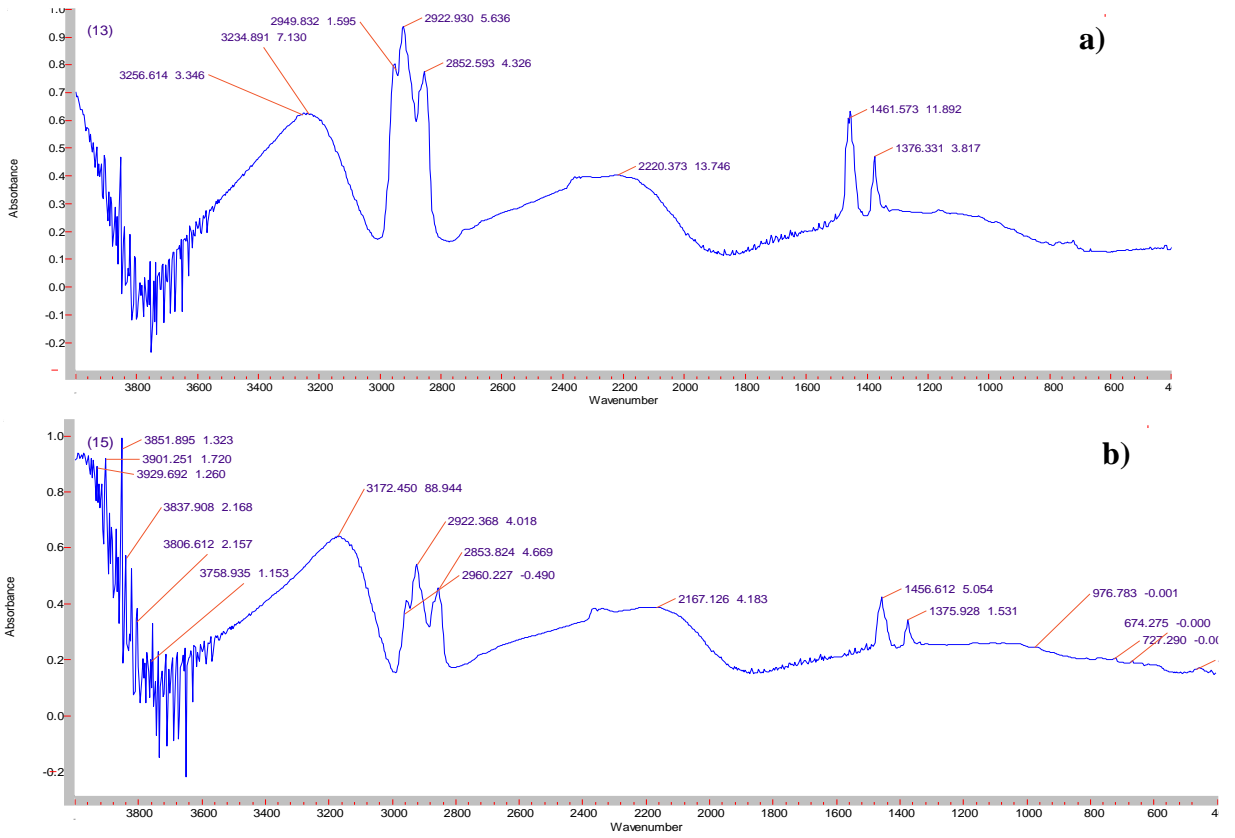
Şəkil 7.2.1.9. Tərkibində 15 mq/kq polixlorbifenil olan a) transformator yağının b) transformator yağı+0,1q nano- γ -Al₂O₃ sisteminin infraqırmızı spektri (D=4,1 kGy).



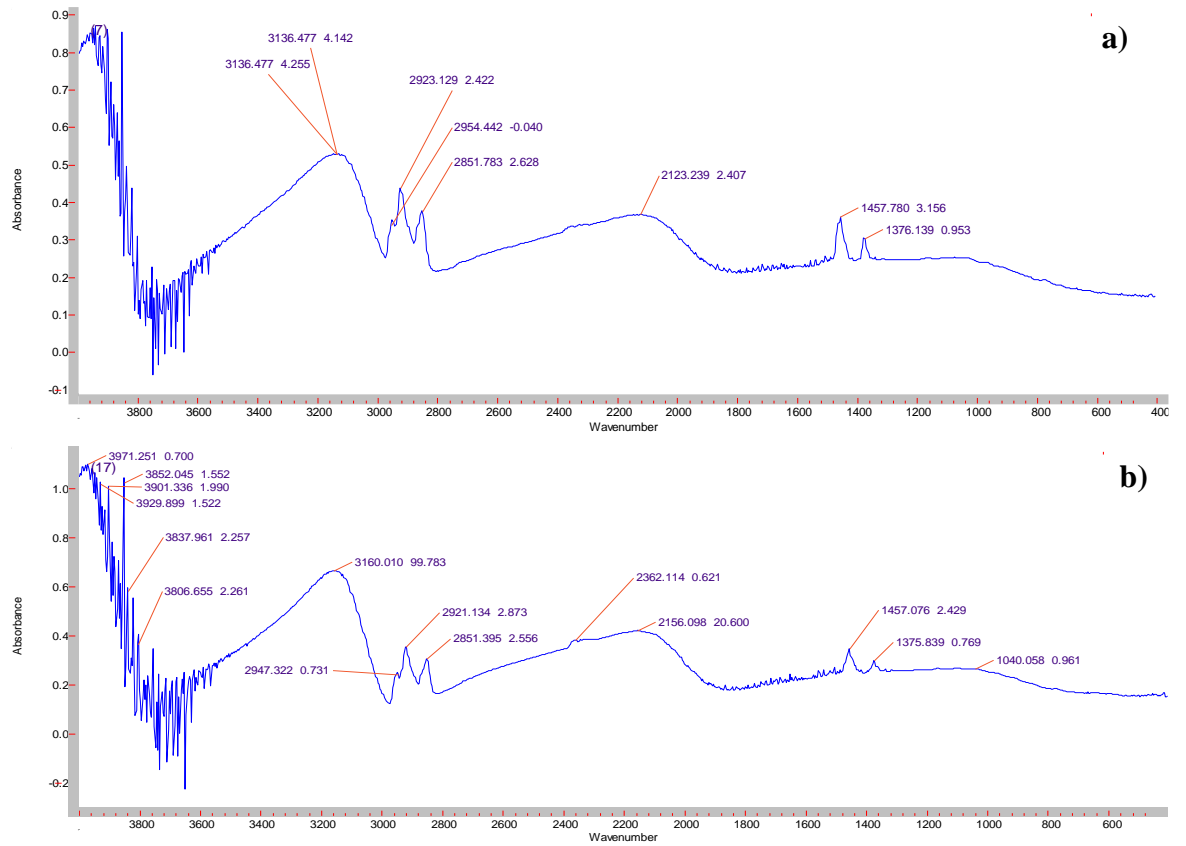
Şəkil 7.2.1.10. Tərkibində 15 mq/kq polixlorbifenil olan a) transformator yağının b) transformator yağı+0,1q nano- γ -Al₂O₃ sisteminin infraqırmızı spektri (D=27,4 kGy).



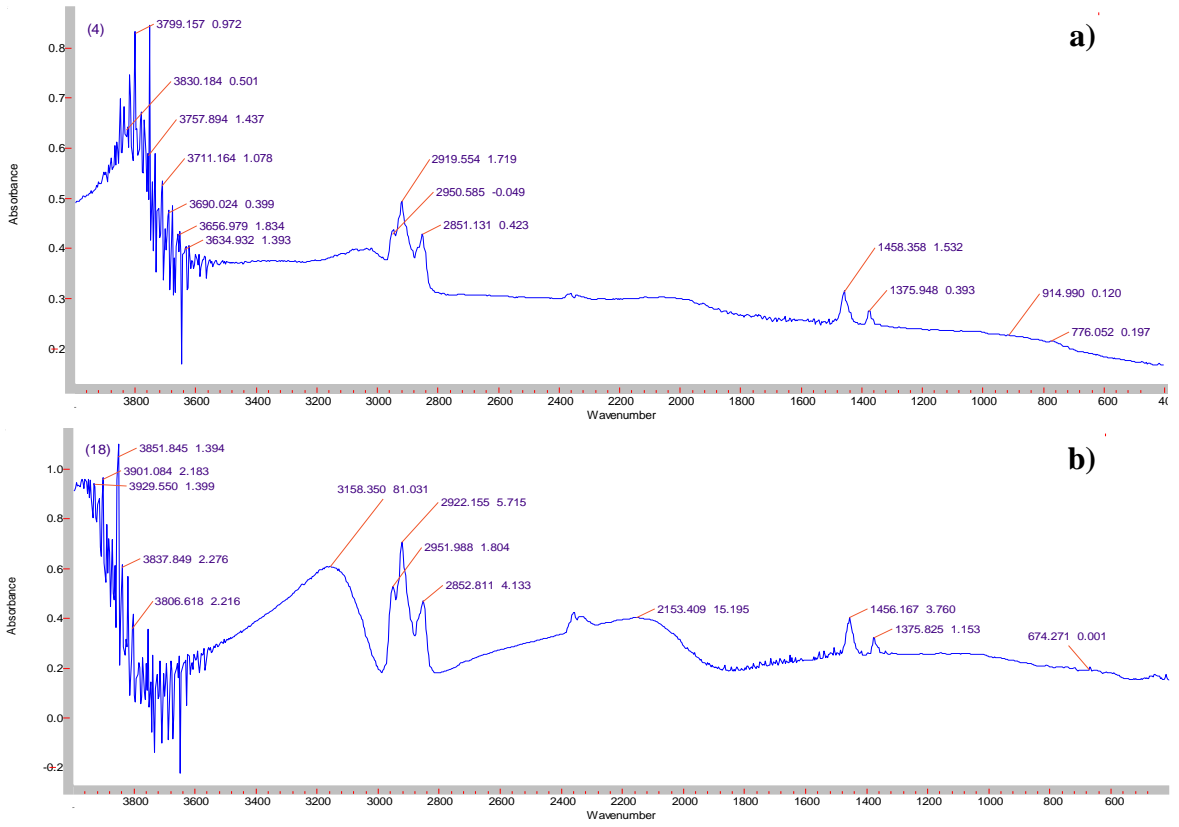
Şəkil 7.2.1.11. Tərkibində 15 mq/kq polixlorbifenil olan a) transformator yağının b) transformator yağı+0,1q nano- γ -Al₂O₃ sisteminin infraqırmızı spektri (D=68,4 kGy).



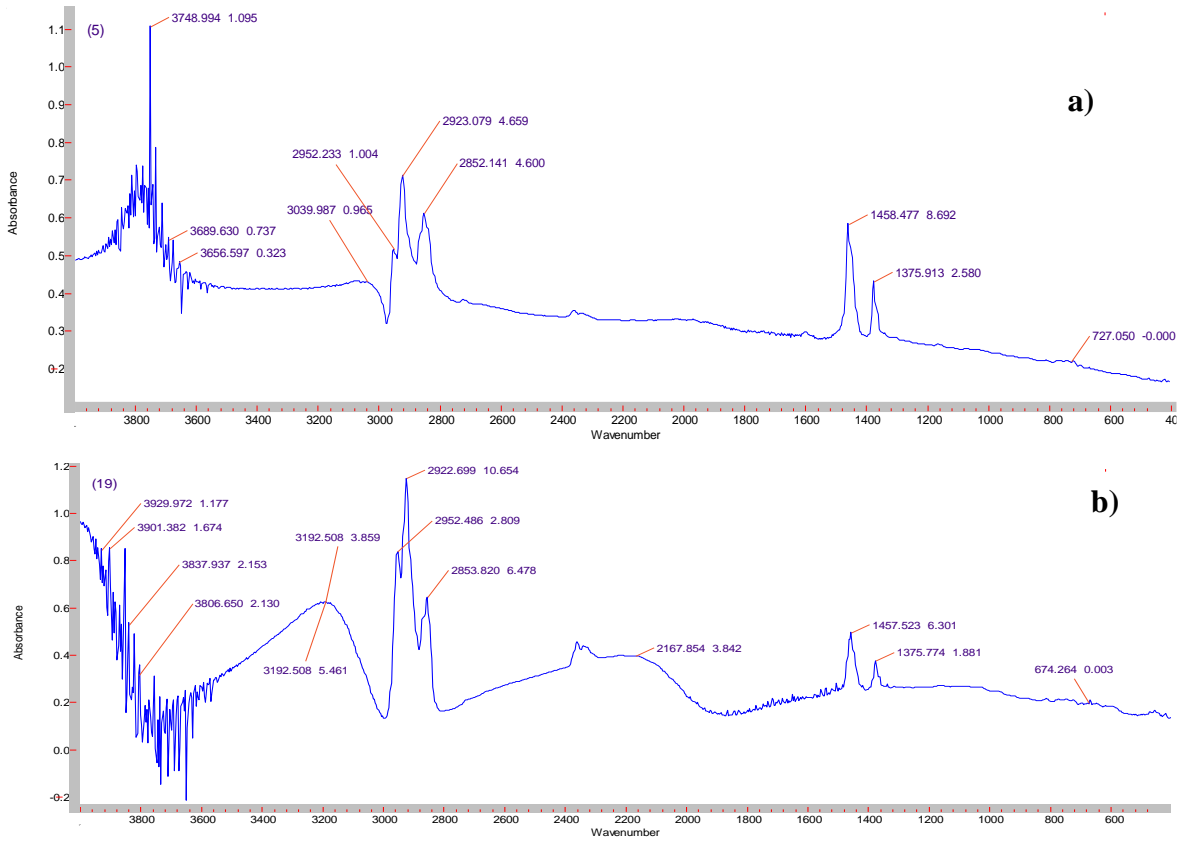
Şəkil 7.2.1.12. Tərkibində 15 mq/kq polixlorbifenil olan a) transformator yağının b) transformator yağı+0,1q nano- γ - Al_2O_3 sisteminin infraqırmızı spektri (D=136,8 kGy).



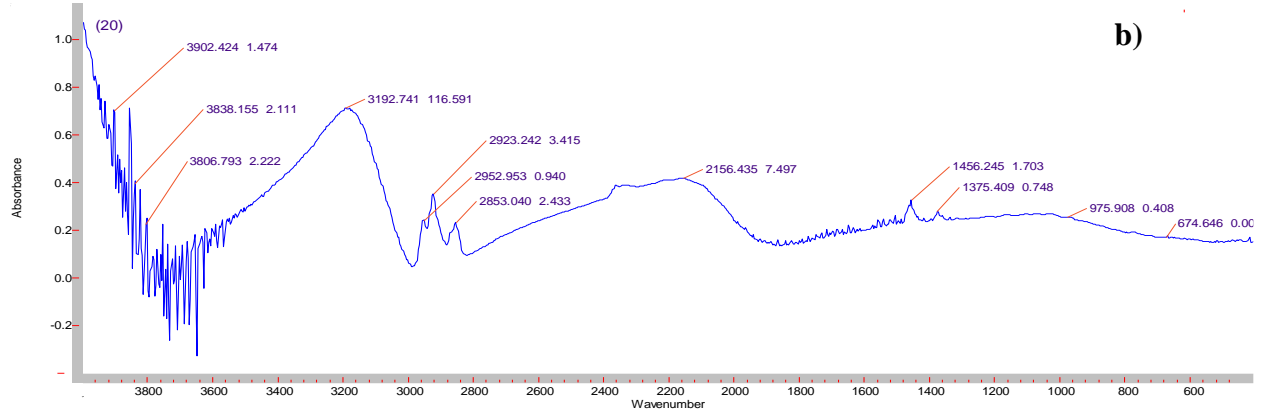
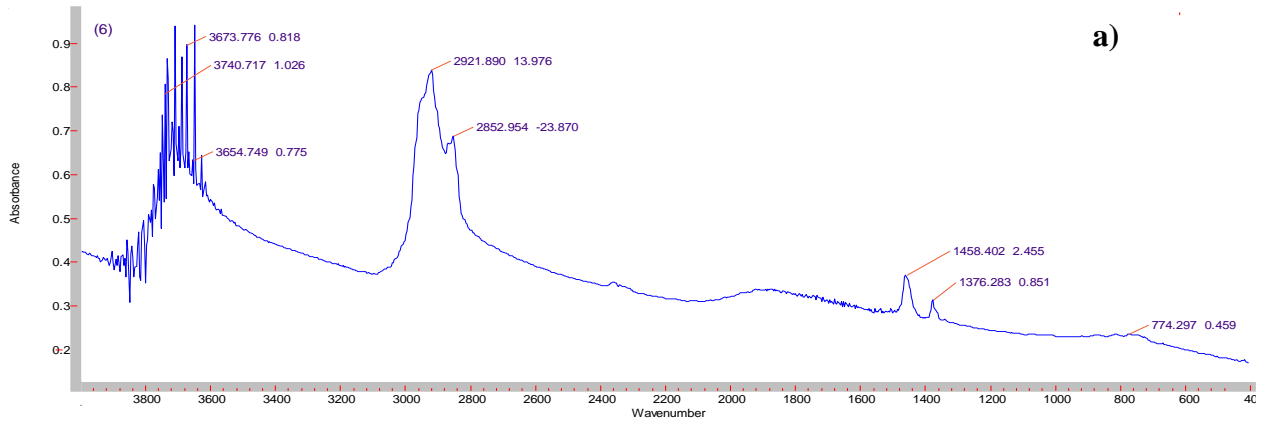
Şəkil 7.2.1.13. Tərkibində 40 mq/kq polixlorbifenil olan a) transformator yağının b) transformator yağı + 0,1q nano- γ - Al_2O_3 sisteminin infraqırmızı spektri (D=0 kGy).



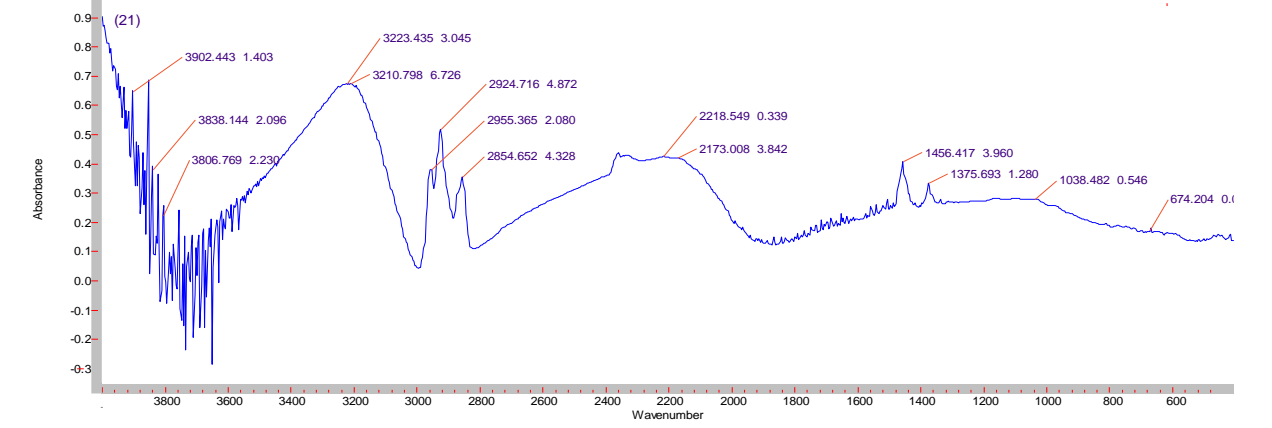
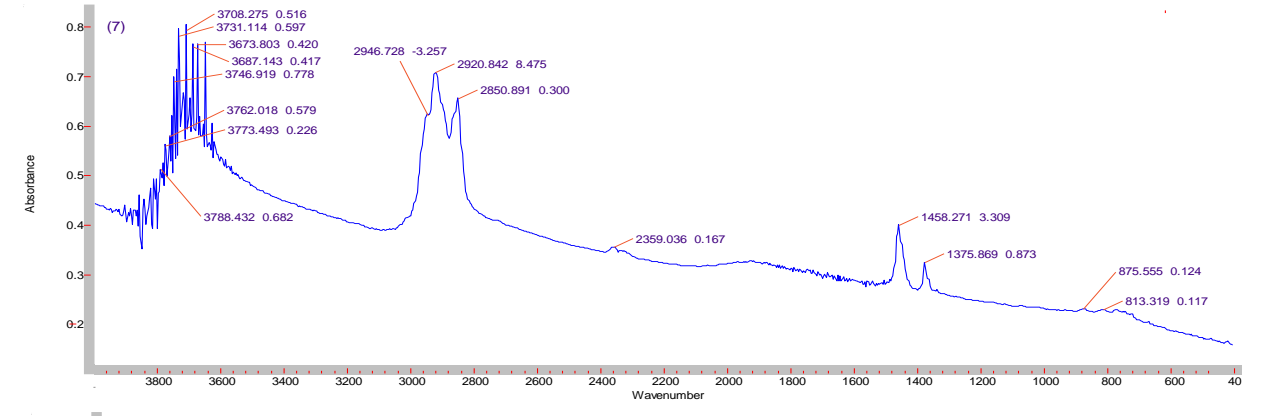
Şəkil 7.2.1.14. Tərkibində 40 mq/kq polixlorbifenil olan a) transformator yağının b) transformator yağı+0,1q nano- γ - Al_2O_3 sisteminin infraqırmızı spektri (D=4,1 kGy).



Şəkil 7.2.1.15. Tərkibində 40 mq/kq polixlorbifenil olan a) transformator yağının b) transformator yağı+0,1q nano- γ - Al_2O_3 sisteminin infraqırmızı spektri (D=27,4 kGy).



Şəkil 7.2.1.16. Tərkibində 40 mq/kq polixlorbifenil olan a) transformator yağının b) transformator yağı+0,1q nano- γ -Al₂O₃ sisteminin infraqırmızı spektri (D=68,4 kGy).



Şəkil 7.2.1.17. Tərkibində 40 mq/kq polixlorbifenil olan a) transformator yağının b) transformator yağı+0,1q nano- γ -Al₂O₃ sisteminin infraqırmızı spektri (D=136,8 kGy).

7.3. Tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağı + nano- γ -Al₂O₃ sisteminin radioliz prosesinə suyun təsiri

Polixlorbifenillər transformator yağında yaxşı həll olduğundan bu sistemə nano-zərrəciklər əlavə edildikdə transformator yağının komponentlərinin parçalanma prosesi nano-zərrəciklərin səthində əmələ gələn qeyri-bərabər yükdaşıyıcılar - elektron və deşiklərin iştirakı ilə baş verir. Tərkibində (5, 15, 40) mq/kq polixlorbifenil olan transformator yağı + nano- γ -Al₂O₃ + su sisteminin radiolizində OKT-nin dozadan asılılığı 7.3.1, 7.2.2, 7.3.3 və 7.3.4 sayılı cədvəllərdə verilmişdir.

Cədvəl 7.3.1

Tərkibində (5, 15, 40) mq/kq polixlorbifenil olan transformator yağı +su +0,1 q nano- γ -Al₂O₃ sisteminin radiolizində OKT-nin dozadan asılılığı

D, kGy	OKT, mqO/l		
	polixlorbifenil + 10 ml su +0,1 q nano- γ -Al ₂ O ₃		
	5 mq/kq	15 mq/kq	40 mq/kq
0	433	517	767
4.1	350	433	683
27.4	267	350	600
68.4	183	267	517
136.8	100	183	433

Cədvəl 7.3.2

Tərkibində (5, 15, 40) mq/kq polixlorbifenil olan transformator yağı + 10 ml su + 0,1 q nano- γ -Al₂O₃ (Su hissəsi) sisteminin radiolizində pH-ın dozadan asılılığı

D, kGy	pH		
	polixlorbifenil + 10 ml su +0,1 q nano- γ -Al ₂ O ₃		
	5 mq/kq	15 mq/kq	40 mq/kq
0	5,2	5,0	4,8
4.1	5,0	4,8	4,5
27.4	4,8	4,5	4,3
68.4	4,6	4,2	4,0
136.8	4,3	4,0	3,8

Cədvəl 7.3.3

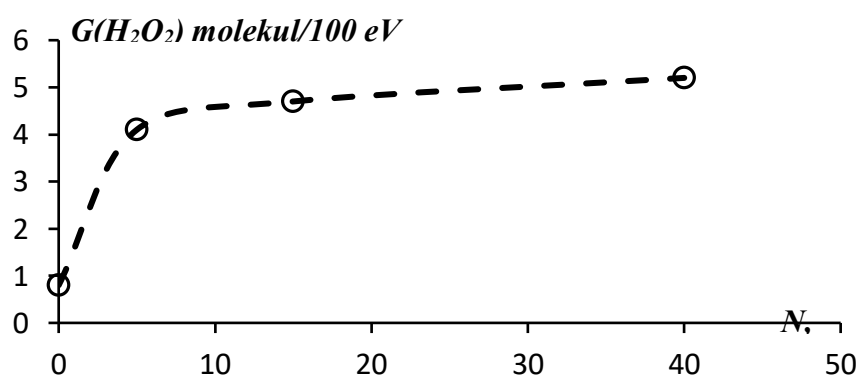
Tərkibində (5, 15, 40) mq/kq polixlorbifenil olan transformator yağı +su +0,1 q nano- γ -Al₂O₃ sisteminin radiolizində H₂O₂-nin qatılığının dozadan asılılığı

D, kGy	N(H ₂ O ₂)·10 ⁻⁵ , q/ml		
	polixlorbifenil + 10 ml su +0,1 q nano- γ -Al ₂ O ₃		
	5 mq/kq	15 mq/kq	40 mq/kq
0	0	0	0
4.1	5.97	6.8	7.5
27.4	6.8	8	9
68.4	5	6	7
136.8	4.5	6	7

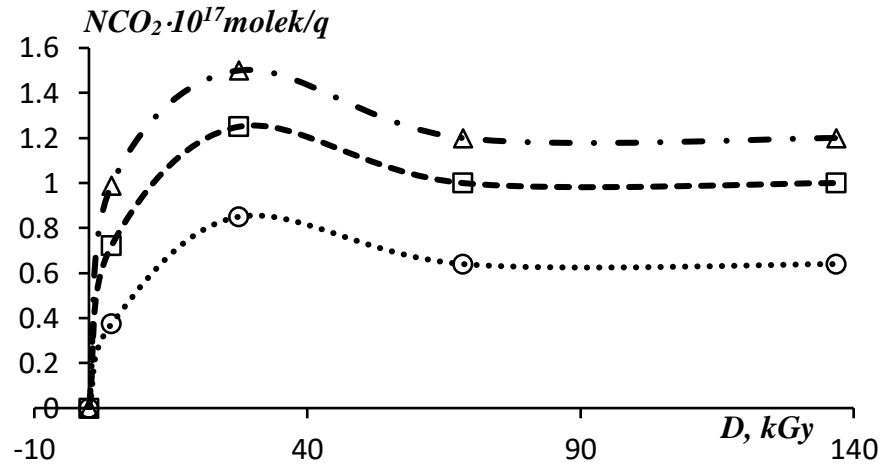
Cədvəl 7.3.4

Tərkibində (5, 15, 40) mq/kq polixlorbifenil olan transformator yağı +su +0,1 q nano- γ -Al₂O₃ sisteminin radiolizində CO₂-nin qatılığının dozadan asılılığı

D, kGy	N(CO ₂)·10 ¹⁷ molek/q		
	polixlorbifenil + 10 ml su +0,1 q nano- γ -Al ₂ O ₃		
	5 mq/kq	15 mq/kq	40 mq/kq
0	0	0	0
4,1	0,373	0,72	0,99
27,4	0,85	1,25	1,5
68,4	0,64	1,0	1,2
136,8	0,64	1,0	1,2



Şəkil 7.3.1. Tərkibində (5, 15, 40) mq/kq polixlorbifenil olan transformator yağı +su +0,1 q nano- γ -Al₂O₃ sisteminin radiolizində H₂O₂-nin radiasiya-kimyəvi çıxımının polixlorbifenilin qatılığından asılılığı.



- O - 5 mq/kq polixlorbifenillər+10 ml su+ 0,1 q nano- γ - Al_2O_3
 □ - 15 mq/kq polixlorbifenillər+10 ml su+ 0,1 q nano- γ - Al_2O_3

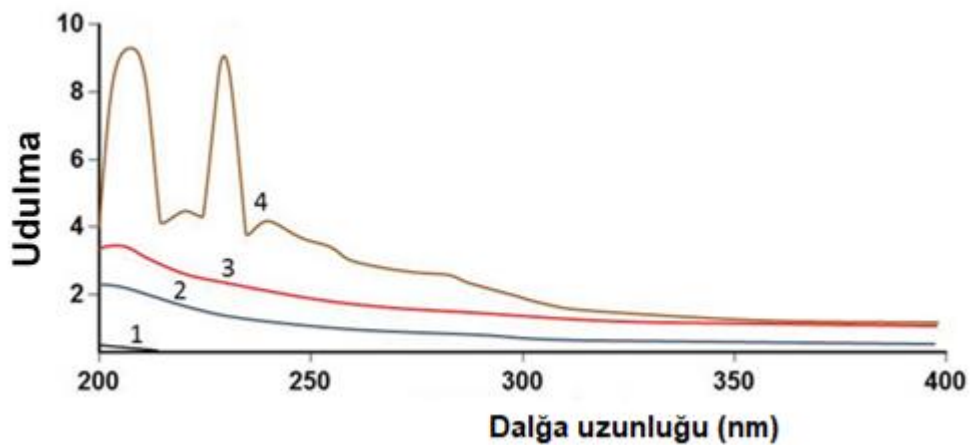
Şəkil 7.3.2. Tərkibində (5, 15, 40) mq/kq polixlorbifenil olan transformator yağı +su +0,1 q nano- γ - Al_2O_3 sisteminin radiolizində CO_2 -nin qatılığının dozadan asılılığı.

Cədvəl 7.3.5

Tərkibində (5, 15, 40) mq/kq polixlorbifenil olan transformator yağı + nano- γ - Al_2O_3 + su sisteminin radioliz prosesi zamanı əmələ gələn H_2O_2 və CO_2 -nin radiasiya-kimyəvi çıxımları

N, mq/kq	G, molekul/100 eV	
	H_2O_2	CO_2
0	0,8	---
5	4,1	0,15
15	4,7	0,28
40	5,2	0,39

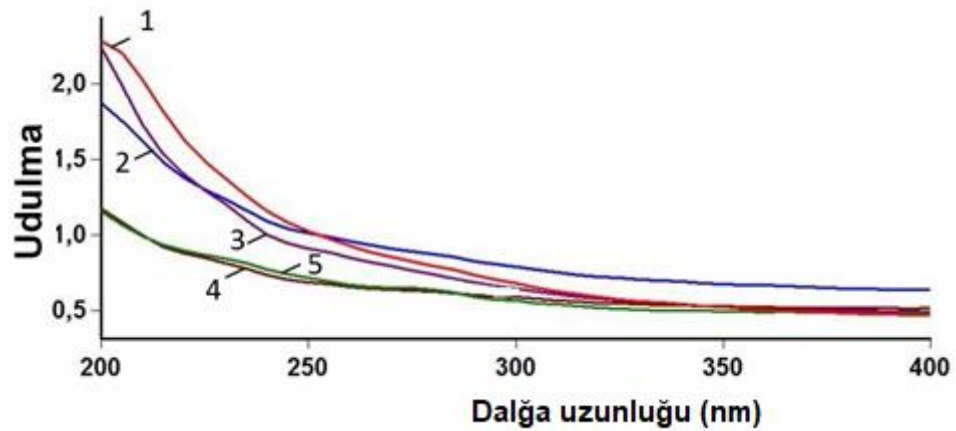
Polixlorbifenil+su + Al_2O_3 (ilkinlər)



Şəkil 7.3.3. İlk nümunələrin ultrabənövşəyi udulma spektrləri:

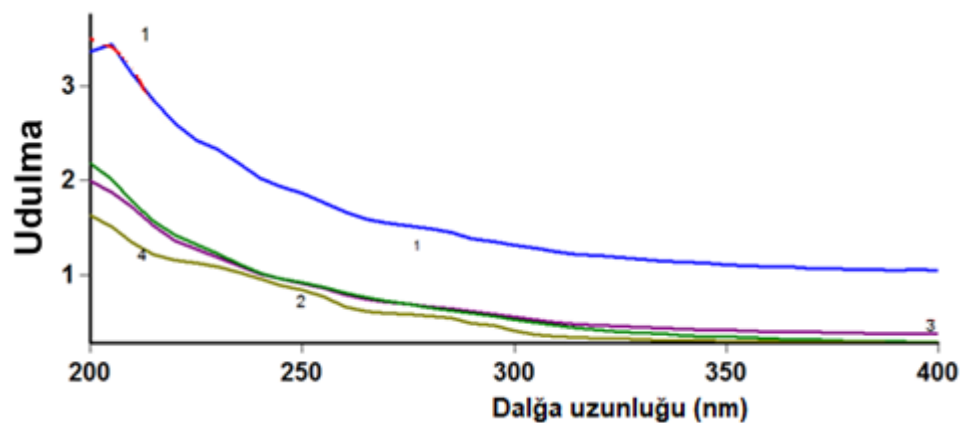
- 1) Transformator yağı; 2) Tərkibində 5 mq/kq polixlorbifenil olan 5 ml transformator yağı+10ml su+0,1 q nano- γ - Al_2O_3 ; 3) Tərkibində 15 mq/kq polixlorbifenil olan 5 ml transformator yağı+10ml su+0,1 q nano- γ - Al_2O_3 ; 4) Tərkibində 40 mq/kq polixlorbifenil olan 5 ml transformator yağı+10ml su+0,1 q nano- γ - Al_2O_3 .

5 mq/kq 5 ml polixlorbifenil +10 ml su+0,1 q Al_2O_3



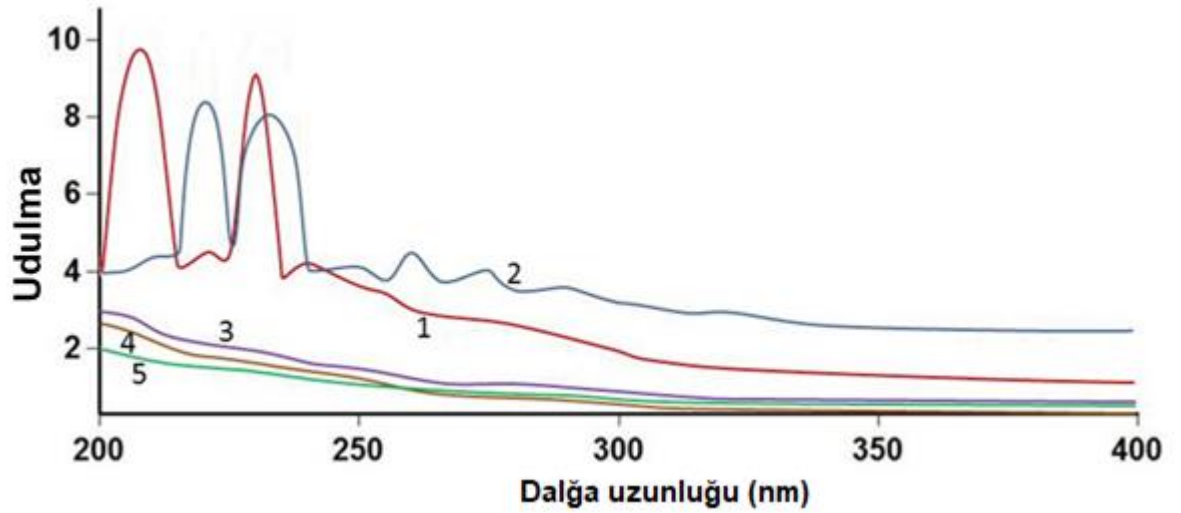
Şəkil 7.3.4. Tərkibində 5 mq/kq polixlorbifenil olan 5 ml transformator yağı+10 ml su+0,1 q nano- γ - Al_2O_3 sisteminin (1. $D=0$; 2. $D=4,1$ kGy; 3. $D=27,4$ kGy; 4. $D=68,4$ kGy; 5. $D=136,8$ kGy) şüalandırılan nümunələrin ultrabənövşəyi udulma spektrləri.

15 mq/kq 5 ml polixlorbifenil +10 ml su+0,1q Al_2O_3



Şəkil 7.3.5.

Şəkil 7.3.5. Tərkibində 15 mq/kq polixlorbifenil olan 5 ml transformator yağı+10 ml su+0,1 q nano- γ -Al₂O₃ sisteminin (1. D=0; 2. D=4,1 kGy; 3. D=27,4 kGy; 4. D=68,4 kGy) şüalandırılan nümunələrin ultrabənövşəyi udulma spektrləri.



Şəkil 7.3.6. Tərkibində 40 mq/kq polixlorbifenil olan 5ml transformator yağı+10 ml su+0,1 q nano- γ -Al₂O₃ sisteminin (1. D=0; 2. D=4,1 kGy; 3. D=27,4 kGy; 4. D=68,4 kGy; 5. D=136,8 kGy) şüalandırılan nümunələrin ultrabənövşəyi udulma spektrləri.

VIII FƏSİL. RADİASİYA-KİMYƏVİ TEXNOLOGİYANIN XLORLU ÜZVİ BİRLƏŞMƏLƏRİN ZƏRƏRSİZLƏŞMƏSİNƏ TƏTBİQİ İMKANLARININ QIYMƏTLƏNDİRİLMƏSİ

8.1. Maye tərkibli tullantıların təmizlənməsi proseslərinə radiasiya texnologiyalarının tətbiqinin fiziki-kimyəvi əsasları

Nüvə kimyasının əsas istiqamətlərindən olan radiasiya kimyasının tətbiq sahələrindən biri radiasiya texnologiyalarının ətraf mühit problemlərinin həlli üçün istifadə edilməsidir. Hazırda radiasiya texnologiyaları kimyəvi sintezi, yeni xassəli materialların alınması və modifikasiyası və ətraf mühit problemlərinin həlli üçün geniş miqyasda tətbiq edilir.

Müxtəlif sənaye sahələrindən ətraf mühitə atılan maye tullantılar 2 qrupa bölünür:

a) Su tərkibli tullantılar, b) üzvi həlledici əsaslı tullantılar.

Radiasiya texnologiyalarının maye tullantılarının təmizlənməsi prosesi ionlaşdırıcı şüaların su və üzvi həlledicilərə təsirinin tədqiqini tələb edir. Ədəbiyyat icmalında və alınan nəticələrin mexanizminin izahında hər iki komponentin radiolizi haqqında zəruri məlumatlar verilməmişdir. Buna baxmayaraq hər iki komponentin (su, üzvi həlledicilər) radioliz prosesinin kinetik qanunauyğunluqları və radioliz məhsullarının yaranması prosesinə və əksinə əsas komponentlərin radioliz məhsullarının çıxımını toksiki komponentlərin qatılığının və spektrinin təsiri zərurəti vardır.

- Suyun radioliz prosesinə kiçik qatılıqlı komponentlərinin təsiri.

Suyun radioliz prosesində yaranan aktiv zərrəciklərinə hidrogen atomları, OH radikalları, hidratlaşmış elektronlar və ion zərrəcikləri daxildir. Bu zərrəciklərin çıxımı suyun pH göstəricisinin qiymətindən, temperaturdan və həll olmuş oksigenin qatılığından aslıdır. Bu parametrlər sırasına həmçinin ionlaşdırıcı şüalanma yaxud zərrəciklərin növü, enerjisi və udulan dozanın gücü daxildir. Belə ki, doza gücü artdıqca aktiv zərrəciklərin stasionar qatılığı və çıxımı azalır. Bu halda aktiv zərrəciklər əsasən rekombinasiya reaksiyalarına məruz qalırlar. Hidrogen və OH

radikallarının stasionar konsentrasiyası $[H]_{\text{stas}}$, $[OH]_{\text{stas}}$ udulan səbəbdən tullantı sularının təmizlənməsi üçün radiasiya texnologiyalarının istifadəsi zamanı suyun radioliznin aktiv zərrəciklərinin rekombinasiyası və onların toksik komponentlərin reaksiya sürəti ilə udulan doza gücü və toksik komponentlərin qatılığı əlaqəli şəkildə seçilməlidir. Bu reaksiyaları nəzərə almaqla H və OH radikallarının toksik komponent molekulları ilə reaksiya sürəti aşağıdakı tənlikdən tapıla bilər:

$$W = K \cdot \left(\frac{-KM + \sqrt{K^2 M^2 + 4K_R G J 10^{-2}}}{2K_R} \right) \cdot M,$$

burada K - H və OH radikallarının toksik komponent molekulları ilə reaksiya sabitləri;

M – toksiki komponentin qatılığı;

K_R - H və OH radikallarının rekombinasiya reaksiyalarının sabiti;

G – H və OH radikallarının radiasiya kimyəvi çıxımlarıdır.

Suyun radioliz prosesində yaranan aktiv zərrəciklərinin rekombinasiya reaksiyalarının sürət sabitləri hidrogen atomları üçün $5 \cdot 10^9$, OH radikalları hidratlaşmış elektronları üçün $5,5 \cdot 10^9 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{san}^{-1}$ təşkil edir. Suyun radiolizi zamanı su molekullarının parçalanma prosesinin radiasiya kimyəvi çıxımının maksimum qiymətinin ($G_{-H_2O}^0$) hesablanması üçün aşağıdakı düsturdan istifadə olunur:

$$G_{-H_2O}^0 = \frac{100}{W} \left(1 + \frac{W-I}{E} \right),$$

burada W – maye fazada su molekulunun ionlaşma potensialının orta qiyməti;

I – suyun ionlaşma potensialının aşağı qiyməti;

E – su molekulunun həyəcanlaşmasının astana enerjisidir.

Bu parametrlər uyğun olaraq $W=24,6 \text{ eV}$, $I=10,06 \text{ eV}$ və $E=7,4 \text{ eV}$ təşkil edir. Bu qiymətlərdən istifadə etməklə suyun parçalanma prosesinin maksimal qiyməti üçün

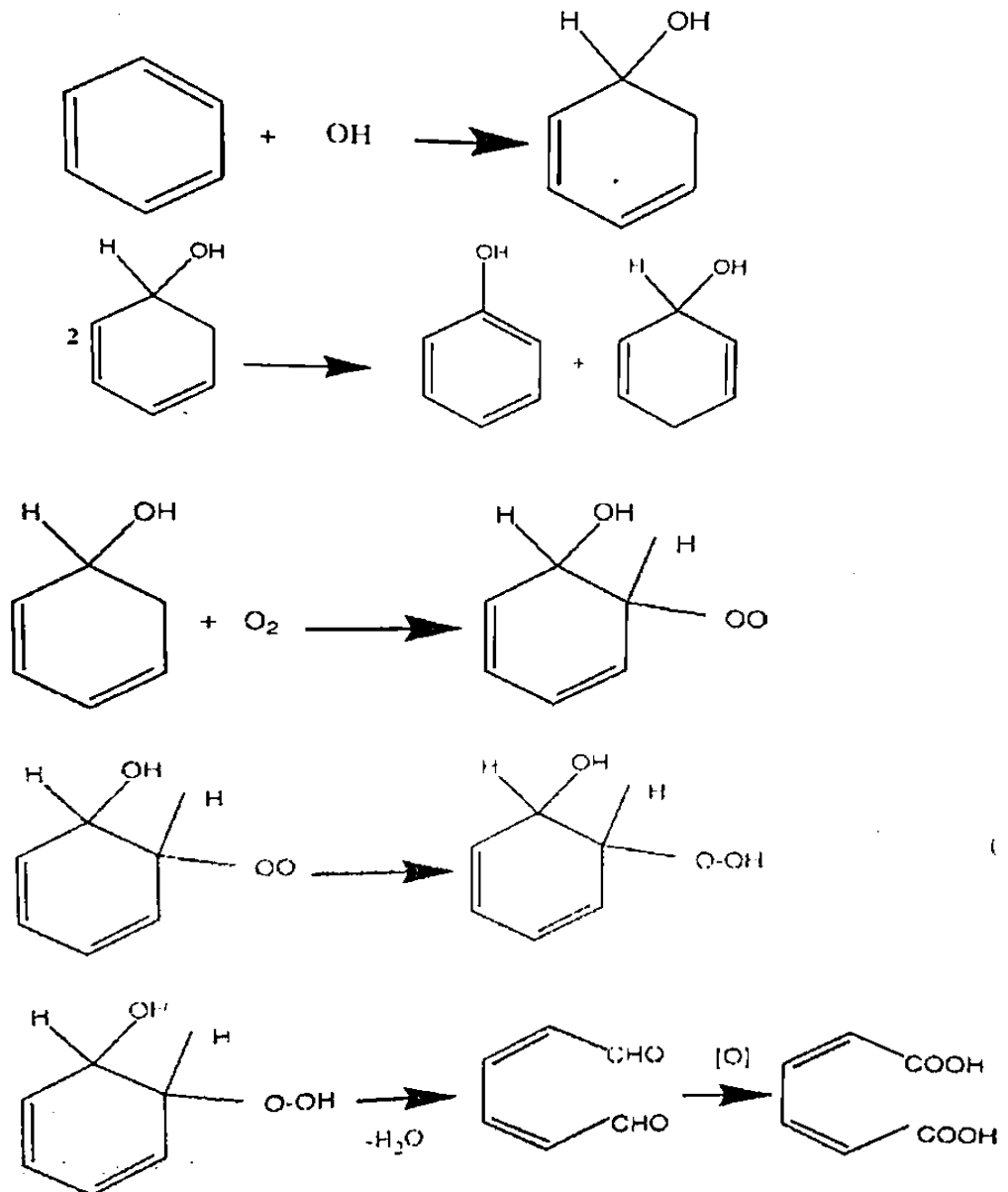
$$G_{-H_2O}^0 = \frac{100}{24,6} \left(1 + \frac{24,6 - 10,06}{7,4}\right) = 4,06 \cdot \left(1 + \frac{14,54}{7,4}\right) = 4,06 \cdot 2,96 = 12,01 \text{ molekul/100 eV alınır.}$$

Analoji olaraq suyun tərkibində oksigen və hidrogen olduqda molekulyar hidrogenin parçalanma prosesinin çıxımı üçün $G(-H_2) = G \cdot OH + G_{H_2O_2}$ ifadəsini alarıq.

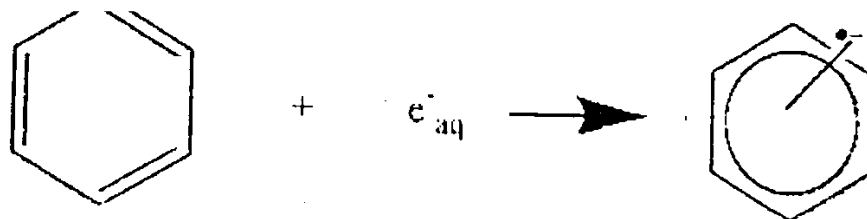
Tullantı suları mürəkkəb tərkibə malik olduğundan su mühitində çoxlu sayda üzvi və qeyri-üzvi birləşmələr olur. Aşağıdakı cədvəldə suyun radiolizinin aralıq məhsullarının bir sıra aromatik birləşmələrlə reaksiya sürətinin sabitləri verilmişdir.

Qarışıq	e_{aq}	H	$\cdot OH$
Benzol	$9,0 \cdot 10^6$	$9,1 \cdot 10^8$	$7,8 \cdot 10^9$
Karbon tetraxlorid	$1,6 \cdot 10^{10}$	$3,8 \cdot 10^7$	NR
Xolorbenzol	$5,0 \cdot 10^8$	$1,4 \cdot 10^9$	$5,5 \cdot 10^9$
Xloroform	$3,0 \cdot 10^{10}$	NF	$5 \cdot 10^6$
a-Kresol	NF	NF	$1,1 \cdot 10^{10}$
p-Kresol	$4,2 \cdot 10^7$	NF	$1,2 \cdot 10^{10}$
1,2-dixlorbenzol	$4,7 \cdot 10^9$	NF	NF
1,3-dixlorbenzol	$5,2 \cdot 10^9$	NF	NF
1,4-dixlorbenzol	$5,0 \cdot 10^9$	NF	NF
1,2 dixloretilen	$7,5 \cdot 10^9$	NF	$6,2 \cdot 10^9$
Etilbenzol	NF	NF	$7,5 \cdot 10^9$
Nitrobenzol	$3,7 \cdot 10^{10}$	$1,0 \cdot 10^9$	$3,9 \cdot 10^9$
Fenol	$2,0 \cdot 10^7$	$1,7 \cdot 10^9$	$6,6 \cdot 10^9$
Piridin	$1,0 \cdot 10^9$	$7,8 \cdot 10^8$	$3,1 \cdot 10^9$
Tetraxloretilen	$1,3 \cdot 10^{10}$	NF	$2,8 \cdot 10^9$
Toluol	$1,4 \cdot 10^7$	$2,6 \cdot 10^9$	$3,0 \cdot 10^9$
Trixloretilen	$1,9 \cdot 10^9$	NF	$4,0 \cdot 10^9$
Vinilxlorid	$2,5 \cdot 10^8$	NF	$1,2 \cdot 10^9$
m-ksilen	NF	$2,6 \cdot 10^9$	$7,5 \cdot 10^9$
o-ksilen	NF	$2,6 \cdot 10^9$	$6,7 \cdot 10^9$
p-ksilen	NF	$3,2 \cdot 10^9$	$7,0 \cdot 10^9$

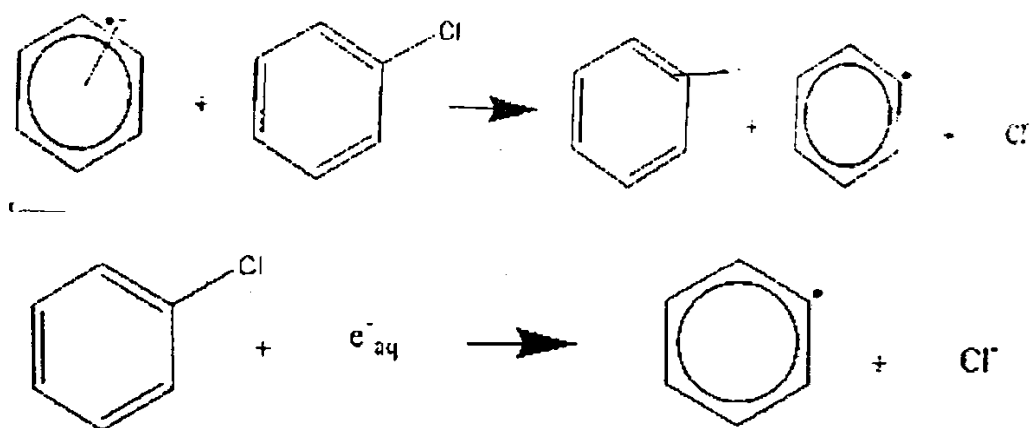
Cədvəldən görüldüyü kimi ehtimal olunan üzvi toksiki komponentlərin molekullarının suyun radioliz məhsulları olan H, hidratlaşmış elektron və OH radikalları ilə reaksiyaya girərək parçalanma ehtimalı var, lakin daha effektiv reaksiyalar OH radikalları ilə baş verir. OH radikallarının benzol ilə reaksiyası ətraflı tədqiq olunmuş və göstərilmişdir ki, bu reaksiya nəticəsində radikalları əmələ gəlir. Yaranmış radikallar həll olmuş oksigen radikalları ilə reaksiyaya girərək çevrilmələrə məruz qalır.



Aromatik birləşmələrin elektronlarla reaksiyası nəticəsində radikal ion əmələ gəlir:



Yaranmış radikal ionlar xlor aromatik birləşmələr olduqda onlarla asan reaksiyaya girə bilərlər;



Hər üç kanal nəzərə alındıqda parçalanma sürəti $W = (K_1^* + K_2^* + K_3^*) \cdot M$ ifadəsi ilə təyin olunur. Burada - K_1^*, K_2^*, K_3^* uyğun reaksiyaların effektiv sürət sabitidir. Parçalanma üçün tələb olunan dozanın qiyməti (D) başlanğıc (C_0) və həmin dozada formalaşan qatılıqların (C) qiyməti ilə müəyyən olunur: $C = C_0 \cdot e^{-K \cdot D}$

Yuxarıda qeyd edildiyi kimi göstərilən bütün reaksiyalara həm də mühitin pH göstəricisinin təsiri var. Belə ki, pH-ın qiyməti dəyişdikcə suyun radiolizində yaranan aktiv zərrəciklərin çıxımları və uyğun reaksiyalarının sürət sabitləri dəyişmiş olur.

- Üzvi həlledici əsaslı tullantılar.

Üzvi həlledicilərin toksiki tullantılardan təmizlənmə zərurəti bir sıra hallarda meydana çıxır. Çox hallarda həlledici kimi istifadə olunan üzvi birləşmələrdə istifadədən sonra toksiki komponentlər qalmış olur. Məsələn, transformatorlardan polixlorbifenillərlə çirklənmiş yağın çıxarılmasından sonra onun daxili divarlarının təmizlənməsi üçün heksandan yaxud digər həlledicilərdən istifadə edilir. Nəticədə polixlorbifenillərlə çirklənmiş heksan məhlulu alınır və bu proses transformator qurğularında istifadə olunan yağın təmizlənməsinin tam başa çatması üçün aparılır. Bu halda radiasiya texnologiyalarının tətbiqi ilə həlledicilərinin toksiki tullantılardan təmizlənməsi zamanı baş verən fiziki-kimyəvi proseslər (toksik tullantıların radiolitik parçalanması) həlledicinin radiolizi zamanı yaranan aktiv zərrəciklərin toksiki tullantı molekulları ilə mümkün reaksiyaları əhatə edir. Radiasiya texnologiyalarının tətbiqi imkanlarının qiymətləndirilməsi bu fiziki-kimyəvi proseslərin öyrənilməsini tələb edir. Bu prosesə təsir edən əsas faktorlar temperatur, məhlulun fiziki-kimyəvi parametrləri (toksik komponentlərin qatılığı və tərkibi, pH

göstəricisinin qiyməti) təhlil edilməlidir. Qeyd etmək lazımdır ki, üzvi həlledicilərin bir çoxunun radiolizində hidrogen atomu və müxtəlif karbohidrogen tərkibli radikalların böyük çıxımla yaranmasına baxmayaraq (radikalların radiasiya kimyəvi çıxımı doymuş karbohidrogenlər halında təxminən 5molekul/100 eV təşkil edir. Polixlorbifenillərin parçalanması üçün zəruri olan solvatlaşmış elektronların çıxımı çox kiçik olur. Məsələn, n-heksanın radiolizi zamanı solvatlaşmış elektronun radiasiya kimyəvi çıxımı 0,12 elektron/100 eV. Bu səbədən həlledicilər kimi polyar üzvi birləşmələrin istifadə edilməsi zərərsizləşdirmə prosesinin effektivliyinin artırılması üçün daha məqsədə uyğun olardı. Qeyri polyar həlledicilərin istifadəsi zamanı radioliz prosesində yaranan karbohidrogen tərkibli radikallarının toksiki tullantı molekulları ilə reaksiya sürətinin artırılması üçün prosesin nisbətən yüksək temperaturda aparılması zərurəti yaranır.

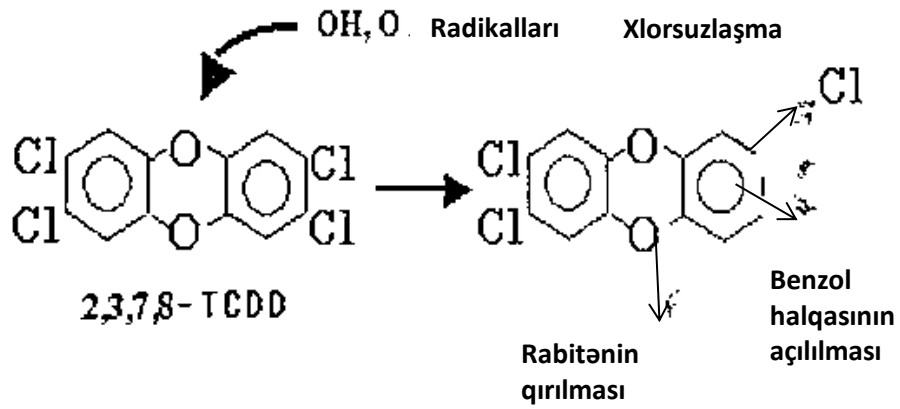
Radiasiya texnologiyasının tətbiqi ilə üzvi həlledici əsaslı məhlulların təmizlənməsinin ikinci istiqaməti polixlorbifenillərlə çirklənmiş transformator yağlarının zərərsizləşdirilməsi prosesidir. Transformator yağı mürəkkəb karbohidrogen tərkibinə malik olmaqla özündə bir sıra komponentləri birləşdirir: parafinlər 10-15%, naftenlər yaxud sikloparafinlər 60-70%, aromatik karbohidrogenlər 15-20%, asfalt-qətran maddələri 1-2%, kükürd birləşmələri <1%, azot birləşmələri <0,8%, naften turşuları <0,02%, antioksidləşdirici qarışıq (ionol) <0,2-0,5% [119, s. 192]. Polixlorbifenillərlə çirklənmiş transformator yağının radiolizi zamanı şüalanma enerjisi sistemin komponentləri tərəfindən onların molekullarının elektron sıxlığına mütənasib olaraq udulur. Transformator yağının tərkibi nəzərə alınmaqla ionlaşdırıcı şüalanmanın enerjisinin əsasən parafinlər, naftenlər yaxud sikloparafinlərin və aromatik karbohidrogenlər molekulları tərəfindən udulur. Radiasiya texnologiyalarını tətbiqi zamanı yuxarıda göstərilən molekulların radioliz prosesinin xüsusiyyətləri nəzərə alınmalıdır. Bu xüsusiyyətlər sırasına yaran bilən hidrogen atomlarının, müxtəlif tərkibli karbohidrogen radikallarının və həll olmuş oksigenlə baş verə biləcək mümkün reaksiyaların kinetik parametrləri nəzərə alınmalıdır. Bundan əlavə aromatik birləşmələrin bəzilərinin sensibilizator xüsusiyyəti nəzərə alınmalıdır.

Hazırda Beynəlxalq Atom Enerjisi Agentliyi radiasiya texnologiyalarının tətbiqi ilə əlaqədar aşağıdakı istiqamətlərdə ətraf mühit problemlərin həllinə yönəlmiş tədqiqatların aparılmasını prioritet istiqamət kimi müəyyən etmişdir. Bu istiqamətdə aparılan tədqiqatlar aşağıdakı sahələri əhatə edir [134,s.20].

1. Radiasiya texnologiyası əsasında atmosfərə atılan emissiya qazlarının təmizlənməsi. Bu sahədə əsasən İstilik Elektrik Stansiyalarından atılan toksiki qaz tullantılarının (NO_x , SO_2 , H_2S , karbon oksidi və qatışıqda olan karbohidrogen qaz birləşmələri və.s. təmizlənməsi üçün radiasiya texnologiyalarının tətbiqi imkanları araşdırılır. Hazırda, bir sıra Avropa ölkələrində (Polşa və.s) elektron sürətləndiricilərin tətbiqi ilə İstilik Elektrik Stansiyasından buraxılan toksiki qazların təmizlənməsi üçün sənaye miqyaslı radiasiya texnoloji qurğu fəaliyyət göstərir [134,s. 43].

[166, s.35] işində NO , SO_2 qazlarının təmizlənmə mexanizmləri öyrənilmiş və bu mexanizmdə azot oksid qazının oksigen atomları, ozon və HO_2 radikalları ilə reaksiya NO_2 -yə çevrilməsi və OH radikalları ilə reaksiya nəticəsində nitrat turşusunun və onun amonyakla reaksiyası nəticəsində amonnyum nityrata çevrilməsi öyrənilmişdir. SO_2 qazının amonyak və su molekullarının iştirakı ilə amonnyum sulfata və son nəticədə oksigenlə reaksiya nəticəsində amonnyum sulfat duzuna çevrilməsi aparılır. Karbon qazının digər zərərsizləşdirilmə reaksiyası onun OH radikalları ilə reaksiya nəticəsində SO_3 -ə çevrilməsi daha sonra su və amonyakın iştirakı ilə amonnyum sulfat duzuna çevrilməsini əhatə edir. Digər işdə [134, s.20-21] uçucu üzvi birləşmələrin təmizlənməsi üçün radiasiya texnologiyalarının tətbiqi imkanları öyrənilmişdir. Bunların içərisində alfatik karbohidrogenlərin, politsiklik və aromatik birləşmələrin və onların xlorlu birləşmələrinin elektron sürətləndiricilərinin tətbiqi ilə zərərsizləşdirilməsi prosesi öyrənilmişdir. Bu növ birləşmələr məişət tullantılarının yandırılması və dizel mühərriklərinin istifadəsi zamanı atmosfer havasına buraxılır. Ən mühim cəhət bu texnologiyanın tətbiqi ilə məişət tullantılarının yaranması zamanı atmosfərə buraxılan və yüksək dərəcədə toksikliyə malik dioksinlərin zərərsizləşdirmək imkanının olmasıdır. [182, s.3164-3170] işində göstərilmişdir ki, 30 kGy doza ilə şüalandırıldıqda dioksinlərin parçalanma dərəcəsi

100%-ə yaxın olur. Proses 200 K-də aparıldıqda dioksinlərin ilkin qatılığı 1,0 nq/m³dən 0,1 nq/m³-a qədər azalır. Alınmış nəticələr oksigen atomları və OH radikallarının dioksin molekullarının reaksiyası ilə izah edilir.



2. Radiasiya texnologiyalarının maye tullantılarının təmizlənməsi prosesinə tətbiqi.

Su əsaslı tullantıların radiasiya texnologiyaları ilə təmizlənməsi üzrə aparılan tədqiqat işləri, elmi araşdırmalar, pilot və sənaye miqyaslı texnoloji qurğuların istifadə olunmasına gətirib çıxarmışdır. Bu tipli qurğular əsasən məişət tullantılarının, kənd təsərrüfatı tullantılarının və müxtəlif sənaye tullantılarının toksiki komponentlərdən təmizlənməsi üçün istifadə edilir. Bəzi hallarda radiasiya texnologiyasının tətbiqi adi ənənəvi təmizlənmə texnologiyalarına nisbətən iqtisadi cəhətdən daha səmərəli olur [98, s.272-308]. Hazırda bu sahədə sənaye qurğuları inkişaf etmiş ölkələrdə (Amerika Birləşmiş Ştatları, Yaponiya, bir sıra Avropa ölkələri və Rusiyada) fəaliyyət göstərirlər [167]. Beynəlxalq Atom Enerji Agentliyinin müəyyən etdiyi istiqamətlərdən biri kimi radiasiya texnologiyalarının daha mürəkkəb üzvi toksiki komponentlərdən təmizlənmə üzrə araşdırmalar davam edir. [167] işində Ketoprofen, diklofenak, İbuprofen, Dietil ftalat, Bisfenol-A, triklosan, difenilamin, 4-oktilfenol, 4-nonilfenol, 17-b-estradiol, 17-a-estradiol, estriol və estron toksiki komponentlərin 50 kGy-yə qədər doza intervalında deqradasiya prosesləri öyrənilmişdir. Tədqiq olunan bu komponentlərin deqradasiya dərəcələri 50 kGy-də 80-90% intervalında olur.

8.2. Radiasiya-kimyəvi qurğuların məhsuldarlığının hesablanması

Enerjitiv proseslərin həyata keçirilməsi üçün radiasiya-kimyəvi texnologiyaların bir sıra üstünlükləri vardır [8, s.24; 198, s.76-83].

İlkin kimyəvi proseslərin baş verməsi üçün ionlaşdırıcı şüalanma enerjisi sərf olunduğundan bu prosesləri aşağı temperaturlarda aparmaq mümkündür. Radiasiya-kimyəvi proseslər əlavə kimyəvi maddələr olmadığı üçün (katalizatorlar və s.) yanğın və partlayış təhlükəsi aradan qalxmış olur. Bu proseslərin şüalanma doza gücünü dəyişməklə asanlıqla tənzimləmək olur. Bu texnologiyalar tərkibində az miqdarda toksiki tullantılar olan böyük həcmli sistemlərin (tullantı suları, tullantı qazları və s.) təmizlənməsi üçün effektiv üsuldur. Şüalanma mənbələri sistemə vahid zamanda daha çox enerji verə bilmək qabiliyyətinə malikdirlər (elektron sürətləndiriciləri) [73, s.94-98].

Prinsipcə radiasiya-kimyəvi proseslərin həyata keçirilməsi üçün bir neçə növ şüalanma mənbələri istifadə oluna bilər. Bunların nüvə reaktorlarının qarışıq neytron qamma şüalanması, “mantel” tipli reaktor şüalanması (kimyəvi proses aparılan zona aktiv zonadan ayrılmış olur), bölünmə qəlpələrinin istifadəsi (nüvə-kimyəvi proses), izotoplar (qamma və elektron şüalanma mənbələri kimi) və yüklü zərrəciklər, əsasən elektron sürətləndiricilər daxildir. Bu mənbələrin istifadəsi üzrə müxtəlif qiymətləndirmələr aparılmış, lakin bu araşdırmalar ilkin səviyyədə qalmaqdadırlar.

Radiasiya-kimyəvi texnologiyada praktiki istifadə olunan şüalanma mənbələri 2 qrupa bölünür:

- İzotop şüalanma mənbələri - ^{137}Cs və ^{60}Co
- Elektron sürətləndiriciləri.

Hazırda istifadə olunan ^{60}Co izotopunun xüsusi aktivliyi 1,85-3,7 TBk/q (50-100 Ku/q) ^{137}Cs izotopunun xüsusi aktivliyi 0,925 TBk/q (25 Ku/q) təşkil edir. Bu səbəbdən ^{60}Co izotopu sənayedə daha geniş istifadə olunur. ^{60}Co izotopunun ^{137}Cs izotopuna nisbətən digər fərqləri də vardır. ^{60}Co izotopunun buraxdığı qamma şüalarının enerjisi 1,25 MeV, ^{137}Cs izotopunun buraxdığı qamma şüalarının enerjisi isə 0,66 MeV-dir. Bu izotopların yarımparçalanma periodları uyğun olaraq 5,27 il və 30,174 ildir. İzotop matrisalarının daxili udulması ^{60}Co izotopu üçün 10%, ^{137}Cs

izotopu üçün isə 50% -ə çata bilmir. Bunlar arasında ən böyük fərq ekspozisiya doza gücünün ^{60}Co izotopunun qamma şüalanmasında ^{137}Cs izotopunun şüalanmasının doza gücündən təxminən 5 dəfə çox olmasıdır. Bu izotopların qiymətləri arasında böyük fərq yoxdur ~ 1 \$/Ku. Yuxarıda göstərilən məlumatlar əsasında suyun təmizlənmə prosesində ən çox istifadə olunan qamma şüalanma mənbəyi ^{60}Co -dir.

1. Co^{60} doza gücü bir çox hallarda kifayət deyildir. Zəruri texnoloji çıxımı (sürəti) təmin edə bilmir.
2. Yarımparçalanma müddəti Co^{60} 5,27 il təşkil edir. Bu isə o deməkdir ki, mənbə öz aktivliyini hər il 12,5% itirir.
3. Co^{60} yuxarıda göstərilən səbəblərdən əsasən elmi tədqiqat və pilot layihələrində daha çox işlənir.
4. Bir çox hallarda toksiki tullantıların parçalanması oksigen mühitində daha sürətlə gedir. Bu səbəbdən mümkün proseslərin qaz fazasında aparılması daha effektiv olur. Lakin bu halda şüalanma enerjisinin udulması az effektivdir.
5. Elektron sürətləndiricilər və Co^{60} izotopunun tətbiqi ilə əlaqədar olaraq fərq e-sürətləndiricilərinin doza gücünün bir neçə tərtib yüksək olmasıdır. Lakin bu halda da doza gücü artdıqca radikalların rekombinasiya reaksiyalarının sürəti artdığından onların molekulların parçalanmasında iştirakı zəifləyir.

$$[R]^2 M = G \cdot J \cdot 10^{-2}$$

Burada R –radikalların stasionar konsentrasiyası, G – radiasiya-kimyəvi çıxım molekul/100 eV, J - doza gücüdür.

$$R = \sqrt{\frac{GJ}{M}}$$

$$R \sim J^{\frac{1}{2}}$$

Yəni, radikalların konsentrasiyası doza gücünün kvadrat kökü ilə düz mütənasibdir.

6. Elektron sürətləndiriciləri və Co^{60} izotop mənbələrində yaranan digər fərq elektronların mühitdə daha kiçik qaçış məsafəsinə malik olmasıdır. Bu səbəbdən e-sürətləndiricilərlə şüalanma zamanı vahid məsafədə udulan

enerji $\left(\frac{dE}{dx}\right)$ daha böyükdür.

Cədvəl 8.2.1

Müxtəlif enerjili elektronların suyun şüalanması zamanı enerji itkiləri

Elektronların enerjisi, MeV	0,50	1,00	1,50	2,00
Enerji itkisi, MeV·sm ² /q	4,35	3,50	3,25	3,00
Qaçış məsafəsi, sm	0,20	0,50	0,80	1,20

Radiasiya-kimyəvi texnologiya kimya texnologiyasının spesifik bir sahəsidir. Bu səbəbdən radiasiya-kimyəvi qurğuların məhsuldarlığının hesablanması üçün xüsusi metodikalar işlənmişdir [26, s.80; 91, s.31-35; 30, s.96; 42, s.152; 71, s.176; 72, s.46-47; 73, 74, s.218-219; 75, s.347-353; 90, s.117; 94, s.328; 95, s.167; 103, s.134; 106, s.64; 114, s.302; 118, s.43; 122, s.70-72; 123, s.136; 145, s.701-714; 280, s.226-239].

Radiasiya-kimyəvi qurğunun məhsuldarlığı aşağıdakı ifadə ilə hesablanıla bilər.

$$Q = 3,6 \cdot 10^3 P \mu / D \text{ (kq/saat)} \quad (8.2.1)$$

burada P - ionlaşdırıcı mənbənin gücü (kVt);

D – udulan doza (kGy);

μ - mənbənin gücünün istifadə olunma əmsalidir.

Qeyd etmək lazımdır ki, μ parametrinin qiyməti qamma şüalanma üçün 0,2-0,4, elektron şüalanması zamanı isə 0,4-0,8 təşkil edir.

Yaxud

$$Q = 3,73 \cdot 10^{-4} G M P \mu \text{ (kq/saat)} \quad (8.2.2)$$

burada G – baş verən prosesin radiasiya-kimyəvi çıxımı (molekul/100 eV);

M – maddənin molekul çəkisidir.

Qeyd etmək lazımdır ki, son ifadənin istifadəsi zamanı radiasiya-kimyəvi çıxımın doza gücündən və udulan dozadan asılılığı nəzərə alınmalıdır. Ona görə də (8.1) ifadəsi daha universaldır. (8.1) ifadəsi ilə müxtəlif məhsuldarlıq üçün tələb olunan dozanın qiyməti ilə qurğunun gücü arasında hesablanmış asılılıq xətti xarakter daşıyır. Məsələn, məhsuldarlığın 10^4 kq/saat olduğu halda tələb olunan dozanın

qiyməti $\sim 5 \cdot 10^2$ kGy qiymətinə $\sim 10^4$ kVt-lıq qurgu tələb olunur. Əgər məhsuldarlıq 10^5 kq/saat-dırsa, onda bu qiymət 10^3 kVt təşkil edir.

8.3. Radiasiya-kimyəvi qurğuların iqtisadi göstəricilərinin qiymətləndirilməsi

[74, s.218-219] işində elektron sürətləndiricilər üçün texniki-iqtisadi göstəricilərin hesablanması üzrə metodika işlənmişdir. İstifadə olunan elektron sürətləndiricisinin qiyməti (K_S) elektronların enerjisindən və elektron dəstəsinin gücündən asılıdır.

$$K_S = \delta E \sqrt{N}$$

burada N elektron dəstəsinin gücü (kVt);

δ - mütənasiblik əmsalıdır və müxtəlif elektron sürətləndiricilər üçün 22-80 intervalında dəyişir;

E – elektronların enerjisidir (MeV).

Radiasiya-texniki qurğunun yaradılması üçün əsaslı vəsaitlər aşağıdakı komponentlərdən ibarətdir.

$$K_{RTQ} = K_S + K_{RM} + K_N + K_K + K_T$$

burada K_{RM} – radiasiya müdafiəsi işlərinin qiyməti;

K_N – nəqliyyat xərcləri;

K_K – kommunikasiya işlərinin xərcləri;

K_T – tikinti quraşdırma işlərinin xərcləri.

Bu xərclərin bir hissəsi elektron sürətləndiricisinin qiymətinə daxil olur. Ona görə də radiasiya-kimyəvi qurğunun yaradılması üçün xərclər əsasən elektron sürətləndiricisinin qiyməti ilə müəyyən olunur.

Radiasiya qurğusunun istismar xərcləri əsasən amortizasiya xərcləri ilə müəyyən olunur. Bu isə radiasiya-texniki qurğunun təxminən 15%-ni təşkil edir. Nəticə etibarı ilə radiasiya –texniki qurğunun məhsuldarlığı aşağıdakı ümumi ifadə ilə təyin olunur.

$$Q_{RTQ} = 3,6 \cdot q k_1 k_2 T_S \text{ ton/il}$$

burada k_1 qurğunun yüklənmə əmsalı;

k_2 – işçi vaxtın işlənmə əmsalı;

T_S qurğunun işləmə vaxtıdır (saat/il).

$$q = \mu \mu^* \cdot N / D_{min} \text{ (kq/s)}$$

burada μ - mənbəyin gücünün istifadə olunma əmsalıdır;

μ^* - elektron dəstəsinin güc itkisini xarakterizə edən əmsaldır;

D_{min} – konkret radiasion proses üçün minimal icazə verilən doza qiymətidir (kGy).

Son nəticədə elektron sürətləndiricilər əsasında qurğunun məhsuldarlığı və ümumi xərclər arasında aşağıdakı ifadə alınır.

$$X = \frac{\sigma E D_{min}}{\sqrt{N T_S \mu}}$$

Cədvəl 8.3.1

Elektron sürətləndiricilərin təsiri altında qarışıqların təmizlənməsi qiymətləri

Birləşmələr	kVt/1000 US 1 qal
Benzol	0,53
Toluol	0,43
Ksilen	13,0
Fenol	0,47
Metilen göy	0,22
Trixloretillen	0,52
Tetraxloretilen	26,0
Xloroform	212,0
Karbon tetraxlorid	0,55
Vinil xlorid	0,52

Tullantı sularının kombinə edilmiş elektron şüa və koaqulyasiya üsulu ilə təmizlənməsi üçün istifadə olunan komersiya qurğusunun İqtisadi qiymətləndirilməsinin həyata keçirilməsi [47, s.788-800] işində verilmişdir.

Bu üsulla həcmi gündə 3 000 m³ olan sənaye tullantı sularının və həcmi gündə 4000 m³ olan məişət sularının qarışıqından ibarət su kütləsinin təmizlənməsi üçün tələb olunan dozanın qiyməti 3,5 kGy və elektron sürətləndiricisinin gücü 300-350

kVt olan 2 “Elektron–19” tipli şüa mənbələrindən istifadə edilmişdir. Bir elektron sürətləndiricisinin gücü 200 kVt, elektronların enerjisi 1 MeV, çıxış pəncərəsinin eni 2 m, texniki istifadə əmsalı 0,85, f.i.ə. 80% və işləmə müddəti 12 il təşkil edir. Şüalandırılmamışdan əvvəl su kütləsi kimyəvi işlənməyə, dəmir sulfatla doydurulmuş koagulyasiya prosesinin və son olaraq sedimentasiya və çöküntülərin uzaqlaşdırılması prosesinə və s. məruz qalır.

Tullantı sularının birgə elektron şüa və koagulyasiya üsulu ilə təmizlənməsi 0,25 \$/m³ qiymətləndirilmişdir. Mövcud olan üsullarla təmizlənmə qiyməti isə 0,45-0,65 \$/m³-ə bərabərdir. Göründüyü kimi tullantı sularının yuxarıda göstərilən kombinə edilmiş üsulla təmizlənməsi iqtisadi cəhətdən daha sərfəlidir. Cədvəl 8.3-də kombinə edilmiş üsulla təmizlənmə prosesi üçün istifadə edilmiş elektron sürətləndiricisinin qurulması üçün tələb olunan xərclər haqqında məlumat verilmişdir.

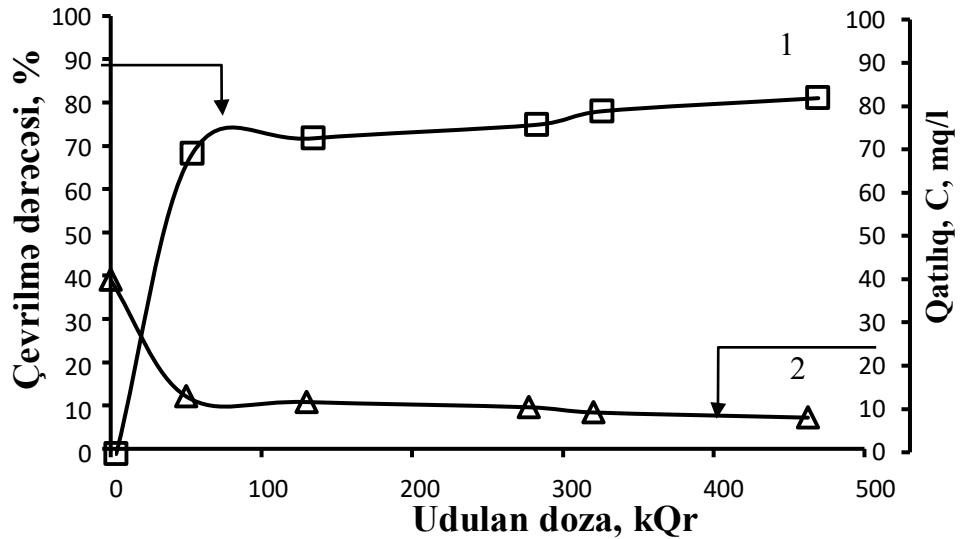
Cədvəl 8.3.2
Kommersiya elektron şüa qurğusunun qurulması üçün kapital xərclər və cari xərclər

Xərclərin növü	Xərclər	Qiymətlər, ABŞ \$
Kapital qoyuluşu	İki kaskadlı elektron sürətləndiricisi- “Elektron 23”	1 500 000
	Bina və bioloji mühafizə	1 500 000
	Əsas (qeyri radioaktiv) avadanlıqlar	1 100 000
	Köməkçi avadanlıqlar	20 000
	Tikinti materialları və avadanlıqlar üçün ümumi xərclər	1 880 000
	Proyekt işləri	50 000
	Montaj, nizamlaşdırma və işə salmaq	180 000
	Ümumi kapital xərclər	2 110 000
İllik cari xərclər	Amortizasiya	190 000
	Avadanlıqların və binanın təmirinin cari xərcləri	170 000
	Sürətləndiricinin elektroenerjisi və soyudulması	110 000
	Hava daxil olmaqla kimyəvi reaktivlər	70 000
	İşçilərin əmək haqqı	90 000
	Ümumi illik cari xərclər	630 000

8.4. Yağların polixlorbifenildən təmizlənməsi zamanı tələb olunan dozanın və toksiklik dərəcəsinin qiymətləndirilməsi

Yağların polixlorbifenildən təmizlənməsi zamanı tələb olunan dozanın və toksiklik dərəcəsinin qiymətləndirilməsi polixlorbifenillərin qatılığının və çevrilmə

dərəcəsinin udulan dozadan asılılıqlarına əsasən aparılmışdır. Şəkil 8.4.1-də polixlorbifenil (0,25 ml) + heksan (8 ml)+ izopropil spirti (0,5 ml) sisteminin radiolizi zamanı KOH (0,1 q) iştirakı ilə aşağı (polixlorbifenil 194) 40 mq/kq qatılıqlı izomerlərin çevrilmə dərəcəsinin (əyri 1) və qatılığının (əyri 2) udulan dozadan asılı olaraq dəyişmə kinetikasi verilmişdir.



Şəkil 8.4.1. Polixlorbifenil (0,25 ml) + heksan (8 ml)+ izopropil spirti (0,5 ml) sisteminin radiolizi zamanı KOH (0,1 q) iştirakı ilə aşağı xlor tərkibli (polixlorbifenil-194) 40 mq/kq izomerinin çevrilmə dərəcəsinin (əyri 1) və qatılığının (əyri 2) udulan dozadan asılı olaraq dəyişmə kinetikasi.

Analoji asılılıqlar nisbətən yüksək qatılıqlı izomerlər üçün də öyrənilmişdir. Alınmış nəticələr şəkil 8.4.2 və 8.4.3-də verilmişdir.

Dozadan asılı olaraq eksponensial xarakterli kinetik əyrilərdən qatılığın azalması üçün lazım olan dozanı qəbul edərək son icazə verilən qatılığa qədər polixlorbifenil parçalanması üçün lazım olan dozanı hesablamaq olar. Qatılığın dəyişməsinin kinetik əyrisi aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$C = C_0 \exp \left(-\frac{kD}{I} \right),$$

burada:

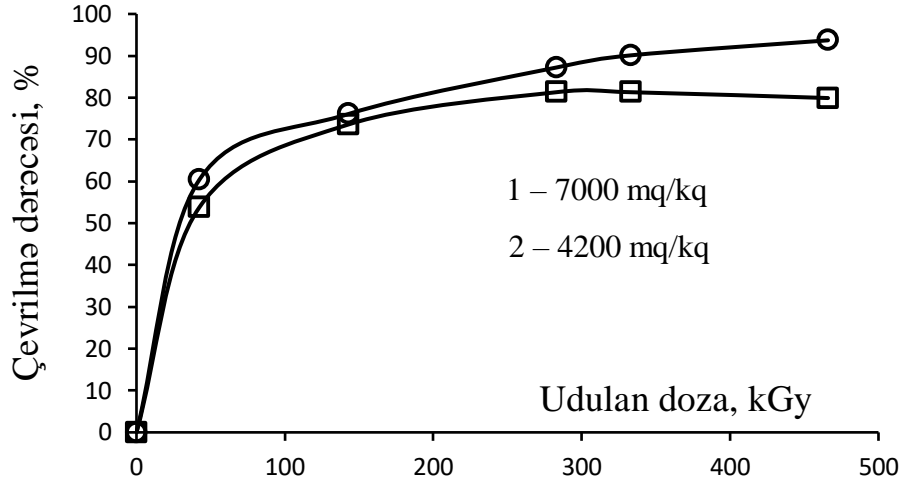
C_0 – polixlorbifenil ilkin qatılığı, mq/l;

C – suda son yol verilən qatılıq (10^{-3} mq/l);

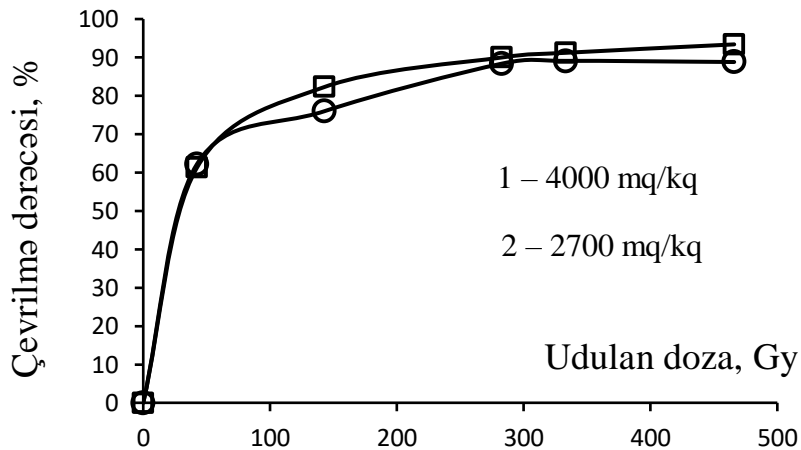
I – dozanın gücü, Gy/s;

k – polixlorbifenilin parçalanmasının sürət sabiti, s⁻¹;

D - son yol verilən qatılığa qədər polixlorbifenilin parçalanması üçün dozanın qiyməti, kGy.



Şəkil 8.4.2. Polixlorbifenil (0,25 ml) + heksan (8 ml)+ izopropil spirti (0,5 ml) sisteminin radiolizi zamanı KOH (0,1 q) iştirakı ilə yüksək qatılıqlı polixlorbifenil (101), polixlorbifenil (149-118) izomerlərin çevrilmə dərəcəsinin (əyri 1-polixlorbifenil (101)) və (əyri 2-polixlorbifenil (149-118)) udulan dozadan asılı olaraq dəyişmə kinetikasi.



Şəkil 8.4.3. Polixlorbifenil (0,25 ml) + heksan (8 ml)+ izopropil spirti (0,5 ml) sisteminin radiolizi zamanı KOH (0,1 q) iştirakı ilə yüksək qatılıqlı polixlorbifenil (153), polixlorbifenil (138) izomerlərin çevrilmə dərəcəsinin (əyri 1-polixlorbifenil (153)) və (əyri 2-polixlorbifenil (138)) udulan dozadan asılı olaraq dəyişmə kinetikasi.

Yuxarıda qeyd edilən tənlikdən qatılıq üçün bu ifadəni alırıq:

$$\ln C = \ln C_0 - \frac{kD}{I} \text{ və ya } \ln \frac{C_0}{C} = \frac{kD}{I},$$

Buradan dozanın qiymətini təyin etmək üçün alırıq:

$$D = \frac{I}{k} \ln \frac{C_0}{C}$$

$I=0,30 \text{ Gy/s}$, $C_0= 40 \text{ mq/l}$, $C= 10^{-3} \text{ mq/l}$ və $k=0,4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ olduqda alırıq

$$D=0,3 \cdot 10,7 / 0,4 \cdot 10^{-5} = 8 \cdot 10^5 \text{ Gy} = 800 \text{ kGy}.$$

Beləliklə, su mühitində ilkin izomer qatılığı 40 mq/l olur, son yol verilən qatılığa qədər polixlorbifenil-194-ün parçalanması üçün udulan dozanın zəruri qiyməti, 800 kGy təşkil edir.

Transformator yağının polixlorbifenildən təmizlənməsi hallarında tərkibində 40 mq/l polixlorbifenil olan ekoloji təhlükəsiz tullantıların qəbul edilən qiymətləri ~2-3 mq/l təşkil edir. Bu halda yağların təmizlənməsi üçün tələb olunan doza: $D=0,75 \cdot 10^5 \cdot 2,57=193 \text{ kGy}$ təşkil edir.

Cədvəl 8.4.1

BST (Beynəlxalq Səhiyyə Təşkilatı) ekspert Komitəsinin təqdim etdiyi Beynəlxalq toksiklik əmsalları [113]

Konhener	Əmsal, WHO-TEF
3,3',4,4'-ТХБ (77)	0,0001
3,4,4',5'-ТХБ (81)	0,0001
2,3,3',4,4'-ПеХБ (105)	0,0001
2,3,4,4',5'-ПеХБ (114)	0,0005
2,3',4,4',5'-ПеХБ (118)	0,0001
2',3,4,4',5'-ПеХБ (123)	0,0001
3,3',4,4',5'-ПеХБ (126)	0,1
2,3,3',4,4',5'-ГкХБ (156)	0,0005
2,3,3',4,4',5'-ГкХБ (157)	0,0005
2,3',4,4',5,5'-ГкХБ (167)	0,00001
3,3',4,4',5,5'-ГкХБ (169)	0,01
2,3,3',4,4',5,5'-ГпХБ (189)	0,0001

WHO - Beynəlxalq Səhiyyə Təşkilatı, TEF - Toksiki Ekvivalent Faktor

Göstərilən sistemlərə təsir etdikdə polixlorbifenil izomerlərinin

komponentlərinin qatılığı və spectral tərkibi dəyişir. Alınan nəticələr məhsulların ekvivalent toksiki qatılıq qiymətlərinin (TEC–Toxic Equivalent Concentrations) fərdi polixlorbifenil konqenerlərinin qatılıq qiymətlərinin toksiklik ekvivalenti faktorunun (TEF – Toxic Equivalent Factor) müvafiq qiymətlərinə vurulması yolu ilə qiymətləndirməyə imkan verir. Bəzi polixlorbifenil konqenerləri üçün beynəlxalq toksiklik əmsalının qiymətləri cədvəl 8.4.1-də verilib.

Göründüyü kimi TEF qiymətləri müxtəlif qrup konqenerlər üçün fərqlidir. orto vəziyyətdə (10^{-1} - 10^{-4}), həmçinin mono-orto vəziyyətdə (10^{-4} - 10^{-5}) əvəzləyicisi olmayan izomerlər üçün fərqlidir. Dioksinəbənzər polixlorbifenil izomerləri polixlorbifenil-77, polixlorbifenil-105, polixlorbifenil-156, polixlorbifenil-81, polixlorbifenil-114, polixlorbifenil-157, polixlorbifenil-127, polixlorbifenil-118, polixlorbifenil-167, polixlorbifenil-169, polixlorbifenil-123, polixlorbifenil-189 (10^{-4} - 10^{-5}) intervalında dəyişir. Digər izomerlər üçün TEF qiyməti 10^{-1} - 10^{-2} təşkil edir. Şəkil 8.1-8.3-də verilənlərə əsasən müəyyən edilmişdir ki, bu sistemin radiolizi zamanı polixlorbifenil izomerlərinin ümumi miqdarı 470 kGy dozada 21200 mq/l-dən 4321 mq/l qədər azalır. Bu TEC-in 212-43 mq/l azalmasına müvafiqdir, yəni ekvivalent toksik qatılığın qiymətlərinin 80% azalması müşahidə olunur.

8.5. Xloroformun sudan təmizlənməsinin optimal parametrlərinin hesablanması

- Udulma dozası gücünün təsiri.

Udulma dozası gücü rekombinasiya proseslərinin sürətinə təsir etməklə xloroformun parçalanma və ya deqradasiya sürətini azalda bilər.

$$W_{\text{rekom}} = W_{\text{reak}}$$

bərabərliyindən alırıq:

$$k_1 [\text{OH}]^2 = k_2 [\text{OH}] [\text{CHCl}_3]$$

yaxud bütün radikallar üçün,

$$k_1 [\text{R}]^2 = k_2 [\text{CHCl}_3] \text{ R}=\text{OH}, \text{H}, \dots$$

yazmaq olar. Radikalların yaranma sürəti,

$$W_{\text{yaranma}} = G \cdot J_0 \cdot 10^{-2}$$

Buradan radikalların stasionar qatılıqları üçün alırıq:

$$[R] = \sqrt{\frac{G \cdot J_0 \cdot 10^{-2}}{k_1}}$$

Bu tənlikdən aşağıdakı çevrilmələri aparmaq olar:

$$k_1 \sqrt{\frac{G \cdot J_0 \cdot 10^{-2}}{k_1}} = k_2 [\text{CHCl}_3]$$

yaxud,

$$J_0 = \frac{k_2^2 [\text{CHCl}_3]^2}{k_1 G \cdot 10^{-2}}$$

alırıq. Bu ifadə rekombinasiya proseslərinin və radikallarının xloroformla reaksiyası sürətlərinin bərabərliyinin alındığı doza gücünün qiymətini göstərir.

$$J < J_0$$

$$J < \frac{k_2^2 [\text{CHCl}_3]^2}{k_1 G \cdot 10^{-2}}$$

Bu doza gücündən kiçik qiymətlərdə yaranan radikallar əsasən xloroformla reaksiyaya girə bilirlər.

Aparılan təcrübə şəraitində J_0 -ın qiymətini hesablayaq:

$$J_0 = \frac{(5 \cdot 10^7)^2 \cdot \left(\frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}}\right)^2 \cdot (2,8 \cdot 10^{-3})^2 \cdot \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)^2}{5,3 \cdot 10^9 \cdot 2,7 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1}{\text{eV}}} = \frac{25 \cdot 10^{14} \cdot 7,8 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{1}{\text{s}^2}}{14,4 \cdot 10^7 \cdot \frac{1}{\text{s}} \cdot \frac{\text{L}}{\text{mol} \cdot \text{eV}}} =$$

$$\frac{195 \cdot 10^8 \frac{\text{mol} \cdot \text{eV}}{\text{L} \cdot \text{s}}}{14,4 \cdot 10^7} = 135 \cdot \frac{6 \cdot 10^{23} \text{ eV}}{10^3 \text{ ml} \cdot \text{s}} = 1,3 \cdot 10^{22} \frac{\text{eV}}{\text{ml} \cdot \text{s}}$$

$$J > 1,3 \cdot 10^{22} \frac{\text{eV}}{\text{q} \cdot \text{s}}$$

Göründüyü kimi xloroformun qeyri-zəncirvari reaksiya rejimində parçalanması zamanı doza gücünün çox böyük intervalında təmizləmə prosesi üçün yüksək doza gücünə malik ionlaşdırıcı şüa mənbələrindən istifadə etmək olar (izotop mənbələr üçün doza gücü $\sim 10^{15} - 10^{17} \frac{\text{eV}}{\text{q} \cdot \text{s}}$, elektron sürətləndiricilər üçün isə sürətləndiricinin gücündən asılı olaraq doza gücü $10^{18} \frac{\text{eV}}{\text{q} \cdot \text{s}}$ böyük olur.)

Qeyd edək ki, suyun xlorlaşması zamanı yaranan xloroformun miqdarı yol verilən hədd qatılığından bir neçə tərtib böyük ola bilər. Ona görə də bu halda

xloroformun yalnız qeyri-zəncirvari rejimdə parçalanması nəzərə alınmış və uyğun hesablamalar bu hal üçün aparılmışdır.

- Yol verilən hədd qatılığına kimi təmizlənmə üçün tələb olunan udulma dozasının qiyməti:

$$D = \frac{J}{k} \ln \frac{c_0}{c}$$

burada [J], rad/dəq (rad/s); k, s⁻¹; c₀, ilkin qatılıq; c, yol verilən qatılıq.

İstifadə olunan doza gücü 60 rad/san olduğundan xloroformun parçalanma sürəti W=k·[CHCl₃] düsturundan

$$W = 0,2 \cdot 10^{15} \frac{\text{molek}}{\text{q} \cdot \text{s}}, c_0 = [\text{CHCl}_3] = 1,6 \cdot 10^{18} \frac{\text{molek}}{\text{s}} \text{ və } c = 0,2 \frac{\text{mq}}{\text{L}}$$

(içməli suda xloroformun yol verilən qatılığı, Ümumdünya Səhiyyə Nazirliyinin tövsiyyəsi) olduğunu nəzərə alsaq:

$$k = \frac{W}{[\text{CHCl}_3]} = \frac{0,2 \cdot 10^{15}}{1,6 \cdot 10^{18}} = 0,13 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{s}} \text{ alarıq.}$$

- Nəticədə, yol verilən hədd qatılığına kimi təmizlənmə üçün tələb olunan udulma dozasının qiyməti üçün:

$$D = \frac{\frac{60 \text{ rad}}{\text{s}}}{0,13 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{s}}} \ln \frac{334,6}{0,2} = \frac{64}{0,13} \cdot 7,4 = 460 \cdot 7,4 \cdot 10^3 = 3404 \cdot 10^3 \text{ rad} =$$

$$= 34040 \cdot 10^2 \text{ rad} = 34 \text{ kGy}$$

$$D = 34 \text{ kGy alarıq.}$$

- Bəzi toksiki birləşmələr (xlorlu, hidrogen-sulfid və s.) ultrabənövşəyi oblastda udma spektrinə malik olduğundan suyun bu birləşmələrdən təmizlənmə prosesində istifadə oluna bilər. Təbii qazın hidrogen-sulfiddən təmizlənməsi üçün fotokimyəvi texnologiyaların istifadə imkanlarını aydınlaşdırmaq üçün CH₄-H₂S sistemini ultrabənövşəyi şüalarının təsiri altında fotoliz prosesi tədiq edilmiş və göstərilmişdir ki, baxılan sistemdə oksigen olduqda H₂S-n çevrilmə prosesi daha sürətlə gedir [50]. Alınan nəticələr cədvəl 8.5.1-də göstərilmişdir.

Göründüyü kimi, baxılan sistemlərdə hidrogen-sulfidin parçalanma dərəcəsi oksigenin miqdarından asılı olaraq 90%-ə çata bilər. Bu göstərici təbii qazın hidrogen-sulfiddən təmizlənməsinin fotokimyəvi texnologiyaların tətbiqi imkanlarını

artırır. Təklif olunan üsul metanın H₂S-dən fotokimyəvi təmizlənməsi əsasında patent alınmışdır (Müəlliflik şəhadətnaməsi №163475, - 1990).

Cədvəl 8.5.1

Metanın H₂S-dən fotokimyəvi təmizlənmə prosesinin göstəriciləri

T, °C	Komponentlərin parsial təzyqi, Torr			[O ₂] ₀ /[H ₂ S] ₀	Komponentlərin həcmdə faizlə miqdarı			Parçalanma dərəcəsi, %
	CH ₄	H ₂ S	O ₂		H ₂ S		SO ₂ şüalanmadan sonra	
					Şüalanmadan əvvəl	Şüalanmadan sonra		
30	760	40	-	5,3	5,3	3,3	-	32
30		40	20	4,9	4,9	1,6	0,04	66
30		40	60	4,7	4,7	0,8	0,1	85
30		40	100	4,5	4,5	0,4	0,3	92

NƏTİCƏLƏR

1. Müəyyən edilmişdir ki, metanın, benzolun və bifenillərin xlorlu birləşmələrinin suda və üzvi həlledicilərdə radiolizi zamanı paralel olaraq bu birləşmələrin radiolitik parçalanması, oksidləşməsi və xlorsuzlaşması prosesləri baş verir. Müxtəlif fiziki-kimyəvi metodlarla uyğun prosesləri xarakterizə edən parametrlərin (ilkin qatılığın, OKT və pH göstəricilərinin, qaz və maye məhsullarının qatılığı, yaranan məhsulların ultrabənövşəyi və infraqırmızı spektrlərinin intensivlikləri) udulan dozadan asılı olaraq dəyişmə kinetikasi və proseslərin mexanizmi öyrənilmişdir.
2. Xloroformun suda məhlulunun radiolizi zamanı onun zəncirvari parçalanmasının uyğun parametrləri təyin edilmiş və ilk dəfə olaraq 68 elementar reaksiyalar əsasında bu prosesin kinetikasi hesablanmışdır. Kinetik modelə əsasən prosesi xarakterizə edən parametrlərin qiymətləri hesablanmış və təcrübi qiymətləri arasında uyğunluq təklif edilən mexanizmin sistemin radioliz prosesinə adekvat olduğunu göstərir.
3. İlk dəfə olaraq 1,2,4-trixlorbenzolun (TXB) su mühitində radioliz prosesini xarakterizə edən fiziki-kimyəvi parametrlərin (pH, OKT göstəriciləri, H_2O_2 , CO_2 qatılıqları, ultrabənövşəyi spektrlərinin intensivliyi) dozadan asılı olaraq dəyişmə kinetikasi öyrənilmişdir. Alınmış nəticələr baxılan sistemin radiolizi zamanı paralel olaraq trixlorbenzolun oksidləşməsi və xlorsuzlaşma prosesinin getdiyini göstərir. Analoji kinetik qanunauyğunluqlar polixlorbifenillərin suda radiolizi zamanı da müşahidə olunmuşdur. Lakin bu halda baxılan sistemdə polixlorbifenillərlə yanaşı transformator yağı da olduğundan radioliz prosesində OKT parametri doza artdıqca artır.
4. İlk dəfə olaraq polixlorbifenillərin və 1,2,4-trixlorbenzolun qamma şüaların təsiri altında parçalanma proseslərinin kinetik qanunauyğunluqları tədqiq edilmiş və tədqiq olunan Sovtol-10 polixlorbifenil tərkibli yağın radiolizi zamanı yaranan aşağı xlor tərkibli polixlorbifenil birləşmələrinin radiasiya-kimyəvi çıxımları və polixlorbifenillərin ümumi radiasiya-kimyəvi çıxımı

müəyyən edilmişdir.

5. Polixlorbifenil tərkibli yağların ultrabənövşəyi fotolizi zamanı çevrilmə proseslərini xarakterizə etmək üçün bu yağların fiziki-kimyəvi və elektrofiziki parametrlərinin şüalanma müddətindən asılılığı öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, ultrabənövşəyi şüalanma nəticəsində yağın xüsusi müqaviməti xətti olaraq azalır. Elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, şüalanma müddəti artdıqca elektrik keçiriciliyinin dəyişməsinin aktivləşmə enerjisi azalaraq 3,5 saat şüalanma müddətində ~ 1 kkal/mol təşkil edir. Yağın özüllüyü də şüalanma müddəti artdıqca azalır və 3,5 saat müddətində $\sim 34,8$ mm²/san təşkil edir. Analoji asılılıqlar polixlorbifenillərin γ -şüaların təsiri altında radiolizi zamanı da müşahidə olunur.
6. Müəyyən edilmişdir ki, polixlorbifenillərin üzvi həlledicilərdə məhlullarının radiolizi zamanı polixlorbifenillərin qatılığının dozadan asılı olaraq dəyişmə xarakteri polixlorbifenil molekullarında xlor atomlarının sayı və yerləşməsi ilə müəyyən olunur. Bu asılılıq polixlorbifenillərin üzvi həlledicilərdə məhlulun radiolizi zamanı yüksək xlor tərkibli polixlorbifenillərin radiolitik parçalanması nəticəsində nisbətən aşağı xlor tərkibli polixlorbifenillərin yaranması ilə əlaqədardır. Müəyyən edilmişdir ki, KOH-ın polixlorbifenillərin üzvi həlledicilərdə məhlullarına əlavə edilməsi polixlorbifenillərin radiolitik çevrilmə prosesinin sürətinin artmasına gətirir. Müşahidə olunan asılılıq məhlulda KOH olduqda onun elektrolitik dissosiasiyası nəticəsində yaranan OH⁻ ionlarının polixlorbifenillərin parçalanma prosesində iştirak etməsi ilə əlaqədardır. İlk dəfə olaraq polixlorbifenil yağı + heksan + izopropil spirti + KOH sisteminin radiolizi prosesinin kinetik modelləşdirilməsi aparılmış və polixlorbifenillərin parçalanmasının, izopropil spirtinin, heksanın radioliz məhsullarının (H₂, C₂-C₁₂) radiasiya-kimyəvi çıxımları hesablanmış və ədəbiyyatda olan uyğun qiymətləri ilə müqayisə edilmiş və müşahidə olunan uyğunluq təklif olunan formal kinetik sxemin radioliz prosesinə adekvat olduğunu göstərir.

7. Trixlorbenzolun və polixlorbifenilin transformator yağında radioliz prosesinə nano- γ - Al_2O_3 -ün təsiri müxtəlif fiziki kimyəvi metodlarla öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, bu sistemlərə nano katalizator əlavə olunduqda oksidləşmə məhsulları olan CO_2 və H_2O_2 -nin radiasiya-kimyəvi çıxımı azalır, destruksiya məhsulu olan qazların (H_2 , C_1 - C_{12}) çıxımları isə artır. Xlorlu birləşmələrin ilkin qatılığı artdıqca H_2O_2 istisna olmaqla digər məhsulların çıxımları azalır. Baxılan doza intervalında (70 kGy-ə qədər) digər məhsullardan fərqli olaraq H_2O_2 -nin yaranma kinetikasında maksimum müşahidə olunur (10-15 kGy).
8. Radiasiya-kimyəvi texnologiyanın xlorlu üzvi birləşmələrin zərərsizləşməsinə tətbiqi imkanları təhlil edilmiş və ionlaşdırıcı şüaların təsiri nəticəsində toksiklik dərəcəsinin azalması müəyyən edilmişdir. Transformator yağının tərkibində ~ 40 mq/l qatılıqlı polixlorbifenil olduqda onun yol verilən qatılığa (10^{-3} mq/l) qədər təmizlənməsi üçün tələb olunan dozanın qiyməti 800 kGy, suyun xloroformdan yol verilən həddə ($6 \cdot 10^{-3}$ mq/l) qədər təmizlənməsi üçün 34 kGy udulma dozasının tələb olunduğu müəyyən edilmişdir. Alınmış nəticələr xlorlu üzvi birləşmələrin qatılığının kiçik qiymətlərində radiasiya-kimyəvi texnologiyanın mühitlərin bu toksiki komponentlərdən təmizlənməsi üçün perspektiv üsul olduğunu göstərir.

**DİSSERTASIYANIN NƏTİCƏLƏRİ ÜZRƏ ÇAP OLUNMUŞ
ELMİ İŞLƏRİN SİYAHISI**

1. Курбанов, М.А., Способ очистки метана от сероводорода, Авторское свидетельство №1632475, СССР, / Мамедов Х.Ф., Мустафаев И.И., Искендерова З.И. – 1991.
2. Курбанов, М.А., Искендерова, З.И. Роль хлорных соединений во вторичном загрязнении атмосферы // Nəsrəddin Tusinin 800 illik yubileyinə həsr edilmiş Respublika Elmi konfransının Materialları, – Azərbaycan, Bakı: – 02-03 aprel, – 2001.
3. Qurbanov, M.Ə., İskəndərova, Z.İ., Şəfiyeva, Ş.M. Hava mühitində xloroformun termiki çevrilmə prosesinin kinetikasi // “Ekologiya və Həyat Fəaliyyətinin Mühafizəsi” mövzusunda V Beynəlxalq elmi konfransın materialları, – Azərbaycan, Bakı: – 26-27 noyabr, – 2004.
4. Ahmedov, S.A., Gurbanov, M.A., Iskenderova, Z.I., Abdullayev, E.T., Ibadov, N.A. Radiation-chemical degradation of chloroform in water solutions // The fourth Eurasian conference "Nuclear Science and its Application", – Azerbaijan, Baku: – October 31-November 03, – 2006, – p.192 -193.
5. Qurbanov, M.Ə., Qurbanov, Ə.H., İskəndərova, Z.İ., Abdullayev, E.T., Şəfiyeva, Ş.M. polixlorbifenilli yağların ionlaşdırıcı və ultrabənövşəyi şüaların təsiri ilə çevrilmə qanunauyğunluqlarının tədqiqatı // Abşeron yarımadasının Radioekoloji Durumuna neft-qaz istehsalının təsirinə həsr edilmiş konfrans materialları, – Azərbaycan, Bakı: – 05- 07 dekabr, – 2007, – s. 23-24.
6. İskəndərova, Z.İ., Qurbanov, M.Ə., Şəfiyeva, Ş.M., Su mühitlərinin bioloji və kimyəvi təmizlənməsində yeni texnologiyalar // «Müasir dövr və Azərbaycanda ekoloji siyasət» mövzusunda elmi-nəzəri konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – 21- 22 dekabr, – 2007, – s. 111-112.
7. Gurbanov, M.A., Gurbanov, A.H., Abdullayev, E.T, Ahmadov, S.A., İskenderova, Z.İ., Aliyeva, S.H., Shefiyeva, Sh.M. Radiation-chemical processes in PCB oils and its water solutions // The Fifth Eurasian Conference

- on Nuclear Science and its Application, – Turkey, – 14-17 october, – 2008, – p. 188-189.
8. Qurbanov, M.Ə., Qurbanov, Ə.H., İskəndərova, Z.İ., Şəfiyeva, Ş.M., Əliyeva, S.H. Tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağlarının ionlaşdırıcı şüaların təsiri ilə radiolizi nəticəsində çevrilmə qanunauyğunluqlarının tədqiqi // Akademik M.F.Nağıyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – 10-11 noyabr, – 2008, – p. 302.
 9. Qurbanov, M.Ə., Qurbanov, Ə.H., İskəndərova, Z.İ. Radiasiya texnologiyasının energetikanın ekoloji məsələlərinin həllinə tətbiqi // Akademik Mahmud Kərimovun anadan olmasının 60 illiyinə həsr olunmuş beynəlxalq konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – 10-12 dekabr, – 2008, – s. 24.
 10. Qurbanov, M.Ə., İskəndərova, Z.İ., Abdullayev, E.T., Qurbanov, Ə.H., Şəfiyeva, Ş.M., Balayev, V.S. Polixlorbifenilin sulu məhlullarının fotolizi və radiolizinin tədqiqi // VII Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, посвященная 80-летию института нефтехимических процессов НАН Азербайджана, – Azərbaycan, Bakı: – 29 sentyabr-02 oktyabr, – 2009, – s. 102-103.
 11. Qurbanov, M.Ə., Qurbanov, Ə.H., Abdullayev, E.T., İskəndərova, Z.İ., Şəfiyeva, Ş.M., Əliyeva, S.H. İonlaşdırıcı şüaların təsiri ilə polixlorbifenilli yağların fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi // VII Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, посвященная 80-летию института нефтехимических процессов НАН Азербайджана, – Azərbaycan, Bakı: – 29 sentyabr – 02 oktyabr, – 2009, – s. 100-101.
 12. Qurbanov, M.Ə., Qurbanov, Ə.H., İskəndərova, Z.İ., İbadov, N.Ə., Şəfiyeva, Ş.M. Polixlorbifenil-propil spirti sisteminin radiolizi zamanı polixlorbifenilin xloruzlaşdırılması prosesinin tədqiqi // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Radiasiya Problemləri İnstitutunun 40 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – 03-05 noyabr, – 2009, – s. 30-32.
 13. Qurbanov, M.Ə. polixlorbifenilli transformator yağlarının heksan və propil

- spirti iştirakı ilə radiolizi / M.Ə.Qurbanov, E.T.Abdullayev, Ə.H.Qurbanov [və b.] // Azərbaycan Kimya Jurnalı, – Bakı: – 2010. №3, – s. 75-78.
- 14.Qurbanov, M.Ə. Polixlorbifenilli (polixlorbifenil) yağların γ şüalarının təsiri ilə çevrilmə qanunauyğunluqlarının tədqiqi / M.Ə.Qurbanov, Z.İ.İskəndərova, E.T.Abdullayev [və b.] // Kimya Problemləri, – Bakı: – 2010. №2, – s. 292-295.
- 15.Qurbanov, M.Ə., Abdullayev, E.T., Qurbanov, Ə.H., İbadov, N.Ə., İskəndərova, Z.İ. polixlorbifenilli transformator yağlarının heksan və propil spirtinin iştirakı ilə radiolizi // RPİ-nin direktoru, AMEA-nın müxbir üzvü, Əməkdar elm xadimi Adil Qəribovun 60 illik yubileyinə həsr olunmuş “Radiasiya və Ətraf Mühit” mövzusunda konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – 01-02 iyun, – 2010, – s. 18-19.
- 16.Qurbanov, M.Ə., İskəndərova, Z.İ., Şəfiyeva, Ş.M., Əliyeva, S.H. polixlorbifenilli yağların spirtli məhlulunun radioliz prosesinə KOH-ın təsiri // M.M.Məlikzadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi” mövzusunda beynəlxalq konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – 08-10 noyabr, – 2010, – s. 60-61.
- 17.Qurbanov, M.Ə., Qurbanov, Ə.H., İskəndərova, Z.İ., Əliyeva, S.H., Şəfiyeva, Ş.M. polixlorbifenilli yağların Radiasiya kimyəvi üsulla təmizlənməsi // Akademik T.H Şahtaxtiniskinin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransı, – Azərbaycan, Bakı: – 27-28 oktyabr, – 2011, – s. 216-217.
- 18.Qurbanov, M.Ə., Qurbanov, Ə.H., İskəndərova, Z.İ., Şəfiyeva, Ş.M., Əliyeva, S.H., Cavanşirova, Ə.Ə. Polixlorbifenilli transformator yağlarının kalim hidroksidin iştirakı ilə radiolizi // “Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri” mövzusunda IV Beynəlxalq konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – 23-25 noyabr, – 2011, – s. 115.
- 19.Qurbanov, M.Ə., İskəndərova, Z.İ., Qurbanov, Ə.H., Şəfiyeva, Ş.M., Abdullayev, E.T., Əliyeva, S.H. polixlorbifenil tərkibli transformator yağlarının radiolizi // “Nüvə enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsi perspektivləri” mövzusunda IV Beynəlxalq konfrans, – Azərbaycan, Bakı: –

- 23-25 noyabr, – 2011, – s. 116.
20. Gurbanov, M.A., Iskenderova, Z.I., Gurbanov, A.G., Abdullayev, E.T. Radiation technology application for cleaning of water from admixtures of phenol, PAC and PCBs // International Conference on Nuclear Science and its Application, – Uzbekistan, Tashkent: – September 25-28, – 2012, – p. 396-398.
21. Qurbanov, M.Ə., İskəndərova, Z.İ., Şəfiyeva, S.M., Abdullayev, E.T., Cavanşirova, Ə.Ə. Hidrogenin polixlorbifenilli Yağların Fotokimyəvi Xlorsuzlaşma Prosesinə Təsiri / The V International Conference on Perspectives of Peaceful Use of Nuclear Energy, – Azerbaijan, Baku: – November 21-23, – 2012, – p. 125.
22. Курбанов, М.А. Радиоллиз двухфазной системы полихлорбифенилы-вода / М.А. Курбанов, З.И.Искендерова, У.А.Гулиева, У.А. [и др.] // Химические Проблемы, – 2012. №2, – с. 292-296.
23. Курбанов, М.А., Искендерова, З.И., Джамалов, П.Дж., Алиева, С.Г. Исследование фотохимического разложение ПХБ содержащего масла методом УФ спектроскопии // Akademik M.K.Kərimovun 65 illik yubileyinə həsr olunmuş “Radiasiya Tədqiqatları və onların praktiki aspektləri” mövzusunda VIII konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – 20-21 noyabr, – 2013, – s. 144-145.
24. Iskenderova, Z.I., Gurbanov, M.A. UV photolysis of cross PCB-s contaminated transformer oils / “Nüvə elmi və onun tətbiqi” mövzusunda 7-ci Avrasiya konfransı, - Azərbaycan, Bakı: –21-24 oktyabr, – 2014, – s.133-134.
25. Алиева, Р.А., Шукурли, С.А., Искендерова, З.И., Аминбеков, А.С., Курбанов, М.А., Радиационно-химическая очистка воды от хлороформа / IV Всероссийская конференция с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» , – Россия, – 21-22 ноября, – 2014, – с. 39.
26. Курбанов, М.А., Мамедов, С.Г., Кулиева, У.А., Искендерова, З.И. Газообразования в жидких радиоактивных отходах // 10-я международная

- конференция по теме «Ядерная и радиационная физика», – Казахстан, – 08-11 сентября, – 2015, – с. 47.
27. Qurbanov, M.Ə., İskəndərova, Z.İ., Hidayətov, B.H. Enerji sektorunda xlorlaşmış bifenillər (polixlorbifenil) problemi və əlaqədar risklər // FHN-in yaradılmasının 10 illik yubileyinə həsr olunmuş “Fövqəladə hallar və təhlükəsiz həyat” mövzusunda elmi-praktiki konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – 09-11 sentyabr, – 2015.
28. Jamalov, P.J. Comparative study of the radiolysis and photolysis of the ethanol solutions of polychlorinebiphenyls / P.J.Jamalov, E.T.Abdullayev, M.A.Gurbanov [et al.] // European Journal of Analytical and Applied Chemistry, – 2015. №2, – p. 49-53.
29. Iskenderova, Z.I., Gurbanov, M.A. Kinetic regularities of radiolytic degradation of chloroform in water solutions // Journal of Radiation Researches, – 2015. 2(2), – p. 51-56.
30. Искендерова, З.И., Джаванширова, А.А., Курбанов, М.А. Фотохимическая деградация полихлорбифенилов в водной среде // VIII международная научно-практическая конференция по теме «Наука в современном мире», – Украина, – 12-14 апреля, – 2016, – с. 13-17.
31. Джаванширова, А.А., Искендерова, З.И., Курбанов, М.А., Абдуллаев, Э.Т. Влияние щелочи на процесс радиационно-химического дехлорирования полихлорбифенилов // 4-я международная научно-практической конференция по теме «Проблемы и перспективы современной науки», – Россия, – 10-12 ноября, – 2016, – с. 142-145.
32. Искендерова, З.И., Джаванширова, А.А., Курбанов, М.А. Исследование фотолиза полихлорбифенил содержащего трансформаторного масла методом УФ спектроскопии // Журнал «Оптика и спектроскопия», – 2016. 120(5), – p. 877-879.
33. Iskenderova, Z.I., Dvanshirova, A.A., Gurbanov, M.A. A study of photolysis of polychlorobiphenylcontaining transformer oil by UV spectroscopy // Journal of Optics and Spectroscopy, – 2016. 120(5), – p. 823-825.

34. Джаванширова, А.А. Исследование радиоллиза полихлорированных бифенилов под действием γ -излучения / А.А.Джаванширова, З.И.Искендерова, Э.Т.Абдуллаев [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, – 2016. №4, – с. 898-901.
35. Javanshirova, A.A. Iskenderova, Z.I., Gurbanov, M.A. Research of polychlorinated compounds in used transformer oil // Journal of Radiation Researches, – 2016. 3 (2), – p.42-47.
36. Джаванширова, А.А. Особенности кинетики радиационно-химического дехлорирования ПХБ масла (Совтол-10) в присутствии органических растворителей / А.А.Джаванширова, З.И.Искендерова, Э.Т.Абдуллаев [и др.] // Журнал Фундаментальные Исследования, – 2017. 4 (2), – с. 242-246.
37. Искендерова, З.И., Джаванширова, А.А., Курбанов, М.А. Применение радиационно-химических технологий для очистки масел от хлорированных бифенилов / International Scientific Forum on Nuclear Science and Technologies dedicated to the 60th anniversary of the Institute of Nuclear physics, 11th International conference “Nucleus-2017”, 8th Eurasian Conference “Nuclear Science and its Application”, – Kazakhstan, – 12-15 September, – 2017, – с. 388.
38. Джаванширова, А.А. Влияние УФ-света и γ -излучения на физико-химические параметры обработанного технического трансформаторного «Совтол-10» и конденсаторного «Совол» масел / А.А.Джаванширова, З.И.Искендерова, Э.Т.Абдуллаев [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, – 2017. 5 (2), – с. 243-247.
39. Джаванширова, А.А. Численные моделирование радиационно-химических превращений полихлорированных бифенилов в растворе гексана, изопропилового спирта и щелочи КОН / А.А.Джаванширова, З.И.Искендерова, С.Г.Маммедов [и др.] // Бюллетень науки и практики (Bulletin of Science and Practice), – 2017. №4, – с. 22-29.
40. Искендерова, З.И., Курбанов, М.А. Радиационно-химическая деградация полихлорбифенилов в водной среде // Journal of Radiation Researches, –

2018. 5 (1), – p. 35-39.
41. Iskenderova, Z.I., Gurbanov, M.A. Changes of operating characteristics of transformer oil under ionizing radiation // 68-я международная конференция «Ядро 2018» по теме «Фундаментальные проблемы ядерной физики, атомной энергетики и ядерных технологий», – Россия, – 05-07 июня, – 2018, – с. 209.
42. Искендерова, З.И., Курбанов, М.А. Влияния гамма излучения на физико-химические параметры трансформаторного масла // International Conference on Energy of Futures “Challenges and oppoortunities” (ISEFCO 2018), – Азербайджан, – 10-13 октября, – 2018, – с. 97-99.
43. Искендерова, З.И., Курбанов, М.А., Джаванширова, А.А. Оценка токсичности продуктов радиационной очистки трансформаторных масел от хлорированных дифенилов // Международная научно практическая конференция «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность-2018», – Россия, – 24-27 сентября, – 2018, – с. 485-488.
44. Искендерова, З.И., Курбанов, М.А. Радиационно-химическая деградация 1,2,4 трихлорбензола в водной среде / IV Международная конференция «Актуальные и научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности (ASTICS-2018), – Россия, – 17-18 октября, – 2018, – с. 101.
45. Искендерова, З.И., Курбанов, М.А., Алиев, С.М. Закономерности радиолиза трансформаторного масла в присутствии примесей трихлорбензола // Journal of Radiation Researches, – 2018. 5 (2), – p. 390-394.
46. Искендерова, З.И. Курбанов, М.А. Исследование радиационной стойкости трансформаторного масла в поле ионизирующего излучения // Международный научно-исследовательский журнал «Евразийский Союз Ученых», – 2018. 56 (11), – с. 57-59.
47. Iskenderova, Z.I., Gurbanov, M.A. Radiolysis of transformer oil in the presence of admixtures of polychlorinebiphenyl // International Journal of Modern Research in Engineering Management (IJMREM), – 2018. 1 (8), – p. 1-8.

48. Искендерова, З.И., Курбанов, М.А. Радиационно-химическая деградация 1,2,4-трихлорбензола в водной среде // Химическая безопасность, технологии ликвидации источников химической опасности, – 2018. 2 (2), – с. 112-118.
49. Искендерова, З.И., Курбанов, М.А. Влияние примесей хлорированных бифенилов на радиоллиз трансформаторного масла // Журнал Химия высоких энергий, – 2019. 53 (2), – с. 123-126.
50. Искендерова, З.И., Курбанов, М.А. Изменения эксплуатационных характеристик трансформаторного масла под действием ионизирующего излучения // Журнал Химия высоких энергий, – 2019. 53 (6), – с. 459-463.
51. Iskenderova, Z.I. Study of radiation-chemical decomposition of transformer oil by the method of IR-spectroscopy // Journal of Radiation Researches, – 2019. 6 (1), – p. 47-52.
52. Iskenderova, Z.I. A comparative study of the radiolysis of used transformer oil and oil containing 1,2,4-trichlorobenzene under the influence of gamma-radiation // Вопросы Атомной Науки и Техники, – 2019. 123 (5), – p. 191-195.
53. Iskenderova, Z.I., Kurbanov, M.A. Effect of chlorinated biphenyl admixtures on transformer oil radiolysis // High Energy Chemistry, – 2019. 53 (2), – p. 132-135.
54. Искендерова, З.И. Радиационные и фотохимические методы дехлорирования полихлорбифенилов (обзор) // Химическая безопасность, – 2019. №2, – с. 130-150.
55. Iskenderova, Z.I., Kurbanov, M.A. Experimental study and kinetic modeling of chloroform decomposition in aqueous solutions under the action of γ -radiation // Russian Journal of Physical Chemistry A, – 2019. 93 (1), – p. 102-105.
56. Iskenderova, Z.I. Radiolysis of transformer oil in presence of polychlorobiphenyl and nano- γ -Al₂O₃ // Journal of Radiation Researches, – 2019. 6 (2), – p. 73-79.
57. Iskenderova, Z.I. Polychlorobiphenyls (PCB) problems and related risks in

- energy sector // International Scientific-practical Conference “Radiation and Chemical Safety Problems”, – Baku, Azerbaijan, – 05-06 November, – 2019, – p. 204-205.
58. Искендерова, З.И. Влияние нано- γ - Al_2O_3 на радиолитический трансформаторного масла, содержащего примесей полихлорбифенила // Физика и химия обработки материалов, – 2020. №1, – с. 20-25.
59. Искендерова, З.И. Традиционные методы очистки трансформаторных масел от хлорированных бифенилов (ПХБ) // Journal of Baku Engineering University, – 2019. 3 (2), – p. 122-135.
60. Искендерова, З.И. Радиолитический трансформаторного масла в присутствии трихлорбензола и нано- γ - Al_2O_3 // Физика и химия обработки материалов, – 2021. №2, – с. 80-85.
61. İskəndərova, Z.İ. İşğal olunmuş ərazilərdə xlorlaşmış bifenillər və ətraf mühitə təsir riskləri / AZMİU tərəfindən keçirilən “İşğal olunmuş ərazilərdə fəvqəladə hal riskləri” mövzusunda elmi-texniki konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – 21 may, –2021, – s. 67-68.
62. İskəndərova, Z.İ. İşğaldan azad olunmuş ərazilərdə energetik qurğulardakı xlorlaşmış bifenillərin ətraf mühitdə yaratdığı risklər // “İşğaldan azad olunmuş ərazilərdə radioloji və kimyəvi risklər” mövzusunda Respublika elmi-texniki konfransı, – Bakı: – 28-29 oktyabr, – 2022, – s. 71-72.
63. Iskenderova, Z.I. Methodics of technico-economical estimation of radiation technology application (review) // Azerbaijan Journal of Chemical News, – 2022. 4 (2), – p. 76-83.
64. İskəndərova, Z., Həsənova, R. Xlorlu aromatik birləşmələrin transformator yağının radiolitik oksidləşmə prosesinə təsiri // Ulu öndər Heydər Əliyevin anadan olmasının 100 illiyinə həsr olunmuş “Radiasiya texnologiyaları və onun tətbiqi” elmi-texniki konfransı, – Bakı: – 5 may, – 2023, – s.35-36.
65. Zeynalova F., İskəndərova, Z. Radioaktiv tullantılar və onların ətraf mühitə təsiri // “Elmi iş” beynəlxalq elmi jurnal (Azərbaycan Elm Mərkəzi), – 2024. 17 (10), – s. 88-93.

İSTİFADƏ EDİLMİŞ ƏDƏBİYYATIN SİYAHISI

1. İskəndərova, Z.İ., Qurbanov, M.Ə., Şəfiyeva, Ş.M. Su mühitlərinin bioloji və kimyəvi təmizlənməsində yeni texnologiyalar // «Müasir dövr və Azərbaycanda ekoloji siyasət» mövzusunda elmi-nəzəri konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – 21-22 dekabr, – 2007, – s. 111-112.
2. İskəndərova Z.İ. İşğal olunmuş ərazilərdə xlorlaşmış bifenillər və ətraf mühitə təsir riskləri // AZMİU tərəfindən keçirilən “İşğal olunmuş ərazilərdə fövqəladə hal riskləri” mövzusunda elmi-texniki konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – 21 may, – 2021, – s. 67-68.
3. İskəndərova Z.İ. İşğaldan azad olunmuş ərazilərdə energetik qurğulardakı xlorlaşmış bifenillərin ətraf mühitdə yaratdığı risklər // “İşğaldan azad olunmuş ərazilərdə radioloji və kimyəvi risklər” mövzusunda Respublika elmi-texniki konfransı, – Azərbaycan, Bakı: – 28-29 oktyabr, – 2022, – s. 71-72.
4. İskəndərova Z., Həsənova R. Xlorlu aromatik birləşmələrin transformator yağının radiolitik oksidləşmə prosesinə təsiri // Ulu öndər Heydər Əliyevin anadan olmasının 100 illiyinə həsr olunmuş “Radiasiya texnologiyaları və onun tətbiqi” mövzusunda elmi-texniki konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – 5 may, – 2023, – s. 35-36.
5. Qurbanov, M.Ə., İskəndərova, Z.İ., Şəfiyeva, Ş.M. Hava mühitində xloroformun termiki çevrilmə prosesinin kinetikası // “Ekologiya və həyat fəaliyyətinin mühafizəsi” mövzusunda V Beynəlxalq elmi konfransın materialları, – Azərbaycan, Bakı: – 26-27 noyabr, – 2004, – s. 21-28.
6. Qurbanov, M.Ə., Qurbanov, Ə.H., İskəndərova, Z.İ., Abdullayev, E.T., Şəfiyeva, Ş.M. Polixlorbifenilli yağların ionlaşdırıcı və UB şüaların təsiri ilə çevrilmə qanunauyğunluqlarının tədqiqi // Abşeron yarımadasının radioekoloji durumuna neft-qaz istehsalının təsirinə həsr edilmiş konfrans materialları, – Azərbaycan, Bakı: – 05-07 dekabr, – 2007, – s. 23-24.
7. Qurbanov, M.Ə., Qurbanov, Ə.H., İskəndərova Z.İ., Şəfiyeva, Ş.M., Əliyeva, S.H. Tərkibində polixlorbifenil olan transformator yağlarının ionlaşdırıcı

- şuaların təsiri ilə radiolizi nəticəsində çevrilmə qanunauyğunluqlarının tədqiqi // Akademik M.F.Nağıyevin yubileyinə həsr olunmuş elmi konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – tarixlər, – 2008, – s. 302.
8. Qurbanov, M.Ə., Qurbanov, Ə.H., İskəndərova, Z.İ. Radiasiya texnologiyasının energetikanın ekoloji məsələlərinin həllinə tətbiqi // Akademik Mahmud Kərimovun anadan olmasının 60 illiyinə həsr olunmuş beynəlxalq konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – 10-12 dekabr, – 2008, – s. 24.
 9. Qurbanov, M.Ə., İskəndərova, Z.İ., Qurbanov, Ə.H., Abdullayev, E.T., Şəfiyeva, Ş.M. Polixlorbifenillərin sulu məhlulların fotolizi və radiolizinin tədqiqi // AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun 80 illiyinə həsr olunmuş Məmmədəliyev adına VII Beynəlxalq Konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – tarixlər, – 2009, – s. 102-103.
 10. Qurbanov, M.Ə., Qurbanov, Ə.H., Abdullayev, E.T., İskəndərova Z.İ., Şəfiyeva, Ş.M., Əliyeva, S. İonlaşdırıcı şuaların təsiri ilə polixlorbifenilli yağların fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi // AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunun 80 illiyinə həsr olunmuş Məmmədəliyev adına VII Beynəlxalq konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – tarixlər, – 2009, – s.100-101.
 11. Qurbanov, M.Ə., Qurbanov, Ə.H., İskəndərova Z.İ., İbadov, N.Ə., Şəfiyeva, Ş.M., Balayev, V.S. polixlorbifenil-propil spirti sisteminin radiolizi zamanı polixlorbifenilin xlorşüzləşdirilməsi prosesinin tədqiqi // Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası Radiasiya Problemləri İnstitutunun 40 illik yubileyinə həsr olunmuş beynəlxalq konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – tarixlər, – 2009, – s. 30-32.
 12. Qurbanov, M.Ə., Abdullayev, E.T., Qurbanov, Ə.H., İbadov, N.Ə., İskəndərova, Z.İ. Polixlorbifenilli transformator yağlarının heksan və propil spirtinin iştirakı ilə radiolizi // AMEA-nın müxbir üzvü, Əməkdar elm xadimi Adil Qəribovun 60 illik yubileyinə həsr olunmuş “Radiasiya və Ətraf Mühit” mövzusunda konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – 01-02 iyun, – 2010, – s. 18-19.
 13. Qurbanov, M.Ə. Polixlorbifenilli transformator yağlarının heksan və propil spirti iştirakı ilə radiolizi / M.Ə.Qurbanov, E.T.Abdullayev, N.Ə.İbadov [və b.] // Azərbaycan Kimya Jurnalı, – 2010. №3, – s. 75-78.

14. Qurbanov, M.Ə. Polixlorbifenilli (PXB) yağların γ -şüaların təsiri ilə çevrilmə qanunauyğunluqlarının tədqiqi / M.Ə.Qurbanov, Z.İ.İskəndərova, E.T.Abdullayev [və b.] // Kimya Problemləri, – 2010. №2, – s. 292-295.
15. Qurbanov, M.Ə., İskəndərova Z.İ., Qurbanov, Ə.H., Şəfiyev, Ş.M., Əliyeva, S.H. polixlorbifenilli yağların spirtli məhlulun radioliz prosesinə KOH-ın təsiri // Nüvə Enerjisinin dinc məqsədlərlə istifadəsinə və M.M.Məlikzadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş Beynəlxalq konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – tarixlər, – 2010, – s. 60-61.
16. Qurbanov, M.Ə., İskəndərova, Z.İ., Qurbanov, Ə.H., Şəfiyeva, Ş.M., Abdullayev, E.T., Əliyeva, S.H. Polixlorbifenilli tərkibli transformator yağlarının radiolizi // Konfransın adı IV Beynəlxalq konfransın materialları, – Azərbaycan, Bakı: – tarixlər, – 2011, – s. 116.
17. Qurbanov, M.Ə., Qurbanov Ə.H., İskəndərova, Z.İ., Şəfiyeva, Ş.M., Əliyeva, S.H. Polixlorbifenilli transformator yağlarının kalium hidroksidin iştiraki ilə radiolizi // Konfransın adı IV Beynəlxalq konfransın matertialları, – Azərbaycan, Bakı: – tarixlər, – 2011, – s. 115.
18. Qurbanov, M.Ə., Qurbanov, Ə.H., İskəndərova, Z.İ., Şəfiyev, Ş.M., Əliyeva S.H. Polixlorbifenilli yağların radiasiya kimyəvi üsulla təmizlənməsi // Akademik T.Şahtaxtinskiyin 85 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika Elmi konfransı, – Azərbaycan, Bakı: – tarixlər, – 2011, – s. 216-217.
19. Qurbanov, M.Ə., İskəndərova, Z.İ., Şəfiyeva, S.M., Abdullayev, E.T., Cavanşirova, Ə.Ə. Hidrogenin PXB-li yağların fotokimyəvi xloruzlaşma prosesinə təsiri // The V International conference on Perspectives of Peaceful Use of Nuclear Energy, – Azerbaijan, Baku: – November 21-23, – 2012, – s. 125.
20. Qurbanov, M.Ə., İskəndərova, Z.İ., Hidayətov, B.H. Enerji sektorunda xlorlaşmış bifenillər (polixlorbifenil) problemi və əlaqədar risklər // FHN-in yaradılmasının 10 illik yubileyinə həsr olunmuş “Fövqəladə hallar təhlükəsiz həyat” mövzusunda konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – tarixlər, – 2015, – s. 10-11.
21. Təhlükəli tullantıların sərhədlərarası daşınmasına və kənarlaşdırılmasına nəzarət

- haqqında Bazel Konvensiyası: [Elektron resurs] / – 1998. URL: <http://www.basel.int>
22. Абдуллаев Э.Т., Курбанов М.А., Джамалов П.Дж. Сравнительное изучение радиолиза и УФ-фотолиза пхб, содержащего трансформаторные масла // Актуальные проблемы химии высоких энергий, – Москва: – 2015, – с. 115-117.
 23. Алиева, Р.А., Шукурли, С.А., Искендерова, З.И., Аминбеков, А.С., Курбанов, М.А., Радиационно-химическая очистка воды от хлороформа // IV Всероссийская конференция с международным участием по теме «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды», – Россия, город: – 21-22 ноября, – 2014, – с. 39
 24. Беллами, Л.Б. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л.Б.Беллами. – Москва: Иностран. Лит., – 1963. – 590 с.
 25. Бенсон, С. Основы химической кинетики / С.Бенсон. – Москва: Мир, – 1964. – с. 323-326.
 26. Брегер, А.Х. Радиационно-химическая технология: Ее задачи и методы / А.Х.Брегер. – Москва: Атомиздат, – 1979. – 80 с.
 27. Бугаенко, В.Л., Беляков, В.М. Количественная модель радиолиза жидкой воды и разбавленных водных растворов водорода, кислорода и перекиси водорода. Формулировка модел // Химия высоких энергий, – 1998, 32 (6), – с. 407-414
 28. Валиуллина, Д.М. Аналитический обзор: Методы и средства диагностики изоляционных масел / Д.М.Валиуллина, М.Ш.Гарифулпин, В.К.Козлов. – Казань: ИЦ Энергопрогресс, – 2003. – с. 15-28.
 29. Волгина, Т.Н., Новиков В.Т., Регужева Д.В. Современные методы обезвреживания некондиционных пестицидов // Ползуновский вестник, – 2010. №3, – с. 166-170.
 30. Высоцкая, Н.А., Радиационная обработка осадков стойких вод / Н.А.Высоцкая, А.Ф.Рекашева, Л.Г.Шевчук. – Киев: Техника, – 1980. – 96 с.
 31. Гафиятуллин, Л.Г. УФ спектроскопия трансформаторного масла марки ГК.

- / Л.Г.Гафиятуллин, О.А.Туранова, В.К.Козлов [и др.] // Журн. Оптика и Спектроскопия, – 2010, 109 (1), – с. 102-105.
32. Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Протокол №2. Полихлорированные бифенилы и трифенилы // Совместное издание Программы ООН по окружающей среде и Всемирной организации здравоохранения. – Женева: – 1980. – с. 14-45.
33. Гольдин, В.А. Технология радиационной оценки стойких вод / В.А.Гольдин, М.Т.Филиппов, Э.Л.Мендельсон. – М.: Энергоатомиздат, – 1981. – 43 с.
34. Горбунова, Т.И. Məqalənin adı / Т.И.Горбунова, А.Я.Заневалов, В.И.Салютин [и др.] // ЖПХ, –2002, 75 (5), – с. 832-835.
35. 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.
36. Гусаров, Е. Плазмохимическая технология обезвреживания галоген-содержащих отходов, в том числе полихлорированных бифенилов / Е.Гусаров, Ю.Малков, С.Степанов // Теплофизика и аэромеханика, – 2010, 17 (4), – с. 643-650.
37. Джаванширова, А.А., Искендерова, З.И., Курбанов, М.А., Абдуллаев, Э.Т. Влияние щелочи на процесс радиационно-химического дехлорирования полихлорбифенилов // 4-я международная научно-практической конференция «Проблемы и перспективы современной науки», – Россия: город, – 10-12 ноября, – 2016, – с. 142-145.
38. Джаванширова, А.А. Исследование радиолиза полихлорированных бифенилов под действием γ -излучения // А.А.Джаванширова, З.И.Искендерова, Э.Т.Абдуллаев [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, – 2016. №4, – с. 898- 901.
39. Джаванширова, А.А. Особенности кинетики радиационно-химического

- дехлорирования ПХБ масла (Совтол-10) в присутствии органических растворителей // А.А.Джаванширова, З.И.Искендерова, Э.Т.Абдуллаев [и др.] // Журнал Фундаментальные Исследования, – 2017. 4 (2), – с. 242-246.
40. Джаванширова, А.А. Влияние УФ-света и γ -излучения на физико-химические параметры обработанного технического трансформаторного «Совтол-10» и конденсаторного «Совол» масел / А.А.Джаванширова, З.И.Искендерова, Э.Т.Абдуллаев [и др.] // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, – 2017. 5 (2), – с. 243-247.
41. Джаванширова, А.А. Численные моделирование радиационно-химических превращений полихлорированных бифенилов в растворе гексана, изопропилового спирта и щелочи КОН // А.А.Джаванширова, З.И.Искендерова, С.Г.Маммедов [и др.] // Бюллетень науки и практики, – 2017. №4, – с. 22-29.
42. Долин, П.И. Радиационная очистка воды / П.И.Долин, В.Н.Шубин, С.А.Брусенцева. – Москва: Наука, – 1973. – 152 с.
43. Жеско, Т.Е., Боярский, В.П. Окиси олефинов новые сокатализаторы карбонилирования арилгалогенидов на карбониле кобальта // Кинетика и катализ, – 1994, 35 (2), – с. 320.
44. Забелина, О.Н. Реакционная способность конгенов технической смеси полихлорированных бифенилов «Совол» с метоксидом натрия / О.Н.Забелина, Т.И.Горбунова, М.Г.Первова [и др.] // Журн. Прикл. Химии, – 2004. 77 (9), – с. 1533-1538.
45. Забелина, О.Н., Первова, М.Г., Кириченко, В.Е. Исследование продуктов реакции восстановительного дехлорирования гидроксифенилов // Тез. докл. IX Научной школы-конференции по органической химии, – Москва: – tarixlər, – 2006, – с. 158.
46. Забелина, О.Н. Исследование алкокси-производных хлорированных бифенилов методом газовой хроматографии, масс-спектрометрии / О.Н.Забелина, Ю.Г.Ялтук, В.Е.Кириченко [и др.] // Масс-спектрометрия, – 2005, 2 (2), – с. 139-144.

47. Заневский, Л.Н., Аверьянов, В.А. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания // Успехи химии, – 1998. 67 (8), – с. 788-800.
48. Иванов, В.И. Курс дозиметрии / В.И.Иванов. – Москва; Энергоатомиздат, – 1988. – 167 с.
49. Информационно-методические материалы по проблеме предотвращения загрязнения окружающей среды полихлорбифенилами. Екатеринбург: – 1997. – 23 с.
50. Искендерова З.И. [и др.] Способ очистки метана от сероводорода / Авторское свидетельство №1632475, –190.
51. Искендерова, З.И., Джаванширова, А.А., Курбанов, М.А. Фотохимическая деградация полихлорбифенилов в водной среде // VIII международная научно-практическая конференция по теме «Наука в современном мире», – Украина, город: – 12-14 апреля, – 2016, – с. 13-17.
52. Искендерова, З.И., Джаванширова, А.А., Курбанов, М.А. Исследование фотолиза полихлорбифенил содержащего трансформаторного масла методом УФ спектроскопии // Журнал «Оптика и спектроскопия», – 2016. 120 (5), – р. 877-879.
53. Искендерова, З.И., Джаванширова, А.А., Курбанов, М.А. Применение радиационно-химических технологий для очистки масел от хлорированных бифенилов // International Scientific Forum Nuclear Science and Technologies dedicated to the 60th anniversary of the Institute of Nuclear physics, 11th International conference “Nucleus-2017” and 8th Eurasian Conference on “Nuclear Science and its Application”, – Kazakhstan, city: – September 12-15, – 2017, – р. 388.
54. Искендерова, З.И., Курбанов, М.А. Радиационно-химическая деградация полихлорбифенилов в водной среде // Journal of Radiation Researches, – 2018. 5 (1), – р. 35-39.
55. Искендерова, З.И., Курбанов, М.А., Джаванширова, А.А. Оценка токсичности продуктов радиационной очистки трансформаторных масел

- от хлорированных дифенилов // Международная научно практическая конференция «Экологическая, промышленная и энергетическая безопасность-2018», – Россия, город: – 24-27 сентября – 2018, – с. 485-488.
56. Искендерова, З.И., Курбанов, М.А. Влияния гамма излучения на физико-химические параметры трансформаторного масла // International Conference on Energy of Futures “Challenges and oppoortunities” (ISEFCO 2018), – Azerbaijan, Baku: – October 10-13, – 2018, – с. 97-99.
57. Искендерова, З.И., Курбанов, М.А. Радиационно-химическая деградация 1,2,4-трихлорбензола в водной среде // IV Международная конференция «Актуальные и научные и научно-технические проблемы обеспечения химической безопасности (ASTICS-2018), – Россия, город: – 17-18 октября, – 2018, – с. 101.
58. Искендерова, З.И., Курбанов, М.А., Алиев, С.М. Закономерности радиолиза трансформаторного масла в присутствии примесей трихлорбензола // Journal of Radiation Researches, – 2018. 5 (2), – с. 390-394.
59. Искендерова, З.И., Курбанов, М.А. Исследование радиационной стойкости трансформаторного масла в поле ионизирующего излучения // Международный научно-исследовательский журнал «Евразийский Союз Ученых», – 2018. 56 (11), – с. 57-59.
60. Искендерова, З.И., Курбанов, М.А. Радиационно-химическая деградация 1,2,4-трихлорбензола в водной среде // Химическая безопасность, Технологии ликвидации источников химической опасности, – 2018. 2 (2), – с. 112-118.
61. Искендерова, З.И., Курбанов, М.А. Влияние примесей хлорированных бифенилов на радиолиз трансформаторного масла // Журнал Химия высоких энергий, – 2019. 53 (2), – с. 123-126.
62. Искендерова, З.И. Курбанов, М.А. Изменения эксплуатационных характеристик трансформаторного масла под действием ионизирующего излучения // Журнал Химия высоких энергий, – 2019. 53 (6), – с. 459-463.
63. Искендерова, З.И. Радиационные и фотохимические методы

- дехлорирования полихлорбифенилов (обзор) // Химическая безопасность, – 2019. №2, – с. 130-150.
64. Искендерова, З.И. Влияние нано- γ - Al_2O_3 на радиолит трансформаторного масла, содержащего примесей полихлорбифенила // Физика и химия обработки материалов, – 2020. №1, – с. 20-25.
65. Искендерова, З.И. Традиционные методы очистки трансформаторных масел от хлорированных бифенилов (ПХБ) // Journal of Vaku Engineering University, – 2019. 3 (2), – p.122-135.
66. Искендерова, З.И. Радиолит трансформаторного масла в присутствии трихлорбензола и нано- γ - Al_2O_3 // Физика и химия обработки материалов, – 2021. №2, – с. 80-85.
67. Какарека, С.В. Идентификация источников и оценка выделения полихлорированных бифенилов в окружающую среду: Природопользование и охрана окружающей среды / С.В.Какарека, Т.И.Кухарчик. – Минск, – 2000. –18 с.
68. Какарека, С.В. Стойкие органические загрязнители: источники и оценка выбросов / С.В.Какарека, Т.И.Кухарчик, В.С.Хомич. – Минск; РУП “Минсктиппроект”, – 2003, – 220 с.
69. Качество воды. Определение перманганатной окисляемости: / Государственный стандарт Республики Беларусь СТБ ISO 8467-2009. – Минск: – 2009, – 9 с.
70. Клюев, Н.А., Бродский, Е.С. Определение полихлорированных бифенилов в окружающей среде и биотехнике. Полихлорированные бифенилы. Супертоксиканты XXI века // Инф. выпуск ВИНТИ (Москва), – 2000. №5, – с. 31-63.
71. Козлов, Ю.Д. Расчет параметров и конструирование радиационно-химических установок с ускорителями электронов / Ю.Д.Козлов, К.И.Никулин, Ю.С.Титков. – Москва: Атомиздат, – 1976. – 176 с.
72. Краюшкин, В.В. Исследование влияния некоторых факторов на распределение поглощенной дозы в тонких облучаемых слоях // Атомная

- энергия, – 1979. 47 (1), – с. 46-47.
73. Краюшкин, В.В. К вопросу оптимизации радиационных установок с ускорителями электронов // Атомная энергия, – 1980. 48 (2), – с. 94-98.
74. Краюшкин, В.В., Орленко, П.А., Ларичев, А.В. Техничко-экономическая оценка радиационной защиты промышленных ускорителей электронов // Атомная энергия, – 1986. 61 (3), – с. 218-219.
75. Краюшкин, В.В., Суминова, В.П. Метод расчета распределения поглощенной дозы при послыном отверждении связующего на ускорителях электронов // Докл. Второго Всесоюзн. совещания по применению ускорителей заряженных частиц в народном хозяйстве, – Л.: НИИЭФА, – 1976, т. 1, – с. 347-353.
76. Кроль, Б.Б., Рождественская, А.А., Кучерявая, Н.Н. Исследование индивидуального состава синтетических жирных кислот нефтяных парафинов // Химия и Технология топлив и масел, – 1964. № 5, – с. 34.
77. Кузубова, Л.И. Химические методы подготовки воды (Хлорирование, озонирование, фторирование) / Л.И.Кузубова, В.Н.Кобрина. – Новосибирск: – 1996. – 112 с.
78. Курбанов, М.А., Искендерова, З.И. Роль хлорных соединений во вторичном загрязнении атмосферы // Nəsrəddin Tusinin 800 illik yubileyinə həsr edilmiş Respublika Elmi konfransının materialları, – Azərbaycan, Bakı: – 02-03 aprel, – 2001, – s. 32-36
79. Курбанов, М.А. Курбанов, А.Г., Нуриев, М.А. Влияние γ -облучения на физико-химические свойства полихлорбифенил содержащего трансформаторного масла // Журнал химические проблемы, – 2009. №4, – с. 701-704.
80. Курбанов, М.А. Радиоллиз двухфазной системы полихлорбифенилы-вода / М.А.Курбанов, З.И. Искендерова, У.А.Гулиева [и др.] // Химические проблемы, – 2012. №2, – с.292-296.
81. Курбанов, М.А., Искендерова, З.И., Джамалов, И.Дж., Алиева, С.Г. Исследование фотохимического разложения ПХБ содержащего масла

- методом УФ-спектроскопии // Akademik M.K.Kərimovun 65 illik yubeliyənə həsr olunmuş “Radiasiya tədqiqatları və onların praktiki aspektləri” mövzusunda VIII konfrans, – Azərbaycan, Bakı: – 20-21 noyabr, – 2013, – s. 144-145.
82. Кухартчик, Т.И. Полихлорированные бифенилы в электрооборудовании / Т.И.Кухартчик, С.В.Какарека, П.В.Цытик. – Минск: – 2003, – с. 4-6.
83. Лизунов, С.Д. Исследование радиационной стойкости электроизоляционных материалов, применяемых в высоковольтном оборудовании на Чернобыльской АЭС / С.Д.Лизунов, Л.Г.Куцин, А.П.Тютнев [и др.] // Вопросы атомной науки и техники, – 1992. вып. 2-3, – с. 100-103.
84. Липштейн, Р.А. Трансформаторное масло / Р.А.Липштейн, М.М.Шахнович. М.: Энергоатомиздат, – 1983. – 296 с.
85. Лунин, И.И., Локтева, Е.С. Каталитическое гидродегалогенирование органических соединений // Изв. АН. Сер. Хим., – 1996. №7, – с. 1609-1624.
86. Малков, Ю.П. Плазмохимический способ обезвреживания газообразных и жидких галогенорганических отходов, Патент RU2224178C1, Заявка 06.10.2002, Российская Федерация // Ю.П.Малков, Ю.Е.Филиппов, М.А.Ротинян [и др.]. – 2004.
87. Мамедов, Х.Ф. Радиолитическое разложение ТХДД в водных растворах и во влажных растительных продуктах / Х.Ф.Мамедов, А.Г.Алиев, Н.А.Мамедова [и др.] // ISSN ВАНТ, – 2015. 96 (2), – с. 48-50.
88. Мамонтова, Е.А., Мамонтов, А.А., Тарасова, Е.Н. Эколого-гигиеническая оценка последствий загрязнения стойкими органическими соединениями промышленного города (на примере г. усолье-сибирское): Сообщение I. Атмосферный воздух, снег, почва // Экологическая химия, – 2016. 25(2), – с. 100-110.
89. Мельникова, Т.В. Радиационно-химические превращения микропримесей хлорорганических пестицидов в растворах и пищевых продуктах: / автореф. дисс. канд. хим. наук. / – М., 2005. – с. 4-7.
90. Методика расчета оптимальных параметров и оценки экономических

показателей радиационно-технологических установок с ускорителями электронов. Филиал НИФХИ им. Л.Я.Карпова, – М.: – 1989, – 117 с.

91. Мосевичкий И.С. Некоторые термодинамические оценки в проблеме технологии гелиевого теплоносителя // Вопросы атомной науки и техники, сер. Радиационная техника, – 1985. вып. 3, – с. 31.
92. Муратаева, Г.А. Контроль состояния трансформаторного масла методами спектроскопии в видимой и инфракрасной областях: / автореф. дисс. канд. тех. наук. / – Казань, 2011, – с. 1-16.
93. Нерубацкая, Ю.Д., Сазонов, А.Б. Радиационное окисление изопропилового спирта в углеводородных средах // Успехи в химии и химической технологии, – 2013, 27 (6), – с. 50-54.
94. Островский, Г.М. Методы оптимизации сложных химико-технологических схем / Г.М.Островский, Ю.М.Волин. – М: Химия, – 1970. – 328 с.
95. Петряев, Е.П. Радиационно-химическая оценка стойких вод и выбросных газов. / Е.П.Петряев, В.И.Власова, И.А.Савушкин. – Минск: Изд-во «Университетское», – 1985. – 167 с.
96. Пикаев, А.К. Дозиметрия в радиационной химии / А.К.Пикаев. – М.: Наука, – 1975, – 310 с.
97. Пикаев, А.К. Современная радиационная химия. Радиолит газы и жидкостей / А.К.Пикаев. – М.: Наука, – 1986. – 439 с.
98. Пикаев, А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты / А.К.Пикаев. – Москва: Наука, – 1987. – 447 с.
99. Пикаев, А.К. Современное состояние применений ионизирующего излучения для охраны окружающей среды. II. Сточные воды и другие жидкие отходы // Химия Высоких Энергий, – 2000. 34 (2), – с. 82-103.
100. Пикаев, А.К. Новые экологические применения радиационной технологии // Химия Высоких Энергий, – 2001. 35 (3), – с. 175-187.
101. Пикулев, А.А., Цветков, В.М. Фоторазложение гексахлорбифенила излучением KrCl (222 nm) эксилампы барьерного разряда // Письма в ЖТФ, – 2010. 36 (1), – с. 97-103.

102. Поляков, О.В., Высокоэффективный метод уничтожения органических загрязнений в воде / О.В.Поляков, Бадалян А.М., А.М.Сорокин [и др.] // Письма в ЖТФ, – 1996. 22 (15), – с. 20-24.
103. Прейскурант № 05-21-81 на источники ионизирующих излучений и соединения с радиоактивными и стабильными изотопами. – М.: Энергоатомиздат, – 1981. – 134 с.
104. Прокофьев, А.К. Определение полихлорированных дибензо-п-диоксинов, дибензофуранов, бифенилов и хлорсодержащих пестицидов в объектах окружающей среды // Успехи химии, – 1990. 59 (11), – с. 1799-1818.
105. Пщежецкий, С.Я. Механизм и кинетика радиационно-химических реакций / С.Я.Пщежецкий. – Москва: Химия, – 1968. – 368 с.
106. Радиационное обеззараживание сточных и природных вод / В.Н.Шубин, Ю.И.Шаранин, С.А.Брусенцева [и др.]. – М.: Энергоатомиздат, – 1985, – 64 с.
107. Растворимость газов в трансформаторном масле [Электронный ресурс] / Описание отсутствует. URL: <https://leg.co.ua/info/transformatory/rastvorimost-gazov-v-transformatornom-masle.html>
108. Рождественская, А.А. Спектральное исследование ароматических углеводородов и окисленных сернистых соединений трансформаторного масла туймазинской нефти / А.А.Рождественская, А.Г.Сирюк, Б.Б.Кроль [и др.] // Химия и технология топлив и масел, – 1964. №5, – с. 34-42.
109. Руководство по выявлению ПХБ и материалов, содержащих ПХБ. Первый выпуск / Подготовлено подпрограммой ЮНЕП по химическим веществам, – 1999, – с. 12-59.
110. Сараева, В.В. Радиолит углеводородов в жидкой фазе. Современное состояние вопроса / В.В.Сараева. – М.: Соск. Ун-т, – 1986. – 256 с.
111. Сараева, В.В. Окисление органических соединений под действием ионизирующих излучений / В.В.Сараева. – М.: МГУ, – 1991. – 8 с.
112. Список радиационных аварий: [Электронный ресурс] / – 25 май 2024. URL: https://ru.wikipedia.org/wiki/Список_радиационных_аварий#cite_note-1
113. Стойкие Органические Загрязнители (СОЗ): Проекты "Эко-Согласия"

- [Электронный ресурс] / Описание отсутствует. URL: www.ecoaccord.org/pop/iperp/revich.htm
114. Страковская, Р.Я., Пьянков, Г.Н., Ентинзон, И.Р. Распределение поглощенной дозы по глубине тканэквивалентного поглотителя при квазиизотропном падении электронов с энергией 1 МэВ // Атомная энергия, – 1974. 36 (4), – с. 302.
115. Сурнина, Н.Н., Бобовникова, Ц.И. Оценка загрязнения воздушного бассейна полихлорированными бифенилами в районе конденсаторного завода // Труды ИЭМ, – 1990. №17, – с. 28-31.
116. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы / Б.Н.Тарасевич. – М.: МГУ, – 2012. – 55 с.
117. Трансформаторное масло, основные характеристики. Применяемое оборудование и методы очистки масла [Электронный ресурс] / Описание отсутствует. URL: <https://www.pro64.ru/transformatornoe-maslo/>
118. Тютнев, А.П. Влияние мощности дозы ионизирующего излучения на работоспособность маслonaполненного электрооборудования для АЭС / А.П.Тютнев, С.Г.Боев, Д.Н.Садовничий [и др.]. – М: Энергоатомиздат, – 1989. – с. 42-45.
119. Тютнев, А.П. Радиационная электрофизика органических диэлектриков / А.П.Тютнев, А.В.Ванников, Г.С.Мингалеев. – М.: Энергоатомиздат, – 1989. – 192 с.
120. Хабибуллина, Л.Р., Ибрагимов, Р.Г., Коваль, А.В., Тутубалина, В.П. Вопросы тепломассообмена, энергосбережения и экологии в тепло технологических объектах // Доклады международной научно-технической конференции, – Иваново: – 2003. URL: <http://epht.ispu.ru/iff/publ/konfe/stat17.html>
121. Худoley, В.В. Стойкие органические загрязнители: Пути решения проблемы / В.В.Худoley, Е.Е.Гусаров, А.В.Клинский [и др.]. – СПб.: НИИХ СПбГУ, – 2002. – 363 с.
122. Чепель, Л.В. Об оценке не равномерности поглощенной дозы излучения

- при облучении материала ускоренными электронами // Атомная энергия, – 1971, 30 (1), – с. 70-72.
123. Шубин, В.Н. Радиационно-полимеризационная очистка производственных стоков / В.Н.Шубин, С.А.Брусенцева, Г.К.Никонова. - М.: Атомиздат, - 1979. – 136 с.
124. Эмануэль, Н.М. Экспериментальные методы химической кинетики / Н.М.Эмануэль, Г.Б.Сергеев. – М.: Высшая школа, – 1980. – 146 с.
125. Эмануэль, Н.М. Экспериментальные методы химической кинетики / Н.М.Эмануэль, М.Г.Кузьмин. – М.: Моск. Гос. Ун-т, – 1985. – 375 с.
126. Янин, Е.П. Полихлорированные бифенилы в окружающей среде. – М.: Диалог-МГУ, – 1997. – 35 с.
127. Abbasov, R. Overview of POPs pollution and land contamination in Azerbaijan. WB Report. – 2016.
128. Ahmedov, S.A., Gurbanov, M.A., Iskenderova, Z.I., Abdullayev, E.T., Ibadov, N.A. Radiation-chemical degradation of chloroform in water solutions // The fourth Eurasian conference on "Nuclear Science and its Application", – Azerbaijan, Baku: – November 31 october-03, – 2006, – p. 192-193.
129. Aliyeva, G. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in air and soil across Azerbaijan / G.Aliyeva, R.Kurkova, I.Hovorkova [et al.] // Environmental Science and Pollution Research, – 2012. 19 (6), – p. 1953-1962.
130. Aliyeva, G. The legacy of persistent organic pollutants in Azerbaijan: An assessment of past use and current contamination. / G.Aliyeva, C.Halsall, Kh.Alasgarova [et al.] // Environ. Sci. Pollut. Res., – 2013. 20 (4), – p.1993–2008.
131. Al-Sheikhly, M. Mechanisms of ionizing radiation-induced destruction of 2,6-dichlorobiphenyl in aqueous solutions / M.Al-Sheikhly, J.Silveraman, P.Neta [et al.] // Environmental Science Technology, – 1997. 31 (9), – p. 2473-2477.
132. Amirova, Z., Katsnelson, B., Beresneva, O. “Sovtol” (Comercial PCBs) neutralization: toxicological assessment of technology // Organohalogenated Compounds, – 2001. v. 54, – p. 167-181.

133. Anbar, M. Selected specific rates of reactions of transient species from water in aqueous solution. 2. Hydrogen atoms. / M.Anbar, Farhataziz, A.B.Ross // US Department of Commerce: National Standards Reference data Systems, – 1975. – 68 p.
134. Chmielewski, A.G., Sun, Y., Ostapczuk, A. Məqalənin/tezinin adı // IAEA Regional workshop on radiation processing for environmental application, – Ankara, Türkiyə, – October 17-21, – 2022, –81 p.
135. Anitescu, G., Tavlarides, L.L. Oxidation of Arochlor 1248 in supercritical water: a global kinetic study // Ind. Eng. Chem. Res., – 2000. 39 (3), – p. 583-591.
136. Arbon, R. Mincher, B., Meinkrantz, D. Gamma radiolysis of chlorinated hydrocarbons / Spectrum 92: Nuclear and Hazardous Waste Management International Topical Meeting, – Boise: – 1992. v. 2, – p. 1266-1268.
137. Areinzo, M. Iron-mediated reactions of polychlorinated biphenyls in electrochemical peroxidation process (ECP) / M.Areinzo, J.Chiarenzelli, R.Scrudato [et. al.] // Chemosphere, – 2001. 44 (6), – p. 1339-1346.
138. Asilian, H. Photochemical of polychlorinated biphenyl by the photolysis and solvent / H.Asilian, R.Gholamnia, A.Rezafée [et. al.] // J. Appl. Sci. Environ. Manage, – 2010. 14 (4), – p. 107-112.
139. Avazova, M. Assessment of pesticide contamination in agricultural soils of Azerbaijan in 1983-1992 (unpublished report). Report of the Research Institute of Hydrometeorology and Melioration of Azerbaijan (now a part of the Ministry of Ecology of and Natural Resources of the Republic of Azerbaijan), In Azerbaijani language. Baku, Azerbaijan, - 1993.
140. Bailey, M.G., Dixon, R.S. The vapor phase radiolysis of isopropanol and water-izopropanol mixtures. Nitriuos oxide as electron scavenger // Canadian Journal of Chemistry, – 1971. 49 (17), – p. 2909-2912.
141. Basel Convention on the control of transboundary movements of hazardous waste and their disposal / UNEP, – 1989, – 120 p.
142. Berger, M. Tables of energy losses and ranges of electrons and positrons / M.Berger, S.Seltzer // – Washington: NASA, – 1964. – 134 p.

143. Bettoli, M.G. Radiation induced decomposition of halogenated organic compounds in water / M.Bettoli, M.Ravanelli, L.Tositti [et al.] // *Radiat. Phys. Chem.*, – 1998. 52 (6), – p. 327-331.
144. Bruce, J.M., William, J.C. The electron beam process for the radiolytic degradation of pollutants // In: *Chemical degradation methods for wastes and pollutants: environmental and industrial applications*. Ed. by M.A.Tarr, – New York: Dekker, – 2003. – 479 p., pp. 312-348.
145. Bunce, N.J. Photodechlorination of PCBs: Current status // *Chemosphere*, – 1982. 11 (8), – p. 701-714.
146. Buxton, G.V. Critical-review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen-atoms and hydroxyl radicals ($\bullet\text{OH}/\bullet\text{O}^-$) in aqueous-solution / G.V.Buxton, C.L.Greenstock, W.P.Helman [et al.] // *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, – 1988. 17 (2), – p. 513-886.
147. Calinescu, I., Trifan, A., Martin, D. et. al. Dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs) by electron beam or microwave treatment // 11th International Conf. on Environmental Science and Technology. – Crete: Greece – September 3-5, 2009, – p. 107-113.
148. Caspian Environment Programme: Transboundary Diagnostic Analysis Revisit [Electronic resource] / – December 10, 2007. – 150 p. URL: <http://www.caspianenvironment.org/newsite/Data-MeetingReports.htm>.
149. Centeno, C. Degradation of Polychlorinated biphenyls (PCBs) in water matrix using UV/H₂O₂. Effect of initial PCB concentration and analysis of reaction product // C.Centeno, C.Estellan, J.Maridable [et. al.] // *ASEAN Journal of Chemical Engineering*, – 2006. 6 (1), – p. 28-35.
150. Chang, F.C. Dechlorination pathways of ortho-substituted PCBs by UV-irradiation in n-hexane and their correlation to the charge distribution on carbon atom / F.C.Chang, T.C.Chiu, J.H.Yen [et al.] // *Chemosphere*, – 2003. 51 (8), – p. 775-784.
151. Chaychian, M., Silverman, J., Al-Sheikhly, M. Ionizing radiation induced degradation of tetrachlorobiphenyl in transformer oil // *Environmental Scientific*

- Technologies, – 1999. 33 (14), – p. 2461-2464.
152. Chaychian, M. Radiolytic dechlorination of polychlorinated biphenyls in transformer oil and in marine sediment / M.Chaychian, C.Johnes, D.Poster [et al.] // Radiation Physics and Chemistry, – 2002. 65 (4), – p. 473-478.
 153. Chaychian, M., Silverman, J., Al-Sheikhly, M. Kinetics of remediation of polychlorinated biphenyls (PCBs) induced by electron beam irradiation in aqueous and aqueous micellar solutions, and transformer oil // 25th Miller Conference on Radiation Chemistry. United Kingdom. Buxton, – 2007, – p. 898-902.
 154. Cogliano, V.J. Assessing the cancer risk from environmental PCBs // Environ. Health Persp., – 1998. 106 (6), – p. 317-321.
 155. Connor, K.T. Quantitation of polychlorinated biphenyls in fish for human cancer risk assessment: a comparative case study / K.T.Connor, M.Eversen, S.H.Su [et al.] // Environ Toxicol. Chem., – 2005. 24 (1), – p. 17-24.
 156. Cooper, W.J. Removing THMs From drinking water using high-energy electron-beam irradiation / W.J.Cooper, E.Cadavid, M.G.Nickelsen [et al.] // Journal American Water Works Association, – 1993. 85 (9), – p. 106-112.
 157. Crosby, D.G., Moilanen, K.W. Photodecomposition of chlorinated biphenyls and dibenzofurans // Bull. Environ. Contam. Toxicol., – 1973. 10 (6), – p. 372-377.
 158. Dasary, S. Photodegradation of selected PCBs in the presence of nano-TiO₂ as catalyst and H₂O₂ as an oxidant / S.Dasary, J.Saloni, A.Fletcher [et. al.] // Int. Jour. Of Environmental Research and Public Health, – 2010. 7 (11), – p. 3987-4001.
 159. De Mora, S. Organochlorinated compounds in Caspian Sea sediments / S.De Mora, J.P.Villeneuve, M.Villeneuve [et al.] // Mar. Pollut. Bull.m – 2004. 48 (1-2), – p.30–43.
 160. Dercova, K. Fentons type reaction and chemical pretreatment of PCBs / Varna, B., Tandlich, R., Subova, L. // Chemosphere, - 2000. 39 (15), - p. 2621-2628.
 161. Desforges, J.-P. Predicting global killer whale population collapse from PCB

- pollution / J.-P.Desforges, A.Hall, B.McConnell [et al.] // Science, – 2018. 361 (6409), – p. 1373-1376.
162. Dessouki, A.M. Aly, H.F., Sokker, H.H. Effect of gamma radiation in the removal of some hazardous waste // International conference on Hazardous waste. Egypt: Cairo, – 1998, – p. 1089-1104.
163. Dorfman, L.M., Adams, G.E. Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solutions // – Washington: U.S. National Bureau of Standards, – 1973, – p. 46-59.
164. Duarte, C.L. Advanced oxidation process by electron beam irradiation induced decomposition of pollutants in industrial effluents / C.L.Duarte, M.H.O.Sampa, P.R.Rela [et al.] // Rad. Phys. Chem., – 2002. 63 (3-6), – p. 647-651.
165. Dwivedi, A.H., Pande, U.C. Photochemical degradation of halogenated compounds: A review // Scientific Reviews and Chemical Communications, – 2012. 2 (1), – p. 41-65.
166. Erdal, T. A case study: Flue gas treatment of liquid fuel // Regional Workshop on Radiation Processing for Environmental Applications, – Türkiye Ankara: – 17-21 October, – 2022, – 35 p.
167. Ergün, E. Treatment of micro-pollutants in wastewater treatment plant effluent by radiation technology // IAEA Regional workshop on radiation processing for environmental application, – Ankara, Türkiye: – October 17-21, – 2022, – p. 72-78.
168. Faily, J. Disinfection of sewage with UV irradiation // Eua. Ind. Nuisances., – 1994. v. 32, – p. 58-60.
169. Fang, Y., Al-Abed, S.R. Dechlorination kinetics of monochlorobiphenyls by Fe/Pd: Effects of solvent. Temperature and PCB concentration // Applied Catalysis B: Environment, – 2008. 78 (3), – p. 371-380.
170. Fröldiak, S. Məqalənin adı // Radiation, Phys. and Chem., – 1980. v. 16, – p.451.
171. Garcia-Martinez, M.J. Photodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in fossil fuels catalyzed by supported TiO₂ / M.J.Garcia-Martinez, I.Da Riva,

- L.Canoira [et al.] // Appl. Catal. B: Environ., – 2006. 67 (3-4), – p. 279-289.
172. Gehringer, P. Proksch, E., Szinovatz, W. Radiation-induced degradation of trichloroethylene and tetrachloroethylene in drinking water // Int. J. Appl. Radiat. Isot., – 1985. 36 (4), – p. 313-320.
173. Gehringer, P. Der strahlenchemische Abbau von Trichloräthylen- und Perchloräthylenspuren in Trinkwasser / P.Gehringer, E.Proksch, W.Szinovatz [et al.] // Z. Wasser Abwasser Fosch, – 1986. v. 19, – p.186-203.
174. Getoff, N. Radiation induced decomposition of chlorinated phenols in water / Solar, S. // Radiation Physics and Chemistry, – 1988. 31 (1-3), – p. 121-130.
175. Gevao, B. Seasonal variations in the atmospheric concentrations of polychlorinated biphenyls in Kuwait / B.Gevao, M.Porcelli, S.Rajagopalan S. [et al.] // Chemosphere, – 2017. v. 189, – p. 652-660.
176. Gorshkov, A.G., Kustova, O.V., Bukin, Y.S. Assessment of PCBs in surfacewaters at ultratrace levels: traditional approaches and biomonitoring (lake Baikal, Russia) // J. Appl. Sci., – 2022. 12 (4), – p. 2145-2151.
177. Gurbanov, M.A., Gurbanov, A.H., Abdullayev, E.T, Ahmadov, S.A., Iskenderova, Z.I., Aliyeva, S.H., Shefieva, Sh.M. Radiation - Chemical Processes in PCB - oils and its water solutions // The Fifth Eurasian Conference on Nuclear Science and its Application, – Ankara, Turkey: – 14-17 october, – 2008, – p. 188-189.
178. Gurbanov, M.A., Iskenderova, Z.I., Gurbanov, A.H., Abdullayev, E.T. Radiation technology application for cleaning of water from admixtures of phenol, PAC and PCBs // International Conference Nuclear Science and its Application. Samarkand, Uzbekistan: – September 25-28, – 2012, – p. 396-398.
179. Hart, E.J. The hydrated electron / E.J.Hart, M.Anbar. – London: Wiley-Interscience, – 1970, – 267 p.
180. Hashimoto, S. Low energy electron beam treatment of VOCs / S.Hashimoto, H.Teruyuki, K.Hirota [et al.] // Radiat. Phys. Chem., – 2000. v. 57, – p. 485-488.
181. Hideki, K. Photo-oxidation of 2-propanol in aqueous solution in the presence of hydrogen peroxide // Chemosphere, – 1993. 27 (4), – p. 577-583.

182. Hirota, K. Application of electron beam for the reduction of PCDD/F emission from municipal solid waste incinerators / K.Hirota, T.Hakoda, M.Taguchi [et al.] // *Environ. Sci. Technol.*, – 2003. 37(14), – p. 3164-3170.
183. Huang, S.K. A study on radiation technological degradation of organic chloride wastewater – Exemplified by TCE and PCE // S.K.Huang, L.L.Hsieh, C.C.Chen [et al.] // *Appl. Radiat. Isotopes*, – 2009. 67 (7-8), – p. 1493-1498.
184. Huang, S.S. High dose rate radiolysis of n-pentane, n-hexane and their mixtures: / PhD Thesis / – USA, Marquette Univ., 1975. – 306 p.
185. Ibadov, N. Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Kura-Araz river / N.Ibadov, B.Suleymanov, E.Abdullayev [et al.] // *Kimya Problemleri*, – 2009. v. 2, – p. 252-259.
186. International POPs Elimination Project A: Survey of the POPs-related Situation in Azerbaijan. – 2006, – p. 1-14.
187. Iskenderova, Z.I., Gurbanov, M.A. UV-photolysis of cross PCB-contaminated transformer oils // 7th Asian Conference on Nuclear Science and its Application, – Baku, Azerbaijan: – 2014, – p. 133-134.
188. Iskenderova, Z.I., Gurbanov, M.A. Kinetic regularities of radiolytic degradation of chloroform in water solutions // *Journal of Radiation Researches*, – 2015. 2 (2), – p. 51-56.
189. Iskenderova, Z.I., Dvanshirova, A.A., Gurbanov, M.A. A study of photolysis of polychlorobiphenylcontaining transformer oil by UV spectroscopy // *Journal of Optics and Spectroscopy*, – 2016. 120 (5), – p. 823-825.
190. Iskenderova, Z.I., Gurbanov, M.A. Changes of operating characteristics of transformer oil under ionizing radiation // 68-я международная конференция «Ядро 2018» по теме «Фундаментальные проблемы ядерной физики, атомной энергетики и ядерных технологий», – Россия, город: – 05-07 июня, – 2018, – с. 209.
191. Iskenderova, Z.I., Gurbanov, M.A. Radiolysis of transformer oil in the presence of admixtures of polychlorinebiphenyl // *International Journal of Modern Research in Engineering Management (IJMREM)*, – 2018. 1 (8), – p. 1-8.

192. Iskenderova, Z.I. Study of radiation-chemical decomposition of transformer oil by the method of IR-spectroscopy // *Journal of Radiation Researches*, – 2019. 6 (1), – p. 47-52.
193. Iskenderova, Z.I. A comparative study of the radiolysis of used transformer oil and oil containing 1,2,4-trichlorobenzene under the influence of gamma-radiation // *Вопросы Атомной Науки и Техники*, – 2019. 123 (5), – p. 191-195.
194. Iskenderova, Z.I. Radiolysis of transformer oil in presence of polychlorobiphenyl and nano- γ - Al_2O_3 // *Journal of Radiation Researches*, – 2019. 6 (2), – p. 73-79.
195. Iskenderova, Z.I. Polychlorobiphenyls (PCB) problems and related risks in energy sector // *International Scientific-practical Conference on “Radiation and Chemical Safety Problems”*, – Baku, Azerbaijan: – November 05-06, – 2019, – p. 204-205.
196. Iskenderova, Z.I., Kurbanov, M.A. Effect of chlorinated biphenyl admixtures on transformer oil radiolysis // *High Energy Chemistry*, – 2019. 53 (2), – p. 132-135.
197. Iskenderova, Z.I., Kurbanov, M.A. Experimental study and kinetic modeling of chloroform decomposition in aqueous solutions under the action of γ -radiation / // *Russian Journal of Physical Chemistry A*, – 2019. 93 (1), – p. 102-105.
198. Iskenderova Z.I. Methodics of technico-economical estimation of radiation technology application (review) // *Azerbaijan Journal of Chemical News*, – 2022. 4 (2), p. 76-83.
199. Jamalov, P.J. Comparative study of the radiolysis and photolysis of the ethanol solutions of polychlorinebiphenyls / P.J.Jamalov, E.T.Abdullayev, M.A.Gurbanov [et al.] // *European Journal of Analytical and Applied Chemistry*, – 2015. No 2, – p. 49-53.
200. Jason, A.W. Absolute rate constants for the reaction of the hydrated electron, hydroxyl radical and hydrogen atom with chloroacetones in water / A.W.Jason, J.C.William, P.M.Stephen [et al.] // *Radiation physics and Chemistry*, – 2002. 65 (4-5), – p. 327-334.

201. Javanshirova, A.A., Iskenderova, Z.I., Gurbanov, M.A. Research of polychlorinated compounds in used transformer oil // Journal of Radiation Researches, – 2016. 3 (2), – p. 42-47.
202. Jeffry, G. Process for the solvent extraction for the radiolysis and dehalogenation of halogenated organic compounds in soils, sludges and slurries, Patent No 7175816B2, USA / Jeffry G. – 2007.
203. Jun, X., Jianlong, W. Radiolysis of pentachlorophenol (PCP) in aqueous solution by gamma radiation // Journal of Environmental Sciences, – 2008, v. 20, – p. 1153-1157.
204. Junrong, J. Chong, F., Deming, Z. Kinetics of 2-chlorobiphenyl reductive dechlorination by Pd-Fe⁰ nanoparticles // MATEC Web of Conferences, – 2016. v. 61, – p. 1-5.
205. Kabra, K., Chaudhary, K.R., Sawhney, R.L. Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous phase photocatalysis. A review // Ind. Eng. Chem. Res., – 2004. 43 (24), – p. 7683–7696.
206. Kajiwarra, N. Contamination by organochlorine compounds in sturgeons from Caspian Sea during 2001 and 2002 / N.Kajiwarra, D.Ueno, I.Monirith [et al.] // Mar. Pollut. Bull., – 2003. 46 (6), – p. 741-747.
207. Kajiwarra, N. Persistent organic pollutants (POPs) in Caspian seals of unusual mortality event during 2000 and 2001 / N.Kajiwarra, M.Watanabe, S.Wilson [et al.] // Environ Pollut., – 2008. 152 (2), – p. 431–442.
208. Kakareka, S., Kukharchyk, T. Sources of polychlorinated biphenyls emissions // K.Breivik (ed.): EMEP/CORINAIR Guidebook, version 2.1, – Norway, – 2005, – 13 p.
209. Karimov S., Abdullayev E., Gurbanov M., Gasimzada L. Comprehensive Analysis of Byproducts from Gamma Radiolysis of 1,2,4-Trichlorobenzene in Benzene: Environmental Implications and Toxicity Profiles , 2024, preprint
210. Karimov S., Abdullayev E., Millet M., Gurbanov M. Radiolytic degradation of 1,2,4-trichlorobenzene (TCB) in some organic solvents by gamma rays: The kinetic properties of complete dechlorination of TCB and its pathways // Heliyon,

2024, 10, e31547, p.1-11

211. Kastanek, F. Complex treatment of wastewater and groundwater contaminated by halogenated organic compounds / F.Kastanek, Y.Maleterova, P.Kastanek [et al.] // Desalination, – 2007. 211 (1-3), – p. 261-271.
212. Kitchens, J.A.F. Dehalogenation of halogenated compounds, Patent No 4144152, USA / Kitchens J.A.F. –1979.
213. Kogyo, K. Radiolytical dechlorination of PCB (polychlorinated biphenyl) // Chemical Industry, – 1973. v. 24, – p. 1610-1616.
214. 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. 48 (1), – p. 92-98.
215. Kopf, P.G., Waler, M.K. Overview of development heart defects by dioxins, PCBs and pesticides // J. Environ. Sci. Health, – 2009. 27 (4), – p. 276-285.
216. Lateef, A.B., Hyne, J.B. Effect of pressure on the rates of hydrolysis of allyl chlorides // Canadian J. of Chemistry, – 1969. v. 47. – p. 1369-1373.
217. Leaes, F. Degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by Staphylococcus xylosus in liquid media and meat mixture / F.Leaes, A.Daniel, G.Mello [et al.] // Food and Chemical Toxicology, – 2006. 44 (6), – p.847-854.
218. Leonards, P. PCBs in mustelids. Analysis, food chain transfer and critical levels: / PhD Thesis / – Amsterdam: Vrije Universiteit Academisch Proefschrift, 1997. – 210 p.
219. Lepine, F., Masse, R. Degradation pathways of PCB upon gamma irradiation // Environmental Health Perspectives, – 1990. v. 89, – p. 183-187.
220. Lin, Y.J. Effect of photosensitizer diethylamine on the photodegradation of polychlorinated biphenyls / Y.J.Lin, L.S.Teng, A.Lee [et al.] // Chemosphere, – 2004. 55 (6), – p. 879-884.
221. Lin, Y.J. Photocatalysis of 2,2'3,4,4'5-hexachlorobiphenyl and its intermediates using various catalytical preparing methods / Y.J.Lin, Y.L.Chen, C.Y.Huang [et al.] // J. Hazard Matter., – 2006. 136 (3), – p. 902-910.
222. Liu, M. Exposure to polychlorinated biphenyls (PCBs) affects the histology and

- antioxidant capability of the clam *Cyclina sinensis* // M.Liu, S.Fan, Z.Rong [et al.] // Front. Mar. Sci., – 2023. v. 10: article ID 1076870, – p. 01-11.
223. Lopera, P.E., Aguirre, C.J. Purification of mineral insulating oil contaminated with polychlorinated biphenyls (PCBs) // Dyna, – 2006. 73 (150), – p. 75-88.
224. Lores, M. Photolysis of polychlorinated biphenyls by solid-waste microextraction: “On-fibre” versus aqueous photodegradation / M.Lores, M.Llompart, G.Gonzalez [et al.] // J. Chromatogr. A., – 2002. v. 963, – p. 37-47.
225. Magami, A. A catalyzed method to remove polychlorinated biphenyls from contaminated transformer oil / A.Magami, N.Gholipour-Zancani, F.Xoraşeh [et al.] // Environmental Science and Pollution Research, – 2022. v. 29, –p. 13253-13267.
226. Mak, F.T. Kinetic modeling of carbon tetrachloride, chloroform and methylene chloride removal from aqueous solution using the electron beam process / F.T.Mak, S.R.Zele, W.J.Cooper [et al.] // Wat. Res.,– 1997. 31 (2), – p. 219-228.
227. Manzano, M.A. Using solar and ultraviolet light to degrade PCBs in sand and transformer oils / M.A.Manzano, J.A.Perales, D.Sales [et al.] // Chemosphere, – 2004. 57 (7), – p. 645-654.
228. Mao, S. The occurrence and sources of polychlorinated biphenyls (PCBs) in agricultural soils across China with an emphasis on unintentionally produced PCBs / S.Mao, S.Liu, Y.Zhou [et al.] // Environ. Pollut., – 2021. v. 271: article ID 116171, –10 p.
229. Marchich, M., Maryev, V.A. Environmentally sound management and disposal of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the Republic of Azerbaijan // UNIDO, May, – 2013, – p. 20-64.
230. Matsunaga, A. Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls / Yasuhara, A. // Journal of Environmental Chemistry, – 2002. 12 (1), – p. 33-43.
231. McKinney, J.D., Gottschalk, K.E., Pedersen, L. The polarizability of planar aromatic systems. An application to polychlorinated biphenyls (PCBs), dioxins and polyaromatic hydrocarbons // J. Mol. Struct., – 1983. 105 (3-4), – p. 427-438.

232. Meijer, S.N. Global distribution and Budget of PCBs and HCB in background surface soils: Implications for sources and environmental processes / S.N.Meijer, W.A.Ockenden, A.Sweetman [et al.] // Environmental Science and Technology, – 2003. 37 (4), – p. 667-672.
233. Meikrantz, D., Process for gamma ray induced degradation of polychlorinated biphenyls, Patent No 5799257, USA / Meikrantz D., Mincher B., Arbon R. – 1998.
234. Melymuk, L. Persistent problem: Global challenges to managing PCBs / L.Melymuk, J.Blumenthal, O.Sáňka [et al.] // Environ. Sci. Technol., – 2022. 56 (12), – p. 9029-9040.
235. Miao, X.S. Chu, S.G., Xu, X.B. Degradation pathways of PCBs upon UV irradiation in hexane // Chemosphere, – 1999. 39 (10), – p. 1639-1650.
236. Mickelsen, M.G. Kinetic modeling and simulation of PCE and TCE removal in aqueous solutions by electron-beam irradiation / M.G.Mickelsen, J.C.William, A.S.David [et al.] // Radiation Physics and Chemistry, – 2002. 65 (4), – p. 579-587.
237. Mincher, J. Decomposition of PCBs in oils using gamma radiolysis: A Treatability Study - Final Report / J.Mincher, R.Arbon. – Idaho, USA, – 1996, – 228 p., p. 13-15.
238. Mincher, B.J. The radiolysis of polychlorinated biphenyls in nonpolar solvents // Technology. – 1997. 334 (2-6), – p. 123-129.
239. Mucka, V. Electron beam degradation of polychlorinated biphenyls / V.Mucka, R.Silber, M.Kropacek [et al.] // Radiat. Phys. Chem., – 1997. 50 (5), – p. 503-510.
240. Mucka, V. Radiolytic dechlorination of PCBs in presence of active carbon, solid oxides, bentonite and zeolite / V.Mucka, R.Silber, M.Pospisil, M. [et al.] // Rad.Phys. Chemistry, – 2000. 59 (4), – p. 399-404.
241. Mucka, V. Radiation dechlorination of DELOR 106 and DELOR 103 and influence of active carbon and cupric oxide on this process / V.Mucka, R.Silber, M.Pospisil [et al.] // Radiation Physics and Chemistry, – 2002. 64 (3), – p. 235-

- 243.
242. Mucka, V. Dechlorination of chloroform in aqueous solution influenced by nitrate ions and hydrocarbonate ions / V.Mucka, R.Silber, D.Polakova [et al.] // Radiat. Phys. Chem., – 2003. 68 (5), – p. 787-791.
243. Mucka, V. Radiation dechlorination of some chlorinated hydrocarbons particularly of carbon tetrachloride in the presence of HCO_3^- or NO_3^- ions / V.Mucka, R.Silber, M.Pospisil [et al.] // Appl. Catal. A. General., – 2004. 271 (1-2), – p. 195-201.
244. Mujeebur, R., Pistone, L., Trifiro, F., Miertus, S. Destruction Technologies for polychlorinated biphenyls (PCBs) // 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). – ICS-UNIDO Publications, – 2000, – 55 p.
245. Mustafaev, I. Lindan and DDT in the environment and food products in Azerbaijan: Project Report [Electronic resource] / International POPs Elimination Project (IPEN) and NGO RUZGAR / – Baku, 2005. URL: <https://www.ecoaccordin.org.pop.ipep.mustafaev.htm>,
246. Naffrechoux, E. Reduction of chloroform formation potential of humic acid by sonolysis and ultraviolet irradiation / E.Naffrechoux, E.Combet, B.Fanget [et al.] // Water Research, – 2003. 37 (8), – p. 48-52.
247. National Implementation Plan under the Stockholm Convention on POPs. Republic of Azerbaijan, – 2007-2020, – p. 46,107.
248. Neta, P., Robert, E.H., Ross, B.A. Rate constants for reactions of peroxy radicals in fluid solutions // J. Phys. Chem. Ref. Data, – 1990. 19 (2), – p. 430-484.
249. Neta, P. Radiation induced degradation of PCBs in various media / P.Neta, D.Poster, M.Chaychian [et. al.] // Chemical Science and Technology Lab. Report of Maryland University, – 2000. v. 21, – p. 25-26.
250. Onozuka, D. Mortality in Yusho patients exposed to polychlorinated biphenyls and polychlorinated dibenzofurans: a 50-year retrospective cohort study /

- D.Onozuka, Y.Nakamura, G.Tsuji [et al.] // Environ. Health, – 2020. – 19 (1): article No 119, – p. 1-10.
251. Pera-Titus, M. Degradation of chlorphenols by means of advanced oxidation process: a general review / M.Pera-Titus, V.Garcia-Molina, M.A.Banos [et al.] // Appl. Catal. B – Environ., – 2004. 47 (4), – p. 219-256.
252. Proksch, E. Radiation-induced decomposition of small amounts of perchloroethylene in drinking water / E.Proksch, P. Gehringer, W.Szinovatz, et al.] // Appl. Radiat. Isot., – 1987. 38 (11), – p. 911-919.
253. Przado, D., Kafarski, P., Steininger, M. Studies on degradation of polychlorinated biphenyls by means of Fenton's reagent // Polish J. of Environ. Stud., – 2007. 16 (6), – p. 881-887.
254. Rajbenbach, L.A. Kaldor, U. Yield of scavengeable hydrogen atoms, electrons, and positive charges in the radiolysis of liquid n-hexane // The Journal of Chemical Physics, – 1967. 47 (1), – p. 242-247.
255. Rezansoff, B.J. Mccallum, K.J., Woods, R.J. Radiolysis of aqueous chloroform solutions // Canadian J. of Chemistry, – 1970. 48 (2), – p. 271-276.
256. Ross, A.B. NDRL-NIST Solution kinetics database: Version 3.0 / A.B.Ross, W.G.Mallard, W.P.Helman [et all.] // National Institute of Standards and Technology, – Gaithersburg, – 1998.
257. Ross, G. The public health implications of polychlorinated biphenyls (PCBs) in the environment // Ecotoxicol. Environ. Safety, – 2004. 59 (3), – p. 275-291.
258. Ruzo, L. Zabik, M.J., Schuetz, R.D. Photochemistry of bioactive compounds. Photochemical process of polychlorinated biphenyls // J. Am. Chem. Soc., – 1974. 96 (12), – p. 3809-3816.
259. Ryoo, K. Destruction and removal of PCBs in waste transformer oil by chemical dechlorination process / K.Ryoo, S.Byun, J.Choi. [et. al.] // Bull. Korean Chem. Soc. Daegu, – 2007. 28 (4), – p. 520-528.
260. Sako, T. Dechlorination of PCB's with supercritical water hydrolysis / T.Sako, T.Sugeta, K.Otake [et al.] // Journal of Chemical Engineering of Japan, – 1999. 32 (6), – p. 830-832.

261. Sawai, T., Shinozaki, Y. Radiolytical dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCB) in organic solutions // Chemistry Letters Chemical Society of Japan, – 1972. 1 (10), – p. 865-868.
262. Sawai, T., Shimokawa, T., Shinozaki, Y. The radiolytical-chain dechlorination of polychlorinated biphenyls in alkaline 2-propanol solutions // Bulletin of Chemical Society of Japan, – 1974. 47 (8), – p. 1889-1893.
263. Schmelling, D. Degradation of polychlorinated biphenyls induced by ionizing radiation in aqueous micellar solutions / D.Schmelling, D.Poster, M.Chaychian [et al.] // Environ. Sci. Technol., – 1998. 32 (2), – p. 270-275.
264. Sherman, W.V. Radical-initiated chain dehalogenation of alkyl halides in alkaline alcoholic solution // J. Phys. Chem., – 1968. 32 (6), – p. 2287-2288.
265. Shimokawa, T., Nakagawa, S. Radiation-induced decomposition of halon in isopropyl alcohol solution // Tokyo-Toritsu Aisotopu Sogo Kenkyusho Kenkyu Hokoku, – 1998. v.15, – p. 43-47.
266. Shinozaki, Y. Radiolytic dechlorination of PCB (polychlorinated biphenyl) // Chemical Industry, – 1974. v. 25, – p. 1610-1616.
267. Shinsaka, K., Shida, S. The γ -radiolysis of liquid n-hexane. The effects of radical, electro and positive-ion scavengers // Bulletin of the Chemical Society of Japan, – 1970. 43 (12), – p. 3728-3740.
268. Sierra, I. Study of biodegradation process of polychlorinated biphenyls in liquid medium and soil by a new isolated aerobic bacterium (*Janibacter* sp.) / I.Sierra, J.L.Valera, M.L.Marina [et al.] // Chemosphere, – 2003. 53 (6), – p. 609-618.
269. Silberhorn, E.M., Glauret, H.P., Robertson, L.W. Carcinogenicity of polychlorinated biphenyls: PCBs and PBBs // Crit. Rev. Toxicol., – 1990. 20 (6), – p. 440-496.
270. Sim, W. Polychlorinated biphenyls and organochlorine pesticides in surface sediment from river networks, South Korea: Spatiola distribution, source identification and ecological risks / W.Sim, A.Nam, M.Lee [et al.] // Environmental Science and Pollution Research, – 2023. v. 30, – p. 94371-94385.

271. Singh, R., Khandal, R., Singh, G. Effect of gamma radiation on destruction of toxic polychlorinated biphenyls (PCBs) in hydraulic oils // *Appl. Sci. Environ. Manage.*, – 2007. 11 (4), – p. 143-146.
272. Singh, R., Khandal, R., Singh, G. Radiation induced degradation of polychlorinated biphenyls (PCBs) pollutants in paints scrapings // *Journal of Environmental Science and Eng.*, – 2009. 51 (1), – p. 73-80.
273. Singh, R.K. Gamma radiation process for destruction of toxic polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oils / R.K.Singh, P.Nayak, U.K.Niyogi [et. al.] // *Journal of Environmental Science and Eng.*, – 2006. 48 (1), – p. 45-50.
274. Sohail, M. Gaseous and soil OCPs and PCBs along the Indus river. Pakistan: spatial patterns and air-soil gradients / M.Sohail, S.A.M.A.S.Eqani, S.Ilyas [et al.] // *Environ. Sci.: Processes Impacts.*, – 2023. v. 25, – p. 531-541.
275. Solubility of gases in transformer oil [.leg.co.ua/transformatori_Heoriya/rastvorimost_gazov-v-transformatornom-masle.html](http://leg.co.ua/transformatori_Heoriya/rastvorimost_gazov-v-transformatornom-masle.html)
276. Stockholm Convention on persistent organic pollutant // Signed on May 22, 2001. – 2001, – p. 7-34.
277. Stuart-Smith, S.J., Jepson, P.D. Persistent threats need persistent counteraction: Responding to PCB pollution in marine mammals // *Mar. Policy*, – 2017. v. 84, p. 69-75.
278. Suleymanov, B., Ahmedov, M., Humbatov, F., Ibadov, N. Hazardous pollutant database for Kura-Araks water quality management / In: J.E.Moerlin et al. (eds.) *Transboundary Water Resources: a Foundation for Regional Stability in Central Asia*. NATO Science for Peace and Security Series C: Environmental Security. – Dordrecht, Springer: – 2008, – p. 171-182.
279. Swartz, C.D. Chemical contaminants and their effects in fish and wildlife from the industrial zone of Sumgayit, Republic of Azerbaijan / C.D.Swartz, K.C.Donnelly, A.Islamzadeh [et al.] // *Ecotoxicology*, – 2003. 12 (6), – p. 509-521.
280. Tabata, T., Ito, R. An algorithm for the energy deposition by fast electrons // *Nucl. Sci. Engin.*, – 1974. 53 (2), – p. 226-239.

281. Taghipour, F., Evans, G.J. Radiolytic dechlorination of chlorinated organics // Radiation Physics and Chemistry, – 1997. 49 (2), – p. 257-264.
282. 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. 45 (7), – p. 601-609.
283. Trifan, A. Calinescu, I., Martin, D. Transformation of polychlorinated biphenyls (PCBs) into non-hazardous products by electron beam treatment // Rev. Chim., – 2009. 60 (10), – p. 1053-1055.
284. Trojanowicz, M. Radiolitic degradation and toxicity changes in γ -irradiated solution of 2,4-dichlorophenol / M.Trojanowicz, P.Drzewicz, P.Panta [et al.] // Radiat. Phys. Chem., – 2002. 65 (4-5), – p. 357-366.
285. Troyanowicz, M. Application of ionizing radiation in decomposition selected organic pollutants in waters / M.Troyanowicz, A.Bojanowska-Czajka, G.Kciuk [et al.] // European Water, – 2012. v. 39, – p. 15-26.
286. Tuan, N.Q. Mann, T.G. Radiolysis of hydrocarbons: chloroform in liquid hexane // Rad. Phys. Chem., – 1977. 10 (4), – p. 263-273.
287. Ukisu, Y., Limura, S., Uchida, R. Catalytic dechlorination of polychlorinated biphenyls with carbon-supported noble metal catalysts under mild conditions // Chemosphere, – 1996. 33 (8), – p. 1523-1530.
288. Wahlang, B. Polychlorinated biphenyls and nonalcoholic fatty liver disease / B.Wahlang, J.E.Hardesty, J.Jin [et al.] // Curr. Opin. Toxicol., – 2019. v. 14, – p. 21-28.
289. Wang, Y., Hong, C.S. Effect of hydrogen peroxide, periodate and persulfate on photocatalysis of 2-chlorobiphenyl in aqueous TiO₂ suspensions // Water Res., – 1999. 33 (9), – p. 2031-2036.
290. Webber, I. Phase, // Canadian Electrical Association (CEA), Montreal, Quebec, – 1983, – p. 70-77.
291. Wenhai, W. A practical approach to the degradation of polychlorinated biphenyls in transformer oil / W.Wenhai, X.Jie, Z.Hongmei [et al.] // Chemosphere, – 2005. 60 (7), – p. 944-950.

292. Wong, K.H., Wong, P.H. Degradation of polychlorinated biphenyls by UV-catalyzed photolysis // *Human and Ecological Risk Assessment*, – 2006. 12(2), – p. 259-269.
293. Wu, Q., Wiegel, J. Microbial reductive dehalogenation of polychlorinated biphenyls // *FEMS Microbiology Ecology*, – 2006. 32 (1), – p. 1-15.
294. Wu, C-H., Ng H-Y. Photodegradation of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans: Direct photolysis and photocatalysis processes // *Journal of hazardous materials*, – 2008. 151 (2-3), – p. 507-514.
295. www.ecoaccord.org/pop/ipep/revich.htm
296. www.goodforgas.com/documents/appnotes/TN2004_PID_gas_table_01_16_09.pdf
297. www.theguardian.com/news/datablog/2011/mar/14/nuclear-power-plant-accidents-list-rank
298. Xue, J., Wang, J. Radiolysis of pentachlorophenol (PCP) in aqueous solution by gamma radiation // *J. Environmental Sciences*, – 2008. 20 (10), – p. 1153-1157.
299. Xue, L. Photolysis of non-through deca-chlorinated biphenyls by ultraviolet irradiation in n-hexane and quantitative structure property relationship analysis / L.Xue, F.Lei, H.Jun [et al.] // *J. Environ Sci.*, – 2008. 20 (6), – p. 753-759.
300. Yak, H.K., Lang, Q., Wai, C.M. Relative resistance of positional isomers of polychlorinated biphenyls toward reductive dechlorination by zero-valent iron in subcritical water // *Environm. Sci. Technol.*, – 2000. 34 (13), – p. 2792-2798.
301. Zacheis, G. Gray, K., Kamat, P. Radiolytic reduction of hexachlorobenzene in surfactant solutions: A steady-state and pulse radiolysis study // *Environ. Sci. Technol.*, – 2000. 34 (16), – p. 3401-3407.
302. Zorrilla, M.V. Partial validation of analytical method for determination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in transformer oil using gas chromatography and Arochlor 1254 / M.V.Zorrilla, P.P.Velazco, G.Villanue [et al.] // *Afinidad (Barselona)*, – 2011. 68 (555), – p. 341-347.
303. Zorrilla, M.V. Chemical dechlorination for the treatment of PCBs present in transformer oil (Sovtol-10): parameter study / M.V.Zorrilla, P.P.Velazco,

G.R.Villanueva [et al.] // Afinidad (Barselona), – 2013. 70 (563), – p. 206-211.

304. <http://www.sermir.narod.ru/tryd/Posob/jiddiel.html>

305. Environmentally Sound Management and Disposal of Polychlorinated Biphenyls (PCBs) (GF/AZE/10/001) in Azerbaijan 2013], [Country Report: Legal and Technical Assessment of the Management of obsolete pesticides Republic of Azerbaijan, 2014], [Lawrence Berkeley National Laboratory Environment, Waste & radiation Protection Department Classification and Handling of PCB Waste. // EHS Technical Note: WMG02vRevision:/00.Effective Date; Aug.7,2015], [Безопасная эксплуатация ПХБ-оборудования, его очистка и уничтожение. / Российское Энергетическое Агентство, Москва-2016

İXTİSARLARIN SİYAHISI

PXB	–	polixlorbifenil
TXB	–	trixlorbifenil
İQ	–	infraqırmızı
UB	–	ultrabənövşəyi
DÜÇ	–	Davamlı Üzvi Çırkəndiricilər
PXF	–	pentaxlorfenol
DXF	–	dixlorfenol
XÜP	–	xlorüzvi pestisidlər
EİB	–	elektroimpulslu boşalma
TXDD	–	tetraxlordibenzoparadioksini
DDT	–	dixlorodifeniltrixloretran
OKT	–	oksigenə kimyəvi tələb
MM	–	metilen mavi
TMA	–	trimetilamin
AR	–	aril radikal
DXM	–	dixlormetan
İPS	–	izopropil spirti