

Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания

Л.Н.Занавескин, В.А.Аверьянов

Научно-исследовательский институт «Синтез»

109432 Москва, Угreshская ул., 2, а/я 56, факс (095) 279–4684

Тульский государственный университет

300600 Тула, просп. Ленина, 92, факс (087) 233–1305

Указаны основные источники загрязнения окружающей среды полихлорбифенилами и дана оценка их экологической опасности; приведены объемы производства и применения полихлорбифенилов. Рассмотрены известные методы обезвреживания полихлорбифенилов. Дан анализ рассмотренных методов и оценена их практическая значимость для промышленности.

Библиография — 277 ссылок.

Оглавление

I. Введение	788
II. Реагентные методы обезвреживания	791
III. Электрохимические методы	792
IV. Пиролитические методы	792
V. Методы радиационного и фотохимического дехлорирования	792
VI. Биотехнологические методы	794
VII. Окислительные методы	794
VIII. Гидрогенолиз полихлорбифенилов	796

I. Введение

Полихлорбифенилы (ПХБ) обладают рядом уникальных физических и химических свойств: исключительными теплофизическими и электроизоляционными характеристиками, термостойкостью, инертностью по отношению к кислотам и щелочам, огнестойкостью, хорошей растворимостью в жирах, маслах и органических растворителях, высокой совместимостью со смолами, пластичностью, стойкостью к коррозии, отличной адгезионной способностью.^{1–9} Это обуславливает их широкое использование в качестве диэлектриков в трансформаторах и конденсаторах,^{1, 3, 7, 10–18} гидравлических жидкостей,^{10, 13, 16–20} теплоносителей и хладагентов,^{1, 3, 6, 9, 10, 12–14, 16–18, 20} смазочных масел,^{3, 6, 16, 17, 20} компонентов лаков, красок и клеевых композиций,^{6, 10, 14, 15–17, 20–24} пластификаторов и наполнителей в пластмассах и эластомерах,^{1, 3, 6, 16, 17, 20, 24} антипиренов,^{1, 9, 15, 20, 25} растворителей.^{1, 6, 16, 22}

Л.Н.Занавескин. Кандидат химических наук, заведующий лабораторией хлорорганических продуктов НИИ «Синтез».

Телефон: (095)279–8329

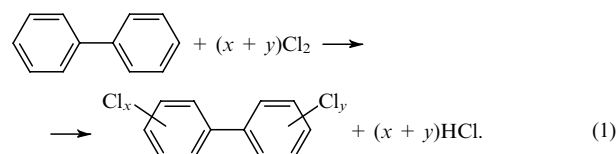
Область научных интересов: хлорорганический синтез.

В.А.Аверьянов. Доктор химических наук, профессор кафедры химии ТГУ. Телефон: (087)225–1840.

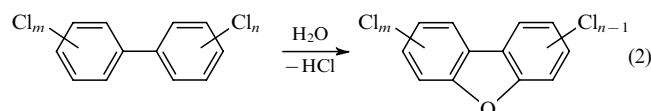
Область научных интересов: химия и технология процессов хлорорганического синтеза.

Дата поступления 19 августа 1997 г.

В основе промышленного получения ПХБ лежит заместительное хлорирование бифенила в присутствии катализаторов электрофильного замещения^{7, 26}



В качестве побочных продуктов образуются полихлордибензофураны (ПХДФ)⁷



Существует 209 индивидуальных ПХБ, отличающихся числом и положением атомов хлора в молекуле. В зависимости от содержания атомов хлора ПХБ имеет разное число изомеров (табл. 1).

Выпускаемые промышленностью технические смеси ПХБ состоят из 50–70 индивидуальных соединений. Большинство из них содержат от 3 до 8 атомов хлора, хотя имеются и небольшие количества как более, так и менее хлорированных ПХБ. Эти смеси известны под различными названиями — Арохлор (США), Фенохлор (Франция), Хлофен (ФРГ), Канехлор (Япония), Фенхлор (Италия), Совол (Россия). Распределение ПХБ в Арохлорах представлено в табл. 2.

Таблица 1. Число возможных изомеров ПХБ при разном содержании в молекулах атомов хлора.²⁷

Название ПХБ	Молекулярная формула ПХБ	Число изомеров
Монохлорбифенил	C ₁₂ H ₉ Cl	3
Дихлорбифенил	C ₁₂ H ₈ Cl ₂	12
Трихлорбифенил	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	24
Тетрахлорбифенил	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	42
Пентахлорбифенил	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	46
Гексахлорбифенил	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	42
Гептахлорбифенил	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	24
Октахлорбифенил	C ₁₂ H ₂ Cl ₈	12
Нонахлорбифенил	C ₁₂ HCl ₉	3
Декахлорбифенил	C ₁₂ Cl ₁₀	1

Производство ПХБ в мире последовательно возрастало с 1929 до 1970 г., когда эти соединения были признаны загрязнителями окружающей среды.¹⁶ К концу 80-х годов общее количество произведенных ПХБ оценивалось в 1 млн. т.^{16, 17} Анализ структуры потребления ПХБ в различных странах показал, что в окружающую среду из этого количества попало ~40%, т.е. 400 тыс. т, а остальные 600 тыс. т к моменту оценки все еще находились в работе или хранились в отстойниках.¹⁷ Согласно более поздним оценкам, даже после запрета производства этих продуктов в США, Японии и ряде европейских стран содержание ПХБ в окружающей среде практически не изменилось.

Характер и динамика распределения ПХБ в окружающей среде во многом определяются их физическими свойствами, такими как персистентность, химическая инертность, достаточно высокие упругость паров и диффундирующая способность.^{1–9, 26–33} Персистентность ПХБ позволяет причислить их к типичным ксенобиотикам, мало восприимчивым к действию многообразных микроорганизмов и ферментативных систем животных.³⁴ Персистентность в сочетании с липофильностью способствует биоаккумуляции ПХБ в жировых тканях человека и животных в количествах, опасных для жизнедеятельности.^{9, 10, 16, 17, 35–37} Химическая инертность предопределяет устойчивость ПХБ к воздействию абиотических факторов окружающей среды, относительно высокая упругость паров облегчает их распространение в атмосфере, а диффундирующая способность благоприятствует миграции в почве, грунтовых и поверхностных водах.

Несмотря на постепенное сокращение применения ПХБ в хозяйственной деятельности, они продолжают загрязнять окружающую среду,^{4, 10} и в настоящее время эти токсичные продукты, распространившиеся практически по всему земному шару, присутствуют в организме каждого из нас.^{10, 16} По мере включения ПХБ в биологические пищевые цепи происходит прогрессивная потеря низкохлорированных компонентов благодаря их селективной биотрансформа-

Таблица 2. Примерный состав различных Арохлоров (в %).

ПХБ	[Cl], мас. %	Марка Арохлора			
		1242	1248	1254	1260
C ₁₂ H ₉ Cl	18.8	3	—	—	—
C ₁₂ H ₈ Cl ₂	31.8	13	2	—	—
C ₁₂ H ₇ Cl ₃	41.3	28	18	—	—
C ₁₂ H ₆ Cl ₄	48.6	30	40	11	—
C ₁₂ H ₅ Cl ₅	54.4	22	36	49	12
C ₁₂ H ₄ Cl ₆	59.0	4	4	34	38
C ₁₂ H ₃ Cl ₇	62.8	—	—	6	41
C ₁₂ H ₂ Cl ₈	66.0	—	—	—	8
C ₁₂ HCl ₉	68.8	—	—	—	1

ции.^{8, 9, 28, 37, 38} Поэтому в организмах человека и животных накапливаются наиболее опасные высокохлорированные ПХБ.

По данным Всемирной организации здравоохранения,²⁸ основными путями поступления ПХБ в окружающую среду являются следующие: испарение из пластификаторов, выделение при сжигании промышленных и бытовых отходов, а также при возгорании трансформаторов, конденсаторов и другого промышленного оборудования, в котором используются ПХБ; утечки с другими промышленными отходами; вывоз ПХБ на свалки и на поля аэрации; другие неконтролируемые пути.

Загрязнение окружающей среды происходит главным образом по первым трем каналам. Типичные концентрации ПХБ в различных объектах окружающей среды²⁷ следующие: в воздухе сельских районов 0.05 нг·м⁻³, городов 1–5 нг·м⁻³; на поверхности почвы 2–50 мкг·кг⁻¹, в растениях 10 мкг·м⁻³, в воде 2 нг·л⁻¹, в жировых тканях 1 нг·кг⁻¹ и грудном молоке человека 10 мкг·кг⁻¹, в организме морских животных 5–50 нг·кг⁻¹, в жире выдры 5–200 нг·кг⁻¹.

Потенциальная опасность ПХБ связана с их использованием в открытых системах, с возможными проливами, утечками и испарениями из конденсаторов, трансформаторов и других элементов оборудования в процессе их очистки, опорожнения и заполнения, с разгерметизацией оборудования, возникновением пожаров на установках, в которых ПХБ используются в качестве диэлектрических жидкостей или теплоносителей.^{7, 8, 16, 17, 36–42} Известен пример массового отравления людей ПХБ вследствие нарушения герметичности теплообменной аппаратуры в процессе рафинирования рисового масла. Этот случай, вошедший в историю как «инцидент Юшо», произошел в Японии в 1968 г. Признаками отравления были увеличение и гиперсекреция грудных желез, тошнота, рвота, расширение и порфирия печени, патологические изменения периферийной нервной системы и состава крови, нарушение функции надпочечников.

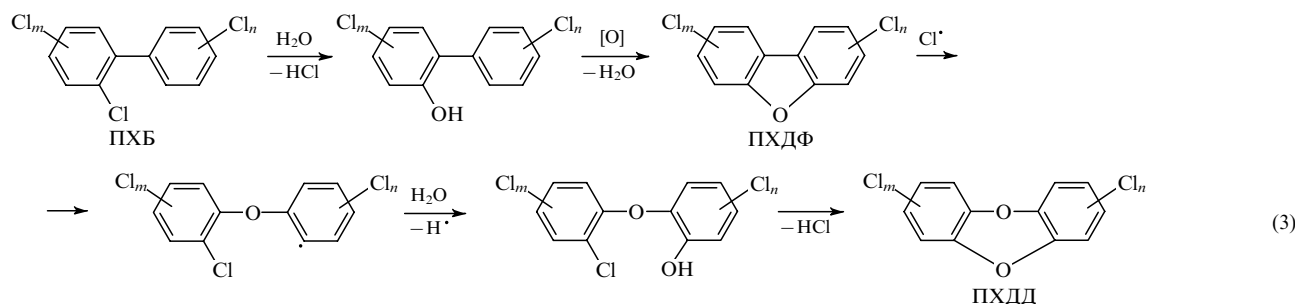
Большую опасность для окружающей среды представляют тепловые перегрузки или пожары на установках (трансформаторах, конденсаторах), в которых в качестве диэлектриков или хладагентов используются ПХБ-содержащие материалы, поскольку результатом неконтролируемого сгорания ПХБ является образование высокотоксичных полихлордифенилдиоксинов (ПХДД) и полихлордифенилдиэфиров (ПХДФ).^{7–9, 39, 40, 42–45} Согласно представлениям, изложенным в работах^{7, 46, 47}, такие превращения могут осуществляться в соответствии с процессами (3).

Сочетание персистентности, химической стойкости и липофильности ПХБ создает возможность их биоаккумуляции в богатых липидами тканях печени, почек, надпочечников, легких, мозга человека и животных.^{1, 4, 8, 15, 28} Отмечено концентрирование ПХБ в крови и молоке человека.^{1, 7, 16, 28}

До недавнего времени токсичность ПХБ оставалась дискуссионной. Одни авторы отрицали связь между различными заболеваниями и наличием в организме людей и животных ПХБ, другие приписывали действию ПХБ ряд серьезных токсикологических эффектов, обуславливающих хронические заболевания.^{1, 5, 7, 9, 15, 16, 24, 35, 48, 49}

Проведенные в последнее время более строгие исследования позволили выявить целый спектр токсического воздействия ПХБ на человека и лабораторных животных, включая летальность, вредное влияние на репродуктивность и развитие, порфирию печени, потерю веса, дерматологические эффекты, подавление иммунной системы, почечные нарушения, атрофию тимуса, канцерогенез, дезорганизацию гомеостаза стероидных гормонов, мутагенный эффект.^{37, 45, 50}

Массированное воздействие ПХБ на экосистемы в целом и человека в частности усиливается постоянно действующими факторами, такими как увеличение содержания ПХБ в воде и водных экосистемах в результате попадания в них поверхностно-активных веществ,² биотрансформация ПХБ в



окружающей среде в еще более токсичные продукты,⁵¹ накопление ПХБ в организмах человека и животных вследствие включения его в пищевые цепи.³⁷ Отмеченное в ряде регионов планеты (особенно в акваториях Мирового океана) повышение уровня содержания ПХБ в живых организмах и вызванная этим гибель животных, иногда массовая, свидетельствуют о потенциальной опасности биоаккумуляции ПХБ для популяций живых организмов и целых экосистем.^{7, 18, 37} Следует иметь в виду, что произведенные ранее промышленностью ПХБ-содержащие материалы в силу их химической и термической стабильности и исключительных эксплуатационных свойств еще долгое время (более 20 лет) будут использоваться в действующих закрытых системах.⁵²

Таким образом, опасность накопления ПХБ в живых организмах и угроза гибели популяций и целых экосистем, потенциальная возможность утечек и залповых выбросов из отстойников и действующих установок переводит вопрос о загрязнении окружающей среды этими соединениями в разряд глобальных экологических проблем.

Канада, США, Япония, страны ЕЭС и другие государства, учитывая столь серьезный уровень экологической опасности разработали меры, регламентирующие производство, эксплуатацию, переработку и уничтожение ПХБ.^{8, 18, 35, 53–63} В число этих мер входят следующие: полный запрет на производство ПХБ, постепенная замена ПХБ альтернативными материалами с менее токсичными свойствами, контроль за материалами, содержащими ПХБ при их эксплуатации, складировании, транспортировке и размещении, разработка эффективных, экологически безопасных технологий переработки и обезвреживания ПХБ-содержащих материалов, контроль за процессами обезвреживания и переработки отходов, разработка новых правил эксплуатации установок, в которых используются ПХБ, с учетом более жестких требований к экологической безопасности производств.

Возможность постепенного вывода ПХБ-содержащих материалов из сферы хозяйственной деятельности человека и повсеместного запрета их производства зависит от решения проблемы замены ПХБ новыми материалами с близкими эксплуатационными характеристиками, но обладающими существенно меньшей токсичностью. Наиболее остро стоит вопрос о поиске заменителей для диэлектрических материалов на основе ПХБ.

За последние годы получены и испытаны новые композиции и отдельные соединения, которые рекомендовано использовать в качестве заменителей ПХБ в трансформаторах и конденсаторах. Например, минеральные и силиконовые масла,^{9, 17, 64–66} высокомолекулярные парафины,^{9, 65} алкилированные бифенилы и трифенилы,^{9, 17} эфиры фосфорной, фталевой и других карбоновых кислот,^{9, 17} сложные эфиры многоатомных спиртов.⁶⁵ Эти вещества при меньшей токсичности приближаются к ПХБ по своим диэлектрическим

свойствам, но уступают им по химической инертности и стойкости к горению.

Для замены ПХБ в гидравлических системах предлагается использовать менее токсичные полихлортолуолы,⁶⁷ и хлорметилбензолы.⁶⁸ Заслуживает внимания сообщение о перспективности применения в качестве компонентов смазочных масел абсолютно не токсичных и химически стойких перфторированных органических соединений.⁴¹

Однако в целом поиск новых материалов — заменителей ПХБ для различных целей — носит эпизодический характер.

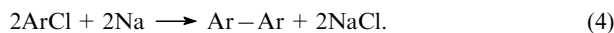
В системе мер, направленных на снижение степени загрязнения окружающей среды, определенное место занимает консервация выведенных из сферы хозяйственной деятельности ПХБ в отстойниках или местах захоронения.^{5, 35, 69–77} На практике применяют различные способы захоронения, наиболее безопасным является метод остекловывания.⁷¹ Однако нет никакой информации об экологическом риске при осуществлении этой операции. Так, при остекловывании возможно образование токсичных ПХДД и ПХДФ и их последующая диффузия вместе с ПХБ в окружающую среду. Метод отверждения широко используется при захоронении ПХБ, однако он не может гарантировать их полную изоляцию от окружающей среды.^{70, 76, 77} Главные недостатки метода захоронения отвержденных ПХБ: вследствие заметной летучести и диффундирующей способности, а также вследствие выщелачивания ПХБ не исключено их попадание в почву, грунтовые и поверхностные воды и атмосферу; необходимость поиска мест захоронения, удаленных от населенных пунктов, определенные требования к геологическим структурам в местах захоронения, постоянно возрастающая стоимость этой операции;^{69, 72, 74} следует учитывать и отрицательное отношение населения к возможности захоронения любых отходов на прилегающих территориях.

Хранение неразложившихся ПХБ в отстойниках — менее надежный метод их консервации. Неизбежность диффузии ПХБ из отстойников усугубляется вероятностью возникновения аварийных ситуаций в местах хранения.

Наиболее перспективным способом снижения количества ПХБ в окружающей среде является их переработка в экологически безопасные продукты. Можно выделить следующие способы переработки ПХБ: химическое и электрохимическое дехлорирование, термические, фото- и радиационно-химические, биотехнологические методы, окисление, гидрогенолиз. Эти методы могут включать операции концентрирования ПХБ перед обработкой. К таким операциям относятся экстракция, адсорбция, диализ, выпаривание, дистилляция, фильтрация.^{5, 18, 25, 63, 50, 77–88} Особое значение подобные операции приобретают при необходимости очистки трансформаторов и конденсаторов от остатков ПХБ. За последние годы благодаря применению экстракции жидкостями при критических температуре и давлении значительно повысилась эффективность извлечения ПХБ из агрегатов, подлежащих очистке.^{80, 85, 87}

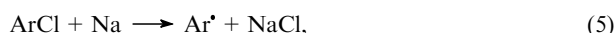
II. Реагентные методы обезвреживания

При химических методах обезвреживания ПХБ применяются разнообразные реагенты, условия проведения реакций, каталитические системы и аппараты. Чаще всего реагентами являются щелочные металлы (Na, K, Li),^{9, 52, 80, 89–97} с помощью которых реализуется вариант реакции Вюрца⁹⁸



В этом способе используется дехлорирующее действие щелочного металла (в частности, натрия). Органические продукты дехлорирования представляют собой высокомолекулярные полиядерные соединения.

Согласно представлениям, развитым в работе⁹⁹, механизм реакции (4) включает стадии



В присутствии соединений, содержащих относительно подвижный водород (гексан, циклогексан, другие углеводороды), арильные радикалы вовлекаются в цепь новых превращений



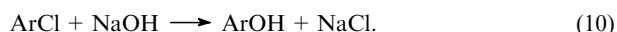
Основным результатом является замещение атомов хлора в ПХБ на водород по реакции (7). Таким образом, углеводороды с достаточно реакционноспособными C–H-связями регулируют среднюю молекулярную массу продуктов дехлорирования, но сами при этом разрушаются. Регулирующая функция углеводородов имеет важное значение, поскольку благодаря ей сохраняется возможность дальнейшего дехлорирования ПХБ при глубоких степенях превращения по хлору, когда контакт атомов натрия с атомами хлора, все еще содержащимися в полиядерных продуктах хлорирования, становится стерически затрудненным.

Для разрушения ПХБ обычно диспергируют щелочной металл в массу обрабатываемого материала, или используют в качестве реакционной среды углеводородный растворитель. Описан также вариант процесса в проточной системе с использованием в качестве реагента щелочного металла (Na или K), нанесенного на инертный материал.⁸⁹ Данный способ характеризуется высокой степенью разрушения ПХБ, однако его реализация сдерживается рядом ограничений и недостатков — высокой стоимостью обезвреживания, повышенной опасностью процесса, превращением перерабатываемых соединений в высокомолекулярные продукты, снижающие качество очищаемых материалов. Кроме того, щелочные металлы могут взаимодействовать с ценными компонентами очищаемых материалов, отрицательно влияя на их эксплуатационные характеристики.¹⁰⁰

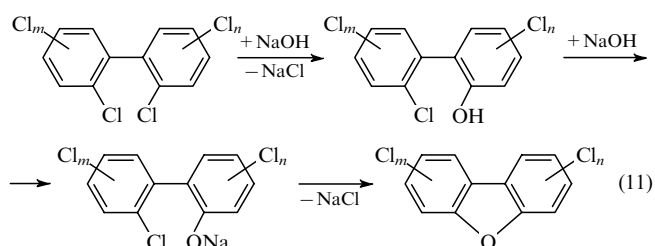
Имеются сведения об использовании для дехлорирования ПХБ щелочноземельных и других металлов, таких как Mg, Ca, Fe, Sb, Zn, Pb,^{101, 102} в солевом расплаве и в паровой фазе.^{101, 103} В отношении безопасности и эффективности дехлорирования определенное преимущество перед щелочными металлами имеют нафталиды и антрациды щелочных металлов.^{18, 77, 104–107} Более высокая эффективность дехлорирования нафталидами и антрацидами обусловлена возможностью увеличения степени диспергирования реагента вплоть до молекулярного уровня. В то же время металлы в названных соединениях химически связаны, и это делает их более инертными по отношению к кислороду и воде, что в свою очередь повышает безопасность процесса. Разновидностью реагентов такого типа являются соединения щелочных металлов с углеродом.¹⁰⁸ К основным недостаткам перечис-

ленных дехлорирующих агентов относятся трудность их выделения из реакционной массы и тот факт, что при участии данных агентов образуются высокомолекулярные продукты, отрицательно влияющие на качественные характеристики обезвреживаемого материала.

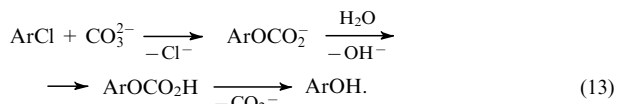
Большую группу реагентов составляют сильные основания — оксиды и гидроксиды щелочных и щелочноземельных металлов,^{77, 80, 101, 102, 109–115} алкоколяты, гликоляты, полигликоляты,^{18, 77, 80, 85, 95, 116–123} еще одну группу — карбонаты или гидрокарбонаты щелочных металлов.^{124, 125} Их дехлорирующее действие основано на нуклеофильном замещении хлора в ПХБ. Так, при использовании водных растворов щелочей основная реакция протекает согласно уравнению



Водные растворы щелочей недостаточно эффективны и стоят довольно дорого. К тому же присутствие в обезвреживаемых ПХБ хлора в 2- и 2'-положениях создает структурные предпосылки для образования ПХДФ



Гликоляты, полигликоляты, карбонаты и гидрокарбонаты щелочных металлов представляют собой более эффективные дехлорирующие агенты, так как поляризуемость их анионов сильнее^{110, 126}



В отличие от щелочных металлов, а также соединений щелочных металлов с нафталином, антраценом и углеродом эти агенты не требуют применения специальных мер безопасности, процессами с их участием легко управлять, а полученные после дехлорирования продукты легко отделяются от очищенного материала. В большинстве случаев методы использования данных агентов универсальны в отношении объекта переработки: они могут применяться для детоксикации почв, шламов, сточных вод и просто материалов, содержащих ПХБ. Недостатки таких методов: необходимость нейтрализации избыточного щелочного агента с образованием солевых стоков, возможность ухудшения эксплуатационных качеств обезвреживаемых материалов вследствие образования продуктов гидролиза и алкоколиза, быстрый износ оборудования, работающего в агрессивных средах при высоких температурах.

Ввиду существования последней проблемы заслуживает внимания процесс детоксикации ПХБ-содержащих материалов щелочными агентами, инициируемый ультразвуком в более мягких условиях.¹¹⁵ Влияние щелочных агентов на качество перерабатываемых материалов накладывает определенные ограничения на содержание в них ПХБ: эта величина не должна превышать 1 мас. %.¹⁰⁰

Отдельную группу методов химической детоксикации ПХБ-содержащих материалов составляют окислительно-восстановительные процессы с участием разнообразных окислителей и восстановителей. К первым относятся пероксид водорода, иодат натрия,^{125, 127} перманганаты, персульфаты и пербораты,⁴⁹ надуксусная кислота,¹²⁸ ко вторым — гидриды алкилпроизводных щелочных металлов,⁹⁵ бор-

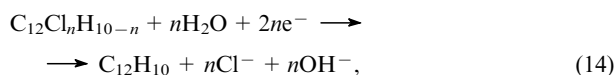
гидриды щелочных и щелочноземельных металлов,^{49, 129} спирты.^{130, 131} В случае использования спиртов в качестве восстанавливающих агентов для достижения необходимой скорости процесса требуется либо ужесточение условий (170–200 атм, 150–350°C), либо проведение радикальной реакции восстановления в присутствии гидроксидов щелочных металлов и химических инициаторов.

Указанные методы требуют применения дорогостоящих агентов и вряд ли могут быть рекомендованы для промышленной реализации.

Несомненный практический интерес имеет метод переработки ПХБ, заключающийся в их взаимодействии с элементарной серой в паровой фазе при высоких температурах.^{59, 130, 132} Получается экологически безопасный полимерный продукт, который можно использовать в качестве добавки к асфальту, связующего для бетона, вулканизатора каучука, материала для изготовления резисторов. Образующиеся наряду с полимером продукты SCl_2 и CS_2 легко отделяются от полимера вместе с непрореагировавшей элементарной серой, возвращающейся в процесс. Этот метод пригоден исключительно для переработки концентрированных ПХБ, однако возможности его широкомасштабной реализации ограничиваются ресурсами элементарной серы.

III. Электрохимические методы

Большинство известных методов электрохимического окисления и восстановления ПХБ используется в рамках лабораторных исследований.^{77, 133–141} Некоторые результаты обнадеживают в отношении энергетических затрат¹³⁴ и выходов по току,¹⁴² но в целом в настоящее время перспективы реализации этих методов в промышленности невелики из-за недостаточно высокой конверсии ПХБ^{137, 141} и высоких требований, предъявляемых к чистоте исходных ПХБ. Однако интерес к электрохимическим методам сохраняется по нескольким причинам. Во-первых, можно организовать процесс в режиме катодного восстановления



что придает ему ресурсосберегающий характер. Во-вторых, электрохимические установки удобны для создания мобильных систем переработки отходов в местах их образования и накопления. В-третьих, такие установки имеют преимущество при переработке диэлектрических жидкостей, смазочных масел и других ПХБ-содержащих материалов, выработавших свой ресурс, в ценное углеводородное топливо.

IV. Пиролитические методы

Среди пиролитических методов разрушения ПХБ заслуживает внимания процесс, в котором в качестве реактора используется полая труба, подогреваемая снаружи электродами или другими электронагревательными элементами.^{16, 122, 142–144} Для изготовления трубы может быть использован пористый графит. Во избежание разрушения материала реактора с его наружной стороны внутрь через пористую поверхность подается поток азота или другого инертного газа.

Продуктами разложения ПХБ являются твердый углеродный остаток и газы, в основном HCl и Cl_2 , а также некоторое количество хлорорганических соединений. Газы улавливаются в последовательно соединенных абсорберах, орошаемых водой и щелочным раствором, а также в адсорбере с активированным углем. Для обеспечения эффективной

деструкции ПХБ и снижения температуры процесса в исходную смесь рекомендуют добавлять небольшое количество кислорода.¹²²

В некоторых случаях для достижения количественного разложения ПХБ процессы пиролиза осуществляют на твердых катализаторах, активированном угле, металлических Zn , Ni , Cu , Fe , Al , Pb , Pt , Rh , Cr или оксидах, карбонатах и силикатах этих металлов.^{145–147}

Одна из трудностей реализации пиролитических методов заключается в сложности эффективного подвода тепла для обеспечения заданной температуры. Эта проблема успешно решается, если процесс проводить в расплавах солей.^{87, 148} Тем не менее пиролиз в расплавах вряд ли найдет широкое применение, так как в солевой среде происходит быстрый износ оборудования, и высокие температуры, необходимые для реализации таких методов, делают производства подобного рода опасными.

При плазменном пиролизе, протекающем при температурах от 5000 до 25000°C, происходит полное разложение ПХБ, причем в качестве продуктов образуются H_2 , CO , CO_2 , HCl , CH_4 , H_2O и элементарный углерод.^{87, 149–151} Присутствие в продуктах кислородсодержащих соединений связано с использованием спиртов в качестве растворителей для приготовления исходных смесей.¹⁵¹

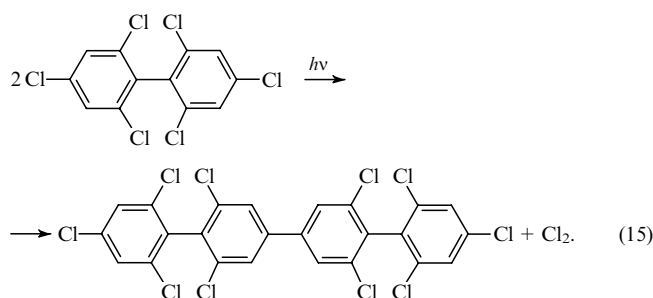
Оригинальный метод пиролиза ПХБ предложен во Франции.¹⁵² Процесс осуществляют при 1500°C в присутствии водяного пара. Основными продуктами реакции являются хлор и углеводороды $\text{C}_1 - \text{C}_2$. Хлор поглощается раствором щелочи, а углеводороды используют в качестве топлива.

В цитированных выше работах, посвященных пиролитическим методам разложения в качестве единственного критерия эффективности процессов приводится степень разложения ПХБ, и этот показатель во всех случаях близок к 100%. Отсутствие каких-либо данных о составе продуктов при различных степенях превращения затрудняет даже предварительную интерпретацию механизма процессов. Некоторые выводы о начальном периоде пиролитического разложения ПХБ можно сделать на основе результатов детального изучения пиролиза хлорбензола в области относительно низких температур.^{153, 154} Основными продуктами пиролиза в этих условиях являются хлорбифенил и дихлорбифенил, причем реакции, ответственные за их образование, имеют обратимый характер. Руководствуясь принципом микрообратимости,¹⁵⁵ предложенный механизм пиролиза хлорбензола можно распространить и на пиролиз полихлорбифенилов.

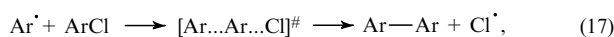
Важное достоинство пиролитических методов по сравнению с широко используемым сжиганием — отсутствие в продуктах высокотоксичных ПХДФ и ПХДД. Однако большая энергоемкость этих процессов повышает их стоимость и ухудшает экологические показатели. Кроме того, пиролитический метод малоизбирателен и поэтому непригоден для дехлорирования материалов с низким содержанием ПХБ. В некоторой степени эти недостатки преодолеваются за счет применения каталитического пиролиза, однако образование пиролитического углерода приводит к быстрой дезактивации катализаторов.

V. Методы радиационного и фотохимического дехлорирования

Методы радиационного и фотохимического дехлорирования интенсивно исследуются.^{2, 77, 156–181} Для их успешного осуществления не требуется дополнительных химических агентов.^{77, 156–165} На примере дехлорирования 2,2',4,4',6,6'-гексахлорбифенила протекающие процессы можно описать следующим стехиометрическим уравнением:¹⁸²



Термокинетический анализ^{155, 183} позволил предложить следующий механизм фотохимического дехлорирования:



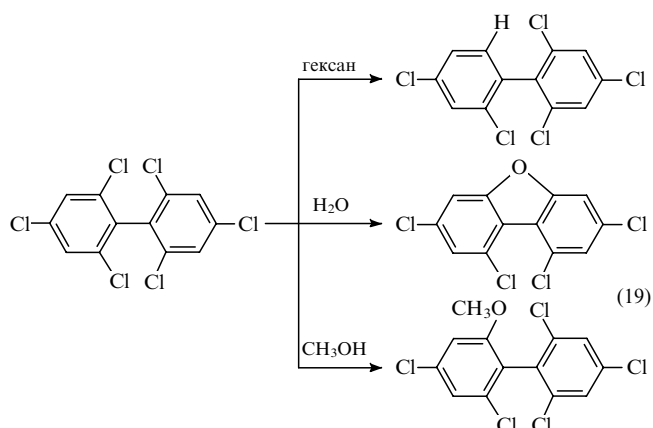
Очевидно, что при инициированном γ -квантами дехлорировании наряду с реакциями гомолиза связи C—Cl имеют место конкурирующие реакции гомолиза связей C—H и C—C.

Преимуществом радиационных и фотохимических методов по сравнению с методами реагентного дехлорирования является более простой состав продуктов и отсутствие солевых стоков. Однако очень низкие квантовые или радиационно-химические выходы этих процессов приводят к большим энергетическим затратам и, как следствие, к ухудшению экономических показателей производств. В этой связи определенный интерес представляют поиски фотокаталитических систем и методов изменения полей концентраций реагентов на стадии инициирования с целью избирательного поглощения квантов энергии и их эффективного использования для генерирования необходимых интермедиатов.^{156, 157, 159, 160, 163–167, 173, 184} В то же время возможность экономии энергии за счет увеличения квантового и радиационно-химического выходов ограничена, поскольку в условиях низких температур, характерных для этих процессов, константы скорости реакции (17) невелики,¹⁵³ поэтому не реализуются условия для протекания цепных процессов.

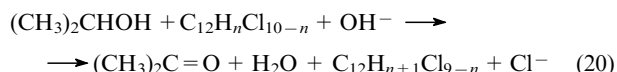
Радиационное и фотохимическое дехлорирование может найти практическое применение для обезвреживания промышленных и бытовых сточных вод при условии разработки более эффективных и избирательных методов энергетического воздействия на ПХБ-содержащие материалы. В этом плане заслуживает внимания сообщение о детоксикации сточных вод в присутствии диоксида титана под действием ультразвука в нормальных условиях.¹⁸⁵

Характер продуктов фото- и радиационно-химического дехлорирования в присутствии соединений, содержащих сравнительно подвижный водород (циклогексан, другие углеводороды, спирты, вода, боргидрид натрия и др.),^{169, 172, 173, 175, 176, 179–184, 186} изменяется. Ниже на примере 2,2',4,4',6,6'-гексахлорбифенила приведена схема некоторых протекающих превращений.¹⁸²

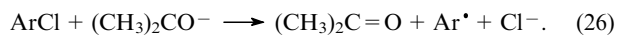
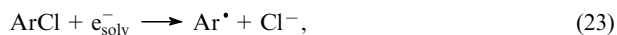
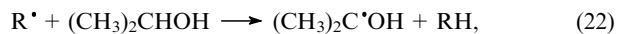
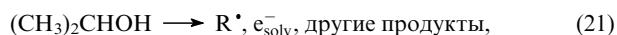
Как видно, в присутствии углеводов происходит замещение хлора на водород, что и обуславливает обезвреживающий эффект. В то же время при использовании воды и спиртов существует опасность образования высокотоксичных ПХДФ. Очевидно, подобная опасность существует и в условиях фото- и радиационно-химического дехлорирования ПХБ в окислительной среде.^{46, 166} Поэтому с природоохранной точки зрения целесообразно использовать в качестве реагентов только углеводороды. Тем не менее, несмотря на высокую реакционную способность углеводов в радикальных реакциях, квантовые и радиационно-химические выходы остаются низкими (< 1) и это препятствует внедрению данных процессов в промышленность.



При добавлении к реакционной системе ПХБ–спирт едкой щелочи радиационное или фотохимическое дехлорирование ПХБ спиртом протекает по радикально-цепному механизму^{170, 177–181, 186, 187}



При этом квантовый выход увеличивается на два–три порядка.¹⁷⁹ Такой эффект можно объяснить реализацией следующего механизма (на примере радиационно-химического дехлорирования ПХБ системой пропанол-2 – NaOH)



Из приведенной схемы видно, что функция щелочи связана с продуцированием аниона $(\text{CH}_3)_2\text{CO}^-$, эффективно дехлорирующего молекулу ПХБ и регенерирующего исходный радикал $\text{Ar}^\bullet$ за счет переноса электрона по реакции (26). При данном методе дехлорирования достигается существенная экономия энергии,^{188, 189} однако дополнительный расход дорогостоящих реагентов ограничивает его применение.

Следует иметь в виду, что использование для инициирования реакций видимого и ультрафиолетового света малоэффективно из-за непрозрачности большинства реакционных сред для волн этого диапазона, а техника радиационно-химического инициирования слишком дорога и получаемый эффект не окупает затрат. При использовании в качестве инициаторов химических агентов система едкая щелочь–спирт может быть рекомендована для детоксикации сточных вод и материалов с низким содержанием ПХБ.

Завершая рассмотрение процессов дехлорирования, инициируемых фотореакциями, отметим метод разложения ПХБ в плазме радиочастотного тлеющего разряда разработанный в Японии.¹⁹⁰ Характер образующихся при этом продуктов определяется природой дехлорирующего агента. В кислородной плазме ПХБ разлагается до CO_2 , CO , ClO_2 , Cl_2 и HCl , а в присутствии паров воды образуются CO_2 и HCl . Применение водородной плазмы приводит к образованию углеводов (алканов, алкенов) $\text{C}_2\text{--C}_7$ и HCl . Реализация этих процессов обеспечит количественное связывание ПХБ без риска образования ПХДД и ПХДФ. Наиболее привлекательным представляется дехлорирование в водородной плазме, поскольку получаемые углеводороды могут быть использованы в качестве топлива. Перспективы этого метода связаны исключительно с переработкой концентри-

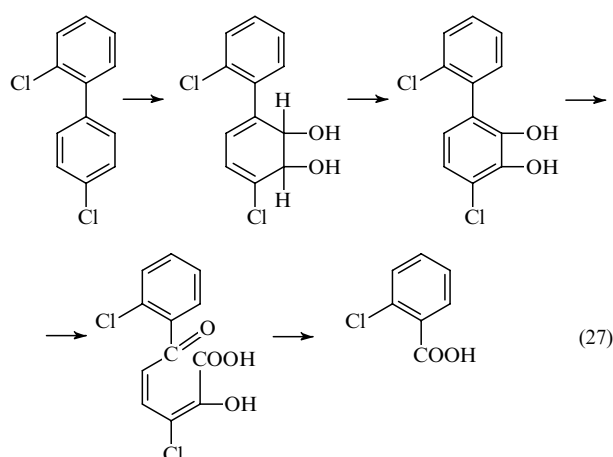
рованных ПХБ. До настоящего времени нет сведений о его промышленной проверке, что, по-видимому, обусловлено низкой производительностью процесса и большими энергетическими затратами.

VI. Биотехнологические методы

На протяжении двух последних десятилетий исследователи проявляют устойчивый интерес к проблеме поиска эффективных методов биоразложения ПХБ. Это объясняется, во-первых, высокой резистентностью ПХБ, а во-вторых, тем, что биологическая очистка является заключительной стадией многих процессов детоксикации, включая очистку сточных вод. Обычно объектом обезвреживания являются сложные смеси токсикантов, и разложение присутствующих в них ПХБ лимитирует весь процесс в целом.

Проблеме биodeградации ПХБ посвящен ряд исследований.^{3, 9, 37, 38, 51, 77, 85, 191–202} Показано, что для детоксикации ПХБ-содержащих материалов могут быть использованы как чистые культуры микроорганизмов, так и их смеси. В качестве последних применяют микрофлору из донных отложений рек, озер, почв, активный ил из очистных сооружений целлюлозно-бумажных производств и предприятий пищевой промышленности.^{77, 192–198, 200–202} Ни один из выделенных природных штаммов не способен полностью разрушить ПХБ, причем наиболее устойчивыми к биodeградации оказываются высокохлорированные ПХБ.^{100, 200}

Трудность исследования механизма биodeградации связана со сложностью изучаемых процессов, представляющих собой цепь последовательно-параллельных реакций, каждая из которых катализируется своим ферментом. Тем не менее многие группы исследователей, изучавших аэробное разложение ПХБ микроорганизмами, придерживаются единой точки зрения на последовательность превращений приводящих к разрушению этих соединений.^{203–214} Эта последовательность включает следующие стадии: взаимодействие молекулы кислорода с одним из ароматических циклов ПХБ с образованием соответствующего дигидродиола; превращение дигидродиола в дифенол; расщепление ароматического цикла и образование хлорированной 2-гидрокси-6-оксо-6-фенилпента-2,4-диенкарбоновой кислоты; образование хлорбензойной кислоты:



Приведенная схема подтверждена масс-спектрометрическими исследованиями промежуточных и конечных продуктов биоразложения, а также химическими тестами на них.²⁰³ Вместе с тем, исходя из данной схемы нельзя ответить на принципиальный вопрос о возможности интенсификации процессов биоразложения.

Повышению эффективности разложения ПХБ может способствовать применение для питания микроорганизмов таких субстратов как ацетат натрия²⁰⁰ или неорганические соединения азота и фосфора,²¹⁵ а также использование смесей

различных культур^{200, 201} и совмещение процессов биodeградации ПХБ с другими биотехнологическими процессами, например компостированием.²¹⁶

Методы биodeградации очень удобны для дехлорирования ПХБ, рассеянных в окружающей среде, например в почвах и водоемах, а также для детоксикации грунтовых и сточных вод, шламов и бытового мусора с низким содержанием ПХБ.^{3, 9, 51, 77, 85, 192, 194, 195, 200, 216}

Скорость биотехнологической очистки сточных вод может быть повышена при использовании эмульгаторов, увеличивающих растворимость ПХБ и ПХБ-содержащих масел в воде.⁷⁷ Создание высокопроизводительных биотехнологических методов деградации ПХБ возможно, если культивировать более активные штаммы микроорганизмов. При достигнутой в настоящее время производительности биотехнологический метод разрушения ПХБ разумнее всего использовать в конце процесса дехлорирования в комбинации с другими методами, например химическими и фотохимическими.^{77, 123, 130, 202} Этому благоприятствует и более высокая степень разложения молекул ПХБ, содержащих завершенную стадию меньше атомов хлора.

Другая проблема, возникающая при использовании методов биodeградации, заключается в сохранении жизнеспособности ПХБ-разрушающих микроорганизмов в почве, где они должны эффективно конкурировать с почвенными микроорганизмами.³⁷

Наконец, определенные трудности возникают из-за взаимодействия молекул ПХБ и присутствующих в почве и донных отложениях соединений. Такое взаимодействие препятствует микробиологическому разложению ПХБ.

VII. Окислительные методы

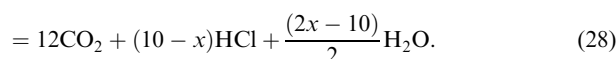
Среди методов обезвреживания ПХБ-содержащих материалов доминируют окислительные. Их можно разделить на собственно сжигание и специальные методы окисления. К последним относятся каталитическое окисление, плазменные методы, озонирование, окисление в сверхкритических условиях.

Сжигание преобладает не только среди окислительных методов, но и вообще среди методов детоксикации ПХБ и ПХБ-содержащих материалов. Это обусловлено универсальностью данного способа в отношении типов перерабатываемых материалов, легкостью управления процессом, его приспособляемостью к различным технологическим вариантам и условиям обезвреживания, что облегчает создание мобильных установок, обеспечивающих возможность использования тепла процесса сгорания, полное разрушение ПХБ в цикле и т.д.

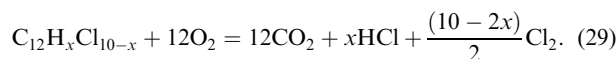
Процессы сжигания ПХБ и полихлорбифенил-содержащих смесей в течение трех последних десятилетий были объектом многочисленных исследований,^{5, 6, 9, 16, 18, 42, 48, 50, 55, 56, 74, 77, 85, 87, 143, 217–232} цель которых заключалась в поиске условий, обеспечивающих наиболее полное окисление. Требования к процессам сжигания ПХБ достаточно жестки. Так, согласно нормативам, установленным Агентством по охране окружающей среды США, степень деструкции ПХБ в этих процессах должна составлять не менее 99.9999%.²³³ Это достигается выбором оптимального соотношения ПХБ, окислителя и дополнительного топлива, а также температуры и времени пребывания смеси в камере сгорания.²³⁴ Рассмотрим принципы такого выбора.

Соотношение компонентов исходной смеси определяется в первую очередь стехиометрическими соображениями.²³⁴ Так, исчерпывающее окисление молекулы $C_{12}H_xCl_{10-x}$ в CO_2 , H_2O и HCl должно описываться уравнением

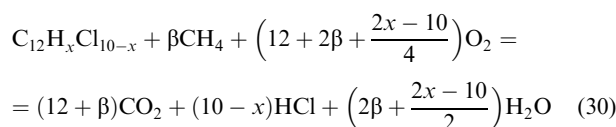
$$C_{12}H_xCl_{10-x} + \frac{12 + (2x - 10)}{4} O_2 =$$



Это уравнение имеет физический смысл только при $x > 5$, при $x = 5$ вода не образуется. При $x < 5$ процесс сжигания протекает в направлении образования молекулярного хлора ²³⁵ по уравнению

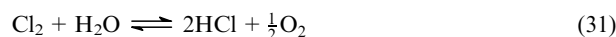


Образование молекулярного хлора нежелательно по двум причинам. Во-первых, он оказывает сильное коррозионное действие на материал аппаратуры, применяемой в процессах сжигания. Во-вторых, его количественное извлечение из отходящих газов представляет собой трудную задачу и требует использования дорогостоящих щелочных агентов. Прямое сжигание большинства товарных смесей ПХБ должно неотвратимо приводить к образованию значительных количеств молекулярного хлора. Практически полное подавление процесса образования молекулярного хлора при сжигании высокохлорированного ПХБ может быть достигнуто за счет введения в исходную смесь ПХБ с окислителем дополнительного углеводородного топлива, являющегося внешним источником недостающих в молекулах ПХБ атомов водорода.^{235, 236} Если в качестве такого топлива использовать метан, то процесс сжигания ПХБ можно описать уравнением



Введение топлива, количество которого выражается стехиометрическим коэффициентом β , должно не только восполнить дефицит водорода в ПХБ, но и обеспечить необходимую температуру пламени и его стабильность.

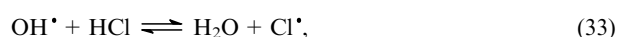
В свою очередь, температура сжигания определяется из условия полного подавления образования ПХДД и ПХДФ. Агентство по охране окружающей среды США рекомендует для реализации этого требования обеспечивать температуру выше 1200°C и время пребывания в камере сжигания более 2 с.^{46, 233, 237} Для этого необходимы определенный избыток топлива по отношению к ПХБ и избыток окислителя по отношению к топливу.^{235, 236} Выходить далеко за пределы 1200°C нет необходимости, поскольку это приводит к перерасходу топлива и быстрому износу оборудования. Некоторый избыток окислителя (кислорода, воздуха) определяется необходимостью исчерпывающей деструкции ПХБ и подавления сажеобразования.^{235, 236} Но этот избыток не должен быть чрезмерным, поскольку в соответствии с равновесием Дикона



при высокой концентрации кислорода может происходить нежелательное образование хлора.

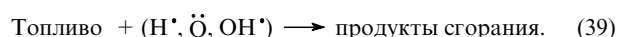
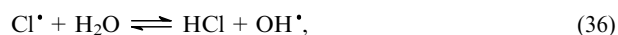
Работы, посвященные количественным аспектам и механизму процессов горения галогенуглеводородов, немногочисленны и касаются в основном галогенметанов.^{235, 236, 238 – 240} Мы полагаем, что представления, развитые в этих работах, не могут быть распространены на галогенарены, поскольку химические свойства последних слишком отличаются от свойств галогенметанов. В то же время два явления, обнаруженные при исследовании горения галогенуглеводородов, могут иметь отношение и к горению ПХБ.

Первое касается ингибирующего действия галогенуглеводородов. Обобщая представления, развитые в работах ^{236, 241 – 244}, можно предложить следующий механизм ингибирования горения смеси ПХБ с топливом:



Реакции (32) и (33) отражают роль HCl — продукта сгорания любого хлоруглеводорода — как ловушки свободных радикалов H[•] и OH[•], отвечающих за процесс горения. Реакции (34) и (35) описывают участие атомов хлора в обрыве цепей, а следовательно, и в ингибировании процесса горения.

Другое обнаруженное явление — ускорение процесса горения хлоруглеводородов водяным паром



Водяной пар инициирует образование радикалов H[•], $\ddot{\text{O}}$ и OH[•], ответственных за процесс окисления. Рассматриваемый механизм объясняет факт подавления образования хлора в процессах горения хлоруглеводородов.^{245, 246} Во-первых, благодаря протеканию реакции (36) снижается концентрация радикалов хлора и, следовательно, уменьшается их рекомбинация (34) с образованием Cl₂. Во-вторых, водяной пар выступает в качестве донора атомов водорода (реакции (36) и (37)) и, таким образом, восполняет дефицит водорода в ПХБ.

Технологическое оформление процесса во многом зависит от агрегатного состояния обезвреживаемого материала. Наиболее простая установка представляет собой полую камеру сгорания, снабженную специальной горелкой с насадками для подачи ПХБ-содержащего материала, топлива (если это необходимо) и воздуха (кислорода).^{217, 231} Ее применяют для обезвреживания ПХБ-содержащих жидких отходов и сточных вод. Совместное сжигание концентрированных сточных вод и жидких ПХБ-содержащих отходов позволяет избежать образования ПХДД и ПХДФ.²³¹ В некоторых случаях используют двухкамерную установку, состоящую из роторной печи и камеры дожигания,^{6, 18, 42, 77, 179, 183} в которой для полного завершения процесса и подавления реакций образования ПХДД и ПХДФ поддерживают на 200°C более высокую температуру, чем в первой камере. Двухкамерная установка оказалась наиболее эффективным устройством для сжигания жидких отходов, ее повсеместное применение рекомендовано Агентством по охране окружающей среды США.¹⁸³

Наиболее широко используемым способом уничтожения ПХБ-содержащих твердых и жидких отходов является сжигание в циклонных и цементных печах и инсинераторах. В цементных вращающихся печах благодаря высокой температуре и достаточно большому времени контакта достигается полное разложение ПХБ и промежуточных ПХДД и ПХДФ,^{54, 77, 174, 176} а присутствующий в исходной шихте известняк количественно связывает образующиеся при сжигании кислые газы (Cl₂, HCl и др.). При этом добавление в исходную шихту ПХБ-содержащих материалов улучшает качество получаемого цемента.⁷⁷ Сжигаемые материалы служат дополнительным источником тепла, и это позволяет экономить основное топливо.¹⁷⁴

Предложен интересный способ совмещения сжигания ПХБ-содержащих материалов с доменным процессом.¹⁷⁴ Как и в цементных печах, здесь удачно решается проблема рекуперации тепла, а образующиеся кислые газы связываются известняком, используемым в качестве флюса.

Наиболее высокая эффективность сжигания твердых ПХБ-содержащих отходов достигается в специальных печах, состоящих из трех последовательно соединенных

реакционных узлов: вращающейся печи, печи дожига и камеры сгорания газообразных продуктов.^{18, 183} Такие установки пригодны для сжигания материалов. В описанном варианте их применяют для сжигания бытового мусора, а жидкие ПХБ-содержащие отходы можно подавать непосредственно в камеру дожига. В качестве топлива для сжигания любых ПХБ-содержащих отходов можно использовать газ, нефтепродукты или уголь.¹⁸ В большинстве случаев отходящие кислые газы поглощаются в двух последовательно соединенных скрубберах, орошаемых водой и водным раствором щелочи.^{184, 242} Иногда для связывания кислых газов в исходную смесь добавляют известняк.^{77, 171} Для интенсификации процесса в камере сгорания может быть установлен режим кипящего слоя,⁷⁷ однако температура плавления применяемого в этом случае инертного материала накладывает определенные ограничения на условия сжигания. Например, температура плавления песка составляет 1100°C.

Печи сжигания можно объединять в единый агрегат с каким-либо узлом, потребляющим тепло. Так, известны примеры сжигания ПХБ-содержащих масел в котлоагрегатах,²¹⁶ для обогрева алюминиевых печей,²²³ получения дополнительного тепла в процессе приготовления извести.⁷⁷ Методы сжигания очень удобно использовать при создании мобильных систем, предназначенных для переработки локальных источников загрязнений ПХБ на трейлерах и океанских судах.^{77, 219}

Главным недостатком методов сжигания является опасность образования в процессе окислительной деструкции ПХБ высокотоксичных ПХДД и ПХДФ.^{18, 218, 235, 247} В ряде случаев отмечено отсутствие среди продуктов сгорания ПХДД и ПХДФ,^{54, 217, 221} и эти данные подтверждаются кинетическими и термодинамическими расчетами, согласно которым при температурах выше 1200°C и временах контакта более 2 с эти соединения не должны образовываться.²³⁷ Тем не менее в реально действующих высокопроизводительных установках трудно обеспечить идеальное функционирование реакторов сгорания, т.е. равномерную температуру во всем объеме камеры и одинаковую продолжительность пребывания в реакционной зоне всех частиц реакционного потока. Поэтому всегда существует вероятность образования высокотоксичных ПХДД и ПХДФ. Большую равномерность температурного поля в камере сгорания, по-видимому, можно обеспечить, используя технику кипящего слоя или проводя процесс в расплаве инертного материала, например стекла.⁷⁷

Полное подавление образования ПХДД и ПХДФ достигается при сжигании ПХБ в атмосфере кислорода и водяного пара.²²⁰

Одним из недостатков процессов сжигания является низкая избирательность, в связи с этим их использование для деструкции ПХБ вполне оправдано лишь при достаточно высоком содержании последних в обезвреживаемых материалах.⁸⁷ Агентство по охране окружающей среды США определило нижний предел содержания ПХБ в материалах, отработавших свой ресурс на уровне 500 мг ПХБ на 1 кг материала.²²⁴

Среди других недостатков процессов сжигания можно отметить высокую стоимость, дополнительный расход топлива, быстрый износ оборудования в условиях агрессивных сред (Cl_2 и HCl) и высоких температур, а также необратимую потерю углеводородной составляющей.^{68, 230} Последний недостаток имеет принципиальный характер, поскольку общая стратегия развития мировой технологии нацелена на создание ресурсосберегающих производств.

Исследованиям в области каталитического окисления ПХБ посвящено лишь несколько разрозненных работ.^{12, 232 237, 248–252} Применение катализаторов позволяет заметно снизить температуру процесса и, следовательно, уменьшить капитальные и энергетические затраты. Примечательно, что в условиях катализа ПХДД и ПХДФ не образуются, а эмиссия оксидов азота значительно пони-

жается. В качестве катализаторов используют RuO_2 , $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Co_3O_4 , смешанные контакты CuCr_2O_4 , Pt-Pd и хлориды металлов на пористом инертном носителе, способные превращаться в соответствующие оксиды при нагревании на воздухе. Несмотря на обнадеживающие результаты, систематические исследования закономерностей каталитических процессов окисления ПХБ отсутствуют, и это затрудняет оценку перспективы их применения.

Несомненный интерес представляют методы окислительного разложения ПХБ в плазменных или электродуговых разрядах.^{11, 151, 252, 253} В этих условиях обеспечивается полное превращение ПХБ в газообразные продукты (CO , CO_2 , H_2O , HCl , Cl_2 , ClO_2) без риска образования ПХДД и ПХДФ. Однако такие процессы характеризуются низкой избирательностью и большими энергетическими затратами, и поэтому их реализация оправдана лишь при необходимости детоксикации концентрированных ПХБ-содержащих материалов.

Обезвреживание ПХБ методом озонирования испытано на примере водных растворов этих токсикантов.^{77, 254, 255} При обычных температурах степень разрушения ПХБ достигает 97.0–99.4%. Ускорению процесса способствуют УФ-облучение и добавление в раствор гидроксида калия. Этот метод представляет интерес для детоксикации сточных вод, так как одновременное озонирование обеспечивает их обеззараживание.

Окисление ПХБ можно также проводить, используя в качестве реагента смесь кислорода (воздуха) с водой в условиях, обеспечивающих достижение сверхкритических параметров последней.⁷⁷ В таком состоянии водородные связи существенно ослабевают и диэлектрическая постоянная уменьшается до 3–10. В результате вода становится хорошим растворителем для органической массы, и кислород, подаваемый в такую систему, быстро окисляет субстрат. Экзотермичность процесса позволяет поддерживать температуру на уровне ~550°C. При использовании этого метода исключается образование ПХДД и ПХДФ и обеспечивается полное разложение ПХБ. Необходимы, однако, дополнительные исследования с целью анализа материального и энергетического баланса и выяснения экономической целесообразности разработки метода.

VIII. Гидрогенолиз полихлорбифенилов

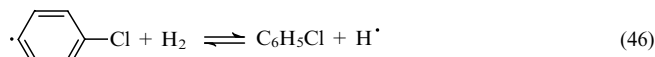
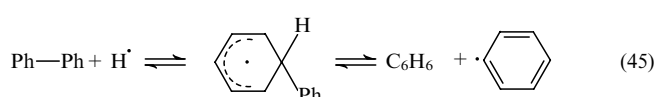
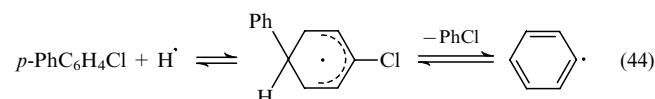
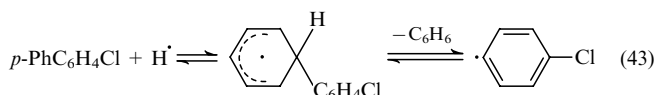
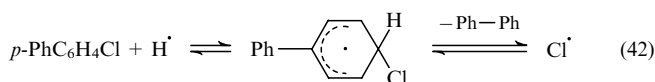
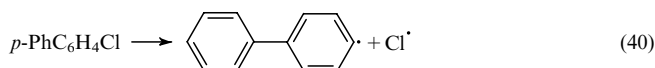
Интерес к детоксикации хлорорганических отходов методом дехлорирования в последние годы возрастает.²⁵⁵ Это вызвано рядом очевидных преимуществ данного процесса по сравнению с другими способами превращения хлорорганических соединений, в том числе ПХБ. Во-первых, гидрогенолиз протекает достаточно «гладко» в сравнительно мягких условиях до полного превращения исходного органического реагента. Во-вторых, реакция избирательна в отношении объекта переработки, что позволяет с успехом осуществлять дехлорирование хлорорганических соединений в любом диапазоне их концентраций. Если в реакционной смеси присутствуют другие нежелательные элементоорганические соединения, то их легко перевести посредством гидрогенолиза в соответствующие углеводороды. Таким образом, открывается возможность регенерации выработавших свой ресурс смазочных масел и других ПХБ-содержащих материалов. В-третьих, при гидрогенолизе исключается образование ПХДД и ПХДФ. В-четвертых, данный метод имеет очевидный ресурсосберегающий характер.

Процессы гидрогенолиза галогенорганических соединений были объектами многочисленных исследований. Тем не менее количество работ, в которых рассматривается химическое поведение ПХБ в этих реакциях ограничено.^{49, 80, 129, 256–271} Большинство исследований нацелено на решение прикладных задач детоксикации ПХБ-материалов.

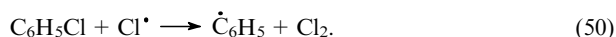
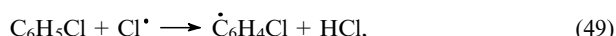
Гидрогенолиз ПХБ можно осуществлять термическим, каталитическим и обычным химическим способом. В последнем случае в качестве дехлорирующих агентов используют дорогостоящие гидриды и боргидриды щелочных и щелочноземельных металлов,^{49, 100, 186, 267} а также силаны и полиметилсилоксаны.^{129, 268} Эти методы являются скорее препаративными и не могут рассматриваться в качестве основы для промышленной реализации.

Имеется несколько работ, посвященных количественным аспектам термического гидрогенолиза хлораренов, включая хлорбифенилы.^{259, 272–274} Результаты изучения пиролизического разложения аренов и хлораренов следует рассматривать как составную часть этих исследований.^{152, 275} Газофазный термический гидрогенолиз ПХБ водородом при 700–925°C приводит к образованию в качестве конечных продуктов бензола и хлороводорода при незначительном сажеобразовании.²⁵⁹

Анализ полученных в цитированных работах результатов и приведенных в некоторых из них термокинетических данных позволяет предположить следующий механизм термического гидрогенолиза (на примере 4-хлорбифенила).



Детальное изучение поведения ПХБ при различных концентрациях водорода^{153, 259, 275} показывает, что реакции (43)–(45) обратимы. Процессы, обратные данным реакциям, могут рассматриваться как стадии термического разложения хлорбензолов. При этом пиролиз хлорбензолов следует дополнить стадиями инициирования и образования HCl



В условиях пиролиза концентрация молекулярного водорода крайне низка и равновесие (41) существенно смещено влево, что приводит к высоким отношениям $[\text{Cl}\cdot]/[\text{H}\cdot]$. Это, в свою очередь, вызывает смещение равновесий (43)–(45) также влево, т.е. в сторону продуктов термического разложения хлорбифенилов.

Основной трудностью существования термического гидрогенолиза является подвод тепла для создания необходимого температурного режима. Однако при современном уровне технологии высокотемпературных процессов эта трудность преодолима. Имеются обнадеживающие сообще-

ния о возможности замены водорода при термическом гидрогенолизе ПХБ более дешевыми метаном и другими алканами.^{257, 263, 275} Для организации такого процесса вполне пригодна трубчатая печь, в межтрубном пространстве которой можно сжигать тот же метан.

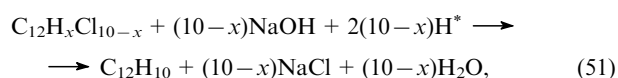
В литературе описаны многочисленные варианты каталитического гидрогенолиза хлорорганических соединений.^{256, 271} Процессы осуществляют как в жидкой, так и в газовой фазах, чаще всего на таких металлах как Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Ni, Co, Fe, Re, Mn, Mo, W, Cr, V, Cu, Ag, Au. Широко варьировать свойства катализаторов можно сплавляя их с другими металлами, добавляя промоторы подбирая носители.

Подробный анализ закономерностей каталитического гидрогенолиза различных хлорароматических соединений, включая ПХБ, проведен во взаимно дополняющих друг друга обзорах^{256, 271}, поэтому здесь мы ограничимся кратким изложением имеющихся представлений.

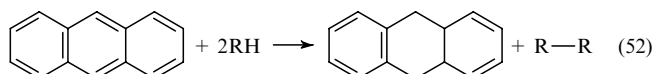
Кинетические закономерности каталитического гидрогенолиза ряда хлоралканов, хлоралкенов и хлораренов свидетельствуют, что большинство процессов протекает по механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда с диссоциативной адсорбцией водорода на поверхности катализатора. Накопленный большой экспериментальный материал дает ориентиры для поиска более эффективных катализаторов и распространения развитых представлений на новые объекты.

За последние годы получено много экспериментальных данных о каталитическом гидрогенолизе полихлорбифенилов.^{258, 260–262, 264, 265, 270, 276} Реакции протекают в газовой и жидкой фазах, причем в последнем случае в реакционную массу можно добавлять щелочи для связывания образующегося хлороводорода. В качестве катализаторов успешно применяют металлы VIБ и VIII групп Периодической системы на носителях, скелетный никель и сплавной никель-молибденовый катализатор. Подробно изучен гидрогенолиз ПХБ на никеле, нанесенном на кизельгур, в газовой и жидкой фазах.²⁷⁶

Возможность количественного дехлорирования некоторых ПХБ в бифенил в мягких условиях свидетельствует о больших перспективах каталитического гидрогенолиза. Тепла реакции хватает на поддержание необходимой сравнительно низкой температуры в зоне реакции. В связи с проблемой продления срока службы катализатора и восстановления его активности в регенеративном цикле обращает на себя внимание работа²⁷⁷, в которой исследован гидрогенолиз ПХБ комплексным реагентом щелочь–переносчик водорода. Авторы рассматривают этот процесс как альтернативу обычному каталитическому гидрогенолизу. В качестве донора водорода используют углеводороды, в состав которых входят высокоподвижные атомы водорода (алканы, содержащие третичные C–H-связи, или алкиларены с бензильными C–H-связями). Роль переносчиков водорода выполняют антрацен, фенантрен, алкилнафталины, а также графит, сажа или переходные металлы (в первую очередь железо). Суммарно протекающий процесс можно описать уравнением



где H^* — активные атомы водорода, выделяемые гидрирующей формой переносчика, например дигидроантраценом, образующимся при взаимодействии с донором водорода



или адсорбентом (углерод, переходные металлы). В последнем случае предложенный авторами вариант мало отличается от обычного гетерогенно-каталитического гидрогенолиза, поскольку переходные металлы (классичес-

кие катализаторы этих процессов) способствуют диссоциативной адсорбции H_2 и формированию в качестве активного поверхностного интермедиата атомарного водорода. Идея переноса водорода с помощью полициклических ароматических соединений представляется привлекательной, однако перспективы технологического воплощения такого процесса неясны, поскольку возникают проблемы, связанные с применением дорогостоящей щелочи, трудностями разделения реакционной массы и использования продуктов превращения доноров водорода.

* * *

Рассмотрение проблемы загрязнения окружающей среды ПХБ и известных методов их обезвреживания показывает, что при практическом решении этой экологической проблемы возможно применение как отдельных методов переработки ПХБ, так и различных их комбинаций. Использование двух и более методов наиболее рационально, например, при утилизации изделий, содержащих большие концентрации ПХБ. Такими методами могут быть сжигание и биологическая очистка, дехлорирование, окисление и др. Для каждого случая должна быть подобрана конкретная технология обезвреживания ПХБ, определяемая агрегатным состоянием материала, концентрацией ПХБ в нем, заданной степенью очистки и другими технологическими и экологическими факторами.

Литература

1. Polychlorinated Biphenyls. *Mammalian and Environmental Toxicology*. (Ed. S.Safe). Springer-Verlag, Berlin, 1987
2. T.Sawai, Y.Shinozaki. *Chem. Lett.*, 865 (1972)
3. K.Mihashi, T.Hashinaga, M.Dazai. *Water Purif. Liq. Wastes Treat.*, **16**, 537 (1975)
4. R.H.Boyle, J.H.Hignland. *Environment*, **21**, 6 (1979)
5. W.Lutz. *Umweltschutz*, (3), 16 (1986)
6. Пат. 4615283 США; *РЖ Технология окруж. среды*, 9.85 331Р (1987)
7. Н.Н.Мельников, С.Р.Белан. *Хим. пром-сть*, (5), 8 (1989)
8. И.А.Крятов, М.М.Авхименко, Н.Н.Цапкова. *Гигиена и санитария*, (12), 68 (1991)
9. J.Josephson. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 43A (1984)
10. M.Chevreuil, L.Granier. *Recherche (France)*, **23**, 484 (1992)
11. Пат. 4431612 США; *РЖХим.*, 23 И 575П (1984)
12. Заявка 2562427 Франция; *РЖХим.*, 14 И 633П (1986)
13. P.Hochhausler. *Betriebs Technik*, **14**, 465 (1973)
14. J.Rautapaa. *Kem. Teoll.*, **29**, 526 (1972)
15. R.Anliker. *Swiss Chem.*, (1–2), 25 (1981)
16. H.Friege, A.Poppe. *Umwelt*, 428 (1991)
17. *The Handbook of Environmental Chemistry. Vol.3. Part B*. (Ed. O.Huttringer). Springer-Verlag, Berlin, 1982. P.89
18. L.Kokoszka, J.Flood. *Chem. Eng.*, **92**, 41 (1985)
19. V.Stepina, V.Marek, M.Cejka. *Schmierst. Schmierungstechn.*, (36), 87 (1969)
20. G.H.Eduljee. *Chem. Br.*, **24**, 241 (1988)
21. Пат. 215071 ГДР; *РЖХим.*, 15 Т 287П (1985)
22. Пат. 4940739 США; *РЖХим.*, 21 У 168П (1991)
23. K.Varsha. *Kem. Teoll.*, **29**, 315 (1972)
24. R.Edwards. *Chem. Ind. (London)*, 1340 (1971)
25. Заявка 3427878 ФРГ; *РЖХим.*, 22 П 303П (1986)
26. В кн. *Общая органическая химия. Т.1*. (Под ред. Н.К.Кочеткова). Химия, Москва, 1981. С.380
27. K.C.Jones, V.Burnett, R.Duarte-Devidson, K.S.Waterhouse. *Chem. Br.*, **27**, 435 (1991)
28. *Гигиенические критерии состояния окружающей среды. Протокол № 2. Полихлорированные бифенилы и трифенилы*. Совместное издание Программы ООН по окружающей среде и Всемирной организации здравоохранения, Женева, 1980
29. F.Fava. *Chemosphere*, **32**, 1477 (1996)
30. J.J.Cue, W.K.Gauger, T.N.Holsen, R.Kelly. *Toxicol. Chem.*, **15**, 1071 (1996)
31. F.Fava, D. di Gioia, L.Marchetti. *Biotechnol. Prog.*, **11**, 750 (1996)
32. K.M.Fish. *Appl. Environ. Microbiol.*, **62**, 3014 (1996)
33. Sh.Taniguchi, A.Murakami, M.Hosomi, A.Miyamura, R.Uchida. *Chemosphere*, **34**, 1631 (1997)
34. K.M.Fish, J.M.Principe. *Appl. Environ. Microbiol.*, **60**, 4289 (1994)
35. G.Krause. *Techn. Uberwach.*, **27**, 128 (1986)
36. I.Webber. In *Hazards, Decontamination and Replacement PCB: Compounds Guide. (Proceedings of the IEEE Montech'86 Conference on PCBs and Replacement Fluids, Montreal)*. Plenum, New York, 1988. P.135
37. K.T.Klassan, J.W.Barton, B.S.Evans, M.E.Reeves. *Biotechnol. Prog.*, **12**, 310 (1996)
38. R.A.Baxter, P.E.Gilbert, R.A.Lidgett, J.H.Mainprize, H.A.Vodden. *Sci. Total Environ.*, **4**, 53 (1975)
39. Ch.Rappe, L.-O.Kjeller, S.Marklund, M.Nygren. *Chemosphere*, **15**, 1291 (1986)
40. P.E.Rosiers, A.Lee. *Chemosphere*, **15**, 1313 (1986)
41. А.Ю.Евдокимов, И.Г.Фукс. *Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность. Вып. 6. (Сер. охрана окружающей среды)*. ЦНИИТЭнефтехим, Москва, 1989. С.1
42. M.Giannoni. *Secur. Environ.*, 175 (1990)
43. A.Fischbein, I.N.Rizzo. *Northeast. Environ. Sci.*, **5** (1–2), 64 (1986)
44. *VFDB-Z.*, **31** (2), 62 (1982)
45. A.Kocan, J.Garaj. *Chem. Listy*, **81**, 983 (1987)
46. D.C.Ayres. *Chem. Br.*, **23**, 41 (1987)
47. B.Ruggery, G.Sassi. *Chem. Eng. Commun.*, (145), 89 (1996)
48. R.K.Hewstone. *Quart. J. Techn. Pap. (Inst. Petrol.)*, 49 (1988)
49. Пат. 4804779 США; *РЖХим.*, 4 Н 57П (1990)
50. *Hazard. Waste Consul.*, (6), 1 (1987)
51. M.A.Mousa, J.F.Quensen, K.Chou, S.A.Boyd. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 2087 (1996)
52. *Chem. Eng. (UK)*, (426), 9 (1986)
53. S.Michels, Th.Eikmann, Th.Krieger. *Wiss. Umwelt*, (3), 121 (1989)
54. K.Trovaag. *Rock Prod.*, **86** (4), 37 (1983)
55. *Water Eng. Manag.*, **137** (1), 16; 18 (1990)
56. P.Waltd. *Tribol. Schmierungstechn.*, **15** (3), 116 (1968)
57. G.Millot. In *International Conference on Incinerative Hazardous, Radioactive and Mixed Wastes*. San Francisco, 1988; *РЖХим.*, 5 И 736 (1989)
58. Q.I.Wentrup. *Techn. Uberwach.*, **27**, 461 (1986)
59. Пат. 52-3378 Япония; *РЖХим.*, 24 Н 134П (1977)
60. C.McKerron. *Chem. Week*, **140** (13), 10 (1987)
61. *Hazard. Waste Consul.*, **5** (6), 2; 28 (1987)
62. *Eur. Environ.*, (247), 3 (1986)
63. *Danger. Propert. Ind. Mater. Rep.*, **3** (6), 19 (1983)
64. M.Reisch. *Chem. Eng. News*, **65** (26), 12 (1987)
65. A.Kaufman. *Chem. Week*, **130** (9), 5 (1982)
66. H.Daester. *Bull. Schweiz. Elektrotech. Ver.*, **78**, 564 (1987)
67. *Eur. Chem. News*, **50** (1330), 22 (1988)
68. *EPRI J.*, **5** (2), 20 (1980)
69. *Hazard. Waste News*, **10**, 386 (1986)
70. Пат. 4687373 США; *РЖХим.*, 8 И 652 (1988)
71. *Chem. Eng.*, **95** (9), 23 (1988)
72. V.Ozvacic, G.Wong, H.Tosine, R.E.Clement, G.Osborne. *J. Air. Pollut. Contr. Assoc.*, **35**, 855 (1985)
73. Пат. 4345983 США; *РЖХим.*, 14 Н 781П (1985)
74. Y.Masuda, H.Yoshimura. *Am. J. Ind. Med.*, **5** (1–2), 31 (1984)
75. *Proc. Eng. (UK)*, **72**, 41; 42; 44 (1991)
76. W.E.Grube. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, **40**, 310 (1990)
77. I.Webber. In *Advances in Environmental Science and Engineering. Vol.5*. (Eds I.R.Proffin, E.N.Zigler). Gordon and Breach, New York, 1986. P.1
78. Пат. 4844745 США; *РЖХим.*, 18 П 161П (1990)
79. Заявка 2182925 Великобритания; *РЖХим.*, 7 Н 620П (1988)
80. U.J.Moller. *Umwelt*, 351 (1987)
81. Пат. 4950837 США; *Chem. Abstr.*, **105**, 11530 (1990)
82. Пат. 4864942 США; *РЖХим.*, 10 И 95П (1990)
83. Пат. 4659443 США; *РЖХим.*, 4 П 293П (1988)
84. А.с. 227939 СССР; *РЖХим.*, 5 Н 90П (1987)
85. C.Yang, Ch.U.Pittman. *Hazard. Waste, Hazard. Mater.*, **13**, 445 (1996)
86. *Chem. Eng.*, **92** (9), 20 (1985)
87. S.Miller. *Environ. Sci. Technol.*, **16** (2), 98A (1982)
88. P.N.Cheremisinoff. *Pollut. Eng.*, **7** (15), 52 (1975)

89. Пат. 4639309 США; *РЖХим.*, 19 П 267П (1987)
90. Пат. 1181771 Канада; *РЖХим.*, 1 Н 114П (1986)
91. *Chem. Eng. World*, **25** (1), 29 (1990)
92. А.Халфачев. *Ind. Techn.*, (691), 125 (1990)
93. Пат. 4379752 США; *РЖХим.*, 1 П 323П (1984)
94. Пат. 4379746 США; *РЖХим.*, 1 П 322П (1984)
95. Пат. 4910353 США; *РЖХим.*, 6 П 127П (1991)
96. *Eur. Chem. News*, **51** (1351), 23 (1988)
97. *Chem. Mark. Rep.*, **229** (15), 18 (1986)
98. J.March. *Advanced Organic Chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure. Vol.3*. Wiley, New York, 1985
99. А.Оку, К.Ясуфuku, Н.Катаока. *Chem. Ind. (London)*, **4**, 841 (1978)
100. W.H.Dennis, Y.H.Chang, W.J.Cooper. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **22**, 750 (1979)
101. Заявка 3810707 ФРГ; *РЖХим.*, 17 Л 100 (1990)
102. R.A.Ross, R.Lemay. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 1115 (1987)
103. Заявка 2609652 Франция; *РЖХим.*, 11 Н 58П (1989)
104. А.Оку, К.Ясуфuku, Sh. Kato, Н.Катаока. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 1577 (1978)
105. Пат. 4447667 США; *РЖХим.*, 6 Н 136П (1985)
106. Заявка 52-57149 Япония; *РЖХим.*, 3 Н 178П (1987)
107. Пат. 4284516 США; *РЖХим.*, 9 И 603П (1982)
108. M.Lissel, J.Kottman. *Chemosphere*, **18**, 1499 (1989)
109. Заявка 4206308 ФРГ; *РЖХим.*, 13 И 426П (1993)
110. *Eur. Chem. News*, **56** (1465), 23 (1991)
111. Пат. 5043054 США; *РЖХим.*, 3 Н 54П (1993)
112. Пат. 4612404 США (1986)
113. Пат. 4497782 США; *РЖХим.*, 19 И 587П (1985)
114. Пат. 4532028 США; *РЖХим.*, 8 П 252П (1986)
115. *Hazard. Waste Consult.*, **8** (6), 1 (1990)
116. Пат. 4724070 США; *РЖХим.*, 22 П 243П (1988)
117. Заявка 2594035 Франция; *РЖХим.*, 14 Н 599П (1988)
118. Пат. 4351718 США; *РЖХим.*, 13 П 174П (1983)
119. Пат. 4663027 США; *РЖХим.*, 1 П 276П (1988)
120. А.Kornel, C.Rogers. *J. Hazard. Mater.*, **12** (2), 161 (1985)
121. Пат. 5019175 США; *РЖХим.*, 19 С 302П (1992)
122. S.Budiansky, J.Josephson. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 508 (1980)
123. N.Yamasaki, T.Yasui, K.Matsuoka. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 550 (1980)
124. Пат. 5039350 США; *РЖХим.*, 1 И 689П (1993)
125. Пат. 4246255 США; *РЖХим.*, 15 И 656П (1981)
126. Н.Н.Лебедев. В кн. *Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза*. Химия, Москва, 1981. С.169
127. K.Matsunaga, M.Imanaka, H.Fujiwara, T.Mori, J.Oda, S.Hino, M.Kadota. *Environ. Contam. Toxicol.*, **46**, 292 (1991)
128. R.E.Arbon, B.J.Mincher, W.B.Knighton. *Environ. Sci. Technol.*, **30**, 1866 (1996)
129. Пат. 1759826 СССР; *Бюл. изобрет.* (33), 83 (1992)
130. T.Sawai. *J. Environ. Pollut. Contr.*, **8**, 234 (1973)
131. Заявка 0238735 Европа; *РЖХим.*, 13 И 715П (1988)
132. Пат. 4581442 США; *РЖХим.*, 23 С 636П (1986)
133. G.Laube, R.Hawk. *J. Elektroanal. Chem.*, **213**, 329 (1986)
134. *Chem. Eng. (UK)*, (463), 28 (1980)
135. M.Irmiler, G.Meyer. *Z. Naturforsch., B Chem. Sci.*, **45**, 1105 (1990)
136. T.F.Connors, J.F.Rusling. *J. Elektrochem. Soc.*, **130**, 1120 (1983)
137. T.F.Connors, J.F.Rusling. *Chemosphere*, **13**, 415 (1984)
138. J.F.Rusling, Chun-Nian Shi, S.L.Suib. *J. Elektroanal. Chem.*, **245**, 331 (1988)
139. H.Sugimoto, S.Matsumoto, T.Sawyer. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 1182 (1988)
140. J.F.Rusling, Miaw Chang Ling. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 476 (1989)
141. Пат. 4585533 США; *РЖХим.*, 17 Н 71П (1987)
142. *Eur. Chem. News*, **45**, 16 (1985)
143. *J. Environ. Pollut. Contr.*, **22**, 637 (1986)
144. K.W. Lee, W.R.Schofield, D.S.Lewis. *Chem. Eng. (USA)*, **71** (7), 46 (1984)
145. Заявка 16075 Япония; *Jpn. Pat. Gaz.* (5), E:1 (1984)
146. Заявка 3623492 ФРГ; *РЖХим.*, 19 И 551П (1988)
147. Ch.-B.Wang, W.-X.Zang. *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2154 (1997)
148. P.Savage. *Chem. Week*, **140** (12), 13, 15 (1987)
149. *Chem. Eng. (USA)*, **98** (9), 19 (1991)
150. T.G.Barton, J.A.Mordy. *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, **62**, 976 (1984)
151. *New Sci.*, **114** (1556), 24 (1987)
152. *Chem. Eng. (USA)*, **93** (17), 11 (1986)
153. R.Louw, J.W. Rothuizen, R.C.C. Wegman. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1635 (1973)
154. E.F. Fields, S.Meyerson. *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3388 (1966)
155. С.Бенсон. *Термохимическая кинетика*, Мир, Москва, 1971, С.308
156. M.L.Stallard, J.H.Sherrard, M.A.Ogliaruzo. In *Joint CSCE-ASCE National Conference on Environmental Engineering*. Vancouver, 1988. P.208
157. M.Nowakowska, E.Sustar, J.E.Guillet. *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 253 (1991)
158. M.Foldesova, M.Piatrik, M.S.Varga, J.Tolgyessy, Z.Cervenka. *Radiochem. Radianal. Lett.*, **40** (2), 73 (1979)
159. G.Occhiucci, A.Patacchola. *Chemosphere*, **11**, 255 (1982)
160. M.Nowakowska, E.Sustar, J.E.Guillet. *Polym. Prepr. ACS*, **31**, 436 (1990)
161. J.F.Schweitzer, G.S.Born, G.E.Etzel, W.V.Kessler. *Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **118**, 323 (1987)
162. P.K.Freeman, J.-S.Jang, N.Ramnath. *J. Org. Chem.*, **56**, 6072 (1991)
163. J.H.Garey, J.Lawrence, H.M.Tosine. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **16**, 697 (1976)
164. M.Ohashi, K.Tsujimoto. *Chem. Lett.*, 423 (1983)
165. Y.Tanaka, T.Uryu, M.Ohashi, K.Tsujimoto. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1703 (1987)
166. E.Pelizzetti, M.Barbeni, E.Pramauro, N.Serpone, E.Borgarello, M.A.Jamieson, H.Hidake. *Chim. Ind. (Milan)*, **67**, 623 (1985)
167. J.Ph.Soumilion, P.Vandereeken, F.C.de Schryver. *Tetrahedron Lett.*, **30**, 697 (1989)
168. M.Imamura. *Chemistry (Jpn.)*, **28**, 581 (1973)
169. F.Lepine, S.Milot, F.Brochu. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **49**, 514 (1992)
170. T.Sawai. *Chem. Today (Jpn.)*, (64), 22 (1976)
171. L.O.Ruzo, S.Safe, M.J.Zabik. *J. Agric. Food Chem.*, **23**, 594 (1975)
172. M.Ishikawa, Sh.Fukuzumi. *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 8864 (1990)
173. G.D.Nordblom, L.L.Miller. *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 57 (1974)
174. T.Nishiwaki, Ts.Shinoda, K.Anda, M.Hida. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3569 (1982)
175. T.Nishiwaki, Ts.Shinoda, K.Anda, M.Hida. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **55**, 3565 (1982)
176. T.Nishiwaki, M.Usui, M.Tzuda, K. Anda. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 2132 (1975)
177. T.Nishiwaki, A.Ninomiya, Sh.Yamanaka, K.Anda. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 2225 (1972)
178. Sh.Arai, M.Matsui, J.Moriguchi, M.Imamura. *Rep. Inst. Phys. Chem. Res.*, **48**, 185 (1972)
179. Y.Shinozaki. *Chem. Ind. (Jpn.)*, **24**, 1610 (1973)
180. T.Sawai, T.Shimokawa, Y.Shinozaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1889 (1974)
181. T.Nishiwaki, A.Ninomiya, Sh.Yamanaka, K.Anda. *J. Chem. Soc. Jpn., Chem. Ind. Chem.*, 2326 (1973)
182. *The Handbook of Environmental Chemistry. Vol.3. Pt. 13*. Springer-Verlag, Berlin, 1982. P.89
183. D.H.Evans, M.Pirbazari, S.W. Benson, T.T.Tsotsis, J.S. Devinny. *J. Hazard. Mater.*, **27**, 253 (1991)
184. S.K.Chaudhary, R.H.Mitchell, P.R.West. *Chemosphere*, **13**, 1113 (1984)
185. *Inform. Chim.*, (332), 84 (1991)
186. G.A.Epling, T.M.Florio, A.J.Bourque, Xhi-Hong Qian, J.D.Stuart. *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 952 (1988)
187. Пат. 52-47459 Япония; *РЖХим.*, 9 Н 132П (1980)
188. T.Sawai, T.Shimokawa, Yo.Shinozaki. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **47**, 1889 (1974)
189. Пат. 53-10580 Япония; *РЖХим.*, 6 Н 141П (1979)
190. K.Hiraoka, K.Aoyama, T.Nakamura, S.Mochizuki, K.Mitsumori, K.Matsunaga. *Can. J. Chem.*, **60**, 2876 (1982)
191. Y.Guichun. *Acta Sci. Circum. (China)*, **7**, 207 (1987)
192. J.F.Brown, R.E.Wagner, H.Fend, D.L.Bedard, M.J.Brennan. *Environ. Toxicol. Chem.*, **6**, 579 (1987)
193. R.Mavoungou, R.Masse, M.Sylvestre. *Sci. Total Environ.*, **101**, 263 (1991)
194. J.F.Brown, R.E.Wagner. *Environ. Toxicol. Chem.*, **8**, 277 (1989)
195. A.M.Thayer. *Chem. Eng. News*, **69** (34), 23 (1991)

196. *Chem. Eng. News*, **69** (20), 24 (1991)
197. *World Wastes*, **32** (11), 18 (1989)
198. K.L.E.Kaiser, P.T.S.Wong. *Bull. Environ. Toxicol.*, **11**, 291 (1974)
199. M.Ahmed, D.D.Focht. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **10**, 70 (1973)
200. R.R.Clark, E.S.K.Chian, R.A.Griffin. *Appl. Environ. Microbiol.*, **37**, 680 (1979)
201. *Technocrat*, **9** (4), 84 (1976)
202. R.C.Roger, Ch.M.Bathoney, J.Y.Rhee. *Water. Res.*, **29**, 45 (1995)
203. R.M.Baxter, D.A.Sutherland. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 608 (1984)
204. M.Ahmed, D.D.Focht. *Can. J. Microbiol.*, (19), 47 (1973)
205. M.Berkaw, K.R.Sowers, N.D.May. *Appl. Environ. Microbiol.*, **62**, 2534 (1996)
206. K.Furukawa, F.Matsumura. *J. Agric. Food Chem.*, 251 (1976)
207. K. Furukawa, K.Tonomura, A.Kamibayashi. *Appl. Environ. Microbiol.*, 223 (1978)
208. K. Furukawa, K.Tonomura, A.Kamibayashi. *Agric. Biol. Chem.*, (43), 1577 (1979)
209. K. Furukawa, N.Tomizuka, A.Kamibayashi. *Appl. Environ. Microbiol.*, 301 (1979)
210. O.Yagi, R.Sudo. *J. Water Pollut. Control Fed.*, 1035 (1980)
211. M.Sylvestre. *Eau. Que*, 204 (1980)
212. M.Sylvestre. *Eau. Que*, 394 (1982)
213. M.Sylvestre, R.Masse, F.Messier, J.Fauteux, J.-G.Bisaillon, R.Beaudet. *Appl. Environ. Microbiol.*, 871 (1982)
214. K.Furukawa. In *Biodegradation and Detoxification of Environmental Pollutants*. (Ed. A.M.Charkabarty). CRC Press, Boca Raton, FL, 1982. P.33
215. *Chem. Eng. News*, **67** (46), 21 (1989)
216. H.Elslander, P.Greuzens. *Mol. Res. Div. Rep.*, 104 (1987)
217. G.T.Hunt, P.Wolf, P.F.Fennelly. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 171 (1984)
218. M.Tsuji, T.Nakano, T.Okuno. *Chemosphere*, **16**, 1889 (1987)
219. J.A.Ives, D.T.Joung. *Oil Gas J.*, **87** (44), 72 (1989)
220. C.A.Wents. *Hazard. Waste, Hazard. Mater.*, **5** (2), 155 (1988)
221. G.Krogbeumker. *Techn. Uberwach.*, **31** (3), (1990)
222. Заявка 0374308 Европа; *РЖХим.*, 17 И 747П (1991)
223. M.R.Sonksen, S.P.Busch. *J. Met.*, **37** (2), 76 (1985)
224. I.Gnertin. In *Hazards Decontamination and Replacement PCB: Compounds Guide. (Proceedings of the IEEE Montech'86 Conference on PCBs and Replacement Fluids, Montreal)*. Plenum, New York, 1988. P.175
225. G.Mischer, W.Schabel. *Staub-Reinhalt. Luft.*, **49** (7–8), 217 (1989)
226. D.G.Brady, D.A.Toy. *Chem. Proc. (USA)*, **49** (3), 24 (1986)
227. Заявка 3822534 ФРГ; *РЖ Технология окруж. среды*, 9.85 552Р (1991)
228. F.Pearce. *New Sci.*, **112**, 181 (1985)
229. Заявка 0134354 Европа; *РЖХим.*, 4 И 361П (1986)
230. M.G.McGraw. *Electr. World*, **197** (2), 49 (1983)
231. G.Mischer, W.Schabel. *Chem.-Ing.-Techn.*, **62**, 750 (1990)
232. L.Karlson, E.Rosen. *Chem. Scr.*, **1** (2), 61 (1971)
233. S.T.Kolaczowski, F.Beltran, B.D.Crittenden, T.M.Jefferies. *Trans. Inst. Chem. Eng. (UK)*, **68**, 49 (1990)
234. Th.F.Mcgowan, R.D.Ross. *Chem. Proc.*, **53** (11), 75 (1990)
235. A.K.Gupta. *Chem. Eng. Commun.*, **41** (1–6), 1 (1986)
236. H.Wang. *Chem. Ind. (Germany)*, **51**, 485 (1997)
237. P.Subbanna, F.Desal. *Sci. Technol.*, **22**, 557 (1988)
238. B.Kaesche-Krischer. *Combust. Flame*, **6**, 183 (1962)
239. H.Wang, T.O.Hahn, C.J.Sung, C.K.Law. *Combust. Flame*, **105**, 291 (1996)
240. M.Qun, S.M.Fenkan. *Combust. Sci. Tech.*, **101**, 103 (1994)
241. G.Dixon-Lewis. *Combust. Flame*, **36**, 1 (1979)
242. C.K.Westbrook. *Combust. Sci. Technol.*, **23**, 192 (1980)
243. C.K.Westbrook. *Combust. Sci. Technol.*, **34**, 201 (1983)
244. C.K.Westbrook, F.L.Dryer. *Prog. Energy Sci. Technol.*, **10**, 1 (1984)
245. В.И.Дмитриев, В.Г.Овчинников, А.С.Ромашев, Г.С.Стручков, Л.И.Сидорова, Н.С.Биленко, Б.Н.Соменик, А.А.Ясногородский. *Хим. пром-сть*, (3), 145 (1988)
246. Г.Т.Писько, В.И.Дмитриев. *Гигиена и санитария*, (8), 18 (1976)
247. Заявка 279860 Япония; *Chem. Abstr.*, **111**, 44803 (1980)
248. *Окислительный катализ в химической технологии и промышленной экологии. (Сб. науч. тр.)*. УрО АН СССР, Свердловск, 1990. С.78
249. S.T.Kolaczowski, F.Beltran, B.D.Crittenden, T.M.Jefferies. *Trans. Inst. Chem. Eng.*, **68**, 49 (1990)
250. *Platinum Met. Rev.*, **32** 186 (1988)
251. C.S.Creaser, A.R.Fernandes, D.C.Ayres. *Chem. Ind. (London)*, 499 (1988)
252. K.Hiraoka, K.Mitsumori, Sh.Mochizuki. *Chem. Lett.*, 739, (1979)
253. V.E.Niemela. *Can. J. Physiol. Pharmacol.*, **62**, 968 (1984)
254. R.K.Arisman, R.C.Musick, T.C.Crase. *Am. Inst. Chem. Eng. Symp. Ser.*, **76** (197), 169 (1980)
255. Ю.С.Бердин, С.В.Зубарев, К.А.Галуткина, Л.Н.Каразеева, В.А.Проскуряков. *Журн. прикл. химии*, **62**, 2160 (1989)
256. Л.Н.Занавескин, В.А.Аверьянов, Ю.А.Трегер. *Успехи химии*, **65**, 667 (1996)
257. *Chem. Eng. News*, **67** (33), 24 (1989)
258. А.с. 268406 СССР; *РЖХим.*, 13 И 108П (1991)
259. J.A. Manion, P.Mulder, R.Louw. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 280 (1985)
260. Пат. 87347 Норвегия (1986)
261. Пат. 4923590 США; *РЖХим.*, 7 Н 152П (1991)
262. Пат. 56-42567 Япония; *РЖХим.*, 6 Р 149П (1983)
263. W.Chu, Ch.T.Jafvert. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 2415 (1994)
264. Пат. 4623448 США; *РЖХим.*, 19 П 324 (1987)
265. Пат. 4927520 США; *РЖХим.*, 8 П 193П (1991)
266. *Eur. Chem. News*, **58** (1522), 26 (1992)
267. Заявка 3829779 ФРГ; *РЖХим.*, 2 И 780П (1991)
268. *Eur. Chem. News*, **50** (1324), 21 (1988)
269. C.A.Marques, M.Selva, P.Tundo. *Gazz. Chim. Ital.*, **126**, 317 (1996)
270. J.Hawari. *J. Organomet. Chem.*, **437** (1–2), 91 (1992)
271. В.В.Лушин, Е.С.Локтева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1609 (1996)
272. J.A.Manion, J.H.M.Dijks, P.Mulder, R.Louw. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **107**, 434 (1988)
273. E.R.Ritter, J.W.Bozzelli. *J. Phys. Chem.*, **94**, 2493 (1990)
274. J.P.Cui, Y.Z.He, W.Tsang. *J. Phys. Chem.*, **93**, 724 (1989)
275. R.L. Louw, H.J. Lucas. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **92**, 55 (1973)
276. R.B.La Prierre, L.Guczi, W.L.Kranich, A.H.Weiss. *J. Catal.*, **52**, 230 (1978)
277. F.K.Kawahara, P.M.Michalakos. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1580 (1997)

POLYCHLORINATED BIPHENYLS: THE PROBLEMS OF ENVIRONMENT POLLUTION AND TECHNOLOGICAL METHODS FOR DESTRUCTION

L.N.Zanaveskin, V.A.Aver'yanov

The «Sintez» Research Institute

2, Ugreshskaya ul., a/Box 56, 109432 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)279–4684

Tula State University

92, Prosp. Lenina, 300600 Tula, Russian Federation, Fax +7(0872)331–305

The main sources of the environment pollution by polychlorobiphenyls are listed; the environmental hazard caused by these compounds is estimated. Data on the production outputs of polychlorobiphenyls are presented. Known methods of destruction of polychlorobiphenyls in the practical significance of these methods regarding there industrial use is estimated.

Bibliography — 277 references.

Received 19th January 1997