Журнал прикладной химии. 2020. Т. 93. Вып. 8 УДК 547.621

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ПОЛИХЛОРБИФЕНИЛОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

© А. В. Майорова[1,2], Т. В. Куликова[1,2], А. П. Сафронов[2,4], Т. И. Горбунова[3], М. Г. Первова[3], К. Ю. Шуняев[1,2]

[1] Институт металлургии УрО РАН,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 101
[2] Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина,
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19
[3] Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН,
620137, г. Екатеринбург, ул. С. Ковалевской/Академическая, д. 22/20
[4] Институт электрофизики УрО РАН,
620016, г. Екатеринбург, ул. Амундсена, д. 106
E-mail: imeturoran@mail.ru

Поступила в Редакцию 7 августа 2019 г.
После доработки 15 января 2020 г.
Принята к публикации 27 мая 2020 г.

Методами синхронного термического анализа и масс-спектрометрии исследована термостабильность и состав газовой фазы технической смеси полихлорбифенилов марки «Совол» в сравнении с их производными, синтезированными взаимодействием конгенеров с метоксидом натрия или полиэтиленгликолем в присутствии щелочи. Установлено, что полученные смеси метокси-, гидрокси-, метоксигидрокси- или гидрокси-, полиэтиленгликолоксипроизводных полихлорбифенилов являются менее термостабильными соединениями по сравнению с конгенерами смеси «Совол». При пиролизе смеси метокси-, гидрокси-, метоксигидроксипроизводных кроме стадии испарения присутствуют процессы разложения до простейших летучих веществ. При окислительной термодеструкции смеси гидрокси-, полиэтиленгликолоксипроизводных процесс испарения полностью отсутствует. Термическое разложение производных требует меньших энергозатрат по сравнению с полихлорбифенилами и характеризуется снижением уровня выброса опасных хлорсодержащих соединений.

Ключевые слова: *полихлорбифенилы; метоксид натрия; полиэтиленгликоль; конверсия; конгенеры; замещение; термодеструкция; газовая фаза*
DOI: 10.31857/S0044461820080162

Полихлорбифенилы (ПХБ) характеризуются низкой диэлектрической постоянной и высокой температурой кипения, что сделало их идеальными и широко применяемыми в качестве жидкого диэлектрика в конденсаторах и трансформаторах [1]. В России накоплено около 35 тыс. тонн технических смесей полихлорбифенилов марок «Совол», «Трихлорбифенил» и «Совтол» [2]. Из-за высокой персистентности и негативного воздействия на окружающую среду и живые организмы эти соединения были отнесены к стойким органическим загрязнителям. Согласно Стокгольмской конвенции (2001 г.) полное уничтожение полихлорбифенилов должно быть осуществлено к 2028 г. [3]. Однако эти хлорарены имеют низкие нормативно-токсикологические показатели, что выдвигает особые требования к организации процессов их уничтожения в части соответствия получаемых продуктов/выбросов требуемым нормативным значениям.

С конца 70-х годов прошлого столетия разработаны различные методы уничтожения полихлорбифенилов (термические, плазменные, пиротехнические, электрохимические и др.), однако до настоящего вре-

мени самым востребованным является термический способ, представляющий собой сжигание экотоксикантов в присутствии кислорода.

На ранних этапах совершенствования термического метода уничтожения полихлорбифенилов применяли обычное сжигание экотоксикантов в цементных печах, что приводило к образованию большого количества хлора, фосгена, полихлордибензодиоксинов, полихлордибензофуранов и других опасных продуктов [4]. Из-за радикального механизма термодеструкции при сжигании одних конгенеров полихлорбифенилов непреднамеренно могут образовываться другие [5], что ставит под сомнение целесообразность использования термического метода их уничтожения. Для устранения этих негативных процессов предлагается оснащать установки для сжигания полихлорбифенилов многочисленными скрубберами или несколькими камерами сгорания, а также их различными сочетаниями [5−7]. Также установлено, что наиболее эффективно процесс сжигания полихлорбифенилов протекает при использовании специального оборудования на базе ракетного двигателя, когда быстрое (2–3 с) и высокотермическое (2000−3000°C) воздействие на хлорарены не способствует образованию никаких токсичных продуктов и полностью минерализует их [8].

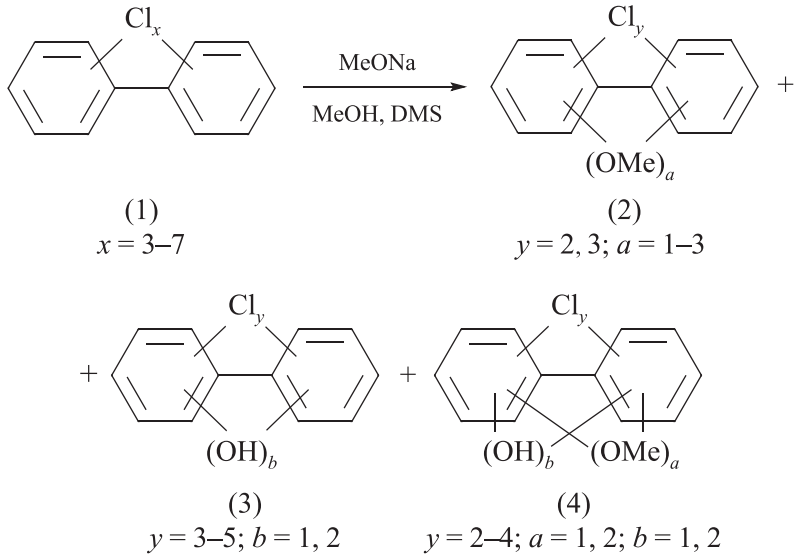
Из-за высокой стоимости производство такого высокотехнологичного оборудования является затратной и не всегда выполнимой задачей, что требует иных подходов к проблемам уничтожения полихлорбифенилов термическими методами.

Целесообразно перед сжиганием использовать предподготовку исходных соединений для частичного или полного удаления атомов хлора из структуры конгенеров полихлорбифенилов. Этого можно достичь, используя химические процессы гидродехлорирования, протекающие эффективно в присутствии, например, Pd-катализаторов [9], что резко ограничивает применение данного метода из-за крупномасштабности накопленных запасов экотоксикантов. Другой способ снижения содержания атомов хлора в полихлорбифенилах — это реализация нуклеофильного замещения (S_N) атомов хлора на углеводородные функциональные группы. Зачастую для технических смесей полихлорбифенилов осуществление реакций по механизму S_N приводит к неполной конверсии исходных соединений из-за разной реакционной способности индивидуальных конгенеров, которая зависит от количества и расположения атомов хлора в структуре бифенила [10].

Установлено, что по механизму S_N во взаимодействии смеси конгенеров полихлорбифенилов «Совол» (1) с метоксидом натрия (MeONa) в среде диметилсульфоксида (ДМСО) в присутствии метанола (MeOH) образуется смесь метокси- (2), гидрокси- (3) и метоксигидроксипроизводных (4) [11] (схема 1) со 100%-ной конверсией.

Имеются сведения о проведении нуклеофильного замещения при использовании полиэтиленгликолей (ПЭГ) в присутствии щелочи [11–13]. В работе [12] установлено, что при взаимодействии смеси полихлорбифенилов марок «Арохлор 1420», «Арохлор 1450» и «Арохлор 1460» с полиэтиленгликолем молекулярной массой 400 а. е. м. (ПЭГ-400) в присутствии KOH конверсия затруднена для низкохлорированных конгенеров. В оптимальных ус-

Схема 1



ловиях синтеза: отношение КОН/ПЭГ = 0.85 мол., отношение ПЭГ/смесь ПХБ = 0.2 мол., T = 125°C, время реакции 300 мин — получены монополиэтиленгликолоксипроизводные полихлорбифенилов с максимальной степенью конверсии (в некоторых случаях достигает 99%).

В работе [13] исследовано взаимодействие смеси полихлорбифенилов «Совтол-10» с ПЭГ-300, ПЭГ-400 и ПЭГ-600 в щелочной среде при мольном отношении КОН/ПЭГ = 2 и ПЭГ/«Совтол-10» = 30. Установлено, что в течение первых 10 мин протекания реакции происходит дехлорирование исходных конгенеров на 50–70%. Увеличение времени реакции с 10 до 120 мин приводит к увеличению степени дехлорирования до 80–95%. Наиболее эффективным реагентом из используемых в экспериментах полиэтиленгликолей признан ПЭГ-400. Структуры полученных продуктов в работе не расшифровываются.

Взаимодействие смеси полихлорбифенилов «Совол» с ПЭГ-1000 в щелочной среде подробно исследовано в работе [11]. Доказано, что продуктами синтеза являются смеси гидрокси- (5) и полиэтиленгликолоксипроизводных полихлорбифенилов (6) (схема 2). Конверсия составляет 90%.

По результатам экспериментов установлено, что в полученных смесях производных полихлорбифенилов снижено содержание хлора как элемента в конечных продуктах [10–13].

Подобный синтез производных полихлорбифенилов является одним из наиболее эффективных, удобных и относительно недорогих способов предподготовки хлорсодержащих экотоксикантов к последующему пиролизу. При сжигании полученных производных полихлорбифенилов (2)–(6) выделение опасных хлорсодержащих продуктов снижается.

Цель работы — исследование процесса термодеструкции конгенеров полихлорбифенилов марки «Совол» (1) и смесей производных (2)–(6), полученных при взаимодействии с метоксидом натрия или полиэтиленгликолем (1000 а. е. м.) в щелочной среде.

Экспериментальная часть

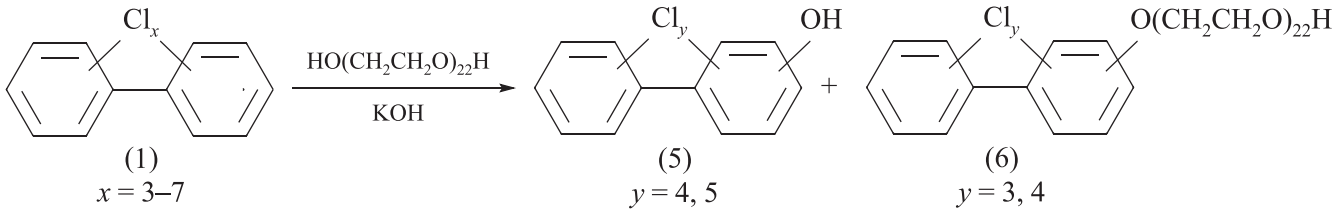
В качестве исходного объекта в настоящей работе использована техническая смесь полихлорбифенилов «Совол» (1) (ОСТ 6-01-24–75).

Синтез смесей метокси- (2), гидрокси- (3), (5), метоксигидрокси- (4) и монополиэтиленгликолоксипроизводных (6) полихлорбифенилов осуществляли согласно схемам 1, 2 с использованием методик, подробно описанных в монографии [11].

Синтез смеси метокси- (2), гидрокси- (3), метоксигидроксипроизводных (4) полихлорбифенилов. В трехгорлую колбу, снабженную обратным водным холодильником с $CaCl_2$-трубкой, механической мешалкой и термометром, вносили 1.15 г (0.05 моль) металлического Na и 15 мл безводного MeOH. По окончании образования MeONa отгонкой удаляли избыток MeOH до тех пор, пока реакционная масса не начинала пениться. Измеряли объем отогнанного MeOH (9.5 мл), вносили 17.5 мл диметилсульфоксида, помещали реакционную колбу на глицериновую баню и нагревали ее до 115–120°C, а затем вносили 3.27 г (0.01 моль) технической смеси «Совол» (1). Далее выдерживали реакционную массу при 115–120°C в течение 8 ч. По окончании смесь охлаждали, вносили 10%-ную HCl до кислой pH и экстрагировали смесь толуолом (2 × 5 мл), толуольный экстракт сушили над $CaCl_2$ и анализировали методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии (ГХ-МС). Затем толуол отгоняли, остаток вакуумировали при комнатной температуре ($T_{комн}$). Подготовленный таким образом вязкий желтоватый продукт далее использовали для термического анализа.

Синтез смеси гидрокси- (5) и монополиэтиленгликолоксипроизводных (6) полихлорбифенилов. В трехгорлую колбу, снабженную обратным водным холодильником с $CaCl_2$-трубкой, механической мешалкой и термометром, вносили 10.0 г (0.01 моль) ПЭГ-1000 и 1.68 г (0.03 моль) КОН. Перемешивали при нагреве на глицериновой бане до исчезновения твердой щелочи. Вносили 1.63 г (0.005 моль) смеси «Совол» (1), перемешивали при 115–120°C в течение 16 ч. По окончании смесь охлаждали, добавляли

Схема 2



(1) x = 3–7 (5) y = 4, 5 (6) y = 3, 4

воду, вносили 10%-ную HCl до кислой pH и экстрагировали хлороформом. Хлороформный экстракт сушили над $CaCl_2$ и анализировали методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии. Затем хлороформ отгоняли, остаток вакуумировали при $T_{комн}$. Подготовленный таким образом вязкий желтоватый продукт далее использовали для термического анализа.

Анализ продуктов взаимодействия проводили с использованием газового хроматографа Shimadzu GC 2010 с пламенно-ионизационным детектором, кварцевой капиллярной колонкой ZB-5 длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм (полиметилсилоксан, 5% привитых фенильных групп). Начальная температура колонки 40°C (выдержка 3 мин), далее нагрев со скоростью 10 град·мин$^{-1}$, конечная температура колонки 290°C. Температура испарителя 280, детектора — 320°C.

Идентификацию продуктов реакций и регистрацию масс-спектров проводили с помощью газового хроматографа-масс-спектрометра Agilent GC 7890A MSD 5975C inert XL EI/CI с кварцевой капиллярной колонкой HP-5MS длиной 30 м, диаметром 0.25 мм, толщина пленки неподвижной фазы 0.25 мкм (полидиметилсилоксан, 5% привитых фенильных групп) и квадрупольным масс-спектрометрическим детектором. Сканирование по полному ионному току в диапазоне масс 20–1000 а. е. м. в режиме электронной ионизации (70 эВ). Газ-носитель — гелий, деление потока 1:50. Температура колонки начальная 40°C (изотерма 3 мин), программирование 10 град·мин$^{-1}$ до 290°C (изотерма 40 мин); испарителя — 250; переходной камеры — 280; масс-спектрометрического источника — 230; квадруполя — 250°C.

Синхронный термический анализ (ТГ/ДСК) деструкции проводили с использованием термоанализатора Netzsch STA409 PC, сопряженного с масс-спектрометром QMC 403 C (Aeolos). Образцы нагревали от комнатной температуры до 1000°C со скоростью 5 град·мин$^{-1}$ при непрерывной продувке воздухом с объемной скоростью 20 мл·мин$^{-1}$ в токе смеси кислорода 70.0 мл·мин$^{-1}$ и аргона 30.0 мл·мин$^{-1}$. Масса образцов составляла от 10 до 15 мг. Температура линии подачи газа в масс-спектрометр и печи квадрупольного детектора 250°C.

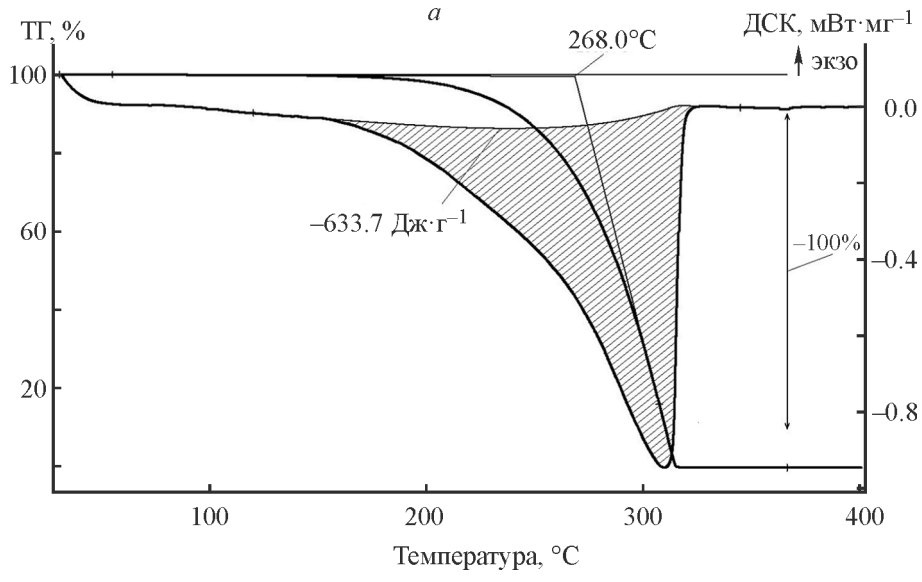
На основе проведенных предварительных ТГ/ДСК исследований выявлены маркеры летучих компонентов деструкции полихлорбифенилов и их производных: 55 $[C_4H_7]^+$, 50 $[C_4H_2]^+$, 61 $[C_5H_2]^+$, 74 $[C_6H_2]^+$, 44 $[CO_2]^+$, 35 $[Cl]^+$, 36 $[HCl]^+$, 18 $[H_2O]^+$ а. е. м., полученных в режиме непрерывного сканирования массовых чисел в пределах от 0 до 300 а. е. м. Эти массовые числа использовались в дальнейших исследованиях.

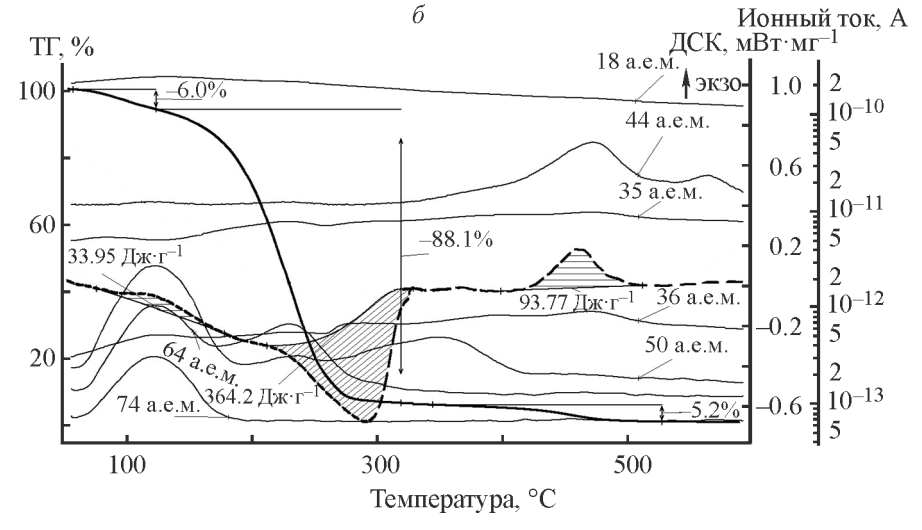
Обсуждение результатов

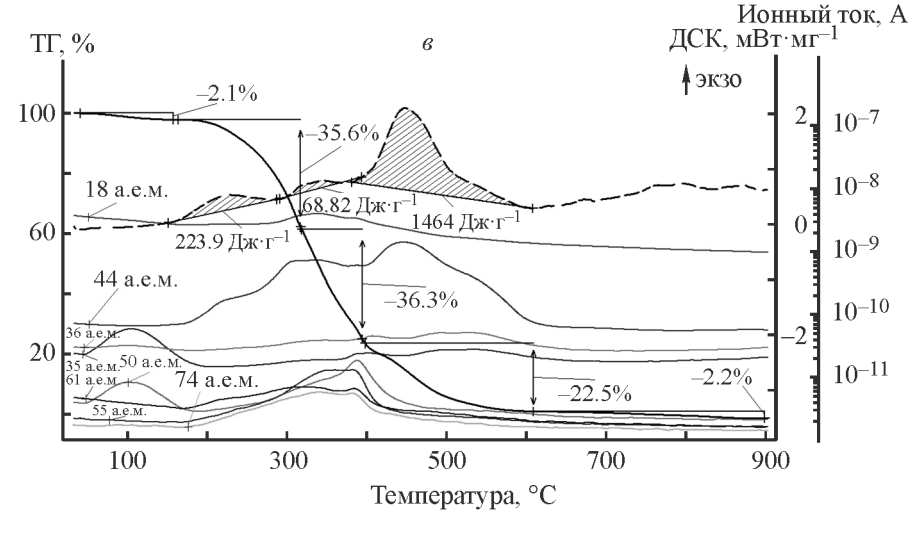
Согласно данным ГХ-МС при взаимодействии смеси полихлорбифенилов «Совол» (1) с MeONa в среде диметилсульфоксида в присутствии MeOH образуется смесь продуктов, состоящая из 21.5% метокси- (2), 51.0% гидрокси- (3) и 21.5% метоксигидроксипроизводных (4) [11]. Анализ методом ГХ-МС продуктов взаимодействия смеси «Совол» (1) с ПЭГ-1000 в щелочной среде является достаточно сложным. Производные (6) на хроматограммах не регистрируются из-за большой молекулярной массы и низкой летучести. На хроматограммах зарегистрированы тетра- и пентахлорбифенилолы (5) и непрореагировавшие тетрахлорированные конгенеры смеси «Совол» (1) [11]. Достоверность схемы 2 также подтверждается ГХ-МС анализом производных, полученных взаимодействием смеси «Совол» (1) с ПЭГ-200 в щелочной среде, в этом случае обнаружены аналоги продуктов (5) и (6) [11].

Методами синхронного термического анализа и масс-спектрометрии исследованы (см. рисунок) термическая стабильность и состав газовой фазы исходной смеси ПХБ «Совол» (1) и синтезированных смесей производных (2)–(4) и (5), (6).

В температурном интервале 130–330°C происходит 100%-ная потеря массы смеси полихлорбифенилов «Совол» (1) с поглощением тепла (см. рисунок, *а*). Пики на кривых ионного тока для 44 $[CO_2]^+$, 18 $[H_2O]^+$ а. е. м. на спектрограмме отсутствуют, поскольку регистрируемая потеря массы смеси полихлорбифенилов «Совол» (1) связана с испарением, а не с термодеструкцией исходных конгенеров. Регистрация масс-спектров 55 $[C_4H_7]^+$, 50 $[C_4H_2]^+$, 61 $[C_5H_2]^+$, 74 $[C_6H_2]^+$ а. е. м. имеет циклический характер. Цикличность сохраняется после завершения всех термических эффектов в течение несколько часов и заканчивается, только когда вся адсорбированная вследствие испарения конгеров полихлорбифенилов фаза будет удалена из капилляра [обусловлено конструкцией транспортной линии прибора QMC 403 C (Aeolos)]. При температуре 268°C начинается процесс фазового перехода вещества из жидкого в газообразное состояние, при котором поглощается большое количество теплоты (теплота испарения). Полученные результаты свидетельствуют о высокой термостабильности конгенеров смеси полихлорбифенилов «Совол» (1).







Температурные зависимости теплового потока и потери массы с регистрацией масс-спектров.

а — смесь полихлобифенилов «Совол»; *б* — метокси-, гидрокси-, метоксигидроксипроизводные полихлорбифенилов, полученные при взаимодействии с MeONa; *в* — гидрокси-, полиэтиленгликолоксипроизводные полихлорбифенилов, полученные при взаимодействии с ПЭГ-1000.

Иное поведение наблюдается при нагреве смесей метокси- (2), гидрокси- (3), метоксигидрокси- (4) и гидрокси- (5), полиэтиленгликолокси- (6) производных полихлорбифенилов (см. рисунок, *б*, *в*), полученных при взаимодействии «Совол» (1) с MeONa и ПЭГ-1000 в присутствии KOH соответственно. Потеря массы смесей производных (2)–(4) и (5), (6) начинается при температуре 70°C, связанной с процессом начала окислительной деструкции, что свидетельствует об их меньшей термостабильности в сравнении со смесью конгенеров «Совол» (1).

При нагревании смеси метокси- (2), гидрокси- (3), метоксигидрокси- (4) производных полихлорбифенилов (см. рисунок, *б*) зафиксированы три стадии потери массы: 6% — от 60 до 180°C (экзотермическая реакция), 88% — от 180 до 320°C (эндотермическая реакция), 5% — от 400 до 518°C (экзотермическая реакция). В масс-спектрах на первой ступени потери массы производных полихлорбифенилов (2)–(4) присутствуют пики на кривых ионного тока: 50 $[C_4H_2]^+$, 61 $[C_5H_2]^+$, 74 $[C_6H_2]^+$, 35 $[Cl]^+$, 36 $[HCl]^+$, 18 $[H_2O]^+$, 44 $[CO_2]^+$ а. е. м., что свидетельствует о протекании начала процесса окислительной деструкции с выделением тепла. Вторая основная область убыли массы смеси метокси- (2), гидрокси- (3), метоксигидрокси- (4) производных полихлорбифенилов указанных пиков на кривых ионного тока не содержит. В этой температурной области протекает процесс испарения производных полихлорбифенилов (2)–(4). Третья область потери массы соответствует горению «коксового остатка», поскольку характеризуется значительным выделением газообразных соединений с массовыми числами 44 $[CO_2]^+$, 18 $[H_2O]^+$, 35 $[Cl]^+$, 36 $[HCl]^+$ а. е. м. и выделением тепла.

При нагревании смеси гидрокси- (5), полиэтиленгликолокси- (6) производных полихлорбифенилов (см. рисунок, *в*) невозможно точно выделить стадии потери массы из-за протекания и наложения нескольких процессов, которые не заканчиваются в точках перегиба ТГ-зависимостей. Условно выделены стадии потери массы с выделением тепла в температурном интервале: 36% — от 160 до 320°C, 36% — от 320 до 400°C, 23% — от 400 до 610°C. Им соответствуют пики на кривых ионного тока с массовыми числами 44 $[CO_2]^+$, 18 $[H_2O]^+$ а. е. м. разной интенсивности. Основные пики газовыделения 35 $[Cl]^+$, 36 $[HCl]^+$ а. е. м. наблюдаются при 470°C. Также наблюдаются незначительные максимумы потерь массы при температурном пике — 390, 220°C, и около 100°C регистрируется отчетливый пик выделения 35 $[Cl]^+$ а. е. м. Наличие нескольких пиков газовыделения свидетельствует о многостадийном характере термодеструкции полученных продуктов (5), (6) и отсутствии процесса их испарения.

Имеются сведения о возможности вычисления значения температуры кипения ($T_{кип}$) для органических соединений с помощью метода групповых составляющих Joback [14]. В таблице представлены $T_{кип}$ для 2,4,4′-трихлорбифенила (ПХБ-28) (одного из наименее реакционноспособных конгенеров смеси полихлорбифенилов «Совол» в S_N-процессах [11]) и его производных (2)-(6), рассчитанные с помощью метода групповых составляющих Joback [14]. В методе заложено допущение об отсутствии взаимодействия групп атомов, поэтому, как показано в работе [15], погрешность при определении $T_{кип}$ н-алкилбензолов может достигать 16% относительно экспериментальных значений. Тем самым объясняется заметное расхождение (около 100°) между значениями $T_{кип}$ для ПХБ-28, полученной расчетным путем (см. таблицу) и измеренной для смеси полихлорбифенилов «Совол» методом термического анализа

Рассчитанные значения температуры кипения для 2,4,4′-трихлорбифенила, метокси-, моно- и дигидрокси-, метоксигидрокси-, моно- и диполиэтиленгликолоксипроизводных полихлорбифенилов

Соединение	Расположение заместителей: группы/атомы хлора	Температура кипения, K
$C_{12}H_7Cl_3$ (ПХБ-28)	–/2,4,4′-	655
$C_{12}H_7Cl_2(OCH_3)$	2-/4,4′-	662
$C_{12}H_7Cl_2(OH)$	2-/4,4′-	694
$C_{12}H_7Cl(OH)_2$	2,4-/4′-	732
$C_{12}H_7Cl(OCH_3)OH$	2,4-/4′-	700
$C_{12}H_7Cl_2(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)$	2-/4,4′-	875
$C_{12}H_7Cl(OCH_2CH_2OCH_2CH_2OH)_2$	2,4-/4′-	1036

(см. рисунок, *а*). При анализе полученных данных необходимо акцентировать внимание на относительных изменениях значений $T_{кип}$ в зависимости от «типа» групп заместителей в структуре бифенила, а не на их абсолютных величинах.

Значения $T_{кип}$ при замещении атомов хлора в структуре ПХБ-28 на метокси- (2), гидрокси- (3), метоксигидрокси- (4) и полиэтиленгликолокси- (6) группы увеличиваются соответственно (см. таблицу). Вероятно, причина такого поведения связана, во-первых, с увеличением значений плотности энергии когезии полученных производных, во-вторых, с увеличением их молекулярной массы по сравнению с исходным конгенером ПХБ-28. Доказательством наличия зависимости величины $T_{кип}$ производных ПХБ-28 от плотности энергии когезии служит пример замещения одного и двух атомов хлора в структуре бифенила на гидроксигруппы [соединения (5) и (3) соответственно]. При указанных S_N-замещениях молекулярная масса полученных производных снижается в сравнении с исходным ПХБ-28, а их значения $T_{кип}$ возрастают. По-видимому, возрастание величины плотности энергии когезии связано с образованием водородных связей за счет присутствия гидроксильных групп в структуре бифенила. Существенное увеличение значений $T_{кип}$ (более чем на 200 K по сравнению с ПХБ-28) при замещении атомов хлора на полиэтиленгликолоксигруппы (6) связано с суммарным эффектом от увеличения плотности энергии когезии и молекулярной массы производных. Поэтому для производных, полученных при взаимодействии «Совол» (1) с ПЭГ-1000, величина $T_{кип}$ становится выше, чем $T_{деструкции}$. В результате при окислительном нагреве процесс испарения производных «Совол» и ПЭГ-1000 не наблюдается, а доминируют процессы разложения до простейших летучих веществ (CO_2, H_2O, HCl и т. д.). Таким образом, различие в регистрации масс-спектров продуктов деструкции смесей (2)–(4) и (5), (6) в интервале температур 300–400°C (см. рисунок, *б*, *в*) связано с разным значением плотности энергии когезии и молекулярной массы изучаемых соединений.

Выводы

Установлено, что термораспад технической смеси полихлорбифенилов марки «Совол» характеризуется испарением исходных конгенеров. При пиролизе синтезированных смесей метокси-, гидрокси-, метоксигидроксипроизводных полихлорбифенилов наряду со стадией испарения наблюдаются процессы разложения до простейших летучих веществ (CO_2, H_2O, HCl и т. д.). Для смеси гидрокси-, монополиэтиленгликолоксипроизводных процесс испарения полностью отсутствует. Смеси метокси-, гидрокси-, метоксигидрокси- и гидрокси-, монополиэтиленгликолоксипроизводных полихлорбифенилов являются менее термостабильными соединениями по сравнению с исходной смесью «Совол». Процесс пиролиза производных полихлорбифенилов, полученных частичным замещением атомов хлора на углеводородные группы, является менее энергозатратным и характеризуется уменьшенным количеством образующихся опасных хлорсодержащих соединений.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-24126) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений».

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Майорова Анна Владимировна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1143-9209

Куликова Татьяна Владимировна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3855-3984

Сафронов Александр Петрович, д.ф.-м.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0002-0725-7015

Горбунова Татьяна Ивановна, д.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4288-1988

Первова Марина Геннадьевна, к.х.н., ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4620-5418

Шуняев Контантин Юрьевич, д.х.н., ORCID: http://orcid.org/0000-0002-1530-5988

Список литературы

[1] *Erickson M. D., Robert K. G.* Applications of polychlorinated biphenyls // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2011. V. 18. P. 135−151. https://doi.org/10.1007/s11356-010-0392-1

[2] *Трегер Ю. А.* СОЗ — стойкие и очень опасные // Хим. журн. 2013. № 1. С. 30–34.

[3] *Porta M., Zumeta E.* Implementing the Stockholm treaty on persistent organic pollutants // Environ. Med. 2002. V. 59. P. 651−652. https://doi.org/10.1136/oem.59.10.651

[4] *Занавескин Л. Н., Аверьянов В. А., Трегер Ю. А.* Перспективы развития методов переработки галогенорганических отходов. Закономерности каталитического гидрогенолиза галогенсодержащих соединений // Успехи химии. 1996. Т. 65. С. 667–675 [*Zanaveskin L. N., Averyanov V. A., Treger Yu. A.* Prospects for the development of methods for the prosessing of organohalogen waste. Characteristic features of the catalytic hydrogenolysis of halogen-containing compounds // Russ. Chem. Rev. 1996. V. 65. P. 667–675. https://doi.org/10.1070/RC1996v065n07ABEH000271].

[5] *Ishikawa Y., Noma Y., Yamamoto T., Mori Y., Sakai S.* PCB decomposition and formation in thermal treatment plant equipment // Chemosphere. 2007. V. 67. P. 1383–1393. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.10.022

[6] *Trinh M. M., Kuo C. H., Chang M. B.* Characterization of PCDD/Fs and dl-PCBs emission from combustion of PCB-containing oil in a fluidized-bed incinerator // Chemosphere. 2019. V. 225. P. 35–42. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.03.013

[7] *Karstensen K., Mubarak A., Gunadasa H., Wijagunasekara B., Ratnayake N., Alwis A., Fernando J.* Test burn with PCB-oil in a local cement kiln in Sri Lanka // Chemosphere. 2010. V. 78. P. 717–723. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2009.11.025

[8] Пат. РФ 2005519 (опубл. 1994). Способ термохимического обезвреживания высокотоксичных веществ и устройство для его осуществления.

[9] *Wu B.-Z., Chen H.-Y., Wang S.-J., Wai C.-M., Liao W., Chiu K.-H.* Reductive dechlorination for remediation of polychlorinated biphenyls // Chemosphere. 2012. V. 88. N 7. P. 757−768. https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.056

[10] *Gorbunova T. I., Subbotina J. O., Saloutin V. I., Chupakhin O. N.* Reactivity of polychlorinated biphenyls in nucleophilic and electrophilic substitutions // J. Hazard. Mater. 2014. V. 278. P. 491−499. https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.035

[11] *Горбунова Т. И., Первова М. Г., Салоутин В. И., Чупахин О. Н.* Химическая функционализация полихлорированных бифенилов: новые достижения. Уральский ун-т, 2018. С. 96–260.

[12] *De Filippis P., Scarsella M., Pochetti F.* Dechlorination of polychlorinated biphenyls: A kinetic study of removal of pcbs from mineral oils // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38. P. 380−384. https://doi.org/10.1021/ie9803422

[13] *Velazco M. Z., Pedroso P. G. V., Ramos G. V., Langenhove H. V.* Chemical dechlorination for the treatment of PCBs present in transformer oil (Sovtol-10): Parameter study // Afinidad. 2013. V. 563. P. 206–211.

[14] *Joback K. G., Reid R. C.* Estimation of pure-component properties from group-contributions // Chem. Eng. Commun. 1987. V. 57. P. 233–243. https://doi.org/10.1080/00986448708960487

[15] *Гончарова И. К., Пестов С. М.* Расчет физических свойств органических соединений, представляющих потенциальную опасность для окружающей среды: температура кипения, энтальпия испарения, давление паров // Вестн. МИТХТ. Сер. Социально-гуманитарные науки и экология. 2015. Т. 2. № 2. С. 62–67.