

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ХЛОРИРОВАННЫХ БИФЕНИЛОВ НА РАДИОЛИЗ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА

© 2019 г. З. И. Искендерова^а, *, М. А. Курбанов^а

^аИнститут Радиационных Проблем Национальной АН Азербайджана
АЗ 1143, Баку, ул. Б. Вахабзаде, 9

*E-mail: Zenfira_iskenderova@mail.ru

Поступила в редакцию 25.12.2017 г.

После доработки 10.10.2018 г.

Принята к публикации 22.10.2018 г.

Проводилось сравнительное изучение радиолиза отработанного трансформаторного масла и масла содержащего примеси ПХБ изомеров под действием гамма излучения. С этой целью изучено изменение рН-показателя, концентрации перекиси водорода, хлора и ПХБ – изомеров в зависимости от поглощенной дозы. Исследовано отработанное трансформаторное масло без и с добавкой ПХБ масла “Совтол-10”. Установлено, что при радиолизе трансформаторного масла, содержащего примеси хлорированных бифенилов в присутствии растворенного кислорода наблюдается более сильное окисление масла (образование H_2O_2 и CO_2 , уменьшение рН-показателя) и отрицательное влияние кислорода на радиолитическое разложение хлорированных бифенилов.

Ключевые слова: ПХБ, трансформаторное масло, γ -излучения, радиационно-химический выход

DOI: 10.1134/S0023119319020062

Радиационно-химические превращения в трансформаторном масле, содержащего хлорированные бифенилы (ПХБ) исследованы во многих работах [1–4] с целью выяснения возможности применения источников ионизирующего излучения для очистки масел от ПХБ. В этих работах основное внимание уделялось исследованию радиолитического разложения ПХБ изомеров. Между тем, влияние ПХБ компонентов на радиолиз трансформаторного масла, особенно в присутствии адсорбированного кислорода слабо изучено. Известно, что при длительной эксплуатации трансформаторов, содержащееся в нем масло сильно деградируется под действием тепла и электрического поля обмоток. Происходит образование продуктов окисления, что отрицательно влияет на диэлектрическое качество масла. Аналогичные ситуации могут наблюдаться в электрических оборудовании ядерных реакторов в аварийных режимах, когда отработанное масло находится под действием гамма излучения реактора [5].

Целью работы является сравнительное изучение радиолиза отработанного трансформаторного масла и масла содержащего примеси ПХБ изомеров под действием гамма излучения. С этой целью изучено изменение рН-показателя, концентрации перекиси водорода, хлора и ПХБ-изомеров в зависимости от поглощенной дозы. Исследовано отработанное трансформаторное масло без, и с добавкой

ПХБ масла “Совтол-10” содержащего ПХБ изомеров и 10% трихлорбензола [6].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Облучение проводилось γ -излучением от изотопа Co^{60} . Мощность поглощенной дозы γ -излучения определялась методом ферросульфатной дозиметрии и составляла 0.21 Гр/с. Облучение проводили в статических условиях при комнатной температуре в стеклянных ампулах объемом 45 мл, доза облучения составляла (4–140) кГр. Измерение рН системы производили с помощью стеклянного электрода по методике “Instruction Manual of Basic pH-25 pH meter” [7]. Анализ жидких продуктов радиолиза трансформаторного масла проводили на газовом хроматографе марки “Agilent Technologies-7820A”. Анализ CO_2 проводился хроматографически. Общее содержание хлора определяли колориметрическим методом. Анализ трансформаторного масла на содержание хлора проводили анализатором “Dexsil L2000” [8]. Анализ H_2O_2 проводился перманганатометрическим методом [9].

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проводились две серии экспериментов, включающие изменения концентрации CO_2 , рН-показателя, концентрации H_2O_2 в обработанном трансфор-

Таблица 1. Кинетика изменения параметров процесса в зависимости от поглощенной дозы

Доза, кГр	Трансформаторное масло			Трансформаторное масло, содержащего 40 ppm хлора				
	pH	H ₂ O ₂ , 10 ⁻⁵ г/мл	CO ₂	pH	H ₂ O ₂ , 10 ⁻⁵ г/мл	CO ₂	Общее концентрации ПХБ, ppm	Количество хлора, ppm
0	5.6	0	0	4.2	0	0	19.3	41.1
4.1	4.9	5.1	0.45	3.7	8.5	5.95	20.41	33.9
27.4	4.3	6.0	2.26	3.3	11	11.0	20.16	29.6
68.4	4.0	4.3	0.3	3.2	9.0	11.4	19.16	27.1
136.8	3.5	4.0	0.4	3.1	6.5	11.8	17.01	21.8

маторном масле, не содержащего хлора (ПХБ) в зависимости от поглощенной дозы (серия 1) и изменение вышеуказанных параметров, а также общие и индивидуальные концентрации ПХБ изомеров и хлора при облучении отработанного трансформаторного масла с добавкой ПХБ с концентрацией 20 ppm (серия 2). Согласно [10], концентрация кислорода в адсорбированном воздухе составляет 30.2%. Результаты представлены в табл. 1.

В экспериментах серии 1 было установлено, что pH-показатели отработанного масла уменьшаются с повышением дозы, что связано с образованием кислот во время облучения. Исходное отработанное масло содержит также продукты кислотного характера [7], но их образование значительно увеличивается с ростом дозы облучения. Образование перекиси водорода в зависимости от дозы носит экстремальный характер, в условиях экспериментов максимальная концентрация H₂O₂ наблюдается при ~27 кГр. При дальнейшем росте дозы происходит уменьшение концентрации H₂O₂, что указывает на протекание вторичных реакций с ее участием. В кинетической кривой образования CO₂ наблюдается максимальная концентрация при 27.4 кГр и радиационно-химический выход его образования составляет 0.18 молек/100 эВ.

Во второй серии экспериментов установлено, что при добавке "Совтол-10" в трансформаторное масло pH уменьшается от 5.6 до 4.2. Кроме того, наблюдается более сильное уменьшение pH-показателя, что указывает на разложение ПХБ молекул под действием ионизирующего излучения. На это указывает уменьшение общего количества хлора от 41.1 до 21.8 с повышением дозы до 136.8 кГр. Изменение концентрации H₂O₂ в зависимости от дозы имеет экстремальный характер, что похоже на ситуацию при облучении отработанного трансформаторного масла без добавки "Совтол-10", хотя в этом случае значения концентрации H₂O₂ 1.8–2 раза больше. В присутствии примесей ПХБ скорость образования CO₂ растет и при дозе 27.4 кГр достигает стационарно-

го состояния. Радиационно-химический выход CO₂ составляет 2.3 молек/100 эВ.

Изменения концентрации индивидуальных изомеров от поглощенной дозы при радиолитическом трансформаторного масла, содержащего 20 ppm ПХБ показаны в табл. 2.

Установлено, что основными компонентами ПХБ масла являются три-, тетра- и пентахлорбифенилы, общее количество, которых составляет ~83% от суммарного количества идентифицированных хлорбифенилов, что согласуется с технологическими показателями "Совтол-10" [6]. Высокомолекулярные изомеры, как гекса-, гепта- и октахлорбифенилов составляют всего 12–16% от суммарного количества идентифицированных хлорбифенилов. В кинетике образования три-, тетра-, пентахлорбифенилов наблюдаются максимумы при ~4–27 кГр, дальнейший рост поглощенной дозы приводит к уменьшению их концентрации. При ~137 кГр степень превращения для три- (ПХБ 18), тетра- (ПХБ 44, ПХБ 52) и пентахлорбифенилов (ПХБ 101) составляет 5.4, 3.7–26, 15% соответственно.

Концентрация высокомолекулярных хлорбифенилов как гекса-, и гептахлорбифенилов монотонно уменьшается с ростом дозы, и при ~137 кГр степень превращения составляет для гекса- и гептахлорбифенилов 15–28%, ~38%, соответственно. Рост концентрации три-, тетра-, пентахлорбифенилов при малых дозах связан с радиолитическим разложением высокомолекулярных хлорбифенилов и образованием относительно низкомолекулярных.

ПХБ молекулы разлагаются в реакциях сольватированных электронов по механизму Шермана, причем константы скорости захвата электронов увеличивается с ростом содержания хлора в молекулах хлорбифенилов. Согласно [11], константы скорости захвата электронов составляют 2.1×10^9 , 3.3×10^9 и 6.9×10^9 M⁻¹s⁻¹ для би-хлорбифенилов, тетра-хлорбифенилов и дека-хлорбифенилов.

Из данных табл. 2 по кинетике изменения концентрации ПХБ изомеров в зависимости от

Таблица 2. Изменения концентрации индивидуальных изомеров от поглощенной дозы при радиоллизе трансформаторного масла, содержащего 20 ppm ПХБ

ПХБ	Наименование	Количество ПХБ, ppm			
		Исходный	4.1 кГр	27.4 кГр	136.8 кГр
ПХБ 18	Трихлор	2.21	2.50	2.31	2.09
ПХБ 28 + 31	Трихлор	2.36	2.75	2.83	2.59
ПХБ 52	Тетрахлор	3.87	4.13	3.89	2.85
ПХБ 44	Тетрахлор	5.34	5.77	5.84	5.14
ПХБ 101	Пентахлор	2.30	2.36	2.62	1.95
ПХБ 118 + 149	Пента + гексахлор	0.86	0.81	0.78	0.73
ПХБ 153	Гексахлор	0.75	0.68	0.65	0.66
ПХБ 138	Гексахлор	1.19	1.05	0.91	0.85
ПХБ 180	Гептахлор	0.45	0.35	0.32	0.28

Таблица 3. Радиационно-химические выходы соответствующих процессов

ПХБ	Наименование	G, молекул/100 эВ	
		Образование	Расходование
ПХБ 18	Трихлор	2.6×10^{-3}	
ПХБ 28 + 31	Трихлор	3.6×10^{-3}	
ПХБ 52	Тетрахлор	2.1×10^{-3}	
ПХБ 44	Тетрахлор	3.5×10^{-3}	
ПХБ 101	Пентахлор	0.4×10^{-3}	
ПХБ 118 + 149	Пента + гексахлор		0.3×10^{-3}
ПХБ 153	Гексахлор		0.5×10^{-3}
ПХБ 138	Гексахлор		0.9×10^{-3}
ПХБ 180	Гептахлор		0.6×10^{-3}

поглощенной дозы, определены радиационно-химические выходы образования и расходования индивидуальных изомеров при 4 кГр, которые представлены в табл. 3.

Как видно, радиационно-химические выходы ПХБ (18), ПХБ (28+31), ПХБ (52), ПХБ (44), и ПХБ (101) изменяются в интервале $0.4-3.6 \times 10^{-3}$ молекул/100 эВ. Суммарный радиационно-химический выход образования этих изомеров составляет 12.2×10^{-3} молекул/100 эВ. Радиационно-химические выходы разложения идентифицированных изомеров с относительно высоким содержанием хлора находятся в диапазоне $0.3-0.9 \times 10^{-3}$ молекул/100 эВ, причем суммарный радиационно-химический выход разложения составляет 2.3×10^{-3} молекул/100 эВ. По-видимому, часть ПХБ изомеров образуется из ПХБ изомеров, неидентифицированных нами и обладающих более высоким содержанием хлора. Ради-

ационно-химический выход уменьшения неорганического хлора, рассчитанный на основе данных табл. 1, составляет $\sim 0.5 \times 10^{-3}$ молекул/100 эВ.

Таким образом, установлено, что при радиоллизе трансформаторного масла, содержащего примесей хлорированных бифенилов в присутствии растворенного кислорода наблюдается более сильное окисление масла (образование H_2O_2 и CO_2 , уменьшение рН-показателя) и отрицательное влияние кислорода на радиолитического разложения хлорированных бифенилов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bruce J. Mincher, Richard R. Bery, Rene G. Radriguez, Scott Pristupa, Aaron Ruhter // Radiation Physics and Chemistry. 2002. 65. P. 461.
2. Singh R.K., Poonam Nayak, Niyogi U.K., Khandal R.K., and Gurdeep Singh // J. of Environmental Science and Engineering. 2006. V. 48. № 1. P. 45.

3. *Naoki Tajima, Jun Hasega W.A., Kazuhiko Horioka* // J. of Nuclear Science and Technology. 2008. V. 45. № 7. P. 601.
4. *Тютнев А.Л., Боев С.Г., Садовничий Д.Н., Голуб Е.А.* // www.iaea.org/inis/collection/MCLcollection_store_public/28/0761280776653.pdf
5. *Лизунов С.Д., Куцин Л.Г., Тютнев А.П., Случанко Л.К., Морозова Т.И.* // www.iaea.org/inis/collection/MCLcollection_store_-publik/28/076128076653.pdf
6. *Боярский В.П., Жеско Т.Е., Ланина С.А., Терещенко Г.Ф.* // Журн. прикладной химии. 2007. Т. 80. № 7. С. 1120.
7. Instruction Manual of Basic pHs-25-pH-meter. // [www.biocotek.com/html_products/PHS-25-pH-\(Digital\)-372.html](http://www.biocotek.com/html_products/PHS-25-pH-(Digital)-372.html)
8. L2000 Analyzer chlorinated organics user's manual Dextsil, One Hamden Park Drive Hamden, CT.06517 // www.Descil.com
9. *Бабко А.К.* // Определение перекиси водорода. М. Москва, 1962. С. 510
10. Растворимость газов в трансформаторном масле // leg.co.ua/transformatori/Heoriya/rastvorimost_gazov-v-transformatornom-masle.html
11. *Calinescu I., Trifan A., Martin D. et.al.* // 11th International Conference on Environmental Science and Technology. Crete 2009. P. 107.