

UDC: 541.15

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАДИОЛИЗА ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА В ПРИСУТСТВИИ ПРИМЕСЕЙ ТРИХЛОРБЕНЗОЛА

З.И. Искендерова, М.А. Курбанов, С.М. Алиев

Институт Радиационных Проблем НАНА
zenfira_iskenderova@mail.ru, m_gurbanov@mail.ru

Резюме: Проводилось сравнительное изучение радиолиза отработанного трансформаторного масла и масла, содержащего примесей 1,2,4 трихлорбензола под действием гамма излучения. С этой целью изучено изменение рН-показателя, концентрации перекиси водорода и двуокиси углерода в зависимости от поглощенной дозы. Установлено, что при радиолизе трансформаторного масла, содержащего примеси трихлорбензола в присутствии растворенного кислорода наблюдается более сильное окисление масла (образование H_2O_2 и CO_2 , уменьшение рН-показателя).

Ключевые слова: 1,2,4-ТХБ, трансформаторное масло, радиационно-химический выход, мощность дозы

Исследование возможностей применения источников ионизирующего излучения для очистки масел от хлорированных ароматических соединений проводилось во многих работах [1-4]. Между тем, влияние этих примесей на радиолиз трансформаторного масла, особенно в присутствии адсорбированного кислорода слабо изучено.

Целью работы является сравнительное изучение радиолиза отработанного трансформаторного масла, и масла содержащего примесей трихлорбензола (ТХБ) под действием гамма излучения. С этой целью изучено изменение рН-показателя, концентрации перекиси водорода и двуокиси углерода в зависимости от поглощенной дозы. Исследовано отработанное трансформаторное масло без, и с добавкой ТХБ масла с трихлорбензолом [5].

Методика эксперимента

В экспериментах использовано отработанное трансформаторное масло, содержащее 5, 15, 40 ppm 1,2,4 трихлорбензола производства EMD Millipore Corporation Germany с плотностью 1,45 кг/л, чистотой $\geq 98\%$. Облучение проводилось γ -излучением от изотопа Co^{60} . Мощность поглощенной дозы γ -излучения определялась ферросульфатной дозиметрии и составляла 0,20 Гр/сек. Облучение проводили в статических условиях при комнатной температуре в стеклянных ампулах объёмом 45 мл, доза облучения составляла (0-70) кГр. Измерение рН системы производили с помощью стеклянного электрода по методике Instruction Manual of Basic pH-25 pH meter [6]. Анализ газообразных продуктов радиолиза трансформаторного масла проводили на газовом хроматографе марки Agilent Technologies-7820A. Анализ H_2O_2 проводился перманганатометрическим методом [8].

Полученные результаты и их обсуждение

Проводились две серии экспериментов, включающие изменение концентрации CO_2 , рН показателя, концентрации H_2O_2 в обработанном трансформаторном масле, не содержащего ТХБ в зависимости от поглощённой дозы (серия 1) и изменение вышеуказанных параметров при облучении отработанного трансформаторного масла с добавкой ТХБ с концентрацией (5, 15, 40 ppm) (серия 2). Согласно [9], содержание кислорода в воздухе, растворенного в трансформаторном масле составляет 30,2%.

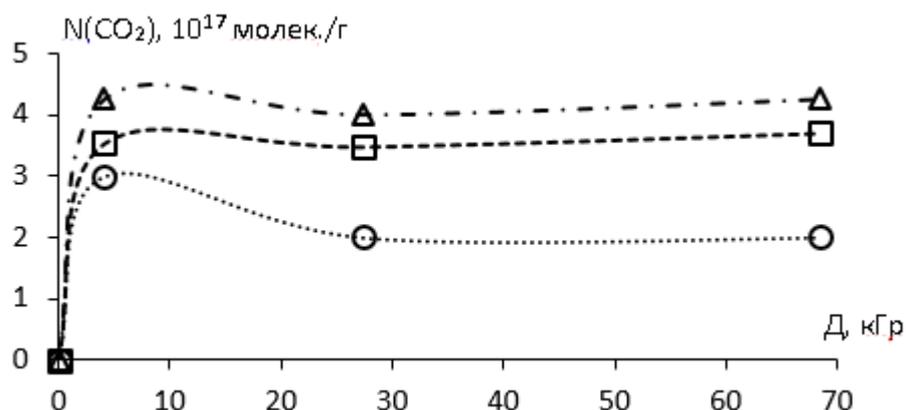


Рис. 1. Кинетика образования CO_2 в зависимости от поглощенной дозы при разных исходных концентрациях ТХБ в трансформаторном масле.

○ - 5 ppm ТХБ, □ - 15 ppm ТХБ, △ - 40 ppm ТХБ

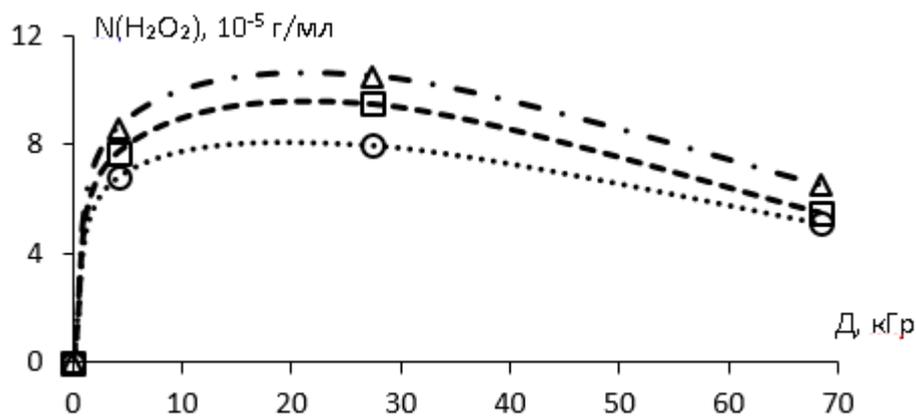


Рис. 2. Кинетика образования H_2O_2 в зависимости от поглощенной дозы при разных исходных концентрациях ТХБ в трансформаторном масле.

○ - 5 ppm ТХБ, □ - 15 ppm ТХБ, △ - 40 ppm ТХБ

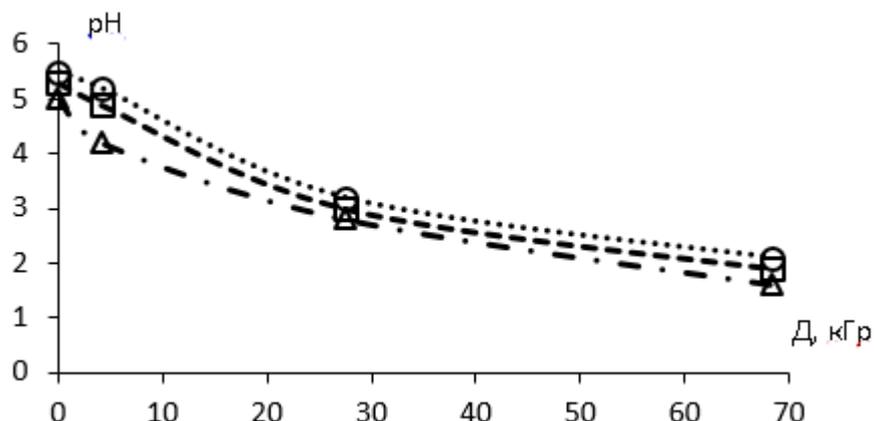


Рис. 3. Изменение кислотности трансформаторного масла в зависимости от поглощенной дозы при разных исходных концентрациях ТХБ.

○ - 5 ppm ТХБ, □ - 15 ppm ТХБ, △ - 40 ppm ТХБ

Таблица 1. Радиационно-химические выходы H_2O_2 , CO_2 и величины рН показателя при разных исходных концентрациях ТХБ в трансформаторном масле.

Концентрация $N_{ТХБ}$, ppm	G, молек/100эВ		рН
	H_2O_2	CO_2	
0	3,6	0,177	5,6
5	4,7	1,18	5,5
15	5,4	1,39	5,3
40	6	1,67	5,0

Таблица 2. Радиационно-химические выходы газообразных продуктов при разных исходных концентрациях ТХБ в трансформаторном масле.

Концентрация $N_{ТХБ}$, ppm	G, молек/100эВ							
	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}	C_6H_{14}
0	0,375	0,00065	0,0003	0,00013	0,000033	0,000007	0,000007	0,000015
5	0,390	0,0008	0,00047	0,00030	0,00020	0,00010	0,00026	0,00011
15	0,424	0,0013	0,00055	0,00045	0,00024	0,00016	0,000039	0,00016
40	0,432	0,002	0,00063	0,00059	0,00030	0,00020	0,000047	0,00019

В экспериментах серии 1 было установлено, что рН показатели отработанного масла уменьшаются с повышением дозы, что связано с образованием кислот во время облучения. Исходное отработанное масло содержит также продукты кислотного характера [6], но их образование значительно увеличивается с ростом дозы облучения. Образование перекиси водорода в зависимости от дозы носит экстремальный характер, в условиях экспериментов максимальная концентрация H_2O_2 наблюдается при ~27 кГр. При дальнейшем росте дозы происходит уменьшение концентрации H_2O_2 , что указывает на протекание вторичных реакций с её участием. В кинетической кривой образования CO_2 наблюдается максимальная концентрация при 27,4 кГр, и радиационно-химический выход его образования составляет 0,18 молек./100эВ.

Во второй серии экспериментов установлено, что при добавке ТХБ в трансформаторное масло его рН уменьшается от 5,6 до 5,0. Кроме того, наблюдается более сильное уменьшение рН показателя, что указывает на разложение ТХБ молекул под действием ионизирующего излучения. Изменение концентрации H_2O_2 в зависимости от дозы имеет экстремальный характер, что похоже ситуацией при облучении отработанного трансформаторного масла без добавки ТХБ, хотя в этом случае значения концентрации H_2O_2 1,8-2 раза больше. В присутствии примесей ТХБ скорость образования CO_2 растет и при дозе 27,4 кГр достигает стационарное состояние. Радиационно-химический выход CO_2 составляет 1,67 молек./100эВ.

ТХБ молекулы разлагаются в реакциях сольватированных электронов по механизму Шермана, причем константы скорости захвата электронов увеличивается с ростом содержания хлора в хлорсодержащих молекулах. Согласно [10], константы скорости реакции захвата электронов составляют $2,1 \cdot 10^9$, $3,3 \cdot 10^9$ и $6,9 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ для би-хлорфенилов, тетра-хлорбифенилов и дека-хлорбифенилов.

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 трихлорбензола.

Литература

1. Bruce J. Mincher, Richard R. Bery, Rene G. Radriguez, Scott Pristupa, Aaron Ruhter. Increasing PCB radiolysis rates in transformer oil. Radiation Physics and Chemistry 65 (2002) p.461-451
2. R.K.Singh, Poonam Nayak, U.K.Niyogi, R.K.Khandal AND Gurdeep Singh. Gamma Radiation Process for Destruction of Toxic Polychlorinated Biphenyls (PCBs) in Transformer oils. Journal of Environmental Science and engineering, vol.48, № 1, p.45-50
3. Naoki Tajima, Jun Hasega W.A. and Kazuhiko Horioka An Approach to Reuse of PCB – Contaminated Transformer Oil Using Gamma Radiolysis. Basic Decomposition Property of PCB and 1,2,4 –Trichlorobenzene under Gamma Ray Irradiation. Journal of Nuclear Science and Technology, vol. 45, № 7, p.601-609, 2008
4. А.Л.Тютнев, С.Г.Боев, Д.Н.Садовничий, Е.А.Голуб. Влияние мощности дозы ионизирующего излучения на работоспособность масло наполненного электрооборудования для АЭС. www.iaea.org/inis/collection/MCLcollection/store/public/28/0761280776653.pdf
5. В.П.Боярский, Т.Е.Жеско, С.А.Ланина, Г.Ф.Терещенко. Дехлорирование стойких органических загрязнителей полихлорбифенилов с использованием метода каталитического карбонилирования. Журнал прикладной химии. 2007, т.80, вып.7. с.1120-1126
6. 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)
7. L2000 Analyzer chlorinated organics user's manual Dexsil, One Hamden Park Drive Hamden, CT.06517 <http://www.Descil.com>
8. А.К.Бабко. Определение перекиси водорода. М.Москва, 1962, с.510

9. Растворимость газов в трансформаторном масле. leg.co.ua/transformatori-Heoriya/rastvorimost-gazov-v-transformatornom-masle.html
10. I.Calinescu, A.Trifan, D.Martin et.al. Dechlorination of polychlorinated biphenyls (PCBs) by electron beam or microwave treatment /11th International Conference on Environmental Science and Technology. Crete 2009, p.107-113

THE REGULARITY OF RADIOLYSIS OF TRANSFORMER OIL IN THE PRESENCE OF TRICHLOROBENZENE IMPURITIES

Z.I. Iskenderova, M.A. Gurbanov, S.M. Aliyev

Institute of Radiation Problems of ANAS
zenfira_iskenderova@mail.ru, m_gurbanov@mail.ru

Abstract: A comparative study of radiolysis of waste transformer oil and oil containing 1,2,4 trichlorobenzene impurities under the influence of gamma radiation has been carried out. For this purpose, it has been studied the change of pH-indicator, the concentration of hydrogen peroxide and carbon dioxide depending on the absorption dose. It has been established that during radiolysis of transformer oil containing impurities of trichlorobenzene in the presence of dissolved oxygen, a stronger oxidation of the oil is observed (the formation of H₂O₂ and CO₂, a decrease in pH-indicator).

Keywords: 1,2,4-TCB, transformer oil, radiation-chemical yield, dose rate

TRİXLORBENZOL QARIŞIĞININ İŞTİRAKI İLƏ TRANSFORMATOR YAĞININ RADIOLİZİNİN QANUNAUYGUNLUQLARI.

Z.İ. İskəndərova, M.Ə. Qurbanov, S.M. Əliyev

AMEA Radiasiya Problemləri İnstitutu
zenfira_iskenderova@mail.ru, m_gurbanov@mail.ru

Xülasə: İşlənmiş transformator yağlarının və tərkibində 1,2,4 trixlorbenzol qarışığı olan yağların müqayisəli radiolizi aparılmışdır.

Bu məqsədlə pH göstəricisinin hydrogen peroksidin və karbon iki oksidin qatılıqlarının udulan dozadan asılı olaraq dəyişməsi öyrənilmişdir. Tərkibində trixlorbenzol qarışığı olan transformator yağının həll olmuş oksigenin iştirakı ilə radiolizi zamanı yağın daha da güclü oksidləşməsinin müşahidə edildiyi müəyyən olunmuşdur. (H₂O₂-nin və CO₂-nin əmələ gəlməsi, pH-göstəricisinin azalması).

Açar sözlər: 1,2,4 TXB, transformator yağı, radiasiya-kimyəvi çıxım, dozanın gücü.