

УДК 544.52/.54

# ВЛИЯНИЕ УФ-СВЕТА И Г-ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ОТРАБОТАННОГО ТЕХНИЧЕСКОГО ТРАНСФОРМАТОРНОГО «СОВТОЛ-10» И КОНДЕНСАТОРНОГО «СОВОЛ» МАСЕЛ

Джаванширова А.А., Искендерова З.И., Абдуллаев Э.Т., Гурбанов М.А.

*Институт Радиационных Проблем Национальной АН Азербайджана, Баку,*

*e-mail: afa\_javanshirova@yahoo.com*

В работе изучено влияние УФ-света и дозы облучения на электрофизические параметры ПХБ содержащего трансформаторного масла. Изучено влияние УФ-света и  $\gamma$ -излучения на удельное сопротивление, а также плотность, вязкость и pH показателя ПХБ содержащего трансформаторного и конденсаторного масел марки «Совтол 10» и «Совол» соответственно. Измерение электрофизических параметров проводились по стандартным методикам. Изучена температурная зависимость удельного сопротивления ПХБ содержащего трансформаторного масла при разном времени облучения УФ-светом при температурном интервале 298-388 К. Определены энергии активации изменения удельного сопротивления при разном времени облучения УФ-светом. Обсужден возможный механизм, наблюдаемых закономерностей изменения электрофизических параметров при радиоллизе и фотолизе ПХБ содержащих масел, включающих реакции разложения ПХБ молекул и образования изомеров с низким содержанием хлора и продуктов кислотного характера.

**Ключевые слова:** трансформаторное масло, полихлорбифенилы, «Совтол-10», «Совол», УФ-свет,  $\gamma$ -излучение, удельное сопротивление, вязкость, pH

## EFFECT OF UV LIGHT AND $\gamma$ -RADIATION ON THE PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF THE TECHNICAL USED TRANSFORMER «SOVTOL-10» AND CAPACITOR «SOVOL» OILS

Javanshirova A.A., Iskenderova Z.I., Abdullayev E.T., Gurbanov M.A.

*Institute of Radiation problems of National Science Academy of AR, Baku,*

*e-mail: afa\_javanshirova@yahoo.com*

The effect of UV light, and the radiation dose on the electrical parameters of transformer oil containing PCBs was studied. The effect of UV light and  $\gamma$ -radiation on the specific resistivity, density, viscosity and pH indicator PCB-containing transformer and capacitor oil «Sovtol 10» and «Sovol» was researched. Measurement of the electrical parameters was performed by standard methods. The temperature dependence of the specific resistivity of PCB-containing transformer oil at a different time of irradiation with UV light at a temperature range of 298-388 K was studied. The activation energy of specific resistivity changes at different exposure time by UV-light was established. The potential mechanisms of observed regularity of change in the electrical parameters in the radiolysis and photolysis of PCBs containing oils, including the decomposition reaction of PCB molecules and the formation of isomers with a low content of chlorine and acid products.

**Keywords:** transformer oil, polychlorinated biphenyls, «Sovtol 10», «Sovol», UV-light,  $\gamma$ -radiation, specific resistivity, viscosity, pH

Воздействие ряда физических факторов УФ-света, электрического поля и ионизирующего излучения, вызывая химические превращения в трансформаторном масле, в конечном счете, приводит к изменению диэлектрических свойств (удельное сопротивление, проводимость,  $\tan \delta$ ). В этом аспекте ПХБ содержащее трансформаторное масло изучено слабо. В ряде работ изучены фотохимические процессы изменения концентрации ПХБ изомеров [1] и изменение плотности, вязкости, электропроводности масла марки «Совтол 10» под действием  $\gamma$ -излучения.

Хотя производство трансформаторного масла, содержащего хлорированные бифенилы, из-за высокой экологической опасности прекращено с начала 90-х годов прошлого века, их использование продолжается

до сих пор в энергетическом секторе как диэлектрических жидкостей. Они обладают высокой стойкостью к кислотам и щелочам, малой огне- и взрывоопасностью. Страны, присоединившиеся к Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях должны прекратить использование трансформаторного масла, содержащего больше 50 мг/кг ПХБ к 2020 году. По этой причине в настоящее время разрабатываются различные методы утилизации, основанные на использовании ионизирующего излучения, УФ-света и электрических разрядов. Среди последних, метод разложения ПХБ под действием УФ – света приобретает большой интерес из-за селективного поглощения ПХБ молекулами в области  $\lambda = 200-300$  нм.

Имеется ряд работ посвященных фотолизу ПХБ под действием излучения ртут-

ных и ксеноновых ламп. [2] ПХБ молекулы поглощают излучение в областях  $\lambda_1 = 200-220$ ,  $\lambda_2 = 245-265$  и  $\lambda_3 = 220-240$  нм, при этом переходя в синглетное возбужденное состояние с дальнейшим переносом энергии в триплетное состояние, которое, в конечном счете, приводит к расщеплению хлора от молекул ПХБ.

Целью данной работы является изучение изменения таких параметров как удельное сопротивление, вязкость, плотность и pH отработанного трансформаторного «Совтол 10» и конденсаторного «Совол» масел под действием УФ-света и  $\gamma$ -излучения.

### Материалы и методы исследования

Температурная зависимость удельного сопротивления масла изучалась в измерительной ячейке, изготовленной по ГОСТ. В нагреваемой ячейке зазор между подвижным электродом и дном ячейки заполняется

исследуемым маслом. Сопротивление масляного слоя в зазоре определяется с помощью тераомметра Е6-13А, при линейном росте температуры со скоростью  $\sim 1,5 \div 2$  К/мин. Напряжение между пластинками составляло 100 В. Размер зазора между пластинками равен 400 мкм., градиент напряженности  $= 2,5 \cdot 10^5$  В/м, что относится к слабым полям. Вязкость определяли стандартной методикой при помощи вискозиметра по ГОСТ Р 53708-2009. В качестве источника излучения использована ртутная лампа среднего давления ПРК-4, которая имеет спектр ( $\lambda = 253.7, 265.2, 265.5, 280.4, 289.4, 296.7, 302.2, 302.8, 313.2, 312.6, 365, 366.3, 404.5, 407.8, 435.8, 546.1$  нм) [3].

Поток УФ-излучения определили по образованию СО при фотолизе ацетона в паровой фазе ( $p = 50$  мм рт. ст.,  $t = 125^\circ\text{C}$ ), поток излучения составлял  $1,5 \cdot 10^{15}$  с $^{-1}$ . Радиоллиз проводился под действием источника  $\text{Co}^{60}$ , мощность дозы определена ферро-сульфатной дозиметрией и составляла 0,36 Гр/с. Облучение проводилось в статических условиях, в кварцевых (УФ фотолиз) и стеклянных ампулах ( $\gamma$ -излучение) при комнатной температуре.

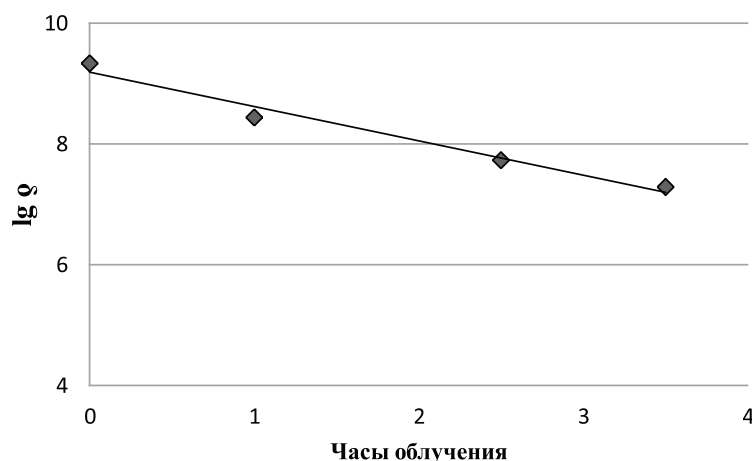


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления трансформаторного масла («Совтол» 10) от времени УФ-облучения  $T = 298$  К

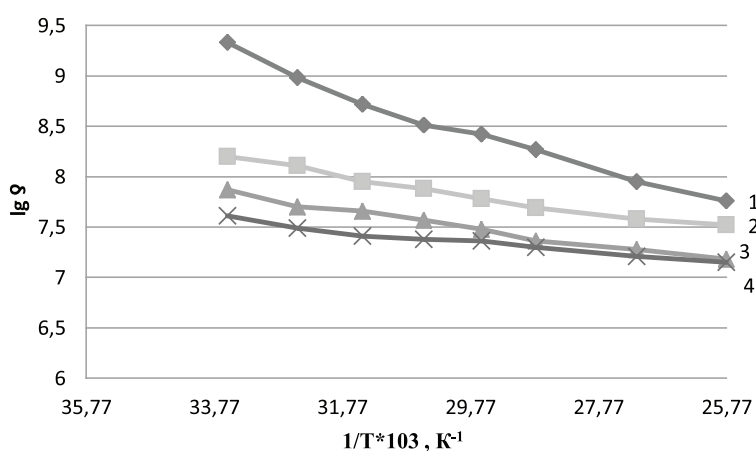


Рис. 2. Зависимость сопротивления трансформаторного масла «Совтол 10» от обратной температуры при разных временах УФ-облучения: (1)- исходного образца, (2) – 1 час, (3) – 2 часа 30 мин, (4) – 3 часа 30 мин

### Результаты исследования и их обсуждение

В нашей работе исследовано влияние УФ-света на удельное сопротивление и вязкость технического трансформаторного масла «Совтол-10», в состав которого входят 90% полихлорбифенилов и 10% трихлорбензола и  $\gamma$ -излучения на плотность и pH конденсаторного масла «Совол», состоящего в основном из 20% тетрахлорбифенила, 50% пентахлорбифенила, 20% гексахлорбифенила. [4] Количество ПХБ изомеров в составе «Совтол 10» доходит до 60, в основном, тетра, пента и гексахлорбифенилы, хотя имеются также ПХБ-изомеры с более высоким содержанием хлора.

На рис. 1 приведена зависимость удельного сопротивления трансформаторного масла («Совтол 10») от времени УФ-облучения при  $T = 298 \text{ K}$ .

Как видно, в изученном интервале времени облучения происходит линейное уменьшение удельного сопротивления до  $\lg \rho = 7,28$ , что близко к значению удельного сопротивления отработанного трансформаторного масла, связанное с химическим изменением состава «Совтола 10» и разложением ПХБ молекул, обладающих более высоким удельным сопротивлением. Для определения энергии активации проводимости изучено влияние температуры в интервале 298-388 K на удельное сопротивление облученных образцов.

На рис. 2 представлены зависимость удельного сопротивления «Совтол 10» от температуры в координатах  $\lg \rho = f(1/T)$  при разном времени облучения УФ-светом.

Как видно, во всех случаях температурная зависимость носит практически линейный характер, что указывает на удовлетворение закона Аррениуса в изученном интервале температур (298 – 388 K). Из наклона кривых определены энергии активации при разном времени облучения, которые представлены в следующей таблице.

Энергии активации при разном времени  
УФ-облучения трансформаторного масла

| $\tau$ , часов                 | 0   | 1   | 2,5 | 3,5  |
|--------------------------------|-----|-----|-----|------|
| $E_{\text{актив}}$ , ккал/моль | 5,3 | 2,1 | 1,3 | 0,97 |

Как видно из таблицы с увеличением времени облучения, энергия активации уменьшается, что связано с химическими превращениями в облучаемой системе. ПХБ масло является сильным диэлектриком, с удельным сопротивлением  $10^{11}-10^{12} \text{ Ом м}$  [5]. Определяемые нами значения удельного сопротивления отработанного масла составляют  $\sim 10^9 \text{ Ом м}$  при  $25^\circ\text{C}$ , что ниже чем в свежем ПХБ масле, которые свидетельствует о разложении ПХБ молекул под действием излучения.

В результате фотохимического дехлорирования в облучаемой системе накапливаются продукты кислотного характера. Кроме того превращение ПХБ молекул с высоким содержанием хлора в низкохлорированные, может привести к увеличению подвижности зарядов из-за уменьшения вязкости среды. Подтверждением тому является уменьшение вязкости масла под действием УФ-облучения, которая представлена ниже на рис. 3.

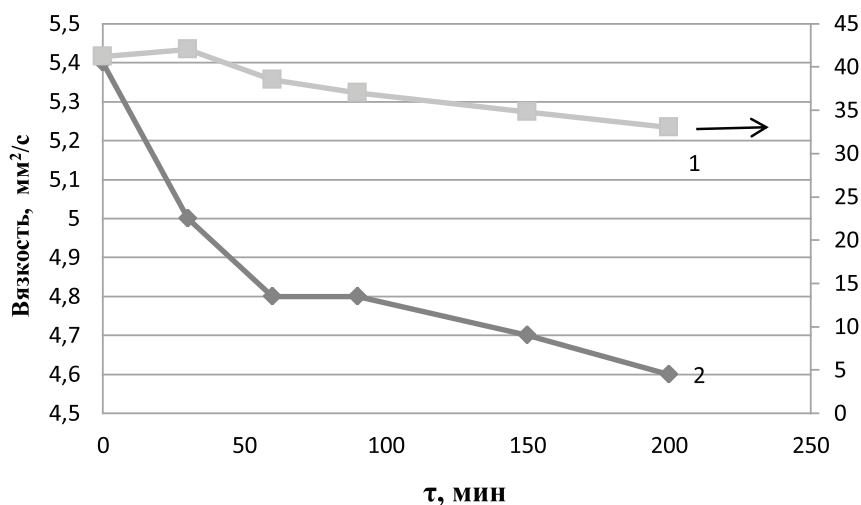


Рис. 3. Зависимость вязкости ( $t = 50^\circ\text{C}$ ) масла (1) – «Совтол 10» и (2) – масла, не содержащего ПХБ от времени УФ-облучения

Как видно из рисунка с ростом времени облучения кинематическая вязкость для «Совтол 10» уменьшается, что свидетельствует о повышении подвижности зарядов ( $H^+$ ,  $Cl^-$ ). При фотолизе отработанного трансформаторного масла, не содержащего ПХБ с ростом времени облучения, также наблюдается уменьшение вязкости, связанное с разложением более крупных молекул. При росте времени облучения до 200 минут, степень уменьшения вязкости составляет порядка 15%, что меньше, чем при фотолизе ПХБ масла. Такое различие связано с более эффективными фотохимическими процессами, происходящими при фотолизе ПХБ масла, что связано с селективным поглощением света молекулами ПХБ. При фотолизе трансформаторного масла только часть компонентов, таких как ароматические и полициклические соединения поглощают свет в интервале  $\lambda = 253-546$  нм. В отработанном масле вероятно также участие ионов различных металлов. Методом элементного анализа нами идентифицированы следующие металлы в отработанном трансформаторном масле: Cr, Mn, Fe, Rb, Zr, Mo, Ba, Pb с концентрацией от 13-281 мг/кг в зависимости от времени эксплуатации. Кроме этих металлов обнаружено наличие P, S, Cl, K, Ca, Ti, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, I, Ba, Pt, Au, Hg, концентрация которых ниже чувствительности прибора. Анализируемые образцы относятся к трансформаторам с различным временем эксплуатации. С ростом времени эксплуатации, концентрация таких металлов как Cr, Mn, Fe значительно увеличивается, а концентрация других металлов практически нет. Наиболее высокие концентрации имеют металлы Mn, Fe, Zr, Mo.

При радиоллизе ПХБ масла («Совтол 10») также наблюдается линейное уменьшение удельного сопротивления от поглощенной дозы в интервале доз до 206 кГр.

На рис. 4 представлена зависимость плотности масла от поглощенной дозы при радиоллизе 1-«Совол», 2 и 3 – отработанного трансформаторного масла с разных источников, не содержащих ПХБ.

Как видно, с ростом поглощенной дозы уменьшается плотность облученных масел. При дозе 274 кГр плотность конденсаторного масла приближается к плотности отработанного трансформаторного масла, не содержащего ПХБ. Уменьшение плотности при облучении связано с разложением компонентов, в том числе ПХБ соединений и образованием более легких продуктов. В отличие от трансформаторного масла, не содержащего ПХБ, изменение плотности в случае радиоллиза пентахлорбифенила происходит при дозе примерно равной 30 кГр, что, по-видимому, связано с наличием растворенного кислорода в масле. Захват электронов кислородом подавляет разложение ПХБ.

На рис. 5 представлена кинетика изменения рН показателя 1 – Совол, 2 – отработанного масла, не содержащего ПХБ от поглощенной дозы.

Как видно, кислотность облученных образцов уменьшается с ростом поглощенной дозы, как для трансформаторного масла, так и для пентахлорбифенила, что связано с дехлорированием ПХБ масла и образованием кислот, причем в случае ПХБ содержащих масел наблюдается более сильное уменьшение рН показателя. Аналогичная зависимость вязкости и плотности от поглощенной дозы наблюдается также в случае радиоллиза «Совтол 10» [6].

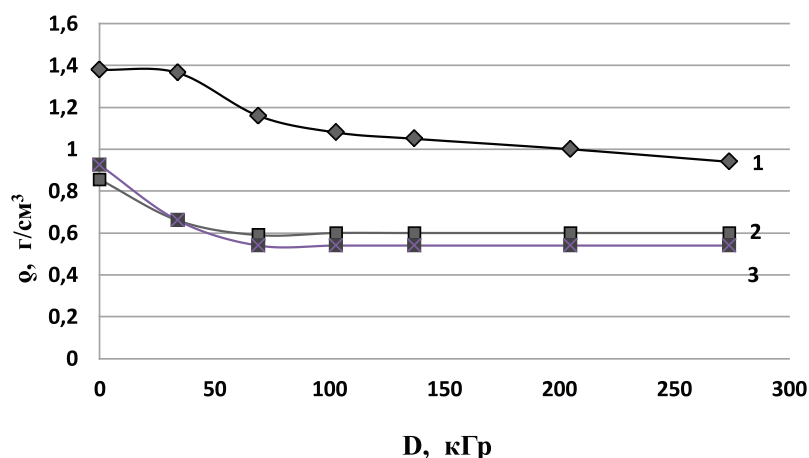


Рис. 4. Зависимость плотности 1 – конденсаторного «Совол», 2 и 3 – отработанного трансформаторного масел с разных источников, не содержащих ПХБ от поглощенной дозы

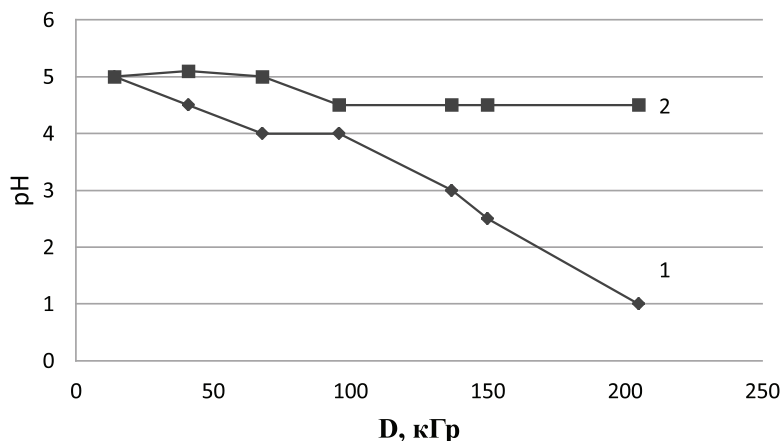


Рис. 5. Кинетика изменения pH 1 – конденсаторного «Совол», 2 – отработанного трансформаторного масла, не содержащего ПХБ от поглощенной дозы

### Выводы

1. Установлено, что с ростом времени облучения УФ-светом и поглощенной дозы, удельное сопротивление, плотность, вязкость и pH показатель облученных образцов ПХБ содержащего трансформаторного и конденсаторного масел уменьшаются.

2. Изучена температурная зависимость удельного сопротивления ПХБ содержащего трансформаторного масла при разном времени облучения УФ – света. Определены энергии активации изменения удельного сопротивления при облучении образцов УФ – светом. Установлено, что энергия активации уменьшается с ростом времени облучения.

3. Обсужден возможный механизм наблюдаемых закономерностей изменения электрофизических параметров при радиоллизе и фотоллизе ПХБ содержащих масел, включающих реакции разложения ПХБ молекул и образования изомеров с низким содержанием хлора

и продуктов кислотного характера (рост концентрации ионов  $H^+$  и  $Cl^-$ ).

### Список литературы

1. Искендерова З.И., Джаванширова А.А., Курбанов М.А. Исследование фотолиза полихлорбифенил содержащего трансформаторного масла методом УФ-спектроскопии. // Оптика и спектроскопия. – 2016. – 120 (5). – С. 877–879.
2. Пикулев А.А., Цветков В.М. Фоторазложение гексахлорбифенила излучением KгCl (222 нм) эксилампы барьерного разряда. // Письма в ЖТФ. – 2010. – 36 (1). – С. 97–103.
3. Эмануэль Н.М., Сергеев Г.Б. Экспериментальные методы химической кинетики. М.: Высшая школа, 1980. – С. 140.
4. Забелина О.Н. Реакционная способность полихлорированных бифенилов и идентификация продуктов их химических превращений. Автореф. дис. канд. техн. Наук. – Екатеринбург, 2007. – 6 с.
5. Липштейн Р.А., Шахнович М.И. Трансформаторное масло. М.: Энергоатомиздат. 1983. – С. 296.
6. Курбанов М.А., Курбанов А.Г., Нуриев М.А., Алиева С.Н., Шафиева Ш.М. Влияние  $\gamma$ -облучения на физико-химические свойства полихлорбифенил содержащего трансформаторного масла. // Kimya problemləri. – 2009. – 4. – С. 701–704.