

**ДЕСТРУКЦИЯ ОТРАБОТАННОГО СОВТОЛА В ЭЛЕКТРОТРАНС-
ФОРМАТОРАХ НА ОСНОВЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СМЕСИ ОКСИДА
МАГНИЯ-ВОДЫ-КИСЛОРОДА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

**Маймеков З.К.¹, Самбаева Д.А.², Изаков Ж.Б.¹,
Кемелов К.А.¹, Молдобаев М.Б.¹, Маратбекова А.М.²**

¹ КТУ «Манас», ² ИГДиГТ, Бишкек, Кыргызстан, z.maymekov@mail.ru

Аннотация: Приведены расчетные методы изучения процессов деструкции ПХБ на основе данных по их термохимическим свойствам.

Ключевые слова: Физико-химическое моделирование, атомарный, молекулярный хлор, соляная кислота, химический состав совтола.

**DESTRUCTION OF A WORKING SOVOL IN ELECTRIC TRANSFORMERS
BASED ON THE USE OF THE OXIDE MIXTURE MAGNESIUM-WATER-
OXYGEN AT HIGH TEMPERATURES**

**Maymekov Z.K.¹, Sambaeva D.A.², Izakov Zh.B.¹,
Kemelov K.A.¹, Moldobaev M.B.¹, Maratbekova A.M.²**

¹ Kyrgyz-Turkish University "Manas", ² Institute of mining and
mining technologies, Bishkek, Kyrgyzstan

Abstract: Calculation methods for studying PCB degradation processes are presented on the basis of data on their thermochemical properties.

Key words: Physico-chemical modeling, atomic, molecular chlorine, hydrochloric acid, chemical composition of sovtol.

В настоящее время в отдельных производственных объектах и оборудовании электротехнической промышленности стран СНГ накоплены большое количество отработанных полихлорированных бифенилов (ПХБ) и других токсичных хлорсодержащих веществ [1]. Полная экологизация их остается нерешенной.

Практические исследования утилизации ПХБ-содержащих веществ имеют высокую стоимость и являются далеко небезопасными, а химический анализ их возможных продуктов разложения (полихлорированных дибензо-п-диоксинов и полихлорированных дибензофуранов (ПХДД и ПХДФ) требует высокотехнологических современных лабораторий [2-4].

В связи с этим расчетные методы изучения процессов деструкции ПХБ на основе данных по их термохимическим свойствам, и исследования, проведенные с помощью термодинамического моделирования, позволяют получить необходимые сведения о составе выбросов газовой фазы, о формировании и поведении различных веществ в широком интервале температуры, давления и соотношения исходных компонентов хлорсодержащей конденсированной системы [2-4]. С учетом изложенных выше обстоятельств в настоящей работе рассмотрены процессы деструкции совтола (%): $C_{12}H_5Cl_5(90)$ - $C_6H_3Cl_3(10)$ в среде оксида магния с участием воды и кислорода в широких пределах изменения температуры ($T=273-3100$ К) при давлении 0,1 МПа. Рассчитаны физические и энергетические параметры процесса конверсии и определены составы газовой фазы, образующиеся при термической деструкции

отдельных фрагментов совтола. Отмечено, что совтол в парокислородной среде подвергается к окислению с образованием различных низкомолекулярных хлорсодержащих частиц. Соответственно, с учетом состава полученных продуктов деструкции системы: совтол-оксид магний-вода-кислород были построены графические зависимости концентрации компонентов от температуры деструкции, динамической вязкости смеси, коэффициента теплопроводности системы, числа конденсированной фазы, а также термодинамических характеристик (полной энтальпии, полной внутренней энергии, энтропии) и от числа Прандтля. На основании полученных результатов предложена схема разложения совтола в среде оксида магния, воды и кислорода.

Экспериментальная часть. В предварительных инвентаризационных работах отмечено, что в республике полихлордифенилсодержащие вещества не производились. Они поступали в основном в составе электротехнического оборудования, трансформаторных масел, лакокрасочных материалов, различных смазок. Точных данных по импорту, касающихся количества и типов электротехнического оборудования, объемов и марок трансформаторных масел, лакокрасочных и других материалов, не имеются [1], тем не менее полихлордифенилы используются в отдельных силовых конденсаторах и электротрансформаторах.

С учетом изложенных обстоятельств выше в настоящей работе осуществлено физико-химическое моделирование процесса деструкции трансформаторного масла, а именно совтола (%): $C_{12}H_5Cl_5(90) - C_6H_3Cl_3(10)$ в среде оксида магния с участием воды и кислорода. Расчеты проводились при максимуме энтропии изучаемой системы (химический состав, моль/кг: C-4.549, H-15.807, Cl-1.930, Mg-15.507, O-30.258 с целью получения научных данных о физико-химических и энергетических характеристиках веществ [2], а также установления концентрационного распределения хлорсодержащих компонентов и частиц в процессе деструкции совтола в широких пределах изменения температуры ($T=273-3100\text{ K}$) при давлении 0,1 МПа (табл.1,2, рис.1-5).

Рассчитан равновесный состав системы и выявлены изменения свойств компонентов, в том числе конденсированных фаз(рис.2).

Обсуждение результатов. Возможность утилизации отработанного совтола рассмотрена на основе оксида магния в газо-жидкостной среде. Нагрев и деструкция совтола осуществлено в атмосфере кислорода с участием водяных паров в интервале температур $T=773-3100\text{ K}$ при давлении $P=0,1\text{ МПа}$. При этом оксид магния прореагировал с промежуточными продуктами, т.е. с соляной кислотой, в результате чего происходило образование таких компонентов и частиц, как $MgCl$, $MgCl_2$, $MgOHCl$.

В данном случае высокая температура процесса (около 3100K) обуславливает деструкцию совтола, а оксид магния способен прореагировать с образующимися при разложении ПХБ хлорсодержащими соединениями (соляной кислотой) и нейтрализовать их. Здесь следует отметить, что в расчетах химический состав совтола представлен в виде смеси (%): $C_{12}H_5Cl_5(90) - C_6H_3Cl_3(10)$.

При термическом разложении совтола образуются газообразные смеси. При этом обнаружено образование токсичных веществ, типа как атомарный хлор Cl , и другие хлорсодержащие вещества. Наибольшая концентрация в газовой фазе приходится на атомарный, молекулярный хлор и пары соляной кислоты.

Физико-химические и термодинамические параметры системы: $(C_{12}H_5Cl_5-0.9)-(C_6H_3Cl_3-0.1)-(MgO-5)-(H_2O-1)-(O_2-1)$. Состав, моль/кг: C-4.549, H-15.807, Cl-1.930, Mg-15.507, O-30.258, $T=773-3100$, $P=0.1\text{ МПа}$.

Таблица 1

Равновесные параметры при P=0.1 МПа, T=773 К (единицы СИ):

P=0.1	T=773	v=0.860034	S=4.25791	I=-12087.7
U=-12140.5	M=28.8886	Cp=1.3081	k=1.09296	Cp'=1.46593
k'=1.09225	Ap=0.0013828	Bv=0.0013768	Gt=0.0000103	MMg=28.0236
Rg=296.691	Cpg=1.45243	kg=1.25671	Cp'g=1.87331	k'g=1.21977
Mu=0.0000309	Lt=0.0733488	Lt'=0.448917	Pr=0.611845	Pr'=0.128938
A=305.833	z=0.625			

Равновесные концентрации (моль/кг):

H = 0.3420e-11	H ₂ = 1.0591	H ₂ O = 5.8437	Cl = 0.6581e-11
HCl = 1.9298	CO = 0.15444	CO ₂ = 4.3766	CH ₄ = 0.01787
C ₂ H ₄ = 0.1254e-9	C ₂ H ₆ = 0.4211e-8	CH ₂ O = 0.8383e-8	CH ₂ O ₂ = 0.2044e-6
C ₂ H ₄ O ₂ = 0.1669e-10	CH ₃ Cl = 0.2930e-7	HClCO = 0.1137e-10	MgO(c) = 15.507
MgCl ₂ = 0.8667e-7	MgOHCl = 0.6156e-11		

Равновесные параметры при P=0.1 МПа, T=2273 К (единицы СИ):

p=0.1	T=2273	v=2.55204	S=5.86134	I=-9811.46
U=-10033.2	M=28.9121	Cp=1.579	k=1.07655	Cp'=1.93968
k'=1.07408	Ap=0.0004836	Bv=0.0004819	Gt=0.0000101	MMg=28.0646
Rg=296.258	Cpg=1.82931	kg=1.19325	Cp'g=2.67285	k'g=1.15422
Mu=0.0000719	Lt=0.202941	Lt'=0.634497	Pr=0.648184	Pr'=0.302919
A=522.606	z=0.621018			

Равновесные концентрации (моль/кг):

O = 0.00193	O ₂ = 0.01541	H = 0.01821	H ₂ = 0.34684
OH = 0.05378	HO ₂ = 0.5236e-5	H ₂ O = 6.6566	H ₂ O ₂ = 0.9401e-6
Cl = 0.06409	Cl ₂ = 0.8914e-4	ClO = 0.2646e-4	ClO ₂ = 0.1202e-9
Cl ₂ O = 0.5481e-10	HCl = 1.6992	HOCl = 0.3003e-4	CO = 1.0199
CO ₂ = 3.529	CHO = 0.2823e-6	CHO ₂ = 0.9000e-6	CH ₂ O = 0.1075e-7
CH ₂ O ₂ = 0.1787e-6	ClCO = 0.1044e-6	Cl ₂ CO = 0.2308e-9	HClCO = 0.3704e-8
Mg = 0.3269e-3	MgO(c) = 15.408	MgO = 0.1125e-3	MgH = 0.3868e-7
MgOH = 0.4248e-3	MgO ₂ H ₂ = 0.00269	MgCl = 0.00108	MgCl ₂ = 0.07105
MgOHCl = 0.02311	e ⁻ = 0.1669e-9	OH ⁻ = 0.1131e-10	H ₃ O ⁺ = 0.2855e-9
Cl ⁻ = 0.9669e-7	Mg ⁺ = 0.9658e-7		

Равновесные параметры при P=0.1 МПа, T=3123 К (единицы СИ):

p=0.1	T=3123	v=5.49797	S=8.08396	I=-3384.74
U=-3882.05	M=32.4769	Cp=1.84553	k=1.10545	Cp'=24.995
k'=1.50042	Ap=0.0026185	Bv=0.0018722	Gt=0.0000141	MMg=25.7127
Rg=323.356	Cpg=1.64588	kg=1.2445	Cp'g=12.236	k'g=1.23822
Mu=0.000075	Lt=0.216725	Lt'=3.92534	Pr=0.569755	Pr'=0.233862
A=767.996	z=0.455561			

Равновесные концентрации (моль/кг):

O = 1.0063	O ₂ = 1.6598	H = 1.0936	H ₂ = 1.0931
OH = 1.6689	HO ₂ = 0.8700e-3	H ₂ O = 4.6246	H ₂ O ₂ = 0.2727e-4
Cl = 0.51135	Cl ₂ = 0.9024e-4	ClO = 0.00124	ClO ₂ = 0.4988e-7
Cl ₂ O = 0.1481e-8	HCl = 0.76076	HOCl = 0.1365e-3	C = 0.7873e-9
CO = 2.9326	CO ₂ = 1.6163	C ₂ O = 0.9564e-11	CH = 0.6606e-10
CH ₂ = 0.2536e-10	CH ₃ = 0.1448e-10	CHO = 0.1025e-4	CHO ₂ = 0.7637e-5
CH ₂ O = 0.6290e-7	CH ₂ O ₂ = 0.2175e-6	CCl = 0.1688e-9	ClCO = 0.9869e-6
Cl ₂ CO = 0.1081e-9	CHCl = 0.3682e-11	HClCO = 0.6072e-8	O ₃ = 0.5443e-8
Mg = 1.8029	Mg ₂ = 0.7361e-5	MgO(c) = 11.303	MgO = 1.3213
MgH = 0.9800e-3	MgOH = 0.40847	MgO ₂ H ₂ = 0.12274	MgCl = 0.24609
MgCl ₂ = 0.10868	MgOHCl = 0.19239	e ⁻ = 0.3647e-4	O ⁻ = 0.7365e-6
O ₂ ⁺ = 0.1081e-10	O ₂ ⁻ = 0.8846e-7	H ⁻ = 0.4277e-7	OH ⁻ = 0.1728e-5
HO ₂ ⁻ = 0.1585e-8	H ₂ O ⁺ = 0.1035e-10	H ₃ O ⁺ = 0.7096e-9	Cl ⁻ = 0.3088e-3
CHO ⁺ = 0.2002e-10	Mg ⁺ = 0.3479e-3		

Отмечено, что значения полной энтальпии и полной внутренней энергии отрицательные, т.е. меньше нуля, что и означает о протекании процесса деструкции совтола.

Число Прандтля составляет в пределах 0,6-0,7 единиц, что соответствует теоретическим его значениям для частиц, образующихся в газовой фазе (табл.1и 2). Равновесные значения компонентов наибольшие для воды, соляной кислоты, молекулярного водорода, моно -и диоксида углеродов, конденсированного оксида магния, хлорида магния, конденсированного гидроксида магния, карбоната магния во всех пределах изменения температуры процесса деструкции совтола (773-3123K). Распределение хлорсодержащих

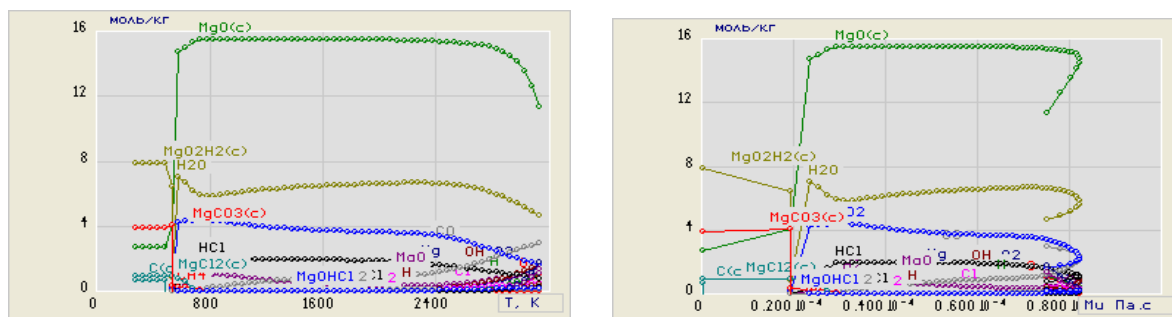


Рис.1.Зависимости концентрации компонентов от температуры деструкции и динамической вязкости смеси

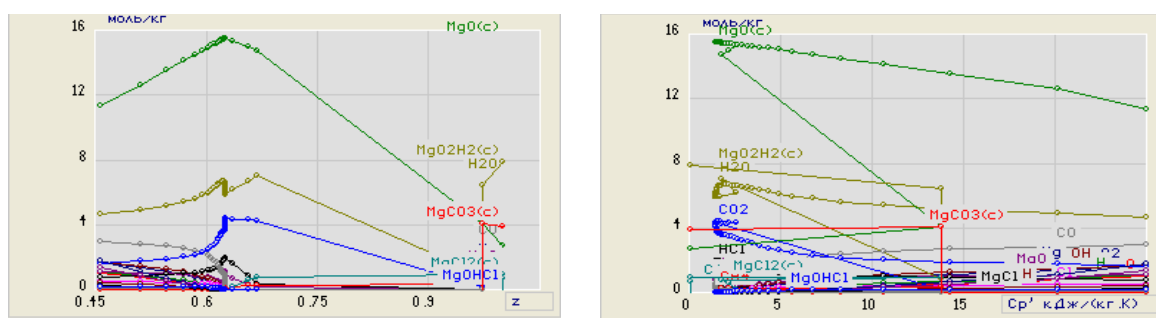


Рис.2. Зависимости концентрации компонентов от числа молей конденсированной фазы и удельной теплоемкости смеси

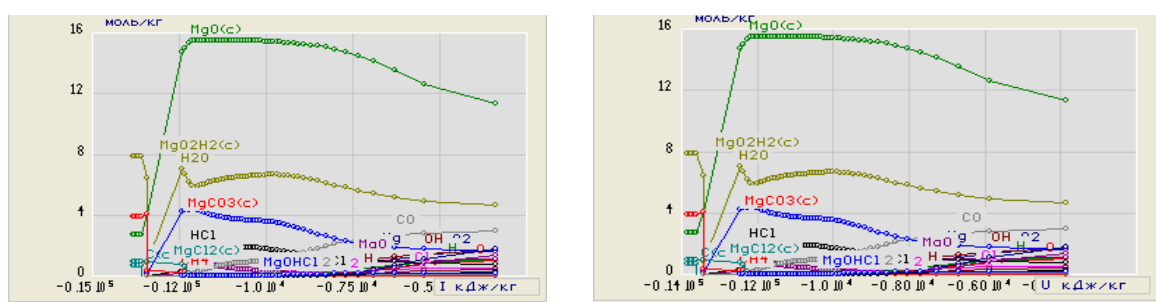


Рис.3. Зависимости концентрации компонентов от энтальпии и внутренней энергии

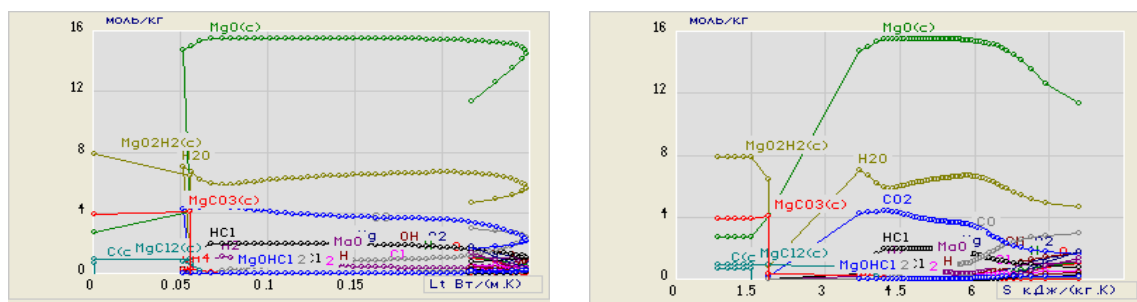


Рис.4. Зависимости концентрации компонентов от теплопроводности и энтропии

Таблица 2

Концентрационное распределение компонентов и частиц в зависимости от температуры деструкции смеси при давлении 0,1 МПа

P	T	O	O ₂	H	H ₂	OH	HO ₂	H ₂ O	Cl	Cl ₂	ClO
0,1	273	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22
	773	1,93e-22	1,93e-22	3,42e-12	1,0591	4,31e-15	1,93e-22	5,84375	6,58e-12	1,35e-13	1,93e-22
	1273	7,6e-13	3,71e-12	2,08e-06	0,634018	2,38e-07	1,36e-15	6,30498	5,36e-06	2,28e-08	8,89e-14
	1773	8,22e-07	5,71e-06	0,000672	0,414916	0,000652	1,96e-09	6,53769	0,002355	5,38e-06	2,66e-08
	2273	0,001932	0,015412	0,018207	0,346839	0,053781	5,24e-06	6,65659	0,064094	8,91e-05	2,65e-05
	2773	0,129701	0,480429	0,231734	0,657801	0,585334	0,000227	6,10688	0,296548	0,000152	0,000521
	3123	1,00628	1,65977	1,0936	1,09306	1,66894	0,00087	4,62457	0,511354	9,02e-05	0,001236
P	T	Cl ₂ O	HCl	HOCl	C(c)	C	CO	CO ₂	C ₂ O	CCl	CCl ₂
0,1	273	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	0,642509	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22
	773	1,93e-22	1,92982	1,69e-17	1e-30	1,93e-22	0,154442	4,37659	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22
	1273	7,44e-21	1,92899	2,87e-10	1e-30	1,93e-22	0,651004	3,8979	6,92e-20	1,41e-20	6,2e-20
	1773	1,89e-14	1,89929	5,21e-07	1e-30	2,22e-18	0,871286	3,67762	1,05e-16	5,8e-16	1,34e-16
	2273	5,48e-11	1,6992	0,00003	2,32e-26	1,3e-14	1,01986	3,52905	7,03e-15	2,06e-13	8,09e-15
	2773	1,09e-09	1,22426	0,000133	1e-30	1,37e-11	1,9449	2,60399	6,93e-13	1,82e-11	1,19e-13
	3123	1,48e-09	0,76076	0,000137	1e-30	7,87e-10	2,93264	1,61625	9,56e-12	1,69e-10	2,54e-13
P	T	ClCO	Cl ₂ CO	CHCl	CH ₂ Cl	CH ₃ Cl	C ₂ H ₅ Cl	HClCO	Mg	Mg ₂	MgO(c)
0,1	273	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	2,73218
	773	3,23e-17	2,48e-15	1,93e-22	5,13e-17	2,93e-08	1,85e-13	1,14e-11	1,93e-22	1,93e-22	15,507
	1273	1,92e-11	2,63e-12	5,6e-19	6,59e-15	1,09e-11	2,96e-21	4,78e-10	1,27e-12	1,93e-22	15,5066
	1773	5,16e-09	5,3e-11	4,98e-16	2,81e-14	1,63e-13	1,93e-22	1,85e-09	3,26e-07	1,59e-18	15,4923
	2273	1,04e-07	2,31e-10	2,14e-14	6,31e-14	1,63e-14	1,93e-22	3,7e-09	0,000327	8,48e-13	15,4082
	2773	6,32e-07	2,74e-10	6,98e-13	4,39e-13	2,2e-14	1,93e-22	7,3e-09	0,06324	1,76e-08	15,0386
	3123	9,87e-07	1,08e-10	3,68e-12	9,82e-13	2,01e-14	1,93e-22	6,07e-09	1,80293	7,36e-06	11,303
P	T	MgO	MgH	MgOH	MgO ₂ H ₂ (c)	MgO ₂ H ₂	MgCl	MgCl ₂ (c)	MgCl ₂	MgOHCl	MgCO ₃ (c)
0,1	273	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	7,9035	1,93e-22	1,93e-22	0,964912	1,93e-22	1,93e-22	3,9064
	773	1,93e-22	1,93e-22	1,93e-22	1e-30	1,4e-16	2,73e-20	1e-30	8,67e-08	6,16e-12	1e-30
	1273	4,49e-16	6,88e-18	6,9e-12	1e-30	1,1e-08	3,29e-10	1e-30	0,00041	3,64e-06	1e-30
	1773	9,29e-09	1,25e-11	7,11e-07	1e-30	3,16e-05	5,63e-06	1e-30	0,013531	0,001104	1e-30
	2273	0,000113	3,87e-08	0,000425	2,32e-26	0,002686	0,001077	2,32e-26	0,07105	0,023113	2,32e-26
	2773	0,047084	2,15e-05	0,035544	1e-30	0,040616	0,036613	1e-30	0,126158	0,119107	1e-30
	3123	1,32133	0,00098	0,408472	1e-30	0,122744	0,246087	1e-30	0,108682	0,192392	1e-30

компонентов и частиц при деструкции совтола в системе оксид магний-вода-кислород при T=273-3123K, P=0,1МПа приведены в табл.2. Из таблицы видно, что полихлордифенилы в совтоле разлагаются на низкомолекулярные компоненты, в частности образуются: Cl, Cl₂, ClO, ClO₂, Cl₂O, HCl, HOCl, CCl, CCl₂, ClCO, Cl₂CO, CHCl, CH₂Cl, CH₃Cl, C₂H₅Cl, HClCO, MgCl, MgCl₂(c), MgCl₂, MgOHCl.

Образование значительного количества атомарного хлора имеет место при высоких температурах, например, в пределах 1173-3123K. Концентрация хлористого водорода составляет от 1,9298 до 0,76076 моль/кг в пределах изменения температуры 773-3123K. Содержание MgCl в газовой фазе при температуре 2773K равно 0,0366 мол/кг, а при 3123 K 0,2460 моль/кг. Конденсированного хлористого магния составляет 0,9649 моль/кг. Концентрация MgCl₂ равна 0,108-0,126 моль/кг, а MgOHCl при температурах 3123K и 2773K составляет 0,192-0,119 моль/кг.

Полученные данные показывают, что концентрация хлористого водорода в газовой фазе наибольшая (1.9298 до 0,76076 моль/кг) и соответственно на его основе при высоких температурах образуются хлористые соединения магния типа MgCl, MgCl₂(c), MgCl₂, MgOHCl, что и свидетельствует уменьшения концентраций HCl и увеличения концентраций хлорсодержащих соединений магния при высоких температурах (рис.1-5, табл.1 и 2). На рис.5 приведена схема деструкции совтола последовательно на низкомолекулярные компоненты и частицы, содержащие магния, углерода, водорода, кислорода и хлора. На основе приведенной схемы и согласно данным табл.1 и 2 можно определить температурные параметры образования компонентов и частиц, содержащих магния, углерода, водорода, кислорода и хлора в газовой фазе

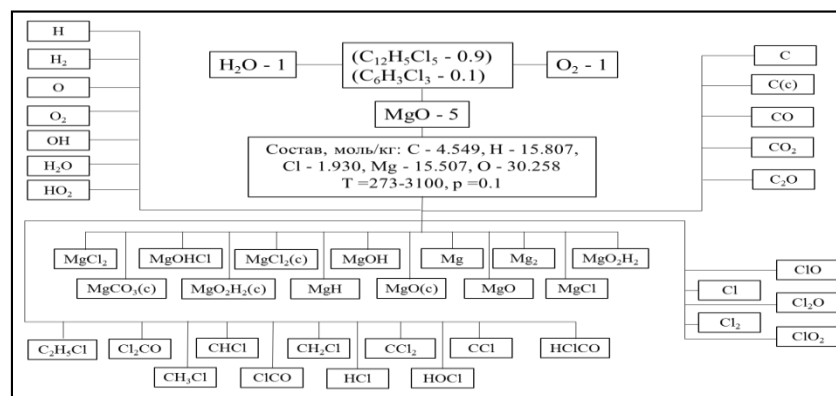


Рис.5.Схема деструкции совтола на низкомолекулярные компоненты и частицы, содержащие магния, углерода, водорода, кислорода и хлора

Закключение. Расчетные методы изучения процессов деструкции ПХБ на основе данных по их термохимическим свойствам, и исследование проведенное с помощью термодинамического моделирования, позволили получить необходимые сведения о составе выбросов газовой фазы, о формировании и поведении различных веществ в широком интервале температуры, давления и соотношения исходных компонентов хлорсодержащей конденсированной системы; рассмотрены процессы деструкции совтола в среде оксида магния с участием воды и кислорода в широких пределах изменения температуры ($T = 273-3100$ K) и $P = 0,1$ МПа; отмечено, что совтол в парокислородной среде подвергаются к окислению с образованием различных низкомолекулярных хлорсодержащих компонентов и частиц; предложена схема разложения совтола в среде оксида магния, воды и кислорода.

Условные обозначения: v -удельный объем, м³/кг; S -энтропия, кДж/(кг K); I -полная энтальпия, кДж/кг; U -полная внутренняя энергия, кДж/кг; M -число молей, моль/кг; C_p -теплоемкость при постоянном давлении, кДж/(кг K); k -показатель адиабаты; α_p -изобарический коэффициент объемного расширения; β_v -изохорический термический коэффициент давления; G_t – изотермическая сжимаемость; G -энергия Гиббса, кДж/(кмоль K); M_g -молярная масса газовой фазы, г/моль; R_g -газовая постоянная, Дж/(кг K); $C_{p,g}$ -теплоемкость газовой фазы, кДж/(кг K); μ -коэффициент динамической вязкости, Па·с; L_t -коэффициент теплопроводности, Вт/(м·K); Pr -число Прандтля; z -массовая доля конденсированных фаз; C - рабочая концентрация, кг/м³; C^* -равновесная концентрация, кг/м³; C^0 - начальная концентрация, кг/м³; T - температура, K; g -газовая фаза; μ - число молей, моль/кг; индексы: ж - жидкость; г - газ; р – равновесная.

Использованная литература

1. Джумаев И.А., Печенюк О.И., Ильязов М.К. Управление полихлорированными дифенилами в Кыргызской Республике. Сборник статей, – Бишкек, 2011. – 256 с.
2. Трусев Б.Г. Моделирование химических и фазовых равновесий при высоких температурах (АСТРА. 4/РС). – М., 1995. – 43 с.
3. Маймеков З.К., Маймеков А.М., Самбаева Д.А. Распределение хлорсодержащих веществ в газовой фазе при высокотемпературном окислении 3-моноклорбифенила в кислородной среде. Химический журнал Казахстана. – Алматы, 2012. – №3, – С.112-115
- Маймеков З.К., Маймеков А.М., Самбаева Д.А. Детоксикация 3-моноклорбифенила в водной среде при высоких температурах- Химический журнал Казахстана, – Алматы, 2012. – №3. – С.170-174.