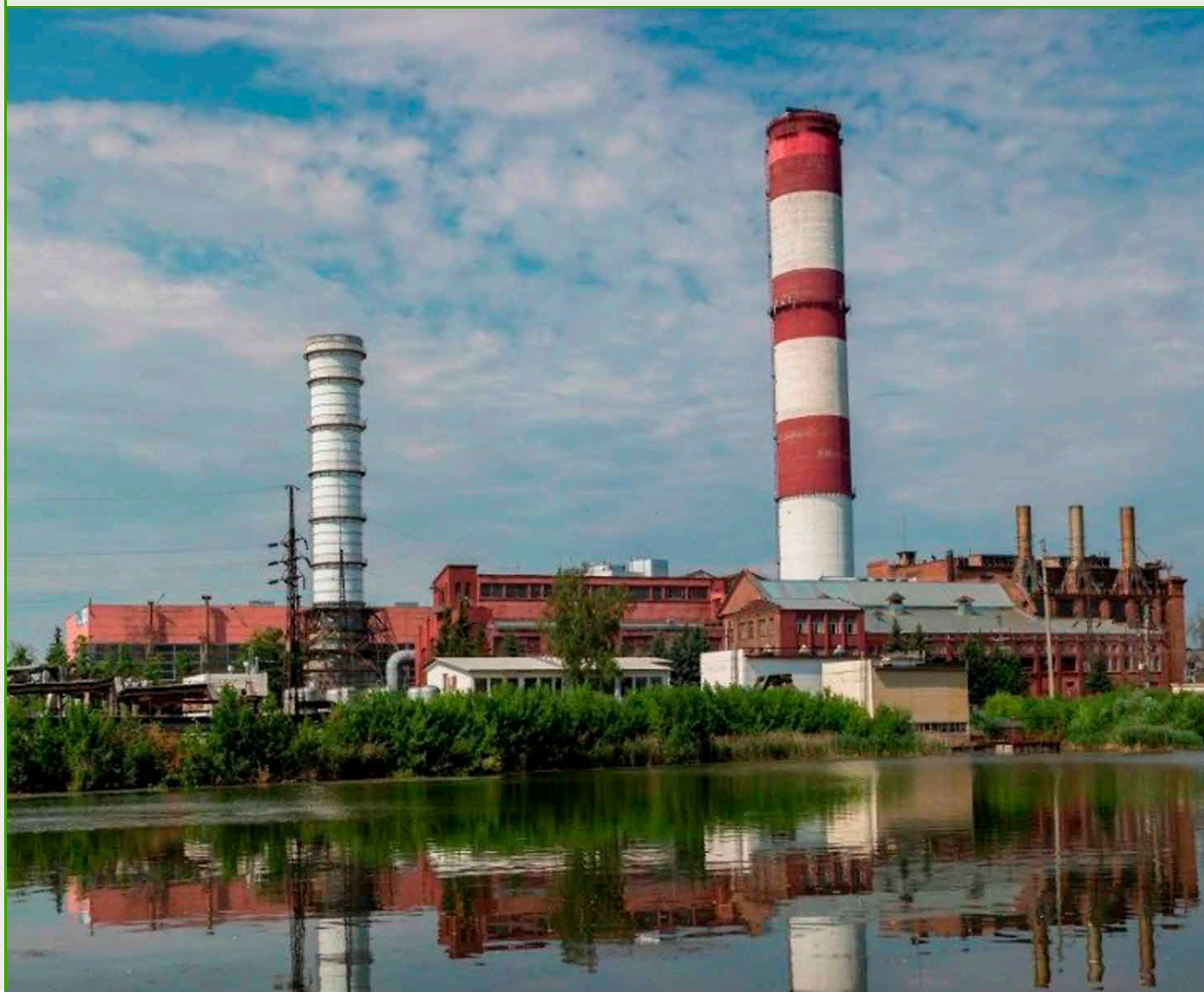


Информационное агентство
Энергопресс

ISSN 2312-055X

7'2018

Новое в российской электроэнергетике



НОВОЕ В РОССИЙСКОЙ ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКЕ

Ежемесячный научно-технический электронный журнал

№ 7 июль 2018 г.

Издается с января 1997 года

Редколлегия

Главный редактор

Н.Д. Рогалев,

доктор технических наук, профессор. Ректор НИУ “МЭИ”

Первый заместитель главного редактора

В.Д. Буров,

кандидат технических наук, профессор НИУ “МЭИ”

Ответственный секретарь

Е.Ф. Галтеева,

кандидат технических наук, заместитель директора
ООО Информационное агентство “Энерго-пресс”

Члены редколлегии:

Э.К. Аракелян, доктор техн. наук, профессор
НИУ “МЭИ”

А.В. Богловский, канд. техн. наук, ст.н.с. НИУ “МЭИ”

И.П. Верещагин, доктор техн. наук, профессор
НИУ “МЭИ”

В.А. Гашенко, доктор техн. наук. Зам. директора
ОАО “ЭНИЦ”

В.Г. Грибин, доктор техн. наук, профессор
НИУ “МЭИ”

С.В. Грибков, канд. техн. наук. Генеральный директор
НИЦ ВИНДЭК, ведущий научный сотрудник ЦАГИ,
академик РИА

С.А. Грузков, канд. техн. наук, профессор НИУ “МЭИ”

А.А. Дудолин, канд. техн. наук, доцент НИУ “МЭИ”

В.В. Жуков, доктор техн. наук, профессор НИУ “МЭИ”

Ю.И. Жуков, канд. техн. наук. ОАО “Россети”

В.М. Зорин, доктор техн. наук, профессор НИУ “МЭИ”

А.Т. Комов, доктор техн. наук, профессор НИУ “МЭИ”

А.Я. Копсов, доктор техн. наук, профессор.
Президент ООО “ИЦ-ГТ”

В.М. Лавыгин, канд. техн. наук, профессор
НИУ “МЭИ”

С.Н. Ленов, заместитель управляющего директора –
главный инженер ПАО «Мосэнерго»

Е.Н. Олейникова, канд. техн. наук, шеф-редактор
ООО Информационное агентство “Энерго-пресс”

Т.И. Петрова, доктор техн. наук, профессор
НИУ “МЭИ”

А.П. Пильщиков, канд. техн. наук, доцент.
ООО Информационное агентство “Энерго-пресс”

П.В. Росляков, доктор техн. наук, профессор
НИУ “МЭИ”

Б.А. Рыбаков, канд. техн. наук. Директор
по стратегическому развитию ООО
“ГлобалТехЭкспорт”

А.А. Сухих, доктор техн. наук, профессор
НИУ “МЭИ”

Г.В. Томаров, доктор техн. наук, профессор.
Генеральный директор ЗАО “Геотерм-ЭМ”

М.Г. Тягунов, доктор техн. наук, профессор
НИУ “МЭИ”

Р.М. Хазиахметов, АО Техническая инспекция
ЕЭС, советник генерального директора

Н.Ш. Чемборисова, доктор техн. наук, профессор
НИУ “МЭИ”

Журнал включен 29 декабря 2015 г. в перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (перечень ВАК)

Редактор *А.П. Пильщиков*

Корректурa *Г.Н. Грошева*

Верстка *Л.В. Софeyчук*

Подписано к выпуску 28.07.18 Объем 5.7 уч.-изд. л.

Адрес редакции: 111250, Россия, Москва, Красноказарменная ул., д. 14. Телефон/факс (495) 362-7589

E-mail: avs@energo-press.ru <http://www.energo-press.info>

СОДЕРЖАНИЕ

Номер 7, 2018

О подписке на электронный журнал “НОВОЕ В РОССИЙСКОЙ ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИКЕ” 4

Тепловые электрические станции, их энергетические системы и агрегаты

Актуальные проблемы снижения вредных выбросов ТЭС при переходе на принципы наилучших доступных технологий
П.В. Росляков, О.Е. Кондратьева, Л.Е. Егорова 6

Зависимость виброактивности турбоагрегата при выбеге от типа остаточного дисбаланса валопровода
О.А. Волоховская 23

Сравнительный анализ климатических условий эксплуатации КВОУ с трехсторонним всасом ТЭЦ с ПГУ ПАО “Мосэнерго”
В.Л. Жохов, С.Н. Ленев 31

Электротехнические комплексы и системы

Факторы, влияющие на определение антиокислительной присадки в изоляционном масле из высоковольтного оборудования
С.М. Коробейников, М.Н. Лютикова 41

Электротехнические комплексы и системы

ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПРИСАДКИ В ИЗОЛЯЦИОННОМ МАСЛЕ ИЗ ВЫСОКОВОЛЬТНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

© 2018 г. Коробейников С.М.¹, Лютикова М.Н.²

¹Новосибирский государственный технический университет –
²Федеральная сетевая компания Единой энергетической системы

¹e-mail: korobeynikov@corp.nstu.ru,

²e-mail: m.lyutikova@mail.ru

Рассмотрены технологические ошибки, которые могут возникнуть при определении концентрации ингибирующей присадки ионол в жидком диэлектрике методом газожидкостной хроматографии и, как следствие, привести к неверному расчету добавочной концентрации ионола в масле, необходимой для поддержания его антиокислительных свойств и обеспечения высокого изоляционного качества в процессе работы высоковольтного аппарата. Показано, как режимы перемешивания, а также содержание воды в этаноле влияют на процесс извлечения присадки из сложной углеводородной матрицы масла. Выяснено, что наибольший вклад в получение “правильного” конечного результата при расчете добавочной концентрации присадки вносят такие технологические операции во время проведения анализа, как содержание воды в экстрагенте и технология ввода пробы в испаритель хроматографа. Даны рекомендации по оптимизации технологических процедур, влияющих на получение конечного “правильного” результата.

Ключевые слова: трансформаторное масло, старение масла, ингибитор окисления, ионол (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол), экстракция, газожидкостная хроматография.

Трансформаторные масла уже несколько десятилетий находят широкое применение в высоковольтном оборудовании в качестве хорошего диэлектрика, выполняющего ряд важных функций: изоляции, охлаждения, защиты информационно-диагностической среды [1–4]. Изоляционное масло представляет собой очень сложную систему углеводородов полигамного строения [5]. В процессе эксплуатации жидкого диэлектрика под воздействием жестких условий работы высоковольтных аппаратов (повышенная температура, высокая напряженность электрического поля, металлические части оборудования, кислород воздуха, световая энергия и т.д.) происходит его старение [6–8]. В результате нежелательного радикально-цепного окисления углеводородов образуются “опасные” низко- и высокомолекулярные соединения, способные коагулироваться и выпадать в виде осадков на активных частях электрооборудования (обмотки,

магнитопрод, отводы, шины, масляные каналы) [6, 9–11]. Твердый налет на важных частях оборудования ухудшает отвод тепла от них, кроме того, полярные соединения обладают ионной и электрофоретической проводимостью, а следовательно, снижают диэлектрические свойства всей системы “масло-целлюлоза” [12–15]. Такие негативные изменения, происходящие в эксплуатационных диэлектриках, с большой вероятностью могут стать причиной серьезных технологических нарушений электросетевого маслонаполненного высоковольтного оборудования.

Интенсивность электро- и термохимического старения изоляционного масла регулируется добавлением антиокислительной присадки – ионол (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол). На рис. 1 приведена 2D- и 3D-структурная формула указанного антиоксиданта. Механизм ингибирования масла сводится к улавливанию активированными молекулами антиоксиданта свободных перекисных радикалов окисленных углеводородов и образованию с ними наиболее стабильных молекул [16]. Уровень содержания присадки в эксплуатационных, свежих, подготовленных к заливке или доливке в электрооборудование эксплуатационных маслах строго нормируется техническими документами [17, 18] и составляет 0.1–0.4% масс. Снижение концентрации ионола в рабочем трансформаторном масле до 0.05–0.10% масс. недопустимо. Связано это с тем, что при достижении указанного уровня концентрации присадка проявляет проокислительные свойства, т.е. не тормозит процесс окисления, а лавинообразно ускоряет его [16]. Поэтому специалисты служб изоляции электросетевых предприятий с установленной периодичностью постоянно осуществляют контроль расхода ингибитора в изоляционных маслах, заливаемых в высоковольтное электрооборудование.

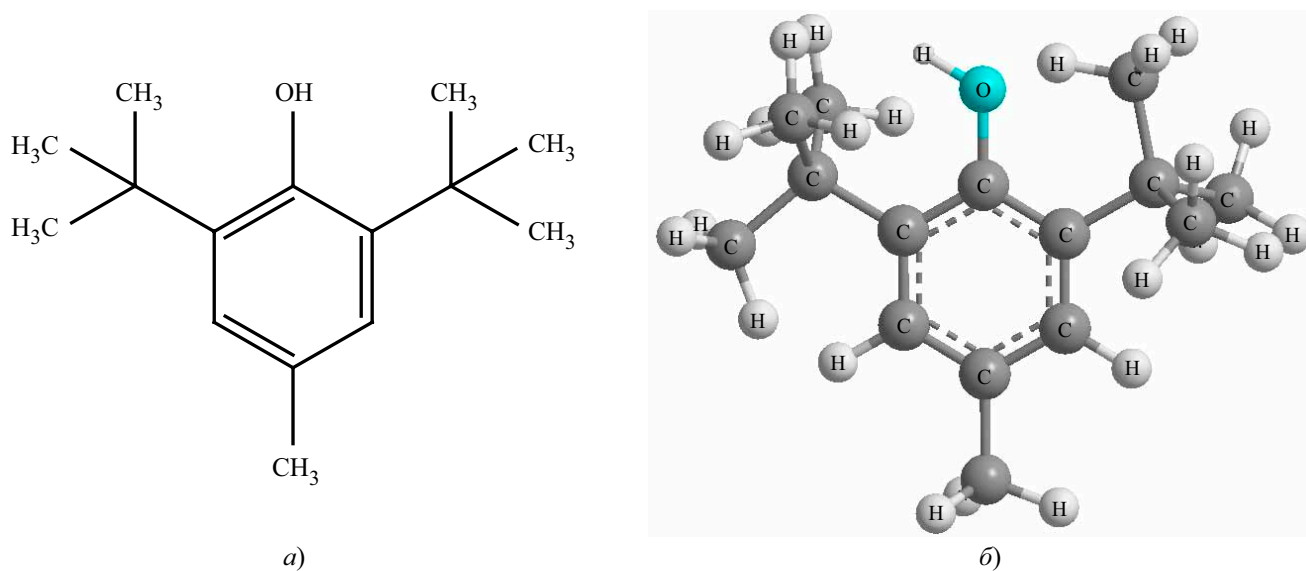


Рис. 1. Структурная 2D- (а) и 3D-формула (б) антиокислительной присадки ионол (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол)

Химический контроль содержания ингибитора в эксплуатационных маслах – обязательное мероприятие. Необходимо отслеживать и проверять концентрацию ионола также и в новых неиспользованных товарных маслах, поступивших на электросетевые предприятия, несмотря на то, что последние сопровождаются сертификатами качества. Автором [19] приведен реальный случай, происшедший в одной из энергокомпаний. Импортным трансформаторным мас-

лом, обладающим очень хорошей прозрачностью и высокими диэлектрическими свойствами (в силу тщательной очистки), заполнили трансформатор без предварительного анализа на содержание антиокислительной присадки. Меньше чем через год после начала эксплуатации трансформатор вышел из строя. Причиной такого серьезного повреждения послужило сильное изменение изоляционных свойств масла, которое возникло в результате его ускоренного термохимического старения при отсутствии ионола и каких-либо естественных ингибиторов окислительных процессов. Таким образом, приведенный автором случай из практики еще раз доказывает важность выполнения эксплуатационного и входного контроля электрохимического состояния масла, в том числе (по уровню концентрации) присадки 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол в количественном выражении.

В настоящее время, при наличии широкого арсенала средств измерений и инструментов, лабораторный контроль содержания присадки можно проводить несколькими методами: тонкослойной хроматографией [20], высокоэффективной жидкостной хроматографией [21], газовой хроматографией [22], газожидкостной хроматографией [23, 24], хромато-масс-спектрометрией, УФ-спектрометрией, ИК-спектроскопией [25]. Зарубежные коллеги в своей практике используют метод определения ионола с помощью дорогостоящих ИК-Фурье спектрометров и газовых хроматографов с масс-селективным детектором. Несколько дешевле анализ присадки обходится с применением методик тонкослойной хроматографии и УФ-спектрометрии. Авторами [26–28] предложена методика и запатентованный прибор собственного производства для реализации задач по определению ингибитора в маслах. Тонкослойную хроматографию (ТСХ) и УФ-спектрометрию можно отнести к экспресс-методикам анализа присадки. В лабораториях электросетевого комплекса 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол определяют чаще всего, используя жидкостные хроматографы с УФ-детектированием и газовые хроматографы с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Последний вариант наиболее удобен тем, что, наряду с установленной методикой определения ионола в маслах, в хроматографе по желанию заказчика могут быть установлены еще несколько газовых схем, позволяющих определять растворенные газы в маслах или производные фурана. Хроматограф, позволяющий определять несколько показателей в исследуемом объекте, заметно удешевляет процесс анализа. Но, несмотря на положительные моменты, проведение ГЖХ-анализа ионола в маслах требует от оператора точного соблюдения технологии анализа во избежание ошибок и, в конечном счете, получения недостоверного результата по содержанию ингибитора в жидком диэлектрике.

Цель работы – определить технологические факторы, существенно влияющие на конечный расчет количества присадки, необходимой для добавления в регенерированное или эксплуатационное масло с целью поддержания его антиокислительных свойств и обеспечения электроизоляционных свойств должного уровня.

Объект исследования. В качестве объекта исследования было выбрано трансформаторное масло марки ТКп из силового трансформатора без специальной защиты, находящееся в эксплуатации более 35 лет. Такая проба выбрана целенаправленно, поскольку “старые” масла имеют в своем составе много окисленных соединений, мешающих “нормальному” определению ионола, а значит, усложняющих процедуру анализа.

Методика исследования

Метод определения антиокислительной присадки в изоляционных маслах основан на извлечении ионола органическим растворителем и последующем газожидкостном хроматографировании экстракта. В настоящей работе в качестве органического растворителя использовали ректификованный этанол с объемной долей спирта 96%. Качество спирта отвечает требованиям ГОСТ [29], что подтверждено не только сопроводительными документами (сертификаты качества и протоколы), но и с помощью хромато-масс-спектрометрического анализа пробы спирта на содержание микропримесей. Концентрацию этилового спирта в водно-спиртовых растворах определяли ареометрическим методом, описанным в [30].

Подготовка проб масла заключалась в экстрагировании присадки из масла ректификованным 96%-м этиловым спиртом, а также водно-спиртовыми растворами с разным содержанием этанола в соотношении – растворитель: масло – 2:2 (2 мл масла + 2 мл этанола). Затем выполняли перемешивание смеси в течение 2 мин, центрифугирование (5 мин, 3000 мин^{-1}), забор верхнего слоя (этанольного экстракта) и его хроматографирование. Объем пробы экстракта, вводимой в испаритель хроматографа, составлял 2 мкдм^3 .

Средство измерения: газовый хроматограф “Хроматэк-Кристалл 5000.2” с пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Колонка насадочная длиной 1.5 м с внутренним диаметром 3 мм с неподвижной жидкой фазой 5% SE-30 на хроматоне N-AW с толщиной пленки 0.16–0.2 мм. Газ-носитель (подвижная фаза) – аргон высокой чистоты марки “5.0” (объемная доля компонента не менее 99.999%). На рис. 2 приведена типичная хроматограмма этанольного экстракта ионола из пробы трансформаторного масла.

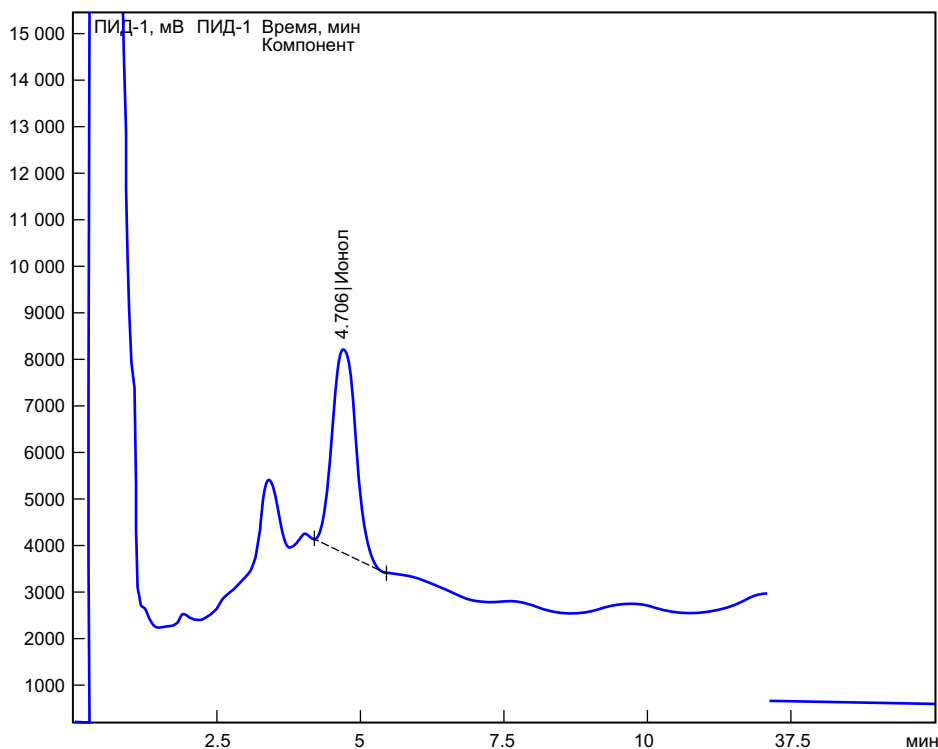


Рис. 2. Типичная хроматограмма этанольного экстракта присадки из масла, снятая на газовом хроматографе с ПИД

Условия газожидкостного хроматографического анализа: температура испарителя $t_{\text{исп}} = 200^\circ\text{C}$, температура термостата колонок $t_{\text{хк}} = 140^\circ\text{C}$, температура детектора $t_{\text{пид}} = 220^\circ\text{C}$ для ПИД-2, программирование температуры от 140 до 180°C со скоростью $2^\circ\text{C}/\text{мин}$ после выхода хроматографического пика ионола. Скорость потока газа-носителя – 25 мл/мин, водорода – 25 мл/мин, воздуха – 500 мл/мин. Объем вводимой пробы экстракта 2 мкдм^3 . Время хроматографирования одного измерения – 40 мин.

Метод расчета: абсолютная градуировочная зависимость с использованием стандартных образцов ионола в трансформаторном масле с содержанием присадки 0,1, 0,2, 0,4% масс. Для стандартных растворов ионола в трансформаторном масле площадь пика линейно зависит от концентрации ингибитора в диапазоне 0–0,4% с коэффициентом корреляции 0,9991, что указывает на хорошую аппроксимацию [31]. Относительная погрешность определения при $P = 0,95$ составила не более 3%. Подготовку проб стандартных растворов ионола в масле проводили аналогично пробоподготовке эксплуатационных образцов масла из работающего высоковольтного электрооборудования.

Расчет метрологических параметров оценивали путем последовательного семикратного введения экстракта исследуемой пробы масла и регистрации хроматограмм. Полученные хроматограммы обрабатывали с помощью программы “Хроматэк-Аналитик 2.6”, позволяющей строить графическую зависимость “сигнал”–“концентрация”. В качестве детектируемого сигнала была принята площадь пика.

Результаты и обсуждение

В аттестованных ГЖХ-методиках [24] в качестве экстрагента используется этиловый спирт, прежде всего, в силу его малой опасности для здоровья человека (высокое значение ПДК в воздухе рабочей зоне – $1000 \text{ мг}/\text{м}^3$). По справочным данным, ионол относится к гидрофобным соединениям, стоит предположить, что содержание воды в спирте будет сильно влиять на процесс извлечения целевого компонента. Для изучения степени влияния воды, содержащейся в растворителе, на экстрагирование исследуемого компонента в энергетическом масле были приготовлены водно-спиртовые растворы с объемным содержанием этанола 99,7; 98,1; 95,8; 94,1; 92,0; 90,3; 88,2; 85,1% об. Концентрации растворителя от 94 до 85% получали путем разбавления 95,8%-го спирта дистиллированной водой. 98,1%-й этанол – разбавлением 99,7%-го спирта. Последний, в свою очередь, был получен с помощью сорбции примесей воды из экстрагента с объемным содержанием 96% активированным силикагелем марки КСКГ (прокаленным при 160°C в течение 8 ч), декантации и отгонки.

На рис. 3 четко прослеживается зависимость – чем больше объемное содержание спирта в водно-спиртовой смеси, тем больше концентрация извлекаемого из трансформаторного масла ионола.

Абсолютный этанол – спирт, практически не содержащий воды. На практике затраты, связанные с получением абсолютного 100%-го спирта, не оправданны, поэтому зачастую в качестве экстрагента используют этанол с объемным содержанием спирта 96%. Кроме того, следует помнить о том, что этанол гигроскопичен и при хранении поглощает влагу из атмосферы. Если

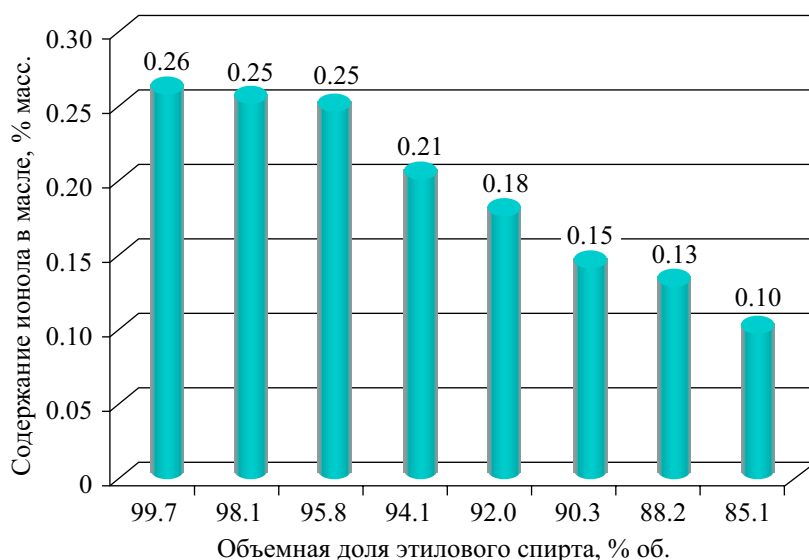


Рис. 3. Влияние концентрации этанола в водно-спиртовой смеси на извлечение ионола из масла (Абсолютная погрешность определения объемной доли этилового спирта при $P = 0.95$ составила 0.2% об.; относительная погрешность определения концентрации ионола при $P = 0.95$ не превысила 5%.)

этанол хранить в негерметичной склянке, то к процессу образования азеотропной смеси молекул спирта с водой добавляется еще и его частичное испарение.

Ионол является типичным представителем пространственно-затрудненных фенолов, поскольку гидроксильная группа OH^- экранирована с двух сторон третбутильными радикалами, что хорошо видно на 3D-структурной формуле (см. рис. 1, б). Известно, что с увеличением числа и размера алкильных групп замещенных фенолов растворимость алкилфенолов в воде уменьшается, растворимость в ацетоне, этаноле, эфире, бензоле, жирах, алифатических углеводородах, наоборот, увеличивается [32]. Спирт смешивается с водой в любых соотношениях, образуя спиртогидраты. Поэтому очевидно, что при увеличении содержания воды в этиловом спирте-экстрагенте целевой компонент (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол) преимущественно остается в многокомпонентной углеводородной системе масла (см. рис. 2). Авторы работ [33, 34] указывают на то, что со временем любой органосилоксановый слой неподвижной фазы колонки, в которой происходит деление компонентов пробы, подвергается окислению, в результате чего он теряет свои гидрофобные свойства. Данный процесс особенно усиливается при повышенных температурах, в присутствии металлоорганических примесей, а также в щелочной ($\text{pH} > 7$) и кислой ($\text{pH} < 2$) среде. В свою очередь, частичная потеря гидрофобности фазы SE-30 насадочной колонки может быть фактором, способствующим получению пониженной концентрации ионола в результате деактивации центров неподвижной фазы хроматографической колонки молекулами воды, содержащейся во введенной пробе. Вода, будучи наиболее полярным соединением, сильно взаимодействует с силанольными группами фазы SE-30 с образованием водородной связи, что приводит к первостепенному удержанию веществ, содержащих гидроксильные группы, карбонильный кислород, и других полярных компонентов пробы. Поскольку гидроксильная группа в молекуле 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол стерически затруднена *трет*-бутильными радикалами, она труднодоступна для образования водородных связей с силанольными группами, поэтому молекулы ионола адсорбируются фазой в наименьшей сте-

пени. Это указывает на то, что при использовании этанола в качестве экстрагента при извлечении ионола из энергетических масел особое внимание следует уделять концентрации чистого растворителя и не допускать содержание воды в нем более чем 4% масс. Для этого перед применением этилового спирта необходимо определять его объемное содержание ареометрическим, пикнометрическим методами или с помощью автоматических оптических спиртометров и электронных денситометров. Отклонение объемной доли спирта от установленной можно исправить путем его дистилляции (фракционной перегонки) или с помощью химических веществ, хорошо сорбирующих молекулы воды из растворителя и не растворяющихся в нем (например, безводный сульфат натрия, дегидратированный сульфат меди, негашеная известь CaO, активированные силикагели и цеолиты).

Полнота извлечения целевого компонента зависит не только от объемной доли этанола в водно-спиртовой смеси, но и от времени достижения равновесия распределения вещества между не смешивающимися между собой фазами “растворитель–масло”. В табл. 1 приведены результаты влияния режимов извлечения ионола 96%-м спиртом из одной и той же пробы трансформаторного масла.

Режимы перемешивания, в отличие от качества используемого растворителя, приводят к менее значительным отклонениям от “правильного” результата. Если проводить обработку результатов по Q -критерию (1) по всем 20 измерениям (см. табл. 1), то все результаты относятся к одной совокупности, так как выполняется условие $Q_{\text{экср}} \leq Q_{\text{крит}}$ ($Q_{\text{экср1}} = 0.26 \leq 0.30$, $Q_{\text{экср20}} = 0.03 \leq 0.03$). Табличная величина $Q_{\text{крит}}$ при доверительной вероятности $P = 0.95$ и количестве значений $n = 20$ составляет 0.30.

$$Q_n = \frac{(X_n - X_{n-1})}{R}, \quad (1)$$

где X_n – наибольшее (или наименьшее) значение результата; X_{n-1} – значение результата, стоящего рядом с наибольшим (или наименьшим); R – размах варьирования, разница между наибольшим и наименьшим из результатов выборочной совокупности.

Таблица 1

Извлечение 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (ионола) в зависимости от режимов экстрагирования

Продолжительность перемешивания, мин	Режим			
	Ручной	Автоматический (орбитальный шейкер OS-20)		
		Скорость перемешивания, мин ⁻¹		
		120	140	160
1	0.21±0.01	0.23±0.01	0.24±0.01	0.23±0.01
2	0.22±0.01		0.25±0.01	0.25±0.01
4	0.24±0.01		0.25±0,01	0.25±0.01
6	0.23±0.01			
8	0.25±0.01			

Примечание. Жирным шрифтом выделены равновесные и равнозначные концентрации.

При этом относительная погрешность определения, рассчитанная по 20 испытаниям, составила 2%.

Однако более оптимальным режимом является проведение экстракции присадки из масла при скорости шейкера 140 мин^{-1} в течение 2 мин. Дальнейшее увеличение продолжительности и интенсивности экстрагирования нецелесообразно, поскольку концентрация ионола в органической фазе и в масляной фазе при температуре эксперимента $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ достигла равновесного состояния. Использование автоматического режима перемешивания при экстрагировании ионола из жидкого диэлектрика интересно, поскольку, во-первых, позволяет облегчить труд оператора, особенно при исследовании большого количества проб, а во-вторых – в случае проведения анализа разными операторами процесс перемешивания происходит в одних условиях с одинаковой погрешностью определения.

Способ введения пробы экстракта в испаритель хроматографа также вносит свое влияние на конечный результат при расчете концентрации. В табл. 2 показано влияние методов ввода спиртовой пробы с ионолом в испаритель с помощью микрошприца для газовой хроматографии.

Наиболее существенное влияние на получаемую концентрацию ионола в пробе масла из показанных условий ввода экстракта в испаритель хроматографа (см. табл. 2) оказывает процедура закола с удержанием иглы в испарителе в течение 10 с и без удержания (после опускания штока и впрыска пробы в лайнер испарителя шприц сразу извлекается). В этом случае отклонение, рассчитанное по (2), составляет 29.6%.

$$D_n = \frac{(X_{n \max} - X_{n \min})}{X_{n \max}} 100\%, \quad (2)$$

где n – номер условия, указанный в табл. 2.

Оценивая выборку результатов в табл. 2 по Q -критерию (1), следует отметить, что концентрация аналита 0.18% масс. является промахом и его следует исключить из расчетов, поскольку при $Q_{\text{крит}} = 0.56$ условие $Q_{\text{эксп}} \leq Q_{\text{крит}}$ не выполняется ($Q_{\text{эксп1}} = 0.64 \geq 0.56$).

Возникновение такого отклонения можно объяснить следующим: построение калибровочной зависимости и вычисление градуировочного коэффициента проводили на этанольных экстрактах из стандартных образцов ионола в трансформаторном масле. Образцы “прокалывались” с задержкой иглы в испарителе 10 с. При введении экстракта с целевым компонентом (ионол) в испаритель жидкость под воздействием высокой температуры переходит в парообразное состояние и потоком газа-носителя переносится в колонку, где и происходит деление веществ. Температура кипения ионола достаточно высокая и составляет 265°C , для перевода молекул ионола в газообразное состояние и уноса всей спиртопаровой смеси из области лайнера испарителя необходимо несколько секунд. Когда иглу шприца извлекают без задержки ее в испарителе, во-первых, в самой игле может оставаться некоторое микроколичество экстракта с аналитом, во-вторых, при извлечении иглы создается вакуум, и часть пробы увлекается за иглой.

Несмотря на обязательную периодическую поверку микрошприцев МШ-10 и Хроматэк, при дозировании пробы одного и того же экстракта наблюдаются отклонения. Различие в используемых микрошприцах МШ-10 и Хроматэк отражается на конечных результатах содержания

Таблица 2

**Влияние ввода пробы экстракта в испаритель газового хроматографа
на расчет концентрации 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол (инола) в образце масла**

Валидируемые условия ввода пробы	Концентрация инола, % масс.
Микрошприц МШ-10 (производство ООО НПФ “Агат”, г. Дзержинск)	0.25±0.01
Микрошприц Хроматэк (производство ЗАО СКБ “Хроматэк”, г. Йошкар-Ола)	0.22±0.01
Ввод пробы с воздухом (2 мкдм ³ экстракта + 2 мкдм ³ воздуха)	0.25±0.01
Ввод пробы без воздуха (только 2 мкдм ³ экстракта)	
Ввод пробы с задержкой иглы в испарителе хроматографа в течение 10 с	
Ввод пробы без задержки иглы в испарителе хроматографа	0.18±0.02

Примечание. Во всех экспериментах объем ввода пробы 96%-го спиртового экстракта в испаритель – 2 мкдм³.

присадки в пределах сходимости аттестованных ГЖХ-методик измерения 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол в маслах [34]. Отличие связано с конструктивными особенностями шприцев, а именно в объеме их игл. У микрошприца МШ-10 объем иглы составляет 1.8 мкдм³, у шприца Хроматэк – 0.6 мкдм³.

Градуировочную зависимость строили с использованием шприца МШ-10. Суммарный объем вводимой пробы этим шприцем составил 2 мкдм³ (основной объем)+1.8 мкдм³ (объем иглы), а суммарный объем исследуемого экстракта в микрошприце Хроматэк – 2.6 мкдм³. Поэтому площадь детектируемого пика на хроматограмме, полученной при использовании МШ-10, выше, чем площадь пика того же компонента, полученного при введении жидкого экстракта микрошприцем Хроматэк.

Для повышения точности анализа и исключения ошибок, связанных с вводом пробы в газовый хроматограф, можно использовать автоматические дозирующие устройства – автосамплеры. Однако в эксплуатации находятся лабораторные хроматографы старой модификации, на которые установка устройств автоматизации процесса ввода жидких проб сопряжена с рядом трудностей (например, несовместимость оборудования, финансовые затраты, связанные с монтажом и техническим обслуживанием).

Ситуации с получением разных результатов могут возникать как при опытах в одной лаборатории, так и при проведении межлабораторных сличительных испытаний, когда ГЖХ-анализ выполняется разными операторами, с разными градуировочными коэффициентами, отличным друг от друга качеством растворителя, способом ввода пробы в испаритель. Не исключены и ошибки в самих расчетах. Несмотря на то, что в аттестованных ГЖХ-методиках определены такие метрологические параметры, как сходимость, воспроизводимость границы относитель-

ной погрешности, на каждом этапе исследования следует стараться проводить одинаковые или близкие процедуры. Например, при построении градуировочной зависимости одним оператором необходимо задекларировать всю процедуру подготовки проб, способа ввода в испаритель хроматографа и т.д. в журнале или прописать в самой хроматограмме во вкладке “комментарии”. Сделать это нужно для того, чтобы другой оператор имел возможность воспроизвести все процедуры точно так же, как и первый, что приведет к снижению вероятности возникновения большой погрешности при получении конечного результата.

В целом, достоверность полученной концентрации ионола в трансформаторном масле зависит от чистоты и аккуратности проведения газожидкостного анализа определения. На каждом этапе, начиная с отбора пробы изоляционного масла из высоковольтного электрооборудования и заканчивая расчетом концентрации по снятым хроматограммам, могут возникать ошибки, которые приводят к “неверному” результату. При обнаружении концентрации ионола, например, в масле из бака работающего силового трансформатора ниже нормируемого уровня (менее 0.1% масс.) специалисты служб изоляции выдают рекомендацию по добавлению присадки в необходимом количестве. Добавляемую концентрацию рассчитывают по формуле

$$M_{\text{и}} = \frac{m_{\text{т.м}}(C_2 - C_1)}{100}, \quad (3)$$

где $M_{\text{и}}$ – масса ионола, необходимого для стабилизации окисления трансформаторного масла, кг; $m_{\text{т.м}}$ – масса трансформаторного масла в высоковольтном оборудовании, кг; C_1 – текущая концентрация присадки в трансформаторном масле, % масс.; C_2 – задаваемая концентрация присадки в трансформаторном масле, % масс.

При этом количество добавляемого ингибитора напрямую зависит от его концентрации, полученной в предшествующем анализе. Так, представим ситуацию, когда при плановом испытании масла на содержание антиокислительной присадки (ионол) при использовании спирта ненадлежащего качества с объемной долей этанола 85% была получена концентрация присадки 0.10% масс. (см. табл. 1). Учитывая то, что ингибитор рекомендуется добавлять в трансформаторное масло после предварительной регенерации диэлектрика во время ремонта электрооборудования, согласно нормативному документу [18] количество ионола после его растворения во всем объеме масла должно составлять не менее 0.2–0.3% масс. Приведем расчет для одной фазы автотрансформаторной группы типа АОДЦТН-167000 напряжением 500 кВ, масса трансформаторного масла в которой составляет 40 т. Заданная концентрация, т.е. концентрация, которую необходимо достичь в процессе дополнительного растворения ионола, составляет 0.25% масс. Рассчитывая по (3), получаем массу твердого антиоксиданта (59.6 кг), необходимого для стабилизации процессов окисления жидкого диэлектрика в силовом трансформаторе,

$$M_{\text{и}} = \frac{40\,000(0.25 - 0.1)}{100} = 59.6. \quad (4)$$

Однако, если определенная концентрация “ложная”, то соответственно и рекомендация может быть не совсем правильной, что приведет к дополнительным и неоправданным трудоза-

тратам и финансовым расходам. Хуже всего, когда получено завышенное содержание вещества, тогда расчет приведет к меньшей добавляемой массе ингибитора. Вследствие этого количество присадки в работающем изоляционном масле может быть недостаточно для торможения радикально-цепного механизма окисления углеводородов, а значит, повышается риск образования полярных соединений и осадков, значительно ухудшающих электроизоляционные характеристики масла. Поэтому в ГЖХ-анализе, впрочем, как и в любом другом испытании, требуется получение достоверного стабильного результата.

Выводы

1. Рассмотрены технологические факторы, влияющие на извлечение ионола из трансформаторного масла, а именно режимы перемешивания спирто-масляной композиции, содержание воды в этиловом спирте. Выявлено, что чем больше воды содержится в экстрагенте, тем меньше степень извлечения 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола из диэлектрической жидкости.

2. Установлен оптимальный автоматический режим экстрагирования присадки из масла, позволяющий снизить трудозатраты, связанные с подготовкой большого числа проб диэлектрика. Равновесие между несмешивающимися между собой фазами “спирт-масло” достигается через 2 мин при скорости вибросмесителя OS-20 140 мин⁻¹.

3. Выявлен способ ввода пробы в испаритель газового хроматографа при ГЖХ-анализе, оказывающий наибольшее влияние на погрешность определения ингибитора окисления. Извлечение иглы микрошприца из испарителя газового хроматографа приводит к 29%-му отклонению концентрации ионола от “истинного” значения.

4. “Ложная” концентрация целевого компонента (ионол) может в дальнейшем привести к “неверной” интерпретации результатов, выдаче ошибочных рекомендаций, а значит, подвергает риску состояние внутренней изоляционной системы высоковольтного аппарата в процессе его должной бесперебойной работы.

Список литературы

1. **Perrier C., Veroual A.** Experimental investigations on insulating liquids for power transformers: mineral, ester and silicon oils // IEEE Electr. Insul. Mag. 2009. № 25 (6). P. 6–13.

2. **Получение** трансформаторного масла ГК в ОАО “АНХК” / Ж.Ю. Гусакова, А.В. Нупрейчик, И.В. Павлов, О.А. Тимошенко // Химия и технология топлив и масел. 2010. № 1. С. 28–29.

3. **Туркот В.А.** Трансформаторное масло как диагностическая среда в высоковольтном оборудовании // Материалы науч.-практ. конф. “Нефтяные масла в электроэнергетике: актуальные вопросы применения и контроля качества”, Москва, май 2015. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://twt.mpei.ac.ru/atc/#oil2015>

4. **Шуварин Д.В.** Актуальные вопросы применения трансформаторных масел // Материалы Междунар. науч.-техн. форума “Электроэнергетика”, СПб., 2008.

5. **Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Лосиков Б.В.** Химия минеральных масел. М.: Гостоптехиздат, 1959.

6. **Черножуков Н.И., Крейн С.Э.** Окисляемость минеральных масел. М.: ГНТИНГТЛ, 1955.

7. **Особенности** старения трансформаторного масла в реальных условиях эксплуатации / Г.И. Ризванова, Л.Г. Гафиятуллин, М.Ш. Гарифуллин, В.К. Козлов, А.Н. Туранов // Изв. вузов. Проблемы энергетики. 2015. № 9–10. С. 91–94.
8. **Martins M., Augusta G., Gomes A.R.** Comparative study of the thermal degradation of synthetic and natural esters and mineral oil: Effect of oil type in the thermal degradation of insulating kraft paper // IEEE Elec. Insul. Mag. 2012. № 28 (2). P. 22–28.
9. **Role** of Aromatic Hydrocarbons in Sediment Formation in Transformer Oil / О.А. Turanova, Yu.K. Bikkinyaeva, L.G. Gafiyatullin, O.I. Gnezdilov, V.K. Kozlov, A.N. Turanov // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2014. № 49 (6). P. 517–521.
10. **Исследование** механизма образования осадка в трансформаторном масле марки ГК / О.А. Туранова, А.Е. Вандюков, В.К. Козлов, А.Н. Туранов // Оптика и спектроскопия. 2013. № 114 (4). С. 628–631.
11. **Липштейн Р.А., Шахнович М.И.** Трансформаторное масло. 3-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1983.
12. **The resistivity** of oil and oil-impregnated pressboard varies with temperature and electric field strength / H. Li, L. Zhong, Q. Yu, S. Mori, S. Yamada // IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul. 2014. № 21 (4). P. 1851–1856.
13. **Thermal** degradation phenomena of flame resistance insulating paper and oils / Daisuke Saruhashi, Xiang Bin, Liu Zhiyuan, Satoru Yanabu // IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul. 2013. № 20 (1). P. 122–127.
14. **An analysis** of AC conductivity in moist oil-impregnated insulation pressboard / P. Zukowski, T.N. Kołtunowicz, K. Kierczyński, J. Subocz, M. Szrot, M. Gutten, M. Sebok, J. Jurcik // IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul. 2015. № 22 (4). P. 2156–2164.
15. **Гайнуллина Л.Р., Тутубалина В.П., Харлампида Х.Э.** Зависимость диэлектрических характеристик трансформаторного масла от углеводородного состава // Вестник Казанского технолог. ун-та. 2016. № 19 (14). С. 53–55.
16. **Липштейн Р.А.** О механизме действия ингибиторов окисления, присадки к маслам // Тр. второго всесоюзного науч.-техн. совещания. М.: Химия, 1968.
17. **СО 34.45-51.300-97.** Объем и нормы испытаний электрооборудования. М.: РАО “ЕЭС России”, 1997.
18. **СТО 34.01-23.1-001-2017.** Объем и нормы испытания электрооборудования. М.: Стандарт ПО “Россети”, 2017.
19. **Коробейников С.М.** Диэлектрические материалы. Новосибирск: НГТУ, 2000.
20. **СТО 70238424.27.100.053-2009.** Энергетические масла и маслохозяйства электрических станций и сетей. Организация эксплуатации и технического обслуживания. Нормы и требования. М.: НП “ИНВЭЛ”, 2010.
21. **РД 34.43.208-95.** Методика количественного химического анализа. Определение содержания присадок в энергетических маслах методом ВЭЖХ. М.: РАО “ЕЭС России”, 1995.

22. **ASTM Standard D 4768-96.** Standard Test Method for Analysis of 2,6-Ditertiary-Butyl Para-Cresol and 2,6-Ditertiary-Butyl Phenol in Insulating Liquids by Gas Chromatography. ASTM International, 1996.

23. **Методика** количественного хроматографического анализа. Определение содержания фурановых производных и присадки ионола в трансформаторных маслах методом газожидкостной хроматографии № МКХА 01-99. Часть 2. Определение содержания ионола в трансформаторных маслах. М.: НПО “Электрум”, 2010.

24. **СТО 56947007-29.180.010.008-2008.** Методические указания по определению содержания ионола в трансформаторных маслах методом газовой хроматографии. М.: ОАО “ФСК ЕЭС”, 2007.

25. **ГОСТ Р МЭК 60666-2013.** Масла изоляционные нефтяные. Обнаружение и определение установленных присадок. М.: Стандартинформ, 2014.

26. **Гарифуллин М.Ш., Козлов В.К.** Определение концентрации ионола и кислотного числа в трансформаторных маслах спектральным методом // Изв. вузов. Проблемы энергетики. 2001. № 5–6. №. 85–96.

27. **Козлов В.К., Валиуллина Д.М., Муратаева Г.А.** Определение антиокислительной присадки ионол в трансформаторном масле спектральным методом // Энергетика Татарстана. 2010. № 2. С. 55–58.

28. **Гарифуллин М.Ш., Козлов В.К.** Прибор для спектральных исследований изоляционных масел в диапазоне 600–1100 нм // Изв. вузов. Проблемы энергетики. 2001. № 9–10. № 114–116.

29. **ГОСТ 5962-2013.** Спирт этиловый ректификованный из пищевого сырья. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2014.

30. **ГОСТ 3639-79.** Растворы водно-спиртовые. Методы определения концентрации спирта. М.: Изд-во стандартов, 1994.

31. **Дворкин В.И.** Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001.

32. **Рогинский В.А.** Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. М.: Наука, 1988.

33. **Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И.** Силиконы – кремнийорганические соединения, их получение, свойства и применение. М.: ГНТИ химической литературы, 1960.

34. **Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А.** Силоксановая связь. Новосибирск: Наука, 1976.