УДК 543.544.25

Ю.В. СНИГИРЕВА, зав. уч. лабораторией (КГЭУ)
В.Ф. НОВИКОВ, профессор, д.х.н., профессор (КГЭУ)
г. Казань

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПРИСАДКИ В ТРАНСФОРМАТОРНОМ МАСЛЕ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

В высоковольтном маслонаполненном электрооборудовании широко применяется трансформаторное масло, которое является диэлектрическим материалом и служит также охлаждающей средой. При эксплуатации силовых маслонаполненных трансформаторов изоляционное масло подвергается деструкции, которая приводит к ухудшению эксплуатационных характеристик трансформаторного масла. [1-3]

С целью улучшения эксплуатации энергетического масла в него вводят антиокислительную присадку, в качестве которой наиболее часто используют ионол. Механизм влияния этой присадки заключается в торможении радикально-цепной реакции органических соединений за счет улавливания активированными молекулами ионола свободных перекисных радикалов, которые образуются в результате термического и гидролитического окисления трансформаторного масла. [4-6] Антиокислительная присадка вводится в трансформаторное масло на стадии его изготовления в количестве от 0.1 до 0.4% массы. [7] В случаях нарушения этих концентраций процесс окисления трансформаторного масла может ускоряться, что приводит к быстрому выходу из строя силовых трансформаторов. С течением времени антиокислительная присадка вырабатывается, поэтому ее содержание в трансформаторном масле необходимо постоянно контролировать. Этот контроль обычно осуществляется спектральными или хроматографическими методами, включая газо-жидкостную, высокоэффективную жидкостную и тонкослойную хроматографию.

Хроматографические методы контроля антиокислительной присадки отличаются достаточно высокой точностью. При этом в процессе пробоподготовки трансформаторного масла возникают погрешности. Трансформаторное масло имеет сложный углеводородный и неуглеводородный состав с достаточно широким интервалом температур кипения. Поэтому прямой хроматографический анализ ионола в трансформаторном масле затруднен.

С целью извлечения ионола из трансформаторного масла обычно используют жидкостную экстракцию органическими растворителями. В каче-

стве таких экстрагентов достаточно широко применяют этиловый спирт, который является относительно доступным продуктом. Однако применение этилового спирта в качестве экстрагента антиокислительной присадки приводит к невоспроизводимым результатам хроматографического анализа, так как он содержит воду. Коробейников С.М. в своих работах показал, что различная концентрация воды в этиловом спирте оказывает влияние на коэффициент распределения в системе «трансформаторное масло – ионол – этиловый спирт». Неизвлекаемые этиловым спиртом из трансформаторного масла компоненты могут накладываться на хроматографический пик ионола, что может исказить результаты количественного анализа антиокислительной присадки. [8-11]

На рис.1 приведена хроматограмма разделения и анализа этилового спирта, из которой видно, что последний в качестве примесей содержит значительное количество и других органических компонентов, которые могут искажать результаты анализа антиокислительной присадки. Поэтому поиск более эффективных органических веществ для экстракции антиокислительной присадки из трансформаторного масла и её достоверный контроль хроматографическими методами является актуальной задачей.

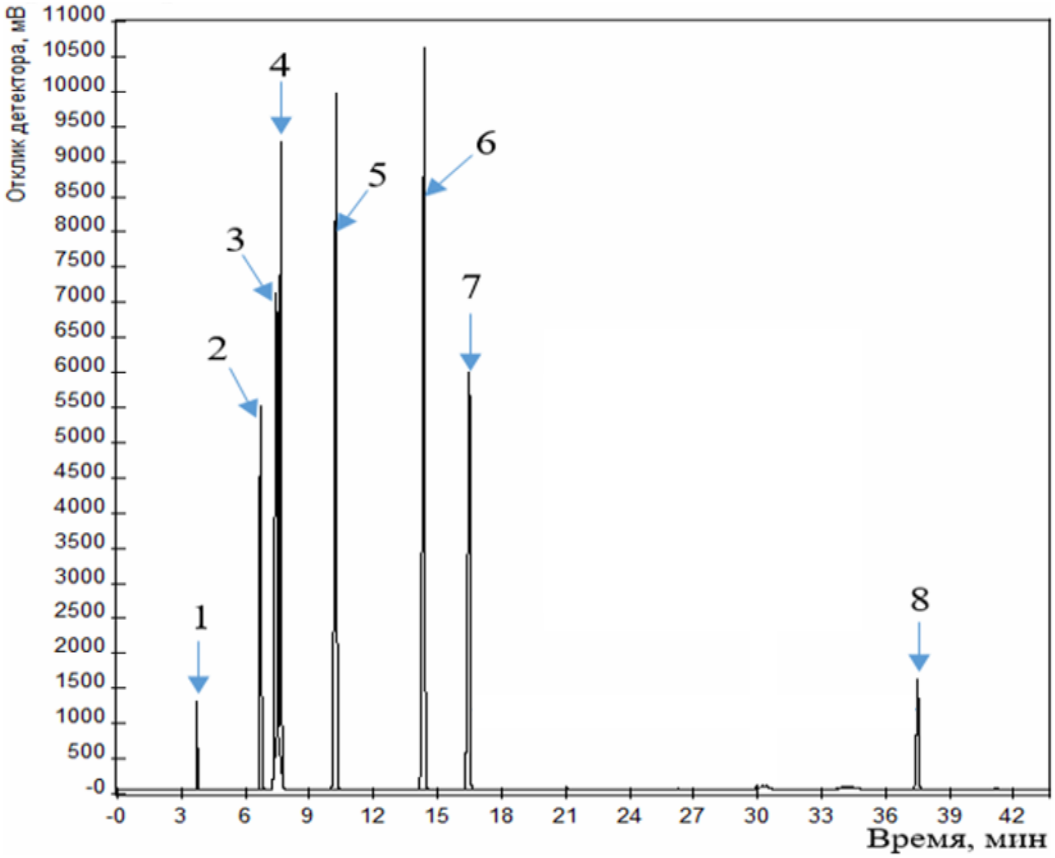

Рис. 1 Хроматограмма разделения смеси алифатических спиртов и антиокислительной присадки «Ионол»

Условия анализа: Хроматограф марки «Хромос ГХ-1000» с пламенно-ионизационном детектором, колонка капиллярная кварцевая длиной 30 м, с

внутренним диаметром 0.32 мм, заполненная Vako BoHa VB WAX P/n CF. Скорость газа носителя 0.85 мл/мин., линейное программирование температуры колонки от 40°С до 200°С со скоростью подъема температуры пять градусов в минуту. Пики на хроматограмме:
1 – Метанол, 2 – изо.-Пропанол, 3 – Этанол, 4 – н.-Пропанол, 5 – изо.-Бутанол, 6 – н.-Бутанол, 7 – изо.-Аминол, 8 – Ионол

Из рис. видно, что наблюдается достаточно хорошая эффективность и селективность хроматографического разделения всех алифатических спиртов от антиокислительной присадки «Ионол». При этом время удерживания антиокислительной присадки не превышает 38 мин.

Для экстракции антиокислительной присадки «Ионол» из трансформаторного масла можно использовать алифатические спирты, физико-химические и хроматографические свойства которые приведены табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические и хроматографические свойства алифатических спиртов.

№ п/п	Спирт	Формула	$T_{КИП}$, °С	$T_{Колонки}$ = 40 °С			H_2O%. масс
				$t_{уд.}$ мин	N_M, т.т.	K_A	
1	Метанол	CH_3OH	64.7	5.21	0.08	2.4	0.08
2	Этанол	C_2H_5OH	78.4	6.16	4.214	0.2	4.214
3	изо.-Пропанол	C_3H_7OH	82.6	5.78	1.01	0.7	1.01
4	изо.-Бутанол	C_4H_9OH	108.0	16.62	0.20	1.2	0.20
5	н.-Бутанол	$C_4H_{10}O$	117.4	24.54	0.05	0.9	0.05
6	изо.-Аминол	$C_5H_{11}OH$	132.0	39.81	0.10	0.8	0.10

где $T_{КИП,}$ °С – температура кипения, H_2O масс, % – содержание воды, $t_{уд.}$– время удерживания алифатических спиртов при температуре 40°С, N_M– эффективность на метр капиллярной хроматографической колонки, K_A – коэффициент асимметрии хроматографического пика.

Как видно из табл. все алифатические спирты характеризуются различным содержанием воды, наиболее высокое содержание которой характерно для этанола (4.214%). Кроме того, этанол является более гигроскопичным и может сорбировать влагу также из атмосферы. Наиболее низкие концентрации влаги наблюдаются для н.-бутанола (0.05%). Кроме того при хроматографическом анализе алифатических спиртов на капиллярной колонке

пик н.-бутанола является более симметричным (коэффициент асимметрии K_A = 0.9) и характеризуется большей эффективностью разделения, равной 5518 теоретических тарелок на метр хроматографической колонки. Это позволяет определять его концентрацию с меньшей погрешностью. В этой связи для экстракции ионола из трансформаторного масла более перспективным является использования н. - бутанола вместо этанола.

Таблица 2

Абсолютное время удерживания алифатических спиртов в условиях программирования температуры хроматографической колонки со скоростью подъема температуры пять градусов в минуту.

№ п/п	$T_{колонки}$, °C	Абсолютное время удерживания спиртов и ионола, мин.				
		Метанол	Этанол	н.-Бутанол	изо.-Аминол	Ионол
1	40	5.210	6.166	24.547	39.811	-
2	60	3.467	3.910	12.080	15.670	-
3	80	2.754	2.900	6.680	7.943	-
4	100	2.454	2.457	3.890	4.740	110.513
5	120	2.344	2.430	2.951	3.311	41.687
6	140	2.265	2.380	2.692	2.951	19.952
7	160	2.290	2.390	2.600	2.730	11.180
8	180	2.344	2.430	2.570	2.670	7.070
9	200	2.400	2.530	2.570	2.710	5.140
10	220	2.530	2.580	2.650	2.723	4.220

Определены абсолютные времена удерживания алифатических спиртов на капиллярной хроматографической колонке при различных температурах анализа и показано, что дл экстракции антиокислительной присадки из трансформаторного масла более предпочтительным является Бутанол, который содержит минимальное количество примесей и воды.

Список литературы:

1. Липштейн Р.А. Трансформаторное масло / Р.А. Липштейн, М.И. Шахнович. – М. : Энергоатомиздат, 1983. – 296 с.

2. СТО 70238424.27.100.053–2013 Энергетические масла и маслохозяйства электрических станций и сетей. Организация эксплуатации и технического обслуживания. Нормы и требования. – М.: Стандарт Организации НП «ИНВЭП», 2013. – 163 с.

3. Лизунова С.Д. Силовые трансформаторы / С.Д. Лизунова, А.К. Лоханина. – М.: Энергоиздат, 2004. – 616 с.

4. Yang Liua. Effects of antioxidants and acids on copper sulfide generation and migration induced by dibenzyl disulfide in oil-immersed transformers / Liua Yang, Vang Lijun, Hu Ende, Huang Jiajia // IEEJ transformers on electrical and elecnronic engineering. – 2015. – Vol. 10. – T. 4. – P. 357–363.

5. Присадка к маслам. Труды второго всесоюзного научно-технического совещания / С.Э. Крейна, П.И. Санина, Е.А. Эминова, А.П. Кулиев // М. : Химия, 1968. – 348 с.

6. Рачинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность / В.А. Лагинский. – М. : Наука, 1988. – 247 с.

7. Липштейн Р.А. О механизме действия ингибиторов окисления. Присадки к маслам / Р.А. Липштейн // В сб. тр. второго всесоюзн. научн. технич. совещание. М.: «Химия». – 1968. – С. 169–177.

8. Dickie, I. P. Macros structures of the asphaltic fractions by various instrumental methods / I. P. Dickie, T. F. Yen // Anal. Chem. – 1967. – Vol. 39. – № 14. – P. 1847–1853.

9. Коробейников С.М. Диэлектрические материалы. Новосибирск: НГТУ, 2007. – 67 с.

10. Georgiev, A. Evaluation of the antioxidation activity of ionol and piperidine towards transformers oil using FT-JR spectroscopy / A. Georgiev, I. Karutanchery, F. Topalova // Journal of molecular structure. – 2006. – Vol. 797. – № 1–3. – P. 25–53.

11. Коробейников С.М., Лютикова М.Н. Исследование технологических операций, влияющих на определение концентрации присадки Ионол в изоляционном масле высоковольтного электрооборудования//Журнал «Проблемы региональной энергетики» 2018. –С. 96 – 101.

Информация об авторах

Снигирева Юлия Вячеславовна, заведующий учебной лабораторией кафедры «Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений», ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», 420066, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51, sneg987@mail.ru

Новиков Вячеслав Фёдорович, проф., д.х.н., профессор кафедры «Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений», ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», 420066, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51, npo_aist@mail.ru