

Investigation of Technological Operations Affecting the Determination of Concentration of Ionol Additive in Insulating Oil in High-Voltage Equipment

Korobeynikov S.M.¹, Lyutikova M.N.²

¹Novosibirsk State Technical University
Novosibirsk, Russian Federation

²Federal Grid Company of Unified Energy System,
Noyabrsk, Russian Federation

Abstract. Ionol oxidation inhibitor level control is included into normative indicators list for diagnostics of internal insulation condition of any oil-filled high voltage device. Concentration of oxidation inhibitor in dielectric liquid should be from 0,08 % to 0,40 % mass. Power supply network chemistry laboratories use such methods as spectroscopy, spectrometry, chromatography and many others. Russian insulation service specialists use the method of ionol concentration measurement in oils based on gas-liquid chromatography. In the first place it is related to the fact that gas chromatographs are installed for several tasks, including definition of inhibitor's mass concentration. However, as practice shows, the use of this method for additive analysis, especially in old acidified mineral oils is linked to some difficulties. The aim of this work is identify technologic faults that may occur during definition of ionol inhibitive additive in dielectric liquid with gas-liquid chromatography method, and, as a consequence, may lead to incorrect calculation of ionol additional concentration to oil, necessary for its antioxygenic properties maintenance and high insulation quality provision during high voltage device functioning. The object of the research is insulating oil with more than 35 years' operating cycle, presenting a complex multiplex matrix of hydrocarbons and oxygenates preventing reliable determination of ionol additive with gas-liquid chromatography method. Executed researches show that the main input into "correct" final result obtention during calculation of additional additive concentration was made by such technological operations as water content in extractant and technology of sample introduction into chromatograph's evaporation tank.

Keywords: internal insulation, liquid dielectric, mineral oil, oxidation inhibitor, additive, ionol.

DOI: 10.5281/zenodo.1217282

Cercetarea operațiunilor tehnologice care afectează determinarea concentrației aditivului Ionol în uleiul izolator al echipamentelor de înaltă tensiune

Korobeinikov S. M.¹, Lyutikova M. N.²

¹FGBOU VO Universitatea de Stat din Novosibirsk
Novosibirsk, Federația Rusă

²PJSC "Compania federală de rețea a sistemului energetic unificat"
Noyabrsk, Federația Rusă

Rezumat. Controlul nivelului de aditiv Ionol antioxidant este inclus în lista obligatorie a indicatorilor atunci când se diagnostichează izolarea internă a oricărui aparat de înaltă tensiune cu ulei. Concentrația inhibitorului de oxidare în dielectricul lichid ar trebui să fie de la 0,08% până la 0,40% în greutate. În prezent, laboratoarele de chimie electrică pentru determinarea cantitativă a Ionolului în uleiurile minerale utilizează metode cum ar fi spectroscopia în infraroșu, spectrometria ultravioletă, cromatografia în strat subțire, cromatografia lichidă de înaltă performanță, cromatografia de gaz cu detector de ionizare în flacără, cromatografia de gaz cu un detector selectiv în masă.. Acest lucru se datorează în primul rând faptului că cromatografiile cu gaz sunt montate imediat sub mai multe sarcini, inclusive, determinarea concentrației masice a inhibitorului. Cu toate acestea, după cum arată practica, utilizarea acestei metode în analiza aditivilor, în special în uleiurile minerale oxidate mai vechi sunt asociate cu o serie de dificultăți. Scopul acestei lucrări este identificarea erorilor de proces care pot apărea la determinarea aditivilor inhibitori. Obiectul studiului este uleiul de transformator cu o durată de viață mai mare de 35 de ani, reprezentând o matrice poliedteră complexă de hidrocarburi și compuși oxidați care interferează cu determinarea fiabilă a aditivului de ioni prin cromatografia gaz-lichid. Studiile efectuate arată că cea mai mare contribuție la rezultatul final "corect" în calculul concentrației aditivului se face prin astfel de operațiuni tehnologice în timpul analizei ca și conținutul de apă din extractant și tehnologia de introducere a probei în evaporatorul cromatograf.

Cuvinte-cheie: izolație internă, dielectric lichid, ulei mineral, inhibitor de oxidare, aditiv, ionol.

**Исследование технологических операций, влияющих на определение концентрации присадки
Ионол в изоляционном масле высоковольтного оборудования**

Коробейников С.М.¹, Лютикова М.Н.²

¹ФГБОУ ВО Новосибирский государственный технический университет
г. Новосибирск, Российская Федерация

²ПАО «Федеральная сетевая компания Единой энергетической системы»,
г. Ноябрьск, Российская Федерация

Аннотация. Содержание антиокислительной присадки ионол в минеральном трансформаторном масле в границах нормированных значений (0,08 – 0,40 % масс.) способствует обеспечению надежной эксплуатации маслonaполненного высоковольтного электрооборудования. К одному из методов контроля концентрации ингибитора в жидком диэлектрике относится газожидкостная хроматография. Однако в том варианте, который предлагают аттестованные методики, базирующиеся на газовой хроматографии, невозможно обеспечить высокую точность определения количества ингибитора. Целью данной работы является выявление технологических ошибок, которые могут возникнуть при определении ингибирующей присадки ионол в жидком диэлектрике методом газожидкостной хроматографии и, как следствие, привести к неверному расчету добавочной концентрации ионола в масло, необходимой для поддержания его антиокислительных свойств и обеспечение высокого изоляционного качества в процессе работы высоковольтного аппарата. Объектом исследования являются трансформаторные масла разных марок (ГК, ТКп, Т-750, Nytro 11GX, Nytro 10XN), наиболее широко применяемые в российском электросетевом оборудовании. Предложенный новый способ режима хроматографирования экстрактов ионола из масла, позволяет избежать продолжительной регенерации колонки от высокополярных соединений и, как следствие, повышать достоверность анализа. При изучении влияния качества спирта с объемным содержанием этанола от 85,1 % до 99,7 % для извлечения ионола показано, что с увеличением количества воды в экстрагенте сильно снижается эффективность извлечения присадки из матрицы масла. Установленные коэффициенты распределения ингибитора в системе «изоляционное масло-ионол-растворитель» для разных марок масел (2,30-2,61) отличаются от принятого значения 2,20, а также указывают на низкую селективность этилового спирта, регламентируемого в качестве экстрагента в методиках. Технология ввода пробы спиртового экстракта ионола в испаритель хроматографа с задержкой иглы не менее чем на 10 с позволяет исключить ошибку в 30 %.

Ключевые слова: внутренняя изоляция, жидкий диэлектрик, минеральное масло, ингибитор окисления, присадка, ионол.

ВВЕДЕНИЕ

В процессе эксплуатации маслonaполненного высоковольтного оборудования жидкая изоляция работает в жестких условиях (повышенная температура, высокая напряженность электрического поля, металлические части оборудования, кислород воздуха, световая энергия и т.д.) [1-3]. В результате комплекса воздействий запускаются и ускоряются процессы окисления углеводородных соединений масла. Диэлектрик стареет, в нем образуются «опасные» низко- и высокомолекулярные соединения, способные коагулироваться и выпадать в виде осадков на активные части электрооборудования (обмотки, магнитопровод, отводы, шины, масляные каналы) [1, 4-6]. Твердый налет на важных частях оборудования ухудшает отвод тепла от нагретых его частей, кроме того полярные соединения обладают ионной и электрофоретической проводимостью, а, следовательно, снижают диэлектрические

свойства всей системы «масло-целлюлоза» [7-10]. Такие негативные изменения, происходящие в эксплуатационных диэлектриках, могут стать причиной серьезных технологических нарушений электросетевого маслonaполненного высоковольтного оборудования.

Одним из методов регулирования электро- и термохимического старения изоляционного масла является добавление в него антиокислительной присадки – ионол. В мировой электроэнергетике ионол в качестве антиокислителя углеводов изоляционного масла используется уже более 50 лет. Широкое применение ионола связано с рядом положительных особенностей. В отличие от большинства известных присадок ионол практически полностью предотвращает образование осадка хорошо очищенных масел, дает четко выраженный индуктивный период окисления, в течение которого масло практически не изменяет своих физико-химических и электроизоляционных показателей. Соединение не извлекается

силикагелем, поэтому ингибированные ионолом масла могут использоваться в трансформаторах, оборудованных термосифонными фильтрами. Присадка не влияет на газостойкость масел в электрическом поле и интенсивность частичных разрядов, не изменяет свойств твердых изоляционных материалов [6].

Ионол относится к пространственно-затрудненным фенолам [11]. Именно структура его молекулы (рис. 1.) обеспечивает способность тормозить радикально-цепные реакции органических соединений, лежащие в основе электро- и термохимического старения изоляции. Механизм ингибирования сводится к улавливанию активированными молекулами антиоксиданта свободных перекисных радикалов окисленных углеводородов масла

и образованию с ними наиболее стабильных молекул [12].

Концентрация ингибитора в маслах строго нормируется нормативными документами [13-15] и составляет от 0,08 до 0,40 % масс. Снижение концентрации ионола в рабочем трансформаторном масле до 0,05 % масс. не допустимо. Связано это с тем, что при достижении указанного уровня концентрации присадка проявляет проокислительные свойства, т.е. не тормозит процесс окисления, а лавинообразно ускоряет его [12].

Поэтому специалисты служб изоляции электросетевых предприятий с установленной периодичностью постоянно осуществляют контроль расхода ингибитора в изоляционных маслах, заливаемых в высоковольтное электрооборудование.

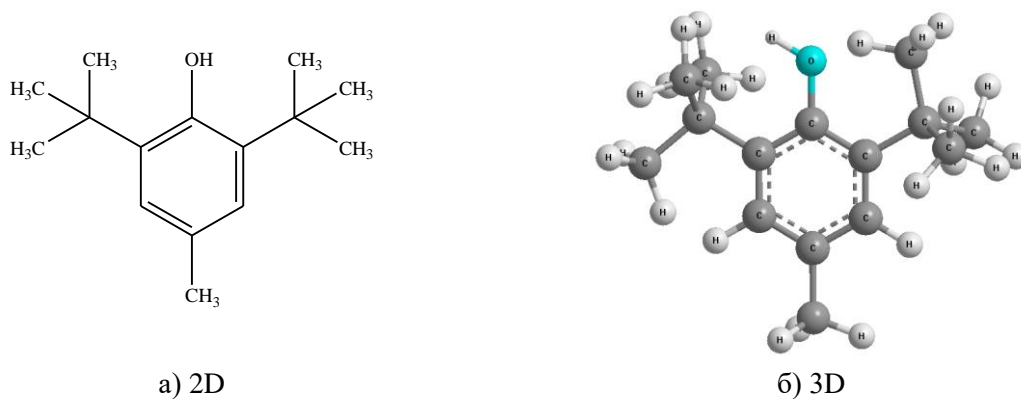


Рис. 1. Структурная формула антиокислительной присадки Ионол (2,6-ди-*т*-бутил-4-метилфенол).

I. ПОСТАНОВКА ЦЕЛИ И ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

Сегодня, имея широкий арсенал средств измерений и инструментов, лабораторный контроль содержания присадки может проводиться несколькими методами: тонкослойная хроматография [16], высокоэффективная жидкостная хроматография [17], газовая хроматография [18], газо-жидкостная хроматография [19, 20], хромато-масс-спектрометрия, УФ-спектрометрия, ИК-спектроскопия [21]. 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 [22-24] 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 российских лабораториях электросетевого комплекса ионол 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 может быть установлены еще несколько газовых схем, позволяющих определять растворенные газы в маслах или производные фурана. Хроматограф, позволяющий выполнять 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.

Целью данной работы является выявление технологических факторов, существенно влияющих на результат анализа, и, как следствие, на конечный расчет количества присадки, необходимой для добавления в регенерированное или эксплуатационное масла, обеспечивающей его высокую стойкость к окислению и электроизоляционные свойства должного уровня.

ГХ-методика определения концентрации ионола в трансформаторном масле [19, 20], включает несколько основных операций: отбор образца, экстрагирование присадки из матрицы масла этиловым спиртом, отстаивание 2 ч. в темном месте, отбор надмасленного этанольного экстракта с помощью микрошприца, ввод в испаритель газового хроматографа, интегрирование пика на записанной хроматограмме, расчет концентрации ионола в пробе масла.

В связи с поставленной целью необходимо на основных этапах газохроматографического определения присадки смоделировать и проанализировать возможные технологические ошибки.

II. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И РЕЖИМ ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЯ

В качестве объектов исследования выбраны трансформаторные масла разных марок (ГК, ТКп, Т-750, Nytro 11GX, Nytro 10XN) наиболее широко применяемые в российском электросетевом оборудовании.

Подготовка образцов к анализу проводилась по методикам [19, 20].

В настоящей работе нами использован программируемый изотермический режим хроматографирования: температура

испарителя $T_{исп} = 200^{\circ}\text{C}$, температура термостата колонок $T_{хк} = 140^{\circ}\text{C}$, температура детектора $T_{пид} = 220^{\circ}\text{C}$ для ПИД-2, программирование температуры от 140°C до 200°C со скоростью $3^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ 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 мкл. Время хроматографирования одного измерения – 40 мин. Анализ проводили на газовом хроматографе «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 хроматограмма этанольного экстракта ионола из пробы трансформаторного масла ТКп.

III. ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ИЗОТЕРМИЧЕСКОГО РЕЖИМА ХРОМАТОГРАФИРОВАНИЯ

При использовании режимов хроматографирования, указанных в аттестованных методиках [19, 20], процесс анализа антиокислительной присадки занимает продолжительное время (5-9 ч). Основная причина загрязнения хроматографической колонки высокомолекулярными соединениями, которые одновременно с целевым компонентом переходят в этанольный экстракт. Адсорбирование неподвижной жидкой фазой колонки нежелательных тяжелых компонентов приводит к высокому фону пламенно-ионизационного детектора (ПИД) и появлению посторонних пиков (рис. 2, режим 1), что затрудняет достоверное определение концентрации ингибитора. Ионол выходит на «горбе» тяжелых углеводородов масла. Чтобы минимизировать ошибку определения присадки химикам приходится очень продолжительное время (не менее 2 ч) делать продувку или регенерировать колонку после основного анализа (записи одной хроматограммы, а их требуется две-три, чтобы выдать «правильный» результат), поднимая температуру термостата колонок и ПИД на несколько градусов выше рабочих

температур, указанных в методике. Ситуация особенно усугубляется при анализе «старых» окисленных масел, эксплуатируемые в трансформаторах несколько лет.

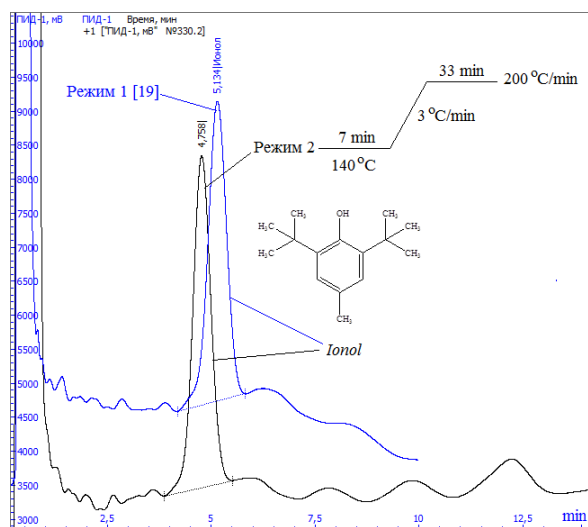


Рис. 2. Типичная хроматограмма этанольного экстракта присадки из масла.

Изотермический режим хроматографирования (рис. 2, режим 2), позволяет не проводить продолжительную регенерацию колонки после каждого анализа. С помощью подъема температуры термостата после выхода целевого компонента (ионола) удастся избавиться от имеющихся в колонке нежелательных примесей, а, следовательно, не допустить смещение нулевой линии детектора и высокого шумового фона на выходе. При использовании обычного режима работы хроматографа (рис. 2, режим 1), со временем в колонке скапливаются высокополярные соединения, которые в силу своей ионной природы сильнее и дольше удерживаются неподвижной жидкой фазой колонки и приводят к смещению времени выхода пика ионола. Изотермический режим помогает быстро очистить колонку и сам детектор от нежелательных соединений в процессе проведения анализа, а также предотвращает наслоение мешающих тяжелых углеводов на фазе хроматографической колонки.

IV. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ КАЧЕСТВА ЭКСТРАГЕНТА

В качестве экстрагирующей жидкости в методиках [19, 20] регламентирован этиловый спирт, прежде всего, в силу его малой опасности для здоровья человека (высокое значение ПДК в воздухе рабочей

зоны – 1000 мг/м³). 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 °С 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 % 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 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 ОН экранирована с двух сторон третбутильными радикалами, что хорошо видно на 3D – структурной формуле (рис. 1б).

Известно, что с увеличением числа и размера алкильных групп замещенных

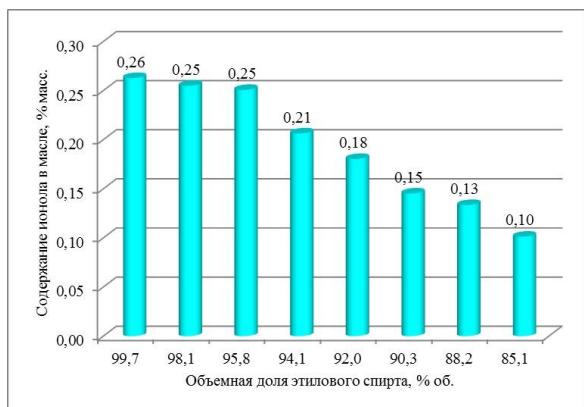


Рис. 3. Влияние концентрации этанола в водно-спиртовой смеси на извлечение ионола из масла.

фенолов растворимость алкилфенолов в воде уменьшается, растворимость в ацетоне, этаноле, эфире, бензоле, жирах, алифатических углеводородах наоборот увеличивается [11]. Спирт смешивается с водой в любых соотношениях, образуя спиртогидраты. Поэтому, очевидно, что при увеличении содержания воды в этиловом спирте - экстрагенте, целевой компонент (ионол) преимущественно остается в многокомпонентной углеводородной системе масла (рис. 3). Вышесказанное 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.

V. ИЗУЧЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПРИСАДКИ В СИСТЕМЕ «МАСЛО-ИОНОЛ-ЭКСТРАГЕНТ»

По методике [20] газожидкостное определение содержания ионола $C_{\text{ионол}}$ в изоляционном масле должно выполняться с использованием уравнения однократной жидкостной экстракции и значения, входящего в него коэффициента распределения K_p для ионола в равновесной системе «масло – ионол – экстрагент», величина которого принята 2,20 для всех марок масел.

Исследования, связанные с установлением коэффициентов распределения ионола выполняли при температуре в помещении $(21 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$ в соотношении масло-растворитель 1 к 1. Суть методики заключалась в определении

концентрации ингибитора в экспериментальном образце масла, со случайным содержанием присадки, и в этой же пробе масла с добавленным ионолом.

Коэффициент распределения в системе «трансформаторное масло – ионол - этанол» вычисляли по следующей формуле:

$$K_p = \frac{C_{\text{ионол}}^{\text{additive}}}{C_2 - C_1}, \tag{1}$$

где K_p – коэффициент распределения ионола между двумя фазами «масло-экстрагент»; $C_{\text{ионол}}^{\text{additive}}$ - концентрация добавленного к маслу ионола, %; C_2 – концентрация ионола в этанольном экстракте из масла после его добавки, % масс.; C_1 – концентрация ионола в этанольном экстракте из масла до введения присадки в масло, % масс.

В таблице 1 представлены результаты по определению коэффициента распределения ионола между двумя несмешивающимися между собой фазами (масло и 96 %-ый этанол), установленные предлагаемым методом газожидкостного хроматографирования с использованием изотермического режима (Режим 2).

Таблица 1.

Коэффициенты распределения ингибитора в системе «масло-ионол-растворитель»

Марка масла	Соотношение фаз (Масло:Экстрагент)	K_p
ГК	1:1	2,53
ТКп	1:1	2,30
Nytro 10XN	1:1	2,40
Nytro 11GX	1:1	2,44
T-750	1:1	2,61

Из таблицы 1 видно, что коэффициенты распределения как отношение концентрации ионола в масляной фазе к концентрации ионола в спирте, для разных марки масел имеют неодинаковые значения в диапазоне от 2,30 до 2,61. Прежде всего, это объясняется различием структурно-группового состава изоляционных масел, а также наличием полярных соединений, появляющихся в результате термо- и электрохимического старения жидких диэлектриков.

Полученные результаты (табл. 1), во-первых, указывают на сильное отличие от стандартной величины $K_p = 2,20$ [20], что будет оказывать существенное влияние на

конечный расчет концентрации ингибитора в жидком диэлектрике. Во-вторых, означает, что спирт не является селективным экстрагентом ионола из масла, т.е. концентрация вещества в спирте в 2,30-2,61 раза ниже равновесной концентрации в масле.

VI. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СПОСОБА ВВОДА ПРОБЫ

На этапе ввода пробы в испаритель также могут возникнуть ситуации, когда разными операторами будут получены результаты, влияющие на конечный расчет концентрации. Во-первых, из-за разной конструкции микрошприцев, а во-вторых технологии ввода пробы экстракта в испаритель хроматографа.

Таблица 2.
Влияние ввода пробы экстракта в испаритель газового хроматографа на расчет концентрации ионола в образце масла

№ п/п	Валидируемые условия ввода пробы	Концентрация ионола, % масс.
1	Микрошприц МШ-10 (производство ООО НПФ «Агат», г. Дзержинск)	0,25
	Микрошприц Хроматэк (производство ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола)	0,22
2	Ввод пробы с воздухом (2 мкл экстракта + 2 мкл воздуха)	0,25
	Ввод пробы без воздуха (только 2 мкл экстракта)	0,25
3	Ввод пробы с задержкой иглы в испарителе хроматографа в течение 10 с.	0,25
	Ввод пробы без задержки иглы в испарителе хроматографа	0,18

Примечание: во всех экспериментах объем ввода пробы 96 %-го спиртового экстракта в испаритель – 2 мкл.

В таблице 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 (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 %.

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

где n – номер условия, указанный в таблице 2.

Оценивая выборку результатов в таблице 2 по Q-критерию [25] следует отметить, что концентрация аналита 0,18 % масс. является промахом и его следует исключить из расчетов. Поскольку при $Q_{\text{крит}} (P_{\text{дов}} = 0.95, n = 6) = 0.56$ условие $Q_{\text{экс}} \leq Q_{\text{крит}}$ не выполняется ($Q_{\text{экс}} = 0.64 \geq 0.56$).

Возникновение такого отклонения можно объяснить следующим: построение калибровочной зависимости и вычисление градуировочного коэффициента проводились на этанольных экстрактах из стандартных образцов ионола в трансформаторном масле. Образцы «прокальвались» 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 некоторые микроколичества экстракта с аналитом, во-вторых, при извлечении иглы создается вакуум и часть пробы увлекается за иглой.

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 сопряжено с рядом трудностей (например: несовместимость оборудования, финансовые

затраты, связанные как с монтажом, так и техническим обслуживанием).

VII. РАСЧЕТ ДОБАВКИ ИОНОЛА

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 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 3.

$$M_{\text{ионола}} = \frac{m_{\text{ТМ}} \cdot (C_2 - C_1)}{100}, \quad (3)$$

где M – масса ионола, необходимого для стабилизации окисления трансформаторного масла, кг; $m_{\text{ТМ}}$ – 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. (рис. 3). Учитывая то, что ингибитор рекомендуется добавлять в трансформаторное масло, после предварительной регенерации диэлектрика во время ремонта электрооборудования, согласно нормативному документу [14], количество ионола после его растворения во всем объеме масла должно составлять не менее 0,20 - 0,30 % 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 формуле 3, получаем массу твердого антиокислителя (59,6 кг), необходимого для стабилизации процессов окисления жидкого диэлектрика в силовом трансформаторе.

$$M_{\text{ионола}} = \frac{40000 \cdot (0,25 - 0,10)}{100} = 59,6 \text{ кг.}$$

Однако, если определенная концентрация «ложная», то соответственно и рекомендация может быть не совсем правильной, что приведет к дополнительным и неоправданным трудозатратам и финансовым расходам. Хуже всего, когда получено завышенное содержание вещества, тогда расчет приведет к меньшей добавляемой массе ингибитора. Вследствие чего, количество присадки в работающем изоляционном масле может быть недостаточным для торможения радикально-цепного механизма окисления углеводородов, а значит, повышается риск образования полярных соединений и осадков, значительно ухудшающие электроизоляционные характеристики масла. Поэтому в ГЖХ-анализе, впрочем, как и в любом другом испытании, требуется получение достоверного стабильного результата.

ВЫВОДЫ

1. Предложенный изотермический режим хроматографирования этанольного экстракта присадки из масла позволяет снизить трудоемкость операций, связанных с регенерацией узлов хроматографа (испаритель, колонка, детектор) после проведения анализа, т.к. очистка системы от нежелательных соединений происходит в процессе проведения самого анализа. Использование изотермического режима предотвращает наслоение мешающих окисленных форм углеводородов на фазе хроматографической колонки, влияющих на достоверность полученной концентрации ионола в эксплуатируемых изоляционных трансформаторных маслах.

2. Большое влияние на полноту однократного извлечение ионола из матрицы

масла, оказывает качество экстрагента, а именно, содержание воды в этаноле более чем 4 % приводит к возникновению «заниженного» результата измеренной концентрации ингибитора в диэлектрической жидкости.

3. Ввод пробы экстракта ионола в насадочный испаритель хроматографа с задержкой иглы в течение 10 с помогает избежать возникновение 30 %-го отклонения концентрации присадки от «истинного» значения.

4. Коэффициенты распределения ингибитора в системе «масло-ионол-спирт» для разных марки масел отличаются и не совпадают со значением принятым стандартной методикой, что будет оказывать существенное влияние на конечный расчет концентрации присадки.

5. «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.

Литература (References)

- [1] Chernozhukov I.I., Kryen S.E. *Okislyaemost' mineral'nykh masel* [Oxidability of mineral oils]. Moscow, 1955. 371 p. (In Russian).
- [2] Rizvanova G.I., Gafiyatullin L.G., Garifullin M.Sh., Kozlov V.K., Turanov A.N. Osobennosti starenia transformatornogo masla v real'nykh usloviyakh ekspluatatsii [Features of aging transformer oil in real-life conditions]. *Izvestiya Vuzov. Energy Problems*, 2015, no. 9-10, pp. 91-94. (In Russian).
- [3] 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, vol. 28, no. 2, pp. 22-28.
- [4] Turanova O.A., Bikkinyaeva Yu.K., Gafiyatullin L.G., Gnezdilov O. I., Kozlov V.K., Turanov A. N. Role of Aromatic Hydrocarbons in Sediment Formation in Transformer Oil. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2014, vol. 49, no. 6, pp. 517-521.
- [5] Turanova O.A., Vandyukov A.E., Kozlov V.K., Turanov A.N. Issledovanie mekhanizma obrazovaniya osadka v transformatornom masle marki GK [Investigation of the mechanism of precipitate formation in transformer oil of GK brand]. *Optics and spectroscopy*, 2013, vol. 114 no. 4, pp. 628-631. (In Russian).
- [6] Lipshteyin R.A., Shakhnovich M.I. *Transformatornoe maslo* [Transformer oil]. Moscow, 1983. 296 p. (In Russian).
- [7] Li H., Zhong L., Yu Q., Mori S., Yamada S. The resistivity of oil and oil-impregnated pressboard varies with temperature and electric field strength. *IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul.*, 2014, vol. 21, no. 4, pp. 1851-1856.
- [8] Saruhashi Daisuke, Bin Xiang, Zhiyuan Liu, Yanabu Satoru. Thermal degradation phenomena of flame resistance insulating paper and oils. *IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul.*, 2013, vol. 20, no. 1, pp. 122-127.
- [9] Zukowski P., Kołtunowicz T.N., Kierczyński K., Subocz J., Szrot M., Gutten M., Sebok M., Jurcik J. An analysis of AC conductivity in moist oil-impregnated insulation pressboard. *IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul.*, 2015, vol. 22, no. 4, pp. 2156-2164.
- [10] Gaynullina L.R., Tutubalina V.P., Khalampidi Kh.E. Zavisimost' dielektricheskikh kharakteristik transformatornogo masla ot uglevodorodnogo sostava [Dependence of dielectric characteristics of transformer oil on hydrocarbon composition]. *Bulletin of the Technological University*, 2016, vol. 19, no. 14, 53-55. (In Russian).
- [11] Roginskyi V.A. *Fenol'nye antioksidanty. Reaktsionnaya sposobnost' i effektivnost'* [Phenolic antioxidants. Reactivity and efficiency]. Moscow, 1988. 247 p. (In Russian).
- [12] Lipshteyin R.A. O mekhanizme deystviya ingibitorov okisleniya [On the mechanism of action of oxidation inhibitors]. *Trudy 2 vsesoyuznogo nauchno-tekhnicheskogo soveshchaniya "Prisadki k maslam"* [Proceedings of the Second All-Union Scientific and Technical Meeting "Additives to oils"]. Moscow, 1968, pp. 169-177. (In Russian).
- [13] RD 34.45-51.300-97. Ob'yom i normy ispytaniy elektrooborudovaniya [Guidance Document 34.45-51.300-97. Scope and standards of electrical equipment testing]. Moscow, ENAS, 2007. 256 p.
- [14] STO 34.01-23.1-001-2017. Ob'yom i normy ispytaniy elektrooborudovaniya [Organization Standard 34.45-51.300-97. Scope and standards of electrical equipment testing]. Moscow, PSC «Rosseti», 2017. 262 p.
- [15] IEC 60296. International standard. Fluids for electrotechnical applications – Unused mineral insulating oils for transformers and switchgear. 19 p.
- [16] STO 70238424.27.100.053-2009. Energeticheskie masla i maslokhozyayistva elektricheskikh stantsiy i seteyi. Organyzatsiya

- експлуатации и технического обслуживания. Normy i trebovaniya [Organization Standard 70238424.27.100.053-2009. Energy oils and oil facilities of power plants and networks. Organization of operation and maintenance. Norms and requirements]. Moscow, INVEL, 2010. 166 p.
- [17] RD 34.43.208-95. Metodika kolichestvennogo khimicheskogo analiza. Opredelenie soderganiya prisadok v energeticheskikh maslakh metodom BEZhKh [Guidance Document 34.43.208-95. Method of quantitative chemical analysis Determination of the content of additives in energy oils by HPLC]. Moscow, RAO «UES of Russia», 1995. 6 p.
- [18] 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. 3 p.
- [19] Metodika kolichestvennogo khromatograficheskogo analiza. Opredelenie soderganiya furanovykh proizvodnykh i prisadki ionola v transformatornykh maslakh metodom gazozhidkostnoy khromatografii № MKKhA 01-99. Chast' 2. Opredelenie soderganiya ionola v transformatornykh maslakh [Method of quantitative chromatographic analysis. Determination of the content of furan derivatives and additions of ionol in transformer oils by the gas-liquid chromatography method No. MKHA 01-99. Part 2. Determination of the content of ionol in transformer oils]. Moscow, NPO «Electrum», 2010. 9 p.
- [20] STO 56947007-29.180.010.008-2008. Metodicheskie ukazaniya po opredeleniyu sodержaniya ionola v transformatornykh maslakh metodom gazovoy khromatografii [Organization Standard 56947007-29.180.010.008-2008. Methodological guidelines for determining the content of ionol in transformer oils by gas chromatography]. Moscow, PSC «FGC UES», 2007. 24 p.
- [21] GOST R MEK 60666-2013. Masla izolyatsionnye neftnyane. Obnaruzhenie i opredelenie ustanovlennykh prisadok [State Standard 60666-2013. Insulating oil oils. Detection and determination of specified additives in mineral insulating oils]. Moscow, Standartinform, 2014. 28 p.
- [22] Garifullin M.Sh., Kozlov V.K. Opredelenie kontsentratsii ionola i kislotnogo chisla v transformatornykh maslakh spektral'nym metodom [Determination of the concentration of ionol and acid number in transformer oils by the spectral method]. *Izvestiya Vuzov. Problems of energy*, 2001, no. 5-6, pp. 85-96. (In Russian).
- [23] Kozlov V.K., Valiullina D.M., Murataeva G.A. Opredelenie antioksiditel'noy prisadki ionol v transformatornom masle spektral'nym metodom [Determination of the antioxidant additive ionol in transformer oil by the spectral method]. *Energ. Tatarstan*, 2010, no. 2, pp. 55-58. (In Russian).
- [24] Garifullin M.Sh., Kozlov V.K. Pribor dlya spektral'nykh issledovaniy izolyatsionnykh masel v diapazone 600 – 1100 nm [The device for spectral studies of insulating oils in the range 600 - 1100 nm]. *Izvestiya Vuzov. Problems of energy*, 2001, no. 9-10, pp. 114-116. (In Russian).
- [25] Dvorkin V.I. *Metrologiya i obespechenie kachestva kolichestvennogo khimicheskogo analiza* [Metrology and quality assurance of quantitative chemical analysis]. Moscow, 2001. 263 p. (In Russian).

Сведения об авторах.



Коробейников Сергей Миронович,
д.ф.-м.н., профессор
Новосибирский
государственный
технический университет.
Область научных интересов:
высоковольтная
электрофизика.
E-mail:
korobeynikov@corp.nstu.ru



Лютикова Марина Николаевна,
к.х.н., ведущий инженер -
руководитель лаборатории
Службы диагностики Филиала
ПАО «ФСК ЕЭС» - Ямало-
Ненецкое ПМЭС. Область
научных интересов:
диагностика высоковольтного
оборудования.
E-mail: m.lyutikova@mail.ru