

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ  
ОДЕССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

**ЗАЙЦЕВ СЕРГЕЙ ВЛАДИМИРОВИЧ**



УДК 621.315.615.2:543.544.3: 536.24

**УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО  
КОНТРОЛЯ ПРОДУКТОВ ДЕГРАДАЦИИ ПРИ ОЦЕНИВАНИИ  
ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАСЕЛ  
ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ  
ПРЕДПРИЯТИЙ**

05.14.06 – Техническая теплофизика и промышленная теплоэнергетика

Диссертация на соискание научной степени  
кандидата технических наук

*Ідентичен за змістом з  
іншими примірниками дисертації  
Вчений секретар спеціалізованої  
вченої ради Д 41.052.04*

*Г.А. Баласанян*



Научный руководитель  
Кишневский Виктор Афанасьевич  
доктор технических наук, профессор

Одесса – 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНЫХ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	7
СПИСОК РИСУНКОВ .....	9
СПИСОК ТАБЛИЦ.....	12
ВВЕДЕНИЕ .....	15
РАЗДЕЛ 1. ОБЗОР ПУБЛИКАЦИЙ, ПОСВЯЩЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЮ СОСТОЯНИЯ И ПРОБЛЕМ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОДУКТОВ ДЕГРАДАЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАСЕЛ ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ .....	24
1.1. Маслонаполненное энергетическое оборудование промышленных предприятий и основные физико-химические процессы в энергетических маслах .....	24
1.2. Продукты деградации минеральных энергетических масел как диагностические компоненты для контроля технического состояния маслонаполненного энергетического оборудования .....	28
1.3. Хроматографические методы определения содержания продуктов деградации в минеральных энергетических маслах .....	29
1.4. Методы исследования теплофизических свойств минеральных энергетических масел .....	35
1.5. Выводы по разделу 1 .....	37
РАЗДЕЛ 2. ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ. ОБЩИЕ МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ .....	40
2.1. Разработанные математические описания процессов экстракционных равновесий в системах «энергетическое масло – растворенный компонент – экстрагент» .....	40
2.1.1. Математическое описание процессов экстракционных равновесий в системах «энергетическое масло –	

	3
растворенный компонент – экстрагент» .....	40
2.1.2. Определение коэффициента распределения для растворенного газа в системе «энергетическое масло – растворенный газ – газообразный экстрагент» .....	42
2.1.3. Определение коэффициента распределения для ионола в системе «энергетическое масло – ионол – жидкий экстрагент» .....	42
2.1.3.1. Математическое описание экстракционных равновесий при определении в энергетическом масле содержания ионола методом его добавок.....	43
2.1.3.2. Математическое описание экстракционных равновесий при различных температурах экстракции ионола из энергетического масла .....	48
2.1.4. Математическое описание изотермического экстракционного равновесия при определении в энергетическом масле содержания воды методом ее добавок .....	50
2.2. Экспериментальная установка для газохроматографического исследования продуктов деградации минеральных энергетических масел .....	52
2.3. Экспериментальная установка для исследования теплофизических свойств минеральных энергетических масел .....	57
2.4. Общие условия выполнения исследований .....	59
2.5. Методы выполнения исследований .....	60
2.6. Методы математической обработки результатов измерений при выполнении исследований .....	62
2.7. Выводы по разделу 2 .....	67
РАЗДЕЛ 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОДУКТОВ ДЕГРАДАЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАСЕЛ .....	69

3.1. Результаты исследования воздействия ультразвуковых колебаний на минеральные энергетические масла .....	69
3.2. Результаты исследования коэффициентов распределения для растворенных компонентов в системах «энергетическое масло – растворенный компонент – экстрагент» .....	70
3.2.1. Результаты исследования коэффициентов распределения в системе «энергетическое масло – растворенный газ - газообразный экстрагент» .....	70
3.2.2. Результаты исследования зависимости концентраций газов в объемах турбинного масла и воздуха над ним от соотношений этих объемов .....	75
3.2.3. Результаты исследования зависимости растворимости $H_2$ в турбинном масле от температуры .....	76
3.2.4. Результаты исследования зависимости концентраций $H_2$ в объемах насыщенного $H_2$ турбинного масла и воздуха над ним от соотношений этих объемов .....	77
3.2.5. Результаты исследования коэффициентов распределения в системе «свежее энергетическое масло – ионол – жидкий экстрагент» .....	80
3.3. Результаты исследования влияния содержания $C_3H_8$ и $C_3H_6$ в минеральном энергетическом масле на достоверность газохроматографического определения в нем содержания $C_2H_2$ .....	82
3.4. Выводы по разделу 3 .....	85
<b>РАЗДЕЛ 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАСЕЛ. ОЦЕНКА ДОСТОВЕРНОСТИ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ .....</b>	<b>88</b>
4.1. Результаты газохроматографических исследований содержания продуктов деградации в эксплуатационных минеральных энергетических маслах .....	88
4.1.1. Результаты газохроматографических исследований	

содержания газов в минеральных энергетических маслах .....	88
4.1.1.1. Результаты газохроматографических исследований содержания газов в минеральных трансформаторных маслах .....	88
4.1.1.2. Результаты газохроматографического исследования содержания газов в минеральном турбинном масле Тп-22с (марка 1) .....	94
4.1.2. Результаты газохроматографических исследований факторов, влияющих на определение содержания ионола в минеральных энергетических маслах .....	95
4.1.2.1. Влияние температуры экстракции ионола на его газохроматографическое определение в трансформаторном масле .....	95
4.1.2.2. Газохроматографическое определение коэффициентов распределения для ионола в системе «трансформаторное масло – ионол – экстрагент» при экстракции ионола различными объемами экстрагента .....	101
4.1.2.3. Исследование коэффициентов распределения для ионола в пробах эксплуатационных трансформаторных масел из энергетического оборудования .....	104
4.1.2.4. Исследование влияния химической природы экстрагента на способность экстрагирования ионола из энергетического масла .....	106
4.1.3. Результаты газохроматографических исследований содержания воды в минеральных энергетических маслах ...	107
4.2. Результаты исследования теплофизических свойств минеральных энергетических масел .....	111
4.2.1. Экспериментальный метод исследований зависимости кинематической вязкости и плотности энергетических	

масел от температуры .....	111
4.2.2. Расчетный метод исследования теплофизических свойств энергетических масел .....	115
4.2.3. Усовершенствование формул теплотехнических расчетов при оценивании эффективности маслоохладителя электрического трансформатора или паротурбинной установки .....	118
4.2.4 Рекомендации по отбору проб энергетических масел из теплотехнического оборудования .....	119
4.3. Разработка структурной схемы газового хроматографа для определения содержания продуктов деградации в минеральных энергетических маслах .....	120
4.4. Оценка достоверности полученных результатов .....	123
4.5. Выводы по разделу 4 .....	125
<b>ВЫВОДЫ .....</b>	<b>129</b>
<b>ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ .....</b>	<b>133</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ А. Инструкция по газохроматографическому определению содержания ионола и воды в минеральных трансформаторных и турбинных маслах .....</b>	<b>149</b>
<b>ПРИЛОЖЕНИЕ Б. Акты внедрения результатов диссертационной работы .....</b>	<b>186</b>

## ПЕРЕЧЕНЬ ОСНОВНЫХ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- $i$  – анализируемый компонент;
- $V_i$  – коэффициент растворимости Оствальда для  $i$ -го растворенного в трансформаторном (турбинном) масле газа;
- $K_i$  – коэффициент распределения для  $i$ -го растворенного в трансформаторном (турбинном) масле газа;
- $K_u$  – коэффициент распределения для присадки ионола;
- $R_u$  – относительная степень экстракции вещества, %;
- $V$  – объём;
- $V_2$  – объём газа;
- $V_{транс}$  – объём трансформаторного масла;
- $V_{турб}$  – объём турбинного масла;
- $V_{экс}$  – объём экстрагента;
- $t$  – температура, °С;
- $T$  – абсолютная температура, К;
- $\tau$  – время, мин;
- $S_i$  – площадь хроматографического пика для  $i$ -го компонента в растворе;
- $\varphi$  – объемная доля компонента в растворе;
- $t_{кип}$  – температура кипения, °С;
- $t_{пл}$  – температура плавления, °С;
- $d$  – диаметр капилляра вискозиметра, мм;
- $K_n$  – калибровочная постоянная вискозиметра, мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>;
- $C_a$  – содержание ароматических углеводородов в энергетическом масле, % массы;
- $C_s$  – содержание серы в энергетическом масле, % массы;
- $W_p$  – влагосодержание энергетического масла, г/т;
- $\nu$  – кинематическая вязкость энергетического масла, мм<sup>2</sup>/с;
- $\rho$  – плотность энергетического масла, кг/м<sup>3</sup>;
- $d_{15}^{15}$  – относительная плотность энергетического масла;

- $C$  – теплоемкость, кДж/(кг·К);
- $\lambda$  – теплопроводность энергетического масла, Вт/(м·К);
- $\beta_t$  – температурный коэффициент объемного расширения энергетического масла, град<sup>-1</sup>;
- $\Delta H_{eo}$  – энтальпия энергетического масла, кДж/кг;
- $\Delta H_{eo,пар}$  – энтальпия пара энергетического масла, кДж/кг;
- $\Delta H_{вин}$  – теплота испарения энергетического масла, кДж/кг;
- $\Delta H_{турб}$  – дифференциальная теплота растворения компонента в турбинном масле, кДж/моль;
- $\Delta H_{транс}$  – дифференциальная теплота растворения компонента в трансформаторном масле, кДж/моль;
- $Q$  – теплота растворения ионола, кДж/моль;
- $\sigma_{20}^{eo}$  – поверхностное натяжение на линии «энергетическое масло – воздух» при температуре 20 °С, Н/м;
- $\gamma$  – относительное отклонение результата измерения, %.

### **Сокращения:**

- АЭС – атомная электрическая станция;
- ГХ – газовая хроматография;
- ДТП – детектор по теплопроводности;
- Ист. – источник информации;
- МВИ – методика выполнения измерений;
- МНЭО – маслonaполненное энергетическое оборудование;
- НД – нормативный документ;
- ПВД – пламенно-ионизационный детектор;
- ПТУ – паротурбинная установка;
- СИТ – средство измерительной техники;
- ТЭС – тепловая электрическая станция;
- УЗ – ультразвук;
- ЭМ – энергетическое масло.



## СПИСОК РИСУНКОВ

<b>Рисунок 1.1.</b> Зависимость коэффициентов растворимости Оствальда $B_i$ от температуры для растворенных в трансформаторных маслах газов ....	26
<b>Рисунок 1.2.</b> Функциональная схема газового хроматографа для определения содержания растворенных газов в энергетическом масле .....	31
<b>Рисунок 1.3.</b> Функциональная схема газового хроматографа для определения содержания ионола в энергетическом масле .....	33
<b>Рисунок 2.1.</b> Установка для исследования фазовых равновесий в энергетических маслах .....	52
<b>Рисунок 2.2.</b> Устройство для заполнения шприцов газами .....	54
<b>Рисунок 2.3.</b> Устройство для насыщения энергетического масла потоком газа .....	55
<b>Рисунок 2.4.</b> Устройство для ускорения достижения экстракционного равновесия .....	57
<b>Рисунок 2.5.</b> Установка для исследования плотности и вязкости энергетических масел .....	58
<b>Рисунок 2.6.</b> Функциональная схема ГХ-комплекса для определения содержания диагностических газов, ионола и $H_2O$ в пробах энергетических масел .....	61
<b>Рисунок 3.1.</b> Типичная хроматограмма для растворенных газов $CO$ , $CH_4$ , $CO_2$ , $C_2H_4$ , $C_2H_6$ , $C_2H_2$ после УЗ-облучения минерального энергетического масла .....	70
<b>Рисунок 3.2.</b> Типичная хроматограмма для растворенных в трансформаторном масле газов при исследовании коэффициентов распределения для газов $CO$ , $CH_4$ , $CO_2$ , $C_2H_4$ , $C_2H_6$ , $C_2H_2$ .....	72
<b>Рисунок 3.3.</b> График для определения постоянства значений коэффициентов распределения для растворенных газов в трансформаторном масле .....	74

	10
<b>Рисунок 3.4.</b> Зависимость концентрации $H_2$ в воздухе над турбинным маслом от отношений объема воздуха к объему масла .....	79
<b>Рисунок 3.5.</b> Типичная хроматограмма для ионола в процессе анализа энергетического масла при определении $K_{i,t}$ для ионола .....	81
<b>Рисунок 3.6.</b> Хроматограмма смеси газов $CH_4$ , $CO_2$ , $C_2H_4$ , $C_2H_6$ , $C_3H_8$ , $C_3H_6$ в аргоне .....	82
<b>Рисунок 3.7.</b> Хроматограмма анализа аттестованной газовой смеси, содержащей $C_3H_8$ и $C_3H_6$ .....	83
<b>Рисунок 3.8.</b> Хроматограмма анализа газовой смеси, содержащей углеводородные диагностические газы при программировании температуры ГХ-колонки .....	84
<b>Рисунок 4.1.</b> Хроматограмма анализа пробы трансформаторного масла из трансформатора напряжения типа НКФ-330 (№ 1076511) .....	90
<b>Рисунок 4.2.</b> Зависимость коэффициентов распределения $K_u$ для ионола от температуры $t$ его экстракции этанолом .....	99
<b>Рисунок 4.3.</b> Типичная хроматограмма для $H_2O$ при вводе пробы трансформаторного масла в испаритель хроматографа .....	108
<b>Рисунок 4.4.</b> Типичная хроматограмма для $H_2O$ в процессе ее экстракции ацетонитрилом из энергетического масла при определении его влагосодержания .....	110
<b>Рисунок 4.5.</b> Зависимость кинематической вязкости от температуры для трансформаторного масла Nytro11GX .....	112
<b>Рисунок 4.6.</b> Зависимость кинематической вязкости от температуры для трансформаторного масла Т-1500 .....	112
<b>Рисунок 4.7.</b> Зависимость кинематической вязкости от температуры для трансформаторного масла ГК .....	113
<b>Рисунок 4.8.</b> Сравнительные значения зависимости кинематической вязкости трансформаторных масел Nytro11GX, ГК, Т-1500 от температуры .....	113
<b>Рисунок 4.9.</b> Структурная схема газового хроматографа для	

определения содержаний диагностических газов, ионала и  $H_2O$  в

пробах энергетических масел ..... 121

## СПИСОК ТАБЛИЦ

<b>Таблица 1.1.</b> Коэффициенты Оствальда и коэффициенты распределения для растворенных газов в энергетических маслах .....	30
<b>Таблица 1.2.</b> Показатели кинематической вязкости и плотности для исследуемых энергетических масел .....	36
<b>Таблица 2.1.</b> Аттестованные газовые смеси для насыщения энергетических масел .....	60
<b>Таблица 2.2.</b> Предельные значения величины $\beta$ .....	63
<b>Таблица 2.3.</b> Значения критерия Стьюдента $t_\alpha$ при $P = 0,95$ .....	64
<b>Таблица 3.1.</b> Зависимость усредненных значений концентраций газов в трансформаторных маслах Nytro 11GX и ГК от продолжительности их УЗ-облучения .....	69
<b>Таблица 3.2.</b> Коэффициенты Оствальда и коэффициенты распределения для растворенных газов в энергетических маслах .....	71
<b>Таблица 3.3.</b> Значения коэффициентов распределения для растворенных газов в энергетических маслах .....	72
<b>Таблица 3.4.</b> Зависимость концентраций диагностических газов в турбинном масле и в воздухе над ним от отношений $V_{нов}/V_{ео}$ .....	75
<b>Таблица 3.5.</b> Зависимость растворимости $H_2$ в турбинном масле от температуры .....	76
<b>Таблица 3.6.</b> Зависимость коэффициентов распределения для $H_2$ в турбинном масле от температуры .....	76
<b>Таблица 3.7.</b> Зависимость концентраций $H_2$ в воздухе над турбинным маслом от значений отношений объемов воздуха к объему масла $V_{нов}/V_{ео}$ .....	78
<b>Таблица 3.8.</b> Зависимость коэффициентов распределения $K_{см}$ для ионола в смесях свежих трансформаторных масел ГК и Т-1500 от содержания $\varphi_{ГК}$ масла ГК .....	80

<b>Таблица 3.9.</b> Зависимость коэффициентов распределения для ионола от температуры экстракции из масел Nytro 11GX и АЗМОЛ Тп-22с .....	81
<b>Таблица 4.1.</b> Значения коэффициентов распределения $K_i$ растворенных газов в эксплуатационных трансформаторных маслах .....	88
<b>Таблица 4.2.</b> Значения концентраций растворенных в трансформаторном масле газов в пробе масла из трансформатора АОДТГ-100000/220/150/35, № 649680 .....	91
<b>Таблица 4.3.</b> Значения коэффициентов растворимости Оствальда и коэффициентов распределения $K_i$ для растворенных газов .....	93
<b>Таблица 4.4.</b> Содержания диагностических газов в свежем и эксплуатационном турбинном масле Тп-22с (марка 1) .....	94
<b>Таблица 4.5.</b> Зависимость от температуры $t$ коэффициентов распределения $K_u$ , степеней экстракции $R_u$ и концентраций ионола в экстрактах $C_{эм}$ .....	98
<b>Таблица 4.6.</b> Результаты исследований зависимости коэффициентов распределения $K_u$ для ионола от температуры его экстракции этанолом ...	100
<b>Таблица 4.7.</b> Результаты исследования значений коэффициентов распределений для ионола в пробах эксплуатационных масел .....	103
<b>Таблица 4.8.</b> Значения коэффициентов распределения для ионола в пробах эксплуатационных трансформаторных масел из различного энергетического оборудования .....	104
<b>Таблица 4.9.</b> Зависимость коэффициентов распределения ионола в смесях трансформаторных масел от объёмных содержаний индивидуальных марок трансформаторных масел в этих смесях .....	105
<b>Таблица 4.10.</b> Значения площадей хроматографических пиков ионола при его экстракции различными экстрагентами из трансформаторного масла .....	106
<b>Таблица 4.11.</b> Режимы работы хроматографа при исследовании содержания $H_2O$ в энергетическом масле .....	107

<b>Таблица 4.12.</b> Результаты анализов влагосодержания энергетических масел .....	108
<b>Таблица 4.13.</b> Результаты ГХ-исследования содержания $H_2O$ в пробах трансформаторных масел из трансформаторов напряжения .....	110
<b>Таблица 4.14.</b> Зависимость кинетической вязкости и плотности энергетических масел от температуры .....	114
<b>Таблица 4.15.</b> Значения коэффициентов уравнения Убеллоде-Вальтера .....	115
<b>Таблица 4.16.</b> Зависимость теплоемкости и теплопроводности от температуры для турбинного масла АЗМОЛ Тп-22с .....	116
<b>Таблица 4.17.</b> Зависимость усредненных значений энтальпий $\Delta H_{eo}$ для энергетических масел от температуры .....	117
<b>Таблица 4.18.</b> Зависимость теплофизических показателей энергетических масел и их паров от марок энергетических масел .....	117
<b>Таблица 4.19.</b> Условия выполнения ГХ-измерений в измерительных каналах газового хроматографа .....	122
<b>Таблица 4.20.</b> Зависимость погрешностей результатов измерений от концентраций ионола в энергетических маслах .....	123
<b>Таблица 4.21.</b> Зависимость погрешностей результатов измерений от концентраций $H_2O$ в энергетических маслах .....	124
<b>Таблица 4.22.</b> Суммарные относительные погрешности $\delta_i$ определения концентраций растворенных газов в энергетических маслах .....	124

## ВВЕДЕНИЕ

Развитие энергетического потенциала регионов Украины вызывает повышенный спрос на такие энергетические ресурсы, как электроэнергия и тепло. Производство, передача и потребление этих энергетических ресурсов регламентировано Законами Украины «Про енергозбереження» и «Про електроенергетику». Маслонаполненное энергетическое оборудование (МНЭО) содержит различные минеральные энергетические масла (ЭМ): турбинные, трансформаторные, кабельные, конденсаторные [1, 2]. ЭМ обеспечивают надежную эксплуатацию МНЭО и выполняют функции электроизоляционной, дугогасящей, охлаждающей, смазывающей и информационной среды [3]. Длительно эксплуатируемое МНЭО подвержено повреждаемости. Распределение повреждаемости оборудования на ТЭС в среднем зависит от типа оборудования, и имеет значения: 19,8 % – турбины, 4,5 % – турбогенераторы, 1,6 % – силовые трансформаторы, 3,1 % – коммутационное оборудование, 65,6 % – паровые котлы, 5,4 % – остальное оборудование [4]. В процессе эксплуатации МНЭО необходимо выполнять его техническое диагностирование [5, 6] на основе установленных показателей и характеристик диагностирования, методов и диагностических моделей [7]. Проблема оценки фактического технического состояния МНЭО в процессе его эксплуатации является актуальной [8]. В настоящее время применяется система ремонтов с учетом реального технического состояния МНЭО, при которой МНЭО выводится в ремонт на основании технического диагностирования наличия дефектов, когда они могут быть обнаружены и устранены в процессе ремонта. При этом возрастает роль системы технической диагностики оборудования, основанная на получении достоверной информации о значениях диагностических параметров и степени их опасности [9, 10]. В процессе эксплуатации МНЭО продукты деградации минеральных трансформаторных и турбинных масел оказывают влияние на такие свойства эксплуатационных ЭМ, как плотность,

теплоемкость, теплопроводность, вязкость, поверхностное натяжение, температуру вспышки паров ЭМ, изменяя условия тепло- и массопередачи на границе раздела фаз «твердая поверхность – ЭМ», например, при эксплуатации высоковольтного электрического оборудования [11, 12] и систем обеспечения смазки трущихся поверхностей в подшипниках турбоагрегатов [13, 14]. Изменения структурно-группового состава эксплуатационных ЭМ приводят к изменениям в восприимчивости ЭМ к антиокислительной присадке – ионолу и в способности ЭМ поглощать или выделять  $H_2O$  и газы под воздействием на ЭМ электрических, электромагнитных, акустических и тепловых полей [15].

Газохроматографические (ГХ) методы анализа ЭМ позволяют обнаруживать, идентифицировать и количественно определять в них содержание продуктов деградации ЭМ [16]. По результатам этих анализов возможна техническая диагностика МНЭО на основе соответствующих диагностических моделей путем определения граничных значений содержания и скорости накопления в ЭМ продуктов их деградации [17], а также изменения концентраций ионола и  $H_2O$  в объеме ЭМ [18]. Вероятность совпадения прогнозируемого и наличия фактического дефекта в МНЭО при использовании методов диагностики, основанных на применении результатов ГХ-определения содержаний в ЭМ диагностических газов и скоростей изменения их концентраций, достигает 95 % [19].

**Актуальность темы.** В настоящее время значительная часть парка МНЭО Украины превысила или приближается к граничным срокам эксплуатации. Проблема диагностики такого оборудования для обеспечения энергетической безопасности Украины является актуальной. Образующиеся при эксплуатации МНЭО газообразные, жидкие, и твердые продукты деградации ЭМ и электрической изоляции влияют на физико-химические и теплофизические показатели ЭМ. При этом концентрации растворенных газов могут быть в диапазоне  $1 \cdot 10^{-4} - 5$  % объемных (об.). ГХ-анализ ЭМ позволяет выявлять дефекты электрического и термического характера в



МНЭО путем определения концентраций диагностических компонентов - растворенных газов ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ),  $H_2O$  и ионола. Применяемые в настоящее время ГХ-методы анализа ЭМ, основанные на экстракции продуктов деградации ЭМ экстрагентами и ГХ-анализе полученных экстрактов, в недостаточной мере учитывают влияние на точность измерений концентраций диагностических компонентов в ЭМ температуры экстракции этих компонентов из ЭМ, различия физико-химических свойств эксплуатационных и градуировочных ЭМ, присутствия накопленных в ГХ-колонках компонентов от предыдущих анализов и их воздействие на результат последующего ГХ-анализа ЭМ. Широкий спектр контролируемых компонентов и диапазонов измеряемых величин требует применения нескольких газовых хроматографов и ГХ-методик выполнения измерений (МВИ) с необходимой точностью результатов измерений. Таким образом, необходимо провести комплекс исследований, направленных на повышение достоверности диагностики МНЭО по результатам ГХ-анализов ЭМ путем повышения точности ГХ-определения содержания диагностических газов, ионола и  $H_2O$ .

**Связь работы с научными программами, планами, темами.** Работа выполнена в соответствии с Государственной программой Украины научного направления 04.06 «Екологічно чиста енергетика та ресурсозберігаючі технології», а также планом научно-исследовательских работ «Водно-хімічний режим оборотних систем охолодження електростанцій та промислових підприємств» (номер Госрегистрации 0109U008465), «Переведення теплових та атомних електростанцій, міських енергогенеруючих та опалювальних установок, а також систем охолодження потужних енергоємних підприємств на живлення біологічно очищеними побутовими і промисловими стоками, морськими і шахтними водами» (номер Госрегистрации 0112U000570), «Дослідження ефективності роботи сучасного водопідготовчого обладнання, паливного обладнання та водно-хімічних режимів ТЕС та АЕС» (номер Госрегистрации 0107U001963).

**Цель и задачи исследования.** Целью исследования является повышение достоверности определения диагностических показателей МНЭО путем усовершенствования ГХ-методов определения содержания диагностических газов, ионола и  $H_2O$  в минеральных ЭМ при оценивании их теплофизических свойств.

Поставленная цель достигается решением следующих задач:

- усовершенствованием методики расчета концентраций диагностических компонентов в ЭМ и процедур их экстракции из ЭМ;
- разработкой экспериментальной установки для исследований вязкости и плотности ЭМ и ГХ-измерений в пробах ЭМ концентраций диагностических газов, ионола и  $H_2O$  при воздействии на эти пробы температур и ультразвуковых (УЗ) колебаний;
- исследованием характера влияния концентраций растворенных в ЭМ газов  $C_3H_8$  и  $C_3H_6$  на достоверность ГХ-определения в концентрации диагностического газа  $C_2H_2$  при различных температурах эксплуатации ГХ-колонки хроматографа;
- исследованием характера влияния УЗ-колебаний на кинетику образования диагностических газов в ЭМ и на значения коэффициентов распределения в системах «ЭМ – растворенный диагностический газ – газообразный экстрагент» для трансформаторных масел ГК, Т-1500, Nytro 11GX;
- исследованием коэффициентов распределения для растворенных диагностических газов в системе «турбинное масло АЗМОЛ Тп-22 – растворенный газ – газообразный экстрагент»;
- исследованием характера влияния температуры на растворимость  $H_2$  и на значения коэффициентов распределения в системе «турбинное масло АЗМОЛ Тп-22с – растворенный  $H_2$  – газообразный экстрагент»;
- исследованием характера влияния температуры на экстракцию ионола из трансформаторных масел ГК, Т-1500, Nytro 11GX и из турбинного масла АЗМОЛ Тп-22с этанолом, изопропанолом, а так же на значения

коэффициентов распределения для ионола в системах «ЭМ – ионол - экстрагент»;

– исследованием характера влияния температуры на показатели кинематической вязкости, плотности, теплоемкости, теплопроводности, энтальпии, коэффициентов объемного расширения турбинного масла АЗМОЛ Тп-22с и трансформаторных масел ГК, Т-1500, Nytro 11GX;

– формулированием рекомендаций для выбора оптимальной структурной схемы газового хроматографа и оптимальных методик ГХ-определения содержания диагностических газов, ионола и  $H_2O$  из одной пробы ЭМ.

**Объект исследования:** минеральные трансформаторные масла ГК, Т-1500, ТКп, Т-750, Nytro 10GX, Nytro 11GX и турбинные масла АЗМОЛ Тп-22с и Тп-22с (марка 1).

**Предмет исследования:** ГХ-методы определения содержаний диагностических газов  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ , ионола и  $H_2O$  в минеральных ЭМ разных марок и в их смесях.

**Методы исследования:** методы математического описания экстракционных равновесий; моделирование экстракционных равновесий; ГХ-методы определения коэффициентов распределения в системах «ЭМ – растворенный компонент – экстрагент» и содержания в ЭМ газов, ионола и  $H_2O$ ; кулонометрический метод определения  $H_2O$  в ЭМ; методы определения вязкости и плотности ЭМ; расчетные методы определения теплоемкости, теплопроводности, энтальпии, температурных коэффициентов расширения ЭМ и теплоты растворения  $H_2$  в ЭМ; статистические методы математической обработки результатов измерений.

**Научная новизна полученных результатов:**

– впервые показано, что растворенные газы  $C_3H_8$  и  $C_3H_6$  в трансформаторных и турбинных маслах влияют на достоверность ГХ-определения в них концентрации диагностического газа  $C_2H_2$  при различных температурах эксплуатации ГХ-колонок газового хроматографа, что позволяет оптимизировать условия разделения компонентов  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_2H_2$

в ГХ-колонке;

– впервые показано, что коэффициенты распределения для растворенных диагностических газов  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$  в системе «турбинное масло АЗМОЛ Тп-22с – растворенный газ – газообразный экстрагент» при температуре  $20\text{ }^{\circ}C$  близки к соответствующим значениям для растворов этих газов в трансформаторных маслах, что позволяет разработать ГХ-метод определения содержания этих газов в турбинных маслах для диагностики турбогенераторов;

– впервые показано, что УЗ-облучение трансформаторных масел ГК, Т-1500, Nytro 11GX при частотах 35 – 125 кГц приводит к генерированию в них диагностических газов и что коэффициенты распределения в системах «ЭМ – растворенный диагностический газ – газообразный экстрагент», полученные при растворении смеси этих газов в чистых трансформаторных маслах и полученные после УЗ-облучения чистых трансформаторных масел, идентичны, что позволяет получать в ЭМ растворы этих газов без использования их аттестованных газовых смесей или чистых газов;

– впервые исследован характер влияния температуры на растворимость  $H_2$  и на значения коэффициентов распределения в системе «турбинное масло АЗМОЛ Тп-22с – растворенный  $H_2$  – газообразный экстрагент», и показано, что в интервале температур  $15 - 75\text{ }^{\circ}C$  коэффициенты распределения для  $H_2$ , а так же растворимость  $H_2$  в этом масле с понижением температуры понижаются, и это позволяет разработать систему безопасной эксплуатации турбоагрегата с  $H_2$ -охлаждением;

– впервые исследован характер влияния температуры на экстракцию ионола из трансформаторных масел ГК, Т-1500, Nytro 11GX и турбинного масла АЗМОЛ Тп-22с этанолом, изопропанолом, ацетонитрилом. Показано, что в интервале температур  $15 - 75\text{ }^{\circ}C$  с повышением температуры степень экстракции ионола экстрагентом увеличивается, значения коэффициентов распределения в системах «ЭМ – ионол – экстрагент» для ионола уменьшаются и приближаются к единице, а зависимость коэффициентов

распределения для ионола от температуры имеет экспоненциальный характер. Это позволяет прогнозировать значения коэффициентов распределения для ионола и выбрать оптимальный диапазон температур для экстракции ионола из ЭМ;

– получили дальнейшее развитие исследования характера влияния температуры в интервале 15 – 90 °С на показатели кинематической вязкости, плотности, теплоемкости, теплопроводности, энтальпии, коэффициентов объемного расширения турбинного масла АЗМОЛ Тп-22с и трансформаторных масел ГК, Т-1500, Nytro 11GX. Показано, что для трансформаторных масел повышение температуры выше 20 °С приводит к снижению различий в значениях кинематической вязкости, и следовательно, для идентификации свежих масел показатель кинематической вязкости необходимо определять при постоянной температуре в диапазоне 10 – 15 °С.

**Практическое значение полученных результатов:**

– усовершенствованы методики расчета концентраций в ЭМ ионола и H<sub>2</sub>O, использующие процедуры их жидкостной экстракции из ЭМ, а также ГХ-анализа экстрактов, отличающиеся учетом концентраций ионола и H<sub>2</sub>O в экстрагентах, что позволяет повысить точность результатов измерений;

– разработана методика ГХ-определения коэффициентов распределения в системе «ЭМ – растворенный газ – газообразный экстрагент» для растворенных диагностических газов с использованием УЗ-облучения ЭМ;

– разработана методика ГХ-определения коэффициентов распределения для ионола в системе «трансформаторное (турбинное) масло – ионол – жидкий экстрагент (этанол, изопропанол, ацетонитрил)» методом стандартной добавки ионола, что сокращает количество и продолжительность измерительных операций и повышает точность результатов измерений;

– обнаруженные в эксплуатационном турбинном масле Тп-22с (марка 1) диагностические газы позволяют определять дефекты электрического или термического характеров в подшипниках турбогенератора;

– усовершенствованы структурная схема газового хроматографа и методики ГХ-измерений для определения содержаний в ЭМ растворенных газов, ионола и суммы растворенной и свободной  $H_2O$ , что повышает точность результатов выполненных измерений и уменьшает количество измерительных процедур, а также материальные и финансовые затраты;

– результаты работы, касающиеся ГХ-определения содержаний растворенных газов внедрены в учебный процесс кафедры «Технологии воды и топлива» ОНПУ по дисциплине «Подготовка, контроль топлива и масел»;

– результаты работы, касающиеся ГХ-определения содержаний ионола и  $H_2O$  в трансформаторных и турбинных маслах, использованы в ГП «НАЭК «Энергоатом» при разработке нормативных документов СОУ НАЭК 006:2011 и СОУ НАЭК 085:2015.

**Личный вклад соискателя.** Постановка цели и задач выполнены совместно с научным руководителем. Основные научные положения, разработки математических описаний, технологических схем, методик исследований и экспериментальных установок для изучения фазовых равновесий и ГХ-анализа проб ЭМ, а также выводы, предложения и рекомендации выполнены и получены автором лично. Разработка экспериментальной установки и методик исследований теплофизических свойств ЭМ выполнены совместно с научным руководителем. Изготовление, сборка и наладка экспериментальных установок выполнены в соавторстве со специалистами кафедры «Технологии воды и топлива» Одесского национального политехнического университета МОН Украины, но вклад соискателя является определяющим. Личный вклад соискателя в публикациях приведен в списке опубликованных работ по теме диссертации.

**Апробация результатов диссертации.** Основные результаты выполненных исследований докладывались, обговаривались на следующих конференциях, семинарах и совещаниях: семинар специалистов служб диагностики ЮЭС НЭК «Укрэнерго» «Діагностика оливонаповненого трансформаторного обладнання», г. Одесса (Украина), 3 – 4 февраля 2004 г.;

совещание Совета специалистов НИЦ ЗТЗ «Сервис» «Розробка нормативних документів для хроматографічного ГХ-аналізу ізоляційних олив та діагностики трансформаторного оливнонаповненого обладнання за результатами цих аналізів», г. Запорожье, (Украина), 14 – 17 марта 2006 г.; V Международный форум «Паливно-енергетичний комплекс України: сьогодення та майбутнє», г. Киев (Украина), 26 – 28 сентября 2007 г.; семинар электротехнической секции Научно-технического совета НЭК «Укрэнерго» «Вимірювальні оливнонаповнені трансформатори струму та напруги 110 – 750 кВ. Діагностика. Рекомендації щодо подовження ресурсу», г. Киев (Украина), 17 – 21 ноября 2008 г.; Международный научно-практический семинар «Технологии подготовки воды в энергетике и промышленности, их влияние на безопасность и надежность эксплуатации оборудования», г. Одесса (Украина), ОНПУ, 21 – 25 мая 2012 г.; совещание Совета специалистов-химиков ГП НАЭК «Энергоатом», г. Киев (Украина), 10 – 12 декабря 2013 г. и 16 – 18 декабря 2014 г.

**Публикации.** Основные результаты диссертации изложены в научных работах: 10 работ в специализированных изданиях, 6 из которых входят в международную науко-метрическую базу данных.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех разделов, общих выводов, перечня использованных источников из 131 наименования, двух приложений. Полный объем диссертации составляет 189 страницы и содержит 26 рисунков и 36 таблиц.

## РАЗДЕЛ 1

# ОБЗОР ПУБЛИКАЦИЙ, ПОСВЯЩЕННЫХ ИССЛЕДОВАНИЮ СОСТОЯНИЯ И ПРОБЛЕМ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПРОДУКТОВ ДЕГРАДАЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАСЕЛ ТЕПЛОТЕХНИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

### 1.1. Маслонаполненное энергетическое оборудование промышленных предприятий и основные физико-химические процессы в энергетических маслах

В электрическом МНЭО, используемом в промышленных предприятиях Украины, применяется высоковольтное оборудование классов напряжения 35 – 750 кВ, заполненное минеральными ЭМ [20, 21]. На ТЭС и АЭС эксплуатируют [22]: паротурбинные установки (ПТУ) с применением минеральных или синтетических огнестойких турбинных масел [23]; силовые электрические трансформаторы и автотрансформаторы, шунтирующие реакторы, высоковольтные вводы, измерительные трансформаторы тока и напряжения, маслонаполненные выключатели, заполненные трансформаторными маслами; силовые электрические кабельные линии, заполненные кабельными маслами [24 – 29]. МНЭО может быть выполнено в герметичном и негерметичном исполнениях по отношению к обеспечению защиты ЭМ от воздействия на него атмосферного воздуха [30 – 33]. В ПТУ для обеспечения охлаждения и электрической изоляции электрических обмоток турбогенераторов используют воздух, водород ( $H_2$ -охлаждение), дистиллированную воду, электроизоляционные масла (трансформаторные, кабельные). Одним из элементов ПТУ является Единая система маслоснабжения паровой турбины и электрического генератора потоками минерального или синтетического огнестойкого ЭМ [34, 35],



предназначенная для подачи ЭМ в подшипники турбины, электрического генератора и возбuditеля, а также в систему автоматического регулирования, что в значительной мере обеспечивает надежность работы ПТУ. В турбогенераторах с  $H_2$ -охлаждением предотвращение утечки  $H_2$  в месте выхода вала ротора из корпуса электрогенератора осуществляется посредством специальных масляных уплотнений вала [36]. В настоящее время газоанализаторы позволяют определять концентрации  $H_2$  в картерах подшипников на уровне 1 % об. и выше [37]. В связи с этим определение содержания  $H_2$  при минимально возможной концентрации  $H_2$  в картерах подшипников, например на уровне концентраций  $1 \cdot 10^{-4}$  % об., имеет важное практическое значение, позволяя определять дефект, связанный с прорывом  $H_2$  в картеры подшипников, на ранней стадии его образования.

Физико-химические свойства трансформаторных и турбинных масел оказывают влияние на условия их эксплуатации в МНЭО, влияя на теплофизические свойства этих масел, накопление в них растворенных газов,  $H_2O$ , а так же на восприимчивость к антиокислительной присадке – ионолу и на её расходование в процессе эксплуатации этих масел [38, 39].

Структурно-групповой состав трансформаторных и турбинных масел в процессе их эксплуатации изменяется и влияет на их теплофизические свойства: плотность, вязкость, теплоемкость, теплопроводность, поверхностное натяжение, температуру вспышки паров ЭМ [40].

В работе [41] В.М. Коновалов и др. отметили, что вода в свободном или эмульгированном состоянии в турбинном масле препятствует смазыванию, снижая несущую способность масляной пленки, ведет к преждевременному отказу подшипников, зубчатых колес, поршней и других деталей, чувствительных к износу, а также к химической коррозии металла подшипников.

Трансформаторные и турбинные масла в процессе эксплуатации изменяют свои химические, физико-химические, теплофизические, электрофизические свойства под влиянием различных факторов:

температуры, электрического поля, молекулярного кислорода, влажности ЭМ, воздействия акустических колебаний, взаимодействия с конструкционными материалами МНЭО. Скорость окисления ЭМ и характер образующихся продуктов деградации зависят от химического состава ЭМ и условий эксплуатации. Образующиеся продукты деградации вызывают коррозию конструкционных материалов, могут растворяться в ЭМ или выпадать в виде шлама на активных частях оборудования, затрудняя отведение тепла или снижая смазывающую способность ЭМ [42 – 44]. Под воздействием тепловых и электрических полей в МНЭО на ЭМ и на твердую изоляцию на основе целлюлозы могут образовываться газы  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ , выделяющиеся в свободном виде или растворяющиеся в ЭМ [45].

В работе [15] Р.А. Липштейн и М.И.Шахнович показали зависимость усредненных значений коэффициентов растворимости Оствальда  $B_i$  от температуры растворения  $i$ -го газа в трансформаторных маслах (рис. 1.1).

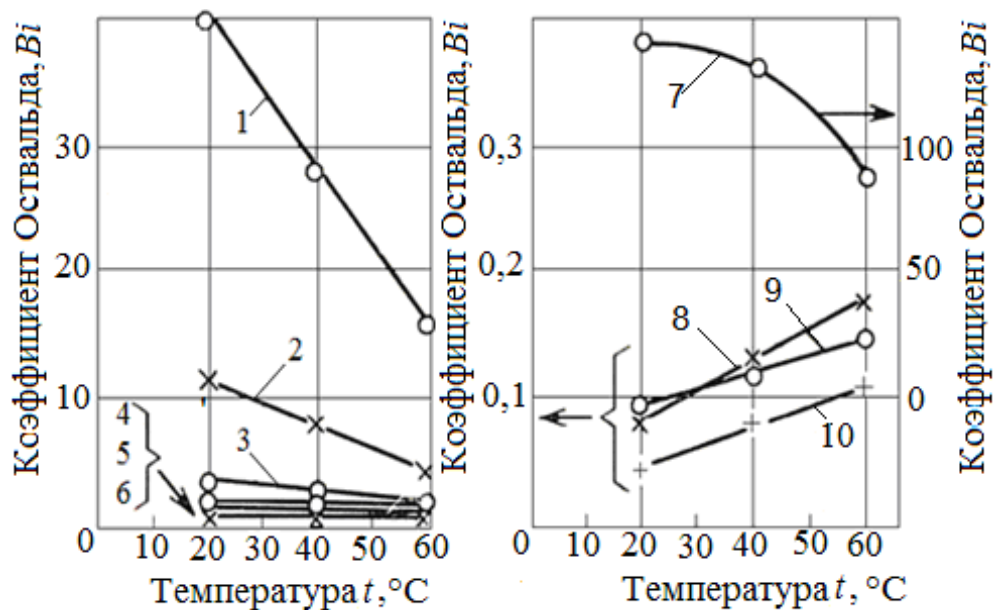


Рисунок 1.1 – Зависимость коэффициентов растворимости Оствальда  $B_i$  от температуры для растворенных в трансформаторных маслах газов: 1 –  $C_4H_{10}$ ; 2 –  $C_3H_8$ ; 3 –  $C_2H_6$ ; 4 –  $C_2H_4$ ; 5 –  $C_2H_2$ ; 6 –  $CH_4$ ; 7 –  $CO_2$ ; 8 –  $O_2$ ; 9 –  $CO$ ; 10 –  $N_2$ .

Эта зависимость (см. рис. 1.1) характеризует усредненные значения

растворимостей газов в минеральных трансформаторных маслах независимо от их марок и эксплуатационного состояния, и показывает, что для газов  $O_2$ ,  $CO$ ,  $N_2$  понижение температуры в интервале  $60 - 20$  °С приводит к снижению значений  $B_i$ . При этом в работе [15] зависимость  $B_i$  от температуры для растворенного в трансформаторных маслах газа  $H_2$  не приведена.

В работе [46] Л.О. Маневич отметил, что растворимости газов  $O_2$ ,  $N_2$ , воздуха в трансформаторных маслах с понижением температуры в интервале  $120 - 0$  °С уменьшаются линейно, а растворимость  $H_2O$  в интервале температур  $100 - 0$  °С – уменьшается нелинейно.

В работе [11] Р.А. Липштейн и др. отметили, что коэффициенты распределения в системе «трансформаторное масло – растворенный газ – газообразный экстрагент» для растворенных газов  $CO$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  с понижением температуры уменьшаются в интервале температур  $70 - 10$  °С.

Наличие таких эффектов может быть характерно и для минеральных турбинных масел, что требует выполнения исследований, связанных с установлением такой зависимости, например для  $H_2$ , имеющей практическое значение для турбоагрегатов с  $H_2$ -охлаждением и системой маслоснабжения подшипников.

В работе [47] В.А. Дементьев отметил, что при местном повышении температуры в зоне трения трущихся поверхностей ПТУ до значения  $150$  °С и выше минеральное турбинное масло будет разлагаться с образованием газов  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_4H_8$ . Содержание этих газов в турбинном масле может быть определено ГХ-методом. Это позволит идентифицировать термический дефект в зоне трения трущихся поверхностей на его ранней латентной стадии развития, когда датчики температуры еще не показывают превышение температуры выше установленной нормы.

Авторы работ [48 – 50] отмечают, что в высоковольтном МНЭО, содержащем магнитопровод и электрические обмотки, а также при

эксплуатации насосного оборудования и элементов конструкции ПТУ в объеме ЭМ возникают акустические колебания, частота которых может находиться в пределах от 50 Гц до 200 МГц.

В работах [51 – 54] отмечено, что воздействие УЗ-поля на минеральные изоляционные жидкости в кавитационном режиме приводит к газообразованию и глубокому разложению органической основы химических соединений.

В связи с этим представляют практический интерес исследования кинетики генерирования диагностических газов в современных минеральных трансформаторных и турбинных маслах, облученных УЗ-колебаниями.

## **1.2. Продукты деградации минеральных энергетических масел как диагностические компоненты для контроля технического состояния маслонаполненного энергетического оборудования**

К основным диагностическим показателям, характеризующим техническое состояние МНЭО и вид дефектов в нем в соответствии с нормированными диагностическими моделями и определяемыми по результатам ГХ-анализа ЭМ, относятся значения [17]: концентраций растворенных в ЭМ диагностических газов  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$  и скоростей их изменения; суммы концентраций растворенных в ЭМ углеводородных газов ( $\Sigma C_xH_y$ ) =  $CH_4 + C_2H_6 + C_2H_4 + C_2H_2 + C_3H_8 + C_3H_6$ ); отношений растворенных в ЭМ концентраций газов  $\frac{CH_4}{H_2}$ ,  $\frac{C_2H_2}{C_2H_4}$ ,  $\frac{C_2H_4}{C_2H_6}$ ,  $\frac{CO_2}{CO}$ ,  $\frac{CH_4}{H_2}$ ,  $\frac{C_2H_2}{H_2}$ ,  $\frac{O_2}{N_2}$ ,  $\frac{C_2H_4}{C_2H_2}$ ,  $\frac{CH_4 + C_2H_6 + C_2H_4}{C_2H_2}$ ,  $\frac{C_4H_8}{\Sigma C_xH_y + H_2}$  [55]; расчетной температуры  $t_m = 320 \cdot \lg(C_2H_4/C_2H_6) + 530$  °С в зоне термического дефекта в МНЭО [55]; концентрации ионола и  $H_2O$  в ЭМ [56]; концентрации  $H_2$  в системе маслоснабжения турбогенератора ПТУ [57].

В работе [58] В.В. Бузаев и др. отметили, что все указанные

диагностические показатели используются в различных диагностических моделях для технической диагностики МНЭО на основе ГХ-определения концентраций диагностических газов.

### 1.3. Хроматографические методы определения содержания продуктов деградации в минеральных энергетических маслах

ГХ-методы определения содержаний растворенных газов и ионола в ЭМ основаны на применении процедур экстракции анализируемого компонента из ЭМ соответствующим экстрагентом и ГХ-анализе полученного экстракта с использованием метода абсолютного градуирования газового хроматографа. Расчетная формула имеет вид [59]:

$$C_{эм} = \frac{S_k}{K_{ГР}} \cdot \left( K_p + \frac{V_э}{V_{эм}} \right), \quad (1.1)$$

где  $C_{эм}$  – концентрация определяемого компонента в анализируемом ЭМ;

$S_k$  – площадь ГХ-пика для определяемого компонента;

$K_{ГР}$  – градуировочный коэффициент, определяемый при градуировании газового хроматографа;

$V_{эм}$  и  $V_э$  – объём анализируемого ЭМ и экстрагента (газообразного, жидкого);

$K_p$  – коэффициент распределения для определяемого компонента в равновесной экстракционной системе «ЭМ – растворенный компонент – экстрагент» (для газов  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  вместо  $K_p$  допускается использование соответствующего коэффициента растворимости Оствальда  $B_i$  [59]).

Коэффициенты распределения  $K_p$  для растворенных диагностических газов определяют ГХ-методом путем последовательной двукратной экстракции растворенного газа из ЭМ одинаковыми объемами чистого газообразного экстрагента и применением расчетной формулы [59, 60]:

$$K_p = \frac{S_1}{S_2 - S_1} \cdot \frac{V_{\text{Э}}}{V_{\text{ЭМ}}}, \quad (1.2)$$

где  $S_1, S_2$  – площади ГХ-пиков для компонента после первой и второй его экстракции, соответственно.

**Контроль содержания растворенных газов в ЭМ.** В работах [59, 61, 62] приведены значения коэффициентов Оствальда  $B_i$  и коэффициенты распределения  $K_{mm}$  для растворенных в ЭМ газов  $\text{H}_2, \text{CH}_4, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8$  в стандартных условиях. В работах [63 – 66] авторы S. Ferreto, K. Torkos, Y. Leblanc, M. Duval, J. Hubert и др. изложили ГХ-методы определения содержания этих газов в ЭМ двумя вариантами – вариантом равновесного распределения анализируемых газов между пробой трансформаторного масла и газообразным экстрагентом или термовакуумного выделения анализируемых газов из пробы трансформаторного масла. Приведенные в работе [59] значения коэффициентов распределения для растворенных газов  $\text{C}_3\text{H}_6, \text{C}_3\text{H}_8$  отличаются от приведенных значений в работе [67] авторами Б. В. Иоффе, М. И. Косткиной и А. Г. Виттенбергом, например для растворенных газов:  $B_i(\text{C}_2\text{H}_6) = 2,40$  и  $K_{mm}(\text{C}_2\text{H}_6) = 2,89$  по [59] и  $K_{mm}(\text{C}_2\text{H}_6) = 2,48$  по [67];  $B_i(\text{C}_3\text{H}_6) = 12,5$  по [59] и  $K_{mm}(\text{C}_3\text{H}_6) = 8,12$  по [67];  $B_i(\text{C}_3\text{H}_8) = 19,46$  по [59] и  $K_{mm}(\text{C}_3\text{H}_8) = 8,76$  по [67].

В табл. 1.1 приведены коэффициенты Оствальда и коэффициенты распределения для растворенных газов в ЭМ (значения  $K_{mm}^*$  взяты из работы [67]).

Таблица 1.1 – Коэффициенты Оствальда и коэффициенты распределения для растворенных газов в энергетических маслах

Газ	$\text{H}_2$	$\text{CH}_4$	$\text{C}_2\text{H}_6$	$\text{C}_2\text{H}_4$	$\text{C}_2\text{H}_2$	$\text{C}_3\text{H}_6$	$\text{C}_3\text{H}_8$	$\text{C}_4\text{H}_8$	CO	$\text{CO}_2$
$B_i$	0,05	0,43	2,40	1,70	1,20	12,5	19,46	33,0	0,12	1,08
$K_{из}$	0,06	0,45	2,89	1,82	1,21	–	–	–	0,16	1,17
$K_{mm}^*$	0,05	0,39	2,48	1,54	1,16	8,12	8,76	–	–	–

Исходя из данных табл. 1.1 автор диссертации предполагает, что

экспериментальное определение значений коэффициентов распределения для растворенных в ЭМ диагностических газов  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$  в системе «ЭМ – растворенный газ – газообразный экстрагент» имеет практическое значение для реализации ГХ-метода определения концентраций этих газов в современных ЭМ.

В работе [59] приведена функциональная схема газового хроматографа для определения содержаний в ЭМ растворенных газов  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  (рис. 1.2). Расчет концентраций растворенных газов в ЭМ выполняют по формуле (1.1).

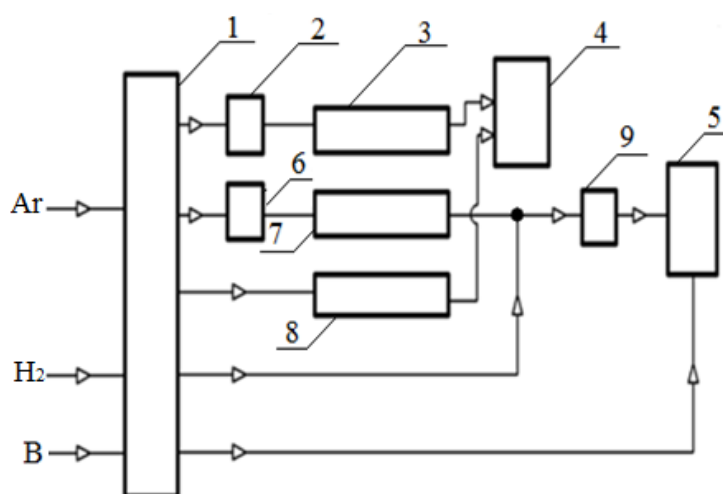


Рисунок 1.2 – Функциональная схема газового хроматографа для определения содержания растворенных газов в энергетическом масле: 1 – блок подготовки газов; 2, 6 – газовые краны-дозаторы; 3 – ГХ-колонка для анализа  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ; 4 – ДТП; 5 – ПИД; 7 – ГХ-колонка для анализа  $CO$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_2$ ; 8 – колонка сравнения ДТП; 9 – метанатор;  $Ar$ ,  $H_2$ ,  $B$  – вход  $Ar$ ,  $H_2$ , воздуха, соответственно.

Авторы работ [59, 68 – 71] отмечают, что при ГХ-определении содержания газов в ЭМ, разделение ГХ-пиков диагностических газов  $C_3H_6$  и  $C_3H_8$  может быть выполнено в интервале температур  $40 - 190$  °С с использованием ГХ-колонки, заполненной сорбентом «Porapak N», рекомендуемом в нормативном документе [59].

Вместе с тем в работе [72] К.А. Гольберт указал на невозможность

разделение ГХ-пиков газов  $C_3H_6$  и  $C_3H_8$  при температуре  $30\text{ }^{\circ}C$  с использованием ГХ-колонки, заполненной этим же сорбентом, что связано с одинаковым временем выходов ГХ-пиков этих газов. Повышение же температуры до значения  $190\text{ }^{\circ}C$  не приведет к разделению этих хроматографических пиков, что соответствует выводам, приведенным в работе [73] авторами В. Харрисом и Г. Хэбгудом. Если продолжительность ГХ-анализа трансформаторного масла меньше, чем время удерживания ГХ-пиков газов  $C_3H_6$  и  $C_3H_8$ , то может произойти искажение результатов последующих анализов трансформаторного масла, выполненных после первого анализа, например, при определении содержания диагностического газа  $C_2H_2$ , что связано с наложением ГХ-пиков газов  $C_3H_6$  и  $C_3H_8$  на ГХ-пик  $C_2H_2$ .

**Контроль содержания ионола в ЭМ.** В работах [56, 74 – 80] приведены широко применяемые ГХ-методы определения содержания ионола в ЭМ с учетом значений показателя «кислотное число (КЧ)» для ЭМ и с использованием предварительной экстракции ионола из ЭМ. При этом использование метода добавки твердого ионола в ЭМ не позволяет визуально установить факт достижения полного растворения твердого ионола в сильно окрашенном ЭМ, а также анализировать ЭМ при значении «КЧ», равном или более  $0,1\text{ мг КОН на }1\text{ г ЭМ}$  [56], так как продукты окисления в ЭМ вступают в химическое взаимодействие с добавляемым к ЭМ ионолом [81], что снижает точность результата ГХ-измерения.

В работе [82] Н.Ю. Смоленская и др. привели описание функциональной схемы газового хроматографа для определения содержаний ионола в ЭМ (рис. 1.3). Ионол из пробы трансформаторного масла экстрагируют жидким экстрагентом – этанолом или ацетонитрилом. Полученный экстракт вводят в насадочный испаритель хроматографа. Градуирование хроматографа выполняют методом абсолютного градуирования.



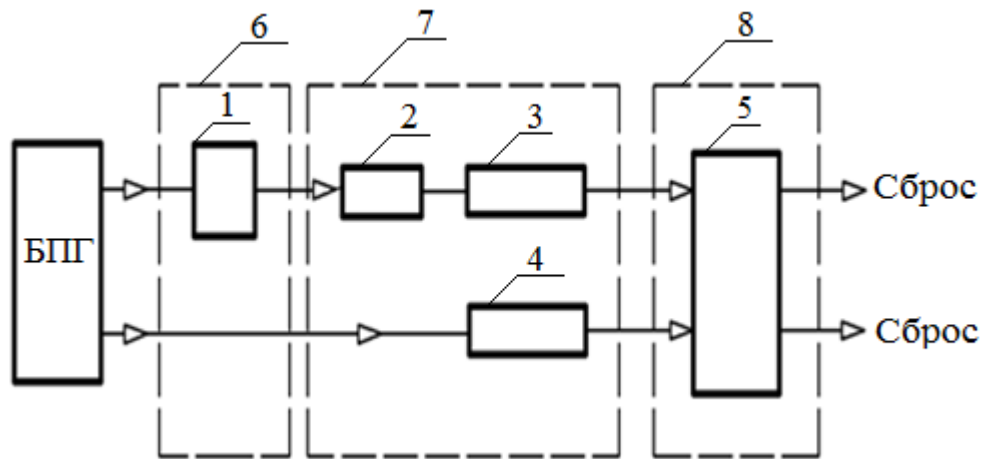


Рисунок 1.3 – Функциональная схема газового хроматографа для определения содержания ионола в энергетическом масле:  
 БПГ – блок подготовки газов хроматографа; 1 – испаритель;  
 2 – предколонка; 3 – ГХ-колонка; 4 – сравнительная колонка;  
 5 – ДТП; 6, 7, 8 – термостаты испарителя, колонок, ДТП.

В работе [80] Е. В. Мосева и др. отметили, что градуировочные смеси, приготовленные на основе различных анализируемых трансформаторных масел, имеют отличающиеся друг от друга градуировочные коэффициенты и что эти отличия связаны с различиями в значениях коэффициентов распределения  $K_u$  для ионола в системе «трансформаторное масло – ионол – жидкий экстрагент» и, соответственно, со степенями извлечения ионола из градуировочных смесей и анализируемых трансформаторных масел. В связи с этим ГХ-методика анализа по [56] может быть использована в случае, если физико-химические свойства градуировочных смесей ионола в трансформаторном масле, связанные с восприимчивостью к ионулу (выражающуюся в близости значений коэффициентов распределения  $K_u$  для ионола в системе «трансформаторное масло – ионол – жидкий экстрагент»), близки к соответствующим свойствам для анализируемых трансформаторных масел.

В работе [60] А.Г. Витенберг и Б.В. Иоффе отмечают, что зависимость коэффициентов распределения  $K$  от абсолютной температуры  $T$  для идеальных растворов имеет вид:

$$\ln K = \frac{A_i}{R \cdot T} - D_i, \quad (1.3)$$

где  $R$  – газовая постоянная;

$A_i$  и  $D_i$  – коэффициенты.

При этом член  $A_i = \mu_i^{пар} - \mu_i^{жс}$  учитывает разность стандартных значений химических потенциалов  $i$ -го компонента в равновесной системе «пар жидкости – жидкость», а член  $D_i$  – коэффициенты активности  $i$ -го компонента. В узких интервалах температур в диапазоне 20 – 30 градусов, значения  $A_i$  и  $D_i$  изменяются незначительно [60]. Вместе с тем изучение изменений значений  $A_i$  и  $D_i$  в интервалах температур, близких к интервалам температур плавления твердого  $i$ -го компонента, например ионола в ЭМ, при его экстракции жидкими экстрагентами, например этанолом, при температуре, близкой к температуре испарения чистого жидкого экстрагента, представляет практический интерес, так как при этих условиях степень экстракции  $R_i^?$  для  $i$ -го компонента жидким экстрагентом должна увеличиваться.

В связи с этим экспериментальное определение значений коэффициентов распределения для ионола в широком диапазоне температур его экстракции жидкими экстрагентами, а так же разработка соответствующей методики ГХ-определения содержания ионола в ЭМ имеют практическое значение.

**Контроль содержания воды в ЭМ.** Влагосодержание проб трансформаторных масел из МНЭО в настоящее время определяют физическими, химическими методами и ГХ-методами [79, 83 – 90].

В работе [89] приведена одна из применяемых структурных схем газового хроматографа для определения содержаний  $H_2O$  в ЭМ, аналогичная приведенной схеме на рис. 1.3 и отличающаяся применением соответствующих ГХ-колонок. Измерения проводят с применением газового хроматографа с ДТП и гелия – в качестве газа-носителя. ГХ-колонка заполнена жидкой фазой «ПЭГА» на твердом сорбенте «Полисорб-1».

Температура испарителя от 250 до 300 °С, термостата колонок от 100 до 120 °С, термостата ДТП от 120 до 150 °С. Объем анализируемой вводимой пробы ЭМ в испаритель от 25 до 100 мкл. Общий объем вводимого в испаритель хроматографа анализируемого ЭМ – не более 0,6 мл, после чего ГХ-колонок подлежит регенерации. Метод позволяет определять сумму молекулярно-растворенной и связанной H<sub>2</sub>O в ЭМ в отсутствие свободной H<sub>2</sub>O. Необходимость периодической регенерации ГХ-колонок или их замены усложняет и удорожает процесс выполнения измерений. В связи с этим требуется разработка менее сложной методики ГХ-определения содержания H<sub>2</sub>O в ЭМ.

#### **1.4. Методы исследования теплофизических свойств минеральных энергетических масел**

В работах [91, 92] приведены усредненные значения теплоемкости, вязкости, плотности, теплопроводности для устаревших и снятых с производства и эксплуатации марок трансформаторных и турбинных масел в зависимости от температуры до 100 °С.

В работе [93] приведены усредненные значения теплоемкости, вязкости, плотности применительно к современным трансформаторным маслам в зависимости от температуры в диапазоне температур от 10 до 90 °С.

В работах [94, 95] приведены значения вязкости и плотности трансформаторных масел ГК, Т-1500, Т-750, ТКп, Nytro 11GX, Nytro 10GX и турбинного масла АЗМОЛ Тп-22с только при температурах -30 °С, 15 °С, 20 °С, 40 °С и 50 °С.

В работе [96] Г.И. Фукс привел схему экспериментальной установки для исследования теплофизических свойств ЭМ, в том числе для исследования вязкости жидких нефтепродуктов в интервале температур 0 – 100 °С при точности термостатирования  $\pm 0,1$  °С. Установка включает в себя следующие основные узлы: сосуды Дьюара, металлический змеевик и цилиндр для

жидкого воздуха, вакуумные сифоны, указатель уровня, нагревательные спирали, регуляторы давления и температуры, электромотор, измерительную ячейку. Эта установка отличается сложностью конструкции и длительностью МВИ при выполнении исследований.

В работах [97, 98] В.П. Железный и др. привели схемы экспериментальных установок для исследования теплофизических свойств ЭМ в широких диапазонах температур и давлений паров ЭМ, которые были взяты автором диссертации за основу при усовершенствовании экспериментальной установки для исследования зависимости кинематической вязкости и плотности ЭМ от температуры.

В табл. 1.2 приведены известные значения кинематической вязкости и плотности исследуемых в диссертационной работе трансформаторных и турбинных минеральных масел [56, 94, 95].

Таблица 1.2 – Показатели кинематической вязкости и плотности для исследуемых энергетических масел

ЭМ	Вязкость	Плотность	Ист.
ГК	9 мм <sup>2</sup> /с при $t = 50^{\circ}\text{C}$ ; 1200 мм <sup>2</sup> /с при $t = -30^{\circ}\text{C}$	0,8984 кг/дм <sup>3</sup> при $t = 15^{\circ}\text{C}$	[56]
Т-1500	8 мм <sup>2</sup> /с при $t = 50^{\circ}\text{C}$ ; 1600 мм <sup>2</sup> /с при $t = -30^{\circ}\text{C}$	0,885 кг/дм <sup>3</sup> при $t = 20^{\circ}\text{C}$	
Т-750	8 мм <sup>2</sup> /с при $t = 50^{\circ}\text{C}$ ; 1600 мм <sup>2</sup> /с при $t = -30^{\circ}\text{C}$	0,895 кг/дм <sup>3</sup> при $t = 20^{\circ}\text{C}$	
ТКп	9 мм <sup>2</sup> /с при $t = 50^{\circ}\text{C}$ ; 1500 мм <sup>2</sup> /с при $t = -30^{\circ}\text{C}$	0,895 кг/дм <sup>3</sup> при $t = 20^{\circ}\text{C}$	
Nytro 11GX	11 мм <sup>2</sup> /с при $t = 40^{\circ}\text{C}$ ; 1800 мм <sup>2</sup> /с при $t = -30^{\circ}\text{C}$	0,892 кг/дм <sup>3</sup> при $t = 20^{\circ}\text{C}$	[94]
Nytro 10GX	8 мм <sup>2</sup> /с при $t = 40^{\circ}\text{C}$ ; 800 мм <sup>2</sup> /с при $t = -30^{\circ}\text{C}$	0,888 кг/дм <sup>3</sup> при $t = 20^{\circ}\text{C}$	
АЗМОЛ Тп-22с	28,8 – 35,2 мм <sup>2</sup> /с при $t = 40^{\circ}\text{C}$	0,900 кг/дм <sup>3</sup> при $t = 20^{\circ}\text{C}$	[95]
Тп-22с марка 1			

Для выполнения идентификации ЭМ и теплотехнических расчетов МНЭО данных, приведенных в работах [56, 91 – 95] и в табл. 1.2, недостаточно.

## 1.5. Выводы по разделу 1

На основании анализа литературных источников можно сделать следующие выводы:

1. Существующие ГХ-методы определения содержания в минеральных ЭМ диагностических газов не позволяют достоверно определять концентрации диагностических газов  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$  с использованием процедур газовой экстракции анализируемых газов, что связано с разноречивыми данными о значениях коэффициентов распределения в системах «ЭМ – растворенный газ – газообразный экстрагент».

2. Анализ литературы выявил влияние концентраций растворенных в трансформаторных и турбинных маслах газов  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$  на достоверность ГХ-определения в этих маслах концентрации диагностического газа  $C_2H_2$  при различных температурных режимах эксплуатации ГХ-колонок газового хроматографа, что требует оптимизации условий ГХ-разделения компонентов  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$ ,  $C_2H_2$  в ГХ-колонке.

3. Анализ литературы выявил разноречивость сведений о значениях коэффициентов распределения для ионола в системе «ЭМ – ионол – экстрагент (этанол)». Эти значения находятся в диапазоне 2 – 5, что не позволяет достоверно определять в ЭМ концентрацию ионола ГХ-методом, а именно методом жидкостной экстракции ионола из ЭМ с последующим анализом полученного экстракта и использованием расчетной формулы (1.1), учитывающей значения коэффициентов распределения для ионола.

4. Анализ литературы не выявил данных о влиянии температуры на коэффициенты распределения в системе «ЭМ – ионол – экстрагент (этанол, ацетонитрил, изопропанол)».

5. Анализ литературы, освещающей физико-химические процессы, приводящие к генерированию диагностических газов в ЭМ, не выявил

данных о генерировании в турбинных маслах диагностических газов  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$  под воздействием на эти масла акустических колебаний, в том числе в диапазоне УЗ-частот.

6. Анализ литературы не выявил в графической, математической или табличной формах данных о характере влияния температуры на растворимость  $H_2$  в турбинных маслах, эксплуатируемых в турбоагрегатах с  $H_2$ -охлаждением, что могло бы иметь практическое значение для совершенствования системы безопасной эксплуатации турбоагрегата с  $H_2$ -охлаждением.

7. Отсутствуют нормативные документы для количественного ГХ-определения содержаний диагностических газов  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$ , ионола и  $H_2O$  в минеральных турбинных маслах, эксплуатируемых в турбоагрегатах промышленных предприятий Украины, что могло бы иметь практическое значение при разработке диагностических моделей для технической диагностики этого оборудования по результатам ГХ-анализа турбинных масел.

8. Анализ литературы, освещающей теплофизические свойства трансформаторных и турбинных масел, не выявил достаточно полных данных о значениях зависимости кинематической вязкости и плотности от температуры в диапазоне  $10 - 90$  °С для используемых в МНЭО современных трансформаторных масел ГК, Т-1500, Nytro 11GX и турбинного масла АЗМОЛ Тп-22с. Эти данные имеют практическое значение при расчете таких теплофизических показателей, как теплоемкость, теплопроводность, энтальпия, коэффициентов объемного расширения, а также при контроле качества этих ЭМ и расчетах тепловых и гидравлических режимов работы МНЭО.

9. Выполнен анализ существующих МВИ по определению содержания компонентов – диагностических газов, ионола и  $H_2O$  в ЭМ, а также типичных газовых схем хроматографов и показано, что для определения содержания этих компонентов в ЭМ необходимо использовать не менее трех газовых

хроматографов.

10. Применяемые в настоящее время ГХ-методы анализа ЭМ в недостаточной мере учитывают влияние на точность измерений температуры экстракции диагностических компонентов из ЭМ различия физико-химических свойств эксплуатационных и градуировочных ЭМ, присутствия накопленных в ГХ-колонках компонентов от предыдущих анализов и их влияние на результат последующего ГХ-анализа ЭМ. Большое количество контролируемых компонентов и диапазонов измеряемых величин требует применения нескольких газовых хроматографов и МВИ с необходимой точностью результатов измерений.

В связи с этим необходимо провести комплекс исследований, направленных на повышение достоверности определения диагностических показателей МНЭО путем усовершенствования ГХ-методов определения содержания диагностических газов, ионола и  $H_2O$  в минеральных ЭМ при оценивании их теплофизических свойств, а также усовершенствования структурной схемы газового хроматографа, позволяющего определять эти компоненты из одной пробы ЭМ. С учетом выполненного аналитического обзора сформулированы научные задачи, которые должны быть решены в диссертационной работе.

## РАЗДЕЛ 2

### ВЫБОР НАПРАВЛЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ. ОБЩИЕ МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ВЫПОЛНЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

#### 2.1. Разработанные математические описания процессов экстракционных равновесий в системах «энергетическое масло – растворенный компонент – экстрагент»

##### 2.1.1. Математическое описание процессов экстракционных равновесий в системах «энергетическое масло – растворенный компонент – экстрагент»

Разработанное автором математическое описание изотермического экстракционного равновесия при ГХ-определении содержания анализируемого компонента в ЭМ с применением метода анализа равновесной газообразной или жидкой фазы, а также значений коэффициента распределения для определяемого компонента в общем виде представлено уравнением материального баланса:

$$C_{m,1} \cdot V_m + C_{в,1} \cdot V_в + C_{э,1} \cdot V_э = C_{m,2} \cdot V_m + C_{в,2} \cdot V_в + C_{э,2} \cdot V_э, \quad (2.1)$$

где  $V_m$ ,  $V_э$ ,  $V_в$  – объём пробы ЭМ, экстрагента (газообразного, жидкого), свободной воды в ЭМ соответственно;

$C_{m,1}$  – концентрация анализируемого компонента в ЭМ до выполнения экстракции;

$C_{в,1}$  и  $C_{э,1}$  – концентрация анализируемого компонента в свободной воде и в экстрагенте до выполнения экстракции;

$C_{m,2}$  и  $C_{в,2}$  – концентрация анализируемого компонента в ЭМ и в свободной воде после выполнения экстракции;



$C_{э,2}$  – концентрация анализируемого компонента в экстракте после выполнения экстракции;

$K_{М-э}$  – коэффициент распределения для анализируемого компонента в системе «ЭМ – растворенный анализируемый компонент – экстрагент»;

$K_{М-в}$  – коэффициент распределения для анализируемого компонента в системе «ЭМ – растворенный анализируемый компонент – свободная вода»;

$K_{в-э}$  – коэффициент распределения для анализируемого компонента в системе «свободная вода – растворенный анализируемый компонент – экстрагент»;

$C_M, C_в, C_э$  – концентрация анализируемого компонента в ЭМ, свободной воде, экстрагенте соответственно;

$$\cdot K_{М-э} = \frac{C_M}{C_э} = \text{const}, K_{М-в} = \frac{C_M}{C_в} = \text{const}, K_{в-э} = \frac{C_в}{C_э} = \text{const}.$$

При этом для ЭМ, не содержащего свободную воду, значения:

$$C_{в,1} = C_{в,2} = C_{в,3} = 0, V_в = 0.$$

При ГХ-определении концентрации  $C_o$  растворенного компонента в ЭМ была использована формула (1.1) для расчета процесса однократной изотермической экстракции растворенного компонента из ЭМ, не содержащего свободную воду, экстрагентом:

$$C_o = \frac{S_k}{K_{ГР}} \cdot \left( K_p + \frac{V_э}{V_M} \right), \quad (2.2)$$

где  $S_k$  – площадь ГХ-пика для компонента;

$K_{ГР}$  – градуировочный коэффициент для газового хроматографа;

$V_M$  и  $V_э$  – объем пробы ЭМ и экстрагента;

$K_p$  – коэффициент распределения для компонента в системе «ЭМ – растворенный компонент – экстрагент».

### 2.1.2. Определение коэффициента распределения для растворенного газа в системе «энергетическое масло – растворенный газ – газообразный экстрагент»

Коэффициенты распределения  $K_2$  для растворенных газов могут быть определены путем последовательной двукратной изотермической экстракции исследуемого растворенного газа из пробы ЭМ, не содержащей свободной воды, одинаковыми объемами чистого газообразного экстрагента (аргона, воздуха) с последующим ГХ-определением содержания исследуемого газа в полученных газообразных экстрактах и расчетом значения  $K_2$  по формуле (1.2) [59, 60]:

$$K_2 = \frac{S_1}{S_2 - S_1} \cdot \frac{V_{э,2}}{V_m}, \quad (2.3)$$

где  $S_1, S_2$  – площади ГХ-пиков для растворенного исследуемого газа после первой и второй его экстракции из пробы ЭМ;

$V_{э,2}$  и  $V_m$  – объем газообразного экстрагента и пробы ЭМ.

### 2.1.3. Определение коэффициента распределения для ионола в системе «энергетическое масло – ионол – жидкий экстрагент»

Коэффициенты распределения  $K_u$  для ионола могут быть определены путем последовательной двукратной изотермической экстракции ионола из пробы ЭМ, не содержащей свободной воды, одинаковыми объемами чистого жидкого экстрагента (этанола, изопропанола, ацетонитрила) с последующим ГХ-определением содержаний ионола в полученных жидких экстрактах и расчетом значения  $K_u$  по формуле (1.2) [59, 60]:

$$K_u = \frac{S_1}{S_2 - S_1} \cdot \frac{V_{э,ж}}{V_m}, \quad (2.4)$$

где  $S_1, S_2$  – площади ГХ-пиков для ионола после первой и второй его экстракции из пробы ЭМ;

$V_{э,ж}$  и  $V_m$  – объем жидкого экстрагента и пробы ЭМ.

### 2.1.3.1. Математическое описание экстракционных равновесий при определении в энергетическом масле содержания ионола методом его добавок

**Способ «А»** – определение содержания ионола в ЭМ методом добавок, сущность которого состоит в том, что в известное количество сравнительной пробы анализируемого ЭМ добавляют известное количество  $M$  твердого ионола. После растворения ионола в сравнительной пробе ЭМ выполняют изотермическую экстракцию ионола из одинаковых объемов рабочей и сравнительной проб ЭМ одинаковыми объемами жидкого экстрагента, например, этанолом. Математическое описание массообменных процессов жидкостной экстракции основано на использовании соотношений:

$$C_m \cdot V_m = C_{m,1} \cdot V_m + C_{раб} \cdot V_э + C_{см,раб} \cdot V_{см} = C_{раб} \cdot K_u \cdot V_m + C_{раб} \cdot V_э + C_{см,раб} \cdot V_{см}, \quad (2.5)$$

$$C_{m,2} \cdot V_m + C_{срав} \cdot V_э + C_{см,срав} \cdot V_{см} = C_{срав} \cdot K_u \cdot V_m + C_{срав} \cdot V_э + C_{см,срав} \cdot V_{см}, \quad (2.6)$$

где  $C_{раб}, C_{срав}$  – концентрация ионола в спиртовых экстрактах, полученных при экстракции ионола из одинаковых объёмов  $V_m$  рабочей пробы ЭМ и из сравнительной пробы ЭМ, содержащего известное добавленное количество твердого ионола, одинаковыми объёмами  $V_э$  экстрагента – этанола;

$C_m$  – концентрация ионола в рабочей (исходной) пробе ЭМ;

$C_{m,1}, C_{m,2}$  – концентрации ионола в анализируемых объёмах энергетического масла, полученные после экстракции ионола из одинаковых объёмов  $V_m$  энергетического масла одинаковыми объёмами этанола (экстрагента)  $V_э$  из рабочей и сравнительной проб анализируемых объёмов

энергетического масла  $V_m$ ;

$K_u$  – коэффициент распределения в системе «ЭМ – ионол – этанол»;

$C_{см,раб}$ ,  $C_{см,срав}$  – концентрация ионола в паро-воздушной смеси «воздух – пар этанола», находящейся в равновесии со смесью «ЭМ – этанол» в герметичных сосудах, содержащих рабочую и сравнительную пробы ЭМ соответственно для достижения экстракционного равновесия;

$V_{см}$  – объём паро-воздушной смеси «воздух – пар этанола» в герметичных сосудах, содержащих рабочую и сравнительную пробы ЭМ для достижения экстракционного равновесия.

Предварительными экспериментами установлено, что концентрации ионола в паро-воздушных смесях объёмами  $V_{см}$  в герметичном сосуде для достижения экстракционного равновесия при содержании ионола в ЭМ в интервале 0,05 – 1,5 % масс. ниже порога определения для ГХ-детектора газового хроматографа, в связи с чем в формулах (2.5) и (2.6) членами  $C_{см,раб} \cdot V_{см}$  и  $C_{см,срав} \cdot V_{см}$  можно пренебречь. При этом концентрация ионола  $C_m$  в ЭМ вычислена по формуле, учитывающей реальное содержание чистого ионола в добавленном в ЭМ известном количестве  $M$  твердого ионола:

$$C_m = \frac{\alpha \cdot M \cdot C_{раб}}{V_m \cdot (C_{срав} - C_{раб})}, \quad (2.7)$$

где  $C_{раб}$  – концентрация ионола в экстракте этанола из рабочей пробы ЭМ, г/см<sup>3</sup>;

$C_{срав}$  – концентрация ионола, г/см<sup>3</sup>, в экстракте этанола из сравнительной пробы ЭМ с добавкой известного количества  $M$  ионола, г;

$V_m$  – объём анализируемой пробы ЭМ, в которое добавлен твердый ионол массой  $M$ ;

$\alpha$  – коэффициент, учитывающий содержание чистого ионола в твердом ионоле, добавляемом в ЭМ [99].

При этом нет необходимости в предварительном определении значения коэффициентов распределения для ионола в системе «ЭМ – ионол – экстрагент»; методика может быть использована при значении показателя «КЧ» для ЭМ менее 0,1 мг КОН на 1 г анализируемого ЭМ, при значении кислотного числа более 0,1 мг КОН на 1 г анализируемого ЭМ выполняется очистка пробы ЭМ силикагелем, после чего показатель «наличие водорастворимых кислот в ЭМ», определяемый по стандарту [100], должен иметь характеристику «отсутствие водорастворимых кислот» при  $pH = 6,0 - 8,0$  для водной вытяжки из ЭМ; растворение твердого ионола в сравнительной пробе анализируемого ЭМ рекомендовано выполнять при температуре 50 – 60 °С.

Из формулы (2.7) следует, что значение коэффициента распределения  $K_u$  для ионола в неё не входит. Коэффициент распределения для ионола может быть рассчитан по формуле:

$$K_u = \frac{\alpha \cdot M}{V_m \cdot (C_{срав} - C_{раб})} \cdot \frac{V_э}{V_m}. \quad (2.8)$$

**Способ «Б»** – экстракцию ионола из одинаковых объёмов анализируемого ЭМ, не содержащего свободной воды, выполняют путем добавления различных объёмов экстрагента, например этанола, к этим объёмам ЭМ. Сущность измерения заключается в изотермической экстракции ионола из одинаковых объёмов анализируемой пробы энергетического масла  $V_m$  двумя различными объёмами этанола  $V_{э,1}$  и  $V_{э,2}$  и последующем ГХ-определении содержания ионола в полученных экстрактах. Математическое описание массообменных процессов жидкостной экстракции основана на использовании соотношений:

$$C_m \cdot V_m = C_{m,1} \cdot V_m + C_{э,1} \cdot V_{э,1} + C_{см,1} \cdot V_{см,1} = C_{э,1} \cdot K_u \cdot V_m + C_{э,1} \cdot V_{э,1} + C_{см,1} \cdot V_{см,1}, \quad (2.9)$$

$$C_M \cdot V_M = C_{M,2} \cdot V_M + C_{\varepsilon,2} \cdot V_{\varepsilon,2} + C_{C_{M,2}} \cdot V_{C_{M,2}} = C_{\varepsilon,2} \cdot K_u \cdot V_M + C_{\varepsilon,2} \cdot V_{\varepsilon,1} + C_{C_{M,2}} \cdot V_{C_{M,2}}, \quad (2.10)$$

где  $C_{\varepsilon,1}$ ,  $C_{\varepsilon,2}$  – концентрация ионола в спиртовых экстрактах, полученных при экстракции ионола из одинаковых объёмов  $V_M$  энергетического масла различными объёмами этанола  $V_{\varepsilon,1}$  и  $V_{\varepsilon,2}$  соответственно;

$K_u$  – коэффициент распределения в системе «ЭМ – ионол – этанол»;

$C_{M,1}$ ,  $C_{M,2}$  – концентрации ионола в анализируемых объёмах энергетического масла  $V_M$ , полученные после экстракции ионола из одинаковых объёмов  $V_M$  энергетического масла различными объёмами этанола  $V_{\varepsilon,1}$  и  $V_{\varepsilon,2}$  соответственно;

$C_{C_{M,1}}$ ,  $C_{C_{M,2}}$  – концентрации ионола в паровоздушной смеси «воздух – пар этанола», находящейся в равновесии со смесью «ЭМ – этанол» в герметичном сосуде для достижения экстракционного равновесия, при соответствующих значениях  $V_{C_{M,1}}$  и  $V_{C_{M,2}}$  этих паро-воздушных смесей.

Предварительными экспериментами установлено, что концентрации ионола в паровоздушных смесях объёмами  $V_{C_{M,1}}$  и  $V_{C_{M,2}}$  в герметичном сосуде для достижения экстракционного равновесия при концентрации ионола в энергетическом масле в интервале 0,05 – 1,5 % масс. ниже порога определения для ГХ-детектора газового хроматографа, и в формулах (2.9) и (2.10) членами  $C_{C_{M,1}} \cdot V_{C_{M,1}}$  и  $C_{C_{M,2}} \cdot V_{C_{M,2}}$  можно пренебречь. При этом концентрацию  $C_M$  ионола в ЭМ вычисляют по формуле:

$$C_M = C_{\varepsilon,1} \cdot \frac{V_{\varepsilon,1}}{V_M} \cdot \left[ \frac{\frac{C_{\varepsilon,2} \cdot V_{\varepsilon,2} - 1}{C_{\varepsilon,1} \cdot V_{\varepsilon,1}} + 1}{1 - \frac{C_{\varepsilon,2}}{C_{\varepsilon,1}}} \right]. \quad (2.11)$$

При выполнении измерений нет ограничений на значение показателя «кислотное число» для анализируемого ЭМ, а при наличии в этом масле свободной воды масло подлежит осушке силикагелем при температуре 18 – 25 °С.

Из формулы (2.11) следует, что значение коэффициента распределения  $K_u$  для ионола в неё не входит. Коэффициент распределения для ионола может быть рассчитан по формуле:

$$K_u = \frac{\left( \frac{C_{\varepsilon,2} \cdot V_{\varepsilon,2}}{C_{\varepsilon,1} \cdot V_{\varepsilon,1}} - 1 \right) \cdot \frac{V_{\varepsilon,1}}{V_M}}{1 - \frac{C_{\varepsilon,2}}{C_{\varepsilon,1}}}. \quad (2.12)$$

**Способ «В».** Сущность выполнения измерений методом добавок ионола состоит в том, что в объем  $V_M$  сравнительной пробы анализируемого ЭМ добавляют известное количество ионола, содержащегося в жидком экстрагенте объема  $V_{\varepsilon}$ , а в объем  $V_M$  рабочей пробы анализируемого ЭМ добавляют жидкий экстрагент объемом  $V_{\varepsilon}$ . Математическое описание массообменных процессов жидкостной изотермической экстракции основано на использовании соотношений:

$$C_M \cdot V_M = C_{u,\varepsilon,1} \cdot K_u \cdot V_M + C_{u,\varepsilon,1} \cdot V_{\varepsilon}, \quad (2.13)$$

$$C_M \cdot V_M + C_{u,\varepsilon,доб} \cdot V_{\varepsilon} = C_{u,\varepsilon,2} \cdot K_u \cdot V_M + C_{u,\varepsilon,2} \cdot V_{\varepsilon}, \quad (2.14)$$

где  $C_M$  – концентрация ионола в пробе ЭМ;

$C_{u,\varepsilon,1}$  – концентрация ионола в жидком экстракте после выполнения жидкостной экстракции;

$C_{u,\varepsilon,доб}$  – концентрация ионола в жидком экстрагенте, добавляемом к ЭМ;

$C_{u,\varepsilon,2}$  – концентрация ионола в жидком экстракте после выполнения жидкостной экстракции из пробы ЭМ с добавкой к ней ионола в виде раствора в экстрагенте;

$K_u = \frac{C_M}{C_{\varepsilon}}$  – коэффициент распределения для ионола;

$C_M$  и  $C_{\varepsilon}$  – концентрация ионола в пробе ЭМ и в жидком экстракте.

Концентрацию  $C_M$  ионола в пробе ЭМ вычисляют по формуле:

$$C_M = \frac{C_{u,\varepsilon,\text{доб}} \cdot V_\varepsilon \cdot C_{u,\varepsilon,1}}{V_M \cdot (C_{u,\varepsilon,2} - C_{u,\varepsilon,1})} = \frac{C_{u,\varepsilon,\text{доб}} \cdot V_\varepsilon \cdot \rho_M \cdot C_{u,\varepsilon,1}}{V_M \cdot \rho_\varepsilon \cdot (C_{u,\varepsilon,2} - C_{u,\varepsilon,1})}, \quad (2.15)$$

где  $m_\varepsilon$  и  $m_M$ ,  $\rho_\varepsilon$  и  $\rho_M$  – массы экстрагента и ЭМ, а также плотности экстрагента и ЭМ соответственно.

Из формулы (2.15) следует, что значение коэффициента распределения  $K_u$  для ионола в неё не входит. Коэффициент распределения для ионола может быть рассчитан по формуле:

$$K_u = \frac{C_{u,\varepsilon,\text{доб}} \cdot V_\varepsilon}{V_M \cdot (C_{u,\varepsilon,2} - C_{u,\varepsilon,1})} - \frac{V_\varepsilon}{V_M} = \frac{m_\varepsilon \cdot \rho_M}{m_M \cdot \rho_\varepsilon} \cdot \left( \frac{C_{u,\varepsilon,\text{доб}}}{C_{u,\varepsilon,2} - C_{u,\varepsilon,1}} - 1 \right). \quad (2.16)$$

### 2.1.3.2. Математическое описание экстракционных равновесий при различных температурах экстракции ионола из энергетического масла

На основании формулы (1.1) получено соотношение, устанавливающее взаимосвязь коэффициентов распределения  $K_t$  для ионола и температуры экстракции ионола в узком интервале температур от  $t_1$  до  $t_2$  при концентрации ионола  $C_u$  в пробе ЭМ:

$$C_u = \frac{m_u}{V_{M,t}} = C_{\varepsilon,t1} \cdot \left( K_{u,t1} + \frac{V_{\varepsilon,t1}}{V_{M,t1}} \right) = C_{\varepsilon,t2} \cdot \left( K_{u,t2} + \frac{V_{\varepsilon,t2}}{V_{M,t2}} \right), \quad (2.17)$$

где  $m_u$  – масса ионола в объеме  $V_{M,t}$  энергетического масла при данной температуре  $t$ ;

$C_{\varepsilon,t1}$ ,  $C_{\varepsilon,t2}$  – концентрации ионола в экстрактах при температурах экстракции  $t_1$  и  $t_2$ ;

$K_{u,t1}$ ,  $K_{u,t2}$  – коэффициенты распределения для ионола при температурах экстракции  $t_1$  и  $t_2$ ;



$V_{m,t1}, V_{m,t2}, V_{э,t1}, V_{э,t2}$  – объёмы проб ЭМ и экстрагентов при температурах экстракции  $t_1$  и  $t_2$ .

На основании соотношения (2.17) получена расчетная формула для оценки числовых значений коэффициентов распределения  $K_{u,t}$  для ионола при его экстракции из пробы ЭМ экстрагентом в зависимости от температуры  $t$  экстракции:

$$K_{u,t2} = \frac{C_{э,t1}}{C_{э,2}} \cdot \left( K_{u,t1} + \frac{V_{э,t1}}{V_{m,t1}} \right) - \frac{V_{э,t2}}{V_{m,t2}} = \frac{C_{э,t1}}{C_{э,2}} \cdot \left( K_{u,t1} + \frac{m_{э,t1} \cdot \rho_{m,t1}}{m_{m,t1} \cdot \rho_{э,t1}} \right) - \frac{m_{э,t2} \cdot \rho_{m,t2}}{m_{m,t2} \cdot \rho_{э,t2}}, \quad (2.18)$$

где  $m_{m,t1}, m_{m,t2}$  и  $m_{э,t1}, m_{э,t2}$  – массы проб ЭМ и экстрагентов при температурах экстракции  $t_1$  и  $t_2$  соответственно;

$\rho_{m,t1}, \rho_{m,t2}$  и  $\rho_{э,t1}, \rho_{э,t2}$  – плотности проб ЭМ и экстрагентов при температурах экстракции  $t_1$  и  $t_2$  соответственно;

При условиях  $V_{m,t1} \approx V_{m,t2}, V_{э,t1} \approx V_{э,t2}$  или  $\frac{V_{э,t1}}{V_{m,t1}} \approx \frac{V_{э,t2}}{V_{m,t2}}$  и экспериментальном определении исходного значения  $K_{u,t}$  при температуре  $t = 20$  °С формула (2.18) принимает вид:

$$K_{u,t} = \frac{C_{20}}{C_t} \left( K_{u,20} + \frac{V_{э}}{V_m} \right) - \frac{V_{э}}{V_m} = \frac{C_{20}}{C_t} \left( K_{u,20} + \frac{m_{э} \cdot \rho_m}{m_m \cdot \rho_{э}} \right) - \frac{m_{э} \cdot \rho_m}{m_m \cdot \rho_{э}}, \quad (2.19)$$

где  $K_{u,t}$  – коэффициент распределения для ионола при температуре экстракции  $t$ ;

$K_{u,20}$  – коэффициент распределения для ионола при температуре экстракции  $t = 20$  °С;

$C_{20}$  – концентрация ионола в экстракте при температуре его экстракции  $t = 20$  °С;

$C_t$  – концентрация ионола в экстракте при температуре его экстракции  $t$ ;

$V_m$  и  $V_{э}$  – объёмы ЭМ и экстрагента при экстракции ионола;

$m_m$  и  $m_{э}$  – массы ЭМ и экстрагента при экстракции ионола;

$\rho_m$  и  $\rho_э$  – плотности ЭМ и экстрагента при экстракции ионола.

#### 2.1.4. Математическое описание изотермического экстракционного равновесия при определении в энергетическом масле содержания воды методом ее добавок

На основании разработанных математических описаний экстракционных равновесий с учетом уравнений (2.5) и (2.6) была получена расчетная формула для ГХ-определения концентрации  $C_в$  суммы растворенной и свободной  $H_2O$  в ЭМ с использованием метода стандартных добавок к анализируемому энергетическому маслу  $H_2O$  в виде ее раствора в экстрагенте (ацетонитриле):

$$C_в = \frac{V_э}{V_m} \cdot \left[ \frac{\Delta C_{доб} \cdot C_{в,э,1}}{(C_{в,э,2} - C_{в,э,1})} - C_{в,раств,э} \right], \quad (2.20)$$

где  $\Delta C_{доб} = (C_{в,раств,э,доб} - C_{в,раств,э})$  – увеличение концентрации  $H_2O$  в жидком экстрагенте после добавления в него заданного количества  $H_2O$ ;

$C_{в,раств,э,доб}$  – концентрация растворенной  $H_2O$  в жидком экстрагенте после добавления к нему заданного количества  $H_2O$ ;

$C_{в,раств,э}$  – концентрация растворенной  $H_2O$  в чистом жидком экстрагенте, определяемая методом добавки  $H_2O$ ;

$C_{в,э,1}$  и  $C_{в,э,2}$  – концентрация  $H_2O$  в экстрактах из рабочей и сравнительной проб ЭМ.

На основании разработанных автором методик математического описания фазовых равновесий получены расчетные формулы для ГХ-определения коэффициентов распределения для ионола, содержаний ионола и  $H_2O$  в ЭМ, а также разработаны МВИ с использованием значений плотностей ЭМ и экстрагентов и метода стандартной добавки к анализируемому ЭМ ионола и  $H_2O$  в виде их растворов в жидких

экстрагентах при условии  $t = \text{const}$ :

а) концентрация  $X_i$  ионола в пробе ЭМ рассчитана по уравнению:

$$X_i = \frac{V_e \cdot C_1 \cdot C_3}{V_{eo} \cdot (C_2 - C_1)} = \frac{m_e \cdot \rho_{eo} \cdot C_1 \cdot C_3}{m_{eo} \cdot \rho_e \cdot (C_2 - C_1)}, \quad (2.21)$$

где  $C_1$  – концентрация ионола в экстракте после экстракции ионола из рабочей пробы ЭМ чистым экстрагентом;

$C_2$  – концентрация ионола в экстракте после экстракции ионола из сравнительной пробы ЭМ экстрагентом;

$C_3$  – концентрация ионола в экстрагенте, добавляемом к сравнительной пробе ЭМ;

$m_e$  или  $m_{eo}$  – масса экстрагента или ЭМ;

$\rho_e$  или  $\rho_{eo}$  – плотность экстрагента или ЭМ;

$V_{eo}$  и  $V_e$  – объем пробы ЭМ и экстрагента.

б) Значения коэффициентов распределения  $K_i$  для ионола в пробе ЭМ при использовании метода добавки ионола рассчитаны с помощью уравнения:

$$K_i = \frac{C_3 \cdot V_e}{V_{eo} \cdot (C_2 - C_1)} - \frac{V_e}{V_{eo}} = \frac{m_e \cdot \rho_{eo}}{m_{eo} \cdot \rho_e} \cdot \left( \frac{C_3}{C_2 - C_1} - 1 \right). \quad (2.22)$$

в) Концентрации  $W_p$  суммы растворенной и свободной  $H_2O$  в пробе ЭМ рассчитаны с помощью уравнения:

$$W_p = \frac{V_e}{V_{eo}} \cdot \left[ \frac{(C_{\epsilon,d} - C_{\epsilon,e}) \cdot C_{\epsilon,1}}{(C_{\epsilon,2} - C_{\epsilon,1})} - C_{\epsilon,e} \right] = \frac{m_e \cdot \rho_{eo}}{m_{eo} \cdot \rho_e} \cdot \left[ \frac{(C_{\epsilon,d} - C_{\epsilon,e}) \cdot C_{\epsilon,1}}{(C_{\epsilon,2} - C_{\epsilon,1})} - C_{\epsilon,e} \right], \quad (2.23)$$

где  $C_{\epsilon,d}$  – концентрация растворенной  $H_2O$  в экстрагенте после добавки в него известного количества  $H_2O$ ;

$C_{\epsilon,e}$  – концентрация растворенной  $H_2O$  в чистом экстрагенте,

определяемая методом добавки  $H_2O$ ;

$C_{\beta,1}$  и  $C_{\beta,2}$  – концентрация  $H_2O$  в экстрактах из рабочей и из сравнительной проб ЭМ.

## 2.2. Экспериментальная установка для газохроматографического исследования продуктов деградации минеральных энергетических масел

На основании результатов литературного обзора [12, 19, 59] для выполнения исследований разработаны МВИ и установка для исследования фазовых равновесий в ЭМ (рис. 2.1) с использованием аттестованных СИТ.

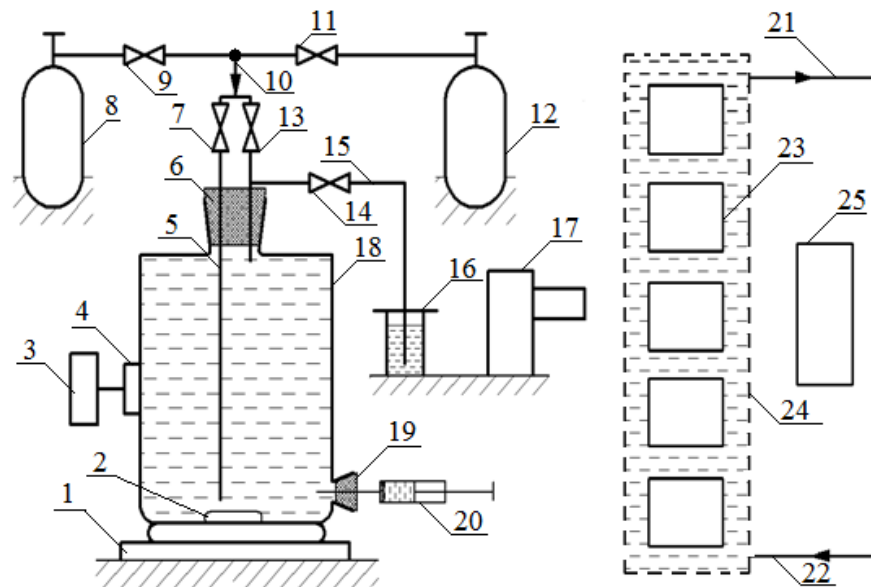


Рисунок 2.1 – Установка для исследования фазовых равновесий в энергетических маслах:

1 – магнит; 2 – магнитная мешалка; 3 – УЗ-генератор; 4 – УЗ-излучатель; 5, 10, 15 – газовые трубопроводы; 6 – крышка; 7, 9, 11, 13, 14 – краны; 8, 12 – газовые баллоны; 16 – жидкостный затвор; 17 – экстрактор; 18 – сосуд с ЭМ; 19 – узел ввода и отбора ЭМ; 20 – шприц; 21, 22 – трубопроводы для жидкого теплоносителя; 23 – исследовательские ячейки; 24 – ультратермостат; 25 – блок СИТ.

Экстракция компонентов выполнена при колебаниях температуры

$t = \pm 0,5$  °С. Продолжительность газовой экстракции 10 – 90 мин, жидкостной – 2 – 5 ч. УЗ-облучение выполнено при частотах 35 – 125 кГц и мощности УЗ-облучателя 20 Вт с использованием УЗ-устройства «Русалочка». В хроматографах регистрация компонентов выполнена детектором по теплопроводности (ДТП) – для  $H_2$  и  $H_2O$ ; пламенно-ионизационным детектором (ПИД) – для  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$  и ионола. Для исследования концентраций газов измерения выполнены газовым хроматографом «ЛХМ-80», влагосодержания – кулонометрическим титратором «DL-32» и хроматографом «ЛХМ-80». При изучении фазовых равновесий использован ультратермостат УТ-15. В качестве исследовательских ячеек использованы стеклянные шприцы, колбы, пробирки и бюксы с притертыми крышками.

При выполнении измерений в сосуд 18 с ЭМ вводился поток диагностических газов из баллонов 8 или 12 для насыщения ЭМ этими газами. При генерировании диагностических газов в сосуде 18 с ЭМ исследуемое ЭМ подвергалось УЗ-облучению с помощью УЗ-излучателя 4. В ультратермостате 24, заполненном водой, размещены исследовательские ячейки 23 для изучения фазовых равновесий в системах «ЭМ – растворенный компонент – экстрагент» при различных температурах. Экстрактор 17 (устройство для ускорения достижения равновесия – УУДР) представляет собой барабан с гнездами для размещения в них шприцов (см. рис. 2.4) и предназначен для изучения фазовых равновесий в системах «ЭМ – компонент – экстрагент» при комнатных температурах. Раствор компонентов в ЭМ из сосуда 18 отбирают шприцом 20 через узел 19 ввода и отбора ЭМ.

При выполнении исследований для определения содержаний растворенных газов, ионола и  $H_2O$  в ЭМ, использованы стеклянные шприцы с 3-х ходовыми кранами со стеклянными и металлическими поршнями [101].

Для заполнения шприцов, содержащих ЭМ, смесями исследуемых газов или чистыми исследуемыми газами, а так же газом-носителем использовано устройство для заполнения шприцов газами (рис. 2.2) [59], которое работает

при заполнении шприца, например газом-носителем следующим образом. Газ-носитель при избыточном давлении не более 0,05 МПа подают в медицинскую иглу 9 через вентиль 2 и металлический капилляр 3. Иголку 9 продувают газом-носителем в течение 1 мин, соединяют её с канюлей шприца 10, заполненного заданным объемом  $V_{эм}$  исследуемого ЭМ, содержащего растворенные анализируемые газы, и добавляют газ-носитель объемом  $V_г$  до установления необходимого отношения  $V_г/V_{эм}$ . После заполнения шприца 10 газом-носителем перекрывают подачу газа-носителя вентилем 2; извлекают шприц 10 с иглой 9 из прокладки 8; герметизируют шприц 10 закрытием 3-х ходового крана-переключателя или надеванием на иглу 9 резиновой пробки (на рис. 2.2 – не показано).

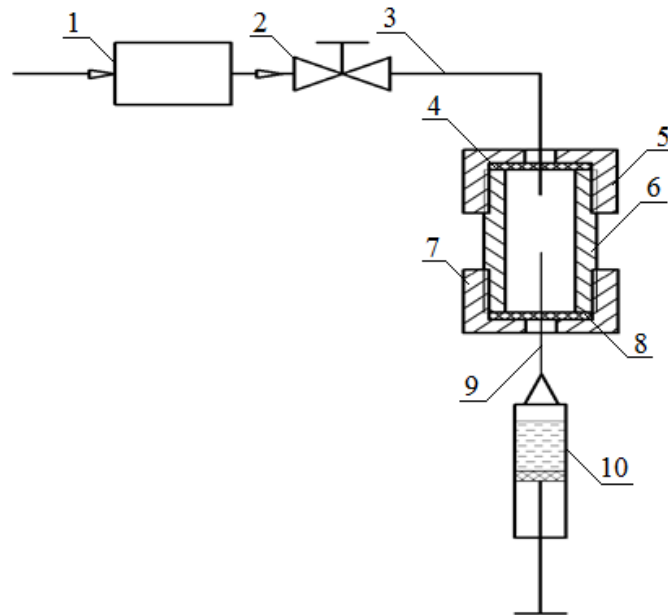


Рисунок 2.2 – Устройство для заполнения шприцов газами:

- 1 – фильтр для очистки газа; 2 – вентиль; 3 – стальной капилляр;  
4, 8 – резиновые прокладки; 5, 7 – накидные гайки; 6 – стеклянная  
трубка; 9 – медицинская игла; 10 – шприц.

Концентрацию  $A_i^m$  растворенного  $i$ -го исследуемого газа в ЭМ при температуре 20 °С, полученную после заполнения шприца газом-носителем, рассчитывают по формуле [59]:

$$A_2^M = C_2 \cdot \frac{V_2}{V_{ЭМ}} \cdot \frac{K_{i,2}}{K_{i,2} + \frac{V_2}{V_{ЭМ}}}, \quad (2.24)$$

где  $K_{i,2}$  – коэффициент распределения для  $i$ -го растворенного в ЭМ газа;

$C_2$  – концентрация  $i$ -го исследуемого газа в газовой смеси, поступающей в шприц.

Для насыщения ЭМ исследуемым газом из его потока, использовано специальное устройство (рис. 2.3) [59].

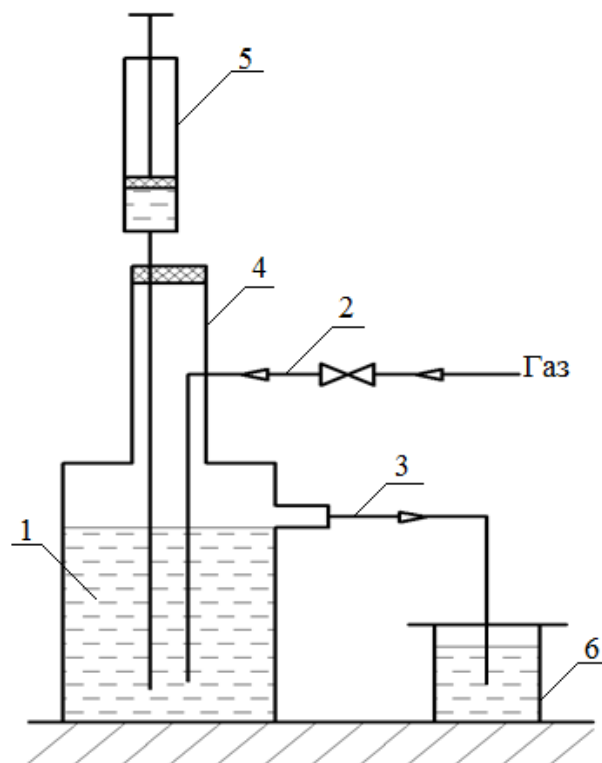


Рисунок 2.3 – Устройство для насыщения энергетического масла потоком газа:

- 1 – сосуд с ЭМ; 2 – трубка для подвода газа с вентилем; 3 – трубка для отведения потока газа; 4 – переходник с резиновой прокладкой; 5 – стеклянный шприц; 6 – жидкостный затвор.

Устройство для насыщения ЭМ потоком газа (или смесью газов с заданной в ней концентрацией  $C_2$  для  $i$ -го исследуемого газа) (рис. 2.3) работает следующим образом. Сосуд 1 заполняют заданным объемом ЭМ.

Вводят иглу шприца 5 через резиновую прокладку переходника 4 в сосуд 1, подают газ в линию 2 и продувают ЭМ газом в течение 30 мин со скоростью примерно  $15 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Через трубку 3 избыток газа выводится через жидкостный затвор 6 в атмосферу. По окончании продувки устройство выдерживают в течение не менее 15 мин. После этого набирают в шприц 5 необходимый объем ЭМ, насыщенного газом, извлекают шприц 5 с иглой из переходника 4 и герметизируют иголку шприца резиновой пробкой.

Концентрацию  $A_2^m$  растворенного  $i$ -го исследуемого газа в ЭМ при температуре  $20^\circ\text{C}$  рассчитывают по формуле [59]:

$$A_2^m = K_{i,2} \cdot C_2 \cdot \frac{p_{\text{атм}}}{760}, \quad (2.25)$$

где  $K_{i,2}$  – коэффициент распределения для  $i$ -го растворенного газа в ЭМ;

$C_2$  – концентрация  $i$ -го исследуемого газа в газовой смеси, поступающей по линии 2;

$p_{\text{атм}}$  – атмосферное давление в момент приготовления раствора  $i$ -го исследуемого газа, мм рт. ст.

Для ускорения достижения экстракционного равновесия использовано устройство УУДР барабанного типа с вращающимся барабаном для размещения в нем шприцов, содержащих ЭМ (рис. 2.4) [59]. При этом для шприца объемом  $20 \text{ см}^3$  и скорости вращения  $60 \text{ об/мин}$  барабана 1, продолжительность  $\tau_{\text{экс}}$  установления экстракционного равновесия в системе «ЭМ – растворенный газ – газообразный экстрагент» при объеме ЭМ  $\sim 10 \text{ см}^3$  составляет не менее 10 мин, а в системе «ЭМ – ионол (или  $\text{H}_2\text{O}$ ) – жидкий экстрагент» – не менее 1 ч.



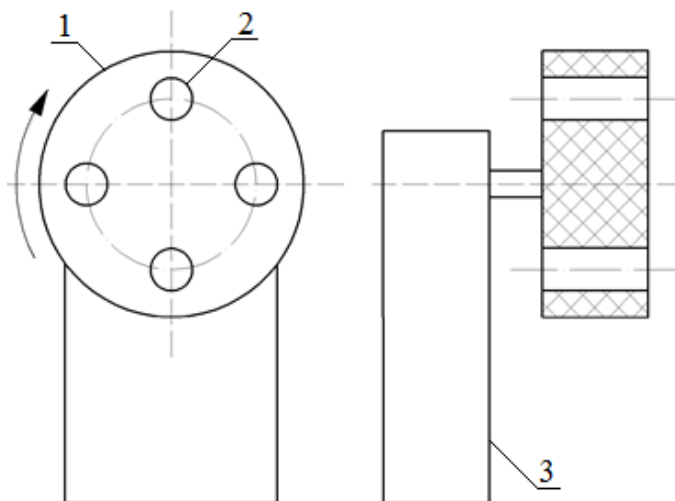


Рисунок 2.4 – Устройство для ускорения достижения экстракционного равновесия:

1 – барабан; 2 – ячейка для шприца; 3 – устройство для электропривода барабана 1.

### **2.3. Экспериментальная установка для исследования теплофизических свойств минеральных энергетических масел**

На рис. 2.5 приведена усовершенствованная схема установки для исследования зависимости плотности и кинематической вязкости ЭМ от температуры, аналогичная приведенной схеме в работе [97], с использованием блока аттестованных СИТ. Основным элементом установки является стеклянная исследовательская ячейка 4, которая представляет собой толстостенную стеклянную ампулу. Исследовательская ячейка 4, в которой размещался вискозиметр или сосуд с исследуемым ЭМ, термостатировалась в стеклянном сосуде 7, в котором были установлены электромешалка 8, жидкостный теплообменник 2 и лабораторный ртутный термометр 3. В качестве термостатирующей жидкости 6 использовалась дистиллированная вода или глицерин. Для создания и поддержания заданного температурного уровня в промежуточном термостате 15 к жидкостному теплообменнику 13 подключался водоохладитель ВДО-0,35. Термостатирование измерительной

ячейки 4 осуществлялось при помощи системы регулирования температуры, состоявшей из контактного термометра 10, усилителя контактного термометра 9 и электронагревателя 12. При термостатировании измерительной ячейки колебания температуры в термостате не превышали 0,05 К. Температура термостатирующей жидкости 6 во время опытов измерялась ртутным термометром 3 с ценой деления 0,1 К. Все измерения проводились многократно с целью уменьшения влияния случайной составляющей погрешности. В качестве исследовательских ячеек использованы: капиллярные вискозиметры типа ВПЖ-1 и ВПЖ-4; стеклянные цилиндры для ареометров; ареометры типа АНТ-1. Суммарная относительная погрешность измеренных значений составляет не более 0,4 %.

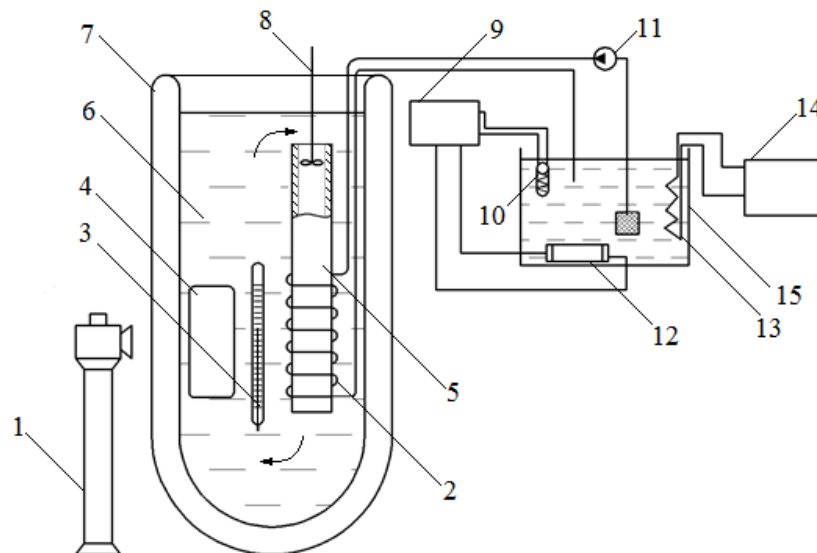


Рисунок 2.5 – Установка для исследования плотности и вязкости энергетических масел:

1 – осветитель; 2, 5, 13 – охладители; 3 – термометр; 4 – исследовательская ячейка для ЭМ; 6 – термостатирующая жидкость; 7 – стеклянный сосуд; 8 – мешалка; 9 – электронный усилитель; 10 – электроконтактный термометр; 11 – насос; 12 – электронагреватель; 14 – жидкостный охладитель; 15 – термостат.

При выполнении исследований использованы: для трансформаторного масла Nytro11GX – вискозиметры ВПЖ-1 ( $d = 1,16$  мм,  $K_n = 0,1157$  мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>)

для диапазона температур 15 – 25 °С и ВПЖ-4 ( $d = 0,82$  мм,  $K_n = 0,0341$  мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>) для диапазона температур 25 – 90 °С: для трансформаторного масла Т-1500 – вискозиметры ВПЖ-4 ( $d = 1,12$  мм,  $K_n = 0,093$  мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>) для температуры 20 °С и ВПЖ-4 ( $d = 0,82$  мм,  $K_n = 0,0341$  мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>) для диапазона температур 20 – 90 °С; для трансформаторного масла ГК – вискозиметры ВПЖ-4 ( $d = 1,12$  мм,  $K_n = 0,093$  мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>) для температуры 20 °С и ВПЖ-4 ( $d = 0,82$  мм,  $K_n = 0,0341$  мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>) для диапазона температур 20 – 90 °С; для турбинного масла АЗМОЛ Тп-22с – вискозиметры ВПЖ-4 ( $d = 1,12$  мм,  $K_n = 0,093$  мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>) для температуры 20 °С и ВПЖ-4 ( $d = 0,82$  мм,  $K_n = 0,0341$  мм<sup>2</sup>/с<sup>2</sup>) для диапазона температур 20 – 80 °С.

#### 2.4. Общие условия выполнения исследований

Эксплуатация экспериментальных установок, приборов и вспомогательного оборудования осуществляется при следующих условиях: температура окружающего воздуха от 15 °С до 35 °С; относительная влажность окружающего воздуха не более 80 %; атмосферное давление от 84 до 107 кПа (от 630 до 800 мм рт. ст.); содержание примесей в воздухе рабочей зоны в пределах санитарных норм по ГОСТ 12.1.005; механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работу электрического оборудования, не допускаются; электрическое питание от сети переменного тока напряжением 220<sub>-33</sub><sup>+22</sup> В, частотой (50±1) Гц; газ-носитель – гелий по ТУ 51-940-80 (при работе с ДТП); газ-носитель – азот по ГОСТ 9293-74 аргон по ГОСТ 10157-79 или гелий по ТУ 51-940-80 (при работе с ПИД); водород по ГОСТ 3022-80 (при работе с ПИД); воздух класса загрязненности 1 по ГОСТ 17433-80 (при работе с ПИД); температура термостата хроматографической колонки 40 – 200 °С; температура испарителя хроматографа 100 – 250 °С; температура детектора для ДТП 200 – 250 °С; температура детектора для ПИД 250 – 270 °С; объёмный расход газа-носителя 30 см<sup>3</sup>/мин; объёмный расход водорода 20 – 30 см<sup>3</sup>/мин;

объёмный расход воздуха 200 – 300 см<sup>3</sup>/мин.

Для насыщения ЭМ использованы чистые газы Н<sub>2</sub>, О<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, воздух, а также аттестованные газовые смеси (АГС), приготовленные на основе газорастворителя – аргона (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Аттестованные газовые смеси для насыщения энергетических масел

АГС	Концентрация газа $C_2$ в газовой смеси, % об.								
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
№ 1	0,0059	0,0059	0,0061	0,0062	–	–	0,049	0,101	0,052
№ 2	0,031	0,0158	0,0154	0,0147	0,21	0,23	0,054	0,32	0,066
№ 3	0,153	0,153	0,154	–	–	0,334	0,107	1,06	0,154

Для градуирования хроматографов использованы: газовые смеси с содержаниями в них газов в соответствии с табл. 2.1; смеси ионола в трансформаторных маслах с содержаниями ионола 0,1 – 0,3 % масс.; смеси ионола в трансформаторном масле ГК с содержаниями ионола 0,05 – 1,0 % масс.; смеси Н<sub>2</sub>О в энергетическом масле с содержаниями Н<sub>2</sub>О в них 0,1; 0,5 и 1,0 % масс.; смеси растворенной Н<sub>2</sub>О в трансформаторном масле ГК с содержаниями Н<sub>2</sub>О в них в диапазоне 2 – 40 г/т.

Содержания ароматических углеводородов  $C_a$  и серы  $C_s$  в исследуемых ЭМ имели следующие значения:  $C_a = 2 – 4$  % масс. для ГК [56];  $C_a = 14 – 15$  % масс. для Т-1500 [56];  $C_a \leq 5$  % масс. для Nytro 11GX [56];  $C_a = 7 – 8$  % масс. для Nytro 10GX [56];  $C_a = 16 – 17$  % масс. для Т-750 - [56];  $C_a = 16 – 17$  % масс. для ТКп [56];  $C_s \leq 0,5$  % масс. для АЗМОЛ Тп-22с [102].

## 2.5. Методы выполнения исследований

При выполнении исследований использованы: а) стандартизированные методы определения плотности ЭМ [103]; определения кинематической вязкости ЭМ [104]; определения влагосодержания ЭМ кулонометрическим методом титрования [86]; ГХ-метод определения концентраций

растворенных диагностических газов в ЭМ [59]; ГХ-метод определения концентраций диагностических газов в газовых смесях [59]; ГХ-метод определения содержания ионола в трансформаторных маслах [56]; ГХ-метод определения содержания  $H_2O$  в трансформаторных маслах [89]; ГХ-метод определения коэффициентов распределения для растворенных в энергетических маслах газов в системе «ЭМ – растворенный газ – газообразный экстрагент» [59]; ГХ-метод определения коэффициентов распределения для растворенного ионола в ЭМ в системе «ЭМ – ионол – жидкий экстрагент» [105]; б) разработанные автором диссертации методы определения коэффициентов распределения для ионола в системе «ЭМ – ионол – жидкий экстрагент» а также содержания ионола и  $H_2O$  в ЭМ.

Автором разработана функциональная схема ГХ-комплекса для определения диагностических газов, ионола и  $H_2O$  в пробах ЭМ (рис. 2.6).

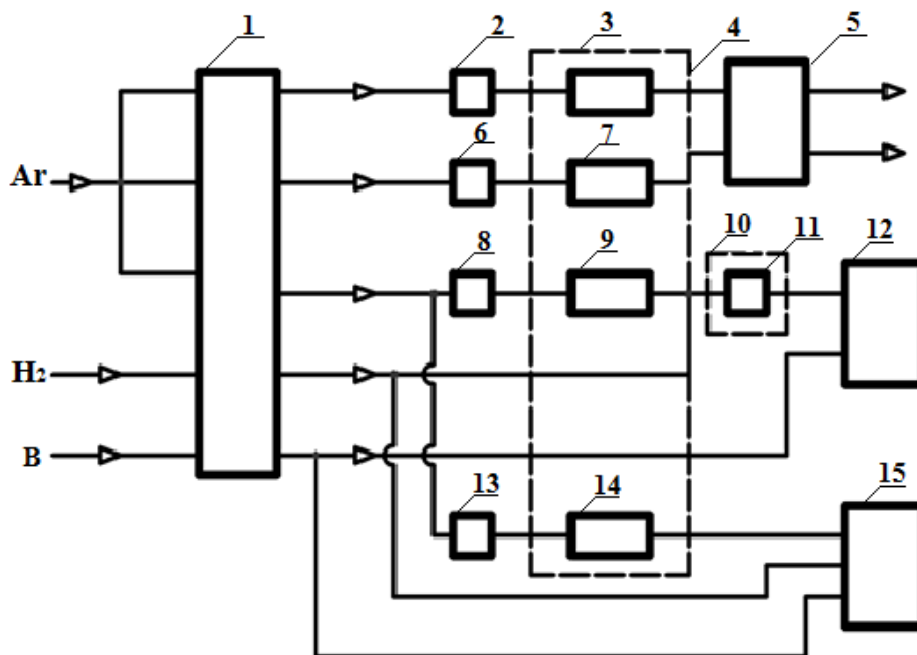


Рисунок 2.6 – Функциональная схема ГХ-комплекса для определения содержания диагностических газов, ионола и  $H_2O$  в пробах энергетических масел:

1 – блок подготовки газов; 2, 8 – газовые краны-дозаторы; 3, 7, 9, 14 – ГХ-колонки; 4, 11 – термостаты; 5 – ДТП; 6, 13 – испарители; 10 – метанатор; 12, 15 – ПИД; Ar,  $H_2$ , B – потоки аргона, водорода, воздуха.

МВИ при определении содержаний ионола и воды в минеральных трансформаторных и турбинных маслах приведены в Приложении А.

## 2.6. Методы математической обработки результатов измерений при выполнении исследований

**Математическая обработка результатов прямых измерений с многократными наблюдениями.** Математическая обработка результатов прямых измерений с многократными наблюдениями выполнена в соответствии с требованиями и рекомендациями действующих в Украине нормативных документов [106 – 110]. При выполнении исследований измеряемыми величинами (информативными параметрами выходных сигналов) являются: время выхода  $\tau_r$  ГХ-пика исследуемого компонента; площадь  $S_r$  ГХ-пика исследуемого компонента; концентрация  $C_i$  растворенного  $i$ -го газа в ЭМ; концентрация  $X_u$  ионола в ЭМ; значение  $X_g$  растворимости  $H_2$  в ЭМ; концентрация  $C_g$  для  $H_2$  в газовой фазе над ЭМ; влагосодержание  $W_p$  для ЭМ; плотность  $\rho$  для ЭМ; кинематическая вязкость  $\nu$  для ЭМ; время  $\tau$ ; температура  $t$ .

Среднее арифметическое  $x_c$  результата измерений (математическое ожидание) определено по формуле [59, 106, 108]:

$$x_c = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (2.26)$$

где  $n$  – число результатов измерений величины  $x$ ;

$i$  – порядковый номер измерения.

Оценку рассеивания результатов измерения выполняют по ниже приведенным формулам на каждом этапе анализа.

Среднее квадратическое отклонение  $S_x$  результата измерения (среднеквадратическое отклонение результата измерения от

среднеарифметического значения) оценивают по формуле [59, 106]:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_c)^2}{n \cdot (n-1)}}, \quad (2.27)$$

где  $n$  – количество измерений без их аномальных результатов;

$x_i$  – результат  $i$ -го единичного измерения.

Для установления аномальных результатов определяется среднее квадратическое отклонение информативных параметров выходного сигнала  $x_a$  по формуле [108]:

$$x_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_c)^2}{n-1}}. \quad (2.28)$$

Находится отношение для подозреваемого в аномальности результата измерения по формуле [108]:

$$U_A = \frac{|x_i - x_c|}{x_a}. \quad (2.29)$$

Величина  $U_A$  сравнивается с величиной  $\beta$  из табл. 2.3 для данного объема выборки  $n$  [108].

Таблица 2.2 – Предельные значения величины  $\beta$

$n$	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$\beta$	1,15	1,46	1,67	1,82	1,94	2,03	2,11	2,18	2,23

Если  $U_A \geq \beta$ , то результат измерения аномален и при расчете величины  $x_c$  не используется.

Доверительный диапазон  $\varepsilon$  (без учета знака) случайной погрешности результата измерения определяют по формуле [59, 106]:

$$\varepsilon = t_{(p,f)} \cdot S_x, \quad (2.30)$$

где  $t_{(p,f)}$  – коэффициент нормированных отклонений в зависимости от числа степеней свободы  $f = n - 1$ . При  $n = 5$  и  $P = 0,95$ ,  $t_{(p,f)} = 2,78$  (табл. 2.4) [106].

Таблица 2.3 – Значения критерия Стьюдента  $t_\alpha$  при  $P = 0,95$

$N - 1$	3	4	5	6	7	8	9	10	12
$t_\alpha$	3,182	2,776	2,571	2,447	2,365	2,306	2,262	2,228	2,179

Среднеквадратическую относительную погрешность измерения  $\Theta_i$  (в %) определяют по формуле [59, 106]:

$$\Theta_i = 100 \cdot \frac{S_x}{x_c}. \quad (2.31)$$

Неисключенная систематическая погрешность результата измерения образуется из составляющих, в качестве которых могут быть неисключенные систематические погрешности метода измерений, средств измерений и т.п.

Относительную неисключенную систематическую погрешность  $\Theta_{i(омн)}$  рассчитывают по формуле [59, 106]:

$$\Theta_{i(омн)} = k \cdot \sqrt{\sum \Theta_i^2}, \quad (2.32)$$

где  $\Theta_i$  – относительная неисключенная систематическая погрешность каждого этапа процедуры измерения;

$k$  – коэффициент, определяемый в зависимости от принятой доверительной вероятности; зависит от числа суммируемых погрешностей.



$k = 1,1$  при доверительной вероятности  $P = 0,95$  и числе суммируемых погрешностей  $m = 3$ .

Границу суммарной погрешности результата измерения  $\Delta$  оценивают в зависимости от величины отношения  $\Theta_{i(отн)}/S_x$ . Если это отношение менее  $0,8$ , то  $\Delta = \varepsilon$ . Если это отношение более  $8$ , то  $\Delta = \Theta_{i(отн)}$ . Если это отношение находится в интервале  $0,8 - 8$ , то значение  $\Delta$  рассчитывают по формуле [106]:

$$\Delta = K \cdot S_y, \quad (2.33)$$

где  $K$  – коэффициент, зависящий от отношения случайной и неисключенной систематической погрешности;

$S_y$  – суммарное среднеквадратическое отклонение результата измерения.

Коэффициент  $K$  рассчитывают по формуле [59, 106]:

$$K = \frac{\varepsilon + \Theta_{i(отн)}}{S_x + \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{\Theta_i^2}{3}}}, \quad (2.34)$$

где  $m$  – число суммированных погрешностей.

Суммарное среднеквадратическое отклонение результата измерения рассчитывают по формуле [59, 106]:

$$S_y = \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{\Theta_i^2}{3} + (S_x)^2}. \quad (2.35)$$

Оценка  $S_x$  и  $\Theta_i$  может быть выражена в абсолютных единицах.

Абсолютную неисключенную систематическую погрешность рассчитывают по формуле [59, 106]:

$$\Theta_{i(abc)} = x_c \cdot \Theta_{i(отн)}. \quad (2.36)$$

Результат измерения должен быть представлен в виде [59, 106]:

$$x_c \pm \Delta, P = 0,95. \quad (2.37)$$

Математическая обработка результатов измерений выполнена также при определении коэффициентов распределения  $K_p$  для  $i$ -го растворенного газа в энергетическом масле в системе «ЭМ – растворенный газ – газообразный экстрагент»; коэффициентов распределения  $K_i$  для ионола в системе «ЭМ – ионол – жидкий экстрагент».

**Математическая обработка результатов измерений методом наименьших квадратов.** Математическая обработка результатов измерений методом наименьших квадратов (МНК) выполнена в соответствии с рекомендациями [107, 109, 110]. Прямолинейная зависимость между измеряемыми величинами  $X$  и  $Y$  выражается уравнением:

$$Y = A + B \cdot X, \quad (2.38)$$

где  $A$  и  $B$  – коэффициенты.

Уравнением (2.38) выражены зависимости: значений времени удерживания  $\tau_r$  ГХ-пиков разделяемых газов  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$  в насадочной ГХ-колонке от количества атомов углерода  $n_c$  в молекуле газа в виде  $\lg \tau_r = A + B \cdot n_c$  [111]; значений коэффициентов распределения  $K_u$  для ионола в системе «ЭМ – растворенный ионол – жидкий экстрагент» от температуры  $t$  в виде  $\ln K_u = A + \frac{B}{t + 273,15}$ ; значений коэффициентов распределения  $K_{турб}$  для  $\text{H}_2$  в системе «турбинное масло – растворенный  $\text{H}_2$  – газообразный экстрагент» от температуры  $t$  в виде  $\ln K_{турб} = A + \frac{B}{t + 273,15}$ ; значений

растворимости  $X_6$  для  $H_2$  в ЭМ от температуры  $t$  в виде  $\ln X_6 = A + \frac{B}{t + 273,15}$ .

Для определения значений  $A$  и  $B$  уравнений (2.38) использован метод наименьших квадратов (МНК), в соответствии с которым:

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n X_i^2 \cdot \sum_{i=1}^n Y_i - \sum_{i=1}^n X_i \cdot \sum_{i=1}^n X_i \cdot Y_i}{n \cdot \sum_{i=1}^n X_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n X_i \right)^2}, \quad (2.39)$$

$$B = \frac{n \cdot \sum_{i=1}^n X_i \cdot Y_i - \sum_{i=1}^n X_i \cdot \sum_{i=1}^n Y_i}{n \cdot \sum_{i=1}^n X_i^2 - \left( \sum_{i=1}^n X_i \right)^2}, \quad (2.40)$$

где  $n$  – число результатов измерений;

$i$  – порядковый номер исследуемого образца вещества.

## 2.7. Выводы по разделу 2

На основании выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Созданы математические описания фазовых равновесий в системах «ЭМ – растворенный компонент – экстрагент» при экстракционном извлечении ионола и  $H_2O$  из ЭМ при различных температурах экстракции. Получены расчетные формулы для ГХ-определения содержаний ионола и  $H_2O$  в ЭМ с использованием метода добавок.

2. Создана экспериментальная установка для исследований вязкости и плотности ЭМ и ГХ-исследований в пробах ЭМ концентраций диагностических газов, ионола и  $H_2O$  при воздействиях на эти пробы различных температур и УЗ-колебаний.

3. Усовершенствована экспериментальная установка для исследований вязкости и плотности проб ЭМ при различных температурах.

4. Разработана функциональная схема ГХ-комплекса для определения содержаний диагностических газов, ионола и  $\text{H}_2\text{O}$  в пробах ЭМ.

Основные результаты теоретических исследований при разработке математического описания экстракционных равновесий и создании экспериментальных установок были изложены в следующих опубликованных работах [112 – 115], при этом личный вклад соискателя заключался в разработке физических моделей и математических описаний массообменных процессов экстракционных равновесий, функциональных и структурных схем газохроматографических комплексов; разработке методик определения коэффициентов распределения; выполнении исследований; обработке полученных данных и подготовке статей для публикации.

### РАЗДЕЛ 3

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПРОДУКТОВ ДЕГРАДАЦИИ МИНЕРАЛЬНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАСЕЛ

### 3.1. Результаты исследования воздействия ультразвуковых колебаний на минеральные энергетические масла

Исследован характер зависимости усредненных значений концентраций  $C_i$  растворенных газов в свежих трансформаторных маслах Nytro 11GX и ГК от продолжительности  $\tau$  их УЗ-облучения (табл. 3.1) при  $t = 20$  °С.

Таблица 3.1 – Зависимость усредненных значений концентраций газов в трансформаторных маслах Nytro 11GX и ГК от продолжительности их УЗ-облучения

$\tau$ , с	$C_i$ , % об.								
	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
0	0,003	0,006	0	0	0	0,001	0,005	0	0
200	0,09	0,33	0,19	0,03	0,06	0,03	0,02	0,44	0,06
600	0,20	0,45	0,35	0,06	0,09	0,06	0,023	0,55	0,08
1000	0,29	0,93	0,49	0,07	0,13	0,092	0,028	0,66	0,10
1500	0,51	1,55	0,58	0,13	0,15	0,104	0,029	1,3	0,16

Из табл. 3.1 следует, что концентрации растворенных газов увеличиваются с увеличением продолжительности УЗ-облучения, что соответствует аналогичному результату, отмеченному в работе [116], при УЗ- облучении трансформаторных масел.

На рис. 3.1 показана типичная хроматограмма для растворенных в ЭМ газов CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> после УЗ-облучения минерального ЭМ.

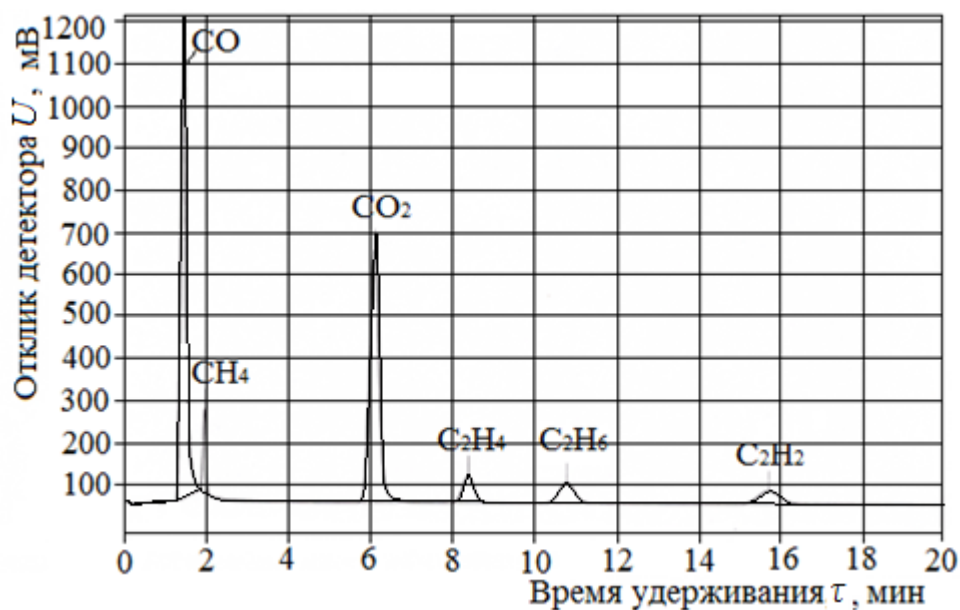


Рисунок 3.1 – Типичная хроматограмма для растворенных газов CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> после УЗ-облучения минерального энергетического масла

Полученные результаты позволяют получать в ЭМ растворы диагностических газов для определения коэффициентов распределения, не используя аттестованные смеси этих газов или чистые газы.

### 3.2. Результаты исследования коэффициентов распределения для растворенных компонентов в системах «энергетическое масло – растворенный компонент – экстрагент»

#### 3.2.1. Результаты исследования коэффициентов распределения в системе «энергетическое масло – растворенный газ – газообразный экстрагент»

Коэффициенты распределения для растворенных газов в ЭМ исследованы по методике [59] в условиях газовой экстракции аргоном при температуре  $t = 20$  °С с использованием растворов диагностических газов в ЭМ. В таблице 3.2 приведены результаты экспериментального исследования коэффициентов распределения для растворенных газов и коэффициенты

растворимости Оствальда для этих газов, заимствованные из работы [59].

Таблица 3.2 – Коэффициенты Оствальда и коэффициенты распределения для растворенных газов в энергетических маслах

Газ	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
$B_m$	0,43	2,40	1,70	1,20	12,50	19,46	0,12	1,08	0,050
$K_{из}$	0,45	2,89	1,82	1,21	–	–	0,16	1,17	0,060
$K_{транс}^*$	0,39	2,68	1,54	1,16	8,12	8,76	–	–	0,050
$K_{транс}$	0,40	2,70	1,70	1,20	8,20	8,90	0,11	1,15	0,050
$K_{турб}$	0,45	2,75	1,80	1,25	8,30	8,80	0,12	1,18	0,052

В табл. 3.2:  $K_{транс}^*$  – усредненный коэффициент распределения для соответствующих диагностических газов, растворенных в трансформаторных маслах устаревших марок, снятых с производства, но находящихся в эксплуатации в МНЭО [67];  $B_m$  и  $K_{из}$  – коэффициенты растворимости Оствальда и распределения по данным [59];  $K_{транс}$  и  $K_{турб}$  – усредненные значения коэффициентов распределения, полученные автором для растворенных газов в современных трансформаторных маслах (Nytro 11GX, T-1500 и ГК) и в турбинном масле АЗМОЛ Тп-22с.

Из табл. 3.2 следует, что  $K_{транс} \approx K_{турб}$  (расчетные относительные отклонения этих значения от нормированных  $K_{из}$  по [59] для растворенных газов в трансформаторных маслах не превышают 10 %); коэффициенты распределения  $K_{транс}$  для современных трансформаторных масел близки к усредненным результатам  $K_{транс}^*$  для диагностических газов C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> в трансформаторных маслах устаревших марок и значительно отличаются от коэффициентов растворимости Оствальда  $B_m$  для этих газов.

Автор предлагает полученные в работе значения коэффициентов распределения для газов C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> использовать вместо соответствующих значений коэффициентов растворимости Оствальда. Такой подход повысит достоверность как ГХ-определения содержаний этих газов в ЭМ, так и диагностики МНЭО по результатам этих анализов.

На рис. 3.2 показана типичная хроматограмма растворенных в

трансформаторном масле газов при исследовании коэффициентов распределения для газов CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

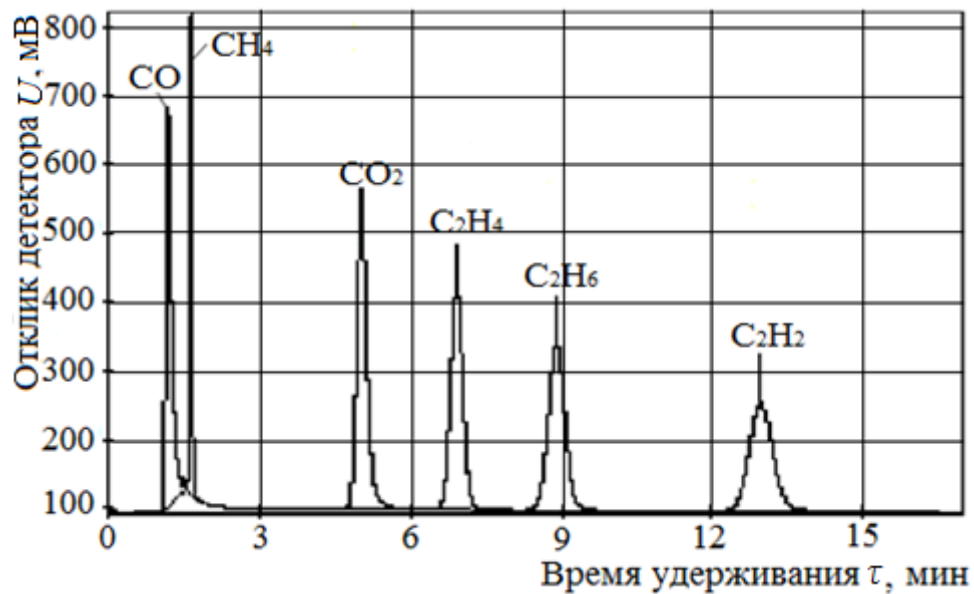


Рисунок 3.2 – Типичная хроматограмма для растворенных в трансформаторном масле газов при исследовании коэффициентов распределения для газов CO, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Исследованы значения коэффициентов распределения для растворенных диагностических газов, смеси которых получены в трансформаторных маслах при  $t = 20$  °C после растворения смеси газов в маслах ( $K_{Nytro11GH}$  и  $K_{ГК}$  – для масел Nytro 11GX и ГК); УЗ-облучения чистых масел ( $K_{Nytro11GH,УЗ}$  и  $K_{ГК,УЗ}$  – для масел Nytro 11GX и ГК) на протяжении 30 мин (табл. 3.3).

Таблица 3.3 – Значения коэффициентов распределения для растворенных газов в энергетических маслах

Газ	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
$K_{уз}$	0,45	2,89	1,82	1,21	–	–	0,16	1,17	0,06
$K_{Nytro11GH}$	0,37	2,58	1,64	1,16	8,1	8,7	0,15	1,10	0,05
$K_{Nytro11GH,УЗ}$	0,40	2,60	1,75	1,20	8,2	8,9	0,11	1,15	0,05
$K_{ГК}$	0,45	2,75	1,80	1,10	8,3	8,8	0,12	1,20	0,052
$K_{ГК,УЗ}$	0,40	2,85	1,70	1,25	8,4	8,6	0,12	1,10	0,052

Из табл. 3.3 следует, что коэффициенты распределения для растворенных



диагностических газов, полученных после растворения смеси этих газов в чистых трансформаторных маслах, и для чистых трансформаторных масел, полученных после УЗ-облучения, идентичны.

Исследована зависимость коэффициентов распределения  $K_{турб}$  для растворенного  $H_2$  в турбинном масле АЗМОЛ Тп-22с при температуре  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  от концентрации  $H_2$  в диапазоне  $5,1 \cdot 10^{-2} - 5,2\%$  об., и установлено, что  $K_{турб} = 0,052$  и не зависит от значений концентраций.

Полученные данные позволяют выполнять ГХ-определения концентраций диагностических газов в турбинных маслах по стандартизированным методикам, как и для трансформаторных масел, и разработать методики диагностики ПТУ по результатам ГХ-анализов турбинных масел.

Исследования постоянства значений коэффициентов распределения  $K_{транс}$  в заданном диапазоне концентраций растворенных в ЭМ  $i$ -х диагностических газов выполнено методом последовательной многократной газовой экстракции  $i$ -х газов из ЭМ, что позволяет построить линейную зависимость  $\lg C_{i,e} = f(n)$ , где  $C_{i,e}$  – концентрация  $i$ -го газа в газовом экстрагенте над ЭМ после  $n$ -ой последовательной экстракции. При этом значения  $K_{транс}$  для  $i$ -го диагностического газа рассчитаны по формуле А. Р. Витенберга [60] с учетом концентраций диагностического газа в газовом экстракте над ЭМ после первой ( $C_1$ ) и после  $n$ -ой ( $C_n$ ) экстракции диагностического газа из ЭМ при  $t = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ :

$$K_{транс} = \frac{V_э}{V_{эм}} \cdot \frac{(C_n)^{\frac{1}{n}}}{(C_1)^{\frac{1}{n}} - (C_n)^{\frac{1}{n}}}. \quad (3.1)$$

На рис. 3.3 приведен обобщенный график результатов определения постоянства значений коэффициентов распределения для растворенных газов в пробе эксплуатационного трансформаторного масла ГК из силового

трансформатора ТРДН-63000/110/10, № 1403360.

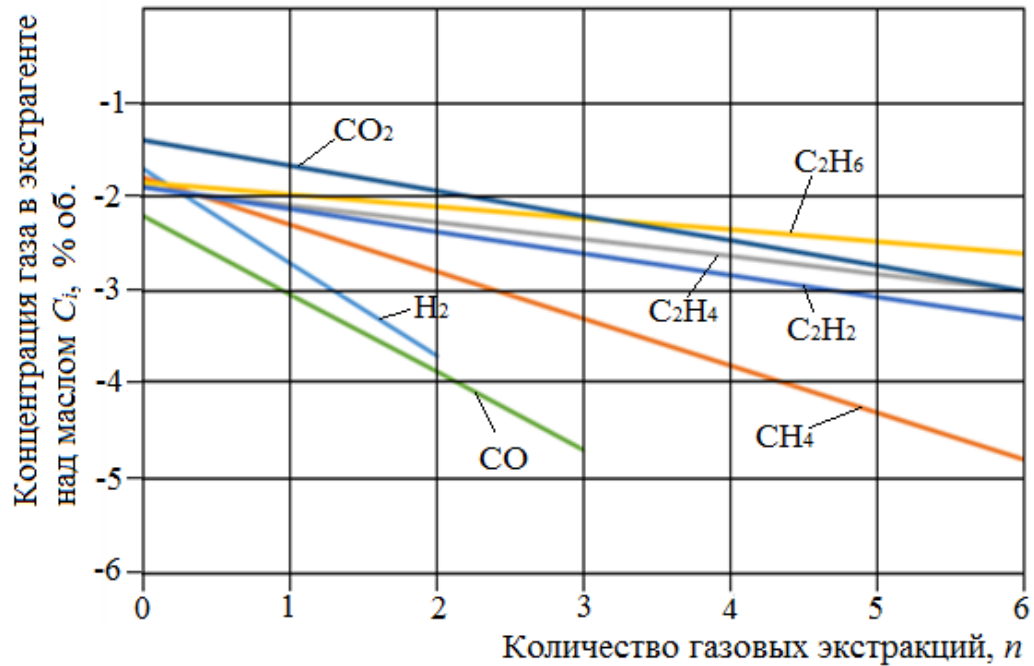


Рисунок 3.3 – График для определения постоянства значений коэффициентов распределения для растворенных газов в трансформаторном масле:

$C_i = lg C_{2,i}$ ;  $C_{2,i}$  – концентрация  $i$ -го газа в газообразном экстрагенте над поверхностью энергетического масла, % об.;  $n$  – количество последовательных газовых экстракций после замены экстрагента на его чистую порцию исходного объема.

Постоянство значений коэффициентов распределения в изучаемом интервале измеряемых концентраций растворенных в трансформаторных маслах газов в зависимости от количества выполненных экстракций указывает на применимость в изучаемом интервале измеряемых концентраций растворенных в трансформаторных маслах газов уравнения газовой экстракции (1.1), а также на воспроизводимость условий фазового равновесия в УУДР и выполнения измерений в целом.

### 3.2.2. Результаты исследования зависимости концентраций газов в объемах турбинного масла и воздуха над ним от соотношений этих объемов

Для пробы турбинного масла АЗМОЛ Тп-22с объемом  $V_{eo}$  исследован характер зависимости концентраций диагностических газов  $C_i$  в объеме турбинного масла и в объеме воздуха  $V_{нов}$  над маслом в зависимости от отношения  $N = V_{нов} / V_{eo}$ :  $C_{\epsilon, N_1}$  – при  $N_1 = 0,1$  и  $C_{\epsilon, N_2}$  – при  $N_2 = 0,2$  (табл. 3.4) при  $t = 20$  °С.

Таблица 3.4 – Зависимость концентраций диагностических газов в турбинном масле и в воздухе над ним от отношений  $V_{нов} / V_{eo}$

Газ	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
$C_i, \% \text{ об.}$	0,65	0,55	1,45	0,14	0,17	0,18	0,048	1,2	0,19
$C_{\epsilon, N_1}, \% \text{ об.}$	4,3	1,1	0,81	0,047	0,126	0,82	0,04	0,141	0,022
$C_{\epsilon, N_2}, \% \text{ об.}$	2,6	0,92	0,76	0,045	0,117	0,56	0,037	0,140	0,022

Из табл. 3.4 следует, что снижение значения  $N = V_{нов} / V_{eo}$  приводит к повышению концентраций диагностических газов в воздухе над поверхностью турбинного масла, при этом концентрации горючих CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> не достигают концентрационных пределов воспламенения для каждого индивидуального газа; концентрация H<sub>2</sub> в воздухе над турбинным маслом может достигнуть значения минимальной концентрации (4 % об. [117]) диапазона воспламенения смеси «H<sub>2</sub> – воздух». В связи с этим автором рекомендовано ГХ-методом определять содержания диагностических газов в турбинном масле и в воздухе (в картерах подшипников ПТУ), что позволит различать дефекты электрического или теплового характеров от прорыва H<sub>2</sub> в картеры подшипников в латентный период развития этих дефектов [14].

### 3.2.3. Результаты исследования зависимости растворимости $H_2$ в турбинном масле от температуры

ГХ-методом исследована зависимость растворимости  $X_6$  для  $H_2$  в турбинном масле от температуры  $t$  (в интервале температур 15 – 80 °С) (табл. 3.5).

Таблица 3.5 – Зависимость растворимости  $H_2$  в турбинном масле от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	15	20	30	40	50	60	65	70	80
$X_6, \% \text{ об.}$	4,9	5,2	6,0	6,5	7,4	8,0	8,3	8,8	9,5

Из табл. 3.5 следует, что уменьшение растворимости  $X_6$  для  $H_2$  в турбинном масле при снижении температуры аналогично известному характеру растворимости в трансформаторных маслах газов  $H_2$ ,  $CO$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , воздуха и  $H_2O$  [46].

Зависимость  $X_6$  (% об.) от температуры  $t$  может быть выражена уравнением зависимости растворимости газов в жидкости с образованием идеального раствора [118]:

$$\ln X_6 = 6,36 - \frac{919,8}{t + 273}. \quad (3.2)$$

ГХ-методом исследована зависимость коэффициентов распределения  $K_{турб}$  для  $H_2$  в турбинном масле от температуры  $t$  в интервале 15 – 80 °С (табл. 3.6).

Таблица 3.6 – Зависимость коэффициентов распределения для  $H_2$  в турбинном масле от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	15	20	30	40	50	60	65	70	80
$X_6, \% \text{ об.}$	0,049	0,052	0,060	0,065	0,074	0,080	0,083	0,088	0,095

Из табл. 3.6 следует, что коэффициенты распределения  $K_{турб}$  для  $H_2$  уменьшаются от 0,049 до 0,095 при уменьшении температуры, и зависимость  $K_{турб} = f(t)$  может быть выражена уравнением, аналогичным уравнению для коэффициентов распределения растворенного компонента в идеальном растворе [60]:

$$\ln K_{турб} = 0,44 - \frac{988}{t + 273}. \quad (3.3)$$

Для системы «турбинное масло –  $H_2$ » по термодинамическому уравнению [119] рассчитана дифференциальная теплота растворения  $\Delta H_{турб}$  для  $H_2$  с учетом растворимостей  $X_{e,1}$  и  $X_{e,2}$  для  $H_2$  в турбинном масле при абсолютных температурах  $T_1$  и  $T_2$ :

$$\Delta H_{турб} = 8,314 \cdot \left( \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \cdot \ln \frac{X_{e,2}}{X_{e,1}}. \quad (3.4)$$

Полученное значение  $\Delta H_{турб} = 8,64$  кДж/моль близко к соответствующему значению  $\Delta H_{транс} = 8,13$  кДж/моль для  $H_2$  в системе «трансформаторное масло ГК – растворенный  $H_2$ » при температурах от  $-20$  до  $70$  °С, полученному автором диссертации на основании приведенных данных в работе [12], что может указывать на отсутствие влияния структурно-группового состава ЭМ на числовые значения растворимости  $H_2$  в них.

### **3.2.4. Результаты исследования зависимости концентраций $H_2$ в объемах насыщенного $H_2$ турбинного масла и воздуха над ним от соотношений этих объемов**

ГХ-методом исследовано влияние отношений  $N_0 = V_{нов} / V_{eo} = 0,01 - 10$  на значения концентраций  $C_e$  для  $H_2$  в объемах воздуха  $V_{нов}$  над турбинным

маслом, насыщенным  $H_2$  до концентрации  $X_g = 5,2$  % об. при  $t = 20$  °С. В табл. 3.7 приведены результаты расчетов по формуле (1.1) изменений  $C_{g,p}$  для  $H_2$  в объемах воздуха  $V_{нов}$  над турбинным маслом при тех же значениях  $X_g$  и  $N_0$  при значении коэффициента распределения  $K_{турб} = 0,052$  для  $H_2$ , а также расчетов относительных отклонений  $\delta$  значений  $C_g$  от  $C_{g,p}$ .

Таблица 3.7 – Зависимость концентраций  $H_2$  в воздухе над турбинным маслом от значений отношений объемов воздуха к объему масла  $V_{нов}/V_{eo}$

$N_0$	0,01	0,017	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1,0	1,2	5	10
$C_g$ , % об.	83,3	75,0	50,0	33,3	14,3	9,1	5,9	4,8	4,0	0,99	0,50
$C_{g,p}$ , % об.	80,0	78,0	52,0	35,0	13,5	9,7	5,5	5,2	4,3	0,92	0,54
$\delta$ , %	4,0	3,9	3,8	5,1	5,6	6,6	6,8	8,3	7,5	7,1	8

Из табл. 3.7 следует, что в интервале значений  $N_0 = 0,017 - 1,2$  концентрации  $H_2$  в воздухе над турбинным маслом соответствуют концентрационным пределам распространения пламени в смеси « $H_2$  – воздух» (75 – 4 % об. [120]); во всем интервале отношений  $N_0$  относительные отклонения  $\delta$  значений  $C_g$  от  $C_{g,p}$  не более 8,3 %, что не превышает относительной погрешности результатов измерений концентраций 10 %, и указывает на применимость использования уравнения (1.1) и на постоянство значения  $K_{турб} = 0,052$  для  $H_2$  при  $X_g \leq 5,2$  % об. в турбинном масле и до  $C_g \leq 83,3$  % об. – в газовой фазе над маслом. Это позволяет использовать ГХ-метод определения содержания  $H_2$  в турбинном масле по формуле (1.1). На рис. 3.4 представлена зависимость  $C_g = f(N_0)$  концентрации  $H_2$  в воздухе над турбинным маслом, насыщенном  $H_2$ .

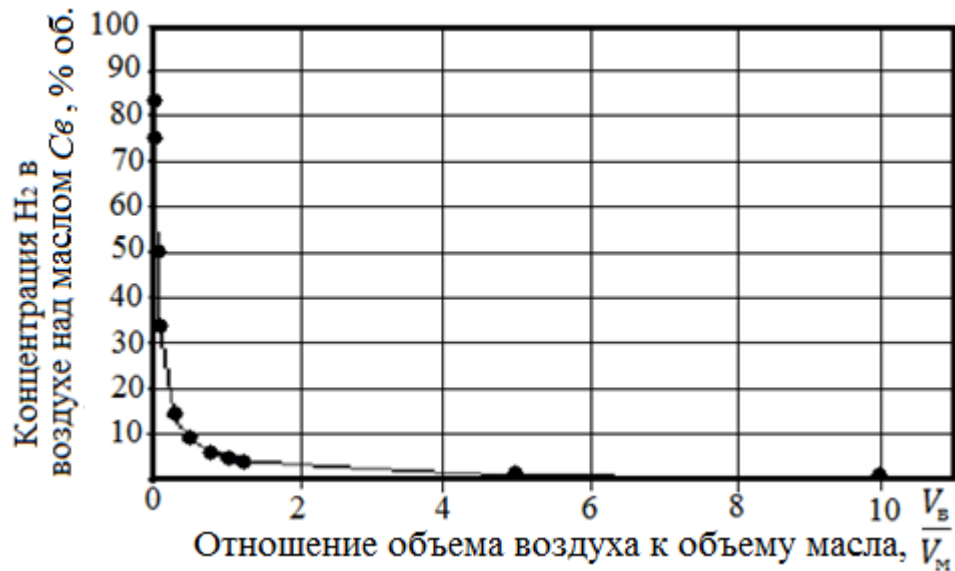


Рисунок 3.4 – Зависимость концентрации  $\text{H}_2$  в воздухе над турбинным маслом от отношений объема воздуха к объему масла

Из рис. 3.4 следует, что зависимость концентрации  $\text{H}_2$  в воздухе над турбинным маслом, насыщенном  $\text{H}_2$ , от отношений объема воздуха к объему масла  $N_0$  имеет вид гиперболы. Это позволяет определять концентрацию  $\text{H}_2$  в воздухе, находящемся в равновесии с турбинным маслом, содержащим растворенный  $\text{H}_2$ , в зависимости от отношений объема воздуха к объему масла, например в картерах подшипников турбоагрегата с  $\text{H}_2$ -охлаждением для обеспечения их безопасной эксплуатации.

На основании результатов, приведенных в таблице 3.5, расчетным методом установлено, что при охлаждении турбинного масла, насыщенного  $\text{H}_2$  при допустимом значении температуры эксплуатации  $65\text{ }^{\circ}\text{C}$  (при  $X_{\text{г}} = 8,3\text{ \% об.}$ ) в системе маслоснабжения подшипников турбоагрегата, до температуры  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (при  $X_{\text{г}} = 5,2\text{ \% об.}$ ) в системе слива масла газообразный  $\text{H}_2$  выделится в объеме турбинного масла и над его поверхностью, повышая опасность воспламенения смеси «турбинное масло –  $\text{H}_2$  – воздух».

Наличие зависимости  $C_{\text{г}} = f(N_0)$ ,  $K_{\text{мврб}} = f(t)$  и  $X_{\text{г}} = f(t)$  позволяет использовать ГХ-контроль содержания  $\text{H}_2$  в турбинных маслах (в картерах подшипников) для обеспечения безопасной эксплуатации системы

маслоснабжения ПТУ с H<sub>2</sub>-охлаждением.

### 3.2.5. Результаты исследования коэффициентов распределения в системе «свежее энергетическое масло – ионол – жидкий экстрагент»

Исследованы зависимости значений коэффициентов распределения  $K_{см}$  для ионола в смесях свежих и эксплуатационных трансформаторных масел ГК и Т-1500 в системах «смесь трансформаторных масел – ионол – этанол» от содержания от  $\varphi_{ГК}$  трансформаторного масла ГК в этих смесях (см. табл. 3.8) при  $t = 20$  °С.

Таблица 3.8 – Зависимость коэффициентов распределения  $K_{см}$  для ионола в смесях свежих трансформаторных масел ГК и Т-1500 от содержания  $\varphi_{ГК}$  масла ГК

$\varphi_{ГК}$ , об. доля	0	0,2	0,4	0,5	0,7	0,9	1,0
$K_{см}$	2,4	2,34	2,28	2,25	2,19	2,13	2,10

Из табл. 3.8 следует, что повышение содержания масла ГК в смеси приводит к снижению значений коэффициентов распределения  $K_{см}$  для ионола. Зависимость  $K_{см} = f(\varphi_{ГК})$  для смеси свежих трансформаторных масел ГК и Т-1500 является линейной и может быть выражена уравнением:

$$K_{см} = K_{Т-1500} - (K_{Т-1500} - K_{ГК}) \cdot \varphi_{ГК}, \quad (3.5)$$

где  $K_{ГК}$  и  $K_{Т-1500}$  – коэффициенты распределения для ионола в свежих трансформаторных маслах ГК и Т-1500.

В интервале температур 15 – 32 °С исследована зависимость  $K_i$  для ионола от температуры его экстракции этанолом из свежего трансформаторного масла Nytro 11GX и турбинного масла АЗМОЛ Тп-22с (см. табл. 3.9).



Таблица 3.9 – Зависимость коэффициентов распределения для ионола от температуры экстракции из масел Nytro 11GX и АЗМОЛ Тп-22с

$t, ^\circ\text{C}$	15	18	20	22	26	32
Трансформаторное масло Nytro 11GX						
$K_{i, \text{транс}}$	3,0	2,7	2,5	2,4	2,1	1,8
$\gamma_{\text{транс}}, \%$	16,2	6,3	0	- 5,9	- 16,4	- 30,0
Турбинное масло АЗМОЛ Тп-22с						
$K_{i, \text{турб}}$	2,8	2,5	2,3	2,1	1,8	1,7
$\gamma_{\text{турб}}, \%$	21,7	8,7	0	- 8,7	- 21,7	- 26,1

В табл. 3.9:  $K_{i, \text{транс}}$  и  $K_{i, \text{турб}}$  – коэффициенты распределения для ионола в трансформаторном и турбинном маслах;  $\gamma_{\text{транс}}$  и  $\gamma_{\text{турб}}$  – относительные отклонения коэффициентов  $K_{i, \text{транс}}$  и  $K_{i, \text{турб}}$  при измеренной температуре  $t$  от значений при температуре  $t = 20 ^\circ\text{C}$ .

Из табл. 3.9 следует, что: в интервале температур  $t = 18 - 22 ^\circ\text{C}$  значения  $\gamma_{\text{транс}}$  и  $\gamma_{\text{турб}}$  не превышают 10 %, что допустимо для технических расчетов, и экстракцию ионола из ЭМ рекомендовано выполнять при  $t = (20 \pm 2) ^\circ\text{C}$ . Для интервала  $t_e = 15 - 32 ^\circ\text{C}$  значения  $K_{i, t}$  для температуры  $t$  при известном значении  $K_{i, 20}$  при  $t = 20 ^\circ\text{C}$  можно рассчитать по уравнению (1.1).

На рис. 3.5 показана типичная хроматограмма ионола ГХ-анализа ЭМ при определении коэффициентов распределения  $K_{i, t}$  для ионола.

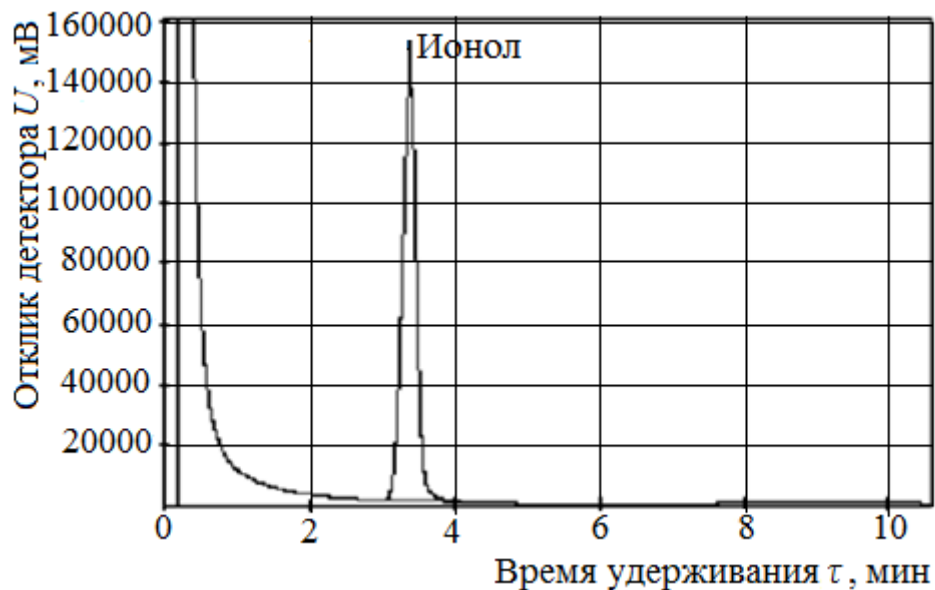


Рисунок 3.5 – Типичная хроматограмма ионола в процессе анализа энергетического масла при определении  $K_{i, t}$  для ионола

### 3.3. Результаты исследования влияния содержания $C_3H_8$ и $C_3H_6$ в минеральном энергетическом масле на достоверность определения в нем содержания $C_2H_2$

Исследована зависимость времени выхода хроматографических пиков  $C_3H_8$  и  $C_3H_6$  от температуры ГХ-колонки  $t_{хк}$  с сорбентом «Porapak N» в интервал рекомендованных по СОУ-Н ЕЕ 46.302:2006 температур  $t_{хк} = 40 - 190$  °С, и установлено, что отсутствует возможность идентификации ГХ-пиков  $C_3H_8$  и  $C_3H_6$  в связи с одинаковым временем их удерживания  $\tau_r$ , и эти ГХ-пики фиксируются на хроматограмме в виде их суммы, что согласуется с данными работы [72]. На рис. 3.6 показана хроматограмма анализа газовой смеси газов  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$  в аргоне, из которой видно, что ГХ-пики  $C_3H_8$  и  $C_3H_6$  не разделяются и выходят в виде одного ГХ-пика  $C_3H_8$ .

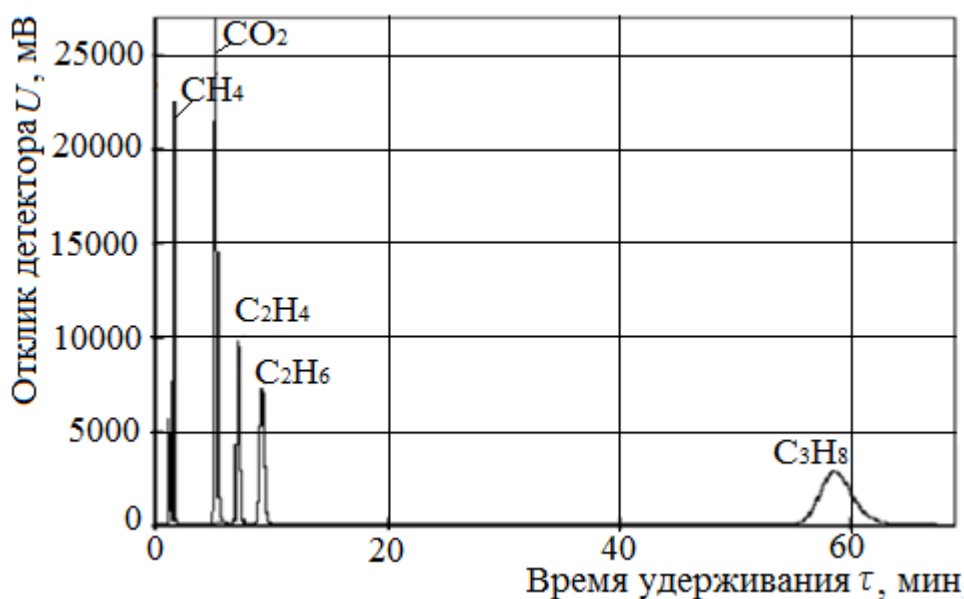


Рисунок 3.6 – Хроматограмма смеси газов  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$  в аргоне

Для изотермических условий работы ГХ-колонок определен характер зависимости времён удерживания  $t_r(C_nH_{2n+2})$ , с, ГХ-пиков для углеводородов одного гомологического ряда анализируемых диагностических газов  $CH_4$ ,

$C_2H_6$ ,  $C_3H_8$  от количеств атомов углерода  $n_c$  в их молекулах, определяемой по формуле:

$$\ell g t_r(C_n H_{2n+2}) = 1,19 + 0,74 \cdot n_c. \quad (3.6)$$

Установлено, что вершина ГХ-пика  $C_3H_8$  проявляется на хроматограмме через 43 мин. Таким образом, при выполнении серии единичных ГХ-анализов продолжительностью 17 мин ГХ-пик  $C_3H_8$  (или сумма пиков  $C_3H_6$  и  $C_3H_8$ ), образующийся после первого ГХ-анализа, может появиться на последующих хроматограммах в любом их месте через 43 мин после выполнения первого ГХ-анализа. При этом возможно искажение формы ГХ-пика, ошибки в идентификации ГХ-пика и в количественном результате ГХ-анализа, например, если ГХ-пик  $C_3H_8$  (или сумма ГХ-пиков  $C_3H_6$  и  $C_3H_8$ ) появляется на месте ГХ-пика  $C_2H_2$  при одном из последующих ГХ-анализов.

На рис. 3.7 показана хроматограмма анализа аттестованной газовой смеси, содержащей анализируемые углеводородные газы, в том числе  $C_3H_8$  и  $C_3H_6$ .

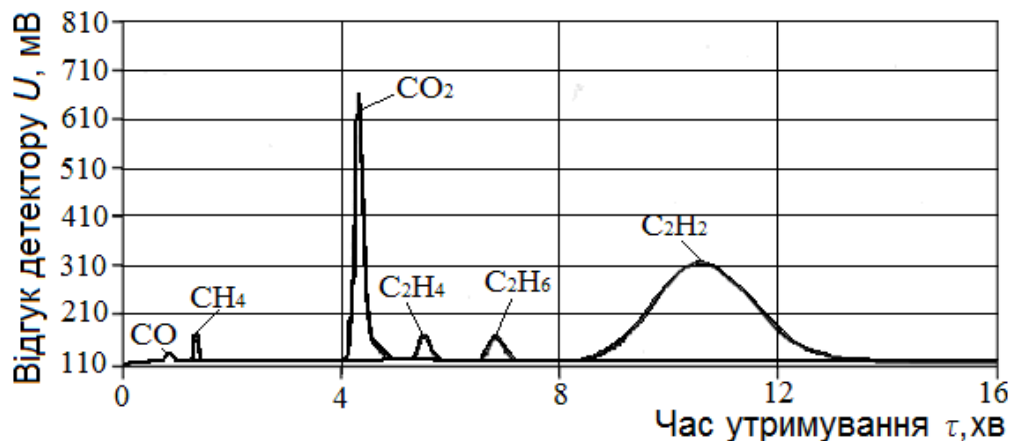


Рисунок 3.7 – Хроматограмма анализа аттестованной газовой смеси, содержащей  $C_3H_8$  и  $C_3H_6$

Хроматограмма получена при выполнении третьего последовательного ГХ-анализа одной и той же пробы аттестованной газовой смеси в

изотермических условиях работы ГХ-колонки и осложнена появлением суммы ГХ-пигов  $C_3H_6$  и  $C_3H_8$  на месте ГХ-пика  $C_2H_2$ , не позволяя точно идентифицировать ГХ-пик  $C_2H_2$ . При этом концентрация  $C_2H_2$ , вычисленная с учетом влияния суммы ГХ-пигов  $C_3H_6$  и  $C_3H_8$ , имеет значение 0,054 % об., действительная же концентрация  $C_2H_2$  имеет значение 0,0124 % об.

На основании этих результатов автор диссертации рекомендует выполнять программирование температуры ГХ-колонки от 40 °С до 190 °С после выхода ГХ-пика  $C_2H_2$  при анализе ЭМ. На рис. 3.8 показана хроматограмма ГХ-анализа газовой смеси, содержащей углеводородные диагностические газы, в том числе  $C_3H_8$ , при программировании температуры ГХ-колонки от 40 °С до 190 °С после выхода ГХ-пика  $C_2H_2$  с компенсацией дрейфа нулевой линии хроматограммы и со скоростью программирования 35 °С/мин.

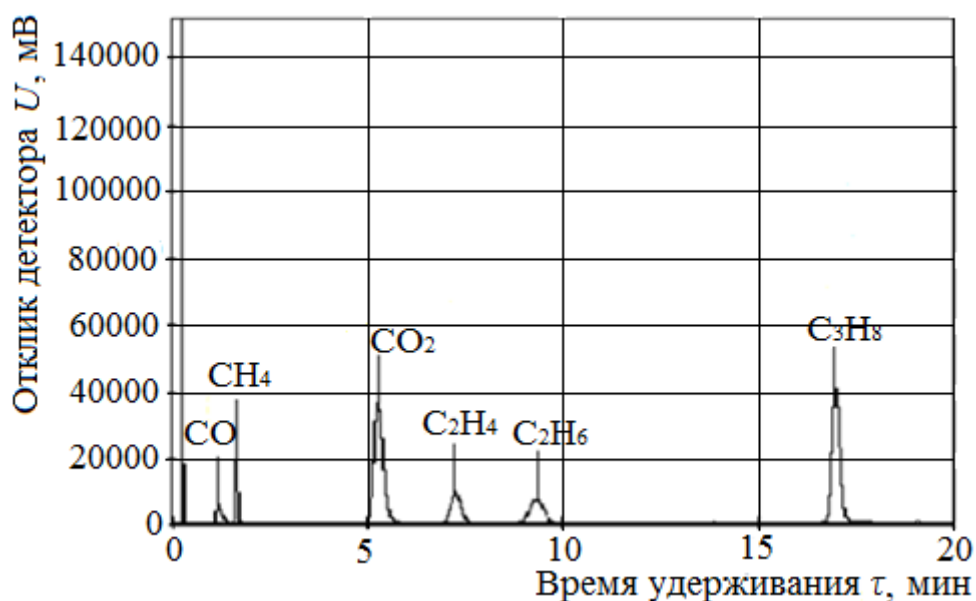


Рисунок 3.8. Хроматограмма анализа газовой смеси, содержащей углеводородные диагностические газы при программировании температуры ГХ-колонки

На основании формулы (3.6) установлено, что при изотермических условиях работы ГХ-колонки ГХ-пик, например для диагностического газа  $C_4H_{10}$ , после выполнения первого ГХ-анализа пробы трансформаторного масла, может появиться на последующих хроматограммах примерно через

3 ч и 46 мин, и внести искажения в результаты измерений. В связи с этим в начале рабочего дня рекомендовано выполнять кондиционирование ГХ-колонок при температуре не ниже 190 °С и не выше 200 °С.

### 3.4. Выводы по разделу 3

На основании выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1. При исследовании характера зависимости усредненных значений концентраций  $C_i$  растворенных газов в свежих трансформаторных маслах Nytro 11GX и ГК от продолжительности  $\tau$  их УЗ-облучения установлено, что концентрации растворенных диагностических газов увеличиваются с увеличением продолжительности УЗ-облучения, что позволяет получать в ЭМ растворы диагностических газов для определения, например коэффициентов распределения, не используя аттестованные смеси этих газов или чистые газы. Коэффициенты распределения для растворенных диагностических газов, полученных после растворения смеси этих газов в чистых трансформаторных маслах, и полученных после УЗ-облучения чистых трансформаторных масел, идентичны.

2. Коэффициенты распределения  $K_{транс}$  для современных трансформаторных масел и для турбинного масла  $K_{турб}$  близки к усредненным результатам  $K_{транс}^*$  для диагностических газов  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$  в трансформаторных маслах устаревших марок, и значительно отличаются от коэффициентов растворимости Оствальда  $B_m$  для этих газов. Полученные значения коэффициентов распределения для газов  $C_2H_6$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$  автором рекомендовано использовать вместо соответствующих значений коэффициентов растворимости Оствальда, что повысит достоверность ГХ-определения содержания этих газов в ЭМ и результата диагностики МНЭО на основании этих анализов.

3. Установлена взаимосвязь между временами удерживания ГХ-пигов

диагностических газов  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  и числом атомов углерода в молекуле углеводорода, что позволяет оптимизировать ГХ-анализ ЭМ для исключения влияния диагностических газов  $\text{C}_3\text{H}_8$  и  $\text{C}_3\text{H}_6$  на результат ГХ-определения содержания диагностического газа  $\text{C}_2\text{H}_2$  в ЭМ.

4. Растворимость  $X_g$  для  $\text{H}_2$  в турбинном масле в интервале температур 15 – 85 °С уменьшается при снижении температуры аналогично растворимости в трансформаторных маслах газов  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , воздуха и  $\text{H}_2\text{O}$ . Зависимость  $X_g = f(t)$  является экспоненциальной. При охлаждении турбинного масла, насыщенного  $\text{H}_2$  при допустимом значении температуры эксплуатации 65 °С в системе маслоснабжения подшипников турбоагрегата, до температуры 20 °С в системе слива масла газообразный  $\text{H}_2$  выделится в объеме турбинного масла и над его поверхностью, повышая опасность воспламенения смеси «турбинное масло –  $\text{H}_2$  – воздух». Полученное значение дифференциальной теплоты растворения  $\Delta H_{\text{турб}} = 8,64$  кДж/моль для  $\text{H}_2$  в системе «турбинное масло АЗМОЛ Тп-22с – растворенный  $\text{H}_2$ » близко к соответствующему значению  $\Delta H_{\text{транс}}$  для  $\text{H}_2$  в системе «трансформаторное масло ГК – растворенный  $\text{H}_2$ », что может указывать на отсутствие влияния структурно-группового состава этих ЭМ на числовые значения растворимости  $\text{H}_2$  в них. Полученные данные позволяют выполнять ГХ-определения концентраций диагностических газов в турбинных маслах по стандартизированным методикам, как и для трансформаторных масел, и разработать методики диагностики ПТУ по результатам ГХ-анализов турбинных масел. Автором рекомендовано ГХ-методом определять содержание диагностических газов в турбинном масле и в воздухе в картерах подшипников ПТУ, что позволяет различать дефекты электрического или теплового характеров от прорыва  $\text{H}_2$  в картеры подшипников турбогенератора с  $\text{H}_2$ -охлаждением в латентный период развития этих дефектов.

5. Повышение температуры экстракции ионола из ЭМ этанолом приводит к снижению значений коэффициентов распределения для ионола до

единицы в системе «ЭМ – ионол – этанол» и повышает концентрацию ионола в экстракте.

6. При исследовании зависимости значений коэффициентов распределения  $K_{см}$  для ионола в смесях свежих и эксплуатационных трансформаторных масел ГК и Т-1500 в системе «смесь трансформаторных масел – ионол – этанол» от содержания от  $\varphi_{ГК}$  трансформаторного масла ГК установлено, что повышение содержания масла ГК в смеси приводит к снижению значений коэффициентов распределения  $K_{см}$  для ионола. Зависимость  $K_{см} = f(\varphi_{ГК})$  для смеси свежих трансформаторных масел ГК и Т-1500 является линейной,

7. Разработанная структурная газовая схема газового хроматографа позволяет ГХ-методом определять в ЭМ содержание газов  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ , ионола и  $H_2O$  с использованием одного газового хроматографа, повышая достоверность результатов ГХ-измерений и сокращая число измерительных операций.

Полученные результаты исследований позволяют усовершенствовать ГХ-методы определения содержаний газов, ионола и  $H_2O$  в ЭМ с использованием одного газового хроматографа и повысить достоверность результатов ГХ-измерений.

Информация, дополнительно отражающая научные результаты в диссертации, опубликованы автором в работах [123 – 126] в соавторстве с сотрудниками Южной электроэнергетической системы.

Основные результаты исследований опубликованы в работах [112 – 113, 115] в соавторстве с сотрудниками Одесского национального политехнического университета, а также в индивидуальной работе [114].

В опубликованных работах личный вклад соискателя заключался в разработке физических моделей и математических описаний массообменных процессов экстракционных равновесий, разработке МВИ, выполнении исследований, обработке полученных данных и подготовке статей для публикации.

## РАЗДЕЛ 4

**РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ  
МИНЕРАЛЬНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАСЕЛ. ОЦЕНКА  
ДОСТОВЕРНОСТИ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ**

**4.1. Результаты газохроматографических исследований содержания  
продуктов деградации в эксплуатационных минеральных  
энергетических маслах**

**4.1.1. Результаты газохроматографических исследований содержания  
газов в минеральных энергетических маслах**

**4.1.1.1. Результаты газохроматографических исследований  
содержания газов в минеральных трансформаторных маслах**

При выполнении исследований установлено, что для некоторых эксплуатируемых трансформаторных масел в МНЭО значения коэффициентов распределения  $K_i$  при  $t = 20$  °С отличаются от соответствующих табличных значений коэффициентов растворимости Оствальда  $B_i$ , а так же от соответствующих коэффициентов распределения, приведенных в работе [59] (см. табл. 4.1).

Таблица 4.1 – Значения коэффициентов распределения  $K_i$  растворенных газов в эксплуатационных трансформаторных маслах

№	$K_i, B_i$	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	$K_{i,1}$	0,090	0,12	1,15	0,36	1,21	1,69	2,56
2	$K_{i,2}$	0,042	0,09	0,91	0,32	1,02	1,55	2,41
3	$K_{i,3}$	0,093	0,15	1,28	0,48	1,49	2,1	3,30
4	$K_{i,4}$	0,059	0,10	1,00	0,36	1,14	1,62	2,54
5	$K_{i,6}$	0,06	0,16	1,17	0,45	1,21	1,82	2,89
6	$B_i$	0,05	0,12	1,08	0,43	1,20	1,70	2,40



В табл. 4.1: 1 – АДЦТ-250000/330/150/35, № 115768, марка масла Т-1500; 2 – ТРДН - 6300/110/10, № 1403360, марка масла ГК; 3 – ТФУМ-330; № 3576, марка масла Nytro10 GX; 4 – ТФНД-220, № 21012, марка масла ТКп; 5 и 6 – по данным [59].

Из табл. 4.1 следует, что для растворенных в трансформаторных маслах газов  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  коэффициенты распределения практически не зависят от их марок в МНЭО, а для растворенных диагностических газов  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  такая зависимость существует.

Так как при выполнении градуирования хроматографа в расчетах использованы табличные значения коэффициентов растворимости Оствальда  $B_i$  [59], то при использовании коэффициентов распределения  $K_i$  расчет значения концентрации растворённого  $i$ -го газа  $C_{i,K_i}$  в анализируемой пробе трансформаторного масле рекомендовано выполнять по полученной автором диссертации формуле:

$$C_{i,K_i} = \frac{C_{i,B_i} \cdot \left[ K_i + \frac{V_\Gamma}{V_M} \right]}{B_i + \frac{V_\Gamma}{V_M}}, \quad (4.1)$$

где  $C_{i,B_i}$  - концентрация  $i$ -го растворенного в трансформаторном масле газа, вычисленная с использованием табличного значения коэффициента растворимости Оствальда  $B_i$ ;

$K_i$  – значение коэффициента распределения  $i$ -го растворенного в трансформаторном масле газа, определяемое экспериментально.

Для пояснения применения формулы (4.1) использован пример расчета коэффициента распределения растворенного в трансформаторном масле газа  $C_2H_4$ , приведенного в [59], в котором значение коэффициента распределения  $K_i = 1,86$  и значение коэффициента растворимости Оствальда  $B_i = 1,70$ .

Например, для измерительного трансформатора тока класса напряжения 330 кВ концентрация растворенного в трансформаторном масле газа  $C_2H_4$ ,

определенная с использованием соответствующего табличного значения коэффициента растворимости Оствальда  $B_i = 1,70$ , имеет значение  $C_{i,B_i} = 0,0029$  % об., что соответствует 2-ому уровню технического состояния по требованию нормативного документа [127] (мероприятие: выполнить повторный отбор пробы трансформаторного масла из МНЭО через 6 месяцев). По формуле (4) с учетом значения коэффициента распределения  $K_i = 1,86$  концентрация  $C_2H_4$  в трансформаторном масле имеет теперь значение  $C_{i,R_i} = 0,00307$  % об., что соответствует 3-му уровню технического состояния по требованию нормативного документа [127] (мероприятия: вывести МНЭО из эксплуатации и выполнить полное обследование). С учетом этого для эксплуатационных трансформаторных масел автором диссертации рекомендовано создавать базу данных значений коэффициентов распределения  $K_i$  для растворенных в трансформаторных маслах газов, которые в процессе выполнения последующих текущих ГХ-анализов необходимо уточняют.

На рис. 4.1 представлена хроматограмма ГХ-анализа пробы масла из трансформатора напряжения типа НКФ-330 (№ 1076511), осложненная появлением ГХ-пика суммы газов  $C_3H_6$  и  $C_3H_8$  между ГХ-пиками  $C_2H_6$  и  $C_2H_2$ .

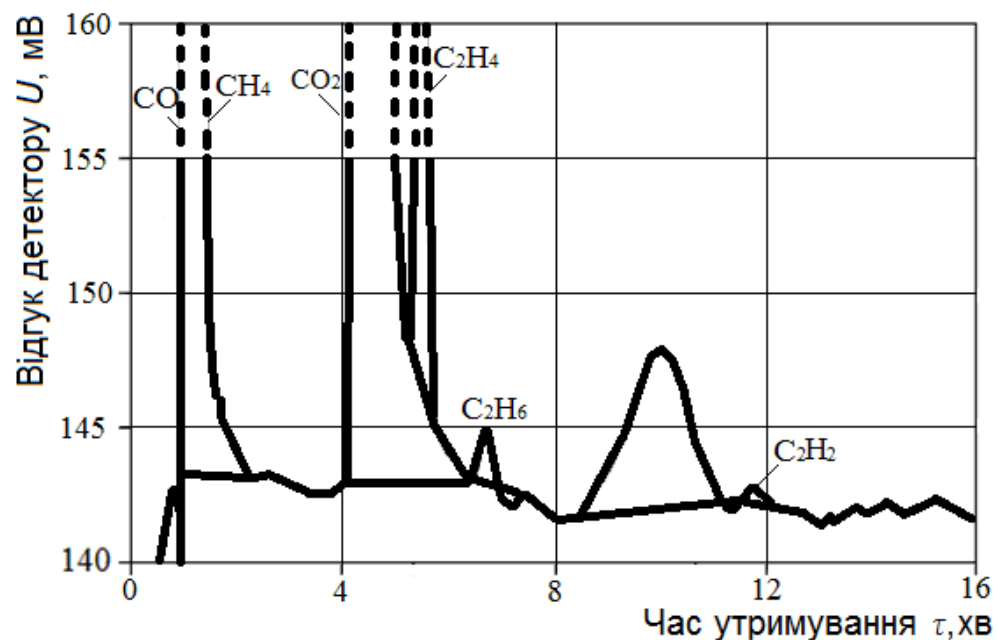


Рисунок 4.1 – Хроматограмма анализа пробы трансформаторного масла из трансформатора напряжения типа НКФ-330 (№ 1076511)

Анализ был выполнен после ГХ-анализа пробы масла из МНЭО, в котором был термический дефект с образованием растворенных в масле газов  $C_3H_6$  и  $C_3H_8$  (сорбент в ГХ-колонке – «Porapak N»,  $t_{xx} = 40$  °C).

На основании полученных результатов, автор диссертации рекомендует выполнять программирование температуры ГХ-колонки до температуры 190 °C со скоростью 12 – 35 °C/мин.

На результаты ГХ-анализа содержания в трансформаторном масле газов могут оказывать влияние продукты деструкции, возникающие в процессе разложения трансформаторного масла и конструкционных материалов при наличии дефектов в МНЭО. В таком трансформаторном масле определяемые газы могут находиться, например, как в виде молекулярных растворов, так и в сорбированном состоянии в продуктах деструкции трансформаторного масла и конструкционных материалов. Результаты такого влияния продуктов деструкции приведены в табл. 4.2 при ГХ-исследовании содержания растворенных диагностических газов в пробе трансформаторного масла из силового трансформатора АОДТГ-100000/220/150/35, № 649680 (смесь трансформаторных масел марок ТКп и ГК), после аварийного разрушения в нем высоковольтного электрического ввода.

Таблица 4.2 – Значения концентраций растворенных в трансформаторном масле газов в пробе масла из трансформатора АОДТГ-100000/220/150/35, № 649680

№ п/п	Значения концентраций растворенных в масле газов, % об.						
	$H_2$	CO	$CO_2$	$CH_4$	$C_2H_2$	$C_2H_4$	$C_2H_6$
1	0,0450	0,0084	0,1500	0,0210	0,0490	0,0340	0,0024
2	0,0061	0,0040	0,0890	0,0079	0,0220	0,162	0,0013

В табл. 4.2: 1 – проба нефilterованного трансформаторного масла (визуально обнаружен углерод в виде дисперсной взвеси); 2 – проба filterованного трансформаторного масла (углерод в виде взвеси визуально не обнаружен); фильтрация из пробоотборного шприца в шприц через слой

инертной насадки в виде стеклянной крошки фракцией 0,15 – 0,5 мм.

Использование графического метода обработки результатов анализов [12] предполагает в МНЭО противоречивое наличие одного из двух дефектов по результатам ГХ-анализов: № 1 – электрическая дуга или № 2 – электрический разряд с нагревом. Автор диссертации предполагает, что присутствие в трансформаторном масле взвеси углерода не позволяет исходя из результатов ГХ-анализа масла по нормированной в нормативном документе [59] МВИ с применением в расчетных формулах коэффициентов растворимости Оствальда  $B_i$  или коэффициентов распределения  $K_i$  для диагностических газов однозначно определять техническое состояние МНЭО по нормативному документу [17]. Полученные результаты ГХ-анализа трансформаторного масла в этих условиях имеют оценочный характер. Этот вывод требует разработки соответствующей МВИ для определения содержания диагностических газов в пробе трансформаторного масла в присутствии в ней взвеси частичек углерода и (или) осадка иной физико-химической природы.

В работе [59] приведены табличные значения коэффициентов Оствальда  $B_i$  для различных определяемых в трансформаторном масле газов и отмечено, что в случае отклонения условий проведения анализов от нормированных рекомендовано вместо коэффициентов растворимости Оствальда  $B_i$  в расчетах в процессе градуирования и анализа ГХ-методом применять коэффициенты распределения  $K_i$ , определенные при тех же условиях, при которых будут выполняться градуирование, экстракция и анализ (температура, отношения фаз, продолжительность контакта фаз); коэффициент распределения практически равен коэффициенту растворимости Оствальда для газов  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$  и для полностью насыщенных газами трансформаторных масел; для газов  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ , растворенных в трансформаторном масле, ошибка применения соответствующего коэффициента растворимости Оствальда вместо соответствующего коэффициента распределения возрастает, что приводит к

получению недостоверных результатов ГХ-анализа.

В табл. 4.3 приведены значения коэффициентов растворимости Оствальда и коэффициентов распределения в системе «трансформаторное масло – растворенный газ – газ-носитель», а так же сравнение изменений результатов измерений с их использованием при различных значениях отношения  $\frac{V_{\Gamma}}{V_M}$  и температуре 20 °С.

Таблица 4.3 – Значения коэффициентов растворимости Оствальда и коэффициентов распределения  $K_i$  для растворенных газов

Параметр	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	$\frac{V_{\Gamma}}{V_M}$
$B_i$	0,05	0,43	1,70	2,40	1,20	0,12	1,08	0,17	0,09	-
$K_i$	0,06	0,45	1,82	2,89	1,21	0,16	1,17	0,17	0,09	-
$A_1$	1,05	1,43	2,70	3,40	2,20	1,12	2,08	1,17	1,09	1
$A_2$	1,06	1,45	2,82	3,89	2,21	1,16	2,17	1,17	1,09	
$\delta_1, \% \text{отн.}$	0,95	1,4	4,4	14,4	0,46	3,6	4,3	0	0	
$A_1$	2,05	2,43	3,70	4,40	3,20	2,12	3,08	2,17	2,09	2
$A_2$	2,06	2,45	3,82	4,89	3,21	2,16	3,17	2,17	2,09	
$\delta_2, \% \text{отн.}$	0,49	0,82	3,2	11,1	0,31	1,9	2,9	0	0	

В табл. 4.3:  $\delta_1, \delta_2$  – относительные отклонения результатов измерений при использовании коэффициентов распределения растворенных в трансформаторном масле газов вместо соответствующих коэффициентов растворимости Оствальда, % относительные, при различных значениях  $\frac{V_{\Gamma}}{V_M}$ ;

$$A_1 = \left( B_i + \frac{V_{\Gamma}}{V_M} \right); A_2 = \left( R_i + \frac{V_{\Gamma}}{V_M} \right). \text{ Из табл. 4.3 следует, что увеличение значения}$$

$\frac{V_{\Gamma}}{V_M}$  от 1 до 2 приводит к уменьшению различий в результатах анализов с использованием в расчетах коэффициентов распределения вместо соответствующих коэффициентов растворения Оствальда; наибольшие относительные отклонения результатов измерений наблюдаются для

диагностического газа  $C_2H_6$  и составляют 14,4 % при  $\frac{V_{\Gamma}}{V_M} = 1$  и 11,1 % при

$\frac{V_{\Gamma}}{V_M} = 2$ . На основании полученных результатов автор рекомендует выполнять

условие  $\frac{V_{\Gamma}}{V_M} = 1 - 2$ .

#### 4.1.1.2. Результаты газохроматографического исследования содержания газов в минеральном турбинном масле Тп-22с (марка 1)

Содержания растворенных газов были определены ГХ-методом из пробы свежего турбинного масла Тп-22с (марка 1) и из пробы эксплуатационного турбинного масла Тп-22с (марка 1), отобранной из главного масляного бака системы циркуляционного маслоснабжения ПТУ (турбина К-210-130-3) с турбогенератором ТГВ-200 с  $H_2$ -охлаждением (табл. 4.4).

Таблица 4.4 – Содержания диагностических газов в свежем и эксплуатационном турбинном масле Тп-22с (марка 1)

№ п/п	Значения концентраций растворенных в масле газов, % об.						
	$H_2$	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
1	0	0,0066	0,0510	0	0	0,0003	0
2	0,0075	0,0090	0,0990	0,0085	0,00003	0,0035	0,0020

В табл. 4.4: 1 – свежее турбинное масло; 2 – эксплуатационное турбинное масло; коэффициенты распределения для растворенных газов в системе «турбинное масло – растворенный газ – газообразный экстрагент (аргон)» взяты из табл. 3.2 как для турбинного масла марки АЗМОЛ Тп-22с.

Из табл. 4.4 следует, что ГХ-методом в исследованном эксплуатационном турбинном минеральном масле обнаружены диагностические газы  $H_2$ , CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, что позволяет выполнять статистическое накопление данных для последующей разработки диагностической модели для определения технического состояния турбогенератора с  $H_2$ -охлаждением

при определении возникновения в подшипниках дефектов термического или электрического характеров на основании соответствующих диагностических моделей, применяемых для электротехнического оборудования в соответствии с нормативным документом [17].

#### **4.1.2. Результаты газохроматографических исследований факторов, влияющих на определение содержания ионола в минеральных энергетических маслах**

##### **4.1.2.1. Влияние температуры экстракции ионола на его газохроматографическое определение в трансформаторном масле**

Содержание ионола в ЭМ в границах нормированных значений способствует сохранению эксплуатационных свойств ЭМ и обеспечению надежной эксплуатации МНЭО. В ЭМ содержание ионола допускается определять ГХ-методом с использованием изотермической жидкостной экстракции ионола из ЭМ экстрагентом и методом абсолютного градуирования газового хроматографа с линейными градуировочными характеристиками. Если коэффициент распределения  $K_{и}$  для ионола в системе «анализируемое ЭМ – ионол – экстрагент» отличается от коэффициента распределения  $K_{и}^{эп}$  в системе «градуировочное ЭМ – ионол – экстрагент», то при выполнении ГХ-измерений используется расчетное уравнение однократной жидкостной экстракции и значение входящего в него коэффициента распределения  $K_{и}$  для ионола в равновесной системе «анализируемое ЭМ – ионол – экстрагент», с последующим ГХ-анализом экстракта, содержащего ионол. При этом для анализируемого ЭМ масла необходимо предварительно экспериментально определять значение  $K_{и}$ . При использовании в качестве экстрагента этанола в узком интервале температур экстракции от  $t_1$  до  $t_2$  концентрацию ионола  $C_{mm}$  в ЭМ можно вычислить по формуле:

$$C_{mm} = C_{эм,t1} \cdot \left( K_{u,t1} + \frac{V_{эм,t1}}{V_{mm,t1}} \right) = C_{эм,t2} \cdot \left( K_{u,t2} + \frac{V_{эм,t2}}{V_{mm,t2}} \right), \quad (4.2)$$

где  $C_{эм,t1}$ ,  $C_{эм,t2}$ ;  $K_{и,t1}$ ,  $K_{и,t2}$ ;  $V_{тм,t1}$ ,  $V_{эт,t1}$ ;  $V_{тм,t2}$ ,  $V_{эт,t2}$  – концентрации ионола в экстрактах; коэффициенты распределения; объёмы масла и экстрагента при температурах экстракции  $t_1$  и  $t_2$  соответственно.

Известно, что повышение температуры экстракции приводит к изменению коэффициентов распределения экстрагируемого вещества в системе «анализируемая жидкость – анализируемый компонент – жидкий экстрагент»; повышению чувствительности ГХ-определения содержания анализируемого компонента в жидкой анализируемой пробе вещества; сокращению продолжительности процедуры экстракции анализируемого компонента по сравнению, например с комнатной температурой [60]. При температуре  $t = 20$  °С продолжительность экстракции  $\tau$  ионола из масла этанолом при ГХ-определении содержания ионола в ЭМ является длительной. Выполнение экстракции ионола этанолом из ЭМ при повышенных температурах может привести к повышению концентрации ионола в экстракте и снижению продолжительности процесса экстракции, что имеет практическое значение при выполнении ГХ-анализа ЭМ. Изучение влияния изменения температуры экстракции ионола экстрагентами из ЭМ на значения коэффициентов распределения  $K_{и}$  и, соответственно, на результат определения содержания ионола в ЭМ позволит установить необходимый интервал температур выполнения экстракции ионола и оптимальный диапазон регулирования температуры при термостатировании устройства для выполнения экстракции. В связи с этим изучение характера влияния температуры на коэффициенты распределения  $K_{и}$  для ионола в системе «ЭМ – ионол – экстрагент» в интервале температур экстракции ионола 15 – 75 °С (288 – 348 К) имеет практическое значение при оптимизации условий выполнения ГХ-определения содержания ионола в ЭМ.



Исследования выполнены по методике [59] с использованием масла ГК с содержанием в нем ионола  $C_{mm} = 0,30$  % масс., газового хроматографа с ДТП и этанола в качестве экстрагента. Отношения  $N = V_{эТ}/V_{тМ}$  равны 0,2 или 1,0. Значение  $K_{и}$  при данной температуре  $t$  экстракции ионола этанолом рассчитано по формуле:

$$K_{и} = \frac{C_{mm}}{C_{эм}} \cdot \frac{V_{эм}}{V_{mm}}. \quad (4.3)$$

Значение концентрации  $C_{эм}$ , которой соответствует площадь ГХ-пика для ионола  $S_{эм}$ , определены по линейной градуировочной характеристике, полученной методом абсолютного градуирования хроматографа с использованием градуировочных растворов ионола в этаноле. Зависимости коэффициентов распределений  $K_{и}$  от температуры экстракции определены в интервале температур  $15 - 75$  °С при точности термостатирования на уровне  $\Delta t = \pm 0,5$  °С для каждого заданного фиксированного значения температуры экстракции. Относительные степени экстракции ионола  $R_{и}$ , %, из масла экстрагентом вычислены по формуле:

$$R_{и} = 100 \cdot \left( 1 + K_{и} \cdot \frac{V_{mm}}{V_{эм}} \right)^{-1}. \quad (4.4)$$

При плотностях этанола  $\rho_{эм}^{15} = 0,806$  г/см<sup>3</sup> при 15 °С и  $\rho_{эм}^{75} = 0,740$  г/см<sup>3</sup> при 75 °С, а так же при плотностях масла  $\rho_{mm}^{15} = 0,890$  г/см<sup>3</sup> при 15 °С и  $\rho_{mm}^{75} = 0,850$  г/см<sup>3</sup> при 75 °С величины  $\alpha_{15} = \rho_{эм}^{15} / \rho_{mm}^{15} = 0,91$  и  $\alpha_{75} = \rho_{эм}^{75} / \rho_{mm}^{75} = 0,87$  отличаются друг от друга не более, чем на 4,4 % относительных. Это позволяет применять формулы (4.2) – (4.4) без учета влияния температуры экстракции ионола на значения  $V_{эТ}/V_{тМ}$  или  $V_{тМ}/V_{эТ}$ .

В табл. 4.5 приведены зависимости от температуры  $t$ , °С коэффициентов распределения ионола  $K_{и}$ ; концентраций ионола в экстрактах  $C_{эм}$ , %

массовой доли; относительных степеней экстракции ионола  $R_{и}$  при  $n_1 = 0,2$  и  $n_2 = 1,0$ .

Таблица 4.5 – Зависимость от температуры  $t$  коэффициентов распределения  $K_{и}$ , степеней экстракции  $R_{и}$  и концентраций ионола в экстрактах  $C_{эм}$

$t, ^\circ\text{C}$	15	18	20	22	26	32	40	45	55	65	75	$n$
$K_{и}$	2,95	2,70	2,50	2,39	2,12	1,77	1,52	1,38	1,25	1,16	1,10	
$R_{и}$	6,3	6,9	7,3	7,7	8,6	10,2	11,6	12,7	13,8	14,7	15,4	$n_1$
$C_{эм}$	0,095	0,104	0,11	0,12	0,13	0,15	0,17	0,19	0,21	0,22	0,23	
$R_{и}$	25,3	27,0	28,2	29,5	32,1	36,1	39,7	42,0	44,4	46,3	47,6	$n_2$
$C_{эм}$	0,076	0,081	0,085	0,089	0,096	0,108	0,119	0,126	0,133	0,139	0,143	

Из табл. 4.5 следует, что приближение температуры экстракции к температуре кипения этанола  $t_{\text{кип}} = 78,37 ^\circ\text{C}$  приводит к приближению коэффициента распределения  $K_{и}$  к единице; при повышении температуры экстракции при  $N = \text{const}$  происходит уменьшение значения  $K_{и}$ , увеличение степени экстракции ионола  $R_{и}$ , увеличение концентрации  $C_{эм}$  ионола в экстракте; в изотермических условиях экстракции ионола из масла степень экстракции  $R_{и}$  зависит от коэффициента распределения  $K_{и}$  для ионола и отношения  $N$ , например, при  $K_{и} = \text{const}$  увеличение значения  $N$  увеличивает степень экстракции ионола  $R_{и}$  и приводит к снижению концентрации ионола в полученном экстракте. Полученное значение  $K_{и} = 2,5$  при  $t = 20 ^\circ\text{C}$  близко к среднему значению  $K_{и} = 2,2$  (относительное отклонение составляет 13,6 %), приведенному в работе [105]. Зависимость коэффициентов распределения  $K_{и}$  от абсолютной температуры  $T$  вида  $K_{и} = f(T)$  может быть выражена уравнением, применяемым при описании экстракционного равновесия для идеальных растворов:

$$\ln K_i = \frac{A}{t + 273} - B, \quad (4.5)$$

где  $A$  и  $B$  – коэффициенты.

На рис. 4.2 приведена зависимость коэффициентов распределения  $K_u$  от температуры  $t$ .

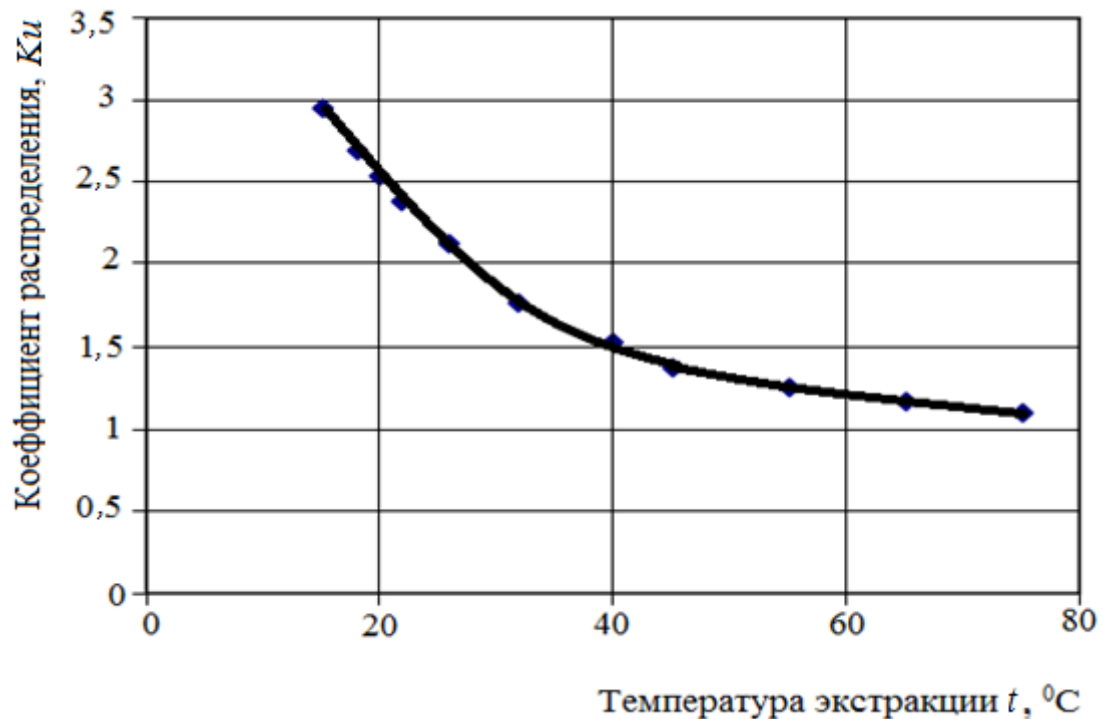


Рисунок 4.2 – Зависимость коэффициентов распределения  $K_u$  для ионола от температуры  $t$  его экстракции этанолом

В табл. 4.6 приведены результаты исследований и расчетов, в том числе:  $K_u^{cp} = 0,5 \cdot (K_u^n + K_u^k)$  – среднее значения коэффициента распределения для ионола при значениях  $K_u^n$  (при температуре  $t_n$  в начале диапазона температур) и  $K_u^k$  (при температуре  $t_k$  в конце диапазона температур) в данном диапазоне температур;  $\gamma_t = \Delta K_u / \Delta t_\delta$  – средний температурный коэффициент при  $\Delta K_u = (K_u^k - K_u^n)$  и  $\Delta t_\delta = (t_k - t_n)$  в данном диапазоне температур;  $\delta = (100 \cdot \gamma_t) / K_u^{cp}$  – относительное изменение коэффициента  $K_u$  при изменении температуры экстракции на  $1^\circ\text{C}$  в данном диапазоне температур экстракции;  $\Delta t$  – рекомендуемое значение точности регулирования температуры экстракции ионола при относительном отклонении коэффициента распределения  $K_u$  от среднего значения  $K_u^{cp}$  не более чем на 6 % для фиксированного значения температуры в данном диапазоне температур.

Таблица 4.6 – Результаты исследований зависимости коэффициентов распределения  $K_u$  для ионола от температуры его экстракции этанолом

$t, ^\circ\text{C}$	$A$	$B$	$K_u^{cp}$	$\Delta K_u$	$\Delta t_d, ^\circ\text{C}$	$\gamma_t, (^{\circ}\text{C})^{-1}$	$\delta, \%$	$\Delta t, ^\circ\text{C}$
15 – 32	2650	8,12	2,36	1,18	17	0,0694	2,94	$\pm 1$
32 – 40	1626	4,76	1,65	0,25	8	0,0313	1,90	$\pm 2$
40 – 75	985	2,76	1,31	0,42	35	0,0120	0,92	$\pm 5$

Из табл. 4.6 следует, что для исследованного масла существует три диапазона температур ( $\Delta t_{d1} = 15 - 32 ^\circ\text{C}$ ,  $\Delta t_{d2} = 32 - 40 ^\circ\text{C}$ ,  $\Delta t_{d3} = 40 - 75 ^\circ\text{C}$ ), в которых коэффициенты « $A$ » и « $B$ » уравнения (4.5) отличаются от соответствующих значений для каждого из этих диапазонов температур. Так как эксплуатируемые в МНЭО масла обладают различными физико-химическими свойствами, в том числе структурно-групповым составом (например, различиями по содержанию ароматических углеводородов), влияющими на восприимчивость масла к ионолу, то для каждой марки ЭМ или смеси ЭМ различных марок коэффициенты « $A$ » и « $B$ » уравнения (4) будут отличаться. В изотермических условиях экстракции коэффициент « $A$ » в уравнении (4.5) представляет собой разность стандартных значений химических потенциалов для ионола в масле и этаноле [60] и может быть связан с функцией « $A$ » =  $f(Q_{tm}, Q_{et})$ , где  $Q_{tm}$ ,  $Q_{et}$  – теплоты растворения ионола в масле и этаноле соответственно. В исследованном интервале температур (15 – 75  $^\circ\text{C}$ ) экстракции ионола интервал температур плавления ионола  $t_{пл} = 69,6 - 70,0 ^\circ\text{C}$  (ионол марки «А» по ТУ38.5901237-90), что указывает на то, что растворение ионола в масле характеризуется тепловым эффектом процесса растворения: твердого ионола в масле при  $t < 69,6 ^\circ\text{C}$ ; смеси твердого и жидкого ионола в интервале температур  $t = 69,8 - 70,0 ^\circ\text{C}$ ; жидкого ионола при  $t > 70,0 ^\circ\text{C}$ . С учетом того, что растворимости ионола в масле и этаноле в изотермических условиях ограничены значениями соответствующих насыщенных концентраций ионола, выше изложенное может обусловить наличие выше указанных трех диапазонов температур  $\Delta t_{д1}$ ,

$\Delta t_{д2}$ ,  $\Delta t_{д3}$  и быть характерным и при использовании других жидких экстрагентов, например изопропанола или ацетонитрила, для которых температуры кипения  $t_{кип}$  выше значения  $t_{пл}$ . Результаты экспериментов показали, что: повышение температуры экстракции от  $t = 20$  °С до  $t = 75$  °С при оптимальных значениях  $V_{мм} = 50$  см<sup>3</sup>,  $V_{эм} = 10$  см<sup>3</sup>,  $n = 0,2$  увеличивает содержание ионола в экстракте в 2,1 раза, что позволяет снизить числовое значение порога ГХ-определения содержания ионола в масле примерно в 2 раза; при  $t = 65$  °С продолжительность экстракции ионола из масла этанолом  $\tau(65$  °С)  $\approx 55$  мин; изменение температуры в интервале 15 – 32 °С приводит к относительному изменению значения коэффициента распределения  $K_u$  не более чем на  $\pm 40$  %, и экстракцию ионола в этом интервале температур рекомендовано выполнять при  $t = 20$  °С и  $\Delta t \leq \pm 1$  °С; изменение температуры экстракции ионола в интервале температур 32 – 40 °С приводит к относительному изменению коэффициента распределения  $K_u$  не более чем на  $\pm 14,1$  %, и экстракцию ионола в этом интервале температур рекомендовано выполнять при  $t = 36$  °С и  $\Delta t \leq \pm 2$  °С; изменение температуры экстракции ионола в интервале температур 40 – 75 °С приводит к относительному изменению коэффициента распределения  $K_u$  не более чем на  $\pm 27,6$  %, и экстракцию ионола в этом интервале температур рекомендовано выполнять при  $t = 65$  °С и  $\Delta t \leq \pm 5$  °С; при концентрации  $C_{мм} \geq 0,1$  % масс. ионола в масле значение  $K_{и,t2}$  для температуры  $t_2$  при известном значении  $K_{и,t1}$  для температуры  $t_1$  можно рассчитать исходя из формулы (1.1).

#### **4.1.2.2. Газохроматографическое определение коэффициентов распределения для ионола в системе «трансформаторное масло – ионол - экстрагент» при экстракции ионола различными объемами экстрагента**

Известны различные ГХ-методы определения коэффициентов распределения  $K_u$  в системе «трансформаторное масло – ионол – экстрагент» [105]. При этом, например, при использовании метода стандартной добавки

твёрдого ионола необходимо, чтобы показатель «КЧ» для анализируемого трансформаторного масла, не содержащего визуально определяемую воду, не превышал значения 0,1 мг КОН на 1г трансформаторного масла. В противном случае трансформаторное масло необходимо предварительно очистить с помощью силикагеля. В связи с этим актуальным является совершенствование ГХ-метода определения коэффициента распределения  $K_u$  при значениях показателя «КЧ» более 0,1 мг КОН на 1г трансформаторного масла для последующего расчета содержания ионола в трансформаторном масле с использованием этанола в качестве экстрагента ионола и расчетного уравнения (1.1). Это может быть решено таким образом: коэффициент распределения  $K_u$  может быть определен при экстракции ионола из анализируемого трансформаторного масла различными объёмами экстрагента без осуществления предварительной силикагелевой очистки анализируемого трансформаторного масла от продуктов его окисления. При выполнении измерений использованы трансформаторные масла марок при значениях показателей «КЧ» менее 0,01 мг КОН на 1г трансформаторного масла, а так же смеси на основе этих масел, не содержащие визуально определяемую воду. Измерения выполнялись с использованием газового хроматографа с ДТП. Газ-носитель – гелий. Градуирование газового хроматографа выполнено с помощью градуировочных смесей ионола в этаноле. Экстрагент – этанол. Экстракция выполнена при температуре в интервале 18 – 22 °С при  $V_{cn}/V_{tm} = 0,2 – 1,0$  ( $V_{tm}$ ,  $V_{cn}$  - объёмы трансформаторного масла и этанола). Продолжительность экстракции ионола из трансформаторного масла - 5 ч. Сущность ГХ-определения коэффициента распределения  $K_u$  заключается в изотермической экстракции ионола из одинаковых объёмов анализируемой пробы трансформаторного масла  $V_{tm}$  двумя различными объёмами этилового спирта  $V_{cn,1}$  и  $V_{cn,2}$  и последующем ГХ-определении содержания ионола в полученных экстрактах. Коэффициент распределения  $K_u$  рассчитан по формуле:

$$K_u = \frac{V_{cn,2} \cdot \left(1 - \frac{S_{cn,1} \cdot V_{cn,1}}{S_{cn,2} \cdot V_{cn,2}}\right)}{\frac{S_{cn,1}}{S_{cn,2}} - 1}, \quad (4.6)$$

где  $C_{cn,1}$ ,  $C_{cn,2}$  – концентрация ионола в спиртовых экстрактах, полученных при экстракции ионола из одинаковых объёмов  $V_{tm}$  трансформаторного масла этанолом объёмами  $V_{cn,1}$  и  $V_{cn,2}$  соответственно;

$S_{cn,1}$ ,  $S_{cn,2}$  – площади ГХ-пиков для ионола, соответствующие концентрациям  $C_{cn,1}$  и  $C_{cn,2}$ ;

$C_{cn}$  – концентрация ионола в градуировочном растворе этанола.

При выполнении измерений соблюдены условия:  $V_{tm} = \text{const}$ ;  $K_u = \text{const}$  при данных значениях  $V_{cn,1}$  и  $V_{cn,2}$ ;  $V_{cn,2} > V_{cn,1}$ ;  $V_{cn,1} \neq V_{cn,2}$  (например, при  $V_{cn,1} = 1 \text{ см}^3$  и  $V_{cn,2} = V_{tm} = 5 \text{ см}^3$ ); площади ГХ-пиков ионола  $S_{cn,1}$  и  $S_{cn,2}$  должны отличаться не менее чем на 20 % относительно друг от друга.

В таблице 4.7 приведены результаты исследования значений коэффициентов распределений  $K_u$  для ионола в пробах эксплуатационных масел.

Таблица 4.7 – Результаты исследования значений коэффициентов распределений для ионола в пробах эксплуатационных масел

ЭМ	ТКп + ГК	ТКп + ГК	Т-750	Т-1500 + ГК
$K_u$	1,53	1,97	2,38	2,54

Из табл. 4.7 следует, что коэффициенты распределений для ионола в пробах различных эксплуатационных масел имеют различные числовые значения.

### 4.1.2.3. Исследование коэффициентов распределения для ионола в пробах эксплуатационных трансформаторных масел из энергетического оборудования

В табл. 4.8 приведены значения коэффициентов распределения для ионола в пробах эксплуатационных трансформаторных масел из различного энергетического оборудования при экстракции ионола этанолом из трансформаторных масел.

Таблица 4.8 – Значения коэффициентов распределения для ионола в пробах эксплуатационных трансформаторных масел из различного энергетического оборудования

МНЭО	Марка ЭМ	$K_u$
АТДЦТН-63000/220/110/10; № 112692	ТКп + Т-1500 + ГК	1,54
АТДЦТ-250000/330/150/35; № 99049	Т-1500 + ГК	1,70
Ввод ГМТПА-45-330/1000У1; № Ч-14415	ГК	1,71
Ёмкость для хранения свежего ЭМ	ГК	1,80
ВРТДНУ-240000/35/35; № 1194754	Т-1500 + ГК	1,89
АТДЦТН-125000/330/110/10; № 112900	ТКп + ГК	2,63

Из табл. 4.8 следует, что коэффициенты распределения для ионола в пробах эксплуатационных трансформаторных масел из различного энергетического оборудования при экстракции ионола этанолом из трансформаторных масел имеют различные числовые значения, что позволяет использовать метод добавок для ГХ-определения содержания ионола в ЭМ, который не требует использования значений коэффициентов распределения  $K_u$  для ионола в расчетных формулах.

В табл. 4.9 приведены результаты исследования коэффициентов распределения ионола  $K_u$  в двух трансформаторных маслах и в их смесях при экстракции ионола этанолом при  $t = 20$  °С.



Таблица 4.9 – Зависимость коэффициентов распределения ионола в смесях трансформаторных масел от объёмных содержаний индивидуальных марок трансформаторных масел в этих смесях

ЭМ	Проба № 1	Смесь 1	Смесь 2	Смесь 3	Проба № 2
$K_u$	1,53	1,71	1,96	2,22	2,54

В табл. 4.9: проба № 1 – масло из трансформатора напряжения НКФ-220, № 905985, марка масла не известна; проба № 2 – масло из силового трансформатора АДЦТН-200000/330/110/10, № 129431, масло – смесь масел марок ТКп и Т-1500; смесь 1 – 0,75 пробы № 1 + 0,25 пробы № 2; смесь 2 – 0,50 пробы № 1 + 0,50 пробы № 2; смесь 3 – 0,25 пробы № 1 + 0,75 пробы № 2; содержания проб масел № 1 и № 2 в смесях трансформаторных масел выражены в объёмных долях.

Полученные результаты расчётов коэффициентов распределения ионола показали, что для исследованных смесей трансформаторных масел выполняется правило аддитивности Кричевского [60]:

$$\lg K_{u,см} = \varphi_1 \cdot \lg K_{u,1} + \varphi_2 \cdot \lg K_{u,2}, \quad (4.7)$$

где  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  – объёмная доля проб трансформаторных масел № 1 и № 2 в смесях;

$K_{u,см}$  – коэффициент распределения ионола в смеси проб трансформаторных масел № 1 и № 2;

$K_{u,1}$  и  $K_{u,2}$  – коэффициенты распределения ионола для проб трансформаторных масел № 1 и № 2.

Использование этого правила позволяет для смеси трансформаторных масел, получаемой смешиванием эксплуатационных трансформаторных масел различных марок, предварительно оценить значение коэффициента распределения ионола  $K_{u,см}$ , располагая значениями  $K_u$  для смешиваемых эксплуатационных трансформаторных масел с учетом их объёмных долей в образовавшейся смеси трансформаторного масла. Полученные результаты

указывают на то, что применение градуировочных смесей ионола в свежем трансформаторном масле, например марки ГК, для градуирования газового хроматографа в соответствии с рекомендациями нормативного документа [56] при ГХ-определении концентрации ионола в эксплуатационных трансформаторных маслах с различными содержаниями в них масел ГК и Т-1500, может привести к недостоверности определения содержания ионола в этих смесях и к ошибке в принятии решения о выведении МНЭО из работы для внесения в ЭМ необходимого количества ионола.

#### 4.1.2.4. Исследование влияния химической природы экстрагента на способность экстрагирования ионола из энергетического масла

Исследования выполнены при температуре окружающего воздуха в интервале 18 – 22 °С и отношении  $\frac{V_{\text{экс}}}{V_{\text{ТМ}}} = 0,2$  ( $V_{\text{экс}}$  – объём экстрагента). По градуировочной характеристике, полученной с использованием градуировочных смесей ионола в экстрагенте, определены концентрации ионола в экстракте после экстракции ионола из трансформаторного масла. В качестве показателя способности экстрагента экстрагировать ионол из ЭМ принята площадь  $S_u$  ГХ-пика: чем больше её значение, тем выше способность данного экстрагента экстрагировать ионол из ЭМ (табл. 4.10).

Таблица 4.10 – Значения площадей хроматографических пиков ионола при его экстракции различными экстрагентами из трансформаторного масла

Экстрагент	$S_u$	$n$	$K_{u,\text{экс}}$
Этанол	6211	1	2,1
Изопропанол	7356	1,18	1,74
Ацетонитрил	7848	1,26	1,62
Смесь «ацетонитрил : вода» = 1 : 1	146	0,024	-

В табл. 4.10 приведены значения площадей ГХ-пиков  $S_u$  ионола, мВ·мин,

(с использованием ПИД в газовом хроматографе), полученные при экстракции ионола из трансформаторного масла марки Nytro 11GX различными экстрагентами при температуре экстракции 20 °С и концентрации ионола в трансформаторном масле  $C_u = 0,35$  % масс.; коэффициенты распределения  $K_{u,экс}$  при использовании данного экстрагента; отношения « $n$ » площади хроматографического пика ионола при использовании данного экстрагента к площади хроматографического пика ионола при использовании экстрагента – этанола.

Из табл. 4.10 следует, что для исследованных экстрагентов значения « $n$ » и « $S_u$ » близки друг к другу, кроме смеси «ацетонитрил – вода», которая не может быть рекомендована для использования: присутствие воды значительно снижает способность данного экстрагента экстрагировать ионол из трансформаторного масла.

#### 4.1.3. Результаты газохроматографических исследований содержания воды в минеральных энергетических маслах

Измерения выполнены с использованием газового хроматографа ЛХМ-80 с ДТП. Сорбент в ГХ-колонке – «Полисорб-1». Газ-носитель – гелий. Режимы работы хроматографа приведены в табл. 4.11:  $I_{дмп}$  – ток моста ДТП;  $t_{хк}$ ,  $t_{нк}$ ,  $t_{исп}$ ,  $t_{дмп}$  – температуры в термостатах ГХ-колонки, предколонки, испарителя, ДТП соответственно;  $W_{гн}$  – объемный расход газа-носителя.

Таблица 4.11 – Режимы работы хроматографа при исследовании содержания  $H_2O$  в энергетическом масле

$t_{хк}$ , °С	$t_{нк}$ , °С	$t_{исп}$ , °С	$t_{дмп}$ , °С	$I_{дмп}$ , мА	$W_{гн}$ , см <sup>3</sup> /мин	Процедура
120	120	300	130	190	30	ЭМ в испаритель
170	170	350	180	нет	60	Регенерация

На рис. 4.3 приведена типичная хроматограмма ГХ-анализов при определении влагосодержаний проб трансформаторных масел, полученных

методом ввода пробы ЭМ непосредственно в испаритель хроматографа и программированием температуры ГХ-колонки начиная с пятой минуты от начала развертки хроматограммы с компенсацией дрейфа нулевой линии хроматограммы при скорости программирования  $35\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ . Время выхода вершины ГХ-пика  $\text{H}_2\text{O}$  – 8 мин.

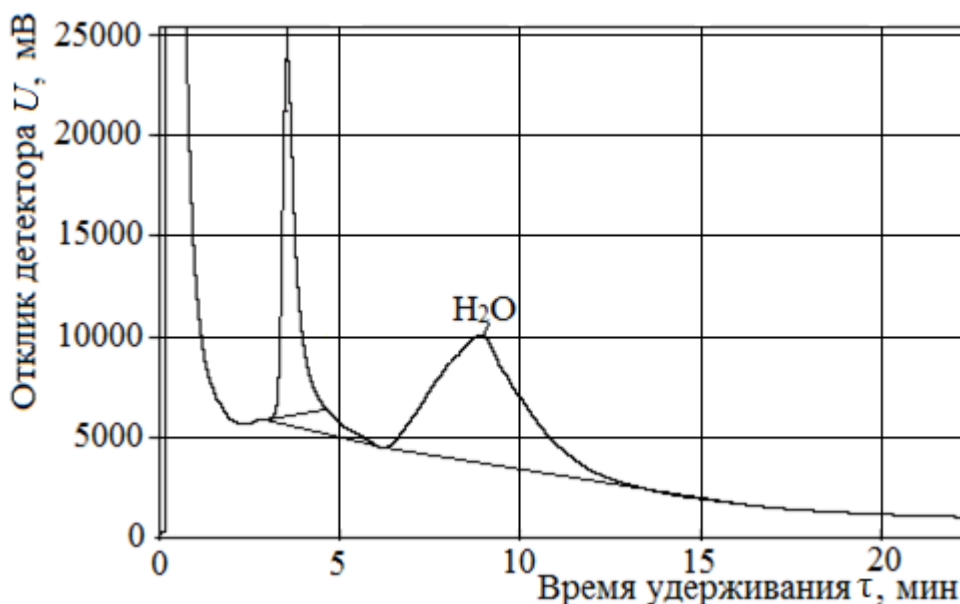


Рисунок 4.3 – Типичная хроматограмма для  $\text{H}_2\text{O}$  при вводе пробы трансформаторного масла в испаритель хроматографа

В табл. 4.12 приведены результаты анализов влагосодержаний  $W_{\Sigma}$  проб трансформаторных масел, полученных данным ГХ-методом, и полученных методом кулонометрического титрования масла  $W_{\phi}$  по методике [86].

Таблица 4.12 – Результаты анализов влагосодержания энергетических масел

№ п/п	Объект отбора пробы трансформаторного масла	$W_{\Sigma}$ , г/т	$W_{\phi}$ , г/т	$\gamma$ , %
1	ТН-330 ЗСШ ф.Ав (НКФ-330, № 1072728)	26,6	23,8	11,1
2	ТН-330 ЗСШ ф.Ас (НКФ-330, № 1072728)	39,7	33,5	15,6
3	ТН-330 ЗСШ ф.Ан (НКФ-330, № 1072728)	30,5	22,0	27,9
4	ТН-330 ЗСШ ф.Вв (НКФ-330, № 1076505)	44	34,4	21,8
5	ТН-330 ЗСШ ф.Вс (НКФ-330, № 1076505)	21,3	17,3	18,8
6	ТН-330 ЗСШ ф.Вн (НКФ-330, № 1076505)	31,3	29,5	5,8
7	ТН-330 ЗСШ ф.Сс (НКФ-330, № 1068036)	34,2	33,0	3,5
8	ТТ-330 ЗВ ф.В (ТФРМ-330, № 4227)	17,8	14,2	20,2
9	Ввод ГМТII-45-330/2500, № ч-58754	9,1	5,2	42,9

В табл. 4.12: ТН – трансформатор напряжения; РПН – устройство переключения напряжения;  $W_{\Sigma}$  – сумма содержаний молекулярно-растворенной и связанной форм  $H_2O$  в трансформаторном масле;  $W_{\phi}$  – содержание  $H_2O$  в трансформаторном масле, определенное методом [86];  $\gamma$  – относительное расхождение результата измерения  $W_{\Sigma}$  от  $W_{\phi}$ .

Из табл. 4.12 следует, что результаты, полученные методом ГХ при дозировании пробы ЭМ в испаритель хроматографа, выше результатов, полученных по методике [86] с использованием кулонометрического титрования. Например, относительные расхождения результатов анализа № 2 и № 3 превышают соответствующие относительные погрешности их результатов анализа, и можно предположить, что анализируемые трансформаторные масла содержат  $H_2O$  как в молекулярно-растворенной, так и в связанной формах в различных количествах; в объекте анализа № 3 произошло большее накопление связанной формы  $H_2O$  по сравнению с объектом анализа № 2, при этом они эксплуатировались в одинаковых условиях.

Исследование содержания  $H_2O$  в пробе аттестованной смеси при концентрации  $W_{p,cm} = 0,5$  % масс. для  $H_2O$  в ЭМ выполнено по разработанной автором МВИ, основанной на экстракции  $H_2O$  из ЭМ ацетонитрилом при температуре  $t = 20$  °С и ГХ-анализом полученных экстрактов. Показано, что измеренное значение  $W_{p,зим} = 0,46$  % масс. отличается от значения  $W_{p,cm}$  на 8 %, что допустимо для технических расчетов и позволяет использовать разработанный автором ГХ-метод определения суммы растворенной и свободной  $H_2O$  во влажном отработанном ЭМ.

На рис. 4.4 показана типичная хроматограмма для  $H_2O$  при ГХ-анализе ЭМ в процессе определения его влагосодержания при экстракции  $H_2O$  из ЭМ ацетонитрилом и программировании температуры ГХ-колонки, начиная с третьей минуты от начала развертки хроматограммы с компенсацией дрейфа нулевой линии хроматограммы при скорости программирования 35 °С/мин.

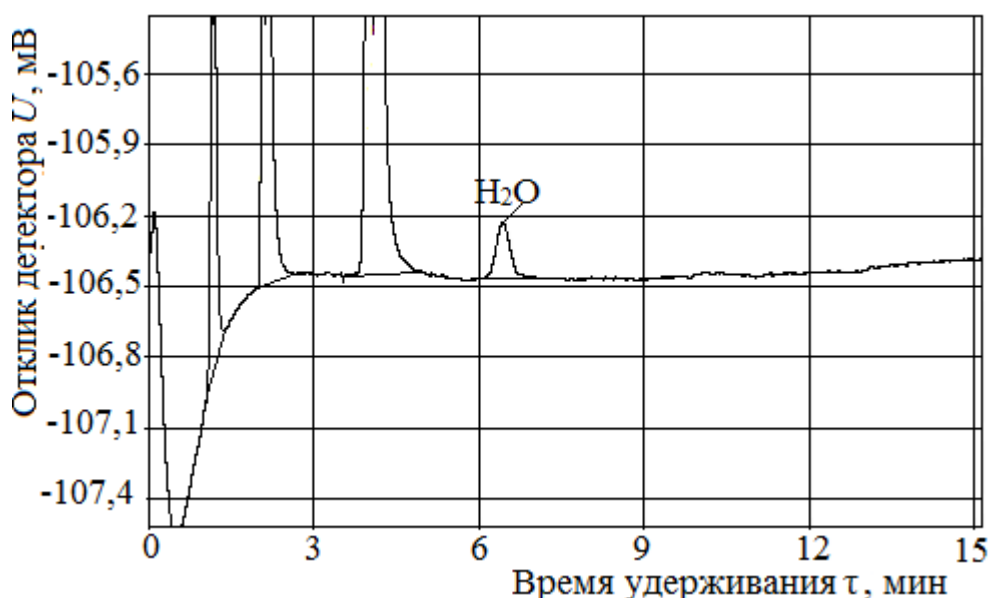


Рисунок 4.4 – Типичная хроматограмма для  $H_2O$  в процессе ее экстракции ацетонитрилом из энергетического масла при определении его влагосодержания

ГХ-методом исследованы содержания  $H_2O$  в пробах трансформаторных масел из электрического МНЭО по разработанной автором МВИ (табл. 4.13).

Таблица 4.13 – Результаты ГХ-исследования содержания  $H_2O$  в пробах трансформаторных масел из трансформаторов напряжения

МНЭО	$W_{p,k}$ г/т	$W_{p,20}$ г/т	$W_{p,30}$ г/т	$W_n$ г/т
ТН-330 ЗСШ ф.Ав (НКФ-330, № 1072728)	23,3	26,2	36	25
ТН-330 ЗСШ ф.Ан (НКФ-330, № 1072728)	22,0	30,5	41	
ТН-330 ЗСШ ф.Вс (НКФ-330, № 1076505)	17,3	21,3	28	
РНОА-220/1000 ф.А, № 125258	14,7	16	25	

В табл. 4.13: ТН – трансформатор напряжения; РНОА – переключатель напряжения;  $W_{p,k}$  – содержание  $H_2O$  в трансформаторных маслах, измеренное кулонометрическим методом анализа [86];  $W_{p,20}$  и  $W_{p,30}$  – содержания  $H_2O$  в трансформаторных маслах, измеренные разработанным автором ГХ-методом анализа при экстракции  $H_2O$  из ЭМ жидким АцН при температурах  $t = 20$  °С и  $t = 30$  °С;  $W_n$  – нормированное значение содержания растворенной  $H_2O$  в

эксплуатационном трансформаторном масле.

Из табл. 4.12 и табл. 4.13 для ТН-330 ЗСШ ф.Ав (НКФ-330, № 1072728), ТН-330 ЗСШ ф.Ан (НКФ-330, № 1072728) и ТН-330 ЗСШ ф.Вс (НКФ-330, № 1076505) установлена близость в полученных результатах измерений влагосодержаний ЭМ, что указывает на то, что разработанный автором метод ГХ-измерений путем экстракции  $H_2O$  из ЭМ позволяет определять в ЭМ сумму растворенной и связанной  $H_2O$ .

Из табл. 4.13 следует, что увеличение температуры экстракции  $H_2O$  приводит к возрастанию измеренных значений концентраций  $H_2O$  в маслах, и в соответствии с разработанным автором ГХ-методом экстракцию  $H_2O$  из ЭМ необходимо выполнять при  $t = 20$  °С.

## **4.2. Результаты исследования теплофизических свойств минеральных энергетических масел**

### **4.2.1. Экспериментальный метод исследований зависимости кинематической вязкости и плотности энергетических масел от температуры**

В изотермических условиях исследований расчет значений кинематической вязкости  $\nu$  для ЭМ выполнен по формуле [104]:

$$\nu = K_n \cdot \tau, \quad (4.8)$$

где  $\nu$  – кинематическая вязкость,  $mm^2/c$ , при температуре  $t$ , °С;

$\tau$  – время истечения ЭМ в капилляре вискозиметра, с;

$K_n$  – калибровочная постоянная вискозиметра,  $mm^2/c^2$ .

Для масел Nytro11GX, Т-1500, ГК исследованы зависимость значений кинематической вязкости  $\nu$  от температуры  $t$  (рис. 4.5 – рис. 4.8).

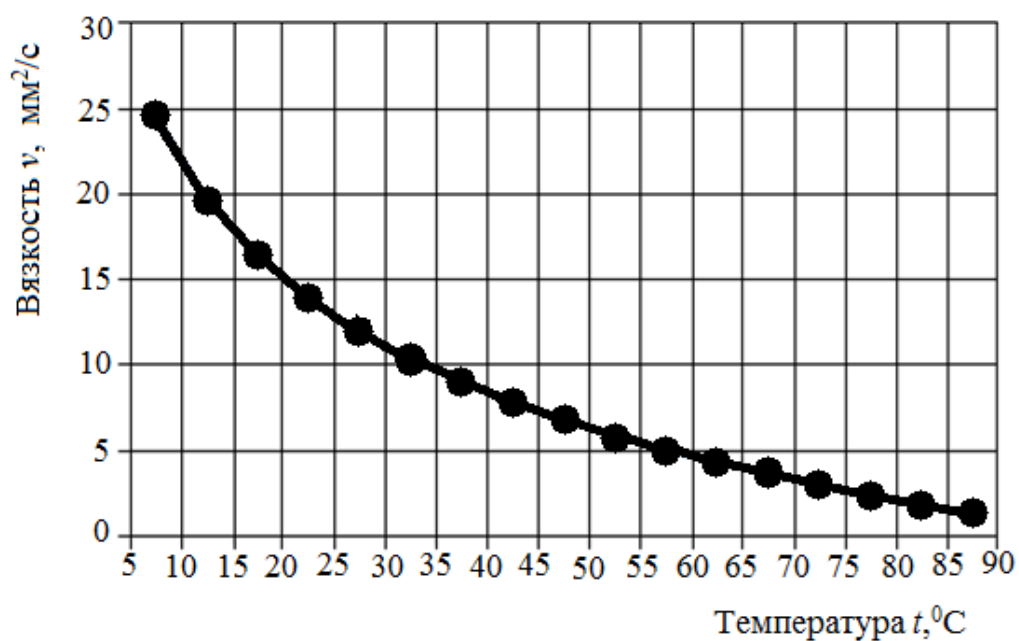


Рисунок 4.5 – Зависимость кинематической вязкости от температуры для трансформаторного масла Nytro11GX

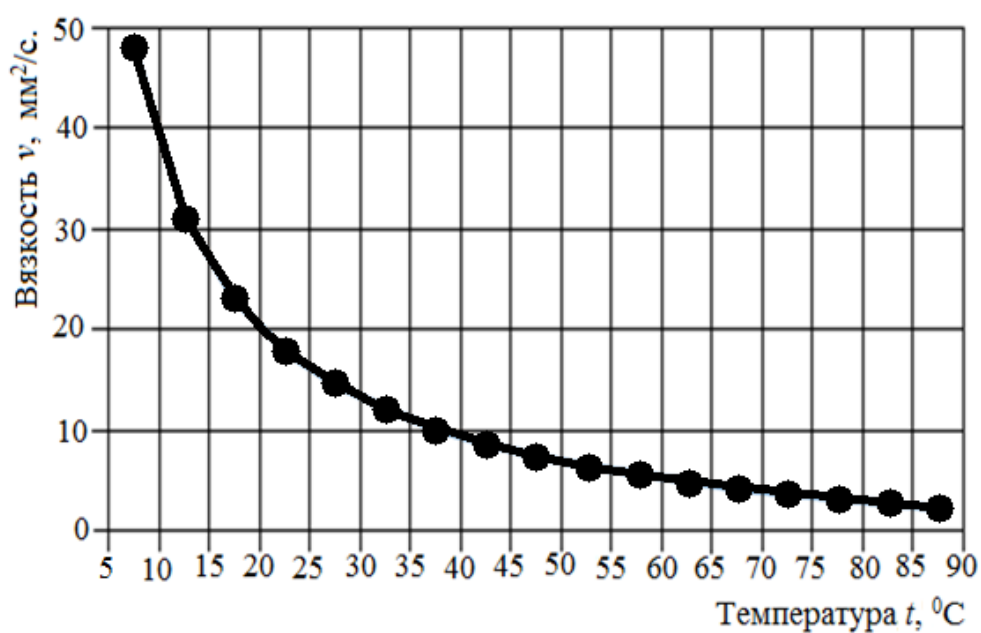


Рисунок 4.6 – Зависимость кинематической вязкости от температуры для трансформаторного масла T-1500



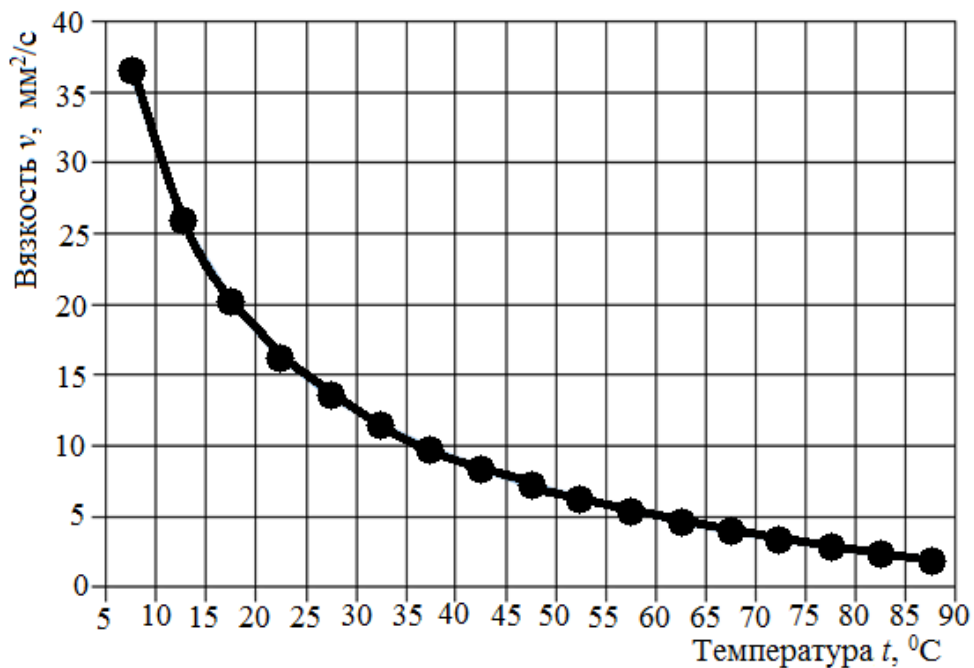


Рисунок 4.7 – Зависимость кинематической вязкости от температуры для трансформаторного масла ГК

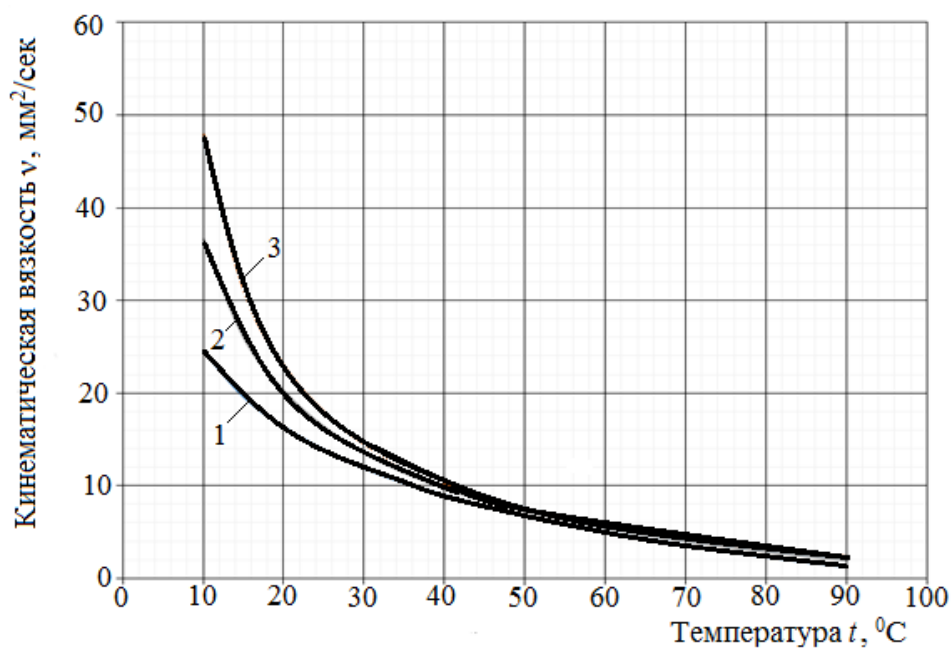


Рисунок 4.8 – Сравнительные значения зависимости кинематической вязкости трансформаторных масел Nytro11GX, ГК, Т-1500 от температуры:

1 – Nytro11GX; 2 – ГК; 3 – Т-1500.

Из рис. 4.5 – рис. 4.7 следует, что зависимости  $\nu = f(t)$  для трансформаторных масел Nytro11GX, Т-1500, ГК имеют экспоненциальный

характер. Из рис. 4.8 следует, что при температурах выше 20 °С различия в значениях кинематической вязкости для исследованных трансформаторных масел незначительны.

В табл. 4.14 приведены обобщенные данные о зависимости кинетической вязкости и плотности исследованных ЭМ от температуры.

Таблица 4.14 – Зависимость кинетической вязкости и плотности энергетических масел от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	Nyro11GX		T-1500		ГК		АЗМОЛ Тп-22с	
	$\nu,$ мм <sup>2</sup> /с	$\rho_t,$ кг/м <sup>3</sup>	$\nu,$ мм <sup>2</sup> /с	$\rho_t,$ кг/м <sup>3</sup>	$\nu,$ мм <sup>2</sup> /с	$\rho_t,$ кг/м <sup>3</sup>	$\nu,$ мм <sup>2</sup> /с	$\rho_t,$ кг/м <sup>3</sup>
10	24,6	899	48,0	892	36,6	903	150	901
15	19,7	895	31,2	889	26,1	898	-	-
20	16,3	892	22,9	885	20,2	897	101	896
25	13,9	891	17,9	883	16,3	896	-	-
30	11,9	890	14,5	879	13,6	895	56,3	889
35	10,3	889	12,1	876	11,4	893	-	-
40	9,0	880	10,2	873	9,8	891	33,1	882
60	5,0	865	6,6	865	5,4	878	15	870
70	3,6	860	4,3	864	4,0	871	11	863
75	3,0	859	3,7	851	3,4	868	-	-
80	2,4	858	3,3	848	2,9	864	8,1	857
85	1,8	856	2,8	844	2,4	861	-	-
90	1,3	854	2,4	842	1,99	859	-	-

Из табл. 4.14 и рис. 4.8 следует, что при повышении температуры значения  $\nu$  и  $\rho_t$  уменьшаются; для трансформаторных масел повышение температуры приводит к снижению различий в значениях кинематической вязкости, и при температурах выше 20 °С эти различия незначительны. В связи с этим для идентификации трансформаторных масел автор диссертации рекомендует показатель  $\nu$  определять при температуре 10 °С.

Для трансформаторных масел Nyro11GX, T-1500, ГК в интервале температур 15 – 90 °С экспериментальные зависимости  $\nu = f(t)$  выражены эмпирическим уравнением, аналогичным уравнению Убеллоде-Вальтера [41] с использованием значений температуры  $t, ^\circ\text{C}$ :

$$\lg \lg(v + a) = b - c \cdot \lg t, \quad (4.9)$$

где  $v$  – кинематическая вязкость,  $\text{мм}^2/\text{с}$ , при температуре  $t$ ,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$a$ ,  $b$ ,  $c$  – коэффициенты уравнения.

В табл. 4.15 приведены значения коэффициентов уравнения (4.10) для исследованных ЭМ.

Таблица 4.15 – Значения коэффициентов уравнения Убеллоде-Вальтера

ЭМ	Nytro11GX	T-1500	ГК
$a$	69,65251	10,31232	16,33017
$b$	0,324686	0,461119	0,37797
$c$	0,029304	0,214281	0,141525

Использование уравнения Убеллоде-Вальтера позволяет прогнозировать значения кинематической вязкости для свежих трансформаторных масел Nytro11GX, T-1500, ГК для любой температуры в интервале 15 – 90  $^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.2.2. Расчетный метод исследования теплофизических свойств энергетических масел

Исследования зависимости теплофизических показателей от температуры выполнены расчетным методом с использованием известных формул [38, 96, 128]:

$$C = 4,187 \cdot (0,403 + 0,000405 \cdot t) \cdot \left(\sqrt{d_{15}^{15}}\right)^{-1}, \quad (4.10)$$

$$C_{нар} = 6,489 \cdot 10^{-4} \cdot (1,8 \cdot T + 211) \cdot (4 - d_{15}^{15}), \quad (4.11)$$

$$\lambda = 0,1175 \cdot (d_{15}^{15})^{-1} \cdot (1,1472 - 0,00054 \cdot T), \quad (4.12)$$

$$\Delta H_{eo} = (0,0017 \cdot T^2 + 0,762 \cdot T - 334,25) \cdot \left(\sqrt{d_{15}^{15}}\right)^{-1}, \quad (4.13)$$

$$\Delta H_{eo,нар} = (129,58 + 0,134 \cdot T + 0,000597 \cdot T^2) \cdot (4 - d_{15}^{15}) - 308,99, \quad (4.14)$$

$$\sigma_{20}^{eo} = 10^{-2} \cdot (5 \cdot d_4^{20} - 1,5), \quad (4.15)$$

$$\sigma_t^{eo} = 0,0515 \cdot C_{нар} \cdot \rho_t - 0,0166, \quad (4.16)$$

$$\Delta H_{\text{вун.}} = \Delta H_{eo,нар} - \Delta H_{eo}, \quad (4.17)$$

$$\beta_t = [(\rho_1/\rho_2) - 1] \cdot (t_2 - t_1)^{-1}, \quad (4.18)$$

$$d_{15}^{15} = 0,0093 + 0,994 \cdot d_4^{20}, \quad (4.19)$$

где  $C$  – теплоемкость ЭМ, кДж/(кг·К);

$C_{нар}$  – теплоемкость паров ЭМ, кДж/(кг·К);

$\lambda$  – теплопроводность ЭМ, Вт/(м·К);

$\Delta H_{eo}$  – энтальпия ЭМ, кДж/кг;

$\Delta H_{eo,нар}$  – энтальпия паров ЭМ, кДж/кг;

$\Delta H_{\text{вун.}}$  – теплота испарения ЭМ, кДж/кг;

$\sigma_{20}^{eo}$ ,  $\sigma_t^{eo}$  – поверхностное натяжение на линии «ЭМ – воздух» при

температурах 20 °С и  $t$ ;

$\rho_t$  – плотность при температуре  $t$ ;

$T$  – абсолютная температура, К;

$d_4^{20}$ ,  $d_{15}^{15}$  – относительные плотности ЭМ;

$\beta_t$  – температурный коэффициент объемного расширения ЭМ, град<sup>-1</sup>;

$\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотность ЭМ при температурах  $t_1$  и  $t_2$ .

В табл. 4.16 приведены результаты исследования зависимости теплоемкости  $C$  и теплопроводности  $\lambda$  для турбинного масла АЗМОЛ Тп-22с.

Таблица 4.16 – Зависимости теплоемкости и теплопроводности от температуры для турбинного масла АЗМОЛ Тп-22с

$t, ^\circ\text{C}$	10	20	30	40	60	70	80
$C, \text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$	1,799	1,816	1,834	1,852	1,888	1,901	1,924
$\lambda, \text{Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$	0,123	0,123	0,122	0,121	0,120	0,119	0,119

Из табл. 4.16 следует, что при повышении температуры значения  $C$  –

увеличиваются на 6,95 %, а значения  $\lambda$  – уменьшаются на 3,3 %, что приемливо для технических расчетов, и в исследованном интервале температур можно принять усредненные значения  $\lambda = 0,121$  Вт/(м·К) и  $C = 1,859$  кДж/(кг·К).

В табл. 4.17 приведены результаты исследования зависимости усредненных значений энтальпий  $\Delta H_{eo}$  для ЭМ от температуры.

Таблица 4.17 – Зависимости усредненных значений энтальпий  $\Delta H_{eo}$  для энергетических масел от температуры

$t, ^\circ\text{C}$	20	30	40	60	80
$\Delta H_{eo}, \text{кДж/кг}$	37	55	74	113	154

Из табл. 4.17 следует, что при повышении температуры усредненные значения энтальпий  $\Delta H_{eo}$  для ЭМ от температуры увеличиваются, что согласуется с данными работы [96] для нефтепродуктов.

Для прогнозирования теплофизических свойств ЭМ и их паров, рассчитаны зависимости теплофизических показателей от марок ЭМ при  $t = 20$  °С (табл. 4.18).

Таблица 4.18 – Зависимости теплофизических показателей энергетических масел и их паров от марок энергетических масел

Показатели	Энергетические масла			
	T-1500	Nytro11GX	АЗМОЛ Тп-22с	ГК
$\sigma_{20}^{eo}, \text{Н/м}$	0,0293	0,0296	0,0298	0,0299
$C, \text{кДж/(кг·К)}$	1,859	1,820	1,816	1,816
$C_{пар}, \text{кДж/(кг·К)}$	1,490			
$\lambda, \text{Вт/(м·К)}$	0,131	0,130	0,123	0,123
$\Delta H_{eo}, \text{кДж/кг}$	37,08	36,95	36,89	36,89
$\Delta H_{eo,пар}, \text{кДж/кг}$	373,85	372,54	371,88	371,88
$\Delta H_{вun}, \text{кДж/кг}$	336,77	335,59	334,99	334,99

На основании расчетной формулы (4.18) определено, что в интервале температур 20 – 80 °С температурные коэффициенты объемного расширения  $\beta_t$  имеют усредненные значения:  $6,61 \cdot 10^4 \text{град}^{-1}$  – для Nytro11GX;

$7,27 \cdot 10^4 \text{ град}^{-1}$  – для Т-1500;  $6,37 \cdot 10^4 \text{ град}^{-1}$  – для ГК;  $7,59 \cdot 10^4 \text{ град}^{-1}$  – для АЗМОЛ Тп-22с.

Полученные результаты могут быть использованы для определения содержания ЭМ в цистернах при их поставке на предприятие на основании зависимости  $\rho_t = f(t)$ ; теплотехнических и гидравлических расчетов МНЭО – нагрева и охлаждения, адсорбционной регенерации, вакуумно-термической дегазации, систем регулирования ПТУ и промывки МНЭО потоком ЭМ.

#### **4.2.3. Усовершенствование формул теплотехнических расчетов при оценивании эффективности маслоохладителя электрического трансформатора или паротурбинной установки**

Для диагностики технического состояния маслоохладителей электрических трансформаторов или паротурбинных установок, в которых циркулирующие в соответствующих системах маслоснабжения трансформаторное или турбинное масла охлаждаются циркуляционным потоком воды в кожухотрубчатых многоходовых теплообменников, на основании полученных экспериментальных и расчетных результатов (см. табл. 4.14, табл. 4.16, табл. 4.18, формулу (4.10) и основного уравнения теплопередачи для поверхностных прямопоточных и противоточных теплообменников, автором диссертации усовершенствована известная формула [93] для определения расчетной разницы температур  $\Delta t$  трансформаторного (турбинного) масла на входе ( $t_{вх}$ ) и выходе ( $t_{вых}$ ) маслоохладителя, которая учитывает полученные значения плотности  $\rho_t$  и теплоемкости  $C$  для используемого энергетического масла при значении среднелогарифмической температуры  $t_{ср,лог}$  в теплообменнике, вместо рекомендованных в нормативном документе [93] и в работе [129] значения средней температуры  $t_{ср} = 0,5 \cdot (t_{вх} + t_{вых})$ , °С:

$$\Delta t = \frac{2,136}{\nu \cdot \rho_t \cdot C} \cdot (t_{\text{вход,ЭМ}} - t_{\text{вход,вода}})^{1,238}, \quad (4.20)$$

где  $v$  – экспериментально определяемый объемный расход, м<sup>3</sup>/с, потока ЭМ через маслоохладитель при температуре ЭМ на входе в маслоохладитель;

$\rho_t$  – плотность ЭМ, кг/ м<sup>3</sup>, при значении  $t_{ср,лог}$ ;

$C$  – теплоемкость ЭМ, Дж/ кг·К, при значении  $t_{ср,лог}$ ;

$t_{вход,ЭМ}$  – температура ЭМ на входе в теплообменник, °С;

$t_{вход,вода}$  – температура воды на входе в теплообменник, °С.

Значение среднелогарифмической температуры  $t_{ср,лог}$  в теплообменнике рассчитывают по известной формуле [130]:

$$t_{ср,лог} = \frac{\Delta t_{\delta} - \Delta t_{\mu}}{\ln\left(\frac{\Delta t_{\delta}}{\Delta t_{\mu}}\right)}, \quad (4.21)$$

где  $\Delta t_{\delta}$  та  $\Delta t_{\mu}$  – большая и меньшая разности температур на концах теплообменника, измеряемая экспериментально, °С.

Применение расчетных формул (4.20) и (4.21) для определения расчетного значения  $\Delta t$ , по мнению автора диссертации, позволяет повысить достоверность определения значения  $\Delta t$  при оценке эффективности маслоохладителя электрического трансформатора или паротурбинной установки по методикам, изложенным в нормативном документе [93] и в работе [129] при расчете значений коэффициентов эффективности маслоохладителей.

#### **4.2.4. Рекомендации по отбору проб энергетических масел из теплотехнического оборудования**

На основании литературного обзора, касающегося рекомендаций и требований к отбору проб из маслonaполненного электротехнического оборудования для последующего ГХ-анализа этих проб, и на основании полученных результатов исследований, для теплотехнического

оборудования, в котором возможно возникновение дефектов электрического, термического и акустического (с возникновением кавитации) характеров, автор диссертации рекомендует выполнять отбор проб ЭМ для их ГХ-анализа из:

- электрических нагревателей потоков трансформаторных и турбинных масел (из потоков ЭМ до и после электрического нагревателя);
- установок очистки, осушки и дегазации ЭМ (из потоков ЭМ до и после электрических нагревателей и масляных насосов);
- установок приготовления растворов ионола в трансформаторных и турбинных маслах (из потоков ЭМ до и после электрических нагревателей и масляных насосов; из бака с концентрированным раствором ионола в ЭМ);
- масляных насосов для транспортирования трансформаторного масла в системе его охлаждения и очистки в электрическом силовом трансформаторе или автотрансформаторе (из потоков ЭМ до и после масляных насосов);
- масляных насосов высокого давления ПТУ для транспортирования турбинного масла (из потоков ЭМ до и после масляных насосов);
- картеров подшипников ПТУ с турбогенератором с  $H_2$ -охлаждением.

Это позволит выполнять диагностирование указанных видов оборудования по результатам ГХ-анализа проб ЭМ с определением в них диагностических газов.

#### **4.3. Разработка структурной схемы газового хроматографа для определения содержания продуктов деградации в минеральных энергетических маслах**

Требуемые значения порогов определения: содержания растворенных газов  $C_2H_2 - 5 \cdot 10^{-5}$  % об.;  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4 - 1 \cdot 10^{-4}$  % об.;  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8 - 2 \cdot 10^{-4}$  % об.;  $H_2$ ,  $C_4H_8 - 5 \cdot 10^{-4}$  % об.;  $CO$ ,  $CO_2 - 5 \cdot 10^{-3}$  % об.;  $O_2$ ,  $N_2 - 2 \cdot 10^{-2}$  % об. [59]; содержания ионола – 0,02 % масс. [56]; содержания  $H_2O - 5$  г/т [5].



На основании выполненных литературного обзора и экспериментальных результатов исследований, усовершенствована структурная газовая схема газового хроматографа для определения в ЭМ содержания продуктов деградации – газов ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ),  $H_2O$  и ионола. Структурная газовая схема газового хроматографа включает в себя три ГХ-детектора и четыре измерительных канала (рис. 4.9).

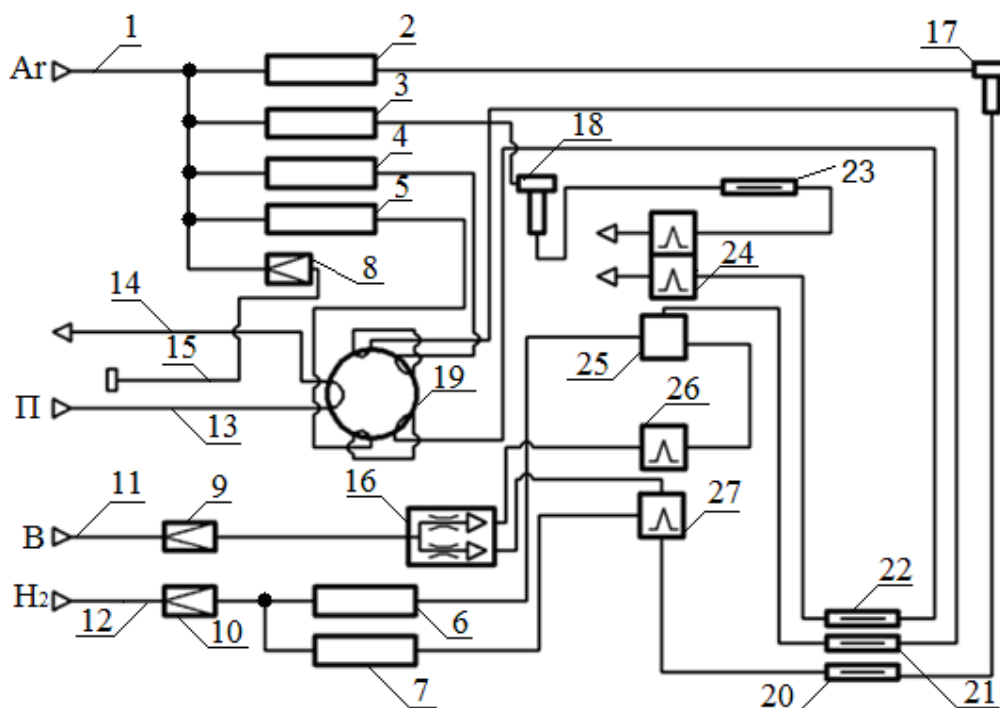


Рисунок 4.9 – Структурная схема газового хроматографа для определения содержаний диагностических газов, ионола и  $H_2O$  в пробах энергетических масел:

1 – вход потока газа-носителя; 2 – 7 – регуляторы объемных расходов газовых потоков; 8 – 10 – регуляторы давлений газовых потоков; 11 – вход потока воздуха; 12 – вход потока водорода; 13 – вход потока газовой пробы; 14 – выход потока газовой пробы; 15 – поток газа-носителя для заполнения шприца с пробой ЭМ; 16 – делитель газового потока; 17, 18 – испарители жидкой пробы; 19 – газовый кран-дозатор; 20 – 23 – ГХ-колонки; 24 – ДТП; 25 – метанатор; 26, 27 – ПИД.

Структурная газовая схема газового хроматографа представляет собой

совокупность элементов, устройств и трубопроводов, которая определяет их функциональную взаимосвязь, ход ГХ-анализа, а также физико-химическое состояние анализируемых и вспомогательных веществ на разных стадиях хроматографических процессов.

В табл. 4.19 приведены рекомендуемые сорбенты в ГХ-колонках и условия выполнения ГХ-измерений в измерительных каналах А – Г газового хроматографа.

Таблица 4.19 – Условия выполнения ГХ-измерений в измерительных каналах газового хроматографа

Канал	Компонент	Условия выполнения ГХ-измерений
А	Ионол	ГХ-колонка поз. 20 – сорбент «Хроматон N-AW+SE-30»; $t_{исп}=200$ °С, $t_{хк}=150$ °С, $t_{нид}=240$ °С; $v=20$ °С/мин от $t_{хк}=150$ °С до $t_{хк,кон}=200$ °С
Б	СО, СН <sub>4</sub> , СО <sub>2</sub> , С <sub>2</sub> Н <sub>4</sub> , С <sub>2</sub> Н <sub>6</sub> , С <sub>2</sub> Н <sub>2</sub> , С <sub>3</sub> Н <sub>8</sub> + С <sub>3</sub> Н <sub>6</sub>	ГХ-колонка поз. 21 – сорбент «Porapak N 80/100»; $t_{хк}=40$ °С, $t_M=325$ °С, $t_{нид}=200$ °С, $v=12$ °С/мин от $t_{хк}=40$ °С до $t_{хк,кон}=180$ °С
В	Н <sub>2</sub> , О <sub>2</sub> , N <sub>2</sub>	ГХ-колонка поз. 22 – сорбент «СаА»; $t_{хк}=40$ °С, $t_{дмн}=200$ °С
Г	Н <sub>2</sub> О	ГХ-колонка поз. 23 – сорбент «Полисорб-1»; $t_{исп}=300$ °С, $t_{хк}=120$ °С, $t_{дмн}=150$ °С

В табл. 4.19:  $t_{хк}$ ,  $t_{дмн}$ ,  $t_{нид}$ ,  $t_M$ ,  $t_{исп}$ ,  $t_{хк,кон}$ ,  $v$  – температура ГХ-колонки, ДТП, ПИД, метанатора, испарителя, конечная температура ГХ-колонки, скорость программирования температуры ГХ-колонки соответственно.

Разработанные МВИ для определения содержаний ионола и Н<sub>2</sub>О в трансформаторных и турбинных маслах приведены в Приложении А.

Усовершенствованная структурная газовая схема газового хроматографа позволяет ГХ-методом определять в ЭМ содержания диагностических газов Н<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>, СО, СО<sub>2</sub>, О<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>, С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub>, ионола и Н<sub>2</sub>О с использованием одного газового хроматографа, повышая достоверность результатов ГХ-измерений и сокращая число измерительных операций.

#### 4.4. Оценка достоверности полученных результатов

В диссертационной работе выполнены сравнения полученных результатов с аналогичными результатами отечественных и зарубежных исследователей. При оценке достоверности полученных результатов исследований использованы: аттестованные стандартные образцы растворов ионола и  $H_2O$  в ЭМ; стандартизированные методики приготовления растворов диагностических газов в ЭМ и определения концентраций ионола и  $H_2O$  в ЭМ; математические методы обработки результатов измерений. Оценка достоверности полученных результатов выполнена согласно действующим в Украине нормативным документам. При выполнении измерений использованы стандартизированные методы и методики для определения плотности ЭМ; определения кинематической вязкости ЭМ; кулонометрического определения содержания  $H_2O$  в минеральных ЭМ; ГХ-определения концентраций растворенных диагностических газов в ЭМ и в газовых смесях; ГХ-определения содержания ионола в трансформаторных маслах; ГХ-определения содержания  $H_2O$  в трансформаторных маслах; ГХ-определения коэффициентов распределения для растворенных в энергетических маслах газов в системе «ЭМ – растворенный газ – газообразный экстрагент».

В табл. 4.20 приведены зависимости расчетных суммарных абсолютных  $\Delta_i$  и относительных  $\delta_i$  погрешностей результатов измерений от концентраций ионола ( $X_i$ ) в ЭМ при температуре 20 °С.

Таблица 4.20 – Зависимость погрешностей результатов измерений от концентраций ионола в энергетических маслах

$X_i$ , % масс.	0,05	0,10	0,21	0,42	0,60
$\pm\Delta_i$ , % масс.	0,014	0,013	0,12	0,11	0,1
$\delta_i$ , %	28	13	5,7	2,6	1,7

В табл. 4.21 приведены зависимости расчетных суммарных абсолютных

$\Delta_i$  и относительных  $\delta_i$  погрешностей результатов измерений от концентраций  $H_2O$  ( $W_{p,20}$ ) в энергетических маслах при температуре 20 °С.

Таблица 4.21 – Зависимость погрешностей результатов измерений от концентраций  $H_2O$  в энергетических маслах

$W_{p,20}$ , Г/Т	2	10	20	25	30	50	60	80
$\pm \Delta_i$ , Г/Т	0,79	3,4	5,7	6,3	6,6	7,2	7,2	7,4
$\delta_i$ , %	39,5	34,2	28,3	25,1	22,0	14,3	12,0	9,2

В табл. 4.22 приведены расчетные суммарные относительные погрешности  $\delta_i$  определения концентраций растворенных газов в ЭМ в зависимости от величин концентраций  $C_i$  растворенных газов [59].

Таблица 4.22 – Суммарные относительные погрешности  $\delta_i$  определения концентраций растворенных газов в энергетических маслах

Диапазон концентраций газов в энергетическом масле, $C_i$ , % об.					$\delta_i$ , %
$H_2$	$CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8, C_3H_6$	$C_2H_2$	$CO, CO_2$	$O_2, N_2$	
$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 10^{-3}$	$< 5 \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-3}$	$< 0,2$	$\geq 50$
$(5 - 25) \cdot 10^{-3}$	$(1 - 3) \cdot 10^{-3}$	$(5 - 15) \cdot 10^{-4}$	$(5 - 25) \cdot 10^{-3}$	$(0,2 - 1) \cdot 10^{-4}$	$< 50$
$(25 - 50) \cdot 10^{-3}$	$(3 - 50) \cdot 10^{-3}$	$(1,5 - 25) \cdot 10^{-3}$	$(25 - 100) \cdot 10^{-3}$	$(1 - 2) \cdot 10^{-4}$	$\leq 20$
$> 5 \cdot 10^{-2}$	$> 5 \cdot 10^{-2}$	$> 2,5 \cdot 10^{-2}$	$> 0,1$	$> 2$	$\leq 10$

При доверительной вероятности  $P = 0,95$  расчетные суммарные относительные погрешности  $\delta_i$  не превышали: 30 % при определении концентраций диагностических газов; 10 % при определении коэффициентов распределений для растворенных газов и ионнола; 5 % при определении времени выхода или площади хроматографического пика компонента; 0,4 % при измерении кинематической вязкости ЭМ. Абсолютные погрешности результатов измерений не превышали значений:  $\pm 0,2$  °С – для температуры в интервале 10 – 90 °С;  $\pm 0,5$  кг/м<sup>3</sup> – для плотности ЭМ [131].

Таким образом, обоснованность и достоверность научных положений,

выводов и рекомендаций определяются корректной постановкой задач и выполненными исследованиями, использованием современных средств измерений, проведением градуировочных экспериментов, анализом погрешностей полученных экспериментальных данных, адекватным описанием полученных данных.

#### 4.5. Выводы по разделу 4

На основании выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1. При ГХ-определении содержания растворенных диагностических газов в эксплуатационных ЭМ, необходимо выполнять измерения с программированием температуры ГХ-колонок в хроматографе, что позволяет исключить влияние на результат анализа компонентов, содержащихся в ЭМ при предыдущем его анализе.

2. Присутствие в трансформаторном масле взвеси углерода не позволяет по результатам ГХ-анализа ЭМ однозначно определять техническое состояние МНЭО по соответствующему нормативному документу, и полученные результаты ГХ-анализа трансформаторного масла в этих условиях имеют оценочный характер.

3. Для некоторых эксплуатируемых трансформаторных масел в МНЭО, значения коэффициентов распределения  $K_i$  для углеводородных газов  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$  отличаются от соответствующих табличных значений коэффициентов растворимости Оствальда  $V_i$ , что требует экспериментального определения значения коэффициентов распределения  $K_i$  для конкретных ЭМ, эксплуатируемых в МНЭО.

4. Экстрагенты этанол, изопропанол и ацетонитрил обладают практически одинаковой способностью к экстракции ионола из ЭМ. Присутствие  $H_2O$  в этих экстрагентах снижает эту способность.

5. При ГХ-определении содержания  $H_2O$  в ЭМ разработанным автором

методом, основанном на экстракции  $\text{H}_2\text{O}$  из ЭМ жидким ацетонитрилом и последующем ГХ-анализе полученного экстракта, увеличение температуры экстракции  $\text{H}_2\text{O}$  приводит к возрастанию измеренных значений концентраций  $\text{H}_2\text{O}$  в ЭМ: экстракцию  $\text{H}_2\text{O}$  из ЭМ необходимо выполнять при условии  $t_e = 20\text{ }^\circ\text{C}$ . При этом ГХ-анализ рекомендовано выполнять методом добавки  $\text{H}_2\text{O}$  в экстрагент. Разработанный автором ГХ-метод измерений позволяет определять в ЭМ сумму растворенной, связанной и свободной  $\text{H}_2\text{O}$ .

6. При ГХ-определении содержания ионола в ЭМ при при изотермической экстракции ионола из одинаковых объёмов  $V_{\text{ЭМ}}$  анализируемого ЭМ различными объёмами этилового спирта  $V_{\text{сп,1}}$  и  $V_{\text{сп,2}}$  должны быть соблюдены следующие условия выполнения измерений: анализируемое ЭМ не должно содержать визуально определяемую воду; площади получаемых хроматографических пиков для ионола  $S_{\text{сп,1}}$  (для  $V_{\text{сп,1}}$ ) и  $S_{\text{сп,2}}$  (для  $V_{\text{сп,2}}$ ) должны отличаться друг от друга не менее чем на 20 % относительных;  $V_{\text{ЭМ}} = \text{const}$ ;  $K_{\text{и}} = \text{const}$  при данных значениях  $V_{\text{сп,1}}$  и  $V_{\text{сп,2}}$ ;  $V_{\text{сп,1}} \neq V_{\text{сп,2}}$ .

7. При ГХ-определении содержания ионола в ЭМ при изотермической экстракции ионола жидким этанолом повышение температуры экстракции в интервале  $15 - 75\text{ }^\circ\text{C}$  снижает значения коэффициентов распределений для ионола, увеличивает значения степени экстракции ионола из ЭМ и концентрации ионола в экстракте; экстракцию ионола рекомендовано выполнять в интервале температур  $15 - 32\text{ }^\circ\text{C}$  при температуре экстракции  $20\text{ }^\circ\text{C}$  с точностью термостатирования  $\Delta t \leq \pm 1\text{ }^\circ\text{C}$ , в интервале  $32 - 40\text{ }^\circ\text{C}$  – при температуре экстракции  $36\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\Delta t \leq \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ , в интервале  $40 - 75\text{ }^\circ\text{C}$  – при температуре экстракции  $65\text{ }^\circ\text{C}$  и  $\Delta t \leq \pm 5\text{ }^\circ\text{C}$ .

8. При ГХ-исследовании зависимости коэффициентов распределения  $K_i = f(t)$  для ионола от температуры  $t$  экстракции ионола этанолом в диапазоне температур  $15 - 75\text{ }^\circ\text{C}$  из эксплуатационных трансформаторного и турбинного масел установлено, что повышение температуры экстракции

ионола и ее приближение к температуре кипения этанола  $t_{\text{кип},1} = 78,37 \text{ }^{\circ}\text{C}$  приводит к приближению значения коэффициента распределения  $K_i$  к единице; увеличению в экстракте концентрации ионола, а также степени его экстракции из трансформаторного масла; зависимость  $K_i = f(t)$  имеет экспоненциальный характер, что позволяет прогнозировать значения  $K_i$  в зависимости от температуры экстракции ионола.

9. Значение коэффициента распределения  $K_i$  для ионола в смеси различных марок ЭМ зависит от значений коэффициентов распределения  $K_i$  для ионола в индивидуальных марках ЭМ до их смешивания.

10. Коэффициенты распределения  $K_i$  для ионола в различных эксплуатационных трансформаторных маслах отличаются, что позволяет использовать метод добавок для ГХ-определения содержания ионола в ЭМ, который не требует использования значений коэффициентов распределения  $K_i$  для ионола в расчетных формулах.

11. Для прогнозирования теплофизических свойств ЭМ и их паров, рассчитаны зависимости теплофизических показателей от исследованных марок ЭМ при  $t = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . При повышении температуры значения  $\nu$  и  $\rho_t$  уменьшаются: для трансформаторных масел повышение температуры приводит к снижению различий в значениях кинематической вязкости – при температурах выше  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  эти различия незначительны. В связи с этим для идентификации трансформаторных масел по показателю  $\nu$  автор диссертации рекомендует определять этот показатель при температуре  $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

12. Разработанная структурная газовая схема газового хроматографа позволяет ГХ-методом определять в ЭМ содержания газов  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6$ , ионола и  $\text{H}_2\text{O}$  с использованием одного газового хроматографа, повышая достоверность результатов ГХ-измерений и сокращая число измерительных операций.

13. Полученные результаты исследований позволяют усовершенствовать

ГХ-методы определения содержаний газов, ионола и  $H_2O$  в ЭМ с использованием одного газового хроматографа, повысить достоверность результатов ГХ-измерений.

14. Результаты ГХ-исследований содержаний диагностических компонентов в ЭМ и теплофизических показателей  $\nu$ ,  $\rho$ ,  $C$ ,  $\lambda$ ,  $\Delta H$  для ЭМ могут быть использованы при: тепловых расчетах теплотехнического оборудования – трубопроводов та насосных установок; поверхностных теплообменников электрических силовых трансформаторов, ПТУ и турбогенераторах; установок седиментационной, фильтрационной и адсорбционной очистки ЭМ; установок регенерации, дегазации и приготовления растворов ионола в ЭМ при различных температурах и режимах перемешивания; процессов промывки коммуникаций ПТУ и турбогенераторов горячими потоками ЭМ; б) получении смесей диагностических газов в ЭМ путем их УЗ-облучения для градуирования хроматографов с минимальным использованием дорогих атестованных смесей диагностических газов; в) усовершенствовании системы безопасной эксплуатации турбогенераторов с  $H_2$ -охлаждением; г) идентификации трансформаторных масел ГК, Т-1500, Nytro 11GX по показателю «кинематическая вязкость» при  $10^0 C$ ; д) разработке новых диагностических моделей для ПТУ и турбогенераторов с  $H_2$ -охлаждением по результатам ГХ-анализов проб ЭМ из системы их маслообеспечения, что позволит повысить достоверность диагностики МНЭО.

Основные и дополнительно отражающие научные результаты исследований в диссертации опубликованны в работах [112 – 115, 121 – 126], при этом личный вклад соискателя заключался в разработке структурной схемы ГХ-комплекса для определения содержаний диагностических газов, ионола и воды в ЭМ; выполнении теоретических и экспериментальных исследований; применении расчетных методов исследований теплофизических и физико-химических свойств ЭМ; обработке полученных данных и подготовке статей для публикации.



## ВЫВОДЫ

В работе приведены теоретическое обобщение и новое практическое решение научных задач, направленных на повышение достоверности диагностических показателей маслonaполненного энергетического оборудования путем усовершенствования газохроматографических методов определения содержания продуктов деградации – диагностических газов  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$ ,  $H_2O$  и ионола в минеральных энергетических маслах при корректном учете их теплофизических свойств. В работе решены поставленные задачи. Полученные научные и практические результаты позволяют сформулировать следующие выводы:

1. Концентрации растворенных газов  $C_3H_8$  и  $C_3H_6$ , в трансформаторных и турбинных маслах влияют на достоверность газохроматографического определения в них концентрации диагностического газа  $C_2H_2$  при различных температурах эксплуатации газохроматографической колонки газового хроматографа, что позволяет оптимизировать условия ее работы.

2. Показано, что коэффициенты распределения для растворенных диагностических газов  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_3H_6$  в системе «турбинное масло АЗМОЛ Тп-22с – растворенный газ – газообразный экстрагент» при температуре  $20\text{ }^{\circ}C$  близки к соответствующим значениям для растворов этих газов в трансформаторных маслах, что позволяет разработать газохроматографический метод определения содержаний этих газов в турбинных маслах для диагностики турбоустановок.

3. Показано, что при определении коэффициентов распределения для растворенных диагностических газов в энергетических маслах в системе «энергетическое масло – растворенный газ – газообразный экстрагент», рекомендовано чистое энергетическое масло предварительно облучать УЗ-колебаниями, что позволяет получать в энергетическом масле растворы диагностических газов, не используя чистые диагностические газы или их аттестованные газовые смеси.

4. Показано, что в интервале температур 15 – 80 °С при понижении температуры значения растворимости  $X_e$  (% об.) и коэффициентов распределения  $K_{\text{турб}}$  для  $\text{H}_2$  в системе «турбинное масло АЗМОЛ Тп-22с – растворенный  $\text{H}_2$  – газообразный экстрагент» снижаются. Зависимости  $X_e = f(t)$  и  $K_{\text{турб}} = f(t)$  имеют экспоненциальный характер, выраженный уравнениями  $\ln X_e = 6,36 - \frac{919,8}{t + 273}$  и  $\ln K_{\text{турб}} = 0,44 - \frac{988}{t + 273}$ . Расчетное значение дифференциальной теплоты растворения  $\Delta H_{\text{турб}} = 8,64$  кДж/моль для  $\text{H}_2$  близко к расчетному значению  $\Delta H_{\text{транс}} = 8,13$  кДж/моль при растворении  $\text{H}_2$  в трансформаторном масле ГК, что может указывать на отсутствие влияния структурно-группового состава этих энергетических масел на числовые значения растворимости  $\text{H}_2$  в них.

5. Показано, что при охлаждении турбинного масла АЗМОЛ Тп-22с, насыщенного  $\text{H}_2$  при температуре 65 °С в системе маслоснабжения подшипников турбоагрегата, до температуры 20 °С в системе слива масла, газообразный  $\text{H}_2$  выделится в объеме масла и над его поверхностью, повышая опасность воспламенения смеси «турбинное масло –  $\text{H}_2$  – воздух». Эти эффекты позволили усовершенствовать газохроматографический метод определения  $\text{H}_2$  в турбинном масле, что способствует разработке систем безопасной эксплуатации турбоагрегата с водородным охлаждением.

6. Обнаруженные в эксплуатационном турбинном масле Тп-22с (марка 1) диагностические газы позволяют определять дефекты электрического или термического характеров в подшипниках турбогенератора.

7. Показано, что в интервале температур 15 – 75 °С экстракции ионола этанолом из энергетических масел значения коэффициентов распределения  $K_i$  при повышении температуры приближаются к единице. Для трансформаторных масел индивидуальных марок, а так же для их смесей, зависимость  $K_i = f(t)$  имеет экспоненциальный характер и может быть выражена уравнением  $\ln K_i = \frac{A}{t + 273} - B$ , где коэффициенты  $A$  и  $B$  индивидуальны для каждого энергетического масла или для смеси

энергетических масел в конкретном диапазоне температур экстракции ионола из энергетического масла экстрагентом. Показано, что для различных трансформаторных масел коэффициенты распределения для ионола имеют различные индивидуальные значения от 1,5 до 3,0 при экстракции ионола этанолом. Эти выводы позволили разработать методику прогнозирования значений коэффициентов  $K_i$  и выбирать оптимальный диапазон температур для экстракции ионола из энергетических масел, а также определять газохроматографическим методом содержание ионола и  $H_2O$  в трансформаторных и турбинных маслах методом добавки ионола и  $H_2O$  в виде их растворов в экстрагентах.

8. Исследованы зависимости от температуры значений кинематической вязкости, плотности, теплоемкости, теплопроводности, энтальпии, коэффициентов объемного расширения, поверхностного натяжения для трансформаторных масел ГК, Т-1500, Nytro 11GX и турбинного масла АЗМОЛ Тп-22с. Эти результаты могут быть использованы для тепловых и гидравлических расчетов маслonaполненного энергетического оборудования. Показано, что в интервале температур 10 – 90 °С различия в значениях кинематической вязкости для трансформаторных масел с повышением температуры снижаются, и при температурах выше 20 °С эти различия не значительны. Это позволяет идентифицировать эти масла измерением кинематической вязкости при температуре 10 °С.

9. Показано, что для энергетических масел в интервале температур 20 – 80 °С значения энтальпии  $\Delta H$  с повышением температуры увеличиваются от 37 кДж/кг до 154 кДж/кг. Полученные результаты могут быть использованы для тепловых расчетов маслonaполненного энергетического оборудования.

10. Предложенная методика газохроматографических измерений содержаний диагностических газов, ионола и  $H_2O$  в энергетических маслах позволяет использовать один газовый хроматограф, что повышает точность результатов выполненных измерений и уменьшает количество

измерительных процедур, материальные и финансовые затраты.

11. Полученные в работе результаты рекомендовано использовать для разработки газохроматографических методов определения содержания диагностических газов, ионола и  $H_2O$  в минеральных энергетических маслах, а так же для контроля теплофизических показателей энергетических масел.

12. Результаты выполненных исследований использованы в ГП «НАЭК «Энергоатом» при разработке нормативных документов СОУ НАЭК 006:2011 и СОУ НАЭК 085:2015 для определения концентраций ионола и  $H_2O$  в трансформаторных и турбинных маслах в энергетическом оборудовании АЭС.

## ПЕРЕЧЕНЬ ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Технічна експлуатація електричних станцій і мереж: ГКД 34.20.507-2003. – Офіц. вид. – К.: ГРІФРЕ: М–во палива та енергетики України, 2003. – 598 с. (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Правила).
2. Макаричев, Ю.А. Синхронные машины. Учебное пособие / Ю.А. Макаричев, В.Н. Овсянников. – Самара. – Самарский государственный технический университет, – 2010. – 164 с.
3. Сви, П.М. Методы и средства диагностики оборудования высокого напряжения / П.М. Сви. – М.: Энергоатомиздат, – 1992. – 240 с.
4. Львов, М.Ю. Анализ повреждаемости силовых трансформаторов напряжением 110 кВ и выше / М.Ю. Львов // IV Международная конференция «Силовые трансформаторы и системы диагностики», 23 – 24 июня 2009. – Международная организация «ТРАВЭК». – 2009. – С. 50 – 59.
5. Норми випробування електрообладнання: СОУ-Н ЕЕ 20.302:2007. – Офіц. вид. – К.: ГРІФРЕ: М–во палива та енергетики України, 2007. – 266 с. (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Норми).
6. Технічне діагностування та контроль технічного стану. Терміни та визначення: ДСТУ 2389-94. – Офіц. вид. – [Чинний від 1995–01–01]. – К.: Держстандарт України. – 1994. – 23 С. (Національний стандарт України).
7. Диагностирование изделий. Общие требования: ГОСТ 27518-87. – Изд. офиц. – [Действует с 1989–01–01]. – М.: Изд-во стандартов. – 1988. – 6 с. (Национальный стандарт Украины).
8. Сви, П.М. Контроль изоляции оборудования высокого напряжения / П.М. Сви. – М.: Энергоатомиздат, серия «Надежность и качество». – 1988. – 128 с.
9. Давиденко, И.В. Системы диагностирования высоковольтного маслонаполненного силового электрооборудования / И.В. Давиденко, В.Н. Осотов. – Екатеринбург. ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет». – 2003. – 120 с.

10. Огляд технологічних порушень в електричних мережах ДП «НЕК «Укрэнерго» за 2013 р. – Офіц. вид. – К.: ГРІФРЕ: М–во палива та енергетики України, 2014. – 25 с. (Галузевий інформаційний документ Мінпаливенерго України).

11. Липштейн, Р.А. Трансформаторное масло. - 2-е изд., перераб. и доп. [Текст] / Р.А. Липштейн, М.И.Шахнович. – М.: Энергия. – 1968. – 352 с.

12. Дарьян, Л.А. Научные основы физико-химической диагностики высоковольтного маслонаполненного электрооборудования с изоляцией конденсаторного типа: автореф. дисс. на соиск. уч. ст. докт. техн. наук: спец. 05.14.12 «Техника высоких напряжений» / Л.А. Дарьян. – Новосибирск. – НПУ. – 2009. – 27 с.

13. Сафонов, Л.П. Электроэрозия турбоагрегатов / Л. П. Сафонов, А. А. Вол, В. В. Малеев, А.А.Алфеев // Теплоэнергетика. – 1986. – №6. – С. 20 – 23.

14. Иванов, С.В. Газомасляное хозяйство генераторов с водородным охлаждением / С.В. Иванов, С.В., Ф.З. Серебрянский // М.: Энергия. – 1971. – 320 с.

15. Липштейн, Р.А. Трансформаторное масло. – 3-е изд., перераб. и доп. / Р.А. Липштейн, М.И.Шахнович. – М.: Энергоатомиздат. – 1983. – 296 с.

16. Славинский, А.З. Контроль электротехнического оборудования в эксплуатации и при ремонтах / А.З. Славинский. – М.: Научтехлитиздат. – 1999. – 110 с.

17. Діагностика маслonaповненого трансформаторного обладнання за результатами хроматографічного аналізу вільних газів, відібраних із газового реле, і газів, розчинених у ізоляційному маслі: СОУ-Н ЕЕ 46.501:2006. – Офіц. вид. – К.: ГРІФРЕ: М–во палива та енергетики України, 2007. – 92 с. (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Методичні вказівки).

18. Приймання, застосування та експлуатація трансформаторних масел: ГКД 34.43.101-97. – Офіц. вид. – К.: НДІЕнергетики: М–во енергетики України, 1998. – 152 с. (Нормативний документ Міністерства енергетики та електрифікації України. Методичні вказівки).

19. Методические указания по подготовке и проведению хроматографического анализа газов, растворенных в масле силовых трансформаторов: РД 34.46.303-89. – Изд. офиц. – [Действует с 1989–14–12]. М.: ПО Союзтехэнерго, 1990. – 58 с. (Главное научно-техническое управление энергетики и электрификации).
20. Силовые трансформаторы. Справочная книга / Под ред. С.Д. Лизунова, А.К. Лоханина. – М.: Энергоиздат. – 2004. – 616 с.
21. Гобрей, Р.М. Технічне діагностування, випробування та вимірювання електрообладнання в умовах монтажу, налагоджування і в експлуатації. Довідково-методичний посібник. Ч. 1 / Р.М. Гобрей, О.Є. Рубаненко, В.Л. Таловер'я. – К.: ДП «НТУКЦ АсЕлЕнерго». – 2008. – 528 с.
22. Баженов, О.Г. Посібник з вивчення Правил технічної експлуатації електричних станцій і мереж. Навчальний посібник / О.Г. Баженов, В.О. Бойко, В.М. Браєрський та ін. – К.: ДП «НТУКЦ АсЕлЕнерго». – 2004. – 800 с.
23. Занин, А.И. Паровые турбины. Учебное пособие для СПТУ / А.И. Занин, В.С. Соколов. – М.: «Высшая школа». – 1988. – 208 с.
24. Трансформаторы силовые. Часть 1. Общие положения: ГОСТ 30830-2002 (МЭК 60076-1-93). – Изд. офиц. – [Действует с 2004–01–01]. – М.: Межгосударственный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – 2003. – 28 С. (Межгосударственный стандарт).
25. Трансформатори силові. Типова інструкція з експлуатації: СОУ 40.1-21677681-07:2009. – Офіц. вид. – К.: ГРІФРЕ: М–во палива та енергетики України, 2009. – 118 с. (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Інструкція).
26. Високовольтні вводи напругою від 110 кВ до 750 кВ. Типова інструкція з експлуатації: СОУ 40.1-21677681-06:2009. – Офіц. вид. – К.: ГРІФРЕ: М–во палива та енергетики України, 2009. – 74 с. (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Інструкція).

27. Трансформаторы тока. Общие технические условия: ГОСТ 7746-2001. – Изд. офиц. – [Действует с 2003–01–01]. – М.: Межгосударственный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – 2003. – 28 С. (Межгосударственный стандарт).

28. Трансформаторы напряжения. Общие технические условия: ГОСТ 1983-2001. – Изд. офиц. – [Действует с 2003–01–01]. – М.: Межгосударственный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – 2003. – 31 С. (Межгосударственный стандарт).

29. Норми випробування силових кабельних ліній напругою до 500 кВ: СОУ-Н ЕЕ 20.304:2009. – Офіц. вид. – К.: КВІЦ: М–во палива та енергетики України, 2009. – 50 с. (Нормативний документ Мінпаливенерго України).

30. Жидкие топлива и масла на электростанциях. Выпуск 1 / Под ред. Б.С. Белосельского. – М.: БТИ ОРГРЭС. – 1966. – 160 С.

31. Турбінні оливи для енергетичного обладнання ВП АЕС. Технічні вимоги до якості, умов приймання та зберігання: СОУ-Н НАЕК 006-2011. – Офіц. вид. – К.: НАЕК «Енергоатом»: М–во палива та енергетики України, 2011. – 49 с. (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Технічні вимоги).

32. Типовая инструкция по эксплуатации маслосистем турбоустановок мощностью 100 – 800 МВт, работающих на минеральном масле: РД 34.30.508-93. – Изд. офиц. – [Действует с 1994–07–01]. – М.: РАО ЕЭС России. – 1993. – 31 с. (Отраслевой нормативный документ).

33. Энергетические масла и маслохозяйства электрических станций и сетей. Организация эксплуатации и техническое обслуживание. Нормы и требования: СТО 70238424.27.100.053-2009. – Изд. офиц. – [Действует с 2010–01–11]. – М.: НП ИНВЭЛ. – 2009. – 179 С. (Стандарт организации).

34. Типовая инструкция по эксплуатации газомасляной системы водородного охлаждения генераторов: РД 153-34.0-45.512-97. – Изд. офиц. – [Действует с 1998–12–01]. – М.: РАО ЕЭС России. – М. – 1998. – 77 с. (Отраслевой нормативный документ).



35. Казанский, В.Н. Системы смазывания паровых турбин / В.Н. Казанский. - М.: Энергоатомиздат. – 1986. – 152 с.
36. Методические указания по использованию экспертной системы оценки эксплуатационно-ремонтного обслуживания турбогенераторов: РД 153-34.1-30.608-2000. – Изд. офиц. – [Действует с 2001–01–01]. – М.: РАО ЕЭС России. – М. – 2001. – 13 с. (Отраслевой нормативный документ).
37. Методические указания по обслуживанию и консервации турбогенераторов при нахождении их в резерве или длительном простое: СО 34.45.630-2003. – Изд. офиц. – [Действует с 2004–03–01]. – М.: РАО ЕЭС России. – 2004. – 45 С. (Отраслевой нормативный документ).
38. Чередниченко, Г.И. Физико-химические и теплофизические свойства смазочных материалов / Г.И. Чередниченко, Г.Б. Фройштетер, П.М. Ступак. – Л.: Химия. – 1986. – 224 С.
39. Методичні вказівки з дослідження сумісності турбінних олив, призначених для застосування в теплотехнічному обладнанні енергоблоків АЕС: СОУ-Н НАЕК 061:2013. – Офіц. вид. – К.: НАЕК «Енергоатом»: М–во палива та енергетики України, 2013. – 28 с. (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Методичні вказівки).
40. Товарные нефтепродукты. Свойства и применение. Справочник / Под ред. Н.Г. Пучкова. – М.: Химия. – 1971. – 416 с.
41. Коновалов, В.М. Очистка рабочих жидкостей в гидроприводах станков / В.М. Коновалов, В.Я. Скрицкий, В.А. Рокшевский. – М.: Машиностроение. – 1976. – 288 с.
42. Могузов, В.Ф. Обслуживание силовых трансформаторов / В.Ф. Могузов. – Библиотека электромонтера. Вып. 627. – М.: Энергоатомиздат. – 1991. – 192 с.
43. Аптов, И.С. Химические материалы в электрохозяйстве / А.С. Аптов, М.В. Хомякова. – М.: Энергия. – 1969. – 280 с.
44. Голоднов, Ю.М. Контроль за состоянием трансформаторов / Ю.М. Голоднов. – Библиотека электромонтера. Вып. 603. – М.: Энергоатомиздат. –

1988. – 88 с.

45. Обстеження технічного стану і визначення залишкового ресурсу твердої ізоляції оливонаповненого устаткування. Методика оцінювання залишкового ресурсу твердої ізоляції оливонаповненого трансформатора: СОУ-Н МЕВ 40.1-21677681-64:2012. – Офіц. вид. – К.: ГРІФРЕ: М–во палива та енергетики України, 2012. – 20 с. (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Методичні вказівки).

46. Маневич, Л.О. Обработка трансформаторного масла / Л.О. Маневич. – М.: Энергия. – 1975. – 72 с.

47. Дементьев, В. А. Исследование подшипниковых токов турбоагрегатов большой мощности / В.А. Дементьев // Электрические станции. – 1980. – №7. – С. 28 – 30.

48. Darian L.A. Effect of Ultrasonic Stress on Insulating Fluids / L.A. Darian, V.G. Arakelyan, E.A. Gourkovskaia // Proceedings of Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing and Coil Winding Conference (EIC/EMCW 97). September 22-25, 1997, p. 553 – 556, Chicago, Illinois.

49. Дарьян, Л.А. Кавитационный механизм старения маслопропитанной изоляции конденсаторного типа при переменном напряжении / Л.А. Дарьян // Научный вестник НГТУ. – 2007. – № 4(29). – С. 119 – 132.

50. Гарькавенко, И.В. Организация системы аварийного маслоснабжения подшипников турбины К-200-130-3 при повреждении системы смазки / И.В. Гарькавенко, И.И. Мамонтов, Б.Г. Винницкий // Энергетические и теплотехнические процессы и оборудование. – 2007. – № 2. – С. 86 – 88.

51. Святых, А.Б. Экспериментальное исследование механизма тепловой кавитации жидкой изоляции и распределения микровключений по размерам / А.Б. Святых, М.М. Лукьянов // Электробезопасность. – Южно-Уральский государственный университет. – ТОО «Алла». – Челябинск. – 2009. – №4. – С. 16 – 21.

52. Евдокимов, И. Г. Энергетическая активация нефтяных остатков в

дезинтеграторе / И.Г. Евдокимов А.А. Гуреев, С.В. Косок // Химия и технология топлив и масел. – 1992. – № 1. – С. 26 – 28

53. Курочкин, А. К. Нефтяные дисперсные системы и ультразвук / А.К. Курочкин // Матер. 2-го Междун. симпозиума «Наука и технология углеводородных дисперсных систем», Уфа, 2 – 5 окт. 2000. – Науч. тр. Т. 1, Уфа, 2000. – С. 31 – 32.

54. Теляшев, И. Р. Исследование превращений нефтяных остатков при ультразвуковой обработке / И.Р. Теляшев, Л.Р. Давлетшин, Р.Р. Везирев // Сб. Материалы 47-й науч. техн. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. Уфимский государственный нефтяной технический университет. – Уфа. – 1996. Т. 1. – С. 156 – 158.

55. Анпилогов, Н.Г. Методы контроля состояния и диагностирования силовых трансформаторов классом напряжения 35 кВ и выше / Н.Г. Анпилогов, Я.С. Бедерак. – Харьков: Форт. – 2010. – 408 С.

56. Приймання, застосування та експлуатація трансформаторних масел. Норми оцінювання якості: СОУ-Н ЕЕ 43.101:2009. – Офіц. вид. – К.: КВІЦ: М-во палива та енергетики України, 2009. – 152 с. (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Норми).

57. Козлов, А.Н. Системы контроля и диагностика состояния изоляции турбин, генераторов, компрессоров и электродвигателей / А.Н. Козлов // Энергетик. – 2003. – № 7. – С. 45.

58. Бузаев, В.В. О необходимости единой системы физико-химической диагностики изоляции оборудования трансформаторных подстанций / В.В. Бузаев, Л.А. Дарьян, Ю.М. Сапожников и др. // Энергетик. – 2004. – №11. – С. 9 – 12.

59. Підготовка та проведення хроматографічного аналізу газів, відібраних із газового реле, і газів, розчинених у ізоляційному маслі маслонаповненого електрообладнання: СОУ-Н ЕЕ 46.302:2006. – Офіц. вид. – К.: ГРІФРЕ: М-во палива та енергетики України, 2007. – 70 с. (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Методичні вказівки).

60. Витенберг, А. Г. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Парофазный анализ и родственные методы / А. Г. Витенберг, Б. В. Иоффе. – Л.: Химия. – 1982. – 280 с.
61. Pugh, P. S. Detection of incipient faults in transformers by gas analysis / P. S. Pugh, H. N. Wagner // Transactions of the American Institute of Electrical Engineers. Part III: Power Apparatus and Systems. – 1961. – Vol. 80, Issue 3. – P. 189 – 195.
62. Guide for the sampling of gases and of oil from oil-filled electrical equipment and the analysis of free and dissolved gases / IEC publication 60567:1992-07. – Geneva, Switzerland, 2005. – 80 p.
63. Ferreto, S. J. A comparative study of dissolved gas analysis techniques: the vacuum extraction method versus the direct inectijn method / S. J. Ferreto // IEEE Transaction on Power Delivery. – 1990. – Vol. 5, Issue 1. – P. 20 – 25.
64. Torkos, K. Determination of fault gases in transformers oils / K. Torkos, J. Borossey, A. Szekely // Journal of Chromatography. – 1984. – Vol. 286. – P. 317 – 321.
65. Leblanc, Y. Static headspace gas chromatographic determination of fault gases dissolved in transformer insulating oils / Y. Leblanc, R. Gilbert, M. Duval, J. Hubert // Journal of Chromatography. – 1993. – Vol. 633, Issue 1 – 2. – P. 185 – 193.
66. Duval, M. New techniques for dissolved gas–oil analysis / M. Duval // IEEE Electrical Insulation Magazine. – 2003. – Vol. 19, Issue 2. – P. 6 – 15.
67. Иоффе, Б. В. Коэффициенты распределения и растворимость газов в трансформаторных маслах / Б. В. Иоффе, М. И. Косткина, А. Г. Витенберг // Журнал прикладной химии. – 1980. – № 10. – С. 2280 – 2285.
68. Абрамов В. Б. Практические рекомендации по применению газовых хроматографов с метанатором для диагностики высоковольтного оборудования на электроэнергетических предприятиях / В.Б. Абрамов, Г.М. Боярчуков, Р.В. Яблонский // Новини енергетики. – № 9. – 2007. – С. 10 – 29.

69. Абрамов В. Б. Влияние пробоотборников на результаты хроматографического анализа газов, растворенных в масле высоковольтного оборудования / В.Б. Абрамов, Г.М. Боярчуков, Р.В. Яблонский // Энергетика та електрифікація. – № 7 (287). – 2007. – С. 39 – 46.

70. Боярчуков, Г. М. Практические проблемы оценки состояния высоковольтного оборудования по содержанию газов в трансформаторном масле. Часть 1 / Г. М. Боярчуков // Новини енергетики. – № 7. – 2010. – С. 23 – 33.

71. Боярчуков, Г. М. Практические проблемы оценки состояния высоковольтного оборудования по содержанию газов в трансформаторном масле. Часть 2 / Г. М. Боярчуков // Новини енергетики. – № 10. – 2010. – С. 24 – 33.

72. Гольберт, К.А. Введение в газовую хроматографию / К. А. Гольберт, М. С. Вигдергауз. – М.: Химия. – 1990. – 352 с.

73. Харрис, В. Газовая хроматография с программированием температуры / В. Харрис, Г. Хэбгуд. – Пер. с англ. В. А. Смирнягина. – Под ред. Б.А. Руденко. – М.: Мир. – 1968. – 340 с.

74. Treybal, R. E. Liquid Extraction / R. E. Treybal; 2nd Ed. – New York, 1963. – 720 p.

75. Hachenberg, H. Gas Chromatographic Head space Analysis / H. Hachenberg, A. P. Schmidt. – New York. Rheine, Heyden, 1977. – 126 p.

76. Liilewood, A. B. Gas Chromatography / A. B. Liilewood; 2nd Ed. – New York. Academic Press, 1970. – 456 p.

77. 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.

78. Неустроева, И. В. Руководство по подготовке и проведению хроматографического анализа на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк Кристалл». Масло трансформаторное. Определение содержания

антиокислительной присадки ионол / И. В. Неустроева. – Йошкар-Ола. СКБ Хроматэк. – 2005. – 33 с.

79. Бузаев, В. В. Газохроматографический анализ трансформаторного масла на содержание в нем воздуха, воды и ионола / В. В. Бузаев, Ю. Н. Львов, Н. Ю. Смоленская, Ю. М. Сапожников. Сб. статей. Методы и средства оценки состояния энергетического оборудования. Вып. 2. – Петербургский энергетический институт повышения квалификации; Минтопэнерго. – Санкт-Петербург. – 1996. – С. 88 – 90.

80. Мосева, Е. В. Определение ионола в промышленных маслах / Е. В. Мосева, Н. И. Средницкая, Т. М. Колодко. Сб. тез. докл. межд. науч.-тех. конф. Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов, Гродно. – 2000. – С. 145 – 146.

81. Походенко, В.Д. Стабильные феноксильные радикалы / В.Д. Походенко, В.А. Хижный, В.А. Бидзиля // Успехи химии. – 1968. – Том XXXVII, вып. 6. – С. 998 – 1024.

82. Смоленская, Н.Ю. Газохроматографический анализ трансформаторного масла на содержание в нем воздуха, воды, кислорода и азота / Н.Ю. Смоленская, Ю.М. Сапожников // Электрические станции. – 1994. – № 8. – С. 34 – 37.

83. Масла и смазки. Метод определения наличия воды: ГОСТ 1547-84. – Изд. офиц. – [Действует с 1986-01-01]. – М.: Изд-во стандартов. - 1985. – 6 с. (Государственный стандарт Украины).

84. Берлинер, М.А. Электрические измерения, автоматический контроль и регулирование влажности / М.А. Берлинер. – М.: Энергия. – Изд. 2-е, пер. и доп. – 1965. – 488 с.

85. Масла нефтяные. Метод определения растворенной воды: ГОСТ 7822-75. – Изд. офиц. – [Действует с 1977-01-01]. – М.: Изд-во стандартов. - 1986. – 11 с. (Национальный стандарт Украины).

86. Жидкости и газы, не взаимодействующие с реактивом Фишера. Кулонометрический метод определения воды: ГОСТ 24614-81. – Изд. офиц. –

[Действует с 1966–01–01]. – М.: Изд-во стандартов. – 1982. – 25 с.

(Национальный стандарт Украины).

87. Нефть и нефтепродукты. Метод определения содержания воды: ГОСТ 2477-65. – Изд. офиц. – [Действует с 1977–01–01]. – М.: Изд-во стандартов. – 1986. – 13 с. (Национальный стандарт Украины).

88. Продукти хімічні органічні рідкі. Газохроматографічний метод визначення води. Загальні вказівки: ДСТУ 2572-94. – Офіц. вид. – [Чинний від с 1995–01–07]. – К.: Держспоживстандарт України 1995. – 7 с.

(Національний стандарт України).

89. Методические указания по определению содержания воды и воздуха в трансформаторном масле: РД 34.43.107-95. – Изд. офиц. – [Действует с 1996–01–06]. – М.: РАО ЕЭС России. – 1996. – 17 с. (Отраслевой нормативный документ).

90. Експлуатація вимірювальних трансформаторів: СОУ-Н ЕЕ 40.1-21677681-90:2013. – Офіц. вид. – К.: ГРІФРЕ: М–во палива та енергетики України, 2014. – 58 с. (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Настанова).

91. Иванов, В.С. Справочник химика-энергетика. Энергетические масла и смазочные материалы / В.С. Иванов, С.М. Фридман. – Под ред. С.М. Гурвича. В 3-х томах. Том 2. – М.: Энергия. – 1972. – 280 с.

92. Григорьев, Б.А. Теплофизические свойства нефти, нефтепродуктов, газовых конденсатов и их фракций / Б.А. Григорьев, Г.Ф. Богатов, А.А. Герасимов. – М.: МЭИ. – 1999. – 372 с.

93. Технічне діагностування електрообладнання та контактних з'єднань електроустановок і повітряних ліній електропередачі засобами інфрачервоної техніки: СОУ-Н ЕЕ 20.577:2007. – Офіц. вид. – ДП «НТУКЦ АсЕлЕнерго» : М–во палива та енергетики України, 2007. - 125 с. (Нормативний документ Мінпаливенерго України. Настанова).

94. Липштейн, Р.А. Шведские трансформаторные масла фирмы «Nynas» марок Nitro11GX и Nitro10X / Р.А. Липштейн, Т.В. Глазунова, Е.Е.

Довгопольй // Электрические станции. – 1998. – № 1. – 61 – 64.

95. Масло турбинное. Технические условия: ГОСТ 32-74. – Изд. офиц. – [Действует с 1975–01–01]. – М.: Межгосударственный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – 2005. – 5 С. (Межгосударственный стандарт).

96. Фукс, Г.И. Вязкость и пластичность нефтепродуктов / Г.И. Фукс. – М.: Институт компьютерных технологий. – 2003. – 328 с.

97. Железный, В.П. Теплофизические свойства растворов хладагентов в компрессорных маслах: монография / В.П. Железный, Ю.В. Семенюк. – Одесса: Феникс. – 2013. – 418 с.

98. Железный, В.П. Рабочие тела пароконденсаторных холодильных машин: свойства, анализ, применение: монография / В.П. Железный, Ю.В. Семенюк. – Одесса: Феникс. – 2012. – 420 с..

99. Присадка антиокислительная 4-метил-2,6-дитретичный бутилфенол (Агидол-1). Технические условия: ТУ 38.5901237-90. – Ангарск. – ОАО «ФСК ЕЭС». – 1990. – 18 с.

100. Нефтепродукты. Метод определения наличия водорастворимых кислот и щелочей: ГОСТ 6307-75. – Изд. офиц. – [Действует с 1977–01–01]. – М.: Изд-во стандартов. – 1985. – 7 с. (Национальный стандарт Украины).

101. Дарьян, Л.А. Анализ качества устройства отбора проб, применяемых для хроматографического анализа газов, растворенных в изоляционных жидкостях / Л.А. Дарьян, С.М. Коробейников // Электричество. – 2006. – № 12. – С. 62 – 64.

102. Масла нефтяные турбинные с присадками. Технические условия: ГОСТ 9972-74. – Изд. офиц. – [Действует с 1975–01–01]. – М.: ИПК Издательство стандартов. – 2002. – 5 с. (Межгосударственный стандарт).

103. Нефть и нефтепродукты. Метод определения плотности: ГОСТ 3900-85. – Изд. офиц. – [Действует с 1987–01–01]. – М.: Изд-во стандартов. – 1987. – 38 с. (Национальный стандарт Украины).

104. Нафтопродукти. Прозорі і непрозорі рідини. Визначення



кінематичної в'язкості і розрахунок динамічної в'язкості (ГОСТ 33-2000 (ИСО 3104-94), IDT): ДСТУ ГОСТ 33-2003. [Чинний від 2003–07–01]. – К.: Держспоживстандарт України 2003. – 27 с. (Національний стандарт України).

105. Методические указания по определению содержания ионола в трансформаторных маслах методом газовой хроматографии: СТО 56947007-29.180.010.008-2008. – Изд. офиц. – [Действует с 2007–06–25]. – М.: ОАО ФСК ЕЭС России. – 2008. – 18 с. (Отраслевой нормативный документ).

106. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения: ГОСТ 8.207-76. – Изд. офиц. – [Действует с 1977–01–01]. – М.: ИПК Издательство стандартов. – 2001. – 7 с. (Межгосударственный стандарт).

107. Дёрффель, К. Статистика в аналитической химии / К. Дёрффель. Под ред. Ю.П. Адлера. – М.: Мир. – 1994. – 268 с.

108. 214.2.840.030 Инструкция. Хроматограф «Кристалл 2000М». Методика поверки / – Йошкар-Ола. – СКБ «Хроматэк». – 2000. – 32 с.

109. Чарыков, А.К. Математическая обработка результатов химического анализа / А.К. Чарыков. – Л.: Химия. – 1984. – 168 с.

110. Румшисский, Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента. Справочное руководство / Л.З. Румшисский. – М.: Наука. – 1971. – 192 с.

111. Руководство по газовой хроматографии. Ч.1 / Под ред. Э. Лейбница, Х.Г. Штруппе. – М.: Мир. – 1988. – 480 с.

112. Зайцев, С. В. Газохроматографическое определение коэффициентов распределения в системе «трансформаторное масло – ионол – экстрагент» при экстракции ионола различными объемами экстрагента / С. В. Зайцев, В. А. Кишневский // Науковий та науково-виробничий збірник «Праці Одеського політехнічного університету». – 2014. – Вип. 1 (43). – С. 154 – 158. – ISSN 2076-2429.

113. Зайцев, С. В. Разработка методов газохроматографических

определений содержания растворенных компонентов в энергетических маслах / С. В. Зайцев, В. А. Кишневский, С.Л. Савич // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Харьков. – 2014. – 6/6 (72). – С. 34 – 42. – ISSN 1729-3774.

114. Zaitsev, S. V. Effect of ionol extraction temperature onto its gas chromatographic detection at transformer oil / S. V. Zaitsev // Науковий та науково-виробничий збірник «Праці Одеського політехнічного університету». – 2015. – Вип. 1 (45). – С. 96 – 100. – ISSN 2076-2429.

115. Зайцев, С. В. Разработка газохроматографического метода определения в энергетических маслах ионола и воды методом добавок / С. В. Зайцев, В. А. Кишневский, И.Д. Шуляк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – Харьков. – 2015. – 2/6 (74). – С. 21 – 28. – ISSN 1729-3774.

116. Аракелян, В. Г. Разложение изоляционных жидкостей под действием частичных разрядов, тепла и ультразвукового поля [Текст] / В.Г. Аракелян, Л.А. Дарьян, А.К. Лоханин // Электричество .- 1988.- № 5. - С. 33-36.

117. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. Кн. 1 / Под ред. А.Н. Баратова и А.Я. Корольченко. – М.: Химия. – 1990. – 496 с.

118. Киреев, В.А. Краткий курс физической химии / В.А. Киреев. - М.: Химия. – Изд. 5-е, стереотип. – 1978. – 624 с.

119. Карапетьянц, М.Х. Химическая термодинамика / М.Х. Карапетьянц. М.: Химия. – 1975. – 584 с.

120. Пожарная безопасность. Взрывобезопасность. Справочник / Под ред. А.Н. Баратова. – М.: Химия. – 1987. – 272 с.

121. Зайцев, С.В. Газохроматографические методы определения содержания растворенных в трансформаторных маслах компонентов / С.В. Зайцев, В.А. Кишневский // Науковий та науково-виробничий збірник «Праці Одеського політехнічного університету». – 2013. – Вип. 2 (41). – С. 132 – 135. – ISSN 2076-2429.

122. Зайцев, С. В. Газохроматографическое определение коэффициентов распределения в системе «трансформаторное масло – ионол – экстрагент» / С. В. Зайцев, В. А. Кишнеvский, Б. А. Гуляенко // Науковий та науково-виробничий збірник «Праці Одеського політехнічного університету». – 2013. – Вип. 3 (42). – С. 86 – 90. – ISSN 2076-2429.

123. Зайцев, С.В. Определение содержания ионола в трансформаторном масле методом газо-жидкостной хроматографии с детектором по теплопроводности / С. В. Зайцев, Д. А. Большаков, Г. К. Янковский // Электрические сети и системы. – 2010. – № 1. – С. 58 – 64.

124. Зайцев, С.В. Некоторые вопросы эксплуатации хроматографического комплекса на базе газового хроматографа «Кристалл 2000М» / С. В. Зайцев, Д. А. Большаков, Г. К. Янковский // Электрические сети и системы. – 2010. – № 5. – С. 50 – 60.

125. Зайцев, С.В. Определение влагосодержания трансформаторного масла методом газовой хроматографии. Сообщение 1. Выбор условий и основных процедур выполнения измерений / С.В. Зайцев, Г.А. Иванова, Д.А. Большаков, Г.К. Янковский // Электрические сети и системы. – 2010. – № 6. – С. 4 – 13.

126. Зайцев, С.В. Методы определения коэффициентов распределения ионола в системе «трансформаторное масло – ионол – этиловый спирт». Выбор условий и процедур выполнения измерений / С. В. Зайцев, Д. А. Большаков, Г. К. Янковский // Электрические сети и системы. – 2011. – № 5. – С. 48 – 56.

127. Про підвищення рівня діагностики та експлуатації оливнонаповнених вимірювальних трансформаторів: Розпорядження № 39-р від 10.07.09 р., НЕК «Укренерго», м. Київ. – 6 с. (Нормативний документ Мінпаливенерго України).

128. Вайсбергер, А. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки / А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс. – Пер. с англ. Н.Н. Тихомировой. – Под. ред. Я.М. Варшавского. – М.: Иностранная

література. – 1958. – 520 с.

129. Гобрей, Р.М. Діагностування електроустановок 0,4 – 750 кВ засобами інфрачервоної техніки. Учбово-методичний посібник / Р.М. Гобрей, В.Ф. Чернов, Є.І. Удод. – К.: ДП «НТУКЦ АсЕлЕнерго». – 2007. – 374 с.

130. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. М.: – «Химия». – 1973. – 752 с.

131. Нафта сира та нафтопродукти рідкі. Метод лабораторного визначення густини ареометром (EN ISO 3675:1998, IDT): ДСТУ EN ISO 3675:2012. [Чинний від 2012–09–01]. – К.: Мінекономрозвитку України 2012. – 14 с. (Національний стандарт України).

## Приложение А

# ИНСТРУКЦИЯ ПО ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМУ ОПРЕДЕЛЕНИЮ СОДЕРЖАНИЯ ИОНОЛА И ВОДЫ В МИНЕРАЛЬНЫХ ТРАНСФОРМАТОРНЫХ И ТУРБИННЫХ МАСЛАХ

## Содержание

- А.1. Область применения
- А.2. Обозначения и сокращения
- А.3. Условия выполнения измерений
- А.4. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы
- А.5. Приготовление градуировочных растворов ионола в этаноле
- А.6. Градуирование газового хроматографа для определения содержания ионола в трансформаторных маслах
  - А.6.1. Градуирование хроматографа методом абсолютного градуирования с использованием градуировочных растворов ионола в этаноле
  - А.6.2. Оценка ошибки определения градуировочных коэффициентов
- А.7. Газохроматографическое определение содержания ионола в трансформаторных маслах
  - А.7.1. Газохроматографическое определение в трансформаторном масле содержания ионола при его однократной экстракции этанолом
  - А.7.2. Газохроматографическое определение содержания ионола в трансформаторном масле по методике стандартной добавки ионола
    - А.7.2.1. Вариант «А». Добавка в трансформаторное масло твердого ионола
    - А.7.2.2. Вариант «Б». Добавка в трансформаторное масло ионола

в виде его раствора в этаноле

А.7.3. Оценка погрешностей газохроматографического анализа

А.8. Газохроматографическое определение содержания ионола в турбинных маслах

А.8.1. Газохроматографическое определение содержания ионола в свежем турбинном масле методом добавки твердого ионола к турбинному маслу

А.8.2. Газохроматографическое определение содержания ионола в свежем турбинном масле методом добавки ионола в виде его раствора в этаноле

А.8.3. Газохроматографическое определение в эксплуатационном турбинном масле содержания ионола методом его добавки в виде его раствора в этаноле

А.9. Газохроматографическое определение содержания воды в трансформаторных и турбинных маслах

### **А.1. Область применения**

Инструкция разработана для контроля качества минеральных трансформаторных и турбинных масел с целью обеспечения требований к граничным значениям концентраций ионола и воды в трансформаторных и турбинных маслах в соответствии с нормативными документами СОУ-Н ЕЕ 43.101:2009 «Приймання, застосування та експлуатація трансформаторних масел. Норми оцінювання якості», СОУ-Н НАЕК 006-2011 «Турбінні оливи для енергетичного обладнання ВП АЕС. Технічні вимоги до якості, умов приймання та зберігання», СОУ НАЕК 085:2015 «Експлуатація технологічного комплексу. Турбінні оливи для енергетичного обладнання АЕС. Правила експлуатації», ДСТУ 2572-94 «Продукты химические органические жидкие. Газохроматографический метод определения воды».

Объекты измерений: свежие, подготовленные, эксплуатационные,

регенерированные минеральные трансформаторные и турбинные масла; градуировочные растворы ионола в этаноле. В трансформаторных и турбинных маслах могут быть определены концентрации: ионола – в диапазоне 0,05 – 1 % массовых (% масс.); воды – в диапазоне  $10^{-3}$  – 0,5 % масс.

## **А.2. Обозначения и сокращения**

ГХ – газовая хроматография;

ГР<sub>эс</sub> – градуировочный раствор ионола в этаноле;

ДТП – детектор по теплопроводности;

ПИД – пламенно – ионизационный детектор;

СКО – среднее квадратическое отклонение;

## **А.3. Условия выполнения измерений**

Эксплуатация измерительных и испытательных установок, приборов и вспомогательного оборудования осуществляется при условиях:

температура окружающего воздуха 15 – 35 °С;

относительная влажность окружающего воздуха не более 80 %;

атмосферное давление 84 – 107 кПа;

содержание примесей в окружающем воздухе рабочей зоны в пределах санитарных норм по ГОСТ 12.1.005;

механические воздействия, внешние электрические и магнитные поля, влияющие на работу электрического оборудования, не допускаются.

электрическое питание от сети переменного тока напряжением  $220_{-33}^{+22}$  В и частотой (50±1) Гц;

газ-носитель – гелий по ТУ 51-940-80 (при работе с ДТП);

газ-носитель – азот по ГОСТ 9293-74, или аргон по ГОСТ 10157-79, или гелий по ТУ 51-940-80 (при работе с ПИД);

водород по ГОСТ 3022-80 (при работе с ПИД);	
воздух класса загрязненности 1 по ГОСТ 17433-80 (при работе с ПИД);	
температура экстракции ионола и воды из трансформаторного (турбинного) масла (точность термостатирования $\pm 2$ °С)	(20 $\pm$ 2) °С;
температура измерения плотности трансформаторного (турбинного) масла, этанола и градуировочных растворов ионола (точность термостатирования $\pm 2$ °С)	(20 $\pm$ 2) °С;
температура термостата хроматографической колонки	150 – 200 °С;
температура испарителя хроматографа	250 °С;
температура термостата для ДТП	250 °С;
температура термостата для ПИД	270 °С;
объёмный расход газа-носителя	20 – 40 см <sup>3</sup> /мин;
объёмный расход водорода	20 – 40 см <sup>3</sup> /мин;
объёмный расход воздуха	200 – 300 см <sup>3</sup> /мин.

#### **А.4. Средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы**

При выполнении измерений используют следующие основные средства измерений, вспомогательные устройства, материалы и реактивы:

газовый хроматограф с насадочным испарителем, ДТП или ПИД;

металлическая ГХ-колонка: длина – 2 – 3 м, внутренний диаметр – 3 – 4 мм, сорбент – «Хроматон N-AW» фракция – 0,16 – 0,20 мм, жидкая фаза – 15 % SE-30 (для определения содержания ионола);

металлическая ГХ-колонка: длина – 2 – 3 м, внутренний диаметр – 3 – 4 мм, сорбент – «Полисорб-1» фракция – 0,16 – 0,20 мм; (для определения содержания воды);

микрошприц «Газохром-101» по Лб2.793.000 ПС;

микрошприц МШ-10 по 5Е2.833.106;



весы лабораторные рычажные ВЛР-200г по 1К2.790.300 ПС;  
разновесы Г-2-210 по ГОСТ 7328-82;  
стакан для взвешивания типа СН (склянка Бюкса) по ГОСТ 25336-82  
(диаметр – 32 мм, высота – 50 мм, конус – 34/12);  
стакан В-1-400 ТС ГОСТ 25336-82;  
шприц типа «Рекорд» по ТУ 64-1-3776-83 (объем – 20 см<sup>3</sup>);  
шприц типа «Рекорд» по ТУ 64-1-3776-83 (объем – 2 см<sup>3</sup>);  
колба плоскодонная П-2-250-29/32 ТХС по ГОСТ 25336-82 (емкость  
– 250 мл);  
ступка и пестик фарфоровые № 2 по ГОСТ 9147;  
бумага №1.А.70.Р. ООВ по ГОСТ 18510-87.  
электроплитка ЭПТ 2-2,0/220 по ПЭ 4М 00.000 РЭ;  
термометр ТЛС-2 по ТУ У 33.2-14307481-035:2005 (диапазон измерений  
температуры от 0 °С до 100 °С, цена деления – 1 °С);  
ионол по ТУ 38.5901237-90;  
этанол по ГОСТ 18300-87 (или изопропанол по ГОСТ 9805-84, или  
ацетонитрил по ТУ 6-09-5497-91);  
вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72;

#### **А.5. Приготовление градуировочных растворов ионола в этаноле**

Градуировочные растворы ионола в этаноле используются для градуирования газового хроматографа; расчета порога определения ГХ-детектора по отношению к ионолу; определения содержания ионола в трансформаторном масле с использованием уравнения однократной экстракции ионола из трансформаторного масла жидким экстрагентом (этанолом; изопропанолом; ацетонитрилом); определения содержания ионола в трансформаторном (турбинном) масле методом стандартной добавки ионола.

В таблице А.5.1 указаны рекомендуемые значения концентраций ионола,

$C_w$ , % масс., в градуировочных растворах массой  $M_{p,эс}$ , г, каждый, в этаноле.

Таблица А.5.1 – Концентрации ионола в градуировочных растворах в этаноле

ГР <sub>эс</sub>	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
$C_u$	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4	0,5	0,7	0,8	1,0
$M_{p,эс}$	20	20	20	20	20	20	20	20	20

Приготовление градуировочных растворов ионола в этаноле выполняют весовым методом путем растворения заданного количества твердого ионола в заданном количестве этанола. Основные процедуры и последовательность приготовления градуировочных растворов ионола в этаноле: измельчение твердого ионола до порошкообразного состояния; взвешивание заданного количества этанола; взвешивание заданного количества порошкообразного ионола; приготовление градуировочного раствора ионола; расчет концентрации ионола в градуировочном растворе.

Процедуры приготовления растворов ионола в этаноле: измельчение ионола (масса примерно 1 г) в ступке с помощью пестика до порошкообразного состояния; взвешивание заданного количества этанола ( $M_{эс,i} = 20$  г) в склянке Бюкса; взвешивание заданного количества порошкообразного ионола ( $M_{u,i}$ ); смешивание заданного количества порошкообразного ионола с заданным количеством этанола в склянке Бюкса; расчет концентрации ионола в приготовленном градуировочном растворе в этаноле.

В таблице А.5.2 приведены расчетные значения концентраций ионола в градуировочных растворах в этаноле.

Таблица А.5.2 – Расчетные значения концентраций ионола в градуировочных растворах в этаноле

ГР <sub>эс</sub>	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
$C_{u, \text{треб}, i}$	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4	0,5	0,7	0,8	1,0
$M_{эс, i}$	20	20	20	20	20	20	20	20	20
$M_{u, i}$	0,002	0,01	0,02	0,04	0,08	0,10	0,14	0,16	0,20
$C_{u, \text{расчет}}$	0,01	0,05	0,1	0,20	0,398	0,498	0,695	0,794	0,990

В табл. А.5.2:  $C_{u, \text{треб}, i}$  – требуемое значение концентрации ионола в приготавливаемом  $i$ -ом градуировочном растворе ионола в этаноле, % масс.;  $M_{эс, i}$  – масса этанола, г;  $M_{u, i}$  – масса ионола, г, добавляемая в этанол, для приготовления  $i$ -го градуировочного раствора ионола;  $C_{u, \text{расчет}}$  – расчетное значение концентрации ионола в приготавливаемом  $i$ -ом градуировочном растворе ионола в этаноле, % масс.

Расчетные значения концентраций ионола  $C_{u, \text{расчет}}$ , % масс., в приготавливаемых градуировочных растворах ионола в этаноле определяют по формуле:

$$C_{u, \text{расчет}} = \frac{100 \cdot M_{u, i}}{M_{u, i} + M_{эс, i}}. \quad (\text{А.5.1})$$

Приготовленные градуировочные растворы ионола в этаноле допускается хранить при комнатной температуре в темном месте не более 1 года.

Результаты приготовления комплекта градуировочных растворов ионола в этаноле оформляются в виде «Паспорта комплекта градуировочных растворов ионола в этаноле» (табл. А.5.3).

Таблица А.5.3 – Паспорт комплекта градуировочных растворов ионола  
в этаноле

ГР <sub>эс</sub>	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
$C_u$	0,01	0,05	0,099	0,20	0,398	0,498	0,695	0,794	0,990
$M_{эс,i}$	~ 20	~ 20	~ 20	~ 20	~ 20	~ 20	~ 20	~ 20	~ 20

В табл. А.5.3:  $C_u$  – концентрация ионола в градуировочном растворе, % масс.;  $M_{эс,i}$  – масса градуировочного раствора, г;  $\delta_{эс}$  – относительная погрешность расчета концентрации ионола в градуировочном растворе в этаноле, %.

## **А.6. Градуирование газового хроматографа для определения содержания ионола в трансформаторных маслах**

### **А.6.1. Градуирование хроматографа методом абсолютного градуирования с использованием градуировочных растворов ионола в этаноле**

А.6.1.1. Измерительные процедуры распространяется на операции градуирования газового хроматографа для ГХ-определения содержания ионола в трансформаторных маслах по методикам: однократной экстракции ионола из трансформаторного масла жидким экстрагентом (этанолом, изопропанолом, ацетонитрилом); стандартной добавки ионола.

Градуирование хроматографа выполняют методом абсолютного градуирования с использованием градуировочных растворов ионола в этаноле (или в изопропанолем, или в ацетонитриле).

А.6.1.2. Для градуирования газового хроматографа используют градуировочные растворы ионола в этаноле. В таблице А.6.1 указаны рекомендуемые значения концентраций ионола,  $C_i^{град}$ , % масс., в градуировочных растворах в этаноле.

Таблица А.6.1 – Концентрации ионола в градуировочных растворах в этаноле

ГР <sub>эс</sub>	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4	№ 5	№ 6	№ 7	№ 8	№ 9
$C_i^{град}$	0,01	0,05	0,1	0,2	0,4	0,5	0,7	0,8	1,0

А.6.1.3. Градуирование газового хроматографа выполняют в следующей последовательности: а) налить в стакан для взвешивания соответствующие градуировочные растворы; б) из стакана для взвешивания с помощью микрошприца ввести объём  $V_{град}$ , мм<sup>3</sup>, градуировочного раствора, например № 1 с концентрацией ионола в нём,  $C_1^{град}$ , % масс., в испаритель хроматографа; в) измерить площадь ГХ-пика ионола  $S_i$  для конкретного градуировочного раствора (операции ввода градуировочного раствора в испаритель хроматографа выполнить не менее 3-х раз); г) рассчитать среднюю площадь ГХ-пика ионола  $S_{средн}^{град,1}$ ; д) относительное СКО трёх параллельных измерений площадей ГХ-пиков  $\sigma_s$  для ионола не должно превышать значение 5 % и определяется по формуле:

$$\sigma_s = \frac{100}{S_{средн}^{град,1}} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (S_i - S_{средн}^{град,1})^2}{n-1}}, \quad (\text{А.6.1})$$

где  $S_i$  – площадь  $i$ -го ГХ-пика ионола;

$n = 3$  – количество параллельных измерений ГХ-пиков ионола;

$i$  – порядковый номер ГХ-пика ионола;

$S_{средн}^{град,1}$  – средняя площадь ГХ-пика ионола, определяемая по формуле:

$$S_{средн}^{град,1} = \frac{S_1 + S_2 + S_3}{3}, \quad (\text{А.6.2})$$

где  $S_1, S_2, S_3$  – значения единичных площадей ГХ-пиков ионола при

выполнении 3-х параллельных измерений.

Градуировочный коэффициент для градуировочного раствора № 1 определяют по формуле:

$$K_{\text{№1}} = \frac{C_{\text{средн}}^{\text{град.1}} \cdot V_{\text{град}}}{100 \cdot S_{\text{средн}}^{\text{град.1}}}. \quad (\text{A.6.3})$$

Для градуировочных растворов № 2 – № 9 выполняются операции по п. б) – г) аналогично градуировочному раствору № 1. Средний градуировочный коэффициент  $K_{\text{средн}}^{\text{град}}$  определяют как среднее арифметическое градуировочных коэффициентов для всех градуировочных растворов № 1 – № 9 при  $n = 9$  и вычисляют по формуле:

$$K_{\text{средн}}^{\text{град}} = \frac{K_{\#1} + K_{\#2} + K_{\#3} + K_{\#4} + K_{\#5} + K_{\#6} + K_{\#7} + K_{\#8} + K_{\#9}}{n}. \quad (\text{A.6.4})$$

Концентрацию ионола в экстракте этанола,  $C_{\text{сн}}$ , % масс., (после экстракции ионола из анализируемой пробы трансформаторного масла этанолом) рассчитывают по формуле:

$$C_{\text{сн}} = \frac{100 \cdot K_{\text{средн}}^{\text{град}} \cdot S_{\text{экстр}}}{V_{\text{экстр}}}, \quad (\text{A.6.5})$$

где  $K_{\text{средн}}^{\text{град}}$  – средний градуировочный коэффициент;

$V_{\text{экстр}}$  – объём введенного экстракта этанола в испаритель хроматографа (после экстракции ионола из анализируемой пробы трансформаторного масла этанолом), мм<sup>3</sup>;

$S_{\text{экстр}}$  – средняя площадь ГХ-пика ионола после выполнения 3-х кратных измерений единичных ГХ-пигов для вводимых объёмов экстрактов этанола в испаритель хроматографа.

Объёмы градуировочных растворов, например  $10 \text{ мм}^3$ , взятые микрошприцем из соответствующих стаканов для взвешивания с соответствующими градуировочными растворами, и вводимые с помощью микрошприца в испаритель хроматографа, должны быть одинаковыми.

А.6.1.4. Перед началом измерений при определении концентрации ионола в трансформаторном масле, выполняется уточнение значения градуировочного коэффициента  $K_{\text{средн}}^{\text{град}}$  путем анализа градуировочного раствора № 5. Допустимым является изменение градуировочного коэффициента  $\Delta K_{\text{сн}}$  не более чем на  $\pm 10 \%$  относительных по сравнению с градуировочным коэффициентом  $K_{\text{средн}}^{\text{град}}$ , полученном при градуировании газового хроматографа с использованием комплекта градуировочных растворов № 1 – № 9:

$$\Delta K_{\text{сн}} = 100 \cdot \left( 1 - \frac{K_{\text{№5}}}{K_{\text{средн}}^{\text{град}}} \right) \leq | 10 \% | . \quad (\text{A.6.6})$$

Если  $\Delta K_{\text{сн}} > | 10 \% |$ , то не обходимо выполнить переградуирование хроматографа.

А.6.1.5. Результаты градуирования газового хроматографа оформляются в виде протокола, содержащего следующую информацию: номер газового хроматографа; дата градуирования хроматографа; температура в лаборатории; используемый комплект градуировочных растворов; градуировочная характеристика  $K_{\text{средн}}^{\text{град}}$ .

## А.6.2. Оценка ошибки определения градуировочных коэффициентов

Оценку ошибки определения градуировочных коэффициентов выполняют с учетом требований ГОСТ 8.207-76 «Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения» и СОУ-Н ЕЕ 46.302:2006 «Підготовка та проведення

хроматографічного аналізу газів, відібраних із газового реле, і газів, розчинених у ізоляційному маслі маслосповненого електрообладнання. Методичні вказівки».

Определяют среднее арифметическое значение  $K_{cp,I}$  по формуле:

$$K_{cp,I} = \frac{\sum K_i}{n}, \quad (\text{A.6.7})$$

где  $n$  – число измерений значения  $K_i$  каждого градуировочного коэффициента, полученного при нескольких различных концентрациях компонента в растворителе.

Определяют отклонения отдельного измеренного значения  $K_i$  от среднего значения  $K_{cp,I}$

$$|\Delta K_i| = |K_i - K_{cp,I}|. \quad (\text{A.6.8})$$

Определяют вспомогательные величины  $|\Delta K_i|^2$ ,  $\sum |\Delta K_i|^2$  и величину дисперсии  $v_{K_i}^2$  для  $K_i$  по формуле:

$$v_{K_i}^2 = \frac{\sum |\Delta K_i|^2}{n-1}. \quad (\text{A.6.9})$$

Определяют среднеквадратическое отклонение значения  $K_i$  по формуле:

$$v_{K_i} = \sqrt{v_{K_i}^2}. \quad (\text{A.6.10})$$

Определяют доверительный диапазон  $K_i$ , значения которого характеризуют абсолютную случайную ошибку определения  $K_i$  по формуле:



$$\Delta K_i = \frac{v_{K_i} \cdot t(P,t)}{\sqrt{n}}. \quad (\text{A.6.11})$$

При выполнении измерений доверительная вероятность принимается равной  $P = 0,95$ . В табл. А.6.2 приведены значения  $t(P,f)$  для доверительной вероятности  $P = 0,95$  в зависимости от числа измерений  $n$ .

Таблица А.6.2 – Значения  $t(P,f)$  для доверительной вероятности  $P = 0,95$  при различных значениях  $n$

$n$	2	3	4	5	6	7
$t(P,f)$	12,7	4,3	3,18	2,78	2,57	2,45

Доверительный диапазон может выражаться как в абсолютных, так и в относительных единицах (%). В последнем случае доверительный интервал (неисключенную систематическую ошибку) определяют по формуле:

$$\Delta K_i^{\text{оми}} = \frac{\Delta K_i \cdot 100}{K_{\text{cp},i}}. \quad (\text{A.6.12})$$

Результат определения значения записывают в виде:

$$K_{i,\text{рез}} = K_i \pm \Delta K_i. \quad (\text{A.6.13})$$

### **А.7. Газохроматографическое определение содержания ионола в трансформаторных маслах**

Измерительные процедуры распространяются на операции ГХ-определения содержания ионола в трансформаторных маслах по методикам: однократной экстракции ионола из трансформаторного масла этанолом; стандартной добавки в трансформаторное масло твердого ионола;

стандартной добавки в трансформаторное масло ионола в виде его раствора в этаноле.

Определение в трансформаторном масле содержания ионола основано на его изотермической экстракции из пробы анализируемого трансформаторного масла экстрагентом (этанолом) и последующем ГХ-анализе полученного экстракта.

### **А.7.1. Газохроматографическое определение в трансформаторном масле содержания ионола при его однократной экстракции этанолом**

**А.7.1.1. Основные измерительные операции:** уточнение значения градуировочного коэффициента  $K_{\text{средн}}^{\text{град}}$  с использованием градуировочного раствора ионола в этаноле; определение коэффициентов распределения  $K_u$  для ионола в системе «трансформаторное масло – ионол – этанол» (при необходимости); выполнение измерительных операций и расчет концентрации ионола в анализируемом трансформаторном масле. Измерение плотности анализируемого трансформаторного масла по ГОСТ 3900-85.

**Подготовка пробы анализируемого трансформаторного масла.** В шприце № 1 типа «Рекорд» поршень вывести в крайнее нижнее положение; поместить в шприц  $V_{\text{мл}} = 5 \text{ см}^3$  анализируемого трансформаторного масла; добавить в шприц  $V_{\text{сп}} = 1 \text{ см}^3$  этанола; герметизировать шприц заглушкой, интенсивно встряхивать 2 мин, установить в стакан в вертикальном положении заглушкой вверх (отстаивание шприца выполнять 2 ч).

**Экстракция ионола из трансформаторного масла и измерение площадей хроматографических пиков.** Установить шприц № 1 (проба анализируемого трансформаторного масла) в штатив в вертикальном положении заглушкой вверх и снять заглушку; поршнем шприца переместить смесь «трансформаторное масло – этанол» как можно ближе к канюле шприца; отобрать с помощью шприца объемом 1 – 2 см<sup>3</sup> экстракт ионола из шприца № 1 и перенести спиртовой экстракт в накопительную ёмкость; с

помощью микрошприца отобрать из накопительной ёмкости и затем ввести 1 – 10 мм<sup>3</sup> экстракта ионола в испаритель хроматографа; измерить площадь хроматографического пика ионола; операции ввода экстракта ионола в испаритель хроматографа выполнить не менее 3-х раз; рассчитать среднюю площадь ГХ-пика ионола  $S_1^{cn}$ ; относительное СКО ( $\sigma_s$ ) для трёх параллельных измерений площадей ГХ-пигов не должно превышать значение 5 %; по градуировочной характеристике определить среднюю концентрацию ионола  $C_1^{cn}$  в экстракте, соответствующую средней площади ГХ-пика ионола  $S_1^{cn}$ .

Относительное СКО ( $\sigma_s$ ) для трёх параллельных измерений площадей ГХ-пигов определяют по формуле (А.6.1). Среднюю площадь ГХ-пика определяют по формуле (А.6.2).

#### **Расчет концентрации ионола в трансформаторном масле.**

Концентрацию ионола,  $C_o$ , % масс. в анализируемой пробе трансформаторного масла вычисляют по формуле:

$$C_o = 100 \cdot C_1^{cn} \cdot \frac{K_u + \frac{V_{сп}}{V_{мм}}}{\rho_{мм}}, \quad (\text{А.7.1})$$

где  $C_1^{cn}$  – концентрация ионола в экстракте из пробы трансформаторного масла, г/см<sup>3</sup> (определяется по результатам градуирования);

$\rho_{мм}$  – плотность пробы трансформаторного масла, г/см<sup>3</sup>;

$K_u$  – коэффициента распределения ионола для данного анализируемого трансформаторного масла в системе «трансформаторное масло – ионол – этанол».

**А.7.1.2. Определение коэффициента распределения для ионола в системе «трансформаторное масло – ионол – этанол».** Перед определением коэффициента распределения для ионола  $K_u$  в системе «трансформаторное масло – ионол – этанол» выполняется очистка

трансформаторного масла по п. А.7.1.3. При использовании в качестве экстрагента ионола из трансформаторного масла изопропанола или ацетонитрила коэффициент распределения для ионола  $K_u$  определяется в системе «трансформаторное масло – ионол – изопропанол (или ацетонитрил)». Определение коэффициента распределения для ионола в системе «трансформаторное масло – ионол – этанол» выполняется методом стандартной добавки ионола к очищенному силикагелем трансформаторному маслу в виде раствора ионола в этаноле.

Подготовка к выполнению измерительных процедур: а) определение плотности  $\rho_{cn}$  аттестованного стандартного раствора ионола в этаноле выполняют на основе данных из Паспорта на аттестованный стандартный раствор ионола в этаноле. Значение  $\rho_{cn}$  – при температуре выполнения экстракции ионола из трансформаторного масла; б) измерение плотности анализируемого трансформаторного масла  $\rho_{mm}$  по ГОСТ 3900-85.

**Рабочая проба анализируемого трансформаторного масла:** в шприце № 1 типа «Рекорд» поршень вывести в крайнее нижнее положение; поместить в шприц  $V_{mm} = 5 \text{ см}^3$  очищенного анализируемого трансформаторного масла; добавить в шприц  $V_{cn} = 1 \text{ см}^3$  этанола; герметизировать шприц заглушкой, интенсивно встряхивать 2 мин, установить в стакан в вертикальном положении заглушкой вверх (отстаивание выполнять 2 ч).

**Сравнительная проба анализируемого трансформаторного масла.** В шприце № 2 типа «Рекорд» поршень вывести в крайнее нижнее положение; поместить в шприц  $V_{mm} = 5 \text{ см}^3$  очищенного силикагелем анализируемого трансформаторного масла; добавить в шприц  $V_{cn} = 1 \text{ см}^3$  стандартного образца ионола в виде его раствора в этаноле (1 % масс.); герметизировать шприц заглушкой, интенсивно встряхивать 2 мин, установить в стакан в вертикальном положении заглушкой вверх (отстаивание выполнять 2 ч).

**Экстракция ионола из трансформаторного масла и измерение площадей хроматографических пиков:**

А. Установить шприц № 1 (рабочая проба анализируемого трансформаторного масла) в штатив в вертикальном положении заглушкой вверх и снять заглушку; поршнем шприца смесь «трансформаторное масло – этанол» переместить как можно ближе к канюле шприца; отобрать с помощью шприца объёмом  $1 - 2 \text{ см}^3$  экстракт ионола из шприца № 1 и перенести спиртовой экстракт в накопительную ёмкость; с помощью микрошприца отобрать из накопительной ёмкости и затем ввести  $1 - 10 \text{ мм}^3$  экстракта ионола в испаритель хроматографа; измерить площадь хроматографического пика ионола; операции ввода экстракта ионола в испаритель хроматографа выполнить не менее 3-х раз; рассчитать среднюю площадь ГХ-пика ионола  $S_{\text{раб}}$ ; относительное СКО ( $\sigma_s$ ) для трёх параллельных измерений площадей ГХ-пигов определяют по формуле (А.6.1). Среднюю площадь ГХ-пика определяют по формуле (А.6.2).

Б. Установить шприц № 2 (сравнительная проба анализируемого трансформаторного масла) в штатив в вертикальном положении заглушкой вверх и снять заглушку; поршнем шприца смесь «трансформаторное масло – этанол» переместить как можно ближе к канюле шприца; отобрать с помощью шприца объёмом  $1 - 2 \text{ см}^3$  экстракт ионола из шприца № 2 и перенести экстракт в накопительную ёмкость; с помощью микрошприца отобрать из накопительной ёмкости и затем ввести  $1 - 10 \text{ мм}^3$  экстракта ионола в испаритель хроматографа; измерить площадь ГХ-пика ионола; операции ввода экстракта ионола в испаритель хроматографа выполнить не менее 3-х раз; рассчитать среднюю площадь ГХ-пика ионола  $S_{\text{срав}}$ ; относительное СКО ( $\sigma_s$ ) для трёх параллельных измерений площадей ГХ-пигов определяют по формуле (А.6.1). Среднюю площадь ГХ-пика определяют по формуле (А.6.2).

В. Объёмы экстрактов, взятые из соответствующих накопительных ёмкостей, и вводимые с помощью микрошприца в испаритель хроматографа, должны быть одинаковыми.

**Расчет значения коэффициента распределения для ионола.** Расчет

коэффициента распределения для ионола  $K_u$  для данного анализируемого трансформаторного масла выполняют по формуле:

$$K_u = K_u^{анал} = \frac{100 \cdot C_{сн} \cdot V_{сн} \cdot \rho_{сн} \cdot S_{раб}}{V_{сн} \cdot \rho_{тм} \cdot (S_{срав} - S_{раб})} - \frac{V_{сн}}{V_{тм}}, \quad (A.7.2)$$

где  $C_{сн}$  – концентрация ионола в стандартном образце растворе ионола в этаноле (г ионола на 1 г этанола);

$\rho_{тм}$  – плотность анализируемого трансформаторного масла, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_{сн}$  – плотность стандартного образца раствора ионола в этаноле, г/см<sup>3</sup>

(принимается равной плотности этанола);

$V_{тм}$  – объём анализируемого трансформаторного масла в шприце, см<sup>3</sup>;

$V_{сн}$  – объём этанола (стандартного образца раствора ионола в этаноле), добавленного к трансформаторному маслу в шприце, см<sup>3</sup>;

$S_{раб}$  – среднее значение площади ГХ-пиков ионола после анализов экстрактов из рабочей пробы анализируемого трансформаторного масла;

$S_{срав}$  – среднее значение площади ГХ-пиков ионола после анализов экстрактов из сравнительной пробы анализируемого трансформаторного масла.

### A.7.1.3 Очистка трансформаторного масла силикагелем.

Очистку трансформаторного масла и его осушку от свободной и растворенной воды выполняют с использованием прокаленного при температуре 180 °С силикагеля: к 100 г трансформаторного масла добавляют 20 г силикагеля, полученную гетерогенную смесь нагревают до температуры 80 °С и выдерживают 6 час при перемешивании механической мешалкой; полученную горячую гетерогенную смесь фильтруют через фильтровальную бумагу по ГОСТ 12026-76 и охлаждают до температуры 20 °С; охлажденный фильтрат трансформаторного масла фильтруют через фильтровальную бумагу по ГОСТ 12026-76 и используют для ГХ-определения содержания

ионола.

### **А.7.2. Газохроматографическое определение содержания ионола в трансформаторном масле по методике стандартной добавки ионола**

Методика может быть использована при значении кислотного числа менее 0,1 мг КОН на 1 г анализируемого трансформаторного масла, определяемого по ГОСТ 5985-79. При значении кислотного числа более 0,1 мг КОН на 1 г анализируемого трансформаторного масла выполняется подготовка пробы трансформаторного масла к анализу по п. А.7.1.3 путем очистки анализируемого трансформаторного масла с помощью силикагеля.

#### **А.7.2.1. Вариант «А». Добавка в трансформаторное масло твердого ионола**

Основные измерительные операции: подготовка рабочей и сравнительной проб анализируемого трансформаторного масла; выполнение измерительных операций, расчет концентрации ионола в анализируемом трансформаторном масле. Измерение плотности трансформаторного масла выполняют по ГОСТ 3900-85.

**Приготовление сравнительной пробы трансформаторного масла:** в стаканчик для взвешивания налить 5 см<sup>3</sup> анализируемого трансформаторного масла и добавить в него 0,015 г твердого ионола; разместить стаканчик со смесью трансформаторного масла и ионола на электроплитке и при температуре 50 °С растворить твердый ионола; полученную гомогенную жидкую смесь сравнительного раствора ионола в анализируемом трансформаторном масле охладить до комнатной температуры.

**Рабочая проба анализируемого трансформаторного масла:** в шприце № 1 типа «Рекорд» поршень вывести в крайнее нижнее положение; поместить в шприц  $V_{mm} = 5 \text{ см}^3$  анализируемого трансформаторного масла; добавить в шприц  $V_{cn} = 1 \text{ см}^3$  этанола; герметизировать шприц заглушкой, интенсивно встряхивать 2 мин, установить в стакан в вертикальном

положении заглушкой вверх (отстаивание выполнять 2 ч).

**Сравнительная проба анализируемого трансформаторного масла:** в шприце № 2 типа «Рекорд» поршень вывести в крайнее нижнее положение; поместить в шприц  $V_{mm} = 5 \text{ см}^3$  сравнительной пробы анализируемого трансформаторного масла; добавить в шприц  $V_{cn} = 1 \text{ см}^3$  этанола; герметизировать шприц заглушкой, интенсивно встряхивать 2 мин, установить в стакан в вертикальном положении заглушкой вверх (отстаивание выполнять 2 ч).

**Экстракция ионола из трансформаторного масла и измерение площадей хроматографических пиков:**

А. Установить шприц № 1 (рабочая проба анализируемого трансформаторного масла) в штатив в вертикальном положении заглушкой вверх, снять заглушку; поршнем шприца смесь «трансформаторное масло – этанол» переместить как можно ближе к канюле шприца; отобрать с помощью шприца объёмом 1 – 2  $\text{см}^3$  экстракт ионола из шприца № 1 и перенести экстракт в накопительную ёмкость; с помощью микрошприца отобрать из накопительной ёмкости и затем ввести 1 – 10  $\text{мм}^3$  экстракта ионола в испаритель хроматографа; измерить площадь ГХ-пика ионола; операции ввода экстракта ионола в испаритель хроматографа выполнить не менее 3-х раз; рассчитать среднюю площадь ГХ-пика ионола  $S_{\text{раб}}$ . Относительное СКО ( $\sigma_s$ ) для трёх параллельных измерений площадей ГХ-пиков определяют по формуле (А.6.1). Среднюю площадь ГХ-пика определяют по формуле (А.6.2).

Б. Установить шприц № 2 (сравнительная проба анализируемого трансформаторного масла) в штатив в вертикальном положении заглушкой вверх и снять заглушку; поршнем шприца смесь «трансформаторное масло – этанол» переместить как можно ближе к канюле шприца; отобрать с помощью шприца объёмом 1 – 2  $\text{см}^3$  экстракт ионола из шприца № 2 и перенести экстракт в накопительную ёмкость; с помощью микрошприца отобрать из накопительной ёмкости и затем ввести 1 – 10  $\text{мм}^3$  экстракта



ионола в испаритель хроматографа; измерить площадь ГХ-пика ионола; операции ввода экстракта ионола в испаритель хроматографа выполнить не менее 3-х раз; рассчитать среднюю площадь ГХ-пика ионола  $S_{срав}$ .

Относительное СКО ( $\sigma_s$ ) для трёх параллельных измерений площадей ГХ-пиков определяют по формуле (А.6.1). Среднюю площадь ГХ-пика определяют по формуле (А.6.2).

В. Объёмы экстрактов, взятые из соответствующих накопительных ёмкостей и вводимые с помощью микрошприца в испаритель хроматографа, должны быть одинаковыми.

### **Расчет концентрации ионола в трансформаторном масле.**

Концентрацию ионола в трансформаторном масле,  $C_A$ , % масс., вычисляют по формуле:

$$C_A = \frac{100 \cdot M \cdot S_{раб}}{V_{тм} \cdot \rho_{тм} \cdot (S_{срав} - S_{раб})}, \quad (\text{А.7.3})$$

где  $S_{раб}$  – среднее значение площади ГХ-пика ионола, соответствующее концентрации ионола в экстракте из рабочей пробы трансформаторного масла;

$S_{срав}$  – среднее значение площади ГХ-пика ионола, соответствующее концентрации ионола в экстракте из сравнительной пробы трансформаторного масла;

$V_{тм}$  – объём анализируемой пробы трансформаторного масла, см<sup>3</sup>, в который добавлен твердый ионол в количестве  $M$ , г;

$\rho_{тм}$  – плотность пробы анализируемого трансформаторного масла, г/см<sup>3</sup>.

### **А.7.2.2. Вариант «Б». Добавка в трансформаторное масло ионола в виде его раствора в этаноле**

Основные измерительные операции: подготовка рабочей и сравнительной проб анализируемого трансформаторного масла; выполнение измерительных операций; расчет концентрации ионола в анализируемом

трансформаторном масле. Определение плотности  $\rho_{сн}$  стандартного раствора ионола в этиловом спирте выполняют на основе данных из Паспорта на аттестованный стандартный раствор ионола в этаноле. Значение  $\rho_{сн}$  – при температуре выполнения экстракции ионола из трансформаторного масла. Плотность трансформаторного масла  $\rho_{мм}$  измеряют по ГОСТ 3900-85.

**Рабочая проба анализируемого трансформаторного масла.** В шприце № 1 типа «Рекорд» поршень вывести в крайнее нижнее положение; поместить в шприц  $V_{мм} = 5 \text{ см}^3$  анализируемого трансформаторного масла; добавить в шприц  $V_{сн} = 1 \text{ см}^3$  этанола; герметизировать шприц заглушкой, интенсивно встряхивать 2 мин, установить в стакан в вертикальном положении заглушкой вверх (отстаивание выполнять 2 ч).

**Сравнительная проба анализируемого трансформаторного масла.** В шприце № 2 типа «Рекорд» поршень вывести в крайнее нижнее положение; поместить в шприц  $V_{мм} = 5 \text{ см}^3$  анализируемого трансформаторного масла; добавить в шприц  $V_{сн} = 1 \text{ см}^3$  стандартного образца ионола - раствора ионола в этаноле (1 % масс.); герметизировать шприц заглушкой, интенсивно встряхивать 2 мин, установить в стакан в вертикальном положении заглушкой вверх (отстаивание выполнять 2 ч).

**Экстракция ионола из трансформаторного масла и измерение площадей хроматографических пиков:**

А. Установить шприц № 1 (рабочая проба анализируемого трансформаторного масла) в штатив в вертикальном положении заглушкой вверх и снять заглушку; поршнем шприца переместить смесь «трансформаторное масло – этанол» как можно ближе к канюле шприца; отобрать с помощью шприца объёмом 1 – 2  $\text{см}^3$  экстракт ионола из шприца № 1 и перенести экстракт в накопительную ёмкость; с помощью микрошприца отобрать из накопительной ёмкости и затем ввести 1 – 10  $\text{мм}^3$  экстракта ионола в испаритель хроматографа; измерить площадь ГХ-пика ионола; операции ввода экстракта ионола в испаритель хроматографа выполнить не менее 3-х раз; рассчитать среднюю площадь ГХ-пика ионола

$S_{раб}$ . Относительное СКО ( $\sigma_s$ ) для трёх параллельных измерений площадей ГХ-пиков определяют по формуле (А.6.1). Среднюю площадь ГХ-пика определяют по формуле (А.6.2).

Б. Установить шприц № 2 (сравнительная проба анализируемого трансформаторного масла) в штатив в вертикальном положении заглушкой вверх и снять заглушку; поршнем шприца переместить смесь «трансформаторное масло – этанол» как можно ближе к канюле шприца; отобрать с помощью шприца объёмом 1 – 2 см<sup>3</sup> экстракт ионола из шприца № 2 и перенести экстракт в накопительную ёмкость; с помощью микрошприца отобрать из накопительной ёмкости и затем ввести 1 – 10 мм<sup>3</sup> экстракта ионола в испаритель хроматографа; измерить площадь ГХ-пика ионола; операции ввода экстракта ионола в испаритель хроматографа выполнить не менее 3-х раз; рассчитать среднюю площадь ГХ-пика ионола  $S_{срав}$ . Относительное СКО ( $\sigma_s$ ) для трёх параллельных измерений площадей ГХ-пиков определяют по формуле (А.6.1). Среднюю площадь ГХ-пика определяют по формуле (А.6.2).

В. Объёмы экстрактов, взятые из соответствующих накопительных ёмкостей, и вводимые с помощью микрошприца в испаритель хроматографа, должны быть одинаковыми.

### **Расчет концентрации ионола в трансформаторном масле.**

Расчет концентрации ионола  $C_B$ , % масс., в анализируемом трансформаторном масле выполняется по формуле:

$$C_B = \frac{100 \cdot C_{cn} \cdot V_{cn} \cdot \rho_{cn} \cdot S_{раб}}{V_{cn} \cdot \rho_{тм} \cdot (S_{срав} - S_{раб})}, \quad (A.7.4)$$

где  $C_{cn}$  – концентрация ионола в стандартном образце растворе ионола в этаноле (г ионола на 1 г этанола);

$\rho_{тм}$  – плотность анализируемого трансформаторного масла, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_{сн}$  – плотность стандартного образца раствора ионола в этаноле, г/см<sup>3</sup>  
(принимается равной плотности этанола);

$V_{mm}$  – объём анализируемого трансформаторного масла в шприце, см<sup>3</sup>;

$V_{сн}$  – объём этанола (стандартного образца раствора ионола в этаноле),  
добавленного к трансформаторному маслу в шприце, см<sup>3</sup>;

$S_{раб}$  – среднее значение площади ГХ-пиков ионола после анализов  
экстрактов из рабочей пробы анализируемого трансформаторного масла;

$S_{срав}$  – среднее значение площади ГХ-пиков ионола после анализов  
экстрактов из сравнительной пробы анализируемого трансформаторного  
масла.

### **А.7.3. Оценка погрешностей газохроматографического анализа**

Суммарные погрешности результатов определений значений коэффициентов распределения  $K_u$  для ионола и содержания ионола  $C_O, C_A, C_B$  в трансформаторном масле оценивают в соответствии с требованиями ГОСТ 8.207-76 «Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения».

Оценку рассеивания результатов измерения выполняют по ниже приведенным формулам на каждом этапе хроматографического анализа.

**Результат измерения и оценка его среднего квадратического отклонения.**

Среднее квадратическое отклонение результата измерения  $S_x$  от среднего арифметического значения измерения  $x_c$  рассчитывают по формуле:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x_c)^2}{n \cdot (n - 1)}}, \quad (\text{A.7.5})$$

где  $n$  – количество измерений;

$x_i$  – результат  $i$ -го единичного измерения.

Доверительный диапазон  $\varepsilon$  (без учета знака) случайной погрешности результата измерения определяют по формуле:

$$\varepsilon = t_{(p,f)} \cdot S_x, \quad (\text{A.7.6})$$

где  $t_{(p,f)}$  – коэффициент нормированных отклонений в зависимости от числа степеней свободы  $f = n - 1$ . При  $n = 5$  и  $P = 0,95$ ,  $t_{(p,f)} = 2,78$ .

Среднеквадратическую относительную погрешность измерения  $\Theta_i$  (в %) определяют по формуле:

$$\Theta_i = 100 \cdot \frac{S_x}{x_c}. \quad (\text{A.7.7})$$

**Доверительный диапазон неисключенной систематической погрешности результата измерения.** Неисключенная систематическая погрешность результата измерения образуется из составляющих, в качестве которых могут быть неисключенные систематические погрешности метода измерений, средств измерений и т.п.

Относительную неисключенную систематическую погрешность  $\Theta_{i(\text{отн})}$  рассчитывают по формуле:

$$\Theta_{i(\text{отн})} = k \cdot \sqrt{\sum \Theta_i^2}, \quad (\text{A.7.8})$$

где  $\Theta_i$  – относительная неисключенная систематическая погрешность каждого этапа процедуры измерения;

$k$  – коэффициент, определяемый в зависимости от принятой доверительной вероятности и зависимый от числа суммируемых погрешностей:  $k = 1,1$  при доверительной вероятности  $P = 0,95$  и числе суммируемых погрешностей  $m = 3$ .

Границу суммарной погрешности результата измерения  $\Delta$  оценивают в зависимости от величины отношения  $\Theta_{i(отн)}/S_x$ . Если это отношение менее 0,8, то  $\Delta = \varepsilon$ . Если это отношение более 8, то  $\Delta = \Theta_{i(отн)}$ . Если это отношение находится в интервале 0,8 – 8, то значение  $\Delta$  рассчитывают по формуле:

$$\Delta = K \cdot S_y, \quad (\text{A.7.9})$$

где  $K$  – коэффициент, который зависит от отношения случайной и неисключенной систематической погрешности;

$S_y$  – суммарное среднеквадратическое отклонение результата измерения.

Коэффициент  $K$  рассчитывают по формуле:

$$K = \frac{\varepsilon + \Theta_{i(отн)}}{S_x + \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{\Theta_i^2}{3}}}, \quad (\text{A.7.10})$$

где  $m$  – число суммированных погрешностей.

Суммарное среднеквадратическое отклонение результата измерения рассчитывают по формуле:

$$S_y = \sqrt{\sum_{i=1}^m \frac{\Theta_i^2}{3} + (S_x)^2}. \quad (\text{A.7.11})$$

Оценка  $S_x$  и  $\Theta_i$  может быть выражена в абсолютных единицах.

Абсолютную неисключенную систематическую погрешность рассчитывают по формуле:

$$\Theta_{i(абс)} = x_c \cdot \Theta_{i(отн)}. \quad (\text{A.7.12})$$

Результат измерения должен быть представлен в виде:

$$x_c \pm \Delta. \quad (\text{A.7.13})$$

## **А.8. Газохроматографическое определение содержания ионола в турбинных маслах**

ГХ-определение содержания ионола в турбинном масле основано на экстракции ионола из анализируемого турбинного масла жидким экстрагентом (этанолом, ацетонитрилом, изопропанолом) в изотермических условиях экстракции и последующего ГХ-анализа полученного экстракта.

Градуирование хроматографа выполняют методом абсолютного градуирования с использованием градуировочных растворов ионола в этаноле (или в изопропаноле, или в ацетонитриле).

ГХ-определение содержания ионола в турбинных маслах выполняют по следующим методикам:

ГХ-определение содержания ионола в свежем турбинном масле методом добавки твердого ионола к турбинному маслу;

ГХ-определение содержания ионола в свежем турбинном масле методом добавки ионола в виде его раствора в этаноле;

ГХ-определение содержания ионола в эксплуатационном турбинном масле методом добавки ионола в виде его раствора в этаноле.

### **А.8.1. Газохроматографическое определение содержания ионола в свежем турбинном масле методом добавки твердого ионола к турбинному маслу**

Методика определения содержания ионола в свежем турбинном масле может быть использована при значении кислотного числа менее 0,1 мг КОН на 1 г анализируемого турбинного масла, определяемого по ГОСТ 5985-79.

Обводненное свежее турбинное масло подвергают центрифугированию для отделения свободной воды. Основные измерительные операции: подготовка рабочей и сравнительной проб анализируемого турбинного масла; выполнение измерительных операций; расчет концентрации ионола в анализируемом турбинном масле. Измерение плотности турбинного масла выполняют по ГОСТ 3900-85.

**Приготовление сравнительной пробы турбинного масла.** В стакан для взвешивания налить  $5 \text{ см}^3$  анализируемого турбинного масла и добавить в него  $0,015 \text{ г}$  твердого ионола; разместить стакан со смесью турбинного масла и ионола на электроплитке и при температуре  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  полностью растворить твердый ионола; полученную гомогенную жидкую смесь сравнительного раствора ионола в анализируемом турбинном масле охладить до комнатной температуры.

**Рабочая проба анализируемого турбинного масла.** В шприце № 1 типа «Рекорд» поршень вывести в крайнее нижнее положение; поместить в шприц  $V_{\text{тм}} = 5 \text{ см}^3$  анализируемого турбинного масла; добавить в шприц  $V_{\text{сн}} = 1 \text{ см}^3$  этанола; герметизировать шприц заглушкой, интенсивно встряхивать 2 мин, установить в стакан в вертикальном положении заглушкой вверх (отстаивание выполнять 2 ч).

**Сравнительная проба анализируемого турбинного масла.** В шприце № 2 типа «Рекорд» поршень вывести в крайнее нижнее положение; поместить в шприц  $V_{\text{тм}} = 5 \text{ см}^3$  сравнительной пробы анализируемого турбинного масла; добавить в шприц  $V_{\text{сн}} = 1 \text{ см}^3$  этанола; герметизировать шприц заглушкой, интенсивно встряхивать 2 мин, установить в стакан в вертикальном положении заглушкой вверх (отстаивание выполнять 2 ч).

**Экстракция ионола из турбинного масла и измерение площадей хроматографических пиков:**

А. Установить шприц № 1 (рабочая проба анализируемого турбинного масла) в штатив в вертикальном положении заглушкой вверх и снять заглушку; поршнем шприца смесь «турбинное масло – этанол» переместить



как можно ближе к канюле шприца; отобрать с помощью шприца объёмом  $1 - 2 \text{ см}^3$  экстракт ионола из шприца № 1 и перенести экстракт в накопительную ёмкость; с помощью микрошприца отобрать из накопительной ёмкости и затем ввести  $1 - 10 \text{ мм}^3$  экстракта ионола в испаритель хроматографа; измерить площадь ГХ-пика ионола; операции ввода экстракта ионола в испаритель хроматографа выполнить не менее 3-х раз; рассчитать среднюю площадь ГХ-пика ионола  $S_{\text{раб}}$ . Относительное СКО ( $\sigma_s$ ) для трёх параллельных измерений площадей ГХ-пиков определяют по формуле (А.6.1). Среднюю площадь ГХ-пика определяют по формуле (А.6.2).

Б. Установить шприц № 2 (сравнительная проба анализируемого турбинного масла) в штатив в вертикальном положении заглушкой вверх и снять заглушку; поршнем шприца переместить смесь «турбинное масло – этанол» как можно ближе к канюле шприца; отобрать с помощью шприца объёмом  $1 - 2 \text{ см}^3$  экстракт ионола из шприца № 2 и перенести экстракт в накопительную ёмкость; с помощью микрошприца отобрать из накопительной ёмкости и затем ввести  $1 - 10 \text{ мм}^3$  экстракта ионола в испаритель хроматографа; измерить площадь ГХ-пика ионола; операции ввода экстракта ионола в испаритель хроматографа выполнить не менее 3-х раз; рассчитать среднюю площадь ГХ-пика ионола  $S_{\text{срав}}$ . Относительное СКО ( $\sigma_s$ ) для трёх параллельных измерений площадей ГХ-пиков определяют по формуле (А.6.1). Среднюю площадь ГХ-пика определяют по формуле (А.6.2).

В. Объёмы экстрактов, взятые из соответствующих накопительных ёмкостей, и вводимые с помощью микрошприца в испаритель хроматографа, должны быть одинаковыми.

**Расчет концентрации ионола в турбинном масле.** Концентрацию ионола в турбинном масле,  $C_{\text{тм}}$  % масс., вычисляют по формуле:

$$C_{\text{тм}} = \frac{100 \cdot M \cdot S_{\text{раб}}}{V_{\text{тм}} \cdot \rho_{\text{тм}} \cdot (S_{\text{срав}} - S_{\text{раб}})}, \quad (\text{А.8.1})$$

где  $S_{раб}$  – среднее значение площади ГХ-пика ионола, соответствующее концентрации ионола в экстракте из рабочей пробы турбинного масла;

$S_{срав}$  – среднее значение площади ГХ-пика ионола, соответствующее концентрации ионола в экстракте из сравнительной пробы турбинного масла;

$V_{мм}$  – объём анализируемой пробы турбинного масла,  $см^3$ , в который добавлен твердый ионол в количестве  $M$ , г;

$\rho_{мм}$  – плотность пробы анализируемого турбинного масла, не содержащего свободную воду,  $г/см^3$ .

### **А.8.2. Газохроматографическое определение содержания ионола в свежем турбинном масле методом добавки ионола в виде его раствора в этаноле**

Настоящая методика определения содержания ионола в свежем турбинном масле может быть использована при значении кислотного числа менее 0,1 мг КОН на 1 г анализируемого турбинного масла, определяемого по ГОСТ 5985-79. Обводненное свежее турбинное масло подвергают центрифугированию для отделения свободной воды. Основные измерительные операции: подготовка рабочей и сравнительной проб анализируемого турбинного масла; выполнение измерительных операций; расчет концентрации ионола в анализируемом турбинном масле.

Определение плотности  $\rho_{сн}$  аттестованного стандартного раствора ионола в этаноле выполняют на основе данных из Паспорта на стандартный раствор ионола в этаноле. Значение  $\rho_{сн}$  – при температуре выполнения экстракции ионола из турбинного масла. Плотность анализируемого турбинного масла  $\rho_{мм}$  измеряют по ГОСТ 3900-85.

**Рабочая проба анализируемого турбинного масла.** В шприце № 1 типа «Рекорд» поршень вывести в крайнее нижнее положение; поместить в шприц  $V_{мм} = 5 \text{ см}^3$  анализируемого турбинного масла; добавить в шприц  $V_{сн} = 1 \text{ см}^3$  этанола; герметизировать шприц заглушкой, интенсивно встряхивать 2 мин,

установить в стакан в вертикальном положении заглушкой вверх (отстаивание выполнять ч).

**Сравнительная проба анализируемого турбинного масла.** В шприце № 2 типа «Рекорд» поршень вывести в крайнее нижнее положение; поместить в шприц  $V_{mm} = 5 \text{ см}^3$  анализируемого турбинного масла; добавить в шприц  $V_{cn} = 1 \text{ см}^3$  стандартного раствора ионола в этаноле (1 % масс.); герметизировать шприц заглушкой, интенсивно встряхивать 2 мин, установить в стакан в вертикальном положении заглушкой вверх (отстаивание выполнять 2 ч).

**Экстракция ионола из турбинного масла и измерение площадей хроматографических пиков:**

А. Установить шприц № 1 (рабочая проба анализируемого турбинного масла) в штатив в вертикальном положении заглушкой вверх и снять заглушку; поршнем шприца переместить смесь «турбинное масло – этанол» как можно ближе к канюле шприца; отобрать с помощью шприца объёмом  $1 - 2 \text{ см}^3$  экстракт ионола из шприца № 1 и перенести экстракт в накопительную ёмкость; с помощью микрошприца отобрать из накопительной ёмкости и затем ввести  $1 - 10 \text{ мм}^3$  экстракта ионола в испаритель хроматографа; измерить площадь ГХ-пика ионола; операции ввода экстракта ионола в испаритель хроматографа выполнить не менее 3-х раз; рассчитать среднюю площадь ГХ-пика ионола  $S_{раб}$ . Относительное СКО ( $\sigma_s$ ) для трёх параллельных измерений площадей ГХ-пиков определяется по формуле (А.6.1). Среднюю площадь ГХ-пика определяют по формуле (А.6.2).

Б). Установить шприц № 2 (сравнительная проба анализируемого турбинного масла) в штатив в вертикальном положении заглушкой вверх и снять заглушку; поршнем шприца смесь «турбинное масло – этанол» переместить как можно ближе к канюле шприца; отобрать с помощью шприца объёмом  $1 - 2 \text{ см}^3$  экстракт ионола из шприца № 2 и перенести экстракт в накопительную ёмкость; с помощью микрошприца отобрать из накопительной ёмкости и затем ввести  $1 - 10 \text{ мм}^3$  экстракта ионола в

испаритель хроматографа; измерить площадь ГХ-пика ионола; операции ввода экстракта ионола в испаритель хроматографа выполнить не менее 3-х раз; рассчитать среднюю площадь ГХ-пика ионола  $S_{срав}$ . Относительное СКО ( $\sigma_s$ ) для трёх параллельных измерений площадей ГХ-пиков определяют по формуле (А.6.1). Среднюю площадь ГХ-пика определяют по формуле (А.6.2).

В. Объёмы экстрактов, взятые из соответствующих накопительных ёмкостей, и вводимые с помощью микрошприца в испаритель хроматографа, должны быть одинаковыми.

**Расчет концентрации ионола в турбинном масле.** Концентрацию ионола  $C_{тм}$ , % масс., в анализируемом турбинном масле рассчитывают по формуле:

$$C_{тм} = \frac{100 \cdot C_{сн} \cdot V_{сн} \cdot \rho_{сн} \cdot S_{раб}}{V_{тм} \cdot \rho_{тм} \cdot (S_{срав} - S_{раб})}, \quad (\text{А.8.2})$$

где  $C_{сн}$  – концентрация ионола в стандартном образце раствора ионола в этаноле (г ионола на 1 г этанола);

$\rho_{тм}$  – плотность анализируемого турбинного масла, не содержащего свободную воду, г/см<sup>3</sup>;

$\rho_{сн}$  – плотность стандартного образца раствора ионола в этаноле, г/см<sup>3</sup> (принимается равной плотности этанола);

$V_{тм}$  – объём анализируемого турбинного масла в шприце, см<sup>3</sup>;

$V_{сн}$  – объём этанола (стандартного образца раствора ионола в этаноле), добавленного к турбинному маслу в шприце, см<sup>3</sup>;

$S_{раб}$  – среднее значение площади ГХ-пиков ионола после анализов экстрактов из рабочей пробы анализируемого турбинного масла;

$S_{срав}$  – среднее значение площади ГХ-пиков ионола после анализов экстрактов из сравнительной пробы анализируемого турбинного масла.

### **А.8.3. Газохроматографическое определение в эксплуатационном турбинном масле содержания ионола методом его добавки в виде его раствора в этаноле**

Настоящая методика определения содержания ионола в эксплуатационном турбинном масле может быть использована при значении кислотного числа менее 0,1 мг КОН на 1 г анализируемого турбинного масла, определяемого по ГОСТ 5985-79. При значении кислотного числа более 0,1 мг КОН на 1 г анализируемого турбинного масла выполняют очистку анализируемого турбинного масла с помощью силикагеля. Обводненное эксплуатационное турбинное масло подвергают предварительному центрифугированию для отделения свободной воды. Основные измерительные операции: подготовка рабочей и сравнительной проб анализируемого турбинного масла; выполнение измерительных операций; расчет концентрации ионола в анализируемом турбинном масле.

Измерения выполняют в соответствии с п. А.7.2.2.

Оценку погрешностей ГХ-анализа выполняют в соответствии с п. А.7.3.

### **А.9. Газохроматографическое определение содержания воды в трансформаторных и турбинных маслах**

ГХ-определение содержания воды в трансформаторном (турбинном) масле основано на экстракции из анализируемого масла воды жидким экстрагентом – ацетонитрилом в изотермических условиях экстракции и последующего ГХ-анализа полученного жидкого экстракта. ГХ-определение содержания воды в трансформаторном (турбинном) масле выполняют методом добавки воды в виде её раствора в экстрагенте – ацетонитриле. Газовый хроматограф содержит насадочные испаритель и ДТП.

**Приготовление рабочего раствора экстрагента – ацетонитрила.** В шприце № 1 типа «Рекорд» объёмом 10 см<sup>3</sup> поршень вывести в крайнее

нижнее положение и налить  $V_1 = 5 \text{ см}^3$  экстрагента – ацетонитрила; герметизировать шприц заглушкой и установить в стакан в вертикальном положении заглушкой вверх.

Основные измерительные операции: установить шприц № 1 в штатив в вертикальном положении заглушкой вверх и снять заглушку; поршнем шприца раствор экстрагента (ацетонитрила) переместить как можно ближе к канюле шприца; с помощью микрошприца отобрать из шприца и затем ввести  $V_{np} = 1 - 10 \text{ мм}^3$  ацетонитрила в испаритель хроматографа; измерить площадь хроматографического пика для воды; операции ввода ацетонитрила в испаритель хроматографа выполнить не менее 3-х раз; рассчитать среднюю площадь ГХ-пика для воды  $S_{\text{раб.ац}}$ . Относительное СКО ( $\sigma_s$ ) для трёх параллельных измерений площадей ГХ-пигов определяется по формуле (А.6.1). Среднюю площадь ГХ-пика определяют по формуле (А.6.2).

**Приготовление сравнительного раствора экстрагента – ацетонитрила:**

– определить плотность ацетонитрила  $\rho_{\text{ац}}$ , г/см<sup>3</sup> ( $\rho_{\text{ац}} = 0,783 \text{ г/см}^3$  при 20 °С);

– в шприц № 2 типа «Рекорд» объёмом 10 см<sup>3</sup> налить  $V_2 = 5 \text{ см}^3$  ацетонитрила и с помощью микрошприца МШ-50 добавить  $V_3 = 0,02 - 0,04 \text{ см}^3$  дистиллированной воды при принятой её плотности  $\rho_в = 1 \text{ г/см}^3$ .

Увеличение концентрации воды  $\Delta_в$ , % масс., в сравнительном растворе ацетонитрила рассчитывают по формуле:

$$\Delta_в = \frac{100 \cdot V_3 \cdot \rho_в}{V_2 \cdot \rho_{\text{ац}} + V_3 \cdot \rho_в}. \quad (\text{А.9.1})$$

– Герметизировать шприц заглушкой, интенсивно встряхивать 2 мин и установить в стакан в вертикальном положении заглушкой вверх (отстаивание выполнять не менее 15 мин).

Основные измерительные операции: установить шприц № 2 в штатив в вертикальном положении заглушкой вверх и снять заглушку; поршнем шприца переместить раствор «экстрагент – вода» как можно ближе к канюле шприца; с помощью микрошприца отобрать из шприца и затем ввести  $V_{np} = 1 - 10 \text{ мм}^3$  водного раствора ацетонитрила в испаритель хроматографа; измерить площадь ГХ-пика для воды; операции ввода водного раствора ацетонитрила в испаритель хроматографа выполнить не менее 3-х раз; рассчитать среднюю площадь ГХ-пика для воды  $S_{срав,ац}$ . Относительное СКО ( $\sigma_s$ ) для трёх параллельных измерений площадей ГХ-пику определяют по формуле (А.6.1). Среднюю площадь ГХ-пика определяют по формуле (А.6.2).

### **Процедуры ГХ определения содержания воды в трансформаторном (турбинном) масле**

Приборы, оборудование, материалы:

- рабочий раствор экстрагента – ацетонитрила в шприце № 1;
- сравнительный раствор «экстрагент – вода» в шприце № 2;
- шприц № 3 типа «Рекорд» объёмом  $10 \text{ см}^3$  с заглушкой – для размещения рабочей пробы анализируемого трансформаторного (турбинного) масла;
- шприц № 4 типа «Рекорд» объёмом  $10 \text{ см}^3$  с заглушкой – для размещения сравнительной пробы анализируемого трансформаторного (турбинного) масла;
- стакан В-1-400 ТС ГОСТ 25336-82 – для размещения в шприцов.

**Рабочая проба анализируемого трансформаторного (турбинного) масла.** В шприце № 3 типа «Рекорд» поршень вывести в крайнее нижнее положение; поместить в шприц  $V_{проб} = 5 \text{ см}^3$  анализируемого трансформаторного (турбинного) масла; добавить в шприц  $V_{ац} = 1 \text{ см}^3$  ацетонитрила из шприца № 1; герметизировать шприц заглушкой, интенсивно встряхивать 2 мин, установить в стакан в вертикальном положении заглушкой вверх (отстаивание выполнять не менее 2-х час).

Основные измерительные операции: установить шприц № 3 в штатив в вертикальном положении заглушкой вверх и снять заглушку; поршнем шприца переместить смесь «трансформаторное (турбинное) масло – ацетонитрил» как можно ближе к канюле шприца; с помощью микрошприца отобрать из шприца и затем ввести  $V_{np} = 1 - 10 \text{ мм}^3$  экстракта в испаритель хроматографа; измерить площадь ГХ-пика для воды; операции ввода экстракта в испаритель хроматографа выполнить не менее 3-х раз; рассчитать среднюю площадь ГХ-пика для воды  $S_{\text{раб, турб}}$ . Относительное СКО ( $\sigma_s$ ) для трёх параллельных измерений площадей ГХ-пику определяют по формуле (А.6.1). Среднюю площадь ГХ-пика определяют по формуле (А.6.2).

**Сравнительная проба анализируемого трансформаторного (турбинного) масла.** В шприце № 4 типа «Рекорд» поршень вывести в крайнее нижнее положение; поместить в шприц  $V_{\text{турб}} = 5 \text{ см}^3$  анализируемого трансформаторного (турбинного) масла; добавить в шприц  $V_{\text{ац}} = 1 \text{ см}^3$  водного раствора ацетонитрила из шприца № 2; герметизировать шприц заглушкой, интенсивно встряхивать 2 мин, установить в стакан в вертикальном положении заглушкой вверх (отстаивание выполнять 2 ч).

Основные измерительные операции: установить шприц № 4 в штатив в вертикальном положении заглушкой вверх и снять заглушку; поршнем шприца переместить смесь «трансформаторное (турбинное масло) – экстрагент» как можно ближе к канюле шприца; с помощью микрошприца отобрать из шприца и затем ввести  $V_{np} = 1 - 10 \text{ мм}^3$  экстракта в испаритель хроматографа; измерить площадь ГХ-пика для воды; операции ввода экстракта в испаритель хроматографа выполнить не менее 3-х раз; рассчитать среднюю площадь ГХ-пика для воды  $S_{\text{срав, турб}}$ . Относительное СКО ( $\sigma_s$ ) для трёх параллельных измерений площадей ГХ-пику определяется по формуле (А.6.1). Среднюю площадь ГХ-пика определяют по формуле (А.6.2).

#### **Расчет концентрации воды в трансформаторном (турбинном) масле.**

Концентрацию  $C_w$ , % масс., суммы растворенной и свободной воды в трансформаторном (турбинном) масле вычисляют по формуле:



$$C_{\epsilon} = \frac{V_{aц} \cdot \Delta_{\epsilon}}{V_{турб}} \cdot \left[ \frac{S_{раб,турб}}{(S_{сравн,турб} - S_{раб,турб})} - \frac{S_{раб,ац}}{(S_{сравн,ац} - S_{раб,ац})} \right]. \quad (A.9.2)$$

Оценку погрешностей ГХ анализа выполняют в соответствии с п. А.7.3.

## Приложение Б

### **АКТЫ ВНЕДРЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ**

– Акт внедрения результатов диссертационной работы в ГП «НАЭК «Энергоатом» при разработке нормативных документов СОУ НАЭК 006:2011 и СОУ НАЭК 085:2015 в части определения содержания ионола и  $H_2O$  в трансформаторных и турбинных маслах.

– Акт внедрения результатов диссертационной работы в учебный процесс кафедры «Технологии воды и топлива» ОНПУ по дисциплине «Подготовка, контроль топлива и энергетических масел» в части определения содержания диагностических газов, ионола и  $H_2O$  в трансформаторных и турбинных маслах.

– Акт внедрения результатов диссертационной работы в отчетах по госбюджетным тематикам МОН Украины кафедры «Технологии воды и топлива» ОНПУ.



МІНІСТЕРСТВО ЕНЕРГЕТИКИ ТА ВУГІЛЬНОЇ ПРОМИСЛОВОСТІ УКРАЇНИ

**ЕНЕРГОАТОМ**  
ENERGOATOM

**НАЦІОНАЛЬНА АТОМНА  
ЕНЕРГОГЕНЕРУЮЧА КОМПАНІЯ**  
Відокремлений підрозділ  
НАУКОВО-ТЕХНІЧНИЙ ЦЕНТР

вул. Б. Хмельницького, 63А, м. Київ, 01054  
Тел./факс: (044) 206-97-21, 206-97-25

Розрахунковий рахунок №26004014036784  
у філії ВАТ Укресімбанк, м. Київ,  
МФО 38033, код ЄДРПОУ 26379406



**ЗАТВЕРДЖУЮ**

Директор ВП НТЦ

ДП «НАЕК «Енергоатом»

ПАКЕТ

Власенко М.І.

«11»

*березня*

2015 р.

## АКТ ВПРОВАДЖЕННЯ

Цим засвідчується, що результати досліджень, проведених в Одеському національному політехнічному університеті, і викладених в матеріалах дисертації С.В. Зайцева «Удосконалення газохроматографічного контролю продуктів деградації при оцінюванні теплофізичних властивостей енергетичних олив теплотехнічного обладнання промислових підприємств» в частині:

- використання створеної експериментальної лабораторної випробувальної установки для випробувань та вимірювань показників якості трансформаторних та турбінних олив в заданих умовах з необхідною точністю та відтворюваністю;

- використання рекомендацій щодо застосування газохроматографічних методів визначення вмісту у трансформаторних та турбінних оливах розчинених газів, присадки іонол і води, щодо контролю їх концентрацій та контролю технічного стану енергетичних олив та оливнонаповненого теплотехнічного обладнання згідно з існуючими діагностичними моделями

були використані на підприємствах ДП НАЕК «Енергоатом» для розробки заходів що до контролю показників якості трансформаторних та турбінних олив з метою визначення їх якості, а також визначенню технічного стану електротехнічного обладнання.

Матеріали дисертації використані при розробці нормативних документів СОУ НАЕК 006:2011 «Турбінні оливи для енергетичного обладнання ВП АЕС. Технічні вимоги до якості, умов приймання та зберігання» та СОУ-Н НАЕК 085:2014 «Турбінні оливи для енергетичного обладнання АЕС. Правила експлуатації».

Начальник відділу хімічних технологій  
дирекції з виробництва ДП «НАЕК «Енергоатом»

О.В. Архипенко

Головний фахівець відділу хімічних технологій

дирекції з виробництва ДП «НАЕК «Енергоатом», к.т.н.

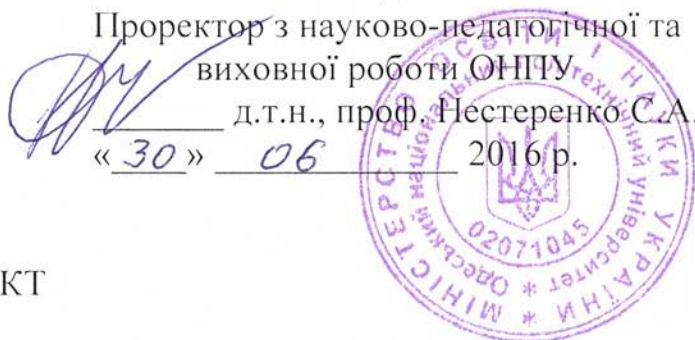
С.О. Гуза

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з науково-педагогічної та  
виховної роботи ОНПУ

д.т.н., проф. Нестеренко С.А.

« 30 » 06 2016 р.



АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи Зайцева Сергія Володимировича, представленої на здобуття наукового ступеня кандидату технічних наук за спеціальністю 05.14.06 «Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика» у навчальному процесі кафедри ТВП ОНПУ.

Ми, що нижче підписалися, начальник навчально-методичного відділу д.т.н., проф. Савельєва О.С., та директор ІЕКСУ д.т.н., проф. Мазуренко А.С. склали цей Акт про те, що результати дисертаційної роботи старшого наукового співробітника кафедри ТВП ОНПУ Зайцева С.В. «Удосконалення газохроматографічного контролю продуктів деградації при оцінюванні теплофізичних властивостей енергетичних олив теплотехнічного обладнання промислових підприємств» впроваджені в навчальний процес на кафедрі технології води та палива, а саме – у лекційні матеріали та лабораторні роботи за дисциплінами «Підготовка, контроль палива та енергетичних олив» і «Метрологічні основи контролю палива та енергетичних олив».

Акт наданий для подання до спеціалізованої вченої ради Д 41.052.04.

Начальник НМВ

Директор ІЕКСУ

д.т.н., проф. Савельєва О.С.

д.т.н., проф. Мазуренко А.С.



ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової та науково-педагогічної роботи ОНПУ

д.т.н., проф. Дмитришин Д.В.

«30» 06

2016 р.



АКТ

про використання результатів дисертаційної роботи Зайцева Сергія Володимировича, представленої на здобуття наукового ступеня кандидату технічних наук за спеціальністю 05.14.06 «Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика» у рамках держбюджетних тематик МОН України.

Наданим Актом затверджується, що матеріали дисертаційної роботи старшого наукового співробітника кафедри ТВП ОНПУ Зайцева С.В. «Удосконалення газохроматографічного контролю продуктів деградації при оцінюванні теплофізичних властивостей енергетичних олив теплотехнічного обладнання промислових підприємств» увійшли до звітів по держбюджетним тематикам МОН України: «Водно-хімічний режим оборотних систем охолодження електростанцій та промислових підприємств» (номер Держреєстрації 0109U008465), «Переведення теплових та атомних електростанцій, міських енергогенеруючих та опалювальних установ, а також систем охолодження потужних енергоємних підприємств на живлення біологічно очищеними побутовими і промисловими стоками, морськими і шахтними водами» (номер Держреєстрації 0112U000570), «Дослідження ефективності роботи сучасного водопідготовчого обладнання, паливного обладнання та водно-хімічних режимів ТЕС та АЕС» (номер Держреєстрації 0107U001963).

Акт виданий для подання до спеціалізованої вченої ради Д 41.052.04.

Директор ІЕКСУ

д.т.н., проф. Мазуренко А.С.