

*Наведено результати розробок методів екстракційно-газохроматографічних визначень змістів іонолу та води у нафтових енергетичних (трансформаторних, турбінному, компресорному, моторному) оліях. Оптимізовані умови виконання вимірювань при визначенні цих компонентів за методом додатків до енергетичної олії розчинів іонолу та води у рідких екстрагентах, які вміщують відомі кількості компонентів, що визначаються*

*Ключові слова: газова хроматографія, екстракція, енергетична олія, вода, іонол, метод додатку*

*Приведены результаты разработок методов экстракционно-газохроматографических определений содержания ионола и воды в нефтяных энергетических (трансформаторных, турбинном, компрессорном, моторном) маслах. Оптимизированы условия выполнения измерений при определении этих компонентов методом добавок к энергетическому маслу растворов ионола и воды в жидких экстрагентах, содержащих известные количества определяемых компонентов*

*Ключевые слова: газовая хроматография, экстракция, энергетическое масло, вода, ионол, метод добавки*

# РАЗРАБОТКА ГАЗОХРОМАТО- ГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ В ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ МАСЛАХ ИОНОЛА И ВОДЫ МЕТОДОМ ДОБАВОК

**С. В. Зайцев**

Старший научный сотрудник\*

E-mail: musslo@mail.ru

**В. А. Кишневский**

Доктор технических наук, профессор\*

E-mail: twf.onpu@gmail.com

**И. Д. Шуляк**

Кандидат технических наук,

старший преподаватель\*

\*Кафедра технологии воды и топлива

Одесский национальный политехнический университет,  
пр. Шевченко, 1, г. Одесса, Украина, 65044

## 1. Введение

Электротехническое и тепломеханическое оборудование, заполненное энергетическими маслами (трансформаторными, турбинными, компрессорными, моторными), являются составными частями промышленных предприятий при производстве и передаче электроэнергии, обеспечивая энергетическую безопасность Украины. В процессе эксплуатации маслонаполненного электрооборудования происходят изменения показателей качества используемых энергетических масел в сторону ухудшения их характеристик, в том числе происходит уменьшение концентрации антиокислительной присадки ионол и повышение содержания воды [1]. Так, в процессе эксплуатации маслонаполненного электротехнического оборудования, заполненного нефтяными электроизоляционными маслами, и содержащего электроизоляцию на основе целлюлозы, последняя под воздействием окислителей, тепловых, акустических и электромагнитных полей подвергается деградации с образованием, в том числе воды, накапливающейся в объеме электроизоляционного масла [2]. При эксплуатации тепломеханического оборудования, заполненного турбинными маслами, последние так же подвергаются деградации с образованием в них воды и снижением концентрации ан-

тиокислительной присадки ионол [3]. Аналогичные процессы происходят в компрессорных и моторных маслах, используемых, например, во вспомогательном маслонаполненном оборудовании промышленных энергетических предприятий. При этом в процессе эксплуатации различных видов маслонаполненного оборудования в соответствии с требованиями нормативных документов, концентрация ионола в энергетических маслах не должна снижаться ниже значения 0,1 % массовой доли [4], а концентрация воды – не должна превышать значения, установленного в соответствующем нормативном или эксплуатационном документе для данного вида маслонаполненного оборудования [5]. В связи с этим, определение содержания ионола и воды в энергетических маслах в маслохозяйствах промышленных предприятий осуществляется в процессе поставки, приемки и эксплуатации трансформаторных [1], турбинных, компрессорных и моторных [6] масел.

Для определения содержания ионола в трансформаторных маслах может быть использован спектральный метод с использованием инфракрасного (ИК) диапазонов электромагнитного спектра. Для хроматографического определения содержания ионола в энергетических маслах используют методы тонкослойной, жидкостной и газовой хроматографии с применением градуировочных растворов ионола в энергетическом масле и проце-

дур абсолютного градуирования. Содержание воды в маслосодержащем электрооборудовании определяют физическими или химическими методами. Для количественного определения воды в растворенном состоянии в трансформаторных и турбинных маслах в Украине регламентировано применение гидрид-кальциевого метода и метод кулонометрического титрования с применением реактива К.Фишера. Известно, что: при анализе окислившихся трансформаторных масел с использованием кулонометрического титрования методом реактив К. Фишера взаимодействует с продуктами окисления (органическими кислотами, спиртами, фенолами), что искажает результаты анализа; гидрид-кальциевый метод может давать ошибки при определении влагосодержания в дегазированных трансформаторных маслах – при выполнении измерений происходит растворение образующегося свободного  $H_2$  в трансформаторном масле, что искажает результаты анализа. Методы газовой хроматографии этих недостатков не имеют. В соответствии с действующим в Украине нормативным документом [7] допускается выполнять определение содержания воды в органических жидких химических продуктах газохроматографическим методом, что может быть использовано при определенных ограничениях для определения содержания воды в нефтяных энергетических маслах. Газохроматографические методы определения содержания воды применяются, например, при анализе нефтяных трансформаторных масел [8].

Выше приведенным методикам газохроматографических измерений присущи погрешности методов измерений, связанные с:

а) применением дорогостоящих градуировочных аттестованных растворов ионов в соответствующих энергетических маслах, а так же сложностью приготовления таких градуировочных растворов в условиях измерительной лаборатории, связанной с получением энергетических масел, не содержащих ионов;

б) несоответствием физико-химических свойств по отношению к иону в системах «градуировочное энергетическое масло – ион – экстрагент» и «эксплуатационное энергетическое масло – ион – экстрагент» – при определении содержания ионов в эксплуатационных энергетических маслах;

в) при определении содержания ионов в энергетическом масле с – использованием расчетной формулы, характеризующей процесс однократной жидкостной экстракции, и необходимостью экспериментально определять числовое значение  $K_n$  для ионов в системе «эксплуатационное энергетическое масло – ион – экстрагент»;

г) сложностью приготовления в условиях измерительной лаборатории градуировочных растворов на основе энергетических масел, содержащих заданные количества воды;

д) необходимостью введения анализируемой пробы энергетического масла в испаритель или термо-вакуумный дегазатор хроматографа для выделения из масла воды и последующего её анализа, что приводит к необходимости частой регенерации хроматографической колонки или к её замене.

В связи с этим является актуальной разработка конкурентноспособного газохроматографического метода определения содержания ионов и воды в энерге-

тических маслах и повышение точности и правильности результатов этих определений путем уменьшения погрешностей методик выполнения измерений при использовании газового хроматографа.

---

## 2. Анализ исследований и публикаций и постановка проблемы

---

В работе [9] отмечено, что в процессе эксплуатации электрооборудования, заполненного нефтяным энергетическим маслом, находящимся в соприкосновении с изоляционными и конструкционными материалами на основе целлюлозы, происходит деградация системы «энергетическое масло – конструкционный материал» с образованием жидких, газообразных и твердых продуктов. Количественное содержание этих компонентов и скорость их накопления позволяет выполнять диагностику технического состояния оборудования, в том числе спектральными методами [10].

**Ионол.** Содержание антиокислительной присадки ионов в энергетических маслах может быть определено спектральными методами.

В работе [11] изложена методика определения содержания ионов в трансформаторных маслах методом ИК-спектрии с применением метода добавок твердого иона в сравнительную пробу анализируемого трансформаторного масла. При этом в работе [12] отмечено, что для сильно окисленных трансформаторных масел, содержащих продукты его окисления в виде органических кислот, спиртов и других органических соединений, имеющих в своей структуре –ОН группу, результаты измерений могут иметь завышенные значения. Это является недопустимым при определении минимального значения содержания ионов на уровне 0,1 % массовой доли, так как при концентрации ионов менее этого значения, он становится проокислителем, ускоряя процесс окислительной деградации трансформаторного масла.

В работе [13] изложены основные принципы методик, в том числе спектрометрических, для определения алифатических и ароматических углеводородов, которые могут быть использованы и для определения содержания ионов, представляющего собой ароматическое соединение.

В работе [14] изложены основные принципы спектрометрического метода с использованием ИК-диапазона электромагнитных волн для определения содержания ионов в трансформаторных маслах.

Содержание антиокислительной присадки ионов в трансформаторных маслах может быть определено экстракционно-газохроматографическим методом с использованием различных измерительных процедур.

В работе [11] изложена методика определения содержания ионов в трансформаторных маслах методом тонкослойной хроматографии. При этом в работе [1] отмечено, что результат таких измерений зависит от химического состава трансформаторного масла, и в том числе, от содержания ароматических углеводородов. В связи с этим при изменении состава эксплуатационного масла по сравнению с составом градуировочного трансформаторного масла, результат измерений содержания ионов в трансформаторном масле не будет достоверным.

В работе [15] изложена методика определения содержания ионола в электроизоляционных (турбинных) маслах методом высокоэффективной хроматографии с использованием процедур абсолютного градуирования с применением градуировочных растворов ионола в электроизоляционном (турбинном) масле с физико-химическими свойствами по отношению к восприимчивости к ионолу, близкими к анализируемому электроизоляционному (турбинному) маслу. При анализе эксплуатационных энергетических масел соблюдать такие условия очень сложно.

Метод абсолютного градуирования с применением градуировочных растворов ионола в трансформаторном масле любой марки изложен в работе [16]. Результаты работы [17] показали, что градуировочные смеси, приготовленные на основе различных трансформаторных масел, имеют отличающиеся друг от друга градуировочные коэффициенты, что связано с различиями в значениях коэффициентов распределения  $K_{и}$  для ионола в системе «трансформаторное масло – ионол – жидкий экстрагент», и соответственно, со степенями извлечения ионола из градуировочных смесей и анализируемых трансформаторных масел жидким экстрагентом [18]. В связи с этим метод абсолютного градуирования может быть использован только в случае, если значения коэффициентов распределения  $K_{и}$  для ионола в системах «градуировочное трансформаторное масло – ионол – жидкий экстрагент» и «анализируемое трансформаторное масло – ионол – жидкий экстрагент» имеют близкие числовые значения. Метод однократной жидкостной экстракции с использованием расчетного уравнения однократной жидкостной экстракции и входящего в него значения  $K_{и}$  изложен в работе [19]. При этом необходимо предварительно экспериментально определять значения коэффициентов распределения  $K_{и}$  для ионола в системе «анализируемое трансформаторное масло – ионол – экстрагент» [20]. В работе [17] изложены методики определения значений  $K_{и}$  для ионола в системе «анализируемое энергетическое масло – ионол – экстрагент» для последующего их применения в расчетном уравнении однократной жидкостной экстракции при экстракционно-газохроматографическом определении содержания ионола в энергетическом масле. При этом число измерительных операций достаточно велико, и необходимо выполнение одинаковых условий выполнения измерений как при определении значения  $K_{и}$ , так и при последующем определении содержания ионола в конкретном анализируемом энергетическом масле.

В работе [21] приведен метод добавки для определения содержания ионола в энергетических маслах (трансформаторных, турбинном, конденсаторном, кабельном), заключающийся в том, что в известное количество сравнительной пробы анализируемого энергетического масла добавляют известное количество твердого ионола. При этом для растворения твердого ионола в анализируемом энергетическом масле последнее необходимо нагревать до температуры 60 °С. Кроме того, эксперименты показали, что: для исключения влияния кислорода окружающего воздуха на содержание ионола в анализируемой пробе энергетического масла с добавкой к нему твердого ионола, процесс растворения твердого ионола в энергетическом масле необходимо выполнять при продувании через объем энергетического масла потока

инертного газа (аргона, азота, гелия), содержащего кислород менее 0,001 % объемной доли; для сильно окрашенного эксплуатационного энергетического масла сложно визуально определить момент окончания растворения всего количества добавленного твердого ионола. Аналогичные выводы могут быть сделаны и в отношении эксплуатационных нефтяных энергетических масел – турбинных, компрессорных, моторных – содержащих антиокислительную присадку ионол.

В работе [22] показано, что коэффициенты распределения  $K_{и}$  для ионола в системе «анализируемое трансформаторное масло – ионол – экстрагент» зависят от температуры жидкостной экстракции, что необходимо учитывать при определении режимов изотермической жидкостной экстракции компонентов из анализируемых энергетических масел.

В связи этим возникает необходимость в разработке методики выполнения экстракционно-газохроматографических измерений, не использующей процедуры: растворения твердого ионола в анализируемом энергетическом масле; определения значения коэффициентов распределения для ионола в системе «энергетическое масло – ионол – экстрагент»; абсолютного градуирования хроматографа с использованием градуировочных растворов ионола в энергетическом масле.

**Вода.** В работе [23] отмечено, что при определении с помощью оптического сенсора растворенного водорода в трансформаторном масле, может быть установлена взаимосвязь между концентрацией воды в трансформаторном масле и показаниями сенсорного датчика, что может в свою очередь быть использовано для определения воды в трансформаторном масле. Содержание воды в энергетических нефтяных маслах, являющихся химическими органическими продуктами, может быть определено газохроматографическим методом с использованием различных измерительных процедур. В работе [7] изложены только основные требования к газохроматографическим методам определения содержания воды в жидких органических химических продуктах при пределе определения воды не менее 0,005 % массовой доли.

В работе [8] приведен метод газохроматографического определения содержания воды в трансформаторном масле с использованием непосредственного ввода анализируемой пробы трансформаторного масла в испаритель газового хроматографа или в термо-вакуумный дегазатор газового хроматографа, оснащенного детектором по теплопроводности. При этом градуирование хроматографа рекомендовано выполнять методом абсолютного градуирования с помощью градуировочных растворов растворенной воды в трансформаторном масле, концентрации воды в которых предварительно определяют расчетным методом, что снижает точность результатов измерений, или кулонометрическим методом с использованием раствора К. Фишера, что усложняет методику выполнения измерений. В связи с этим возникает необходимость в разработке методики выполнения экстракционно-газохроматографических измерений, не использующей процедуры: абсолютного градуирования хроматографа с использованием градуировочных растворов воды в энергетическом масле; ввода анализируемого энергетического масла в испаритель газового хроматографа или в его термо-вакуумный дегазатор.

В работе [24] указано, что жидкостную экстракцию определяемого компонента необходимо выполнять в условиях изотермических фазовых равновесий, в связи с чем возникает необходимость в автоматической термостабилизации экстракторов, в которых происходит установление фазовых равновесий в системе «энергетическое масло – экстрагируемый компонент – экстрагент». Кроме того, в этих условиях не должно быть испарения определяемого компонента в окружающую среду вместе с парами жидкого экстракта, что требует герметизации экстракторов.

В работе [25] определены граничные условия для создания математических моделей технического состояния маслонаполненного электрооборудования с учетом определения содержания растворенных газов и воды в трансформаторном масле.

### 3. Цель и задачи исследования

Предмет исследований – газохроматографические методы определения в нефтяных энергетических маслах содержания антиокислительной присадки ионол и воды с использованием процедур жидкостной экстракции определяемых компонентов из энергетических масел.

Объекты исследований – нефтяные энергетические масла, содержащие и не содержащие визуально определяемую воду: трансформаторные масла марок ГК, Т-1500, Nytro 11GX; турбинное масло марки АЗМОЛ Тп-22с; компрессорное масло марки КС-19п; моторное масло М-10Г2к.

Определяемые компоненты – ионол и вода.

Целью работы являлось повышение точности и правильности методик экстракционно-газохроматографических определений концентраций антиокислительной присадки ионол и воды в нефтяных энергетических маслах.

Задачи исследований:

1. Разработка, исследование математических моделей и получение расчетных формул для газохроматографического определения концентраций ионола и воды в энергетических маслах.

2. Минимизация количества измерительных процедур.

3. Определение условий выполнения жидкостной экстракции ионола и воды из анализируемых энергетических масел, и газохроматографических измерений полученных жидких экстрактов.

### 4. Результаты разработки методик определения ионола и воды в энергетических маслах

При выполнении измерений использован газовый хроматограф, оснащенный насадочными хроматографическими колонками и испарителями, детектором по теплопроводности (ДТП) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД).

Жидкостную экстракцию определяемых компонентов из энергетических масел выполняли в интервале температур 15–35 °С при точности термостагирования не хуже  $\Delta t = \pm 1$  °С. В табл. 1 приведены условия выполнения газохроматографических из-

мерений концентраций ионола и воды в жидких экстрактах.

Таблица 1

Условия выполнения газохроматографических измерений

Сорбент	К	Условия
Рогарак N	H <sub>2</sub> O	ДТП; $t_{\text{хк}} = 100-120$ °С; $t_{\text{исп}} = 200-250$ °С; ГН-гелий
Хроматон N-AW+SE-30	Ионол	ПИД; $t_{\text{хк}} = 150$ °С; $t_{\text{исп}} = 200-250$ °С; ГН- аргон

Примечание: К – определяемый компонент; ГН – газ-носитель газового хроматографа;  $t_{\text{хк}}$  – начальная температура насадочной хроматографической колонки;  $t_{\text{исп}}$  – температура насадочного испарителя газового хроматографа.

После выхода хроматографического пика определяемого компонента выполняли программирование температуры соответствующей хроматографической колонки со скоростью изменения температуры  $v_t = 12-35$  °С/мин от соответствующей начальной температуры  $t_{\text{хк}}$  до конечной температуры  $t_{\text{кон}} = 190$  °С.

### 4. 1. Построение математических моделей экстракционно-газохроматографических измерений

Содержания определяемых компонентов в энергетических маслах выполняют в интервалах их концентраций: 0,05–1,5 % массовой доли – при определении ионола;  $5 \cdot 10^{-4}$ –0,3 % массовой доли – при определении воды. Жидкий экстрагент: этанол (или изо-пропанол; или ацетонитрил) – при экстракции ионола из анализируемого энергетического масла; ацетонитрил – при экстракции растворенной и свободной воды из анализируемого энергетического масла. Основные операции: изотермическая экстракция ионола (воды) из энергетического масла жидким экстрагентом в герметичных экстракторах при  $V_{\text{экс}}/V_{\text{эм}} = 0,2$  ( $V_{\text{эм}}$ ,  $V_{\text{экс}}$  – объём энергетического масла и жидкого экстрагента, соответственно); отстаивание смеси «энергетическое масло – ионол (вода) – экстрагент», разделение полученной смеси центрифугированием на рафинат и экстракт; газохроматографический анализ полученных экстрактов. Сущность выполнения измерений методом добавок состоит в том, что в известное количество сравнительной пробы анализируемого энергетического масла добавляют известное количество ионола (воды), содержащегося в жидком экстрагенте. Рекомендуемый интервал значений концентраций ионола (воды) в добавляемом жидком экстрагенте 0,05–1,0 % массовой доли.

Математические модели массообменных процессов жидкостной экстракции ионола (воды) жидким экстрагентом из анализируемого энергетического масла основаны на использовании следующих соотношений:

а) при определении содержания ионола в энергетическом масле

$$C_{\text{и}} \cdot V_{\text{эм}} = C_{\text{и,экс,1}} \cdot K_{\text{и}} \cdot V_{\text{эм}} + C_{\text{и,экс,1}} \cdot V_{\text{экс}}, \quad (1)$$

$$C_{\text{и}} \cdot V_{\text{эм}} + C_{\text{и,экс,доб}} \cdot V_{\text{экс}} = C_{\text{и,экс,2}} \cdot K_{\text{и}} \cdot V_{\text{эм}} + C_{\text{и,экс,2}} \cdot V_{\text{экс}}, \quad (2)$$

где  $C_{\text{и}}$  – концентрация ионола в анализируемом энергетическом масле;  $C_{\text{и,экс,1}}$  – концентрация ионола в жидком экстракте после выполнения жидкостной экстракции;  $C_{\text{и,экс,доб}}$  – концентрация ионола жидком

экстрагенте, добавляемого к анализируемой пробе энергетического масла;  $C_{и,экс,2}$  – концентрация ионола в жидком экстракте после выполнения жидкостной экстракции из пробы анализируемого масла с добавкой

к ней ионола в виде раствора в экстрагенте;  $K_{и} = \frac{C_{м}}{C_{экс}}$  –

коэффициент распределения для ионола;  $C_{м}$  – концентрация ионола в энергетическом масле;  $C_{экс}$  – концентрация ионола в жидком экстракте.

Концентрацию  $C_{и}$  ионола в энергетическом масле вычисляют по формуле:

$$C_{и} = \frac{C_{и,экс,доб} \cdot V_{экс} \cdot C_{и,экс,1}}{V_{эм} \cdot (C_{и,экс,2} - C_{и,экс,1})} \quad (3)$$

Из формулы (3) видно, что значение коэффициента распределения  $K_{и}$  для ионола в неё не входит.

б) при определении содержания растворенной и свободной воды в энергетическом масле

$$C_{в,растр,эм} \cdot V_{эм} + C_{в,своб,эм} \cdot V_{эм} + C_{в,растр,экс} \cdot V_{экс} = C_{в,экс,1} \cdot K_{в} \cdot V_{эм} + C_{в,экс,1} \cdot V_{экс} + C_{в,возд,1} \cdot V_{возд,1}, \quad (4)$$

$$C_{в,растр,эм} \cdot V_{эм} + C_{в,своб,эм} \cdot V_{эм} + C_{в,растр,экс,доб} \cdot V_{экс} = C_{в,экс,2} \cdot K_{в} \cdot V_{эм} + C_{в,экс,2} \cdot V_{экс} + C_{в,возд,2} \cdot V_{возд,2}, \quad (5)$$

где  $C_{в,растр,эм}$  – концентрация растворенной воды в энергетическом масле;  $C_{в,своб,эм}$  – концентрация свободной воды в энергетическом масле;  $C_{в,растр,экс}$  – концентрация растворенной воды в жидком экстрагенте, определяемая методом добавки дистиллированной воды по методике [8];  $C_{в,экс,1}$  – концентрация воды в жидком экстракте;  $C_{в,растр,экс,доб}$  – концентрация растворенной воды в жидком экстрагенте после добавления в него известного количества воды;  $V_{возд,1}$  и  $V_{возд,2}$  – объёмы смеси «воздух – пар экстракта» в экстракторах, содержащих рабочую и сравнительную пробы энергетического масла, соответственно ( $V_{возд,1} \approx V_{возд,2}$ );  $\Delta C_{доб} = (C_{в,растр,экс,доб} - C_{в,растр,экс})$  – увеличение концентрации воды в жидком экстрагенте после добавления в него известного количества воды;

$K_{в} = \frac{C_{м}}{C_{экс}}$  – коэффициент распределения для воды;

$C_{м}$  – концентрация растворенной воды в энергетическом масле;  $C_{экс}$  – концентрация растворенной воды в жидком экстракте.

Экспериментально установлено, что концентрации паров воды  $C_{в,возд,1}$  и  $C_{в,возд,2}$  в паро-воздушных смесях объёмами  $V_{возд,1}$  и  $V_{возд,2}$  в экстракторах при содержании воды в энергетических маслах в выше указанном интервале концентраций, ниже порога определения для ДТП газового хроматографа, и в формулах (4) и (5) соответствующими членами  $C_{в,возд,1} \cdot V_{возд,1}$  и  $C_{в,возд,2} \cdot V_{возд,2}$  можно пренебречь. Концентрацию  $C_{в}$  воды в виде суммы растворенной формы воды  $C_{в,растр,эм}$  и воды в свободном состоянии  $C_{в,своб,эм}$  в энергетическом масле вычисляют по формуле:

$$C_{в} = (C_{в,растр,эм} + C_{в,своб,эм}) = \frac{V_{экс}}{V_{эм}} \cdot \left[ \frac{\Delta C_{доб} \cdot C_{в,экс,1}}{(C_{в,экс,2} - C_{в,экс,1})} - C_{в,растр,экс} \right]. \quad (6)$$

Из формулы (6) видно, что значение коэффициента распределения  $K_{в}$  для растворенной воды в системе «растворенная вода – энергетическое масло – жидкий экстрагент» в неё не входит. При отсутствии свободной воды в энергетическом масле в виде капель или эмульсии значение  $C_{в,своб,эм} = 0$ .

#### 4. 2. Основные результаты определения содержания ионола и воды в энергетических маслах

Изменения температуры жидкостной экстракции влияют на значения коэффициентов распределения определяемых веществ в системе «энергетическое масло – растворенный компонент – экстрагент». Для определения влияния температуры на коэффициенты распределения  $K_{и}$  для ионола использована методика, приведенная в работе [17].

В табл. 2 приведены результаты измерения зависимости коэффициентов распределения  $K_{и}$  для ионола в системе «энергетическое масло – ионол – этанол» от температуры  $t_{экс}$ , °C в интервале температур экстракции 15–32 °C для современного трансформаторного масла марки Nytro 11GX и турбинного масла марки АЗМОЛ Тп-22с.

Таблица 2

Зависимость коэффициентов распределения для ионола от температуры экстракции в системе «энергетическое масло – ионол-этанол»

$t_{экс}$	15	18	20	22	26	32
Трансформаторное масло марки Nytro 11GX						
$K_{и,транс}$	3,0	2,7	2,5	2,4	2,1	1,8
$\gamma_{транс}$	16,2	6,3	0	-5,9	-16,4	-30,0
Турбинное масло марки АЗМОЛ Тп-22с						
$K_{и,турб}$	2,8	2,5	2,3	2,1	1,8	1,7
$\gamma_{турб}$	21,7	8,7	0	-8,7	-21,7	-26,1

Примечание:  $K_{и,транс}$  и  $K_{и,турб}$  – коэффициент распределения для ионола, растворенного в трансформаторном и турбинном маслах, соответственно;  $\gamma_{транс}$  и  $\gamma_{турб}$  – относительное отклонение, %, коэффициента  $K_{и,транс}$  и  $K_{и,турб}$ , соответственно, при измеренной температуре экстракции  $t_{экс}$  от температуры экстракции  $t_{экс} = 20$  °C.

Из табл. 2 установлено, что в исследованном интервале температур экстракции ионола: повышение температуры приводит к снижению числового значения  $K_{и}$ ; изменение температуры экстракции в интервале  $20 \pm 2$  °C приводит к изменению значения коэффициента распределения не более чем на  $\pm 6,3$  % относительных в системе «трансформаторное масло – ионол – этанол», и не более чем на  $\pm 8,7$  % относительных в системе «турбинное масло – ионол – этанол», что приемлемо для практического применения. Полученные результаты отнесены и на другие нефтяные энергетические масла, рассмотренные в настоящей статье, при экстракции из них ионола и воды. В связи с этим, экстракцию ионола и воды из анализируемых энергетических масел рекомендовано выполнять при температуре 20 °C при термостатировании с изменением температуры не более чем на  $\pm 2$  °C.

В табл. 3 приведены результаты оценки погрешностей методики выполнения измерений при определении содержания ионола в диапазоне 0,05–0,42 % мас-

совой доли в энергетических маслах в соответствии с рекомендациями [26].

Таблица 3

Расчетные значения погрешностей измерений содержаний ионола в энергетических маслах

П	C <sub>и</sub>			
	0,05	0,100	0,210	0,42
$\Delta_i$	0,014	0,013	0,012	0,011
$\delta_i$	28,0	13,0	5,7	2,6

Примечание: П – параметр; C<sub>и</sub> – концентрация ионола в энергетическом масле, % массовой доли;  $\Delta_i$  – абсолютная погрешность, % массовой доли;  $\delta_i$  – относительная погрешность, %.

В табл. 4 приведены результаты оценки погрешностей методики выполнения измерений при определении содержания воды в диапазоне концентраций 2–80 г/т в энергетических маслах в соответствии с рекомендациями [26].

Таблица 4

Расчетные значения погрешностей измерений влагосодержаний

П	C <sub>в</sub>								
	2	5	10	20	25	30	50	60	80
$\Delta_i$	0,79	1,9	3,4	5,7	6,3	6,6	7,2	7,2	7,4
$\delta_i$	39,5	36,9	34,2	28,3	25,1	22,0	14,3	12,0	9,2

Примечание: П – параметр; C<sub>в</sub> – влагосодержание, г/т;  $\Delta_i$  – абсолютная погрешность, г/т;  $\delta_i$  – относительная погрешность, %.

Из табл. 3 и 4 видно, что в указанных диапазонах измеряемых концентраций ионола (воды) в энергетических маслах, погрешности методик выполнения измерений снижаются при повышении значений концентраций определяемых компонентов в энергетических маслах.

При определении содержания ионола в энергетических маслах, в случае, если энергетическое масло:

а) содержит свободную воду в виде капель или эмульсии – то выполняют осушку энергетического масла центрифугированием с последующей обработкой силикагелем или сульфатом натрия;

б) имеет значение показателя «кислотное число» выше 0,1 мг КОН на 1 г анализируемого энергетического масла – то выполняют очистку анализируемого энергетического масла силикагелем для снижения значения показателя «кислотное число» ниже указанного.

При определении содержания воды в энергетическом масле:

– методика может быть использована при любых значениях показателя «кислотное число» для анализируемого энергетического масла;

– растворимость воды в применяемом жидком экстрагенте должна быть бесконечно большой, т. е. жидкие экстрагент и вода при комнатных температурах должны смешиваться между собой в любых соотношениях без расслаивания образовавшейся смеси.

Таким образом, повышение точности и правильности методик экстракционно-газохроматографических определений концентраций антиокислительной присадки ионола и воды в нефтяных энергетических

маслах, может быть достигнуто применением метода добавки к сравнительной пробе анализируемого энергетического масла известных количеств ионола и воды в виде их растворов в соответствующих жидких экстрагентах. При этом в экстрагенте, добавляемом к рабочей пробе анализируемого энергетического масла: ионол должен отсутствовать; содержание растворенной воды должно быть минимальным при отсутствии свободной воды.

При этом нет необходимости в использовании процедур абсолютного градуирования газового хроматографа с применением градуировочных растворов ионола или воды в энергетических маслах. Разработанные методики экстракционно-газохроматографических анализов могут быть использованы при определении концентраций в энергетических маслах:

а) ионола – при идентификации свежих энергетических масел, поставляемых на энергетические предприятия; в эксплуатационных и регенерированных энергетических маслах; в концентрированных трансформаторных (турбинных) маслах – при приготовлении из них необходимых объемов разбавленных трансформаторных (турбинных) масел для поддержания заданных концентраций ионола в маслонаполненном электротехническом и тепломеханическом оборудовании;

б) воды – в процессе хранения, эксплуатации и регенерации энергетических масел.

## 5. Выводы

При разработке экстракционно-газохроматографических методов определения содержаний в энергетических маслах компонентов установлено, что можно определять:

– Ионол – методом добавки ионола к сравнительной пробе анализируемого энергетического масла ионола в виде раствора ионола в экстрагенте (этанол; изо-пропанол; ацетонитриле), содержащем известное количество ионола.

– Воду – методом добавки воды к сравнительной пробе анализируемого энергетического масла в виде раствора воды в экстрагенте (ацетонитриле) с известным содержанием в нем растворенной воды.

– Экстракцию ионола и воды из энергетического масла допустимо выполнять в течение 2–5 ч в интервале температур 18–30 °С при стабилизации температуры в диапазоне её отклонений не более чем  $\pm 2$  °С.

– Экстракцию ионола из энергетического масла выполняют при значении показателя «кислотное число» менее 0,1 мг КОН на 1 г энергетического масла. При более высоком значении показателя «кислотное число» энергетическое масло подвергают предварительной очистке силикагелем для снижения значения этого показателя. После очистки показатель «наличие водорастворимых кислот» должен иметь характеристику «отсутствие водорастворимых кислот» при рН=6,0–8,0 для водной вытяжки из очищенного энергетического масла.

– При определении содержания ионола в энергетическом масле, содержащем визуально определяемую свободную воду, анализируемое энергетическое масло предварительно центрифугируют для отделения воды и затем осушают силикагелем или сульфатом натрия.

– При определении содержания воды в энергетическом масле жидкие экстрагент и вода при комнатных температурах должны смешиваться между собой в любых соотношениях без расслаивания.

– Жидкостную экстракцию определяемых компонентов исследованными экстрагентами можно применять при анализе слабо- и сильно окрашенных энергетических масел.

#### Литература

1. СОУ-Н ЕЕ 43.101:2009 Приймання, застосування та експлуатація трансформаторних масел. Норми оцінювання якості [Текст] / К.: КВЦ: Мінпаливенерго України, 2009. – 152 с.
2. Emsley, A. M. Degradation of cellulose insulation in power transformers. Pt. 3. Effects of oxygen and water on ageing in oil [Text] / A. M. Emsley, X. Xiao, R. J. Heywood, M. Ali // IEE Proceedings - Science, Measurement and Technology. – 2001. – Vol. 147, Issue 3. – P. 115–110. doi: 10.1049/ip-smt:20000021.
3. СОУ НАЕК 085:2015 Експлуатація технологічного комплексу. Турбінні оливи для енергетичного обладнання АЕС. Правила експлуатації [Текст] / К.: НАЕК «Енергоатом»: Стандарт державного підприємства «Національної атомної енергогенеруючої компанії «Енергоатом», 2015. – 53 с.
4. Supervision and maintenance guide for mineral insulated oils in electrical equipment [Text] / IEC publication 60422 (2003). – Geneva, Switzerland, 2003. - 15 p.
5. Fluids for electrotechnical applications - Unused mineral insulating oils for transformers and switchgear [Text] / IEC publication 60296:2012-02. - Geneva, Switzerland, 2012. - 44 p.
6. СОУ НАЕК 006:2011 Турбінні оливи для енергетичного обладнання ВП АЕС. Технічні вимоги до якості, умов приймання та зберігання [Текст] / К.: НАЕК «Енергоатом»: Стандарт державного підприємства «Національної атомної енергогенеруючої компанії «Енергоатом», 2011. – 50 с.
7. ДСТУ 2572-94 Продукты химические органические жидкие. Газохроматографический метод определения воды. Общие указания [Текст] / К.: Госстандарт Украины, 1994. – 10 с.
8. РД 34.43.107-95. Методические указания по определению содержания воды и воздуха в трансформаторном масле [Текст] / РАО «ЕЭС России», АО ВНИИЭ. - М., 1995. - 17 с.
9. Khelfane I. Moisture and electrical discharges effect on naphthenic mineral oil properties [Text] / I. Khelfane, A. Debche, A. Nacer, A. Beldjilali, T. Toudja, H. Moulai // IET Science, Measurement & Technology. – 2014. – Vol. 8, Issue 6. – P. 588-594. doi: 10.1049/iet-smt.2013.0262
10. Fofana I. Relationship between static electrification of transformer oils with turbidity and spectrophotometry measurements [Text] / I. Fofana, Y. Bouslimi, H. Hemmatjou, C. Volat, K. Tahiri // International Journal of Electrical Power & Energy Systems. – 2014. – Vol. 54. – P. 38-44. doi: 10.1016/j.ijepes.2013.06.037
11. Detection and determination of specified antioxidant additives in insulating oils [Text] / IEC publication 60666:1979-01. - Geneva, Switzerland, 1979. - 24 p.
12. Линштейн, Р. А. Трансформаторное масло [Текст] / Р. А. Линштейн, М. И. Шахнович; 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 296 с.
13. Kaanagbara, L. Aromatic and aliphatic hydrocarbon balance in electric transformer oils [Text] / L. Kaanagbara, H. I. Inyang, J. Wu, H. Hilger // Fuel. – 2010. – Vol. 89, Issue 10. – P. 3114-3118. doi: 10.1016/j.fuel.2010.02.013
14. Georgiev, A. Evaluation of the antioxidation activity of ionol and piperidone towards transformer oil using FT-IR spectroscopy [Text] / A. Georgiev, I. Karamancheva, L. Topalova // Journal of Molecular Structure. – 2006. – Vol. 797, Issue 1-3. – P. 25-33. doi: 10.1016/j.molstruc.2006.03.026
15. РД 34.43.208-95 Методика количественного химического анализа. Определение содержания присадок в энергетических маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии [Текст] / РАО «ЕЭС России», АО ВНИИЭ. - М., 1995. – 6 с.
16. 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 [Text] / ASTM International, 1996. – 3 p.
17. Зайцев, С. В. Газохроматографическое определение коэффициентов распределения в системе «трансформаторное масло – ионол – экстрагент» [Текст] / С. В. Зайцев, В. А. Кишневицкий, Б. А. Гуляенко // Праці Одеського політехнічного університету. – 2013. – Вип. 3 (42). – С. 86–90.
18. Мосева, Е. В. Определение ионола в промышленных маслах [Текст] : сб. тез. док. межд. науч.-тех. конф. / Е. В. Мосева, Н. И. Средницкая, Т. М. Колодко // Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов, Гродно, 2000. – С. 145–146.
19. Бузаев, В. В. Газохроматографический анализ трансформаторного масла на содержание в нем воздуха, воды и ионола [Текст] / В. В. Бузаев, Ю. Н. Львов, Н. Ю. Смоленская, Ю. М. Сапожников // Сборник статей. Методы и средства оценки состояния энергетического оборудования. Вып. 2. – Петербургский энергетический институт повышения квалификации; Минтопэнерго. – Санкт-Петербург, 1996. – С. 88–90.
20. Неустроева, И. В. Руководство по подготовке и проведению хроматографического анализа на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк Кристалл». Масло трансформаторное. Определение содержания антиокислительной присадки ионол [Текст] / И. В. Неустроева. – Йошкар-Ола. СКБ «Хроматэк», 2005. – 33 с.

21. Зайцев, С. В. Разработка методов газохроматографических определений содержаний растворенных компонентов в энергетических маслах [Текст] / С. В. Зайцев, В. А. Кишнеvский, С.Л. Савич // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – Т. 6, № 6 (72). – С. 34–42. doi: 10.15587/1729-4061.2014.29389
22. Зайцев, С. В. Методы определения коэффициентов распределения ионола в системе «трансформаторное масло – ионол – этанол». Выбор условий и процедур выполнения измерений [Текст] / С. В. Зайцев, Д. А. Большаков, Г. К. Янковский // Электрические сети и системы. – 2011. – № 5. – С. 48–56.
23. Mak, T. Optical fiber sensor for the continuous monitoring of hydrogen in oil [Text] / T. Mak, R. J. Westerwaal, M. Slaman et al. // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2014. – Vol. 190. – P. 982–989. doi: 10.1016/j.snb.2013.09.080
24. Treybal, R. E. Liquid Extraction [Text] / R. E. Treybal; 2nd Ed. – New York, 1963. – 720 p.
25. Khayam, U. Study on Dissolved Gas Due To Thermally Degraded Insulating Paper in Transformer Oil [Text] / U. Khayam, M. Tsuchie, M. Thein, M. Hikita, T. Saito // Procedia Technology. – 2013. – Vol. 11. – P. 257–262. doi: 10.1016/j.protcy.2013.12.189
26. ДСТУ ISO 8466-1-2001 Визначення градуовальної характеристики методик кількісного хімічного аналізу. Частина 1. Статистичне оцінювання лінійної градуовальної характеристики (ISO 8466-1:1990, IDT) [Текст] / К.: Держстандарт України, 2002. – 18 с.

*У статті подані результати дослідження процесу іммобілізації бактерій *Thiobacillus sp.* на поверхні мінерального носія, що виготовлений на основі дигідратного фосфогіпсу. Зроблено аналіз ефективності видалення сірководню із біогазу та оцінку можливість використання фосфогіпсових відходів як завантаження-підживлення, що є джерелом потрібних для мікроорганізмів макро- і мікроелементів, та стимулює розвиток ацидофільної асоціації, яка здатна окислювати сірководень з утворенням елементарної сірки в кислому середовищі*

*Ключові слова: біотехнологія, видалення сірководню, біогаз, фосфогіпс, іммобілізація мікроорганізмів, сірка*

*В статтє представлені результати дослідження процесу іммобілізації бактерій *Thiobacillus sp.* на поверхні мінерального носителя, который изготовлен на основе дигидратного фосфогипса. Сделан анализ эффективности удаления сероводорода из биогаза и оценка возможности использования фосфогипсовых отходов как загрузки-подпитки, что является источником необходимых для микроорганизмов макро- и микроэлементов, и стимулирует развитие ацидофильной ассоциации, которая способна окислять сероводород с образованием элементарной серы в кислой среде*

*Ключевые слова: биотехнология, удаление сероводорода, биогаз, фосфогипс, иммобилизация микроорганизмов, сера*

УДК 502.5:661.21

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.39044

# РОЗРОБКА БІОТЕХНОЛОГІЇ ВИДАЛЕННЯ СІРКОВОДНЮ ІЗ БІОГАЗУ З ВИКОРИСТАННЯМ ІММОБІЛІЗАЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ФОСФОГІПСУ

Є. Ю. Черниш

Кандидат технічних наук, асистент\*

E-mail: e.chernish@ecolog.sumdu.edu.ua

Л. Д. Пляцук

Доктор технічних наук,

професор, завідувач кафедри\*

E-mail: info@ecolog.sumdu.edu.ua

\*Кафедра прикладної екології

Сумський державний університет

вул. Римського-Корсакова, 2,

м. Суми, Україна, 40007

## 1. Вступ

Реалізація екологічно безпечних технологічних процесів є безперечно важливим інструментом сталого розвитку. «Зелена» економіка має високий мультиплікативний ефект, забезпечуючи зайнятість населення, стимулюючи активність в інших сферах діяльності, стимулюючи інновації, дозволяючи

ефективно освоювати ресурси і простір (особливо в несприятливих умовах при нестачі інфраструктури). В цьому аспекті набуває все більшої актуальності розвиток екологічної біотехнології, яка використовує як сировину побутові та промислові відходи. Крім того, цей напрямок забезпечує зниження техногенного навантаження на довкілля не тільки від залучення в технологічний процес відходів, але внаслідок