

УДК 621.315.615.2

С.В. Зайцев, інженер,
В.А. Кишневський, д-р техн. наук, проф.,
А.Б. Гуляєнко, канд. техн. наук, доц.,
Одес. нац. політехн. ун-т

ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В СИСТЕМЕ “ТРАНСФОРМАТОРНОЕ МАСЛО — ИОНОЛ — ЭКСТРАГЕНТ”

С.В. Зайцев, В.П. Кишневський, О.Б. Гуляєнко. Газохроматографічне визначення коефіцієнтів розподілу у системі “трансформаторне масло — іонол — екстрагент”. Розглянуто процедури газохроматографічного визначення коефіцієнтів розподілу у системі “трансформаторне масло — іонол — екстрагент” для подальшого розрахунку вмісту іонолу в трансформаторних маслах з використанням рівняння однократної рідинної екстракції та значення коефіцієнту розподілу для іонолу.

Ключові слова: газова хроматографія, трансформаторне масло, коефіцієнт розподілу, іонол, екстракція.

С.В. Зайцев, В.А. Кишневський, А.Б. Гуляєнко. Газохроматографическое определение коэффициентов распределения в системе “трансформаторное масло — ионол — экстрагент”. Рассмотрены процедуры газохроматографического определения коэффициентов распределения в системе “трансформаторное масло — ионол — экстрагент” для последующего расчета содержания ионола в трансформаторных маслах с использованием уравнения однократной жидкостной экстракции и значения входящего в него коэффициента распределения для ионола.

Ключевые слова: газовая хроматография, трансформаторное масло, коэффициент распределения, ионол, экстракция.

S.V. Zaitsev, V. A. Kishnevsky, A.B. Goulienko. Gas chromatographic determination of the distribution coefficients in the system “transformer oil — ionol — extractant”. Procedures of gas chromatographic determination of the distribution coefficients in the system “transformer oil — ionol — extractant” for the subsequent calculation of ionol content in transformer oils with the use of the single liquid extraction equation are considered.

Keywords: gas chromatography, transformer oil, distribution coefficient, ionol, extraction.

Одним из способов сохранения эксплуатационных свойств трансформаторного масла является поддержание в нем необходимой концентрации ионола, которая может быть определена, например, методом газовой хроматографии. Регламентировано градуировочные растворы готовить на основе трансформаторного масла любой марки, несодержащего ионол, в интервале концентраций ионола 0,05...0,80 % мас. доли [1]. Содержание ионола в трансформаторном масле может определяться методом газовой хроматографии с использованием уравнения однократной жидкостной экстракции [2]

$$C_M = C_{эс} \left(K_{и} + \frac{V_{сп}}{V_{тм}} \right), \quad (1)$$

где C_M — концентрация ионола в трансформаторном масле, % мас. доли;

$C_{эс}$ — концентрация ионола в этиловом спирте, % мас. доли;

$V_{сп}$, $V_{тм}$ — объемы этилового спирта и анализируемой пробы трансформаторного масла, соответственно;

$K_{и}$ — коэффициент распределения.

Для трансформаторных масел марок ГК, ТКп, Т-1500 в интервалах температур 20...40 °С и концентраций ионола 0,05...1,00 % мас. доли при отношении объемов $V_{сп}/V_{тм} = 1$, коэффициент

распределения $K_{и} = 5$ [2]. Среднее значение коэффициента распределения $K_{и}=2,2$ при использовании экстрагента — этилового спирта в интервале температур 20...25 °С при том же отношении объемов $V_{сп}/V_{тм} = 1$ [3]. Кроме того, в результаты расчетов при определении содержания ионола в трансформаторных маслах необходимо вносить поправки, зависящие от: марки анализируемого трансформаторного масла; состояния трансформаторного масла, характеризующего, в том числе, химический состав трансформаторного масла; содержания ионола в трансформаторном масле и степени его извлечения из трансформаторного масла экстрагентом [4]. Коэффициенты распределения $K_{и}$ в изотермических условиях экстракции имеют разные числовые значения для различных марок трансформаторных масел или смесей трансформаторных масел. В связи с этим, выбор измерительных процедур и значений коэффициентов распределения $K_{и}$ имеет практическое значение при газохроматографическом определении содержания ионола в трансформаторном масле с использованием метода однократной жидкостной экстракции ионола, градуировочных растворов ионола в жидком экстрагенте и без применения градуировочных растворов ионола в трансформаторном масле.

Целью работы явилось совершенствование газохроматографического метода определения коэффициентов распределения в системе “трансформаторное масло — ионол — экстрагент” для последующего расчета содержания ионола в трансформаторных маслах с использованием уравнения однократной жидкостной экстракции и значения входящего в него коэффициента распределения для ионола.

При выполнении экспериментов использовались свежие и эксплуатационные трансформаторные масла марок ГК, Т-1500, Nuro 11GX, а также эксплуатационные масла на основе смесей трансформаторных масел марок ГК, Т-1500, Т-750, ТКп, несодержащие визуально определяемую воду; экстрагенты — этиловый спирт, изо-пропиловый спирт, ацетонитрил, смесь “ацетонитрил — вода” при объемном отношении компонентов 1:1; твердый ионол при содержании в нем ионола 99,7 % мас. долей. Измерения выполнялись на газовом хроматографе [1, 5] с использованием пламенно-ионизационного детектора (ПИД) или детектора по теплопроводности (ДТП). Измерения выполняли при температуре окружающего воздуха в интервале 18...22 °С и $V_{экс}/V_{тм} = 0,2$ ($V_{экс}$ — объем экстрагента). По градуировочной характеристике, полученной с использованием градуировочных смесей ионола в экстрагенте, определялась концентрация ионола в экстракте после экстракции ионола из трансформаторного масла.

В табл. 1 приведены значения площадей хроматографических пиков $S_{и}$ ионола (с использованием ПИД в газовом хроматографе), полученных при экстракции ионола из трансформаторного масла марки Nuro 11GX различными экстрагентами при температуре экстракции 20 °С и концентрации ионола в трансформаторном масле $C_{и} = 0,35$ % массовой доли, коэффициенты распределения $K_{и,экс}$ при использовании данного экстрагента, отношения n площади хроматографического пика ионола при использовании данного экстрагента к площади хроматографического пика ионола при использовании экстрагента — этилового спирта.

Таблица 1

Значения площадей хроматографических пиков ионола, мВ·мин

Экстрагент	$S_{и}$	n	$K_{и,экс}$
Этиловый спирт	6211	1	2,1
Изо-пропиловый спирт	7356	1,18	1,74
Ацетонитрил	7848	1,26	1,62
Смесь “ацетонитрил — вода”	146	0,024	-

Из таблицы 1 видно, что для указанных экстрагентов значения n близки по величине, кроме смеси “ацетонитрил — вода”, которая не может быть рекомендована для использования, — присутствие воды значительно снижает степень экстракции ионола из трансформаторного масла. При решении проблем, связанных со стоимостью, пожарной безопасностью и токсичностью

экстрагентов, применение этилового спирта является предпочтительным, поэтому для выполнения дальнейших экспериментов в качестве экстрагента ионола из трансформаторных масел использован этиловый спирт. Необходимая продолжительность процесса экстракции ионола экстрагентом определялась изучением зависимости концентрации ионола в полученных экстрактах от продолжительности контакта равновесных фаз в системе “трансформаторное масло — ионол — экстрагент”. При определении значений коэффициентов распределения для ионола $K_{и}$ выбраны метод последовательной двукратной экстракции ионола из трансформаторного масла этиловым спиртом (метод А) и метод стандартной добавки твердого ионола в трансформаторное масло (метод Б).

Метод А заключается в том, что проба трансформаторного масла известного объема $V_{тм}$, содержащая ионол, помещается в герметичный стеклянный сосуд вместе с этиловым спиртом объемом $V_{сп}$. После установления фазового равновесия, в экстракте определяется концентрация ионола $C_1^{сп}$, которой соответствует площадь хроматографического пика ионола $S_1^{сп}$. Объем жидкого экстракта над трансформаторным маслом заменяется на объем чистого этилового спирта $V_{сп}$. После повторного установления фазового равновесия вновь определяется концентрация $C_2^{сп}$ ионола в экстракте, которой соответствует площадь хроматографического пика ионола $S_2^{сп}$. Принимая, что при изотермических условиях выполнения измерений в изучаемом интервале концентраций от $C_1^{сп}$ до $C_2^{сп}$ коэффициент распределения ионола остается постоянным, величину $K_{и,А}$ рассчитываем по формуле

$$K_{и,А} = \frac{S_2^{сп} V_{сп}}{S_1^{сп} - S_2^{сп} V_{тм}}. \quad (2)$$

Метод Б заключается в сравнении площадей хроматографических пиков ионола $S_{доб}$ и $S_{раб}$, измеренных газохроматографическим методом анализа экстрактов ионола этиловым спиртом из анализируемого трансформаторного масла с добавкой в него известного количества $m_{и}$ ионола (сравнительная проба) и исходной пробы трансформаторного масла без добавки в нее ионола (рабочая проба), соответственно (площади хроматографических пиков ионола $S_{раб}$ и $S_{доб}$ пропорциональны соответствующим концентрациям ионола в рабочей и сравнительной пробах трансформаторных масел и соответственно концентрациям ионола в полученных экстрактах). Величину $K_{и,Б}$ рассчитываем как

$$K_{и,Б} = \frac{0,997 m_{и} V_{сп}}{V_0 (C_{доб} - C_{раб}) V_{тм}}, \quad (3)$$

где $C_{раб}$ — концентрация ионола в экстракте этилового спирта из рабочей пробы, г/см³;
 $C_{доб}$ — концентрация ионола в экстракте этилового спирта из сравнительной пробы, г/см³;
 V_0 — объем анализируемой пробы ТМ (см³), в который добавлен ионол в количестве $m_{и}$ (г);
 0,997 — коэффициент, учитывающий содержание чистого ионола в твердом ионоле, добавляемом в трансформаторное масло.

Для определения постоянства значения коэффициента распределения ионола в данном интервале концентраций ионола в трансформаторном масле и отношении $V_{сп}/V_{тм}$, на основе анализируемого трансформаторного масла весовым методом готовим градуировочные растворы в интервале концентраций ионола от первоначально значения и до концентраций ионола в интервале значений на 0,1...0,8 % мас. доли больше первоначальной. После газохроматографического анализа этих смесей выполняется построение графика в координатах “площадь хроматографического пика ионола — количество добавленного ионола в трансформаторное масло (или изменение концентрации ионола $\Delta C_{и}^{тм} \Delta$ в трансформаторном масле)”. Линейность графика, основной характеристикой которого является угловой коэффициент ψ , указывает на выполнимость уравнения однократной экстракции (1) и на постоянство значения коэффициента распределения для ионола в данном интервале концентраций ионола в трансформаторном масле. Ре-

зультаты экспериментов (табл. 2) показали, что коэффициенты распределения ионола $K_{и}$ в равновесных системах “трансформаторное масло — ионол — этиловый спирт” в изотермических условиях экстракции имеют различные значения для различных эксплуатационных трансформаторных масел и различных смесей трансформаторных масел [4].

Таблица 2

Результаты определения значений коэффициентов распределений для ионола

Трансформаторное масло	Смесь ТКп + ГК	Смесь ТКп + ГК	Т-750	Смесь Т-1500 + ГК
$K_{и}$	1,53	1,97	2,38	2,54

При выполнении экспериментов установлено, что коэффициенты распределения для ионола, измеренные методами А и Б для одних и тех же трансформаторных масел, отличаются не более чем на 10 % от относительных, что приемлемо для практического использования. Продолжительность экстракции ионола с использованием метода Б примерно в два раза меньше, чем при использовании метода А, однако при этом необходимо использовать твердый ионол.

Исходя из изложенного, можно сделать следующие выводы о том, что:

— определение коэффициента распределения для ионола рекомендовано выполнять методами последовательной двукратной экстракции ионола из трансформаторного масла экстрагентом или стандартной добавки ионола в трансформаторное масло;

— коэффициенты распределения для ионола в системах “трансформаторное масло — ионол — этиловый спирт” в изотермических условиях экстракции имеют различные значения для разных трансформаторных масел и смесей трансформаторных масел;

— применение градуировочных растворов ионола в трансформаторных маслах, для которых коэффициенты распределения для ионола в системе “градуировочное трансформаторное масло — ионол — экстрагент” отличаются от коэффициентов распределения для ионола в системе “анализируемое трансформаторное масло — ионол — экстрагент”, может привести к ошибкам в определении содержания ионола в трансформаторном масле с использованием процедур абсолютного градуирования;

— содержание ионола в трансформаторном масле можно определять методом газовой хроматографии с использованием уравнения однократной жидкостной экстракции и значения входящего в него экспериментально определяемого коэффициента распределения $K_{и}$ для ионола в системе “анализируемое трансформаторное масло — ионол — этиловый спирт” с использованием градуировочных растворов ионола в этиловом спирте и без применения градуировочных растворов ионола в трансформаторном масле.

Литература

1. СОУ-Н ЕЕ 43.101:2009 Приймання, застосування та експлуатація трансформаторних масел. Норми оцінювання якості. — К.: КВІЦ, 2009. — 152 с.
2. 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. ст. Методы и средства оценки состояния энергетического оборудования: Вып. 2: Науч. и практ. проблемы оценки состояния маслonaполнен. оборудования по результатам хроматографич. анализа. / Петерб. энергет. ин-т пов. квалификации; Минтопэнерго. — СПб., 1996. — С. 88 — 90.
3. СТО 56947007-29.180.010.008-2008 Методические указания по определению содержания ионола в трансформаторных маслах методом газовой хроматографии / ОАО ФСК ЕЭС, Россия. — М., 2008. — 15 с.
4. Мосева, Е.В. Определение ионола в промышленных маслах. / Е.В. Мосева, Н.И. Средницкая, Т.М. Колодко // Сб. тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. “Ресурсосберегающие экотехнологии: возобновление и экономия энергии, сырья и материалов”, 11 — 13 октября, 2000 г., г. Гродно. — С. 145 — 146.

5. Зайцев, С.В. Определение содержания ионла в трансформаторном масле методом газо-жидкостной хроматографии с детектором по теплопроводности. Опыт Южной электроэнергетической системы / С.В. Зайцев, Д.А. Большаков, Г.К. Янковский // Электр. сети и системы. — 2010. — № 1. — С. 58 — 64.

References

1. SOU-N EE 43.101:2009 Pryimannia, zastosuvannia ta ekspluatatsiia transformatornykh masel. Normy otsiniuvannia yakosti. [Acceptance, application and operation of transformer oils. Quality Assessment Standards] — Kyiv. — 2009. — 152 p.
2. Buzaev, V.V. Gazokhromatograficheskiy analiz transformatornogo masla na sodержanie v nem vozdukh, vody i ionola. Sbornik statey Metody i sredstva otsenki sostoyaniya energeticheskogo oborudovaniya: Vypusk 2: Nauchnye i prakticheskie problemy otsenki sostoyaniya maslonapolnennogo oborudovaniya po rezul'tatam khromatograficheskogo analiza. [Gas chromatographic analysis of transformer oil on the content of air, water and ionol in it. Coll. papers. Methods and assessment tools for determining the power equipment condition: Iss.2.: Scientific and practical problems of oil-filled equipment assessment by the results of chromatographic analysis] / V.V. Buzaev, Yu.N. L'vov, N.Yu. Smolenskaya, Yu.M. Sapozhnikov. — Mintopenergo. — St. Petersburg, 1996. — pp. 88 — 90.
3. STO 56947007-29.180.010.008-2008 Metodicheskie ukazaniya po opredeleniyu sodержaniya ionola v transformatornykh maslakh metodom gazovoy khromatografii. [Methodological guidelines on determination of ionol content in transformer oils by gas chromatography] OAO FSK EES, Russia. — 2008. — 15 p.
4. Moseva, E.V. Opredelenie ionola v promyshlennykh maslakh. Sbornik tezisov dokladov Mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii Resursosberegayushchie ekotekhnologii: vozobnovlenie i ekonomija energii, syr'ya i materialov. [Ionol determination in industrial oils. In the Resource ecotechnology: renewing and saving of energy and raw materials. Abstracts of the IRTC.] E.V. Moseva, N.I. Srednitskaya, T.M. Kolodko. — Grodno. — 2000. — Oct., 11 — 13. — pp. 145 — 146.
5. Zaytsev, S. V. Opredelenie sodержaniya ionola v transformatornom masle metodom gazo-zhidkostnoy khromatografii s detektorom po teploprovodnosti. [Determination of the ionol content in transformer oil by gas-liquid chromatography method with a thermal conductivity detector] S.V. Zaytsev, D.A. Bol'shakov, G.K. Yankovskiy // Elektricheskie seti i sistemy. [Electrical networks and systems] — 2010. — # 1. — pp. 58 — 64.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Одес. нац. политехн. ун-та Эрайзер Л.Н.

Поступила в редакцию 15 ноября 2013 г.