

На правах рукописи



Ву Нгок Зан

**ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ СОСТАВА И
СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ И ПРОДУКТОВ
ДЕСТРУКЦИИ ОТРАБОТАННОГО ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА**

2.2.8. Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий,
веществ и природной среды

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2021

Работа выполнена на кафедре «Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений» ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет»

Научный руководитель: Новиков Вячеслав Федорович

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры «Энергообеспечение предприятий, строительство зданий и сооружений» ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань

**Официальные
оппоненты:**

Занозина Ирина Интерновна

доктор технических наук, начальник отдела оценки качества нефти и нефтепродуктов – испытательного центра «Нефть, нефтепродукты и химреагенты» АО «Средневожский научно-исследовательский институт по нефтепереработке», г. Новокуйбышевск, Самарская обл.

Юсупов Рафаил Акмалович

доктор химических наук, профессор, профессор кафедры аналитической химии, сертификации и менеджмента качества ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», г. Казань

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королева», г. Самара

Защита диссертации состоится 24 сентября 2021 г. в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.310.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», по адресу: 420066, г. Казань, ул. Красносельская, д. 51, ауд. Д-224, тел.: (843)562-43-30.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, с указанием контактных данных и заверенных печатью учреждения, просим направлять по адресу: 420066, г. Казань, ул. Красносельская, 51, КГЭУ, Ученому секретарю диссертационного совета 24.2.310.01.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Казанского государственного энергетического университета и на официальном сайте КГЭУ <https://kgeu.ru/Diss/Dissertant/198?idDiss=122>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2021 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.ф.-м.н.



Калимуллин Рустем Ирекович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Для оценки эксплуатационного состояния маслонаполненного электрооборудования в настоящее время достаточно успешно применяются инструментальные методы контроля как жидкой, так и твердой изоляции. Такие методы контроля позволяют определять небольшие изменения в техническом состоянии маслонаполненного электрооборудования, что позволяет оценивать развитие электрических и тепловых эффектов. Трансформаторное масло является интересным объектом исследования, так как оно концентрирует в себе информацию о негативных процессах, протекающих в трансформаторном электрооборудовании в результате ухудшения технического состояния теплоотводящей и изоляционной части. Поэтому инструментальные методы контроля трансформаторного электрооборудования включены в нормативные документы, определяющие основные положения контроля и диагностики.

В процессе эксплуатации маслонаполненного электрооборудования в нём накапливаются газообразные вещества, являющиеся продуктами деструкции трансформаторного масла. Поэтому диагностику медленно развивающихся в трансформаторном электрооборудовании повреждений проводят путём газохроматографического анализа газов, растворенных в трансформаторном масле. При деструкции твердой изоляции образуются фурановые производные, которые попадают в трансформаторное масло, и по определению их концентрации газожидкостной и высокоэффективной жидкость-жидкостной хроматографией осуществляют также диагностику маслонаполненного электрооборудования. Для экспрессного определения фурановых производных в трансформаторном масле используют тонкослойную хроматографию, которая отличается простотой проведения эксперимента и не требует высокой квалификации обслуживающего персонала.

В последнее время активно развиваются и совершенствуются методы диагностики трансформаторного масла с определением специфических компонентов, таких как органические и неорганические соли, продукты уплотнения, содержащие кислород, азот, связанную влагу. Кроме того, разрабатываются методики контроля в трансформаторном масле полиароматических и полихлорированных бифенилов, растворённых металлов и металлических частиц. Путём совершенствования используемой для контроля аналитической аппаратуры развиваются уже существующие методы аналитического контроля трансформаторного масла.

По результатам хроматографических методов контроля трансформаторного масла разрабатываются новые методические и математические подходы диагностики состояния маслонаполненного электрооборудования, а также вводятся новые нормативные документы, которые позволяют расширить количество контролируемых параметров. Например, определяют степень полимеризации бумажной изоляции, число омыления, содержание полихлорированных бифенилов, а также полиароматических углеводородов и катионов металлов. Кроме того, проводятся исследования индивидуального компонентного состава как

отечественных, так и импортных трансформаторных масел с использованием высокоэффективной капиллярной газо-жидкостной хроматографии с идентификацией разделённых компонентов с помощью масс-селективного детектора.

В соответствии с существующими нормативными документами для оценки степени деструкции бумажной изоляции трансформаторного электрооборудования необходимо определять концентрацию растворенных в трансформаторном масле фурановых соединений. Однако основная проблема анализа фурановых соединений заключается в несовершенстве системы пробоподготовки трансформаторного масла и их низкой концентрации в нем, которая составляет от $0.5 \cdot 10^{-6}$ до $10 \cdot 10^{-6}$ % по анализу фурфурола. Это связано с тем, что прямой газохроматографический анализ отработанного трансформаторного масла затруднён наличием в его составе большого количества углеводородных и неуглеводородных компонентов, кипящих в широком температурном интервале. Кроме того, фурановые соединения могут разлагаться под воздействием кислой среды, а также адсорбироваться различными пористыми материалами. При повышении температуры в трансформаторе до 250°C фурфурол разлагается на моносахариды, углеводы и фуран со взрывом. Под воздействием щелочной среды фурфурол превращается в фурфуриловый спирт.

Контроль содержания фурановых соединений в трансформаторном масле проводится различными инструментальными методами, в том числе и хроматографическими. Методические указания по определению фурановых производных в трансформаторных маслах методом газовой хроматографии (Стандарт организации ОАО «ФСК ЕЭС») являются недостаточно надежными и требуют совершенствования.

Поэтому совершенствование хроматографических методов контроля продуктов деструкции бумажной изоляции трансформаторного электрооборудования и исследование характеристик органических экстрагентов, используемых для извлечения фурановых соединений из трансформаторного масла, является актуальной задачей.

Методология и методы исследования

Объект исследования: отработанное трансформаторное масло марки ГК, органические растворители.

Предмет исследования: хроматографические методы контроля фурановых соединений и органических растворителей.

Цель исследования: разработка методов определения фурановых производных и органических экстрагентов высокоэффективной капиллярной газо-жидкостной, колоночной жидкостной и тонкослойной хроматографией.

Основные задачи исследования

1. Провести анализ существующей научно-технической проблемы по тематике проводимых исследований на основе современных литературных источников, обоснование и формулирование цели и задачи исследования.

2. Методом жидкостной колоночной хроматографии в восходящем режиме провести исследование органических растворителей, используемых в

качестве экстрагентов с целью извлечения фурановых соединений из трансформаторного масла.

3. Выявить влияние постоянного магнитного поля на сорбционные свойства и времена удерживания органических растворителей в условиях жидкостной колоночной и тонкослойной хроматографии.

4. Провести оценку влияния температурного фактора на процесс хроматографического разделения фурановых соединений и органических экстрагентов методом газо-жидкостной хроматографии.

5. Установить эффективность анализа фурановых соединений в трансформаторном масле методом газо-жидкостной хроматографии с использованием высокоэффективной капиллярной колонки и автоматизированной дозировкой пробы в инжектор хроматографа.

Методы исследования:

В работе использована современная газохроматографическая аппаратура марки «Хромос ГХ-1000» с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной хроматографической колонкой длиной 30 м, внутренним диаметром 0.32 мм. Хроматограф оборудован автоматизированной системой дозирования пробы в инжектор с виалами на 23 анализируемые пробы. Для определения и исследования органических экстрагентов использовали метод тонкослойной и восходящей колоночной жидкостной хроматографии. Обработку экспериментальных данных проводили с использованием ЭВМ.

Научная новизна полученных результатов

1. Методом жидкостной колоночной хроматографии в восходящем режиме изучены сорбционные свойства органических растворителей и найдены зависимости, связывающие их времена удерживания с длиной сорбционного слоя пористого материала.

2. В условиях восходящего варианта тонкослойной хроматографии установлена линейная зависимость величины подвижности фурановых соединений от концентрации этилацетата в н.-гексане.

3. Методом газо-жидкостной хроматографии с использованием капиллярной колонки определены коэффициенты селективности разделения органических экстрагентов и фурфурилового спирта и установлено, что во всех случаях они уменьшаются с повышением температуры.

4. Установлено, что величина логарифма времени удерживания алифатических спиртов и фурфурилового спирта уменьшается с повышением температуры. В области температур анализа от 140°C до 200°C алифатические спирты не разделяются друг от друга и выходят из хроматографической колонки в форме одного пика.

5. Методом газо-жидкостной хроматографии с использованием капиллярной колонки установлено, что время удерживания этилацетата в области температур от 80°C до 200°C остается постоянным, а время удерживания фурфурилового спирта сильно зависит от температуры анализа, при повышении которой она уменьшается.

Теоретическая значимость

1. Установлено, что при исследовании органических растворителей методом жидкостной колоночной хроматографии в восходящем режиме наблюдается нелинейная зависимость их абсолютного времени удерживания от длины сорбционного слоя пористого материала, которая определяется природой используемого сорбента и сорбата.

2. Показано, что в условиях восходящего режима жидкостной колоночной хроматографии наблюдается влияние постоянного магнитного поля на органические растворители, используемые для экстракции фурановых производных из трансформаторного масла, заключающееся в уменьшении их абсолютного времени удержания по всем исследуемым сорбатам.

3. При исследовании методом тонкослойной хроматографии фурановых соединений найдены зависимости, которые связывают величины подвижности фурфурола, оксиметилфурфурола и фурфурилового спирта с концентрацией этилацетата, растворенного в гексане, используемых в качестве элюента.

4. Установлено что в рабочих условиях газо-жидкостной хроматографии порядок выхода компонентов из хроматографической колонки определяется специфическими силами межмолекулярных взаимодействий в системе сорбат-сорбент, а при повышении температуры анализа наблюдается уменьшение коэффициента селективности разделения фурфурилового спирта и органических растворителей.

5. Методом газо-жидкостной хроматографии проведен анализ фурановых соединений в трансформаторном масле, в процессе которого найдены закономерности, связывающие селективность разделения фурфурилового спирта и органических экстрагентов от их дипольных моментов и температур кипения.

Практическая значимость заключается в следующем

1. Получены хроматограммы разделения фурфурилового спирта и органических экстрагентов с использованием высокоэффективной газо-жидкостной хроматографии на капиллярной колонке с автоматическим дозированием пробы в инжектор хроматографа, что может быть использовано в практических целях в системе диагностики маслонеполненного оборудования.

2. Методика экспресс-анализа группового состава трансформаторного масла марки ГК с использованием радиальной тонкослойной хроматографии на пластинках «Sorbfil» может быть использована в испытательных лабораториях энергетических служб для предварительной оценки степени деструкции диэлектрических материалов.

3. Результаты диссертационной работы внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет» при реализации образовательной программы курсов повышения квалификации «Диагностика и мониторинг маслонеполненного электрооборудования хроматографическими методами».

На защиту выносятся

1. Метод жидкостной колоночной хроматографии в восходящем режиме для исследования органических растворителей, используемых в качестве

экстрагентов с целью извлечения фурановых соединений из трансформаторного масла.

2. Метод тонкослойной хроматографии для анализа фурановых соединений в отработанном трансформаторном масле на пластинках «Sorbfil».

3. Влияние температурного фактора на процесс разделения фурановых соединений и органических экстрагентов методом газо-жидкостной хроматографии на капиллярной хроматографической колонке.

4. Результаты анализа фурановых соединений в трансформаторном масле методом газо-жидкостной хроматографии с использованием высокоэффективной капиллярной колонки и автоматизированной дозировкой пробы в инжектор хроматографа.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в диссертации результатов подтверждается использованием современного газо-жидкостного хроматографа «Хромос ГХ-1000» с автоматической дозировкой пробы в инжектор хроматографа и компьютерной обработкой получаемой информации. Результаты работы не противоречат известным положениям науки и экспериментальным данным, опубликованным в научно-технической литературе.

Полнота изложения результатов диссертации в работах, опубликованных автором

По теме диссертации опубликовано 14 научных работ, из них 1 статья в рецензируемом научном издании, индексируемом в международной базе данных Chemical Abstracts, 2 статьи в издании, входящем в перечень ВАК по специальности диссертации, 11 в материалах докладов международных и всероссийских научных конференций.

Апробация работы

Основные результаты работы представлялись и докладывались на следующих конференциях: XVIII Международном симпозиуме «Энергоресурсоэффективность и энергосбережение» (Казань, 2018); IX Международной молодежной научно-технической конференции «Электроэнергетика глазами молодежи – 2018» (Казань, 2018); IV Всероссийской научно-практической конференции «Энергетика и энергосбережение: теория и практика» (Кузбасс, 2018); XIV, XV Международных молодежных научных конференциях «Тинчуринские чтения» (Казань, 2019, 2020); XIV Всероссийской открытой молодежной научно-практической конференции «Диспетчеризация и управление в электроэнергетике» (Казань, 2019); X Международной научно-технической конференции «Инновационные машиностроительные технологии, электрооборудование и материалы – 2019» (Казань, 2019); IV Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» (Краснодар, 2020); Международный симпозиум «Устойчивая энергетика и энергомашиностроение – 2021: SUSE – 2021» (Казань 2021).

Личный вклад автора

Результаты, отраженные в научных публикациях и диссертации, получены при непосредственном участии соискателя. Личный вклад соискателя

заключается в анализе литературных источников, вошедших в литературный обзор, разработке хроматографических методик анализа и проведении лабораторных исследований. Автор принимал непосредственное участие в анализе и обсуждении результатов, написании публикаций и представлении докладов на конференциях.

Соответствие диссертации научной специальности

Диссертация соответствует паспорту специальности 05.11.13 – «Приборы и методы контроля природной среды, веществ, материалов и изделий» (в соответствии с новой номенклатурой специальностей 2.2.8 «Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды») и отвечает следующим пунктам паспорта специальности (05.11.13).

1. Проведенные исследования состава и свойств органических растворителей и продуктов деструкции трансформаторного масла методом жидкостной колоночной хроматографии в восходящем режиме и тонкослойной хроматографии соответствует п. 1 «Научное обоснование новых и усовершенствование существующих методов аналитического и неразрушающего контроля природной среды, веществ, материалов и изделий».

2. Результаты газохроматографических методов исследования органических растворителей трансформаторного масла и фурфурилового спирта с использованием высокоэффективной капиллярной хроматографической колонки и автоматизированной системы дозирования пробы в хроматограф соответствует п. 3 «Разработка, внедрение и испытание приборов, средств и систем контроля природной среды, веществ, материалов и изделий, имеющих лучшие характеристики по сравнению с прототипами».

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, 4 глав с выводами, заключения, списка цитируемой литературы и приложений. Она изложена на 146 страницах печатного текста, включает в себя 23 таблицы и 46 рисунков. Библиографический указатель содержит 193 наименования цитируемой литературы.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, определены цели и задачи диссертационной работы, сформулирована её научная новизна, теоретическая и практическая значимость, выносимые на защиту научные положения, достоверность и обоснованность результатов и выводов, приведены сведения об научных публикациях и апробации работы.

В первой главе рассмотрены проблемы, связанные с повреждением силовых трансформаторов в процессе их эксплуатации, методы их диагностики и контроля технического состояния. Большое внимание уделяется хроматографическим методам контроля маслonaполненного электрооборудования. Рассмотрены задачи по совершенствованию системы оценки технического состояния силовых трансформаторов. На основе анализа зарубежных и отечественных публикаций проведена оценка существующих и перспективных методов хроматографического контроля фурановых

производных в трансформаторном масле. Сформулированы основные задачи теоретических и практических исследований.

Во второй главе приведены технические характеристики хроматографа «Хромос ГХ-1000», условия проведения экспериментальной работы, используемые в работе материалы и реактивы. Описываются свойства сорбционных материалов, а также органических экстрагентов и фурановых производных. Приведены технологические и диэлектрические характеристики трансформаторного масла марки ГК. Рассмотрены методы обработки хроматографических данных, расчет характеристик удерживания сорбатов, оценка погрешности измерения экспериментальных данных.

В третьей главе методом колоночной жидкостной хроматографии в восходящем режиме приведены результаты изучения органических растворителей различной физико-химической природы, в том числе и под влиянием магнитного поля. Как видно из рис. 1, под воздействием постоянного магнитного поля происходит уменьшение времени удерживания органических растворителей.

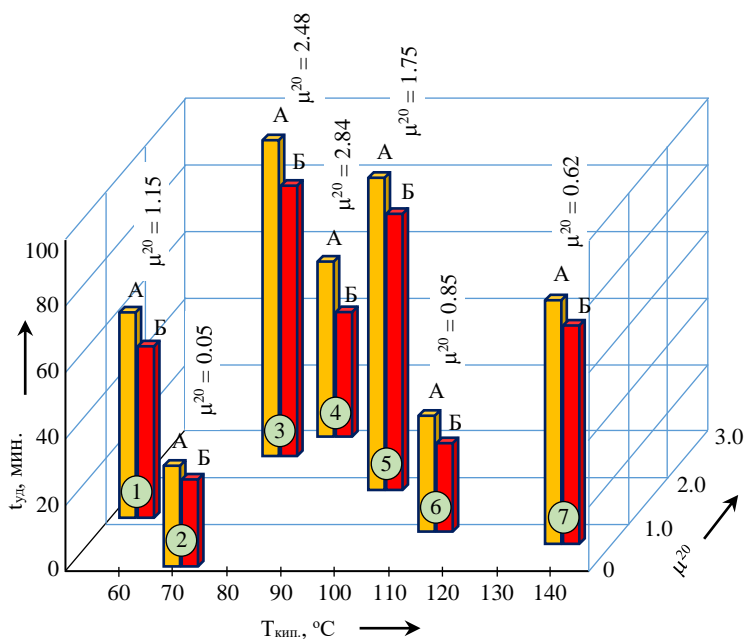


Рис. 1. Влияние природы органических растворителей в немагнитной (А) и магнитной среде (Б) на их времена удерживания природным адсорбентом. 1. Хлороформ; 2. н. - Гексан; 3. Этилацетат; 4. Метилэтилкетон; 5. Дихлорэтан; 6. Трихлорэтилен; 7. о.-Ксилол

Для определения фурановых соединений в трансформаторном масле использовали вариант тонкослойной хроматографии в восходящем режиме с использованием бинарного элюента. При этом зависимость величины подвижности фурановых производных от концентрации этилацетата в гексане имеет линейный вид (рис. 2).

Методом радиальной тонкослойной хроматографии на пластинках «Sorbfil» определен групповой состав отработанного трансформаторного масла марки ГК, в том числе и под влиянием постоянного магнитного поля. На рис. 3 приведена хроматограмма разделения отработанного трансформаторного масла на группы компонентов, соответствующих парафиновым, нафтеновым и ароматическим углеводородам, а также асфальтенов, смол и фурановых производных.

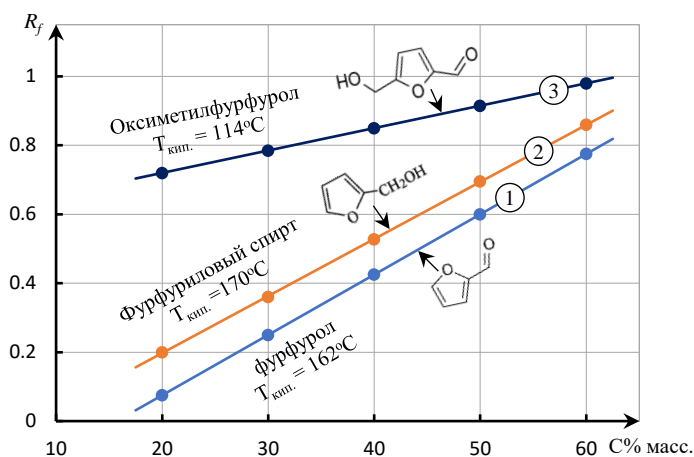


Рис. 2. Зависимость величины подвижности (R_f) фурфуrolа (1), фурфурилового спирта (2) и оксиметилфурфуrolа (3) от концентрации этилацетата в элюенте (н. гексан)

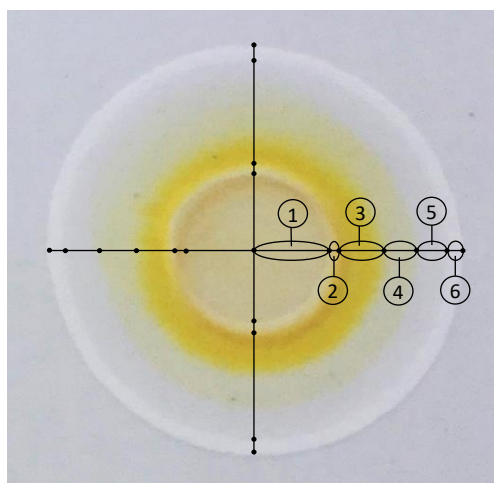


Рис. 3. Радиальная хроматограмма отработанного трансформаторного масла марки ГК на тонкослойных пластинках «Sorbfil», элюент н.-гексан

В четвертой главе приведены результаты исследования органических растворителей, используемых в качестве экстрагентов для извлечения фурановых соединений из трансформаторного масла, методом газо-жидкостной хроматографии. Рассмотрено влияние температуры на процесс газо-хроматографического разделения органических растворителей и фурфурилового спирта в изотермических условиях проведения эксперимента. Проведен прямой анализ отработанного трансформаторного масла на наличие фурфурилового спирта без проведения процедуры жидкостной экстракции органическими растворителями.

В табл. 1 приведены численные значения коэффициентов селективности разделения (K_s) фурфурилового спирта от органических растворителей при различных температурах. Как видно из табл. 1, во всех случаях коэффициент селективности разделения уменьшается с повышением температуры. При этом происходит полное разделение фурфурилового спирта практически со всеми органическими растворителями в исследуемой области температур.

На рис. 4 приведены хроматограммы разделения этилацетата и фурфурилового спирта в изотермическом режиме при различных температурах анализа. Как видно из рис. 4, хроматографические пики являются практически симметричными в интервале температур от 140° до 200°C .

Коэффициенты селективности разделения (K_c) фурфурилового спирта от органических растворителей при различных температурах.

| № п/п | Разделяемые компоненты | K_c при различных температурах, °С | | | |
|----------|-------------------------------------|--------------------------------------|------|------|------|
| | | 140 | 160 | 180 | 200 |
| 1 | Фурфуроловый спирт - Этоксиэтанол | 0.95 | 0.66 | 0.46 | 0.29 |
| 2 | Фурфуроловый спирт – изо.-Аминол | 1.00 | 0.70 | 0.47 | 0.31 |
| 3 | Фурфуроловый спирт - Толуол | 1.09 | 0.76 | 0.51 | 0.33 |
| 4 | Фурфуроловый спирт – н.-Бутанол | 1.05 | 0.74 | 0.50 | 0.34 |
| 5 | Фурфуроловый спирт - Дихлорэтан | 1.09 | 0.77 | 0.51 | 0.34 |
| 6 | Фурфуроловый спирт - Бутилацетат | 1.08 | 0.76 | 0.51 | 0.34 |
| 7 | Фурфуроловый спирт - Трихлорэтилен | 1.12 | 0.79 | 0.53 | 0.35 |
| 8 | Фурфуроловый спирт – изо.-Бутанол | 1.09 | 0.77 | 0.52 | 0.35 |
| 9 | Фурфуроловый спирт - Бензол | 1.14 | 0.81 | 0.54 | 0.37 |
| 10 | Фурфуроловый спирт - Этилацетат | 1.16 | 0.84 | 0.56 | 0.37 |
| 11 | Фурфуроловый спирт - Метилэтилкетон | 1.14 | 0.81 | 0.55 | 0.37 |
| 12 | Фурфуроловый спирт – изо.-Пропанол | 1.16 | 0.82 | 0.56 | 0.38 |
| 13 | Фурфуроловый спирт – Тетрахлорметан | 1.15 | 0.83 | 0.57 | 0.39 |
| 14 | Фурфуроловый спирт - Этанол | 1.16 | 0.84 | 0.60 | 0.44 |

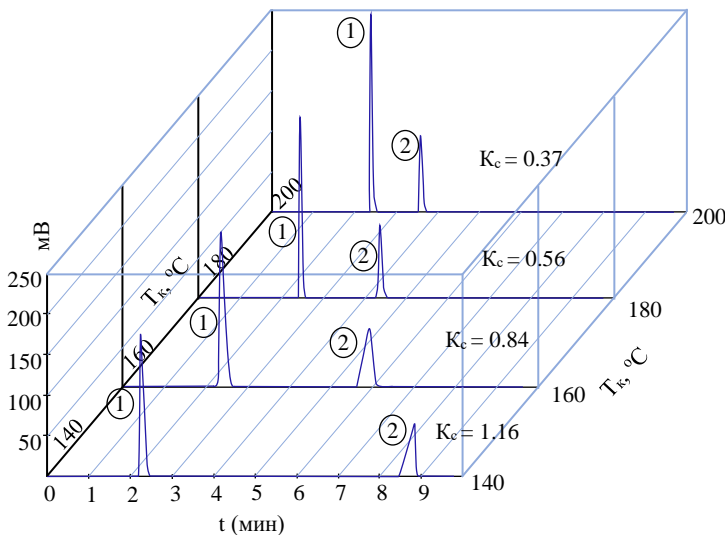


Рис. 4. Хроматограмма разделения этилацетата и фурфуролового спирта при различных температурах анализа в координатах: Отклик сигнала детектора, мВ; T_k - Температура анализа, °С.
1. Этилацетат;
2. Фурфуроловый спирт

На рис. 5 приведены хроматограммы разделения фурановых соединений, полученные по известной [СТО] и разработанной методике. Как видно из рис. 5, по сравнению с известной методикой (СТО 56947007-29.180.010.009-2008 «Методические указания по определению содержания фурановых производных в трансформаторных маслах методом газовой хроматографии») хроматограмма разделения фурановых соединений характеризуется более высокой эффективностью, хроматографические пики симметричны, а время удерживания составляет около 6 минут по сравнению с временем для известной

методики анализа, которая составляет 20 минут. По разработанной методике пределы обнаружения фурановых соединений по фурфуроловому спирту составляет $0.5 \cdot 10^{-6} \%$.

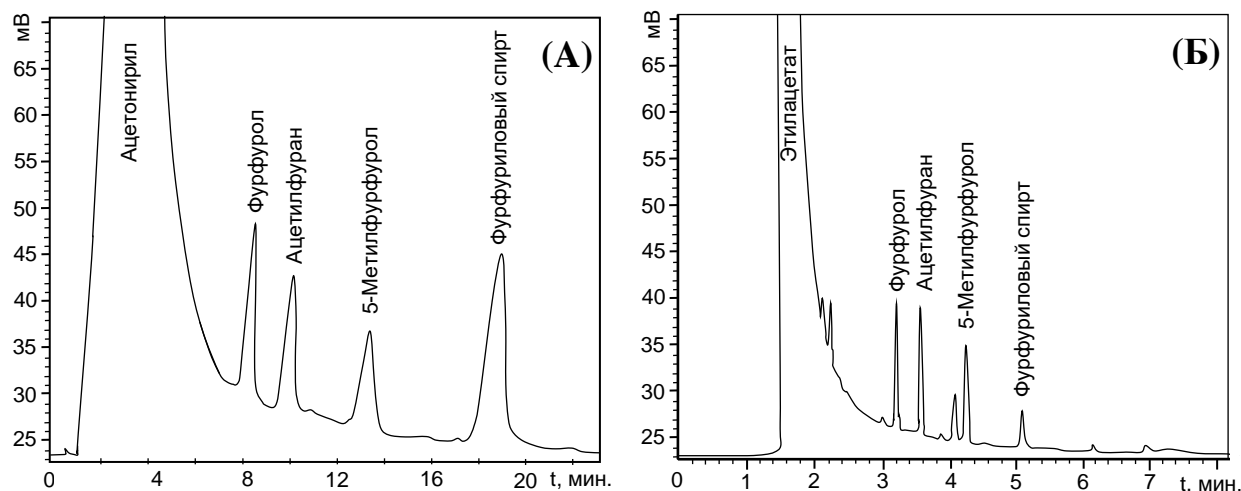


Рис. 5. Хроматограмма разделения фурановых соединений:
А – по методике СТО 56947007-29.180.010.009-2008;
Б – по разработанной методике

На рис. 6 приведена зависимость логарифма времени удерживания алифатических спиртов и фурфуролового спирта от температуры анализа. Как видно из рис. 6, с повышением температуры анализа логарифм времени удерживания алифатических спиртов и фурфуролового спирта существенно уменьшается.

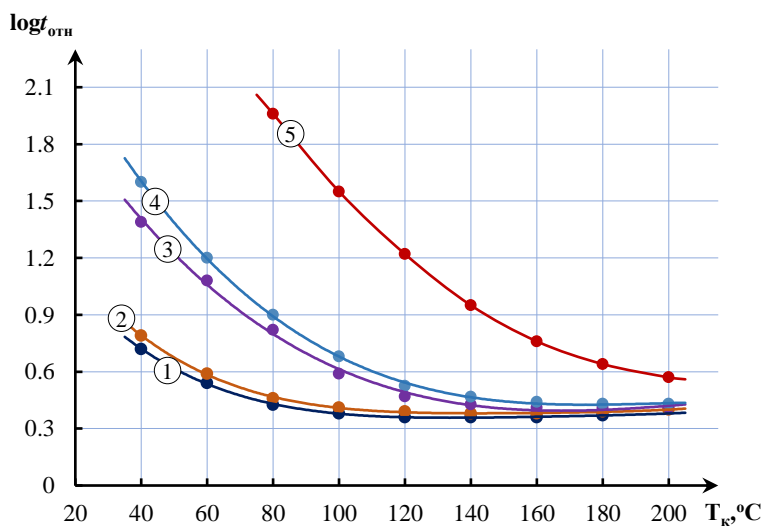


Рис. 6. Зависимость логарифма времени удерживания алифатических спиртов и фурфуролового спирта от температуры анализа:
1. Метанол; 2. Этанол;
3. н.- Бутанол; 4. изо.- Аминол; 5. Фурфуроловый спирт

На Рис. 7 приведена зависимость логарифма времени удерживания алифатических спиртов от их температур кипения при температуре капиллярной хроматографической колонки 40°C . Как видно из рис. 7, наблюдается линейная зависимость логарифма времени удерживания алифатических спиртов от их температур кипения.

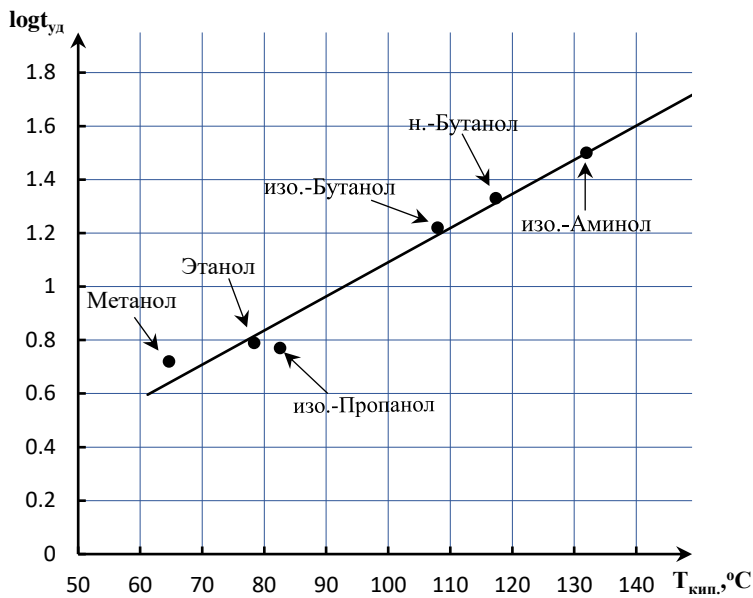


Рис. 7. Зависимость логарифма времени удерживания алифатических спиртов от их температур кипения. Температура капиллярной хроматографической колонки 40°C

На рис. 8 приведены экспериментально полученные зависимости логарифма времени удерживания фурфурилового спирта и этилацетата от температуры анализа. Как видно из рис. 8, время удерживания этилацетата в области температур от 100°C до 200°C практически не зависит от температуры. В то же время для фурфурилового спирта наблюдается сильная зависимость от температуры, что объясняется влиянием водородной связи при его взаимодействии с полярной неподвижной фазой в системе сорбат-сорбент, а также его высокой температурой кипения (170°C).

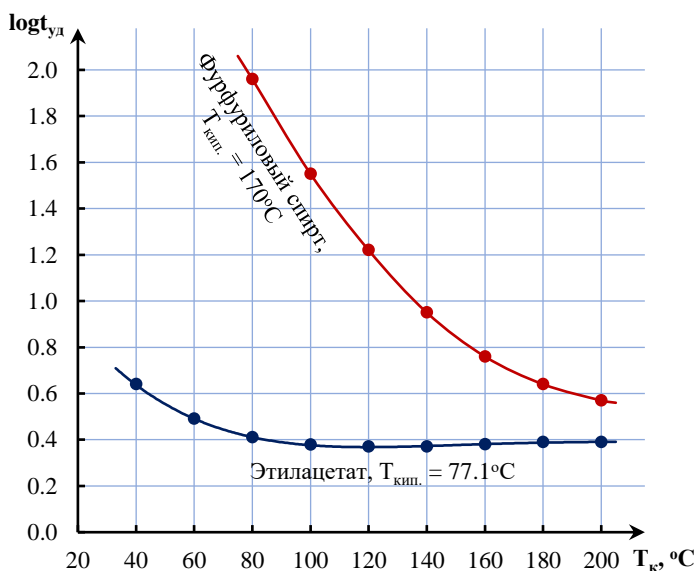


Рис. 8. Зависимость логарифма времени удерживания этилацетата и фурфурилового спирта от температуры анализа.

На рис. 9 А приведены хроматограммы разделения отработанного трансформаторного масла марки ГК и фурфурилового спирта. Предварительно трансформаторное масло очищали сорбционным методом путем пропускания его через стеклянную колонку, длиной 40 см заполненную цеолитсодержащей породой Татарско-Шатрашановского месторождения (рис. 9 Б).

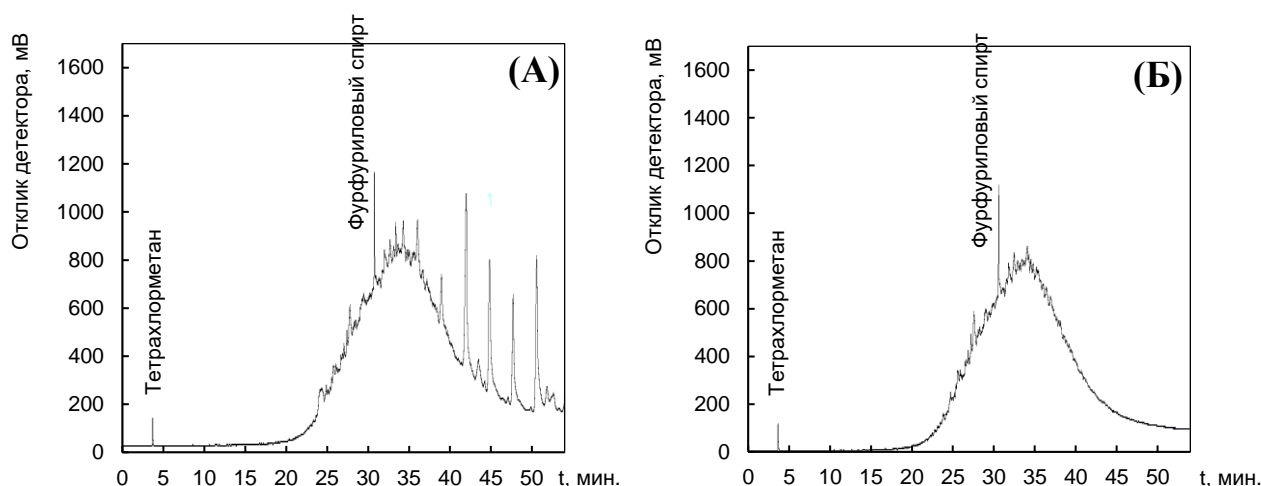


Рис. 9. Хроматограмма разделения индивидуальных компонентов отработанного трансформаторного масла и фурфуролового спирта: А – трансформаторное масло отработанное; Б – трансформаторное масло очищено путем сорбции цеолитсодержащей породой Татарско-Шатрашановского месторождения

В табл. 2 приведена сходимость результатов анализа фурфуролового спирта при 14 параллельных определениях. Как видно из табл. 2, при изменении температуры хроматографической колонки сходимость результатов анализа изменяется незначительно.

Таблица 2

Сходимость результатов анализа при 14 параллельных определений

| № п/п | Температура, °С | Среднее время удерживания (\bar{x} , мин) | Средняя квадратичная погрешность единичного определения ($\pm \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\%$) | Относительная погрешность ($\pm \frac{E_{\alpha}}{\bar{x}} \cdot 100\%$) | Доверительный интервал ($\bar{x} \pm E_{\alpha}$) |
|-------|-----------------|--|---|--|---|
| 1 | 140°С | 8.83 | ± 1.57 | ± 0.90 | 8.91 – 8.75 |
| 2 | 160°С | 5.78 | ± 1.05 | ± 0.60 | 5.81 – 5.74 |
| 3 | 180°С | 4.36 | ± 1.71 | ± 0.98 | 4.40 – 4.32 |
| 4 | 200°С | 3.68 | ± 1.97 | ± 1.13 | 3.72 – 3.64 |

В табл. 3 приведены результаты сравнительной характеристики газо-хроматографических методов определения фурановых соединений в трансформаторном масле. Как видно из табл. 3, разработанная методика характеризуется меньшим временем выполнения анализа, низкой погрешностью определения, хорошей воспроизводимостью и возможностью проводить большее количество анализов в рабочую смену.

Таблица 3

Сравнительная характеристика газо-хроматографических методов определения фурановых соединений в трансформаторном масле по стандартной методике (1) и разработанной автором (2)

| № п/п | Экстракция фурановых соединений трансформаторного масла | Хроматографическая колонка | Условия проведения анализа | | | | | Погрешность | Дозировка пробы в хроматограф | Количество анализов в рабочую смену | |
|-------|---|---|----------------------------|-----------------|-------------|------------------------|---------------|-------------|--|--|---------------|
| | | | Скорость газоносителя | Температура | Объем пробы | Коэффициент асимметрии | Эффективность | | | | Время анализа |
| 1 | Ацетонил $T_{кип.} = 82^{\circ}C$ | Насадочная длиной 3 м., внутренним диаметром 3 мм., заполненная сорбентом 10% Карбовакса 20М на Инертоне AW-DMCS с размером зерен твердого носителя 0.16-0.2мм. | 20 мл/мин | 110 $^{\circ}C$ | 2 мкл | 1.4 | 998 т.г | 23 мин | Сходимость результатов двух параллельных анализов 7% отн. | Ручная микрошиприцем | 11 |
| 2 | Этилацетат $T_{кип.} = 77.1^{\circ}C$ | Капиллярная длиной 30 м., внутренним диаметром 0.32 мм., заполненная неподвижной фазой Vako ВоНа VB WAX P/n CF 590303250A, с толщиной пленки 0.5 мкм. | 0.85 мл/мин | 200 $^{\circ}C$ | 0.1 мкл | 1.0 | 32400 т.г | 5.5 мин | Сходимость результатов пяти параллельных анализов 1.13% отн. | Автоматическая жидкостным автоматическим дозатором на 23 пробы | 72 |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показывают, что для реализации хроматографических методов контроля состава и свойств органических растворителей и продуктов деструкции отработанного трансформаторного масла необходимо использовать комплексную методику, основанную на анализе фурановых соединений сочетанием методов тонкослойной и высокоэффективной газо-жидкостной хроматографии с использованием высокоэффективных капиллярных колонок и автоматической дозировкой пробы в хроматограф.

На основании полученных результатов сформулированы следующие выводы:

1. Методом жидкостной колоночной хроматографии в восходящем режиме исследованы сорбционные свойства органических растворителей, используемых в качестве экстрагентов с целью извлечения фурановых соединений из трансформаторного масла, и найдены зависимости, связывающих времена удерживания с длиной сорбционного слоя.

2. Методом тонкослойной хроматографии определены величины подвижности фурфурола, фурфурилового спирта, оксиметилфурфурола на пластинках «Sorbfil» и найдена зависимость, связывающая эти величины с содержанием этилацетата, растворенного в гексане, которая является линейной в области концентрации от 20% до 60% масс.

3. Методом газожидкостной хроматографии с использованием капиллярной колонки определены коэффициенты селективности разделения органических экстрагентов и фурфурилового спирта, являющегося индикатором деструкции бумажной изоляции в силовых трансформаторах, и установлено что практически во всех случаях они уменьшаются с повышением температуры анализа.

4. Методом капиллярной газо-жидкостной хроматографии в изотермическом режиме определены абсолютные и относительные времена удерживания органических растворителей, а также фурфурилового спирта в интервале температур от 40°C до 200°C и показано, что порядок выхода компонентов из капиллярной хроматографической колонки, заполненной полярной неподвижной фазой, определяется способностью к межмолекулярным взаимодействиям, энергия которых уменьшается с повышением температуры. При этом с повышением температуры наблюдается уменьшение значений коэффициентов селективности хроматографического разделения.

5. Проведен анализ фурановых соединений в трансформаторном масле методом газо-жидкостной хроматографии с использованием высокоэффективной капиллярной колонки и автоматизированной дозировкой пробы в инжектор хроматографа, определены коэффициенты селективности их разделения и установлены зависимости характеристик удерживания анализируемых сорбатов от условий проведения хроматографического процесса.

Перспективы дальнейшей разработки темы будут заключаться в разработке экспрессной методики контроля фурановых соединений в трансформаторном масле за счет применения поликапиллярных хроматографических колонок без потери эффективности и селективности разделения. В этом случае время анализа будет составлять несколько секунд, что позволит существенно сократить энергетические затраты на материалы и реактивы и повысит производительность труда персонала испытательных лабораторий.

ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статья в рецензируемом научном издании, индексируемом в международной базе данных Chemical Abstracts

1. Taneeva, A.V. Evaluation of intermolecular interactions of triphenyl derivatives of elements of the fifth group of the Periodic system by gas-liquid chromatography / A.V. Taneeva, A.V. Dmitrieva, Vu Ngoc Dan, Nguyen Duy Hung, V.F. Novikov // Sorption and chromatography processes – 2019. – Vol. 19. – № 5. – P. 566-573.

Статьи в рецензируемом научном издании, входящем в перечень ВАК по специальности диссертации

2. Ву Нгок Зан. Изучение сорбционных свойств органических растворителей в условиях тонкослойной и колоночной хроматографии / Ву Нгок Зан, В.Ф. Новиков // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. - 2020. - Том 22. - № 2. - С. 19 – 26.

3. Ву Нгок Зан. Хроматографические методы исследования органических экстрагентов трансформаторного масла / Ву Нгок Зан, В.Ф. Новиков // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики – 2020. - Том 22. - № 6. - С. 202-210.

Публикации в материалах докладов научных конференций

4. Ву Нгок Зан. Определение фурановых соединений в трансформаторном масле / Ву Нгок Зан, В.Ф. Новиков // В сборнике материалов XVIII Международного симпозиума «Энергоресурсоэффективность и энергосбережение», Казань, 13-15 марта 2018 г. С. 353-354.

5. Ву Нгок Зан. Проблема диагностики силовых трансформаторов по деструкции твёрдой изоляции / Ву Нгок Зан, В.Ф. Новиков // Экономика, энергетики и энергосбережение: материалы международной научной конференции, 10 апреля 2018 г. - СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2018 - С.160-161.

6. Ву Нгок Зан. Влияние природы растворителя на разделение фурановых соединений в трансформаторном масле методом тонкослойной хроматографии / Ву Нгок Зан, Ю.В. Снигирева, В.Ф. Новиков // В сборнике материалов IX Международной молодежной научно-технической конференции «Электроэнергетика глазами молодежи – 2018» Казань, КГЭУ, 1-5 октября 2018 г. Том 3 - С. 239-242.

7. Снигирева, Ю.В. Проблемы диагностики маслonaполненного электрооборудования хроматографическими методами / Ю.В. Снигирева, Ву Нгок Зан, Нгуен Зуи Хынг, А.В. Танеева, В.Ф. Новиков // В сборнике материалов IV Всероссийской научно-практической конференции «Энергетика и энергосбережение: теория и практика» 19-21 декабря 2018 г. С. 431 – 434.

8. Ву Нгок Зан. Проблема диагностики маслonaполненного электрооборудования инструментальными методами / Ву Нгок Зан, Нгуен Зуи Хынг. // В сборнике материалов XIV Международной молодежной научной конференции «Тинчуринские чтения» Казань, КГЭУ, 23-26 апреля 2019 г. Том 2 - С. 47 – 51.

9. Нгуен Зуи Хынг. Проблема старения трансформаторного масла / Нгуен Зуи Хынг, Ву Нгок Зан // В сборнике материалов XIV Международной молодежной научной конференции «Тинчуринские чтения» Казань, КГЭУ, 23-26 апреля 2019 г. Том 2 - С. 141 – 144.

10. Ву Нгок Зан. Пробоподготовка при контроле содержания фурановых соединений в трансформаторном масле / Ву Нгок Зан, Нгуен Зуи Хынг // В сборнике материалов XIV Всероссийской открытой молодежной научно-практической конференции «Диспетчеризация и управление в электроэнергетике» 6 – 8 ноября 2019 г. – С. 41 – 48.

11. Ву Нгок Зан. Проблемы диагностики маслonaполненного оборудования хроматографическими методами / Ву Нгок Зан, Нгуен Зуи Хынг, А.В. Дмитриева, А.В. Танеева, В.Ф. Новиков // В сборнике материалов X Международной научно-технической конференции «Инновационные машиностроительные технологии, электрооборудование и материалы– 2019» 4-6 декабря 2019 г. – С. 369 – 372.

12. Нгуен Зуи Хынг. Оценка надежности трансформаторного оборудования по результатам хроматографических методов анализа / Нгуен Зуи Хынг, Ву Нгок Зан, А.В. Дмитриева, А.В. Танеева, В.Ф. Новиков // В сборнике материалов X Международной научно-технической конференции «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы – 2019» 4-6 декабря 2019 г. – С. 448 – 451.

13. Ву Нгок Зан. Проблема контроля маслonaполненного электрооборудования хроматографом марки «Хромос ГХ-1000» / Ву Нгок Зан, В.Ф. Новиков // В сборнике материалов XV Международной молодежной научной конференции «Тинчуринские чтения» Казань, КГЭУ, 27-30 апреля 2020 г. Том 2 - С. 231 – 234.

14. Ву Нгок Зан. Определение фурановых соединений в отработанном трансформаторном масле с использованием газового хроматографа «Хромос ГХ-1000.1» / Ву Нгок Зан, В.Ф. Новиков // В сборнике материалов IV Всероссийской конференции «Аналитическая хроматография и капиллярный электрофорез» // Краснодар 27 сентября - 03 октября 2020 г. – С. 50.

Подписано в печать 01.07.2021. Формат 60x84 1/16.
Бумага офсетная. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 1,25. Тираж 100. Заказ № 3006/2

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии «Вестфалика» (ИП Колесов В.Н.)
420111, г. Казань, ул. Московская, 22. Тел.: 292-98-92
e-mail: westfalika@inbox.ru
