

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ОДЕСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ЗАЙЦЕВ СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ



УДК 621.315.615.2:543.544.3:536.24

**УДОСКОНАЛЕННЯ ГАЗОХРОМАТОГРАФІЧНОГО КОНТРОЛЮ
ПРОДУКТІВ ДЕГРАДАЦІЇ ПРИ ОЦІНЮВАННІ ТЕПЛОФІЗИЧНИХ
ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ОЛИВ ТЕПЛОТЕХНІЧНОГО
ОБЛАДНАННЯ ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ**

05.14.06 – технічна теплофізика та промислова теплоенергетика

Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Одеса – 2016

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Одеському національному політехнічному університеті Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор,
Кишневський Віктор Панасович,
Одеський національний політехнічний університет Міністерства освіти і науки України, завідувач кафедри технології води та палива

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор,
Желєзний Віталій Петрович,
Одеська національна академія харчових технологій Міністерства освіти і науки України, професор кафедри теплофізики та прикладної екології

доктор технічних наук, професор,
Ганжа Антон Миколайович,
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут» Міністерства освіти і науки України, завідувач кафедри теплотехніки та енергоефективних технологій

Захист дисертації відбудеться 13 січня 2017 р. о 12-00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 41.052.04. в Одеському національному політехнічному університеті за адресою: 65044, м. Одеса, проспект Шевченка, 1, корпус 10, ауд. 22.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Одеського національного політехнічного університету за адресою: 65044, м. Одеса, проспект Шевченка, 1.

Автореферат розісланий 9 грудня 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор технічних наук, професор



Г.А. Баласанян

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. На даний момент значна частина парку оливонаповненого енергетичного обладнання (ОНЕО) України перевищила або наближається до граничного терміну експлуатації. Проблема діагностики такого обладнання для забезпечення енергетичної безпеки України являється актуальною. Газоподібні, рідкі та тверді продукти деградації енергетичних олив (ЕО) і твердої електроізоляції, які утворюються при експлуатації ОНЕО, впливають на фізико-хімічні та теплофізичні показники ЕО. При цьому концентрації розчинених діагностичних газів можуть бути у діапазоні $1 \cdot 10^{-4}$ – 5 % об'ємних (об.).

Газохроматографічний (ГХ) аналіз ЕО дозволяє знаходити дефекти електричного та термічного характеру в ОНЕО шляхом визначення концентрації діагностичних компонентів – розчинених газів (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 , O_2 , N_2 , C_3H_8 , C_3H_6), H_2O та присадки іонол. На даний момент використання ГХ-методів аналізу ЕО у недостатній мірі враховують вплив на точність вимірювання температури екстракції діагностичних компонентів з ЕО; відмінності фізико-хімічних властивостей експлуатаційних і градувальних ЕО; присутності накопичених в ГХ-колонках компонентів від попередніх аналізів і їх впливу на результати подальшого ГХ-аналізу ЕО. Широкий спектр контрольованих компонентів та діапазонів вимірюваних величин вимагає застосування декількох газових хроматографів (блок ЗВТ) і ГХ-методів виконання вимірювань (МВВ) з необхідною точністю результатів вимірювань. Таким чином, необхідно провести комплекс досліджень, спрямованих на підвищення достовірності діагностики ОНЕО за результатами ГХ-аналізів ЕО шляхом підвищення точності ГХ- визначення вмісту діагностичних газів, іонулу та H_2O .

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконана відповідно до Державної програми України наукового напрямку 04.06 – «Екологічно чиста енергетика та ресурсозберігаючі технології»; плану науково-дослідницьких робіт «Водно-хімічний режим оборотних систем охолодження електростанцій та промислових підприємств» (номер Держреєстрації 0109U008465), «Переведення теплових та атомних електростанцій, міських енергогенеруючих та опалювальних установок, а також систем охолодження потужних енергоємних підприємств на живлення біологічно очищеними побутовими і промисловими стоками, морськими і шахтними водами» (номер Держреєстрації 0112U000570), «Дослідження ефективності роботи сучасного водопідготовчого обладнання, паливного обладнання та водно-хімічних режимів ТЕС та АЕС» (номер Держреєстрації 0107U001963).

Мета та задачі дослідження. Метою дослідження є підвищення достовірності визначення діагностичних показників ОНЕО шляхом удосконалення ГХ-методів визначення вмісту діагностичних газів, іонулу і

H_2O в мінеральних ЕО при оцінюванні їх теплофізичних властивостей.

Поставлену мету можна досягнути вирішенням наступних завдань:

- удосконаленням методики розрахунку концентрацій діагностичних компонентів в ЕО та процесів їх екстракції з ЕО;
- розробкою експериментальної установки для досліджень в'язкості та щільності ЕО і ГХ-вимірювань у пробах ЕО концентрацій діагностичних газів, іонулу і H_2O при впливі на ці проби температур та ультразвукових (УЗ) коливань;
- дослідженням характеру впливу концентрацій розчинених в ЕО газів C_3H_8 і C_3H_6 на достовірність ГХ-визначення концентрації діагностичного газу C_2H_2 при різних температурах експлуатації ГХ-колони хроматографу;
- дослідженням характеру впливу УЗ-коливань на кінетику утворення діагностичних газів в ЕО та на значення коефіцієнтів розподілу в системах «ЕО – розчинений діагностичний газ – газоподібний екстрагент» для трансформаторних оливок ГК, Т-1500, Nytro 11GX;
- дослідженням коефіцієнтів розподілу для розчинених діагностичних газів у системі «турбінна олива АЗМОЛ Тп-22 – розчинений газ – газоподібний екстрагент»;
- дослідженням характеру впливу температури на розчинність H_2 і на значення коефіцієнтів розподілу для H_2 в системі «турбінна олива АЗМОЛ Тп-22с – розчинений H_2 – газоподібний екстрагент»;
- дослідженням характеру впливу температури на екстракцію іонулу з трансформаторних оливок ГК, Т-1500, Nytro 11GX та з турбінної оливи АЗМОЛ Тп-22с етанолом, ізопропанолом, а також на значення коефіцієнтів розподілу для іонулу в системах «ЕО – іонол – екстрагент»;
- дослідженням характеру впливу температури на показники кінематичної в'язкості, щільності, теплоємності, теплопровідності, ентальпії, коефіцієнтів об'ємного розширення турбінної оливи АЗМОЛ Тп-22с та трансформаторних оливок ГК, Т-1500, Nytro 11GX;
- формулюванням рекомендацій щодо вибору оптимальної структурної схеми газового хроматографу та методик ГХ-визначення в ЕО вмісту діагностичних газів, іонулу і H_2O з однієї проби ЕО.

Об'єкт дослідження: мінеральні трансформаторні оливи ГК, Т-1500, ТКп, Т-750, Nytro 10GX, Nytro 11GX та турбінні оливи АЗМОЛ Тп-22с і Тп-22с (марка 1).

Предмет дослідження: газохроматографічні методи визначення вмісту діагностичних газів H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , іонулу та H_2O в мінеральних ЕО різних марок та в їх сумішах.

Методи дослідження: методи математичного опису екстракційних рівноваг; ГХ-методи визначення коефіцієнтів розподілу в системах «ЕО – розчинений компонент – екстрагент» та вмісту у ЕО газів, іонулу і H_2O ; кулонометричний метод визначення H_2O у ЕО; методи визначення в'язкості (віскозіметрия) та щільності (ареометрія) ЕО; розрахункові методи визначення теплоємності, теплопровідності, ентальпії, температурних

коефіцієнтів об'ємного розширення ЕО і теплоти розчинення H_2 у ЕО; статистичні методи математичної обробки результатів вимірювань.

Наукова новизна отриманих результатів:

– вперше показано, що розчинені гази C_3H_8 і C_3H_6 в трансформаторних і турбінних оливах впливають на достовірність ГХ-визначення в них концентрації діагностичного газу C_2H_2 при різних температурах експлуатації ГХ-колони газового хроматографу, що дозволяє оптимізувати умови розподілу компонентів C_3H_8 , C_3H_6 , C_2H_2 в ГХ-колонці;

– вперше показано, що коефіцієнти розподілу для розчинених діагностичних газів H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 , C_3H_8 , C_3H_6 у системі «турбінна олива АЗМОЛ Тп-22с – розчинений газ – газоподібний екстрагент» при температурі $20^\circ C$ близькі до відповідних значень для розчинів цих газів у трансформаторних оливах, що дозволяє розробити ГХ-метод визначення вмісту цих діагностичних газів у турбінних оливах для діагностики турбогенераторів (ТГ);

– вперше показано, що УЗ-випромінювання за частот $35 - 125$ кГц призводить до генерування у трансформаторних оливах ГК, Т-1500, Nytro 11GX діагностичних газів, та те що коефіцієнти розподілу у системах «ЕО – розчинений діагностичний газ – газоподібний екстрагент», отримані після розчинення суміші цих газів у чистих трансформаторних оливах, та отримані після УЗ-опромінювання чистих трансформаторних олив, ідентичні, і це дозволяє отримувати в ЕО розчини цих газів, не використовуючи їх атестовані газові суміші або чисті гази для визначення цих коефіцієнти розподілу;

– вперше досліджено характер впливу температури на розчинність H_2 та на значення коефіцієнтів розподілу в системі «турбінна олива АЗМОЛ Тп-22с – розчинений H_2 – газоподібний екстрагент», та показано, що в інтервалі температур $15 - 75^\circ C$ коефіцієнти розподілу для H_2 , а також розчинність H_2 в цій оливі, зі зниженням температури понижуються, що дозволяє розробити систему безпечної експлуатації турбоагрегату з H_2 -охолодженням;

– вперше досліджено характер впливу температури на екстракцію іонолу з трансформаторних олив ГК, Т-1500, Nytro 11GX та турбінної оливи АЗМОЛ Тп-22с етанолом, ізопропанолом, ацетонітрилом. Показано, що в інтервалі температур $15 - 75^\circ C$, при підвищенні температури ступінь екстракції іонолу екстрагентом збільшується, значення коефіцієнтів розподілу в системах «ЕО – іонол – екстрагент» для іонолу зменшуються і наближаються до одиниці, а залежність коефіцієнтів розподілу для іонолу від температури має експоненційний характер. Це дозволяє прогнозувати значення коефіцієнтів розподілу для іонолу та обрати оптимальний діапазон температур для екстракції іонолу з ЕО;

– отримали подальший розвиток дослідження характеру впливу температури в інтервалі $15 - 85^\circ C$ на показники кінематичної в'язкості, щільності, теплоємності, теплопровідності, ентальпії, коефіцієнтів об'ємного розширення турбінної оливи АЗМОЛ Тп-22с та трансформаторних олив ГК,

T-1500, Nytro 11GX. Показано, що для трансформаторних олив підвищення температури вище 20 °С призводить до зниження відмінностей у значеннях кінематичної в'язкості, та для ідентифікації свіжих олив показник кінематичної в'язкості необхідно визначати при постійній температурі у діапазоні 10 – 15 °С.

Практичне значення отриманих результатів:

- удосконалено методики розрахунку концентрацій в ЕО іонолу та Н₂О, які використовують процедури їх рідинної екстракції з ЕО та ГХ-аналізу екстрактів, які відрізняються урахуванням концентрацій іонолу і Н₂О в екстрагентах, що дозволяє підвищити точність результатів вимірювань;
- розроблена методика ГХ-визначення коефіцієнтів розподілу для розчинених діагностичних газів в системі «ЕО – розчинений газ – газоподібний екстрагент» з використанням УЗ-опромінення ЕО;
- розроблена методика ГХ-визначення коефіцієнтів розподілу для іонолу в системі «трансформаторна (турбінна) олива – іонол – рідкий екстрагент (етанол; ізопропанол; ацетонітрил)» методом стандартного додатку іонолу, що скорочує кількість та тривалість вимірювальних операцій, підвищує точність результатів вимірювань;
- виявлені в експлуатаційній турбінній оливі Тп-22с (марка 1) газу дозволяють визначати електричні або термічні дефекти в підшипниках ТГ;
- удосконалено структурну схему газового хроматографа та методики ГХ-вимірювань для визначення вмісту в ЕО розчинених газів, іонолу та сума розчиненої і вільної Н₂О, що підвищує точність результатів виконаних вимірювань та зменшує кількість вимірювальних процедур, матеріальні та фінансові витрати;
- результати роботи в частині ГХ-визначення вмісту розчинених газів в ЕО впроваджені в навчальному процесі кафедри «Технології води та палива» ОНПУ по предмету «Підготовка, контроль палива і олив»;
- результати роботи в частині ГХ-визначення вмісту іонолу і Н₂О в трансформаторних та турбінних оливах використані в ДП «НАЕК «Енергоатом» при розробці нормативних документів СОУ НАЕК 006:2011 та СОУ НАЕК 085:2015.

Особистий внесок здобувача. Основні наукові положення, розробки математичних моделей, технологічних схем та експериментальних установок, висновки, пропозиції і рекомендації отримані автором особисто. В публікаціях, написаних у співавторстві, автору належать: розробка установок та математичного опису процесів масообміну, методик досліджень, структурної схеми хроматографа, виконання досліджень, обробка даних [1, 2]; розробка методик досліджень, структурної схеми хроматографа, виконання досліджень, обробка даних [3]; розробка методик визначення коефіцієнтів розподілу, методик досліджень, виконання досліджень, обробка даних [4, 5, 7 – 10].

Апробація результатів дисертації. Основні результати проведених досліджень доповідались та обговорювались на наступних конференціях,

семінарах та нарадах: семінар фахівців служб діагностики ПЕС НЕК «Укренерго» «Діагностика оливонаповненого трансформаторного обладнання», м. Одеса (Україна), 3 – 4 лютого 2004 р.; нарада Ради фахівців НІЦ ЗТЗ «Сервіс» «Розробка нормативних документів для ГХ-аналізу ізоляційних олив та діагностики трансформаторного оливонаповненого обладнання за результатами цих аналізів», м. Запоріжжя, (Україна), 14 – 17 березня 2006 р.; V міжнародний форум «Паливно-енергетичний комплекс України: сьогодні та майбутнє», м. Київ (Україна), 26-28 вересня 2007 р.; семінар електротехнічної секції Науково-технічної ради НЕК «Укренерго» «Вимірювальні оливонаповнені трансформатори струму та напруги 110 – 750 кВ. Діагностика. Рекомендації щодо подовження ресурсу», м. Київ (Україна), 17 – 21 листопада 2008 р.; Міжнародний науково-практичний семінар «Технологии подготовки воды в энергетике и промышленности, их влияние на безопасность и надежность эксплуатации оборудования», м. Одеса (Україна), ОНПУ, 21 – 25 травня 2012 р.; засідання Ради фізиків-хіміків ДП НАЕК «Енергоатом», м. Київ (Україна), 10 – 12 грудня 2013 р. та 16 – 18 грудня 2014 р.

Публікації. Основні результати дисертації викладені в 10 наукових роботах: 10 праць у спеціалізованих виданнях, 6 з яких входять до міжнародних науко-метричних баз даних.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновку, списку використаної літератури, додатків. Повний обсяг роботи становить 189 сторінок, у тому числі 132 сторінки основного тексту, який містить 26 рисунків і 36 таблиць. Список використаної літератури складається з 131 найменувань на 16 сторінках.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі наведена загальна характеристика роботи, показана актуальність розроблюваної теми, сформульовано мету і задачі досліджень, визначено об'єкти, предмети та методи дослідження, позначений зв'язок роботи з науковими програмами, планами і темами, наукова новизна і практична цінність отриманих результатів, особистий внесок здобувача, відомості про апробацію результатів, публікації та впровадження результатів досліджень.

У першому розділі розглянуто основні проблеми, пов'язані з розробкою методів ГХ-аналізів при контролі продуктів деградації ЕО в ОНЕО промислових підприємств та теплофізичних властивостей ЕО, а також методи діагностики ОНЕО у процесі утворення продуктів деградації ЕО – діагностичних газів H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 , C_3H_8 , C_3H_6 і H_2O під впливом акустичних коливань, електричних, електромагнітних і теплових полів, а також процесів зміни вмісту іонулу в експлуатаційних ЕО. Ліпштейн Р. А., Віттенберг А. Г., Іоффе Б. В., Дарьян Л. А., Nachenberg H., Duval M., Фукс Г.І., Craig L. та інші, досліджували проблеми даних наукових напрямів,

і внесли значний вклад в теорію і практику контролю продуктів деградації ЕО, теплофізичних властивостей ЕО та діагностики ОНЕО. За останні 25 років було накопичено досвід виконання ГХ-аналізів ЕО та діагностики ОНЕО на підставі результатів цих аналізів. Однак інформація про вирішення проблем, пов'язаних з невідповідністю фізико-хімічних властивостей експлуатаційних і градуовальних ЕО, урахуванням впливу температури екстракції іонолу і H_2O з ЕО при ГХ-визначенні їх вмісту в цих оливах, урахуванням впливу накопичених у ГХ-колонках компонентів від попередніх аналізів на результати наступних аналізів ЕО, урахуванням кінетики генерування діагностичних газів в турбінних оливах при їх акустичному опромінюванні, а також з урахуванням інформації щодо теплофізичних показників сучасних марок ЕО у широкому діапазоні температур, в літературних джерелах відображено недостатньо. На основі проведеного аналізу літературних джерел, обґрунтовано актуальність роботи і сформульовані мета та задачі досліджень.

У другому розділі наведено розроблені автором методики математичного опису фазових рівноваг в системах «ЕО – розчинений компонент – екстрагент» і розрахункові формули для ГХ-визначення вмісту іонолу і H_2O в ЕО; обґрунтування застосованих методів проведення досліджень; опис експериментальних установок і технологічних схем. При ГХ-визначенні концентрації C_o розчиненого компонента в ЕО використано формулу для розрахунку процесу однократної ізотермічної екстракції:

$$C_o = \frac{S_\kappa}{K_e} \cdot \left(K_p + \frac{V_e}{V_{eo}} \right), \quad (1)$$

де S_κ - площа хроматографічного піка для компонента; K_e – градуовальний коефіцієнт для газового хроматографу; V_{eo} – об'єм проби ЕО; V_e – об'єм екстрагенту; K_p – коефіцієнт розподілу для компонента.

Коефіцієнти розподілу K_p для розчинених діагностичних газів визначені за ГХ-методом, шляхом послідовної дворазової ізотермічної екстракції розчиненого газу з ЕО однаковими об'ємами чистого газоподібного екстрагенту та з використанням розрахункової формули:

$$K_p = \frac{S_1}{S_2 - S_1} \cdot \frac{V_e}{V_{eo}}, \quad (2)$$

де S_1, S_2 – площі хроматографічних піків для компонента після першої та другої його екстракції.

Отримано розрахункові формули для визначення коефіцієнтів розподілу для іонолу K_u , вмісту іонолу і H_2O з використанням методу стандартного додатку до ЕО іонолу і H_2O у вигляді їх розчинів в рідких екстрагентах:

а) концентрація X_i іонолу в пробі ЕО розрахована за рівнянням:

$$X_i = \frac{V_e \cdot C_1 \cdot C_3}{V_{eo} \cdot (C_2 - C_1)} = \frac{m_e \cdot \rho_{eo} \cdot C_1 \cdot C_3}{m_{eo} \cdot \rho_e \cdot (C_2 - C_1)}, \quad (3)$$

де C_1 – концентрація іонолу в екстракті після екстракції іонолу з робочої проби ЕО чистим екстрагентом; C_2 – концентрація іонолу в екстракті після екстракції іонолу з порівняльної проби ЕО екстрагентом; C_3 – концентрація іонолу в екстрагенті, що додається до порівняльної проби ЕО; m_e або m_{eo} – маса екстрагенту або ЕО; ρ_e або ρ_{eo} – щільність екстрагенту або ЕО.

б) Коефіцієнти розподілу K_u в пробі ЕО розраховані за рівнянням:

$$K_u = \frac{C_3 \cdot V_e}{V_{eo} \cdot (C_2 - C_1)} - \frac{V_e}{V_{eo}} = \frac{m_e \cdot \rho_{eo}}{m_{eo} \cdot \rho_e} \cdot \left(\frac{C_3}{C_2 - C_1} - 1 \right). \quad (4)$$

в) Концентрацію W_p суми розчиненої та вільної H_2O в пробі ЕО розраховано за рівнянням:

$$W_p = \frac{V_e}{V_{eo}} \cdot \left[\frac{(C_{e,d} - C_{e,e}) \cdot C_{e,1}}{(C_{e,2} - C_{e,1})} - C_{e,e} \right] = \frac{m_e \cdot \rho_{eo}}{m_{eo} \cdot \rho_e} \cdot \left[\frac{(C_{e,d} - C_{e,e}) \cdot C_{e,1}}{(C_{e,2} - C_{e,1})} - C_{e,e} \right], \quad (5)$$

де $C_{e,d}$ – концентрація розчиненої H_2O в екстрагенті після додавання до нього H_2O ; $C_{e,e}$ – концентрація розчиненої H_2O у чистому екстрагенті; $C_{e,1}$ та $C_{e,2}$ – концентрація H_2O в екстракті з робочої та з порівняльної проби ЕО.

Удосконалено установки для виконання досліджень (рис. 1 та рис. 2).

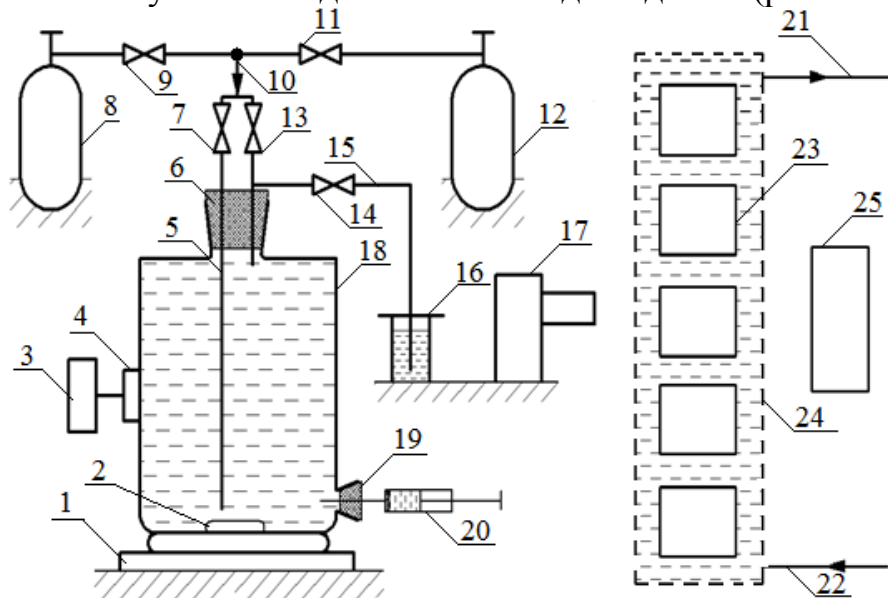


Рисунок 1 – Установа для дослідження фазових рівноваг у ЕО:

1, – магніт та магнітна мішалка; 3, 4 – УЗ-генератор та випромінювач; 5, 10, 15, 21, 22 – трубопроводи; 6 – кришка; 7, 9, 11, 13, 14 – крани; 8, 12 – балони; 16 – затвор; 17 – екстрактор; 18 – посудина з ЕО; 19 – вузол вводу ЕО; 20 – шприц; 23 – дослідницькі комірки; 24 – термостат; 25 – блок ЗВТ.

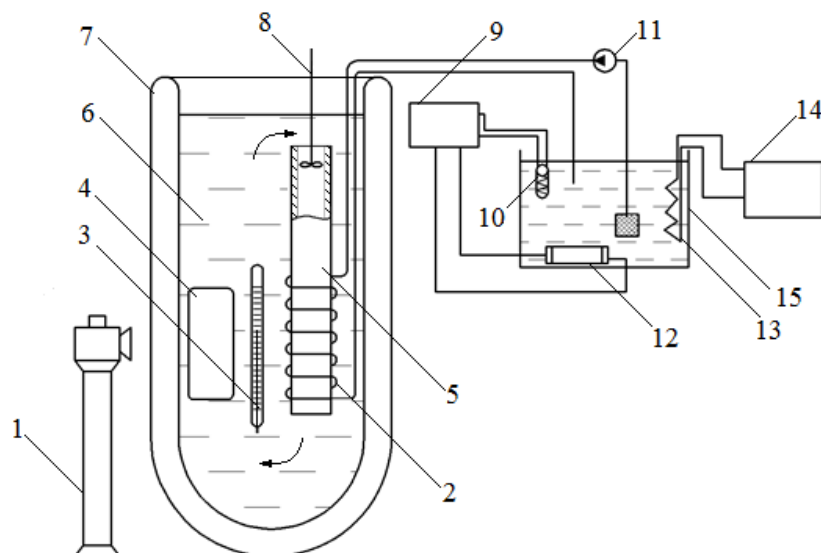


Рисунок 2 – Установа для дослідження щільності і в'язкості ЕО:
 1 – освітлювач; 2, 5, 13, 14 – охолоджувачі; 3 – термометр; 4 – комірка для ЕО; 6 – термостатна рідина; 7 – скляна посудина; 8 – мішалка; 9 та 10 – електронний підсилювач та електроконтактний термометр; 11 – насос; 12 – електронагрівач; 14 – рідинний охолоджувач; 15 – термостат.

У розділі наведено функціональну схему ГХ-комплексу (рис. 3) та МВВ.

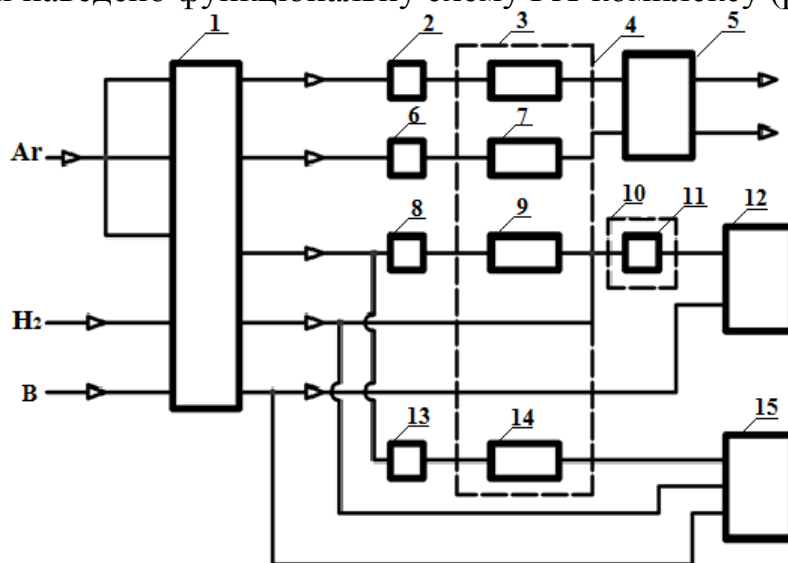


Рисунок 3 – Функціональна схема ГХ-комплексу:
 1 – блок підготовки газів; 2, 8 – газові крани-дозатори; 3, 7, 9, 14 – ГХ-колони; 4, 11 – термостати; 5 – детектор за теплопровідності (ДТП); 6, 13 – випарники; 10 – метанатор; 12, 15 – полум'яно-іонізаційні детектори (ПІД); Ar, H₂, V – потоки аргону, водню, повітря.

У розділі наведено описи установок для виконання досліджень і ГХ-комплексу, принципи їх дії і умови виконання досліджень.

Екстракцію компонентів з ЕО виконано при коливанні температури

$\Delta t = \pm 0,5$ °С. УЗ-опромінювання ЕО виконано за частотою 35 – 125 кГц,

При ГХ-вимірах за екстракції іонолу з проби ЕО різними об'ємами рідкого екстрагента при різних відносинах V_e/V_{eo} і температурах екстракції t_e отримані формули для розрахунку коефіцієнтів розподілу K_u для іонолу і його концентрацій X_i в системах «ЕО – іонол – екстрагент».

У третьому розділі наведені результати лабораторних досліджень впливу УЗ-коливань на ЕО, досліджень залежності коефіцієнтів розподілів для розчинених в ЕО газів і іонолу від температури, аналіз отриманих даних.

Коефіцієнти розподілу для розчинених газів у ЕО досліджено за методикою СОУ-Н ЕЕ 46.302:2006 в умовах газової екстракції аргонном при $t_e = 20$ °С та за використанням розчинів діагностичних газів у ЕО (табл. 1).

Таблиця 1 – Коефіцієнти Оствальда і розподілу для розчинених газів в ЕО

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

В табл. 1: $K_{транс}^*$ – усереднений коефіцієнт розподілу для відповідних діагностичних газів, розчинених в трансформаторних оливах застарілих марок, які були зняті з виробництва, але знаходяться в експлуатації на даний час у ОНЕО; B_i і $K_{уз}$ – коефіцієнти розчинності Оствальда та розподілу за даними СОУ-Н ЕЕ 46.302:2006; $K_{транс}$ і $K_{турб}$ – усереднені значення коефіцієнтів розподілу, що отримані автором, для розчинених газів у сучасних трансформаторних і в турбінних оливах. З табл. 1 випливає, що: $K_{транс} \approx K_{турб}$; коефіцієнти розподілу $K_{транс}$ для сучасних трансформаторних олив близькі до усереднених результатів $K_{транс}^*$ для розчинених газів C₂H₆, C₃H₆, C₃H₈ для трансформаторних олив застарілих марок, та відрізняються від коефіцієнтів розчинності Оствальда B_i для цих газів; отримані дані дозволяють розробити ГХ-методику діагностики турбоагрегату.

Досліджено значення коефіцієнтів розподілу (табл. 2) для розчинених діагностичних газів, суміші яких отримано у трансформаторних оливах Nytro 11GX та ГК після: розчинення суміші газів в чистих оливах ($K_{Nytro11GH}$ та $K_{ГК}$; УЗ-опромінення чистих олив ($K_{Nytro11GH,УЗ}$ та $K_{ГК,УЗ}$) протягом 30 хв.

Таблиця 2 – Значення коефіцієнтів розподілу для розчинених газів в ЕО

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

З табл. 2 випливає, що коефіцієнти розподілу для розчинених газів, що отримані після розчинення суміші цих газів в чистих трансформаторних оливах, та після УЗ-опромінення чистих трансформаторних оливах – ідентичні.

Досліджено характер залежності усереднених значень концентрацій C_i розчинених газів у свіжих трансформаторних оливах Nytro 11GX та ГК від тривалості τ їх УЗ-опромінювання (табл. 3) при $t_e = 20^\circ\text{C}$.

Таблиця 3 – Залежність значень концентрацій газів у трансформаторних оливах Nytro 11GX та ГК від тривалості УЗ-опромінення

τ, c	$C_i, \% \text{ об.}$								
	CH_4	C_2H_4	H_2	C_2H_6	C_2H_2	CO	CO_2	C_3H_6	C_3H_8
0	0,003	0,006	0	0	0	0,001	0,005	0	0
200	0,09	0,33	0,19	0,03	0,06	0,03	0,02	0,44	0,06
600	0,20	0,45	0,35	0,06	0,09	0,06	0,023	0,55	0,08
1000	0,29	0,93	0,49	0,07	0,13	0,092	0,028	0,66	0,10
1500	0,51	1,55	0,58	0,13	0,15	0,104	0,029	1,3	0,16

З табл. 3 випливає, що концентрації розчинених газів збільшуються зі збільшенням тривалості УЗ-опромінення ЕО, що дозволяє отримувати в ЕО розчини діагностичних газів для визначення коефіцієнтів розподілу, не використовуючи атестовані газові суміші цих газів, або чисті гази.

Дослідження сталості значень коефіцієнтів розподілу $K_{\text{транс}}$ і $K_{\text{турб}}$ у заданому діапазоні концентрацій розчинених в ЕО i -х діагностичних газів, виконано за методом послідовної багаторазової газової екстракції i -х газів з ЕО, що дає змогу побудувати лінійну залежність $\lg C_{i,e} = f(n)$, де $C_{i,e}$ – концентрація i -го газу в газовому екстракті над ЕО після екстракції за n -ої заміни екстрагенту при $t_e = 20^\circ\text{C}$.

Автор пропонує отримані в роботі значення коефіцієнтів розподілу для газів C_2H_6 , C_3H_6 , C_3H_8 використовувати замість відповідних значень коефіцієнтів розчинності Оствальда. Такий підхід підвищить достовірність як ГХ-визначення вмісту цих газів у ЕО, так і технічної діагностики ОНЕО.

Для проби турбінної оливи об'ємом V_{eo} досліджено характер залежності значень концентрацій діагностичних газів у об'ємі турбінної оливи C_i , та в об'ємі повітря $V_{нов}$ над оливою, залежно від відношення $N = V_{нов} / V_{eo}$: C_{e,N_1} – за $N_1 = 0,1$ і C_{e,N_2} – за $N_2 = 0,2$ (табл. 4) при $t_e = 20^\circ\text{C}$.

Таблиця 4 – Залежність концентрацій діагностичних газів у турбінній оливі та у повітрі над оливою від відношення $V_{нов} / V_{eo}$

Газ	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	CO	CO_2	C_3H_6	C_3H_8
$C_{i,2}, \% \text{ об.}$	0,65	0,55	1,45	0,14	0,17	0,18	0,048	1,2	0,19
$C_{e,N_1}, \% \text{ об.}$	4,3	1,1	0,81	0,047	0,126	0,82	0,04	0,141	0,022
$C_{e,N_2}, \% \text{ об.}$	2,6	0,92	0,76	0,045	0,117	0,56	0,037	0,140	0,022

З табл. 4 випливає, що зниження значення $N = V_{нов} / V_{ео}$ призводить до підвищення концентрацій діагностичних газів у повітрі над поверхнею турбінної оливи, при цьому концентрації горючих газів CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , C_3H_8 , C_3H_6 не досягають концентраційних меж загорання для кожного індивідуального газу; концентрація H_2 у повітрі над поверхнею турбінної оливи може досягати значення мінімальної концентрації (4 % об.) діапазону загорання суміші « H_2 – повітря». У зв'язку з цим, автор рекомендує ГХ-методом визначати вміст діагностичних газів у турбінній оливі і повітрі в картерах підшипників турбоагрегату, що дозволить розрізняти дефекти електричного або теплового характерів у турбінній оливі від прориву H_2 в картери підшипників у латентний період розвитку цих дефектів.

За ГХ-методом досліджено залежність розчинності X_6 для H_2 в турбінній оливі від температури t в інтервалі температур 15 – 80 °С (табл. 5).

Таблиця 5 – Залежність розчинності H_2 в турбінній оливі від температури

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

Залежність $X_6(\% \text{ об.}) = f(t)$ та $K_{мурб} = f(t)$ можуть бути виражені емпіричними рівняннями:

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

$$\ln K_{мурб} = 0,44 - \frac{988}{t + 273}. \quad (7)$$

Для системи «турбінна олива – H_2 » розраховано диференціальну теплоту розчинення $\Delta H_{мурб}$ для H_2 разом з урахуванням розчинності $X_{6,1}$ та $X_{6,2}$ для H_2 у ЕО при абсолютних температурах T_1 та T_2 :

$$\Delta H_{мурб} = 8,314 \cdot \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \cdot \ln \frac{X_{6,2}}{X_{6,1}}. \quad (8)$$

Значення $\Delta H_{мурб} = 8,64$ кДж/моль наближено до відповідного значення $\Delta H_{транс} = 8,13$ кДж/моль для H_2 у системі «трансформаторна олива ГК – H_2 » за температурами - 20...70 °С, що може вказувати на відсутність впливу структурно-групового складу цих ЕО на значення розчинності H_2 в них.

Досліджено залежність коефіцієнта розподілу $K_{мурб}$ для розчиненого H_2 при температурі 20 °С в турбінній оливі від концентрації H_2 в діапазоні $5,1 \cdot 10^{-2} - 5,2$ % об., встановлено, що $K_{мурб} = 0,052$ і не залежить від значень концентрацій. В табл. 6 наведено результати досліджень впливу відносин $N_0 = V_{нов} / V_{ео} = 0,01 - 10$ на значення концентрацій C_6 для H_2 в об'ємах повітря $V_{нов}$ над турбінною оливою, що насичена H_2 до концентрації $X_6 = 5,2$ % об.

при $t_e = 20$ °С, а також результати розрахунків за формулою (1) змін концентрацій $C_{e,p}$ для H_2 в об'ємах газу $V_{нов}$ над турбінною оливою при таких самих значеннях X_e і N_0 і значенні коефіцієнту розподілу $K_{турб} = 0,052$ для H_2 ; розрахунків відносних відхилень δ значень C_e від $C_{e,p}$.

Таблиця 6 – Залежність концентрацій H_2 в газі над турбінною оливою від значень $V_{нов}/V_{eo}$

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

З табл. 6 випливає, що в інтервалі значень $N_0 = 0,017 \dots 1,2$ концентрації H_2 у повітрі над турбінною оливою відповідають концентраційним межам розповсюдження полум'я в суміші « H_2 – повітря» (75 – 4 % об.); в усьому інтервалі відносин N_0 відносні відхилення δ значень C_e від $C_{e,p}$ не більше 8,3 % , що не перевищує максимальної відносної похибки результатів вимірювань концентрацій газів 10 % і вказує на придатність застосування рівняння (1) і на сталість значення $K_{турб} = 0,052$ для H_2 при $X_e \leq 5,2$ % об. у турбінній оливі і до $C_e \leq 83,3$ % об. у газовій фазі понад оливою. При цьому: залежність $C_e = f(N_0)$ має вигляд гіперболи; при охолодженні турбінної оливи, насиченої H_2 за припустимого значення температури експлуатації 65 °С (за $X_e = 8,3$ % об.) в системі оливопостачання підшипників турбоагрегату із H_2 -охолодженням, до температури 20 °С (за $X_e = 5,2$ % об.) у системі зливу оливи, H_2 виділиться над поверхнею оливи, що підвищує небезпеку загорання суміші «турбінна олива – H_2 – повітря»; наявність залежностей $C_e = f(N_0)$, $K_{турб} = f(t)$ і $X_e = f(t)$ дозволяє застосувати ГХ-контроль вмісту H_2 в турбінній оливі в картерах підшипників для безпечної експлуатації турбоагрегату.

У розділі наведено результати досліджень залежності значень коефіцієнтів розподілу $K_{см}$ для іонолу в сумішах свіжих і експлуатаційних олив ГК і Т-1500 в системах «суміш трансформаторних олив – іонол – етанол» від вмісту $\varphi_{ГК}$ трансформаторної оливи ГК у цих сумішах (табл. 7).

Таблиця 7 – Залежність коефіцієнтів розподілу $K_{см}$ для іонолу в сумішах свіжих трансформаторних олив ГК і Т-1500 від вмісту $\varphi_{ГК}$ оливи ГК

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

З табл. 7 випливає, що збільшення вмісту оливи ГК в суміші призводить до зниження значень коефіцієнтів розподілу $K_{см}$ для іонолу; залежність $K_{см} = f(\varphi_{ГК})$ може бути виражена рівнянням з урахуванням коефіцієнтів розподілу $K_{ГК}$ і $K_{Т-1500}$ для іонолу для свіжих олив ГК і Т-1500:

$$K_{см} = K_{Т-1500} - (K_{Т-1500} - K_{ГК}) \cdot \varphi_{ГК}. \quad (9)$$

Залежність $K_{cm} = f(\varphi_{ГК})$ для суміші експлуатаційних масел ГК і Т-1500 не є лінійною, і може бути виражена рівнянням Кричевського з урахуванням коефіцієнтів розподілу $K_{ГК}$ і $K_{Т-1500}$ для іонолу для експлуатаційних олив ГК і Т-1500:

$$\lg K_{cm} = \varphi_{ГК} \cdot \lg K_{\varphi-ГК} + (1 - \varphi_{ГК}) \cdot \lg K_{\varphi-Т-1500}. \quad (10)$$

Встановлено, що за умови $t_e = 20^\circ\text{C}$: в інтервалі відносин $V_e/V_{e0} = 0,2 - 1,0$ коефіцієнти розподілу K_u для іонолу в системі «трансформаторна олива – іонол – етанол» для кожної трансформаторної оливи залишаються сталими і мають значення від 1,5 до 3,0, що дозволяє визначати за формулою (1) в ЕО вміст іонолу при його екстракції етанолом; рівняння (10) і (11) дозволяють для суміші олив оцінити значення K_{cm} для іонолу за значеннями K_u для змішуваних трансформаторних олив з урахуванням їх об'ємних часток у суміші оливи; застосування градувальних сумішей іонолу в свіжій трансформаторній оливі ГК для градування газового хроматографа при ГХ-визначенні концентрації іонолу в суміші експлуатаційної трансформаторної оливи з різними вмістами в ній олив ГК і Т-1500, може призвести до недостовірності визначення вмісту іонолу в цій суміші і до помилки в ухваленні рішення про виведення ОНЕО з роботи для внесення в ЕО необхідної кількості іонолу.

Досліджено залежність часу виходу піків C_3H_8 і C_3H_6 від температури ГХ-колони $t_{хк}$ з сорбентом «Рогарак N» в інтервалі рекомендованих за СОУ-Н ЕЕ 46.302:2006 температур $t_{хк} = 40 - 190^\circ\text{C}$, і встановлено, що відсутня можливість ідентифікації піків C_3H_8 і C_3H_6 у зв'язку з однаковим часом їх утримування τ_r ; за $t_{хк} = 40^\circ\text{C}$ залежність часів утримування τ_r для газів CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 від кількості в них атомів вуглецю n_c може бути виражена за емпіричним рівнянням:

$$\lg \tau_r = 1,19 + 0,74 \cdot n_c. \quad (11)$$

При виконанні серії ГХ-аналізів тривалістю 17 хв, сума ГХ-піків C_3H_6 і C_3H_8 ,

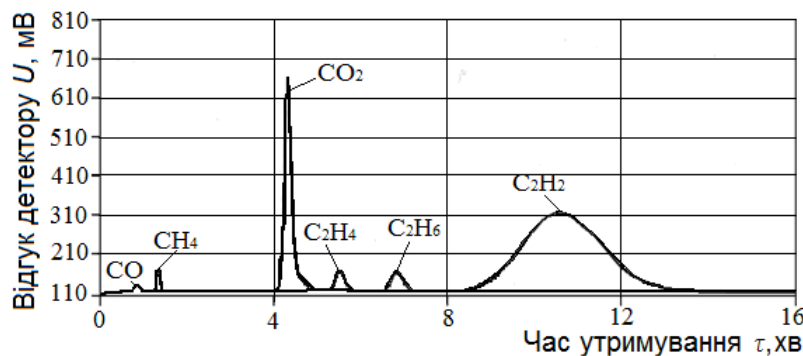


Рисунок 4 – Хроматограма аналізу газової суміші

що утворюється після першого ГХ-аналізу, може з'явитися на хроматограмі за 43 хв після виконання першого ГХ-аналізу (рис. 4), що не дозволяє розрахувати пік C_2H_2 , і необхідно виконувати програмування температури ГХ-

колони від 40°C до 190°C після виходу піку C_2H_2 . Дослідження вмісту в ЕО води за її концентрації $W_{p,cm} = 0,5\%$ мас.

виконано за МВВ, що заснована на екстракції H_2O з ЕО ацетонітрилом (АцН) при $t_e = 20\text{ }^\circ\text{C}$ та ГХ-аналізом отриманих екстрактів. Вимірне значення $W_{p,зим} = 0,46\text{ \% мас.}$ відрізняється від значення $W_{p,ст}$ на 8 \% , що припустимо для технічних розрахунків і дозволяє використовувати розроблений ГХ-метод для визначення вмісту суми розчиненої і вільної H_2O у ЕО.

Отримані результати досліджень дозволяють удосконалити ГХ-методи визначення вмісту газів, іонулу і H_2O в ЕО із залученням одного газового хроматографу, та підвищити достовірність результатів вимірювань.

У четвертому розділі наведено результати ГХ-вимірювань вмісту розчинених газів, іонулу і H_2O в пробах ЕО з ОНЕО за період з 2001 р. по 2015 р.

Досліджено вміст H_2O в пробах трансформаторних олив з електричного ОНЕО (табл. 8).

Таблиця 8 – Результати досліджень вмісту H_2O у пробах трансформаторних ОЛИВ

ОНЕО	$W_{p,к}, \text{Г/Т}$	$W_{p,20}, \text{Г/Т}$	$W_{p,30}, \text{Г/Т}$	$W_n, \text{Г/Т}$
НКФ-330 ф.А _{верх} ; № 1072728	23,3	26,2	36	25
НКФ-330 ф.А _{низ} ; № 1072728	22,0	30,5	41	
НКФ-330 ф.В _{ср} ; № 1076505	17,3	21,3	28	
РНОА-220/1000 ф.А; № 125258	14,7	16	25	

В табл. 8: ТН – трансформатор; РНОА – перемикач; $W_{p,к}$ – вміст H_2O в трансформаторних оливах за кулонометричним методом аналізу; $W_{p,20}$ та $W_{p,30}$ – вміст H_2O в трансформаторних оливах за розробленим автором ГХ-методом аналізу при екстракції H_2O з ЕО рідким АцН за температур $t = 20\text{ }^\circ\text{C}$ і $t = 30\text{ }^\circ\text{C}$; W_n – нормоване значення в експлуатаційній трансформаторній

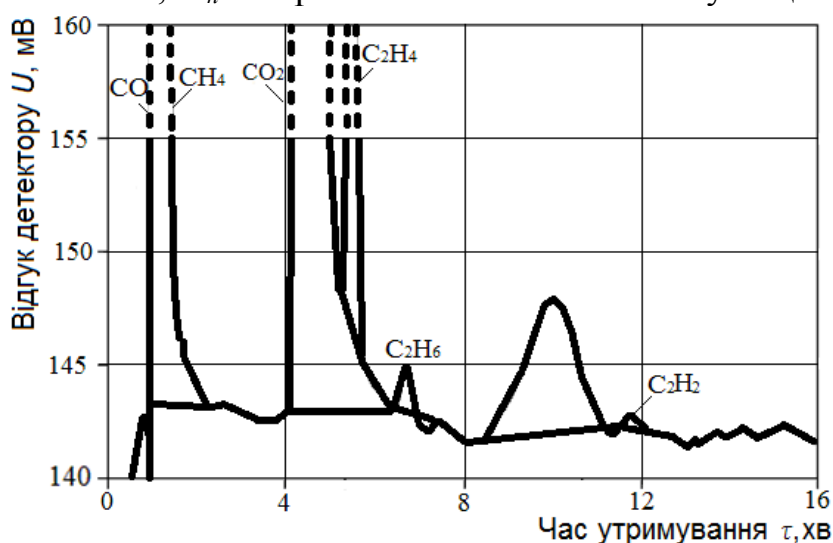


Рисунок 5 – Хроматограма аналізу проби оливи з НКФ-330

оливі вмісту розчиненої H_2O . З табл. 8 випливає, що збільшення температури екстракції призводить до зростання значень концентрацій H_2O у оливах, і за ГХ-методом екстракцію H_2O з ЕО треба виконувати за умови $t_e = 20\text{ }^\circ\text{C}$.

На рис. 5 наведено хроматограму ГХ-аналізу проби оливи з НКФ-330 № 1076511,

що ускладнена появою ГХ-піку суми газів C_3H_6 і C_3H_8 поміж піками C_2H_6 і C_2H_2 . Аналіз було виконано після ГХ-аналізу проби оливи з ОНЕО, в якому був термічний дефект з утворенням розчинених у оливі газів C_3H_6 і C_3H_8 (сорбент в ГХ- колонці «Porapak N», $t_{xx} = 40$ °C). У зв'язку з цим автором рекомендовано виконувати програмування температури ГХ-колонки до температури 190 °C зі швидкістю 12 – 35 °C/хв.

Досліджено значення коефіцієнтів розподілу K_u для іонолу для трансформаторних оливи у різному ОНЕО (табл. 9).

Таблиця 9 – Значення коефіцієнтів розподілу K_u у трансформаторних оливах

ОНЕО	ЕО	K_u
ГМТПА-45-330/1000У1, № Ч-14415	ГК	1,71
Бак з трансформаторною оливою	ГК	1,80
ВРТДНУ-240000/35/35, № 1194754	Т-1500 + ГК	1,89
АТДЦТН-125000/330/110/10, № 112900	ТКп + ГК	2,63

З табл. 9 випливає, що коефіцієнти розподілу K_u для різних експлуатаційних трансформаторних оливи відрізняються, що дозволяє використовувати метод додатку для ГХ-визначення вмісту іонолу в ЕО, який не потребує застосування коефіцієнтів розподілу K_u для іонолу.

Досліджено залежність коефіцієнтів розподілу $K_u = f(t)$ для іонолу від температури t екстракції іонолу етанолом у діапазоні температур 15 – 75 °C з експлуатаційної трансформаторної оливи ГК (табл. 10).

Таблиця 10 – Залежність коефіцієнтів розподілу K_u для іонолу від температури його екстракції з експлуатаційної оливи ГК

$t, ^\circ C$	15	18	20	22	26	32	40	45	55	65	75
K_u	2,95	2,70	2,50	2,39	2,12	1,77	1,52	1,38	1,25	1,16	1,10

Результати досліджень показали, що підвищення температури екстракції іонолу та її наближення до температури кипіння етанолу $t_{\text{кип},1} = 78,37$ °C призводить до наближення коефіцієнта розподілу K_u до одиниці; збільшення в екстракті концентрації іонолу і його ступеня екстракції з трансформаторної оливи; залежність $K_u = f(t)$ може бути виражена рівнянням:

$$\ln K_u = \frac{A}{t + 273} - B, \quad (12)$$

де A і B – коефіцієнти, які в діапазонах температур Δt_{d1} , Δt_{d2} , Δt_{d3} мають значення: $A_1 = 2650$ і $B_1 = 8,12$ за $\Delta t_{d1} = 15 - 32$ °C; $A_2 = 1626$ і $B_2 = 4,76$ за $\Delta t_{d2} = 32 - 40$ °C; $A_3 = 985$ і $B_3 = 2,76$ за $\Delta t_{d3} = 40 - 75$ °C.

В інтервалі температур 15 – 75 °C екстракції іонолу етанолом, інтервал температур плавлення іонолу $t_{\text{пл},и} = 69,6 - 70,0$ °C, і розчинення іонолу в ЕО характеризується тепловими ефектами процесів розчинення твердого іонолу

в оливі при $t < 69,6$ °С та рідкого іонолу за $t > 70,0$ °С. Автор припускає, що існування інтервалу температур плавлення $t_{пл}$ іонолу обумовлює наявність вище зазначених трьох діапазонів температур $\Delta t_{д1}$, $\Delta t_{д2}$, $\Delta t_{д3}$ і може бути характерним за використанням інших екстрагентів іонолу, для яких $t_{кин} > t_{пл,и}$.

В інтервалі температур 15 – 32 °С досліджено залежність K_u для іонолу від температур його екстракції етанолом для трансформаторної оливи Nytro 11GX і турбінної оливи АЗМОЛ Тп-22с (табл. 11).

Таблиця 11 – Залежність коефіцієнтів розподілу для іонолу від температури екстракції

$t, ^\circ\text{C}$	15	18	20	22	26	32
Трансформаторна олива Nytro 11GX						
$K_{u,транс}$	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
Турбінна олива АЗМОЛ Тп-22с						
$K_{u,турб}$	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

В табл. 11: $K_{u,транс}$ і $K_{u,турб}$ – коефіцієнт розподілу для іонолу в трансформаторній і турбінній оливах; $\gamma_{транс}$ і $\gamma_{турб}$ – відносне відхилення коефіцієнтів $K_{u,транс}$ і $K_{u,турб}$ при вимірюванні температурі t від значень за температури $t_e = 20$ °С. З табл. 11 випливає, що: в інтервалі температур $t_e = 18 - 22$ °С значення $\gamma_{транс}$ і $\gamma_{турб}$ не перевищують 10 %. Екстракцію іонолу з ЕО рекомендовано виконувати за $t_e = (20 \pm 2)$ °С. Для інтервалу $t = 15 - 32$ °С значення $K_{u,t}$ для температури t при певному значенні $K_{u,20}$ за $t_e = 20$ °С можна розрахувати за рівнянням (1).

Для ЕО в інтервалі температур 10 – 85 °С досліджено залежність від температури t значень кінематичної в'язкості ν і щільності ρ_t (табл. 12).

Таблиця 12 – Залежність кінематичної в'язкості та щільності ЕО від температури

$t, ^\circ\text{C}$	Nytro11GX		Т-1500		ГК		АЗМОЛ Тп-22с	
	$\nu,$ мм ² /с	$\rho_t,$ кг/м ³	$\nu,$ мм ² /с	$\rho_t,$ кг/м ³	$\nu,$ мм ² /с	$\rho_t,$ кг/м ³	$\nu,$ мм ² /с	$\rho_t,$ кг/м ³
10	24,6	899	48,0	892	36,6	903	150	901
15	19,7	895	31,2	889	26,1	898	-	-
20	16,3	892	22,9	885	20,2	897	101	896
25	13,9	891	17,9	883	16,3	896	-	-
30	11,9	890	14,5	879	13,6	895	56,3	889
35	10,3	889	12,1	876	11,4	893	-	-
40	9,0	880	10,2	873	9,8	891	33,1	882
60	5,0	865	6,6	865	5,4	878	15	870
80	2,4	858	3,3	848	2,9	864	8,1	857
85	1,8	856	2,8	844	2,4	861	-	-

З табл. 12 випливає, що для трансформаторних олиив підвищення температури призводить до зниження відмінностей у значеннях кінематичної в'язкості, при температурах вище 20 °С ці відмінності незначні, що дозволяє ідентифікувати трансформаторні олиив за показником ν при 10 °С.

Розрахунковими методами досліджено залежність від температур теплофізичних показників теплоємності, теплопровідності, ентальпії, теплоти випарювання, температурних коефіцієнтів об'ємного розширення та поверхнього натягу. Ці результати можуть бути застосовані для теплотехнічних визначень теплових режимів роботи електричних обмоток трансформаторів та ефективності роботи його охолоджувачів та охолоджувачів турбогенераторів.

У розділі: наведено розроблену структурну схему хроматографу для визначення у EO вмісту діагностичних газів, іонолу та H₂O; виконано порівняння одержаних результатів з аналогічними результатами вітчизняних та зарубіжних дослідників. Сумарні відносні похибки результатів вимірювань не перевищували: 30, 10, 28 і 40, 0,4 % для концентрацій газів, коефіцієнтів розподілів для газів і іонолу, концентрацій іонолу і H₂O, кінематичної в'язкості EO.

У додатку наведено МВВ та документи про впровадження результатів дисертаційної роботи.

ВИСНОВКИ

У роботі наведено теоретичне узагальнення та нове практичне вирішення наукових завдань, спрямованих на підвищення достовірності діагностичних показників ОНЕО шляхом вдосконалення ГХ-методів визначення вмісту діагностичних газів H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, CO, CO₂, C₃H₈, C₃H₆, іонолу та H₂O у мінеральних EO при коректному обліку їх теплофізичних властивостей. В роботі вирішені поставлені завдання. Отримані наукові та практичні результати дозволяють сформулювати наступні висновки:

1. Концентрації розчинених газів C₃H₈, C₃H₆, C₄H₈ в трансформаторних і турбінній олиив впливають на достовірність ГХ-визначення в них концентрації діагностичного газу C₂H₂ при різних температурах експлуатації ГХ-колонки, що дозволяє оптимізувати умови її роботи у хроматографі.

2. Показано, що коефіцієнти розподілу для розчинених діагностичних газів H₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂, CO, CO₂, C₃H₈, C₃H₆ у системі «турбінна олиив – розчинений газ – газоподібний екстрагент» за температури 20 °С мають близькі значення до відповідних значень для трансформаторних олиив, що дозволяє розробити ГХ-метод визначення цих газів у турбінних олиив для діагностики турбоустановок.

3. Показано, що для визначення коефіцієнтів розподілу для розчинених діагностичних газів у EO рекомендовано чисте EO опромінювати УЗ-коливаннями, що дозволяє отримувати в EO розчини газів, не використовуючи їх атестовані газові суміші або чисті гази.

4. Показано, що в інтервалі температур 15 – 80 °С з пониженням температури значення розчинності X_g (% об.) та коефіцієнтів розподілу $K_{турб}$ для H_2 в системі «турбінна олива АЗМОЛ Тп-22с – розчинений H_2 – газоподібний екстрагент» знижуються. Залежності $X_g = f(t)$ і $K_{турб} = f(t)$ мають експоненційний характер та виражені рівняннями $\ln X_g = 6,36 - 919,8 \cdot (t + 373)^{-1}$ і $\ln K_{турб} = 0,44 - 988 \cdot (t + 373)^{-1}$. Розраховане значення диференціальної теплоти розчинення $\Delta H_{турб} = 8,64$ кДж/моль для H_2 близько до значення $\Delta H_{транс} = 8,13$ кДж/моль для розчиненого H_2 в трансформаторній оливі ГК, що може вказувати на відсутність впливу структурно-групового складу цих ЕО на числові значення розчинності H_2 в них.

5. Показано, що при охолодженні турбінної оливи АЗМОЛ Тп-22с, насиченої H_2 за температурою 65 °С в системі оливозабезпечення підшипників турбоагрегату, до температури 20 °С в системі зливу оливи, газоподібний H_2 виділиться в об'єму оливи, підвищуючи небезпеку загорання суміші «турбінна олива – H_2 – повітря». Ці ефекти дозволили удосконалити ГХ-метод визначення H_2 в турбінній оливі, що сприяє розробці систем безпечної експлуатації турбоагрегату з H_2 -охолодженням.

6. Виявлені в експлуатаційній турбінній оливі Тп-22с (марка 1) гази дозволяють визначати електричні або термічні дефекти в підшипниках турбогенератору.

7. Показано, що в інтервалі температур 15 – 75 °С екстракції іонолу етанолом з ЕО значення коефіцієнтів розподілу K_u при підвищенні температури наближаються до одиниці. Для трансформаторних олив індивідуальних марок, а також їх сумішей, залежність $K_u = f(t)$ може бути виражена рівнянням $\ln K_u = A \cdot (t + 373)^{-1} - B$, де коефіцієнти A і B індивідуальні для кожної ЕО або суміші ЕО в конкретному діапазоні температур екстракції іонолу з ЕО екстрагентом. Для різних трансформаторних олив коефіцієнти розподілу для іонолу мають значення від 1,5 до 3,0 при екстракції етанолом. Ці висновки дозволили розробити методику прогнозування значень коефіцієнтів K_u та обирати оптимальний діапазон температур для екстракції іонолу з ЕО, а також визначати за ГХ-методом вміст іонолу і H_2O в трансформаторних і турбінних оливах за методом додавання іонолу і H_2O у вигляді їх розчинів у екстрагентах.

8. Досліджено залежність від температури значень кінематичної в'язкості, щільності, теплоємності, теплопровідності, ентальпії, коефіцієнтів об'ємного розширення, поверхневого натягу для трансформаторних олив ГК, Т-1500, Nytro 11GX і турбінної оливи АЗМОЛ Тп-22с. Ці результати можна використати для теплових та гідравлічних розрахунків ОНЕО. Показано, що відмінності у значеннях кінематичної в'язкості для трансформаторних олив з підвищенням температури знижуються в інтервалі температур 10 – 85 °С, а також за температур понад 20 °С вони не є значними. Це дозволяє ідентифікувати ці оливи за вимірюванням кінематичної в'язкості при температурі 10 °С.

9. Показано, що для ЕО в інтервалі температур 20 – 80 °С значення

ентальпій ΔH при підвищенні температури збільшуються від 37 кДж/кг до 154 кДж/кг. Отримані результати можуть бути використані для теплових розрахунків ОНЕО.

10. Запропонована методика ГХ-вимірювання вмісту діагностичних газів, іонолу і H_2O в ЕО дозволяє використовувати один газовий хроматограф, що підвищує точність виконаних вимірювань і зменшує кількість та тривалість вимірювальних процедур, матеріальних та фінансових витрат.

11. Отримані в роботі результати рекомендовано використовувати для розробки ГХ-методів визначення вмісту діагностичних газів, іонолу і H_2O в мінеральних ЕО, а також для контролю теплофізичних показників ЕО.

12. Результати виконаних досліджень використано в ДП «НАЕК «Енергоатом» при розробці нормативних документів СОУ НАЕК 006:2011 та СОУ НАЕК 085:2015 для визначення концентрацій іонолу і H_2O в трансформаторних і турбінних оливах в енергетичному обладнанні АЕС.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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

Видання входить до міжнародних науко-метричних баз Index Copernicus, BASE, ULRICHWEB, DRIVER, WorldCat, DOAJ, EBSCO, FreeFullPDF, eLIBRARY, Scopus .

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

Видання входить до міжнародних науко-метричних баз Index Copernicus, BASE, ULRICHWEB, DRIVER, WorldCat, DOAJ, EBSCO, FreeFullPDF, eLIBRARY, Scopus.

3. Зайцев, С.В. Газохроматографические методы определения содержания растворенных в трансформаторных маслах компонентов / **С.В. Зайцев**, В.А. Кишневский // Науковий та науково-виробничий збірник «Праці Одеського політехнічного університету». – 2013. – Вип. 2 (41). – С. 132 – 135. – ISSN 2076-2429.

Видання входить до міжнародних науко-метричних баз Index Copernicus, eLIBRARY, PИИЦ.

4. Зайцев, С. В. Газохроматографическое определение коэффициентов распределения в системе «трансформаторное масло – ионол – экстрагент» / **С. В. Зайцев**, В. А. Кишневский, Б. А. Гуляенко // Науковий та науково-виробничий збірник «Праці Одеського політехнічного університету». – 2013.

– Вип. 3 (42). – С. 86 – 90. – ISSN 2076-2429.

Видання входить до міжнародних науко-метричних баз Index Copernicus, eLIBRARY, PIIЦ.

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

Видання входить до міжнародних науко-метричних баз Index Copernicus, eLIBRARY, PIIЦ.

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

Видання входить до міжнародних науко-метричних баз Index Copernicus, eLIBRARY, PIIЦ.

7. Зайцев, С.В. Определение содержания ионола в трансформаторном масле методом газо-жидкостной хроматографии с детектором по теплопроводности / **С. В. Зайцев**, Д. А. Большаков, Г. К. Янковский // Электрические сети и системы. – 2010. – № 1. – С. 58 – 64.

Видання входить до міжнародних науко-метричних баз Index Copernicus, eLIBRARY, PIIЦ.

ІНШІ ВИДАННЯ

8. Зайцев, С.В. Некоторые вопросы эксплуатации хроматографического комплекса на базе газового хроматографа «Кристалл 2000М» / **С. В. Зайцев**, Д. А. Большаков, Г. К. Янковский // Электрические сети и системы. – 2010. – № 5. – С. 50 – 60.

9. Зайцев, С.В. Определение влагосодержания трансформаторного масла методом газовой хроматографии. Сообщение 1. Выбор условий и основных процедур выполнения измерений / **С.В. Зайцев**, Г.А. Иванова, Д.А. Большаков, Г.К. Янковский // Электрические сети и системы. – 2010. – № 6. – С. 4 – 13.

10. Зайцев, С.В. Методы определения коэффициентов распределения ионола в системе «трансформаторное масло – ионол – этиловый спирт». Выбор условий и процедур выполнения измерений / **С. В. Зайцев**, Д. А. Большаков, Г. К. Янковский // Электрические сети и системы. – 2011. – № 5. – С. 48 – 56.

АНОТАЦІЯ

Зайцев С.В. Удосконалення газохроматографічного контролю продуктів деградації при оцінюванні теплофізичних властивостей енергетичних олив теплотехнічного обладнання промислових

підприємств. - На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.14.06 – Технічна теплофізика та промислова теплоенергетика. – Одеський Національний політехнічний університет, МОНУ, Одеса, 2016.

Дисертація присвячена вирішенню завдань, спрямованих на підвищення достовірності результатів визначення діагностичних показників ОНЕО за допомогою підвищення точності результатів вимірювань при удосконаленні ГХ-методик визначення вмісту діагностичних газів H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , іонолу та H_2O у мінеральних трансформаторних та турбінних оливах. Розроблено математичний опис фазових рівноваг у системі «ЕО – розчинений компонент – екстрагент». При визначенні коефіцієнтів розподілу для розчинених газів у ЕО рекомендовано попередньо їх опромінювати УЗ-коливаннями. Для експлуатаційних трансформаторних олив коефіцієнти розподілу для іонолу мають різні значення у діапазоні 1,5 – 3,0 при екстракції етанолом. Визначено характер впливу температури на коефіцієнти розподілу для іонолу при його екстракції з трансформаторних і турбінних олив у діапазоні температур 15 – 75 °С. Розроблені ГХ-методику визначення коефіцієнтів розподілу в системі «ЕО – іонол – екстрагент», та вмісту у трансформаторних і турбінних оливах іонолу і H_2O з використанням методу стандартного додатку цих компонентів у вигляді їх розчинів у відповідному рідкому екстрагенті. Екстракцію іонолу треба виконувати в інтервалі температур 15 – 40 °С, та H_2O – за температури 20 °С. Методику вимірювань дозволяють підвищити достовірність результатів діагностування ОНЕО за ГХ-аналізами ЕО. Отримані нові дані про вплив температури в інтервалі температур 15 – 90 °С на показники кінематичної в'язкості, щільності, теплоємності, ентальпії, теплопровідності, коефіцієнтів об'ємного розширення трансформаторних олив ГК, Т-1500, Nytro 11GX і турбінної оливи АЗМОЛ Тп-22с, що дозволяє контролювати ці показники у процесі експлуатації ЕО. Розроблена структурна газова схема хроматографа дозволяє визначати у ЕО вміст діагностичних газів, іонолу та H_2O за одним газовим хроматографом. Результати роботи було використано при розробці нормативних документів для визначення іонолу та H_2O у ЕО в енергетичному обладнанні АЕС.

Ключові слова: газова хроматографія, енергетична олива, іонол, вода, розчинений газ, коефіцієнт розподілу, екстракція, ультразвук, метод додатку, теплофізичні властивості.

АННОТАЦІЯ

Зайцев С.В. Совершенствование газохроматографического контроля продуктов деградации при оценке теплофизических свойств энергетических масел теплотехнического оборудования промышленных предприятий. - На правах рукописи.

Диссертация на соискание научной степени кандидата технических наук по специальности 05.14.06 – Техническая теплофизика и промышленная теплоэнергетика. – Одесский Национальный политехнический университет, МОНУ, Одесса, 2016.

Диссертация посвящена решению задач, направленных на повышение достоверности результатов определения диагностических показателей маслонаполненного энергетического оборудования путем повышения точности результатов измерений при совершенствовании ГХ-методик определений содержаний диагностических газов H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , ионола и H_2O в минеральных трансформаторных (ГК, Т-1500, ТКп, Т-750, Nytro 10GX, Nytro 11GX) и турбинных (АЗМОЛ Тп-22с и Тп-22с (марка 1) маслах. Разработано математическое описание фазовых равновесий в системе «энергетическое масло – растворенный компонент – экстрагент». Усовершенствованы ГХ-методики определения содержаний диагностических газов, присадки ионол и H_2O в энергетических маслах. При определении коэффициентов распределения для растворенных газов в минеральных энергетических маслах в системах «ЭМ – растворенный газ экстрагент», для образования в них растворов газов рекомендовано кратковременно облучать эти масла УЗ-колебаниями. Установлено, что в диапазоне температур 15 – 80 °С растворимость H_2 в турбинном масле АЗМОЛ Тп-22с с повышением температуры увеличивается от 4,9 до 9,5 % об., а коэффициенты распределения для H_2 в системе «турбинное масло – растворенный H_2 – газообразный Ar» с повышением температуры увеличиваются от 0,049 до 0,095. Установлено, что для различных трансформаторных масел коэффициенты распределения для ионола имеют значения от 1,5 до 3,0 при экстракции этанолом. Изучено влияние температуры на значения коэффициентов распределения для ионола при его экстракции из трансформаторных и турбинных масел в диапазоне температур 15 – 75 °С. Разработаны методики ГХ-определения коэффициентов распределения для ионола в системе «энергетическое масло – ионол – жидкий экстрагент» и содержаний в трансформаторных и турбинных маслах ионола и H_2O методами их стандартной добавки в виде растворов в соответствующем экстрагенте. Экстракцию ионола необходимо выполнять в интервале температур 15 – 40 °С, а H_2O – при 20 °С. Эти ГХ-методики позволяют повысить достоверность диагностирования маслонаполненного энергетического оборудования с использованием ГХ-анализов энергетических масел. Получены новые данные о характере влияния температуры на показатели кинематической вязкости, плотности, теплоемкости, теплопроводности, энтальпии, коэффициентов объемного расширения трансформаторных масел ГК, Т-1500, Nytro 11GX и турбинного масла АЗМОЛ Тп-22с в интервале температур 15 – 85 °С. Разработанная структурная газовая схема газового хроматографа позволяет определять в энергетических маслах содержания диагностических газов, ионола и H_2O одним хроматографом. Результаты работы использованы при

разработке нормативных документов для ГХ-определения содержания ионола и H_2O в минеральных маслах в энергетическом оборудовании АЭС.

Ключевые слова: газовая хроматография, энергетическое масло, ионол, вода, растворенный газ, коэффициент распределения, экстракция, ультразвук, метод добавки, теплофизические свойства.

ABSTRACT

Zaitsev S. V. Improvement of gas chromatographic monitoring degradation products in the evaluation of thermophysical properties of oils used in power industry of heating equipment of industrial enterprises. – The manuscript.

Thesis for candidate of science (Engineering) degree by specialty 05.14.06 - «Technical Thermophysics and Industrial Thermal Engineering». – Odessa National Polytechnic University MESU, Odessa, 2016.

The thesis is devoted to solving problems aimed at improving the reliability of the results of determination of diagnostic indicators of oil-filled power equipment by increasing the accuracy of measurement results in the improvement of gas chromatographic methods for determining contents of diagnostic gases H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 , C_3H_8 , C_3H_6 , ionol and H_2O in the turbine and transformer oils. Developed mathematical models equilibria in the system «energy oil – dissolved component – extractant». In the determination of the distribution coefficients for the dissolved gases in the energy oils recommended previously, these oil briefly irradiating the ultrasonic vibrations. It is found that for different operational oil distribution coefficients for ionol have different values in the range 1,5 – 3,0 extraction with ethanol. The character of the dependence of temperature on the distribution coefficients for ionol during its extraction from the transformer (turbine) oils in the temperature range 15 – 75 °C. The developed technique of gas chromatographic determination of distribution coefficients for ionol in the «transformer (turbine) oil – ionol – liquid extractant», and contents of ionol and H_2O in transformer (turbine) oil using the method of standard additives of these components in the form of their solutions in an appropriate liquid extractant. The extraction of ionol must be performed in the temperature range 15 – 40 °C, and H_2O at a temperature of 20 °C. These measurement techniques allow to increase the reliability of the results of technical diagnostics of oil-filled power equipment according to the results of gas chromatographic analyses of the energy of the oils. Developed schematic diagram of a gas chromatograph allows you to define content in transformer (turbine) oil diagnostic gases, ionol, H_2O and one gas chromatograph. The results were used in development of normative documents for the determination of ionol and H_2O oils in the energy in the energy equipment of the NPS.

Keywords: gas chromatographic, energy oil, ionol, water, dissolved gas, factors distribution, extraction, ultrasound, addition method, thermophysical properties.

Здано в набір 06.12.16
Підписано до друку 07.12.16
Папір офсетний
Ум. друк. арк. 0,8
Замовлення № 07/16. Тираж 100 пр.
Тиражовано СПД Побута М.І.
м. Одеса, пр. Шевченка, 1-а
тел: 288-397