

Сергій Зайцев¹, Володимир Кравченко², Валентин Тіхенко³

¹кандидат технічних наук, інженер кафедри атомних електростанцій
Національний університет «Одеська політехніка» (Одеса, Україна)

E-mail: sdjavdet@ukr.net, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1166-3243>

²доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри атомних електростанцій
Національний університет «Одеська політехніка» (Одеса, Україна)

E-mail: kravchenko@op.edu.ua, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7557-3327>

³доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри цифрових технологій в інжинірингу
Національний університет «Одеська політехніка» (Одеса, Україна)

E-mail: vntikhenko@gmail.com, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2804-2838>

**МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ ПРИСАДОК В ЕНЕРГЕТИЧНИХ ОЛИВАХ
ОБЛАДНАННЯ ЕНЕРГОПІДПРИЄМСТВ**

Стаття є оглядовою та присвячена аналізу наявних сучасних, а також перспективних методів визначення вмісту присадок у мінеральних енергетичних оливах, у тому числі в трансформаторних та турбінних, що знаходяться в експлуатації в обладнанні енергетичних підприємств. Це дозволить виділити найбільш оптимальні сучасні методи виконання вимірювань і визначити їхні переваги та недоліки при застосуванні у вимірювальних лабораторіях. Визначено напрям подальших досліджень для виявлення оптимальних методів ідентифікації та визначення вмісту в мінеральних трансформаторних або турбінних оливах нових присадок, кількісно-якісний склад яких часто не розкривають їхні виробники. Це дозволить виконувати технічне діагностування оливонаповненого обладнання із застосуванням відповідних діагностичних моделей.

Ключові слова: енергетичне підприємство; оливонаповнене обладнання; фізико-хімічні методи аналізу; присадки, трансформаторні і турбінні оливи.

Табл.: 1. Рис.: 8. Бібл.: 26.

Актуальність теми дослідження. Україна має розвинену енергетичну галузь, основу якої складають електричні станції та мережі. На сьогодні атомна енергетика України є найбільш стабільним, надійним і прогнозованим виробником електроенергії. Надійність та техніко-економічна ефективність експлуатації енергоблоків атомних електростанцій (АЕС) зумовлює безперервність і стабільність забезпечення електроенергією споживачів, як промислових, так і побутових [1]. Надійність та ефективність експлуатації енергоблоків АЕС загалом визначається показниками надійності кожного елемента технологічного ланцюга перетворення енергії «ядерний реактор – парогенератор – парова турбіна – турбогенератор – блоковий електричний трансформатор». Вихід із ладу будь-якої одиниці такого обладнання для ядерного реактора є раптовою втратою навантаження, що вимагає його негайного розвантаження до нижнього критичного рівня [1]. В обладнанні такого технологічного ланцюга перетворення енергії «парогенератор – турбіна – турбогенератор – блоковий трансформатор» застосовано у якості технологічних середовищ відповідні мінеральні або синтетичні трансформаторні (МТрО) або турбінні (МТуО) оливи [1; 2], які вміщують в собі різні присадки, такі як: інгібітор окиснення [3]; інгібітор корозії; деемульгуюча присадка; деактивууюча присадка; протизношувальна присадка; протипінна присадка; комбіновані присадки [4]. При експлуатації теплоелектростанцій, гідроелектростанцій, гідроакумулюючих електростанцій та електричних мереж також застосовують оливонаповнене обладнання, в якому МТрО та МТуО вміщують в собі різні присадки [4]. Контроль вмісту цих присадок в процесі експлуатації МТрО та МТуО в оливонаповненому обладнанні є важливим та необхідним завданням [2, 4]. На даний час процес удосконалення експлуатаційних властивостей МТрО та МТуО, в тому числі за рахунок застосування нових більш ефективних присадок, є постійним та необхідним. Це потребує виконання контролю вмісту присадок у процесі експлуатації МТрО та МТуО (або синтетичних трансформаторних олив, отриманих за методом багатоступінчатого каталітичного процесу перетворення вуглеводневого газу, наприклад природного, в рідкі вуглеводні (наприклад, трансформаторна олива марки «Shell Diala S4 ZX-1»

[5]) в обладнанні енергопідприємств, та визначення швидкості змінення концентрацій присадок в мінеральних енергетичних оливах (МЕО), що дає інформацію про небезпечність процесів деградації цих олив та дозволяє виконати діагностування технічного стану оливнонаповненого обладнання [6].

Постановка проблеми. МТрО та МТуО и у відповідному оливнонаповненому обладнанні енергопідприємств забезпечують надійну експлуатацію цього обладнання і виконують функції електроізоляційного, дугогасного, охолоджуючого, змащуючого та інформаційного середовища. Для надійної експлуатації МТрО та МТуО, ці оливи повинні мати в своєму складі необхідну кількість різних функціональних присадок. Одним із способів контролю стану МТрО та МТуО є дослідження вмісту функціональних присадок в цих оливах. Оскільки концентрації присадок в МЕО у процесі експлуатації безперервно змінюються, то є необхідність у визначенні вмісту цих присадок як у процесі експлуатації МЕО, так і у процесах їх регенерації та додання необхідної кількості присадок. Водночас, безперервно змінюються та розробляються нові присадки до МЕО. У багатьох випадках розробники нових присадок та МТрО і МТуО не завжди розкривають кількісно-якісний склад таких присадок та нових МТрО і МТуО, посилаючись комерційною таємницею. Крім цього, деякі МТрО та МТуО вже не виготовляють, але ще застосовують у великій кількості в оливнонаповненому обладнанні енергопідприємств України. При цьому є необхідність у введенні в такі оливи присадок, які за своїми функціями можуть бути подібними до тих присадок, що застосовувались раніше. Таким чином, є необхідність в постійному удосконаленні методів ідентифікації та визначення вмісту присадок в МТрО та МТуО в обладнанні енергопідприємств.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. На даний час для визначення вмісту антиокислювальної присадки «Іонол» в МЕО широко застосовують методи ІЧ-спектрометрії [5; 7] та газової хроматографії (ГХ) [8; 9].

Застосування методів ГХ для визначення вмісту присадки «Іонол» в МЕО виконують із урахуванням значень показника «кислотне число (КЧ)» [5]. При цьому використання методу добавки твердої присадки «Іонол» в МЕО не дозволяє візуально встановити факт досягнення повного розчинення твердої присадки «Іонол» в сильно забарвленому МЕО, а також аналізувати МЕО при значенні «КЧ», що дорівнює або більше 0,1 мг КОН на 1 г МЕО, так як продукти окислення в МЕО вступають у хімічну взаємодію з присадкою «Іонол», що додається до МЕО [10], і це знижує точність результату ГХ вимірювання. Відома залежність коефіцієнтів розподілу K_i для присадки «Іонол» в системі «МЕО – розчинена присадка «Іонол» – рідкий екстрагент» від абсолютної температури T [11; 12]. У зв'язку з цим експериментальне визначення значень коефіцієнтів розподілу K_i для присадки «Іонол» у широкому діапазоні температур його екстракції з МЕО рідкими екстрагентами, а також розробка відповідної методики ГХ визначення K_i , мають практичне значення [11; 12]. Часто при одночасному визначенні вмісту присадок «Іонол» та В15/41 в МЕО застосовують методи ІЧ-спектрометрії [13], рідинної хроматографії (ВЕРХ) [10], газової хромато-мас-спектрометрії (ГХ-МС) [7; 14]. Відомі роботи, в яких виявлення присадок в МТуО здійснювалося за допомогою методів ВЕРХ, ГХ [16], ГХ-МС [15-17], ІЧ-спектрометрії [18], ІЧ-Фур'є-спектрометрії [19; 20].

Виділення недосліджених частин загальної проблеми. Попри наявності великої кількості досліджень методів визначення вмісту присадок в МТрО та МТуО в енергетичному обладнанні, недостатня увага приділена темі вибору конкретних методик визначення вмісту присадок в таких оливах в залежності від: стану та значень фізико-хімічних показників якості цих олив; вже існуючого в хімічних лабораторіях вимірювального обладнання для їх використання при визначенні нових марок присадок в МТрО та МТуО.

Мета статті. Головною метою статті є аналіз методів визначення вмісту присадок в мінеральних енергетичних оливах, у тому числі в трансформаторних і турбінних оливах, в процесах їх експлуатації в обладнанні енергопідприємств, що дозволить виділити найбільш оптимальні методи виконання вимірювань і визначити їхні переваги та недоліки при застосуванні у вимірювальних лабораторіях.

Завдання дослідження: 1. Виконати аналітичний аналіз літературних джерел, що присвячені методам визначення вмісту присадок в МЕО, у тому числі в МТрО та МТуО, в процесах їх експлуатації в оливонаповненому обладнанні енергопідприємств. 2. Надати рекомендації щодо застосування методів ідентифікації та визначення вмісту присадок в МТрО та МТуО в процесах їх експлуатації в оливонаповненому обладнанні енергопідприємств України.

Виклад основного матеріалу. У роботі застосовано методи аналітичного аналізу літературних джерел, що присвячені методам визначення вмісту присадок у МЕО, у тому числі в МТрО та МТуО в процесах їх експлуатації в оливонаповненому обладнанні енергопідприємств.

У роботі [3] наведено кінетичний метод (КМ) визначення тривалості індукційного періоду окиснення МТрО (що містить присадку «Іонол») в потоці газоподібного O_2 . По закінченні індукційного періоду буде витрачено всю присадку «Іонол» в об'ємі МТрО. В цій роботі не наведено методики розрахунку концентрацій присадки «Іонол» в МТрО у процесі її окиснення [3].

В Україні визначення вмісту присадок в МТуО виконують за рішенням технічного керівництва енергопідприємства або при регенерації МТуО, або при невідповідності показника «стабільність проти окиснення», або при невідповідності показника «час деемульсації» та/або невідповідності показника «корозія на сталевих стрижнях» [4]. Ці визначення можуть бути виконані за методами ІЧ-спектрометрії, ВЕРХ або ТШХ при визначенні вмісту таких присадок як: інгібітор окиснення («Іонол»); або «ДФ-11»; або «Антранілова кислота», інгібітор корозії («Бетол-1»; «В15/41»; «IrgacorL12»), деемульгуюча присадка («D-157»), деактивууюча присадка («Бетол-1»; «Irgamet-30»; «Irgamet-39»), протизношувальна присадка («ДФ-11»). В роботі [4] наведено методики виконання вимірювань за методами: ВЕРХ (кількісний аналіз) – для визначення присадок: «Іонол»; «Антранілова кислота»; «В15/41» або «IrgacorL12», або «D-157», або «Бетол-1», або «Irgamet-39»; та ТШХ (кількісний або якісний аналіз) – для визначення присадки «Іонол». Визначення вмісту протитипних присадок (наприклад «ПМС-200А» при концентрації до 0,003 % мас.) не передбачено: цю присадку додають до МТуО тільки за вимогами споживача цієї оливи. В цій роботі наведено методику обробки результатів досліджень при визначенні вмісту присадок в МЕО, методики розрахунку метрологічних характеристик та розрахункову формулу для визначення вмісту присадок C_i в цих оливах за методом ВЕРХ:

$$C_i = (W_i \cdot t_i) \cdot P^{-1}, \quad (1)$$

де C_i – концентрація присадки «Іонол» в МТрОі, моль/кг; $W_i = 6,8 \cdot 10^{-8}$ моль/(л·с) – швидкість ініціювання; t_i – період індукції для присадки «Іонол», с; P – навішування МТрО, кг/л.

У роботі [4]: наведено методику визначення вмісту присадки «Іонол» в МТрО за методом ВЕРХ, але типову хроматограму не наведено; діапазон вимірювань від 10 до 200 мг/кг, показник точності $\pm\delta = 7\%$ при $P = 0,95$, показник повторюваності $\sigma_r = 2\%$, показник відтворюваності $\sigma_R = 3\%$, межа повторюваності $r = 5,5\%$ за $P = 0,95$ і $n = 2$; показано, що якщо масова частка присадки «Іонол» у пробі перевищує 200 мг/кг, то пробу МЕО розбавляють, але не більше ніж у 50 разів; не наведено типові хроматограми при визначенні в МЕО присадок «Бетол-1», «В15/41», «IrgacorL12», «D-157», «ДФ-11», «Антранілова кислота».

У роботі [4] наведено також методику визначення вмісту присадки «Іонол» в мінеральних оливах за методом тонкошарової хроматографії (ТШХ). На рисунку 1 показана типова хроматограма, що отримана під час визначення вмісту присадки «Іонол» в МЕО за методом ТШХ.

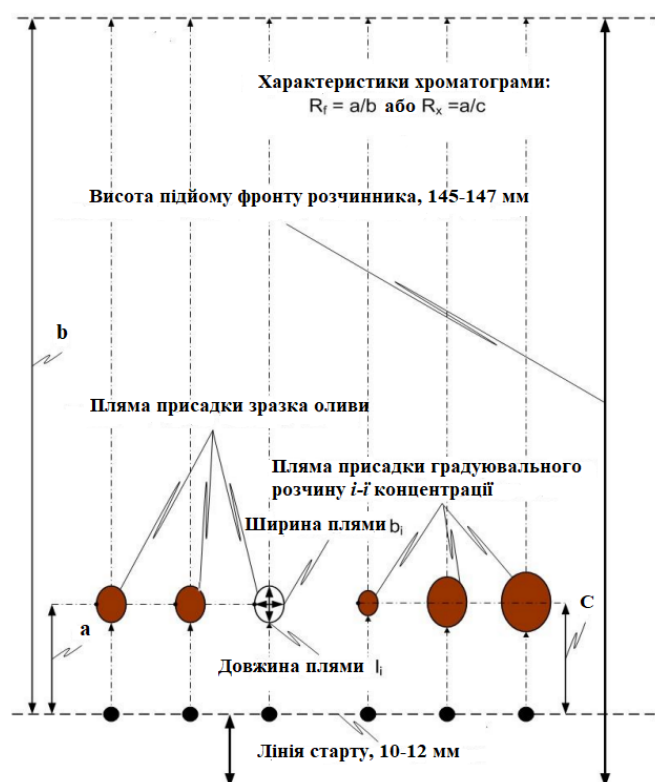


Рис. 1. Типова хроматограма, що отримана під час визначення вмісту присадки «Іонол» в МЕО за методом ТШХ

Основні метрологічні характеристики цього методу ТШХ: діапазон вимірювань від 0,08 до 0,8 % масової частки, показник точності $\pm \delta = 0,05$ % при $P = 0,95$, показник повторюваності $\sigma_r = 0,02$, показник відтворюваності $\sigma_R = 0,03$ %, межа повторюваності $r = 0,055$ % за $P = 0,95$ і $n = 2$. Розрахункова формула для визначення вмісту C_x присадки «Іонол» в МЕО:

$$C_x = C_l + K \cdot (S_x - S_l), \quad (2)$$

де C_x – концентрація присадки «Іонол» в МТрО, % мас.; C_l – масова доля присадки «Іонол» у градувальному розчині в МТрО, % мас.; K – градувальна характеристика; S_x – площа плями для присадки «Іонол», що відповідає концентрації присадки «Іонол» в аналізованій МТрО; S_l – площа плями для присадки «Іонол», що відповідає концентрації присадки «Іонол» в градувальній МТрО.

У роботі [5] наведено методики визначення вмісту присадки «Іонол» в МТрО за методами ГХ та ТШХ. Вимірювання вмісту присадки «Іонол» в МТрО виконують за методом ГХ у діапазоні концентрацій цієї присадки від 0,05 до 0,8 % мас. Розрахункова формула:

$$C_x = 100 \cdot K \cdot S \cdot (V)^{-1}, \quad (3)$$

де C_x – концентрація присадки «Іонол» в МТрО, % мас.; S – площа хроматографічного піку для присадки «Іонол»; K – градувальний коефіцієнт; V – об'єм введеного екстракту у випарник газового хроматографу.

У роботі [5] не наведено: типові хроматограми; методики обробки результатів досліджень при визначенні вмісту присадок в МЕО; методики розрахунку метрологічних характеристик; розрахункову формулу для визначення вмісту присадки «Іонол» в МТрО за методом ТШХ.

У роботі [21] розроблено метод спектрального визначення вмісту присадки «Іонол» в МТрО за спектрами пропускання при довжині хвилі $\lambda = 959$ нм, відповідній групі ОН молекули присадки «Іонол» з використанням градувального графіка в діапазоні концентрацій присадки «Іонол» від 3 до 16 % мас. Концентрація C_i , % мас., присадки «Іонол» може бути визначена по спектрам пропускання за формулою:

$$C_i = 0,6838 \cdot dT, \quad (4)$$

де dT – різниця спектрів пропускання МТрО з різною концентрацією присадки «Іонол» (T_i) та базової МТрО (T_0) з відомою в ньому концентрацією присадки «Іонол», наприклад, 0,2 % мас., на довжині хвилі $\lambda = 959$ нм.

На рисунку 2 показано різницю спектрів пропускання (dT) для МТрО з різною концентрацією присадки «Іонол» (T_i) та базової МТрО (T_0) при довжині хвилі $\lambda = 959$ нм..

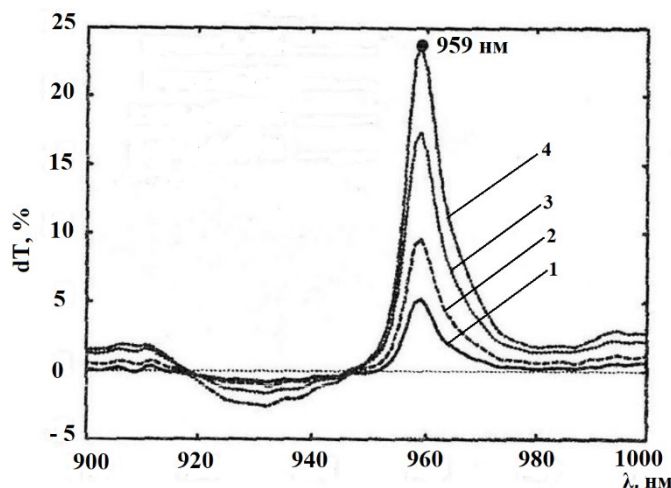


Рис. 2. Різниця спектрів пропускання (dT) для МТрО з різною концентрацією присадки «Іонол» (T_i) та базової МТрО (T_0) при довжині хвилі $\lambda = 959$ нм та концентраціях присадки «Іонол»: 1 – 3,5 % мас.; 2 – 6,2 % мас.; 3 – 11,6 % мас.; 4 – 16,4 % мас.

У роботі [21] не наведено методики обробки результатів досліджень при визначенні вмісту присадки «Іонол» в МЕО та розрахунку метрологічних характеристик.

У роботі [9] викладено метод ГХ визначення вмісту присадки «Іонол» в МТрО при концентраціях до 0,5 % мас. із використанням газового хроматографа з насадковим випарником та ПД або з детектором теплопровідності. Метод полягає в екстракції присадки «Іонол» із МТрО рідким метанолом з подальшим аналізом отриманого екстракту за методом ГХ. При виконанні вимірювань здійснюють програмування температури хроматографічної колонки від вихідної температури 150 0С до кінцевої температури 250 0С зі швидкістю до 20 0С/хв. Для виконання розрахунків концентрації присадки «Іонол» у досліджуваній МТрО використовують результати, отримані після виконання ГХ аналізу градуювального розчину присадки «Іонол» у градуювальній МТрО. Розрахункова формула аналогічна наведеній раніше (3).

У роботах [8; 22] запропоновано при визначенні концентрації C_i присадки «Іонол» в пробі МЕО застосовувати метод додатку присадки «Іонол», який полягає в тому, що в об'єм V_2 порівняльної проби аналізованої МЕО додають відому кількість присадки «Іонол», що міститься в рідкому екстрагенті об'єму V_1 , а в об'єм V_2 робочої проби аналізованої МЕО додають рідкий екстрагент об'ємом V_1 , що не містить присадки «Іонол». Концентрацію C_i присадки «Іонол» в пробі МЕО обчислюють за формулою:

$$C_i = \frac{C_3 \cdot V_1 \cdot C_1}{V_2 \cdot (C_2 - C_1)}, \quad (5)$$

де C_i – концентрація присадки «Іонол» у пробі аналізованої МЕО; C_1 – концентрація присадки «Іонол» у рідкому екстракті після виконання рідинної екстракції; C_3 – концентрація присадки «Іонол» у рідкому екстрагенті, що додається до аналізованої МЕО; C_2 – концентрація присадки «Іонол» у рідкому екстракті після виконання рідинної екстракції з проби аналізованої МЕО з додатком до неї присадки «Іонол» у вигляді його розчину в екстрагенті.

На рисунку 3 показана типова хроматограма результату ГХ визначення вмісту присадки «Іонол» в МТрО.

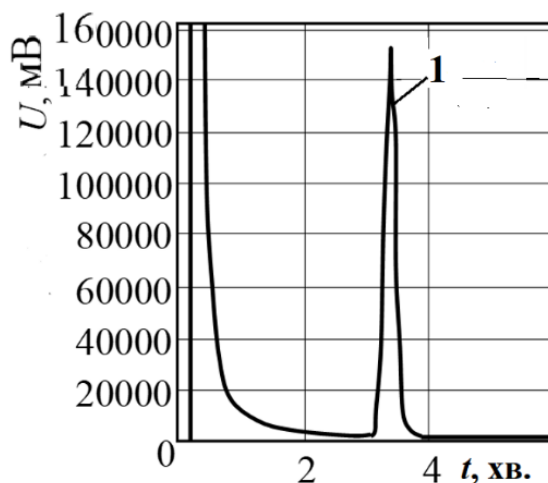


Рис. 3. Типова хроматограма результату ГХ визначення вмісту присадки «Іонол» МТрО:

1 – присадка «Іонол»; U – відгук детектору, мВ; t – час, хвилин

У роботі [23] розроблено методику екстраційно-хроматографічного визначення присадки «Іонол» в МТрО з використанням методу ВЕРХ. Як екстракційну систему використані ізопропіловий спирт, водний розчин аміаку і висолювач – сульфат амонію. Методика дозволяє контролювати вміст присадки «Іонол» в МТрО в інтервалі 1000–5000 мг/кг. Визначено умови виконання процедур ВЕРХ із УФ-детектором рідинного хроматографа. Вимірювання виконані у три-хвильовому режимі роботи рідинного хроматографа. На рисунку 4 показана хроматограма екстракту присадки «Іонол» з МТрО марки АМТ-300, зареєстрована в трьох-хвильовому режимі при довжинах хвиль: $\lambda = 254$ нм, $\lambda = 274$ нм, $\lambda = 290$ нм.

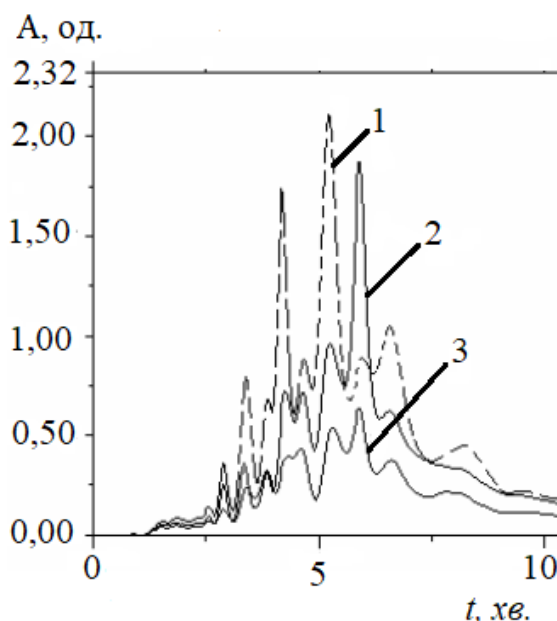


Рис. 4. Хроматограма екстракту з МТрО марки АМТ-300, що зареєстрована в 3-хвильовому режимі: A – оптична щільність, одиниць; t – час, хвилин; 1 – $\lambda = 254$ нм; 2 – $\lambda = 274$ нм; 3 – $\lambda = 290$ нм

Залежність площі хроматографічного піку від вмісту присадки «Іонол» в МТрО в діапазоні її концентрації $C_i = 0-5000$ мг/кг має лінійний характер, що описується рівнянням $S_i = 0,0093 \cdot C_i$. Коефіцієнт парної кореляції становить $R = 0,9993$. З рисунку 4 випливає, що чутливість УФ-детектора рідинного хроматографа при довжині хвилі $\lambda = 274$ нм до присадки «Іонол» вище, ніж до інших компонентів МТрО.

У роботі [24] зазначено, що ланцюгові хімічні реакції радикалів гідропероксидів і пероксидів зрештою призводять до деградації МЕО з утворенням вуглеводнів, таких як спирти, кетони, похідні карбонової кислоти та вуглецю діоксиду. При цьому в процесах автоокисації МЕО відбувається деградація інгібіторів окиснення, наприклад, присадки «Іонол (DBPC)». У цій роботі розроблено метод INPOX визначення пероксидів в МЕО, що дозволяє реєструвати незначні ознаки окислювального старіння і є простим у використанні. Цей метод дозволяє визначати в МЕО вміст інгібітора окиснення «Іонол» з використанням методу ГХ-МС, навіть у дуже сильно окиснених МТрО та МТуО. У цій роботі не наведено метрологічних характеристик розробленого методу аналізу.

Відомо застосування методу прямого аналізу в режимі реального часу у поєднанні з мас-спектрометрією (DART-MS) для якісного аналізу мастильних матеріалів та присадок до МЕО, а також для кількісного визначення інгібіторів окиснення, наприклад типу «Іонол», у мастильних матеріалах [17]. Кількісні можливості методики оцінювалися для інгібітору окиснення в матриці МЕО в діапазоні концентрацій 0,1–8 мг/мл в МЕО, використовуючи як внутрішній стандарт структурний аналог інгібітору окиснення. При цьому: лінійність методу ($R^2 = 0,997$), точність (% RSD = 2,6%) та LOD (0,04 мг/мл в МЕО); показано, що метод DART-MS може бути застосований для експрес-визначення присадок в МЕО без попередньої екстракції присадки [17].

У роботах [7, 25] викладено методи визначення вмісту присадки «Іонол («DBPC»)» у мінеральних ізоляційних оливах. Метод ІЧ-спектрофотометрії встановлює визначення вмісту присадки «DBPC» у невикористаних та робочих МЕО шляхом вимірювання ІЧ-поглинання на частоті валентних коливань зв'язку О-Н просторово-утруднених фенолів. Цей метод також можна використовувати для визначення вмісту 2,6-ди-трет-бутилфенолу (присадка «DBP»), але не дозволяє розрізнити присадки «DBPC» та «DBP». Цей метод встановлює процедуру отримання еталонних МЕО, що не містять присадок, із використанням твердо-фазної екстракції з використанням силікагелю. При виконанні вимірювань використовують ІЧ-Фур'є-спектрометр або двопроменевий ІЧ-спектрофотометр в діапазоні від 3000 до 3800 cm^{-1}). При цьому: а) збіжність може перевищувати значення, наведені нижче, тільки в одному випадку з 20: для невикористаних і робочих олив: 15% або $0,15 \cdot (x_1 + x_2) \cdot 0,5$, де x_1 і x_2 – результати двох послідовних визначень; б) відтворюваність може перевищувати значення, наведені нижче тільки в одному випадку з 20: 1) невикористані МЕО: для вмісту присадки «DBPC» < 0,1% мас, відтворюваність становить 0,02% абсолютного значення; 2) невикористані МЕО: для вмісту присадки «DBPC» > 0,1% мас, відтворюваність становить 45% або $0,45 \cdot (x_1 + x_2) \cdot 0,5$; 3) робочі МЕО: 45% або $0,45 \cdot (x_1 + x_2) \cdot 0,5$. На рисунку 5 показана типова хроматограма (у вигляді типового ІЧ-спектра) визначення вмісту присадки «DBPC» в МТрО, що отримана за методом ІЧ-спектрофотометрії з використанням двопроменевого ІЧ-спектрофотометра.

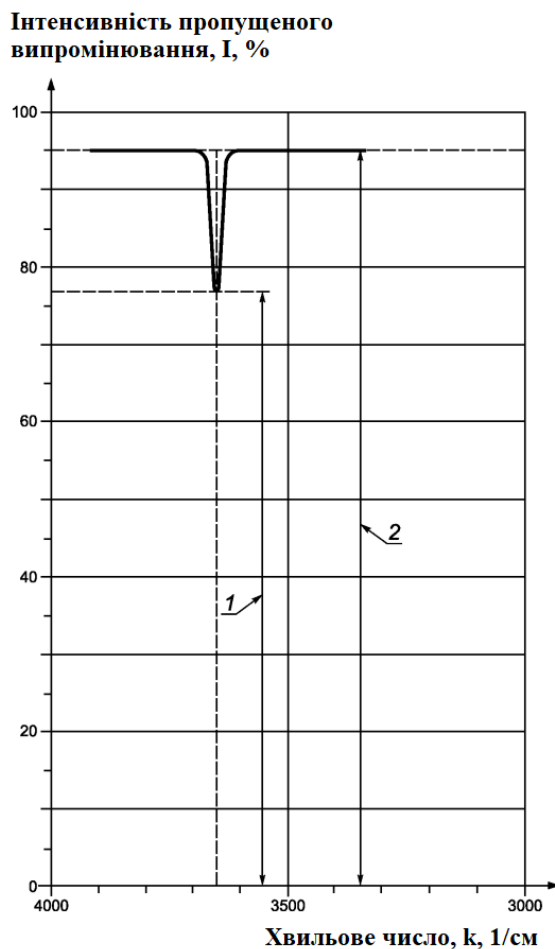


Рис. 5. Типовий ІЧ-спектр двопробного ІЧ-спектрофотометра при визначенні вмісту присадки ДВРС в МТрО: 1 – інтенсивність пропущеного випромінювання, %; k – хвильове число, см^{-1} ($1/\text{см}$); 1 – інтенсивність пропущеного випромінювання; 2 – інтенсивність вхідного випромінювання

У роботах [7, 25] зазначено, що при визначенні вмісту присадки «ДВРС» в МЕО за методом ВЕРХ з використанням рідинного хроматографа із УФ-детектором після підготовки проби МЕО: а) збіжність може перевищувати значення, наведені нижче, тільки в одному випадку з 20: для невикористаних та робочих МЕО – не більше 15 %;

б) відтворюваність може перевищувати значення, наведені нижче, тільки в одному випадку з 20: 1) невикористані МЕО: для вмісту присадки «ДВРС» < 0,1% мас, відтворюваність становить 0,02% абсолютного значення; 2) невикористані МЕО: для вмісту присадки «ДВРС» > 0,1% мас., відтворюваність становить 45%; 3) робочі МЕО: 45 %.

На рисунку 6 наведена типова хроматограма визначення вмісту присадки «ДВРС» в МЕО за методом ВЕРХ.

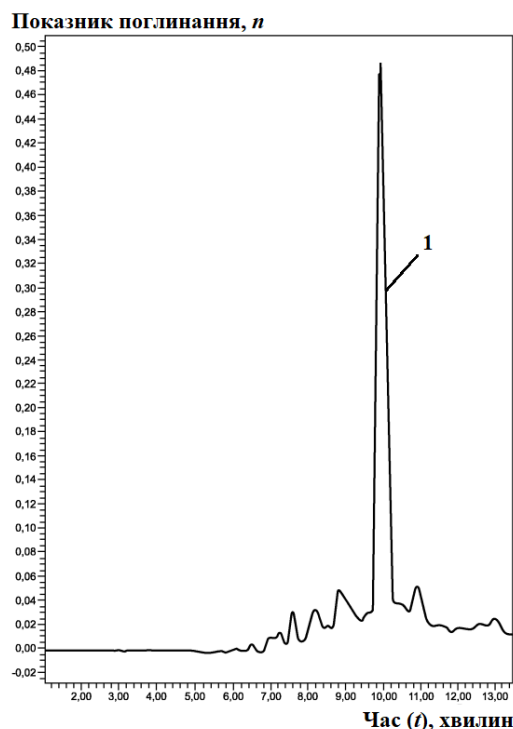


Рис. 6. Типова хроматограма для визначення вмісту присадки DBPC в МЕО за методом ВЕРХ:

n – показник поглинання, одиниць; t – час, хвилин; 1 – присадка DBPC

Метод GC-MS застосовується для МЕО, коли використання методів ІЧ-спектрофотометрії може бути утруднено через перешкоди. При цьому: досліджувані зразки МЕО і стандартні розчини вводять газовий хроматограф з дільником потоку; хроматограми іонів із співвідношенням маси молекули до заряду її іона (m/z) = 191, 205 та 163 призначені для кількісного визначення присадок DBP, DBPC та внутрішнього стандарту відповідно; діапазон вимірюваних концентрацій від 0,02 до 0,4% мас; числові показники для метрологічних характеристик «збіжність» і «відтворюваність», а також хроматограми, що отримуються, в цій роботі не представлені.

У таблиці наведено рекомендовані методи визначення вмісту присадок в МТрО та МТуО.

Таблиця – Рекомендовані методи визначення вмісту присадок у МТрО та МТуО

Метод визначення	Присадка	Об'єкт вимірювань
КТЕГХ; ХЛ; ТОВІ; ГХ	«Іонол»	Стандартні зразки складів присадки «Іонол» в МТрО
ІЧ; ТШХ; ГХ; ВЕРХ; ГХ-МС	«Іонол»	МТрО та МТуО; синтетичні МТрО
КМ	«Іонол»	МТрО
ВЕРХ	«Іонол»; В-15/41; Д-157	МТуО

Примітки: КТЕГХ – кулонометричне титрування з електричним генеруванням хлору; ХЛ – хемілюмінесценція; ТОВІ – титрування з окисно-відновними індикаторами; КМ – кінетичний метод; ТШХ – тонкошарова хроматографія; ВЕРХ – високоефективна рідинна хроматографія; ГХ – газова хроматографія; ІЧ – ІЧ-спектроскопія; ГХ-МС – газова хромато-мас-спектрометрія

Найбільш значущими сучасними методами кількісного визначення вмісту присадок в МТрО та МТуО є: ВЕРХ; ГХ; ГХ-МС; ІЧ-спектроскопія. При цьому методи ГХ-МС дозволяють визначати молекулярну масу, елементний склад, функціональні групи та структурні фрагменти молекул, а за їх сукупністю – структуру молекули речовин, що вивчається [26].

Висновки. 1. Виконано аналіз літературних джерел, що присвячені методам визначення вмісту присадок в МЕО, у тому числі в МТрО та МТуО, в процесах їх експлуатації в обладнанні енергопідприємств, для подальшого виділення найбільш оптимальних методів виконання вимірювань і визначення їхніх переваг та недоліків при застосуванні у вимірювальних лабораторіях. Визначено, що: найбільш значущими сучасними методами кількісного визначення вмісту присадок в МТрО та МТуО є: кулонометричне титрування з електричним генеруванням хлору; хемілюмінесценція; титрування з окисно-відновними індикаторами; кінетичний метод; ТШХ; ВЕРХ; ГХ та ГХ-МС; ІЧ-спектроскопія. 2. Надано рекомендації щодо застосування методів ідентифікації та визначення вмісту присадок в МТрО та МТуО в процесах їх експлуатації в обладнанні енергопідприємств України. Показано, що: а) при визначенні вмісту таких присадок, як: інгібітор окиснення (Іонол (Агідол-1); або ДФ-11; або «Антранілова кислота»), інгібітор корозії (Бетол-1; В15/41; IrgacorL12), деемульгуюча присадка (D-157), деактивуєча присадка (Бетол-1; Irgamet-30; Irgamet-39), протизношувальна присадка (ДФ-11), можуть бути застосовані відповідні методи, такі, як: ВЕРХ – для визначення присадок «Іонол (Агідол-1)», або «Антранілова кислота», або «В15/41», або «IrgacorL12», або «D-157», або «Бетол-1», або «Irgamet-39»; ТШХ, ГХ, ГХ-МС та ІЧ-спектроскопія – для визначення присадки «Іонол (Агідол-1)»; б) відносні похибки визначення концентрацій присадок в МТрО та МТуО не перевищують значення 25 % відносних при довірчій вірогідності $P=0,95$. 3. Подальші перспективи досліджень полягають у виявленні оптимальних методів ідентифікації та визначення вмісту в МТрО та МТуО нових присадок, кількісно-якісний состав яких не розкривають їхні виробники, посиляючись на комерційну таємницю. Це дозволить виконувати технічне діагностування оливонаповненого обладнання із застосуванням відповідних діагностичних моделей.

Список використаних джерел

1. Кенцицький О. Г. Експлуатаційна надійність генеруючого обладнання енергоблоків атомних електростанцій України / О. Г. Кенцицький // Праці ІЕД НАН України. – 2021. – № 58. – С. 100-106. DOI: <https://doi.org/10.15407/publishing2021.58.100>.
2. IEC 60296:2020, IDT. Fluids for electrotechnical applications – Unused mineral insulating oils for transformers and switchgear. – Geneva, Switzerland, International Standard. – 43p.
3. Липштейн Р. А. Трансформаторное масло / Р. А. Липштейн, М. И. Шахнович. – Москва : Энергоатомиздат, 1983. – 296 с.
4. СОУ ВЕА. 100.1/01:2015 Енергетичні оливи та оливні господарства підприємств енергетичної галузі України, та підприємств, де застосовується аналогічне обладнання. Організація експлуатації та технічного обслуговування. Норми та вимоги. – Київ : Стандарт «ВЕА», 2015. – 216 с.
5. СОУ-Н ЕЕ 43.101:2009. Приймання, застосування та експлуатація трансформаторних масел. Норми оцінювання якості. – Київ : КВІЦ; Міністерство палива та енергетики України, 2009. – 152 с.
6. СОУ-Н ЕЕ 20.302:2007. Норми випробування електрообладнання. – Київ : ГРІФРЕ; Міністерство палива та енергетики України, 2007. – 266 с.
7. IEC 60666:2010. Detection and determination of specified additives in mineral insulating oils. International Standard. Geneva, Switzerland. 64 p.
8. Современные методы контроля энергетических масел и продуктов их деградации для обеспечения надежности эксплуатации маслонаполненного электрооборудования электрических станций и сетей / С. В. Зайцев, В. А. Кишневский, Г. А. Оборский, И. В. Прокопович. – Одесса : «Экология», 2019. – 304 с.
9. ASTM Standard D 4768-96. Standard Test Method for Analysis of 2,6-Ditertiary-Butyl Para-Cresol and 2,6-Ditertiary-Butyl Phenol in Insulating Liquids by Gas Chromatography. – ASTM International, 1996. – 3 p.
10. Походенко В. Д. Стабильные феноксильные радикалы / В. Д. Походенко, В. А. Хижный, В. А. Бидзиля // Успехи химии. – 1968. – № 37(6). – С. 998-1024.
11. Витенберг А. Г. Газовая экстракция в хроматографическом анализе. Парофазный анализ и родственные методы / А. Г. Витенберг, Б. В. Иоффе. – Ленинград : Химия, 1982. – 280 с.

12. Zaitsev S. V. Effect of ionol extraction temperature onto its gas chromatographic detection at transformer oil / S.V. Zaitsev // *Праці Одеського політехнічного університету : наук. та наук.-вироб. зб.* – Одеса : ОПУ, 2015. – № 1(45). – С. 96-100. DOI: 10.15276/опу.1.45.2015.16.
13. Spectroscopic analysis of synthetic lubricating oil / S. Zzeyani, M. Mikou, J. Naja, A. Elachhab // *Tribology International.* – 2017. – № 114. – P. 27-34. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.04.011>.
14. Characterisation and selection of demulsifiers for water-in-crude oil emulsions using low-field H NMR and ESI-FT-ICR MS / G. F. Carneiroa, R. C. Silva, L. L. Barbosa, J. C. C. Freitas., C. M. S. Sad L. V. Tose, G. B. Vaz, W. Romão, E. V. R. de Castro, A. C. Neto, V. Jr. Lacerda // *Fuel.* – 2015. – № 140. – P. 762-772. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.10.020.
15. Boczkaj G. Application of normal-phase high-performance liquid chromatography followed by gas chromatography for analytics of diesel fuel additives / G. Boczkaj // *Analytical and Bioanalytical Chemistry.* – 2013. – № 405. – Pp. 6095-6103. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7038-3>.
16. Johnson D. W. Applications of Mass Spectrometric Techniques to the Analysis of Fuels and Lubricants // *Mass Spectrometry* / Edited by M. Aliofkhazraei. – Chapter 7, 2017. – Pp. 209-228. DOI: 10.5772/intechopen.68592.
17. Costaa C. D. The qualitative and quantitative analysis of lubricant oil additives by direct analysis in real time-mass spectrometry / C. D. Costaa, S. Whitmarshb, T. Lynchb, C. S. Creaser // *International Journal of Mass Spectrometry* – 2016. – № 405. – Pp. 24-31. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2016.05.011>.
18. Development of infrared spectrometric technique for determining antioxidant additive agidol-1 in the solutions used to add it into diesel fuel / E. V. Kaz'mina, A. N. Smagunova, N. P. Butina, E. N. Korzhova // *Analytics and control.* – 2013. – № 3(17). – С. 345-350. DOI: 10.15826/analitika.2013.17.3.012.
19. ASTM E2412-10-2018. Standard Practice for Condition Monitoring of In-Service Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry. – ASTM International. – 24 p.
20. 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.* – 2015. – № 2/6(74). – С. 21-28. DOI: 10.15587/1729-4061.2015.40896.
21. Козлов В. К. Определение антиокислительной присадки ионол в трансформаторном масле спектральным методом / В. К. Козлов, Д. М. Валиуллина., Г. А. Муратаева // *Энергетика Татарстана.* – 2010. – № 2(18). – С. 55-58.
22. Зайцев С. В. Діагностування енергетичної оливи в системах охолодження насосних агрегатів обладнання електростанцій / С. В. Зайцев, В. М. Тихенко // *Вісник Хмельницького національного університету.* – 2023. – № 2(1/319). – С. 113-119. DOI 10.31891/2307-5732-2023-319-1-113-119.
23. Применение микроколоночной ВЭЖХ для контроля ионола в трансформаторном масле / О. Б. Рудаков, Ф. В. Тхинь, Е. А. Подолина, Л. А. Харитоновна // *Сорбционные и хроматографические процессы.* – 2008. – №1(8). – С.141-146.
24. Карлсон Ш. Надежный, четкий и простой способ измерения содержания пероксидов в масле / Ш. Карлсон, Д. П. Висклунд // *Naphthenics.* – 2008. – № 4. – С. 12-13.
25. ASTM D 2668-7-2021. Standard Test Method for 2,6-di-tert-Butyl-p-Cresol and 2,6-di-tert-Butyl Phenol in Electrical Insulating Oil by Infrared Absorption. – ASTM International. – 6 p.
26. MaHam A. Analytical Chemistry: A Chemist and Laboratory Technician's Toolkit 1st Edition, Kindle Edition / A. MaHam, B. M. Ham. – WILEY, 2015. – 654 p.

References

1. Kesytskyi, O.G. (2021). Eksploatatsiyna nadiynist' heneruyuchoho obladdannya enerhobloktiv atomnykh elektrostansiy Ukrayiny [Operational reliability of generating equipment of power units of nuclear power plants of Ukraine]. *Pratsi IED NAN Ukrayiny – Proceedings of the IED of the National Academy of Sciences of Ukraine*, (58), 100–106. DOI: <https://doi.org/10.15407/publishing2021.58.100>.
2. International Standard. (2020). *Fluids for electrotechnical applications – Unused mineral insulating oils for transformers and switchgear* (IEC 60296:2020, IDT).
3. Lipstein, R.A., & Shakhnovich, M.I (1983). *Transformatornoye maslo [Transformer oil]*. Energoatomizdat.
4. Standart "VEA". (2015). *Energy oils and olive farms of enterprises of the energy sector of Ukraine, and enterprises where similar equipment is used. Organization of operation and maintenance. Norms and requirements* (SOU VEA. 100.1/01:2015).

5. KVITS. (2009). *Acceptance, application and operation of transformer oils. Norms of quality assessment* (SOU-N EE 43.101:2009).
6. GRIFRE. (2007). *Norms of electrical equipment testing* (SOU-N EE 20.302:2007).
7. International Standard. (2010). *Detection and determination of specified additives in mineral insulating oils*. (IEC 60666:2010).
8. Zaitsev, S.V., Kishnevsky, V.A., Oborsky, G.A., & Prokopovich, I.V. (2019). Sovremennyye metody kontrolya energeticheskikh masel i produktov ikh degradatsii dlya obespecheniya nadezhnosti ekspluatatsii maslonapolnennogo elektrooborudovaniya elektricheskikh stantsiy i setey [Modern methods for monitoring energy oils and their degradation products to ensure the reliability of operation of oil-filled electrical equipment of power plants and networks]. *Ecology*.
9. ASTM International. (1996). *Standard Test Method for Analysis of 2,6-Ditertiary-Butyl Para-Cresol and 2,6-Ditertiary-Butyl Phenol in Insulating Liquids by Gas Chromatography* (ASTM Standard D 4768-96).
10. Pokhodenko, V.D., Khizhny, V.A., & Bidzilya, V.A. (1968). Stabilnye fenoksilnye radikaly [Stable phenoxy radicals]. *Uspekhi khimii – Advances in Chemistry*, 37(6), 998–1024.
11. Witenberg A.G., & Ioffe, B.V. (1982). *Gazovaya ekstraktsiya v khromatograficheskom analize. Parofaznyy analiz i rodstvennyye metody [Gas extraction in chromatographic analysis. Headspace analysis and related methods]*. Chemistry.
12. Zaitsev, S.V. (2015). Vliyaniye temperatury ekstraktsii ionola na yego gazokhromatograficheskoye obnaruzheniye v transformatornom masle [Effect of ionol extraction temperature onto its gas chromatographic detection at transformer oil]. *Naukovyy ta naukovo-vyrobnychyy zbirnyk "Pratsi Odeskoho politekhnichnoho universytetu" – Scientific and scientific-production collection "Proceedings of Odessa Polytechnic University"*, (1/45), 96–100. doi:10.15276/opu.1.45.2015.16.
13. Zzeyani, S., Mikou, M., Naja, J., & Elachhab, A. (2017). Spectroscopic analysis of synthetic lubricating oil. *Tribology Int.*, (114), 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2017.04.011>.
14. Carneiroa, G.F., Silva, R.C., Barbosa, L.L., Freitas, J.C.C., Sad, C.M.S., Tose, L.V., Vaz, G.B., Romão, W., de Castro, E.V.R., Neto, A.C., & Lacerda, V.Jr. (2015). Characterisation and selection of demulsifiers for water-in-crude oil emulsions using low-field H NMR and ESI-FT-ICR MS. *Fuel.*, (140), 762-772. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.10.020.
15. Boczkaj, G. (2013). Application of normal-phase high-performance liquid chromatography followed by gas chromatography for analytics of diesel fuel additives. *Anal. Bioanal. Chem.*, (405), 6095–6103. DOI: <https://doi.org/10.1007/s00216-013-7038-3>.
16. Johnson D.W. (2017). Applications of Mass Spectrometric Techniques to the Analysis of Fuels and Lubricants. *Intech open: Mass Spectrometry*, 7, 209-228. DOI: 10.5772/intechopen.68592.
17. Caitlyn Da Costaa, Samuel Whitmarshb, Tom Lynchb, Colin S. Creaser. (2016). The qualitative and quantitative analysis of lubricant oil additives by direct analysis in real time-mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry*, 405(2016), 24–31. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2016.05.011>.
18. Kaz'mina, E.V., Smagunova, A.N., Butina, N.P., Korzhova, E.N. (2013). Rozrobka infrachervonoyi spektrometrychnoyi metodyky vyznachennya antyoksydantnoyi prysadky ahidol-1 u rozchynakh yiyi dodavannya do dyzelnoho palyva [Development of infrared spectrometric technique for determining antioxidant additive agidol-1 in the solutions used to add it into diesel fuel]. *Analitika i kontrol – Analytics and control*, (3/17), 345–350. DOI:10.15826/analitika.2013.17.3.012.
19. ASTM International. (2018). *Standard Practice for Condition Monitoring of In-Service Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry*. (ASTM E2412-10(2018)).
20. Zaitsev, S.V., Kishnevsky, V.A., Shulyak, I.D. (2015). Razrabotka gazokhromatograficheskogo metoda opredeleniya v energeticheskikh maslakh ionola i vody metodom dobavok [Development of a gas chromatographic method for the determination of ionol and water in energy oils by the method of additives]. *Vostochno-Yevropeyskiy zhurnal peredovykh tekhnologiy – Eastern European Journal of Advanced Technologies*, (2/6-74), 21–28. DOI: 10.15587/1729-4061.2015.40896.
21. Kozlov, V., Valiullina, D., & Murataeva, G. (2010). Opredeleniye antiokislitel'noy prysadki ionol v transformatornom masle spektralnym metodom [Definition of an antioxidizing additive ionol in transformer oil a spectral method]. *Energetika Tatarstana – Energy of Tatarstan*. (2/18), 55–58.
22. Zaitsev, S.V., & Tychenko V.M. (2023). Diahnostuvannya enerhetychnoyi olyvy v systemakh okholodzhennya nasosnykh ahrehativ obladnannya elektrostantsiy [Diagnostics of energy oil in cooling systems of pumping units of power plant equipment]. *Visnyk Khmel'nyts'koho natsionalnoho*

universytetu – Bulletin of the Khmelnytskyi National University, (2/1-319), 113–119. DOI 10.31891/2307-5732-2023-319-1-113-119.

23. Rudakov, O.B., Fan Vinh Thinh, Podolina, E.A., Kharitonova, L.A. (2008). Primeneniye mikrokolonnochnoy VEZHKH dlya kontrolya ionola v transformatornom masle [Application of micro-column HPLC to control ionol in transformer oil]. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy – Sorption and chromatographic processes*, (1/8), 141–146.

24. Carlson S., Wiklund, D.P. (2008). Nadezhnyy, chetkiy i prostoy sposob izmereniya sodержaniya peroksidov v masle [Reliable, clear and easy way to measure oil peroxides]. *Naphtthenics*, (4), 12-13.

25. ASTM International. (2021). *Standard Test Method for 2,6-di-tert-Butyl-p-Cresol and 2,6-di-tert-Butyl Phenol in Electrical Insulating Oil by Infrared Absorption*. (ASTM D 2668-7-2021).

26. Aihui MaHam, Bryan M. Ham. *Analytical Chemistry: A Chemist and Laboratory Technician's Toolkit 1st Edition, Kindle Edition*. 2015. WILEY.

Отримано 17.06.23

UDC 662.753:621.89:621.311:621.039

Serhii Zaitsev¹, Volodymyr Kravchenko², Valentin Tikhenko³

¹PhD in Technical Sciences, engineer of the Department of Nuclear Power Plants
Odesa Polytechnic National University, (Odesa, Ukraine)

E-mail: sdjavdet@ukr.net. **ORCID:** <https://orcid.org/0000-0002-1166-3243>

²Doctor of Technical Sciences, Professor, head of the Department of Nuclear Power Plants
Odesa Polytechnic National University, (Odesa, Ukraine)

E-mail: kravchenko@op.edu.ua. **ORCID:** <https://orcid.org/0000-0002-7557-3327>

³Doctor of Technical Sciences, Professor, head of the Department of digital technologies in engineering
Odesa Polytechnic National University, (Odesa, Ukraine)

E-mail: vtikhenko@gmail.com. **ORCID:** <https://orcid.org/0000-0003-2804-2838>

METHODS OF DETERMINING THE CONTENT OF ADDITIVES IN ENERGY OILS OF EQUIPMENT OF POWER ENTERPRISES

This article is a review. Mineral transformer or turbine oils ensure reliable operation of the corresponding equipment of energy enterprises. One of the ways to control the condition of transformer and turbine oils is to study the content of functional additives in them.

Developers of new additives and transformer and turbine oils do not always reveal their quantitative and qualitative composition. Some outdated energy oils are still used in their circulation systems in energy equipment. At the same time, there is a need for additives introduced into such oils, which in their functions may be similar to those additives that were used earlier; constant improvement of methods of identification and determination of the content of additives in energy oils.

The analysis of research and publications on the determination of the content of additives in mineral transformer and turbine oils of the equipment of energy enterprises showed that the issue of choosing the optimal methods of performing such measurements is currently not given enough attention in the scientific literature, depending on the state and values of physico-chemical quality indicators these oils; measuring equipment already existing in laboratories for their use in determining new brands of additives in mineral transformer and turbine oils.

The purpose of the article is to analyze the methods of determining the content of additives in mineral energy oils, including transformer and turbine oils, in the processes of their operation in the equipment of energy enterprises, which will allow to highlight the most optimal methods of performing measurements and determine their advantages and disadvantages when used in measuring laboratories.

Based on the analysis of literary sources, modern methods of determining the content of additives in mineral energy oils are considered. Recommendations are given on the application of methods of identification and determination of the content of additives in mineral transformer and turbine oils.

Analysis of modern methods for determining the content of additives in mineral energy oils showed that the most significant such methods are: liquid and gas chromatography or chromatography-mass spectrometry; IR-spectroscopy. The presented results can be used for the justified choice or development of new methods for the identification and determination of the content of new additives in mineral energy oils for diagnosing oil-filled equipment using appropriate diagnostic models.

Keywords energy enterprise; oil-filled equipment; physical and chemical methods of analysis; transformer and turbine oils.

Fig.: 8. *Table:* 1. *References:* 26.