

Особенности определения содержания воды в трансформаторном масле методом газовой хроматографии

М. Н. Лютикова, к. х. н.¹

УДК 621.315.615.2, 543.544.3 | ВАК 1.4.2

Содержание воды в трансформаторном масле – один из важных показателей, характеризующих состояние внутренней изоляции в высоковольтных трансформаторах. Вода в изоляционной системе присутствует в нескольких формах (связанная, растворенная, эмульсионная, слоевая). В настоящий момент из всех известных методов определения содержания воды в изоляционных жидкостях лишь два позволяют измерять ее общую массовую концентрацию. Они основаны на кулонометрическом титровании и газовой хроматографии. В процессе работы высоковольтного оборудования непростой химический состав масла сильно изменяется. В нем образуются соединения, мешающие определению целевого компонента – воды. Поэтому при анализе старых окисленных масел большое значение имеет подбор оптимальных условий проведения технологических операций, позволяющих получать максимально достоверный результат. Приведены результаты количественного определения воды из эксплуатационного (окисленного) масла при разных режимах хроматографирования. Сопоставлены данные хроматографического анализа с результатами анализа воды по методу Карла Фишера. Наиболее близкие значения концентрации воды получены при температурном режиме испарителя не ниже 320 °С, что отличается от условий, указанных в стандартной методике.

Ключевые слова: изоляционное масло, массовая концентрация воды, газовая хроматография, метод Карла Фишера

Введение

Электрическая изоляция высоковольтного маслонаполненного оборудования включает в себя две главных составляющих – твердую целлюлозную изоляцию и трансформаторное масло (или нефтяное изоляционное масло), которое является продуктом переработки нефти. Надежная бесперебойная работа любого высоковольтного маслонаполненного оборудования зависит, в том числе, от состояния изоляционной системы «масло-целлюлоза». Наиболее существенный вклад в состояние электрической изоляции вносит

вода, поскольку она оказывает отрицательное влияние на все диэлектрические характеристики этой системы [1–3]. Главными причинами увеличения массовой концентрации воды в изоляции высоковольтных трансформаторов являются процессы окисления трансформаторного масла, а также нарушение герметичности и проникновение воды извне. Известно, что вода в масле может находиться в следующих формах: физически связанная, растворенная, эмульгированная, слоевая [2]. Растворенная вода, образуя истинный раствор между неполярными молекулами углеводородов масла, практически не ухудшает диэлектрические свойства изоляции. Связанная форма воды образуется за счет межмолекулярных взаимодействий ее молекул с ионными и полярными продуктами

¹ ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет», г. Новосибирск, m.lyutikova@mail.ru.

окисления масла (спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, фенолы и т. д.). Такой воды может быть в три раза больше, чем растворенной. Слойная вода формируется из эмульсии или при прямом попадании капель в масло. Соединяясь в крупные капли, вода под действием сил тяжести опускается на дно оборудования. Слойная и эмульгированная вода, попадая на изоляционные промежутки, может привести к пробое изоляции. Между всеми четырьмя формами воды (связанная – растворенная – эмульгированная – слойная) в диэлектрической жидкости существует динамическое равновесие, которое зависит от температуры [2, 3]. Опасна ситуация, когда происходит резкое охлаждение изоляционной среды, например, при снижении нагрузки или выводе оборудования из эксплуатации в холодное время года, что приводит к появлению эмульсионной воды из растворенной, связанной и слоевой форм. Эмульгированная вода представляет наибольшую угрозу для высоковольтного оборудования. За счет электростатических сил капельки воды размером в 100 мкм втягиваются в область сильного поля, удлиняются в 10–20 раз и, попадая в масляный канал размером 10 мм, способствуют возникновению разряда в твердой изоляции [4, 5].

Содержание воды в трансформаторном масле (свежее, регенерированное, очищенное, подготовленное к заливу, эксплуатационное) строго нормируется в пределах 10–40 г/т в зависимости от типа оборудования [6, 7].

На сегодняшний день известно несколько методов количественного определения воды в масле (табл. 1), большая часть которых позволяет определять лишь растворенную форму воды [8–13]. Общее же содержание воды (связанная, растворенная, эмульсионная) в диэлектрике можно узнать, используя только две стандартизованные методики [14, 15]. В мировой практике для определения воды в маслах, в том числе изготовленных из нефти, наиболее широко используют метод автоматического кулонометрического титрования по Карлу Фишеру [14]. Считается, что данный метод позволяет определять все формы воды, но при условии отсутствия частиц углерода и других мешающих соединений в окисленном масле [16]. Вторая стандартизованная методика определения общего содержания воды в изоляционных маслах основана на методе газовой хроматографии с детектором по теплопроводности и с прямым вводом пробы масла в испаритель [15]. Нужно заметить, что в методике не указано конкретное значение

Таблица 1. Методы определения воды в изоляционных жидкостях

Методы	Стандарт	Принцип метода	Объект анализа	Форма воды в объекте
Качественные	ГОСТ 1547-84	Визуализация	Нефтяные изоляционные масла	Растворенная, эмульсионная
Химические	ГОСТ 7822-75	Измерение объема газа, выделившегося при взаимодействии веществ	Нефтяные изоляционные масла	Растворенная
Электро-химические	ГОСТ Р МЭК 60814-2013; ASTM D1533	Кулонометрическое титрование	Нефтяные изоляционные масла, силиконовые жидкости, натуральные эфиры, синтетические эфиры	Общая (связанная, растворенная, эмульсионная)
	Нет стандарта	Кулонометрия с электролизом воды на чувствительном элементе [9]	Нефтяные изоляционные масла	Растворенная
Хромато-графические	РД 34.43.107-95; методика НПО «Электрум»	ГХ с прямым вводом пробы масла в испаритель	Нефтяные изоляционные масла	Общая (связанная, растворенная, эмульсионная)
		ГХ без вакуумирования	Нефтяные изоляционные масла	Растворенная
Спектральные	Нет стандартов	ИК-спектроскопия, люминесцентная спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, ЭПР-спектроскопия [10–13]	Нефтяные изоляционные масла, силиконовые жидкости, натуральные эфиры, синтетические эфиры	Растворенная, связанная, эмульсионная

Таблица 2. Характеристики образцов

Шифр высоковольтного трансформатора	Марка масла	Срок эксплуатации масла, лет
1	ГК	25
2		24
3		30
4		29
5	ТКп	44
6		40
7		42
8		39

температуры испарителя. Однако при выполнении рутинных анализов нет времени подбирать условия хроматографирования, а с точки зрения полного извлечения влаги из окисленного масла температура испарения имеет большое значение.

Настоящая статья посвящена разработке методики определения массовой концентрации воды в эксплуатационном трансформаторном масле методом газовой хроматографии. Для установления оптимального температурного режима испарителя полученные результаты сопоставляли с результатами кулонометрического титрования по Карлу Фишеру.

Объекты и методы анализа

В качестве объектов исследования отбирали пробы трансформаторного масла из действующих высоковольтных трансформаторов. В изоляционном масле в той или иной степени присутствовали окисленные органические соединения, влияющие на содержание связанной воды. В табл. 2 представлены марки трансформаторных масел и сроки их эксплуатации.

Методику газохроматографического определения воды в масле разрабатывали на основе стандартизированной методики (РД 34.43.107-95 п. 2.1) [15]. Анализ воды в пробах масла проводили с помощью газового хроматографа «Хроматэк-Кристалл. 5000.2» (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола). Образцы масла, имеющие случайный уровень влагосодержания, хроматографировали при температуре испарителя от 180 до 350 °С. Хроматограф калибровали по этиловому спирту с известным содержанием воды. Методика газохроматографического определения содержания воды в масле заключается в прямом вводе пробы масла (25 мкл) в испаритель, температура которого варьировалась от 180 до 350 °С. При такой температуре

вся вода (связанная, растворенная, эмульсионная), присутствующая в масле, должна переходить в газообразное состояние. Водяной пар газом-носителем (гелием) переносится сначала в предколонку с инертным материалом, а затем в главную хроматографическую колонку, где происходит разделение. Регистрация аналита осуществлялась с помощью детектора по теплопроводности (ДТП). Разделение искомого вещества (воды) и других соединений масла проводили на насадочной колонке Haeser Q длиной 2 м с внутренним диаметром 2 мм. Температура термостата колонок – 160 °С.

В качестве метода сравнения для оценки полноты и достоверности определения содержания воды в масле применяли методику, основанную на кулонометрическом титровании реактивами К. Фишера [14]. Измерение содержания воды в пробах масла проводили на автоматическом кулонометрическом титраторе 831 KF Coulonometer (Metrohm AG, Швейцария) при температуре в помещении (20 ± 2) °С.

В целом метод определения влаги реактивом Карла Фишера применим для изоляционных жидкостей с содержанием воды от 2 до 100 мг/кг (г/т или ppm) с вязкостью менее 100 мм²/с при температуре 40 °С. Чувствительность метода 2 г/т воды в диэлектрике (по массе). Расхождение между параллельными определениями не более ±10%. Анализатор состоит из микропроцессорного управляющего блока, благодаря которому титрование выполняется

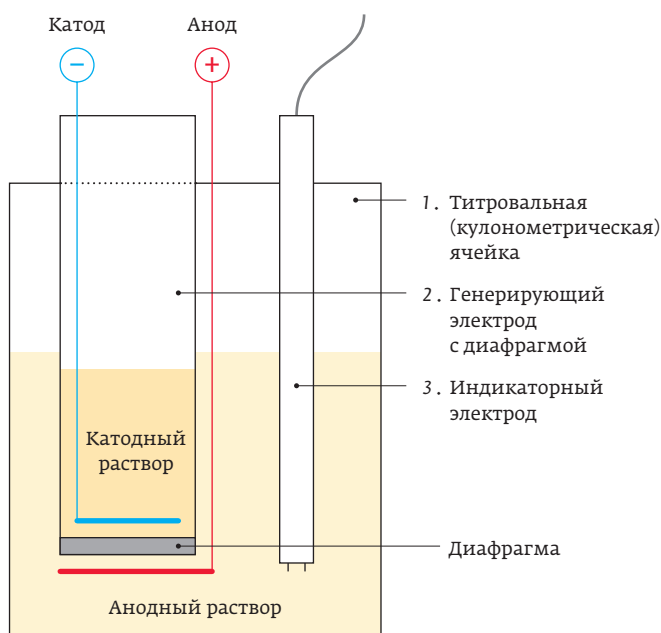


Рис. 1. Кулонометрическая ячейка автоматического титратора 831 KF Coulonometer

автоматически. Ввод требуемых параметров (массы пробы масла) происходит с помощью встроенной или выносной клавиатуры. Важным составным элементом автоматического анализатора является титровальная ячейка (1), в крышке которой встроены генерирующий (2) и индикаторный (3) электроды (рис. 1). Анодное отделение ячейки заливается анолитом или анодным раствором, содержащим диоксид серы, пиридин или имидазол, йодид, метанол или другие подходящие растворители. Катодное отделение содержит католит (катодный раствор) – реагент, который обеспечивает завершение электрохимической реакции окисления, протекающей в анодном отделении. Состав католита обычно аналогичен анодному раствору, или могут использоваться другие модифицированные растворители. В настоящее время электролиты Фишера к прибору 831 KF Coulonometer поставляются в готовом виде самой фирмой Metrohm AG.

Результаты исследований и их обсуждение

Химический состав исследованных образцов масел ТКп и ГК сильно различается между собой. По содержанию атомов углерода в ароматических ядрах трансформаторные масла можно расположить в следующий ряд: ТКп (19%) > ГК (1,6%) [16]. В работах [16, 17] отмечается, что с ростом содержания ароматических соединений увеличивается способность масел растворять воду. Растворимость воды в жидком диэлектрике увеличивается и с ростом числа полярных соединений по мере старения диэлектрика [17, 18]. Чем больше полярных соединений, тем больше молекул воды находится в связанном состоянии с ними. Все это сказывается на степени извлечения воды из матрицы окисленного масла.

На рис. 2 прослеживается увеличение количества извлеченной влаги с ростом температуры испарителя независимо от марки и возраста масла. На графике можно выделить три участка интенсивности выхода воды из жидкости: 1 – в интервале

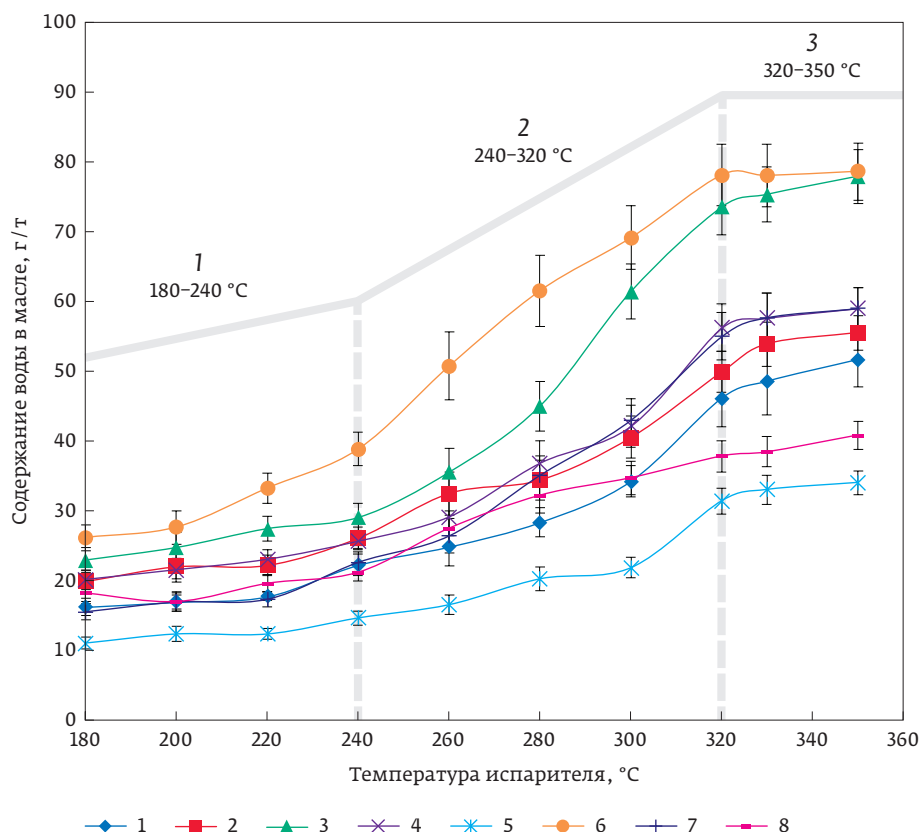


Рис. 2. Зависимость содержания воды в эксплуатационном трансформаторном масле от температуры испарителя при измерении методом газовой хроматографии

от 180 до 240 °C, 2 – от 240 до 320 °C и 3 – от 320 до 350 °C. В условиях вакуума и повышенной температуры, которые создаются внутри испарителя, молекулы всех видов воды покидают гидрофобную среду масла. По-видимому, зависимость содержания воды от температуры на первом (1) участке связана с удалением свободной и растворенной воды из матрицы масла. Потеря растворенной воды компенсируется водой из эмульсии, поддерживая концентрацию растворенной воды на равновесном уровне. Для извлечения эмульгированной воды через стадию растворения необходимо образцу сообщить большую тепловую энергию. Этим и объясняется крутой участок 2 на рис. 2, когда высокая температура в диапазоне от 240 до 320 °C обеспечивает испарение воды из небольшой толщи масла. Дальнейшее повышение температуры испарителя с 320 до 350 °C приводит к выкипанию связанной воды, молекулы которой сильнее удерживаются полярными примесями окисленного масла.

Определение воды титрованием с реактивами Карла Фишера [14] во всем мире считается арбитражным методом. Согласно требованиям методики

предел воспроизводимости определяется, как

$$R=1,5\cdot\sqrt{\bar{X}}, \quad (1)$$

где $\bar{X}$ – среднеарифметическое значение результатов двух испытаний, полученных в условиях воспроизводимости (двумя разными методами).

Результаты, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, считают удовлетворительными при выполнении условия:

$$|R_k| \leq R_L \quad (2)$$

$$R_k = |X_{\text{КФ}} - X_{\text{ГХ}}| \quad (3)$$

$$R_L = 0,84 \cdot R, \quad (4)$$

где $X_{\text{КФ}}$ – результаты, полученные по методу Карла Фишера; $X_{\text{ГХ}}$ – результаты, полученные методом газовой хроматографии; R_k – результат контрольной процедуры; R_L – предел внутрилабораторной прецизионности.

В табл. 3 приведены численные значения результатов определения воды в масле, полученные методом газовой хроматографии при температуре детектора от 280 °С до 350 °С и методом Карла Фишера.

Таблица 3. Результаты анализа масла газохроматографическим и кулонометрическим методами

Образец	Метод газовой хроматографии [15] Температура испарителя, °С				Метод Карла Фишера [14]
	280	300	320	350	
	Содержание воды в масле, г/т				
1	28,3 (5)	34,2 (4)	46,1 (5)	51,6 (5)	44,0–48,0 (3)
2	34,4 (5)	40,5 (5)	49,9 (4)	55,5 (3)	43,2–45,6 (2)
3	45,0 (5)	61,4 (4)	73,5 (3)	77,9 (3)	74,8–80,8 (2)
4	36,8 (6)	42,1 (5)	56,2 (4)	59,0 (3)	50,5–53,5 (2)
5	20,2 (5)	21,8 (4)	31,4 (4)	34,0 (3)	32,0–35,4 (3)
6	61,5 (5)	69,1 (4)	78,1 (4)	78,6 (3)	77,3–81,9 (2)
7	35,1 (5)	43,0 (4)	55,0 (4)	59,0 (3)	52,9–57,9 (3)
8	32,2 (5)	34,7 (4)	37,8 (4)	40,8 (3)	36,8–40,8 (3)

Примечание: В скобках указано значение СКО в %.

Сопоставляя результаты хроматографического анализа с данными, полученными по методу кулонометрического титрования с реактивом Карла Фишера, удовлетворительная воспроизводимость для всех образцов наблюдается при температуре испарителя более 320 °С (табл. 4).

Таким образом, при анализе трансформаторного масла хроматографическим методом температура испарителя должна быть не менее 320 °С, что позво-

лит определить общее содержание воды в эксплуатационном масле – сумму растворенной, эмульсионной и связанной форм воды.

Интересен и актуален вопрос: влияет ли степень старения трансформаторного масла на температуру испарителя, существует ли какая-то корреляция? Однако в рамках проведенной работы поиск ответа пока ограничен. Поэтому мы планируем продолжать исследования и разработку методов определения воды в трансформаторных маслах, находящихся в определенной степени окисления и содержащих различные полярные примеси. А с внедрением в сферу электроэнергетики таких альтернативных жидкостей, как синтетические и натуральные эфиры, разработка

Таблица 4. Сопоставление результатов, полученных газохроматографическим и кулонометрическим методами определения воды в масле

Образец	ГХ $T_{\text{исп}} = 280^\circ\text{C}$		ГХ $T_{\text{исп}} = 300^\circ\text{C}$		ГХ $T_{\text{исп}} = 320^\circ\text{C}$		ГХ $T_{\text{исп}} = 350^\circ\text{C}$	
	R_k	R_L	R_k	R_L	R_k	R_L	R_k	R_L
1	17,7	7,7	11,8	8,0	0,1	8,6	5,6	8,8
2	10,0	7,9	3,9	8,2	5,5	8,7	8,1	8,9
3	32,8	9,9	16,4	10,5	4,3	11,0	0,1	11,1
4	15,2	8,4	9,9	8,6	4,2	9,3	7,0	9,4
5	13,5	6,5	11,9	6,6	2,3	7,2	0,3	7,3
6	18,1	10,6	10,5	10,9	1,5	11,2	1,0	11,2
7	20,3	8,5	12,4	8,8	0,4	9,4	3,6	9,5
8	6,6	7,5	4,1	7,6	1,0	7,8	2,0	7,9

наиболее оптимальных методик определения содержания воды особенно актуальна. Отметим, что на сегодняшний день есть пробелы в методах определения примесей, образующихся в биоразлагаемых диэлектрических жидкостях в процессе их эксплуатации в высоковольтном оборудовании.

Заключение

Проведенные исследования показали, что метод газовой хроматографии позволяет проводить определение общего содержания воды (связанная, растворенная, эмульгированная) в старых окисленных трансформаторных маслах при температуре испарителя не ниже 320 °С. Указанная температура испарителя отличается от условий, приведенных в стандартизированной методике газохроматографического определения воды в масле. Поэтому для получения наиболее достоверных результатов определения концентрации воды в окисленном трансформаторном масле, рекомендуется пересмотреть стандартную методику в части условий хроматографирования (указать температуру испарителя не ниже 320 °С).

Разработанную газохроматографическую методику определения воды в масле вполне возможно внедрить в ежедневную практику электросетевых лабораторий, поскольку она не требует дополнительных технических и финансовых вложений.

Литература / References

1. Колушев Д. Н., Широков А. В., Ротберт И. Л., Козлов В. К. Контроль влагосодержания изоляции силовых трансформаторов. URL: <http://os.x-pdf.ru/20fizika/19434-1-izvestno-chto-processe-ekspluatatsii-moschnih-transformatorov-proish.php>. Kolushev D. N., Shirokov A. V., Rotbert I. L., Kozlov V. K. Kontrol' vlagosoderzhaniya izolatsii silovyyh transformatorov. URL: <http://os.x-pdf.ru/20fizika/19434-1-izvestno-chto-processe-ekspluatatsii-moschnih-transformatorov-proish.php>.
2. Arakelian V. G., Fofana I. Water in oil-filled high-voltage equipment. Part I. States, solubility and equilibrium in insulating materials. *IEEE Electrical Insulation Magazine*. 2007;23(4):31-43.
3. Arakelian V. G., Fofana I. Water in oil-filled high-voltage equipment. Part II. Water content as physico-chemical diagnosis tool of insulation condition. *IEEE Electrical Insulation Magazine*. 2007;23(5):15-243.
4. Pankaj Shukla, Sood Y. R., Jarial R. K. Experimental Evaluation of Water Content In Transformer oil. *International Journal of Innovative research in Science, Engineering and Technology*. 2014;2(2):284-291.
5. Abbasi R. Insulation materials of transformer using chemical mechanism of moisture absorption. *International Journal of Engineering Works*. 2014;1:15-16.
6. СТО 34.01-23.1-001-2017. Объемы и нормы испытаний электрооборудования. М.: ПАО «Россети», 2017. 262 с. STO 34.01-23.1-001-2017. Volumes and norms of testing electrical equipment. М.: PJSC Rosseti Publ., 2017. 262 p.
7. ГОСТ Р 54331-2011. Неиспользованные нефтяные изоляционные масла для трансформаторов и выключателей. М.: Стандартинформ, 2011. 20 с. GOST R 54331-2011. Unused petroleum insulating oils for transformers and switches. М.: Standartinform Publ., 2011. 20 p.
8. Коробейников С. М., Лютикова М. Н. Методы контроля влагосодержания жидких диэлектриков. Состояние и проблемы. ИВУЗ. Проблемы энергетики. 2017; 9-10:32-49. Korobeynikov S. M., Lyutikova M. N. Methods for monitoring the moisture content of liquid dielectrics. condition and problems. IVUZ. Problemy energetiki IVEZ = Problems of energy. 2017. No. 9-10. PP. 32-49.
9. Руководство по эксплуатации влагомера трансформаторного масла ВТМ-МК 5К2.844.136 РЭ, 2007. 29 с. Operation manual for transformer oil moisture meter VTM-MK 5K2.844.136 RE. 2007. 29 p.
10. Захарич М. П., Зайцев И. И., Комар В. П., Никанович Ф. Н., Рыжков М. П., Скорняков И. В. Анализ трансформаторного масла с использованием ИК анализаторов. Журнал прикладной спектроскопии. 2001. Т. 68. № 1. С. 47-50. Zakharich M. P., Zaytsev I. I., Komar V. P., Nikanovich F. N., Ryzhkov M. P., Skorniyakov I. V. Dielectric oil analysis with use of IR spectrometer. *Journal of Applied Spectroscopy (JAS)*. 2001; 68(1): 47-50.
11. Volkov M., Turanova O., Turanov A. Determination of moisture content of insulating oil by NMR method with selective pulses. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*. 2018;25(5):1989-1991.
12. Суханов А. А., Гнездилов О. И., Туранова О. А., Валиуллина Д. М., Козлов В. К., Туранов А. Н. ЭПР- и ЯМР-спектроскопия трансформаторного масла. Химия и технология топлив и масел. 2013; 3: 47-52. Sukhanov A. A., Gnezdilov O. I., Turanova O. A., Valiullina D. M., Kozlov V. K., Turanov A. N. EPR- and NMR spectroscopy of dielectric oil. *Chemistry and technology of fuels and oils*. 2013; 3: 47-52.
13. Козлов В. К., Гарифуллин М. Ш., Туранов А. Н. Люминесценция трансформаторного масла марки ГК. Химия и технология топлив и масел. 2012; 6:54-56. Kozlov V. K., Garifullin M. Sh., Turanov A. N. Luminescence of transformer oil grade GK. *Chemistry and technology of fuels and oils*. 2012; 6:54-56.
14. ГОСТ Р МЭК 60814-2013. Жидкости изоляционные. Бумага и пресованный картон, пропитанные маслом. Определение содержания воды автоматическим кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру. М.: Стандартинформ, 2014. 20 с. GOST R IEC 60814-2013. Insulating liquids. Paper and pressed cardboard impregnated with oil. Determination of water content by automatic coulometric Karl Fischer titration. М.: Standartinform Publ., 2014. 20 p.
15. РД 34.43.107-95. Методические указания по определению содержания воды и воздуха в трансформаторном масле. М.: АО ВНИИЭ, 1996. 42 с. RD 34.43.107-95. Guidelines for determining the content of water and air in transformer oil. М.: AO VNIIE, 1996. 42 p.
16. Липштейн Н. А., Шахнович М. И. Трансформаторное масло. М.: Энергоатомиздат, 1983. 296 с. Lipshtein N. A., Shakhnovich M. I. Transformer oil. Moscow. Energoatomizdat Publ., 1983. 296 p.
17. Ризванова Г. И., Гафиятуллин Л. Г., Гарифуллин М. Ш., Козлов В. К., Туранов А. Н. Особенности старения трансформаторного масла в реальных условиях эксплуатации. ИВУЗ. Проблемы энергетики. 2015. № 9 (10). С. 91-94. Rizvanova G. I., Gafiyatullin L. G., Garifullin M. Sh., Kozlov V. K., Turanov A. N. Features of transformer oil aging in real operating conditions. IVUZ. Problemy energetiki IVEZ = Problems of energy. 2015; 9 (10): 91-94.
18. Головань Г. Д., Жилыев Е. Б., Панченко А. И., Кривенькая В. С. Растворимость воды в трансформаторных маслах различного углеводородного состава. Химия и технология топлив и масел. 1984;8:18-20. Golovan G. D., Zhilyaev T. B., Panchenko A. I., Krivenkaya V. S. Water solubility in transformer oils of various hydrocarbon compositions. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel = Chemistry and technology of fuels and oils*. 1984; 8:18-20.

Статья поступила в редакцию 7.11.2022
Принята к публикации 15.01.2023