

ПРИБОРОСТРОЕНИЕ, МЕТРОЛОГИЯ И ИНФОРМАЦИОННО- ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ И СИСТЕМЫ

УДК 621.31

**ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ХЛОРИДА КОБАЛЬТА (II)
ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ**

Л.И. МУСАЕВА*, А.П. КУЛИКОВА*, В.К. КОЗЛОВ*, Л.Г. ГАФИЯТУЛЛИН,
О.А. ТУРАНОВА**, А.Н. ТУРАНОВ****

***Казанский государственный энергетический университет**

****Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН**

В представленной работе рассмотрены методы определения влагосодержания трансформаторных масел с обсуждением их достоинств и недостатков. Также предложен новый метод, основанный на изменении окраски кристаллогидрата хлорида кобальта (II) в зависимости от влагосодержания.

Ключевые слова: трансформаторное масло, вода, кристаллогидрат.

Предельно допустимая доля воды в трансформаторном масле (ТМ) – 10-20 миллионных долей (м.д.), т.е. 10-20 грамм воды на тонну масла [1, 2]. При больших концентрациях воды возникает риск выхода из строя силовых трансформаторов. Определить такую малую долю воды (W) очень сложно, поэтому постоянно разрабатываются новые и совершенствуются уже применяемые на практике аналитические методы определения W .

Длительное время применялся гидридкальциевый метод [1, 2], сущность которого заключается во взаимодействии гидрида кальция с растворенной в масле водой и вычислении ее массовой доли по объему выделившегося водорода. Метод подходит лишь для масел, не содержащих эмульсионную воду [3].

В настоящее время стандартным является метод определения влаги титрованием по Карлу Фишеру (КФ) [3]. Реакцию можно разбить на три ключевых этапа: вода реагирует с диоксидом серы, в результате чего йод I_2 восстанавливается до I^- , выделяющейся триоксид серы образует с пиридином комплекс, который в присутствии спирта превращается в стабильный пиридиновый комплекс. Таким образом, для титрования каждого эквивалента воды затрачивается один эквивалент йода.

При волюметрическом титровании по КФ бюретка заполняется реактивом, в титр-ячейку добавляется растворитель, который предварительно титруется. Таким образом избавляются от остаточной влаги из добавленного растворителя, из атмосферы, со стенок ячейки и электрода. Затем в осушенную рабочую среду подается

© Л.И. Мусаева., А.П. Куликова., В.К. Козлов., Л.Г. Гафиятуллин., О.А. Туранова., А.Н. Туранов
Проблемы энергетики, 2015, № 9-10

проба масла определенного объема, который зависит от желаемой точности результата, количества содержащейся в пробе воды, объема бюретки и титра реактива. Сразу после добавления пробы начинается титрование.

Кулонометрическое титрование воды основано на реакции анодного окисления йодид-аниона с образованием йода, необходимого для КФ-реакции. Определенное количество ТМ вводится в ячейку с йодсодержащим реагентом, на электроды в ячейке подается поляризационный потенциал. При взаимодействии воды с йодом появляются свободные ионы, которые обуславливают рост проводимости. Для поддержания заданного тока поляризации требуется снижение напряжения, поданного на электроды. Влагосодержание определяют по закону Фарадея, согласно которому количество воды пропорционально величине заряда. Точность определения влаги превышает 1 м.д.

Однако результаты большого количества исследований точности и воспроизводимости W титрованием ТМ по КФ [4–9] показали, что данный метод практически нечувствителен к диспергированной воде, которая не может взаимодействовать с реагентом КФ. Кроме того, для правильного определения W необходимо учитывать:

- кислоты и основания, образующиеся в ходе эксплуатации ТМ (кислотность рабочей среды должна быть в пределах 5-7 рН);
- медленно протекающие побочные реакции (потребление I_2 в химической реакции с органическими компонентами масла с двойными связями, что приводит либо к повышенному кулонометрическому восстановлению йода, либо к повышенному добавлению реагента КФ);
- ограниченность растворимости длинноцепочечных и конденсированных углеводов в метаноле;
- наличие соединений, медленно выделяющих воду, например кристаллогидратов, снижает точность определения конечного момента титрования;
- присутствие в эксплуатируемом в реальных условиях ТМ соединений, например альдегидов и кетонов, вступающих в реакцию с метанолом с выделением воды.

Отметим, что в целях решения вышеперечисленных проблем постоянно ведется тестирование и внедрение новых реактивов для титрования по КФ, например, очень хорошие результаты дала замена токсичного пиридина на имидазол [10]. Кроме того, делаются попытки усовершенствования методики. Несколько косвенных методов, которые включают нагрев образца, такие как: испарение, в трубчатой камере, азеотропная перегонка, капиллярная газовая хроматография в свободном пространстве, – были разработаны, чтобы устранить необходимость введения образца непосредственно в ячейку титрования. Однако оказалось, что часть воды, которая содержится в фазе гетерогенного раствора, может быть так сильно связана с маслом, что останется недоступной для титрования даже в таких условиях.

Еще один широко распространенный метод определения влагосодержания ТМ – это газовая хроматография [11]. Он основан на прямом вводе малого количества образца в испаритель хроматографа, откуда газом-носителем (гелием) вода и другие испарившиеся компоненты переносятся в газохроматографическую колонку, где происходит разделение. Детектором теплопроводности замеряются площади пиков, рассчитывается количество воды. Точность метода превышает 1 м.д. при условии получения симметричных, хорошо разделенных пиков. Необходимость правильного подбора скорости записи хроматограммы, загруженности колонки анализируемым веществом, а также твердого носителя, используемого для приготовления сорбента (должна отсутствовать остаточная адсорбционная активность), усложняют анализ и, соответственно, снижают его точность [12].

Достаточной точностью (1 м.д.) обладает масс-спектрометрия [13]. В ионном источнике генерируются свободные ионы из молекул анализируемого вещества. Затем эти ионы попадают в масс-анализатор, где происходит пространственное или временное разделение ионов по массам. При дальнейшей регистрации ионов выявляются пики, которые подлежат исследованию. Положение пика в масс-спектре определяет массу зарегистрированного иона, а его площадь – относительное количество ионов данного типа. К сожалению, сложность и значительная стоимость оборудования для масс-спектропии значительно ограничивают широкое применение данного метода для анализа изоляционных масел силовой электроэнергетики.

Сочетание термического анализа и кулонометрии позволило разработать анализатор с чувствительностью в несколько м.д. [14]. После взвешивания на микровесах образец ТМ постепенно нагревают во встроенной печи (до 400 °С). Вода и другие компоненты, извлекаемые из образца, с помощью газа-носителя (N₂ или сухой воздух) транспортируются к электрохимическому датчику, в котором смесь газов проходит над слоем фосфорного ангидрида. Между молекулами абсорбированной воды и слоем фосфорного ангидрида происходит электролитическая диссоциация. Измеренный электрический ток находится в прямом соотношении с массой воды, выпаренной из этого образца. Метод должен пройти тщательную проверку пригодности для определения малых значений W_{TM} .

В методе фото-акустической спектроскопии тепловое излучение от термостабилизированной проволоки фокусируется параболическим зеркалом, проходит через диски с прорезями и фильтрами с разными диапазонами длин волн, попадает в камеру с газом. Излучение вызывает пульсирующее расширение газа, которое фиксируется чувствительным микрофоном. Поскольку каждый газ имеет характерный спектр поглощения, уровень которого пропорционален концентрации газа, то выбор диапазона оптических фильтров позволяет определить соотношение масс веществ в исходной системе (трансформаторное масло с растворенными в нем газами и водой) [15]. Сравнительный анализ W_{TM} , определенной данным методом, с результатами хроматографии и др. [15] в 10% проб показал завышенные в 2-3 раза значения. Причины этих неприемлемых отклонений остались невыясненными, метод нуждается в дальнейшей доработке.

Частота резонанса, ширина и форма линии поглощения в протонных спектрах высокого разрешения ядерного магнитного резонанса (¹H ЯМР) зависят не только от молекулярно-структурной группы, в которую входят протоны, но и от ближайшего окружения группы. В результате, благодаря высокой чувствительности, удается обнаружить малое количество воды в жидком образце (менее 1 м.д.), а также различить воду в состояниях истинного раствора и в составе дисперсных образований (мицелл) [16]. Благодаря высокой разрешающей способности и информативности метод ¹H ЯМР спектроскопии – прямой, наглядный, высокоточный метод определения влагосодержания ТМ. Однако дороговизна и сложность оборудования, а также очень высокие требования к квалификации персонала катастрофически снижают возможность широкого применения ЯМР в лабораторных анализах энергопредприятий.

В научной литературе регулярно публикуются обзоры оптических датчиков влажности как газообразных, так и жидких сред, например, [17]. Хлорид кобальта (II) – один из самых часто используемых оптических сенсоров воды [18-20]. Он гигроскопичен, а его кристаллогидраты CoCl₂·*n*H₂O (*n*=1, 2, 4, 5, 6): сине-фиолетовый моногидрат; фиолетовый дигидрат; темно-красный тетрагидрат; красный пентагидрат; розовый гексагидрат – меняют свой цвет в зависимости от количества кристаллизационной воды.

Однако нам не удалось найти описания возможности применения датчиков на основе кристаллогидратов CoCl_2 для определения W ТМ. Возможно, проблема в чрезвычайно низком содержании воды в ТМ и, соответственно, в недостаточной чувствительности таких датчиков. Таким образом, можно сформулировать задачу, которую необходимо решить в первую очередь, – изучение чувствительности хлорида кобальта (II) и возможности его использования для определения влагосодержания трансформаторных масел. Для тестирования чувствительности такого подхода проведен качественный эксперимент: добавлен безводный CoCl_2 в свежее ТМ и проанализированы изменения в спектрах поглощения в видимом и УФ диапазонах.

Образцы: свежее масло марки ГК (ОАО "Ангарская нефтехимическая компания" класс ПА, ТУ 38.101.1025-85 год выпуска 2007); CoCl_2 , полученный дегидратацией кристаллогидрата $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (х.ч.); вода дистиллированная.

Спектры поглощения УФ и видимого диапазона записаны при комнатной температуре в кюветках толщиной 10 мм на спектрофотометре Varian Cary 100 в диапазоне длин волн (λ) 200–800 нм со скоростью 600 нм/мин при ширине щели 1,5 нм (рисунок). Положение линий в спектрах приводится с точностью $\pm 2,5$ нм.

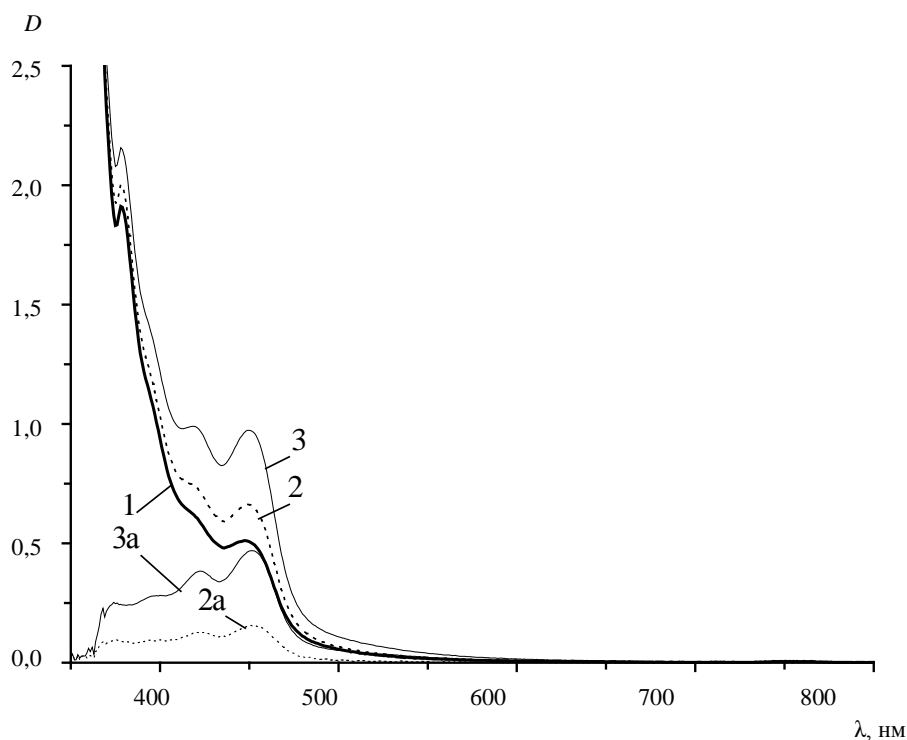


Рис. Спектры поглощения (D – оптическая плотность): свежего масла ГК (1); свежего масла ГК с добавкой безводного CoCl_2 (2); свежего масла ГК с добавкой безводного CoCl_2 и малого количества H_2O (3); разность спектров 2 и 1 – (2а); разность спектров 3 и 1 – (3а)

Спектр поглощения свежего ТМ (1) подробно описан в работе [16], на представленном рисунке линии поглощения при 450 и 420 нм относятся к нафтаценовым, а при 380 нм – к антраценовым соединениям. Резкое изменение D вблизи 400 нм возникает за счет поглощения и рассеяния излучения структурными неоднородностями (коллоидными, мицелярными и твердыми частицами) в ТМ. Растворение в масле порошка CoCl_2 приводит к повышению D в диапазоне 360-490 нм

(2), а увеличение W системы приводит к росту интенсивности данной полосы поглощения (3).

Можно предложить 2 возможных варианта объяснения изменений в спектре: 1) CoCl_2 образует кристаллогидраты с водой в ТМ (400-550 нм – диапазон поглощения $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ близок к 360-490 нм); 2) изменяется интенсивность поглощения три- и тетрациклических углеводородных соединений вследствие образования молекулярных комплексов с H_2O и CoCl_2 , т.к. именно ароматические соединения определяют гидрофильность ТМ [1, 2]. Для выбора верного варианта будут выполнены дополнительные исследования, также будет определен диапазон W , в котором данный метод применим для целей диагностики ТМ. Однако полученные результаты уже позволяют утверждать, что оптический метод определения W ТМ с помощью CoCl_2 обладает очень высокой чувствительностью и весьма перспективен для решения задач силовой энергетики, что и является основным результатом данной работы.

Вывод

В представленной работе проанализированы известные на сегодняшний день методы определения влагосодержания трансформаторных масел; предложен новый оптический метод, основанный на зависимости оптических свойств $\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ от n . Доказана высокая чувствительность предложенного метода и, в принципе, его применимость для решения практических задач.

Summary

In presented work the methods of determining the moisture content in transformer oil are listed, their advantages and disadvantages are discussed, the idea of a new method is proposed, it based on the color change of cobalt chloride (II) hydrate due to the dependence of the number of water molecules.

Keywords: transformer oil, water, hydrate.

Литература

1. Липшгейн Р.А., Шахнович М.И. Трансформаторное масло. М.: Энергоатомиздат, 1983. 296 с.
2. Wilson A.C.M. Insulating liquids: their uses, manufacture and properties. London, New York: Peter Peregrinus LTD, 1980. 221 p.
3. ГОСТ 7822 – 75. Масла и смазки. Метод определения растворенной воды. М.: ИПК Издательство стандартов, 2002.
4. Margolis S.A., Mele T. Systematic bias in the measurement of water in oils by tubular oven evaporation and azeotropic distillation // Anal. Chem. 2001. Vol. 73. No. 20. P. 4787–4792.
5. Margolis S.A. Source of the difference between the measurement of water in hydrocarbons as determined by the volumetric and coulometric Karl Fischer methods // Anal. Chem. 1999. Vol. 71. No. 9. P. 1728–1732.
6. Gilbert R., Jalbert J., Tetreault P. Bias Assessment of Current Technologies Used for the Determination of Low Levels of Moisture in Mineral Oil Samples // Anal. Chem. 2001. Vol. 73. No. 3. P. 520–526.
7. Margolis S.A. Effect of Hydrocarbon Composition on the Measurement of Water in Oils by Coulometric and Volumetric Karl Fischer Methods // Anal. Chem. 1998. V. 70. № 20. P. 4264–4270.
8. Margolis S.A. Sources of Systematic Bias in the Measurement of Water by the Coulometric and Volumetric Karl Fischer Methods // Anal. Chem. 1997. V. 69. № 23. P. 4864–4871.
9. Margolis S.A. Amperometric Measurement of Moisture in Transformer Oil Using Karl Fischer Reagents // Anal. Chem. 1995. V. 67. № 23. P. 4239–4246.

10. Руководство по применению реактивов HYDRANAL для титрования по Карлу Фишеру. 2010. 81 с. URL: <http://galachem.ru>.
11. РД 34.43.107-95. Методические указания по определению содержания воды и воздуха в трансформаторном масле. М.: АО ВНИИЭ, 1996.
12. Царев Н.И., Царев В.И., Катраков И.Б. Практическая газовая хроматография. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2000. 156 с.
13. Хмельницкий Р.А., Бродский Е.С. Методы аналитической химии. Хромато-масс-спектроскопия. М.: Химия, 1984. 10 с.
14. Система обнаружения воды WDS 400. URL: <http://vladisart.ru/products/languages/water-search.html>.
15. Аникеева М.А. Опыт сравнительных испытаний трансформаторного масла на Transport X и приборах химической лаборатории НСПБ Электросетьсервис ЕНЭС. URL: <http://www.electropergam.ru/info.html?id=11>.
16. Kozlov V., Turanov A. Transformer oil and modern physics // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2012. Vol. 19. Issue 5. P. 1485–1497.
17. Yeo T.L., Sun T., Grattan K.T.V. Fibre-optic sensor technologies for humidity and moisture measurement // Sensors and Actuators A. 2008. Vol. 144. P. 280–295.
18. Konstantaki M., Pissadakis S., Pispas S., Madamopoulos N., Vainos N.A. Optical fiber long-period grating humidity sensor with poly(ethylene oxide)/cobalt chloride coating // Applied Optics. 2006. Vol. 45. Issue 19. P. 4567–4571.
19. Russell A.P., Fletcher K.S. Optical sensor for the determination of moisture // Anal. Chimica Acta. 1985. Vol. 170. P. 209–216.
20. Otsuki S., Adachi K. Humidity dependence of visible absorption spectrum of gelatin films containing cobalt chloride // J. Appl. Polymer Science. 1993. Vol. 48. Issue 9. P. 1557–1564.

Поступила в редакцию

24 июня 2015 г.

Мусаева Лилия Ильдаровна – аспирант кафедры «Электрические станции и сети» (ЭСиС) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). Тел.: 8(950)3130223. E-mail: smak0991@mail.ru.

Куликова Алевтина Петровна – старший преподаватель кафедры «Электрические станции и сети» (ЭСиС) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). Тел.: 8(937)6224124. E-mail: werty2605@mail.ru.

Козлов Владимир Константинович – д-р физ.-мат. наук, заведующий кафедрой «Электрические станции и сети» (ЭСиС) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). Тел.: 8(843)519-42-71. E-mail: kozlov_vk@bk.ru.

Гафиятуллин Линар Гадиллович – младший научный сотрудник лаборатории МРС Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН. Тел.: 8(927)4093567.

Туранова Ольга Алексеевна – канд. техн. наук лаборатории МРС Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН. Тел.: 8(843)292-73-70. E-mail: lightur@mail.ru.

Туранов Александр Николаевич – канд. физ.-мат. наук лаборатории МРС Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН. Тел.: 8(917)9397595. E-mail: sasha_turanov@rambler.ru.