Определение влаги и примесей в трансформаторном масле модифицированным методом Фишера

И. Д. Гиззатова, В. К. Козлов, д. ф.-м.н., Д. М. Валиуллина, к. т. н.,

УДК 621.315.615

Казанский государственный энергетический университет, Казань

Р. А. Гиниатуллин, к. т. н.,

Казанский национальный исследовательский технологический университет, Казань

Рассмотрен модифицированный метод Фишера для определения абсолютного содержания влаги и количества примесей в трансформаторном масле. Представлены результаты, полученные после вакуумной осушки, охлаждения и обработки сверхвысокочастотным излучением. Показано, что все три способа помогают полностью удалить влагу из масла, а затем оценить количество других примесей. Обсуждаются преимущества предложенного метода и возможности его применения для определения состава примесей.

Известно, что в ходе эксплуатации трансформаторов происходит ухудшение электроизоляционных свойств и старение масла. В нем происходят различные физико-химические процессы, протекающие под воздействием температуры, электромагнитных полей, кислорода и т. д. Процесс старения ускоряется при повышении температуры, увеличении концентрации окисленных форм углеводов и влагосодержания. Все эти факторы одностороннего действия и в различной степени приводят к изменению физико-химических свойств жидкой изоляции и, прежде всего, диэлектрических характеристик, которые определяют ее эксплуатационную пригодность [1, 2].

С точки зрения сохранения эксплуатационной надежности и ресурса силового трансформатора влагосодержание изоляции является важнейшим и наиболее опасным показателем. Один из химических методов его высокоточного определения – кулонометрическое титрование по Карлу Фишеру. Однако он имеет свои недостатки и неприменим для окислившихся масел, так как в процессе их старения, кроме воды, образуются перекиси, низкомолекулярные водорастворимые одноосновные кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная и др.), жирные одноосновные и двухосновные высокомолекулярные кислоты, нафтеновые, асфальтогеновые, а также оксикислоты, фенолы, спирты, альдегиды, кетоны [3].

Процесс старения масла проходит несколько этапов. Начальный – индукционный период, в течение которого

не наблюдается заметных изменений. В зависимости от особенностей химического состава масла продолжительность индукционного этапа может варьироваться в широких пределах. Следующий – период самоускорения реакции – вызван, в основном, распадом образовавшихся гидроперекисей на радикалы. Затем начинается период постоянной скорости процесса, в котором скорости образования и гибели свободных радикалов равны. На этом этапе образуются продукты окисления (фенольного типа), способные тормозить старение. Когда концентрация этих продуктов достигает определенной величины, наступает период самоторможения. В начале окисления трансформаторных масел, вскоре после индукционного периода образуются в первую очередь низкомолекулярные кислоты и фенолы. Содержание растворимых низкомолекулярных кислот составляет 30–50% от общего количества кислот [4, 5].

Реактив Фишера взаимодействует с продуктами окисления, содержащими группу OH.

Таким образом, для правильного определения влаги в масле необходимо учитывать:

- кислотность среды, то есть кислоты и основания, образующиеся в ходе эксплуатации трансформаторного масла;
- присутствие в эксплуатационном масле соединений, например альдегидов и кетонов, вступающих в реакцию с метанолом с выделением воды [6].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исключения влияния примесей на определение влагосодержания и удаления растворенной воды предложена модернизация метода Фишера и собрана экспериментальная установка вакуумной осушки трансформаторного масла, которая состоит из кулонометрического титратора 831 КФ Coulometer компании Metrohm (Швейцария) и вакуумного насоса. Трансформаторное масло (100 г) в колбе подогревается до температуры 100 °С. С помощью вакуумного насоса ($P=2$ мм рт.ст.), подсоединенного к колбе, создается вакуум, и отводится влага. Колба равномерно непрерывно подогревается в течение всего эксперимента, через равные промежутки времени из нее отбирают осушенное масло и определяют его влагосодержание с помощью кулонометрического титратора (масса внесенной пробы масла в прибор – 10 г).

Природа происхождения примесей – не известна, поэтому их нельзя удалить из отработанного трансформаторного масла. Но можно определить влагосодержание до вакуумной осушки и после нее. Разница между этими измерениями определяет содержание воды в масле без влияния примесей [7].

На установке проведены исследования по выявлению зависимости содержания влаги в процессе вакуумной осушки в чистом трансформаторном масле от времени. Определено время вакуумной осушки для удаления влаги (с учетом диапазона измерения прибора) из трансформаторного масла – оно составило 30 мин [7].

Для определения примесей, образовавшихся в отработанном масле, и получения абсолютного числа влагосодержания мы измерили количество воды в масле до и после вакуумной осушки. Таким образом, после осушки определили количество примесей, вступивших в реакцию с реактивом Фишера.

Разность между показанием прибора до и после осушки определяет абсолютное влагосодержание. Опыт проводили на семи образцах масла. Данные исследования представлены в табл. 1.

На следующем этапе изучали процесс охлаждения масла. Известно, что один из способов удаления воды из масла заключается в его выдерживании при отрицательных температурах. В качестве контроля охлаждали чистое трансформаторное масло. Сначала определили влагу до охлаждения с помощью кулонометрического титратора 831 КФ Coulometer, а затем образец поместили в морозильную камеру при температуре –18 °С и выдержали его в течение 12 ч. Влагосодержание до охлаждения составило 19,8 ppm, а после прибор показал значение близкое к нулю (2 ppm).

При охлаждении выделившиеся микрокристаллы воды начинают образовывать сетчатые каркасные структуры, увеличивая вязкость масла. Косвенно можно оценить содержание в нем воды, например, чем ниже температура помутнения, тем воды меньше. Так как льдинки тяжелее масла, они

Таблица 1. Результаты определения влагосодержания в образцах трансформаторного масла методом осушки

Показатель	№ образца						
	1	2	3	4	5	6	7
Влагосодержание до осушки, ppm	6,8	9,8	6,5	1,3	7,7	3,1	4,5
Влагосодержание после осушки (количество примесей), ppm	4,8	3	3,2	1,0	6,2	2,3	0,3
Абсолютное влагосодержание, ppm	2	6,8	3,3	0,3	1,5	0,8	4,2

оседают на дно. Таким образом, после охлаждения вода кристаллизуется и можно отобрать сухое масло, в котором влага полностью удалена.

Эксперимент провели с четырьмя образцами отработанного трансформаторного масла с разных подстанций (ПС): образец 1 – ПС Константиновка, образец 2 – ПС Заречье, образец 3 – ПС Азино, образец 4 – ПС Водозабор. В табл. 2 приведены результаты определения влагосодержания до и после охлаждения. До охлаждения прибор показывает суммарное значение влаги и примесей, после охлаждения – определяет только количество примесей, так как вода удалена и реактив взаимодействует с оставшимися окисленными формами примесей.

Важное влияние на равновесие различных форм воды в масле оказывает температура. Температура среды – энергетический фактор, который влияет на прочность связей молекул воды с различными компонентами масла и между собой. При повышении температуры эти связи ослабевают,

Таблица 2. Результаты экспериментального исследования образцов трансформаторного масла методом охлаждения

Показатель	№ образца			
	1	2	3	4
Влагосодержание до охлаждения, ppm	32,8	31,3	30,6	27,4
Влагосодержание после охлаждения (количество примесей), ppm	15,2	12,2	18,8	17,7
Абсолютное влагосодержание, ppm	17,6	19,1	11,8	9,7

Таблица 3. Результаты экспериментального исследования образцов трансформаторного масла методом обработки СВЧ-излучением

Показатель	№ образца			
	1	2	3	4
Влагосодержание до обработки СВЧ-излучением, ррм	32,8	31,3	30,6	27,4
Влагосодержание после обработки СВЧ-излучением (количество примесей), ррм	14,9	13,0	18,6	16,8
Абсолютное влагосодержание, ррм	17,9	18,3	12,0	10,6

что приводит к увеличению содержания в масле растворенной воды.

В работе также исследовали свойства трансформаторного масла при его нагревании: образцы подвергали сверхвысокочастотному излучению (СВЧ) в микроволновой печи ($P=1000$ Вт) в течение 40 мин. Для нагрева масла под действием электромагнитных волн необходимо присутствие в нем дипольных молекул, например, воды. Этим обусловлен выбор обработки трансформаторного масла именно СВЧ-излучением.

В процессе эксперимента температура масла увеличилась, следовательно вода в нем испарилась. Результаты измерения влагосодержания трансформаторного масла до обработки СВЧ-излучением и после приведены в табл. 3.

В качестве контроля обработке СВЧ-излучением подвергалось чистое трансформаторное масло без примесей. Влагосодержание до обработки составляло около 20 ррм, после – около 2 ррм.

Сравнивая данные табл. 1–3, можно сделать вывод о том, что методы вакуумной осушки, охлаждения и обработки СВЧ-излучением исключают влияние мешающих компонентов на результаты измерения влагосодержания трансформаторного масла.

Таким образом, удаление влаги из трансформаторного масла возможно тремя способами: вакуумной осушкой, охлаждением и обработкой СВЧ-излучением.

Также нами была получена зависимость содержания примесей в трансформаторном масле от кислотного числа (рис. 1).

Мерой всех кислот является кислотное число. По мере накопления в масле кислых соединений образуются продукты глубокого окисления – осадок, нерастворимый в масле. В зависимости от углеводородного состава трансформаторного масла количество осадка может быть различным. В эксплуатационных условиях в трансформаторах осадок начинает образовываться, как правило, когда кислотное число превышает 0,2–0,3 мг КОН на 1 г масла. Так как кислотное число отражает общее содержание примесей

Рис. 1. Зависимость количества примесей от кислотного числа

в масле, исследована зависимость количества примесей (из табл. 1) от него. Измерение кислотного числа проводили в лаборатории филиала ОАО «Сетевая компания» Казанские электрические сети.

Полученная зависимость содержания примесей в трансформаторном масле от кислотного числа выражается следующим уравнением $y = 517,5x + 15,55$. Как видно из рис. 1, чем выше кислотное число, тем больше примесей содержится в масле. Предельное максимальное значение кислотного числа для трансформаторов в эксплуатации установлено равным не более 0,25 мг КОН/г [8]. Таким образом, количество примесей коррелирует с кислотным числом и в маслах присутствуют допустимые концентрации простых кислот.

ВЫВОДЫ

1. Кулонометрический метод определения влагосодержания в масле наиболее перспективен благодаря своей простоте, хорошей воспроизводимости, малому расходу токсичного реактива Фишера, доступности оборудования и реагентов. Кроме того, нет необходимости в стандартизации раствора. Недостаток метода в том, что образовавшиеся в отработанном масле примеси взаимодействуют с реактивом Фишера, искажая конечный результат.
2. Недостаток кулонометрического метода устранен путем вакуумирования, охлаждения и обработки масла СВЧ-излучением, так как этими способами удаляется вся растворенная вода.
3. Предложенный модифицированный метод Фишера позволяет определить количество примесей и абсолютное содержание влаги в масле после обработки одним из трех способов.
4. Получена зависимость количества примесей, содержащихся в эксплуатируемом трансформаторном масле от его кислотного числа, что позволяет в дальнейшем определить природу примесей.

ЛИТЕРАТУРА

5. Липштейн Р. А., Шахович М. И. Трансформаторное масло. М.: Энергоатомиздат, 1983. 296 с.
6. Лизунова С. Д., Лоханина А. К. Силовые трансформаторы. Справочная книга под ред. Лизунова С. Д., Лоханина А. К. М: Энергоиздат, 2004. 616 с.
7. Колушев Д. Н., Широков А. В., Ротберт И. Л., Козлов В. К. Контроль влагосодержания изоляции силовых трансформаторов // Доклад [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.sibdiag.ru> (Дата обращения: 25.12.2018)
8. Аракелян В. Г. Диагностика состояния изоляции маслонаполненного оборудования по влагосодержанию масла. Электротехника. 2004. № 3. С. 21.
9. Ключев В. В. Неразрушающий контроль и диагностика: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Машиностроение, 2003. 656 с.
10. Митчел Дж., Смит Д. Акваметрия. М.: Издательство иностранной литературы, 1952. 424 с.
11. Козлов В. К., Загустина И. Д. Модифицированный метод определения влагосодержания трансформаторного масла // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2016. № 7–8. С. 87–90.
12. РД 34.43.105-89. Методические указания по эксплуатации трансформаторных масел. М., 1989. 52 с.

REFERENCES

1. Lipshtein R. A., Shakhovich M. I. Transformer oil. M.: Energoatomizdat Publ. 1983. 296 p.
2. Lizunova S. D., Lokhanina A. K. Power transformers M: Energoizdat Publ. 2004. 616 p.
3. Kolushev D. N., Shirokov A. V., Rotbert I. L., Kozlov V. K. Insulation moisture control of power transformers. 25.12.2018. Available at: <http://www.sibdiag.ru>.
4. Arakelyan V. G. Diagnostics of the insulation condition of oil-filled equipment based on the moisture content of the oil // Electrical engineering – Elektrotehnika. 2004. № 3. P. 21.
5. Ключев В. В. Moskva: Mashinostroenie Publ., 2003. 656 P.
6. Mitchel Dzh., Smit D. Aquametry. M.: Izdatel'stvo inostrannoi literatury Publ. 1952. 424 p.
7. Kozlov V. K., Zagustina I. D. Modified method for determining the moisture content of transformer oil // Proceedings of higher educational institutions. Energy problems. – Izvestiya vysshih uchebnykh zavedenii. Problemy energetiki. 2016. № 7–8. P. 87–90.
8. РД 34.43.105-89. Guidelines for the operation of transformer oils. M., 1989. 52 p.

Вышел в свет очередной номер журнала «Сорбционные и хроматографические процессы», 2019, № 3, т. 19, ISSN1680-0613.

Журнал издаётся с 2000 года с периодичностью 6 раз в год и является преемником сборника «Теория и практика сорбционных процессов». Учредитель: Воронежский государственный университет. Главный

редактор – профессор, д. х. н. Селеменев Владимир Федорович.

Содержание номера:

Deineka V.I., Anh N.Van, Deineka L.A.
Количественная взаимосвязь между структурой и удерживанием в обращенно-фазовой ВЭЖХ: расширенный инкрементный подход для предсказания удерживания триацилглицеринов

Nikashina V. A.
Проницаемые геохимические барьеры как способ защиты окружающей среды от загрязнений. Природные сорбенты для решения экологических задач. Математическое моделирование и расчет процессов. Обзор

Ryltsova I.G., Tarasenko E.A., Nestroinaia O.V., Lebedeva O.E.
Сорбционные свойства MgCo / AlFe слоистых двойных гидроксидов

Poluektova V.A., Shapovalov N.A., Kozhanova E.P.
Изучение конкурентной адсорбции модификаторов на частицах полимерцементной системы для аддитивных технологий

Dampilova B.V., Zonkhoeva E.L.
Равновесие и кинетика сорбции ионов лантана на природных цеолитах

Shinko E.I., Farafonova O.V., Ermolaeva T.N., Shestopalov K.V.
Активация углеродных нанотрубок для повышения эффективности аффинного взаимодействия на поверхности пьезо-электрического сенсора при определении антибиотиков

Uvaysova S.M., Babuev M.A.
Определение условий модификации анионитов АН-31 и АРА-8п иммобилизацией 5-(4-карбоксифенил-азо)-роданина

Yashin Y.I., Lanin S.N., Kolomiets L.N., Buryak A.K.
Андрей Владимирович Киселев – ученый и общественный деятель

Yashin Y.I., Vedenin A.N., Yashin A.Ya.
Портативные жидкостные хроматографы

Panarin V.Yu., Baum E.A., Lanin S.N.
Появление первых теорий адсорбции в 20 веке