

Способы контроля химической стабильности изоляционных жидкостей

М. Н. Лютикова¹, А. В. Ридель¹, М. Ш. Гарифуллин², Ю. Н. Слободина³

УДК 543.641:543.429.9

Предложен способ оптимизации свойств трансформаторного масла (ароматическое, парафиновое, нафтенное) по стабилизации процесса осадкообразования, путем смешивания масла с синтетическим сложным эфиром в определенном соотношении. Для контроля изменения свойств масла и смесей проведено ускоренное старение в условиях, приближенных к реальным при эксплуатации изоляционной жидкости в высоковольтных трансформаторах. По мере старения оценивали химическую стабильность масла, сложноэфирной жидкости, а также их смесей с помощью оптических методов. Контроль стабильности изоляционных жидкостей выполнялся по таким показателям, как оптическая мутность, количество механических частиц по фракциям, индекс загрязненности и относительное содержание растворенных в жидкостях продуктов распада. Показано, что перечисленные параметры могут служить эффективными индикаторами процесса коллоидо- и осадкообразования в жидком диэлектрике на начальном этапе и использоваться в целях превентивной диагностики изоляции высоковольтного оборудования.

Ключевые слова: трансформаторное масло, сложноэфирная жидкость, эфиромасляные смеси, химическая стабильность, механические примеси, индекс загрязненности, оптическая мутность, спектры поглощения, УФ-спектры

Введение

Изоляционная система высоковольтного трансформатора включает в себя две главных составляющие – бумажную изоляцию и жидкий диэлектрик. В качестве изоляционной жидкости в основном используется трансформаторное масло, изготовленное из нефти по определенным технологиям. За 130 лет применения масло на нефтяной основе зарекомендовало себя как хороший жидкий диэлектрик и эффективный тепловой агент. Кроме того, масло выполняет функцию гашения дуги, является защитным барьером для целлюлозной изоляции

от переувлажнения, а также диагностической средой, позволяющей судить о состоянии изоляционной системы трансформатора в целом.

В зарубежных энергетических компаниях чаще применяются масла нафтенного типа (например, Nytro 10XN, Nytro 11GX). В России наиболее широкое применение в высоковольтном оборудовании находят трансформаторные масла на основе парафиновой нефти (например, марки ГК, ВГ). Трансформаторные масла с большим содержанием ароматических углеводородов марок ТКп и Т-750, применяемые в России, сняты с производства по экологическим соображениям в конце прошлого века. Однако в эксплуатации находится еще достаточное количество высоковольтных трансформаторов и вводов, заполненных маслами ароматического типа (в общей сложности около 200 тыс. тонн масла). К жидкому диэлектрику предъявляются много требований в целях его эффективного применения в электрооборудовании (рис. 1) [1–6].

¹ Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия.

² Казанский государственный энергетический университет, Казань, Россия.

³ ООО «Параллакс Поволжье», Набережные Челны, Россия.

Общие критерии соответствия изоляционных жидкостей требованиям производства и применения

Электрофизические	Физические и физико-химические	Технические	Экологические	Экономические
<ul style="list-style-type: none"> • Высокая электрическая прочность; • высокое электрическое сопротивление; • определенное значение диэлектрической проницаемости в зависимости от типа ЭО; • минимальные диэлектрические потери 	<ul style="list-style-type: none"> • Высокая стабильность против окисления; • негорючесть; • определенный уровень вязкости; • хорошая теплопроводность для эффективного теплоотвода; • отсутствие физических изменений во всем диапазоне температур; • совместимость с материалами ЭО и другими ИЖ; • низкая летучесть; • минимальная плотность; • минимальный коэффициент объемного расширения; • высокая способность растворять воду 	<ul style="list-style-type: none"> • Отсутствие тенденции к пенообразованию; • отсутствие тенденции к электростатическому заряду; • минимальная скорость горения 	<ul style="list-style-type: none"> • Относительно недорогой процесс производства; • доступная стоимость готового продукта 	<ul style="list-style-type: none"> • Высокая биоразлагаемость с образованием безвредных веществ; • образование безвредных веществ, или веществ с низкой токсичностью при полном сгорании жидкого диэлектрика

Рис. 1. Основные требования к диэлектрическим жидкостям (ЭО – электрооборудование; ИЖ – изоляционные жидкости)

Существует ряд параметров, например, химическая стабильность, температура вспышки, биоразлагаемость, растворимость воды, которые следовало бы оптимизировать для трансформаторного масла и тем самым повысить долговечность и надежность его применения в электрооборудовании. Любое трансформаторное масло в определенной степени склонно к образованию осадка или восковых отложений (Х-воска) [7]. В работах [8, 9] отмечаются случаи обнаружения Х-воска на некоторых элементах изоляционной системы оборудования, в том числе эксплуатируемые с марками масла ГК. Воскообразные отложения могут быть очагами локальных перегревов и развития пробоя, способствующих выходу маслонаполненного высоковольтного оборудования из строя [8–10].

Одним из способов оптимизации химической стабильности трансформаторного масла может быть смешивание нефтяного масла с диэлектрическими жидкостями на основе сложных эфиров [11–14]. Для оценки химической стабильности при смешивании трансформаторных масел между собой применяется несколько методик [15–17], которые основаны на ускоренном окислении смесей масел в лабораторных условиях и измерении определенных показателей после такого старения. Методики оценки химической стабильности трансформаторных масел приведены в табл. 1.

Следует отметить несколько важных моментов в применении данных методик. Во-первых, старение масел и их смесей проводится в очень жестких

условиях, маловероятных при работе оборудования в реальных условиях эксплуатации. В частности, при эксплуатации маслонаполненного высоковольтного оборудования кислород воздуха не пропускается через слой масла, а лишь поверхностно с ним соприкасается. Медные провода закрыты бумажной изоляцией, то есть прямой контакт масла с медными деталями в оборудовании сведен к минимуму. Во-вторых, методики определения физико-химических показателей (кислотное число, тангенс угла диэлектрических потерь, летучие кислоты, массовая доля осадка) не лишены недостатков, а именно: высокие трудозатраты, использование химических реактивов и их утилизация, ошибки при выполнении анализов [18]. Кроме того, методики разработаны более 50 лет назад и только для оценки химической стабильности трансформаторных масел и их смесей, но не для оценки стабильности альтернативных сложнотетрафторных жидкостей и их смесей с трансформаторными маслами, которые получают в случае их доливки в оборудование, наполненное трансформаторным маслом.

Цель работы состоит в определении оптимальных пропорций смешивания масла разных типов (ароматическое, парафиновое, нафтенное) и синтетического сложного эфира для снижения интенсивности образования осадков, повышению его износостойкости и эффективности использования в электрооборудовании; и оценке химической стабильности смешанных жидкостей с помощью оптических методов.

Таблица 1. Методики оценки химической стабильности трансформаторных масел

Нормативный документ. Область применения	Контролируемые показатели	Условия проведения
ГОСТ 981-75 [15]. Нефтяные масла (трансформаторные, турбинные и др.) с присадками и без присадок	Кислотность (мг КОН / г масла); летучие кислоты (мг КОН / г масла); осадок (% масс.)	Масса образца: $(30,0 \pm 0,1)$ г; катализатор: медная пластина; температура: $(120 \pm 0,5)$ °C; газ-окислитель: кислород; скорость подачи: 200 мл / мин; время окисления: 14 ч
ГОСТ Р МЭК 61125-2013 [16]. Неиспользованные не ингибированные и ингибированные углеводородные изоляционные жидкости	Кислотность (мг КОН / г масла); летучие кислоты (мг КОН / г масла); осадок (% масс.); тангенс угла диэлектрических потерь	Масса образца: $(25,0 \pm 0,1)$ г; катализатор: зачищенная медная проволока диаметром от 1 до 2 мм длиной, достаточной для получения площади поверхности $(28,6 \pm 0,3)$ см ² , свернутая в спираль наружным диаметром 2 см; температура: $(120 \pm 0,5)$ °C; газ-окислитель: воздух; скорость подачи: $(0,150 \pm 0,015)$ дм ³ / ч или 2,5 мл / мин; время окисления: 164 ч
ASTM D2440-13 [17]. Неиспользованные изоляционные масла	Кислотность (мг КОН / г масла); осадок (% масс.); кинематическая вязкость при 40 °C (сСт или мм ² / с)	Масса образца: $(25,0 \pm 0,1)$ г; катализатор: медная проволока площадью 9,5 см ² , свернутая в спираль; температура: $(110 \pm 0,5)$ °C; газ-окислитель: кислород; скорость подачи: $(1,0 \pm 0,1)$ дм ³ / ч или 16,7 мл / мин; время окисления: 72 и 164 ч

Объекты исследования

В качестве объектов исследования выбраны три марки масла: ТКп (ароматическое); ГК (парафиновое); Nytro 11GX (нафтяное). В качестве диэлектрической жидкости, доливаемой к трансформаторному маслу, выбран синтетический сложный эфир Midel 7131 фирмы M&I Materials Ltd Hibernia Way Trafford Park (Великобритания). Диэлектрическая жидкость Midel 7131 представляет собой сложный эфир жирных кислот и многоатомного спирта – пентаэритрита, структура молекулы которого приведена в [19]. Число атомов углерода в карбоксильном радикале R_1 , R_2 , R_3 и R_4 может составлять от 5 до 12.

Выбор эфира обусловлен тремя наиболее важными факторами: его характеристики хорошо изучены и оценены экспертами [20–23]; он широко используется (преимущественно зарубежными компаниями) в распределительных и тяговых трансформаторах, трансформаторах внутренней и наружной установки, приводах РПН, силовых трансформаторах напряжением до 433 кВ [23]; эфир коммерчески доступен во всем мире, в том числе в России.

Подготовка проб

Перед приготовлением смесей трансформаторное масло подвергалось очистке от воды (фильтрование

через кассету с силикагелем марки КСКГ и цеолитом марки NaA), механических примесей (фильтрование через бумажный фильтр с размером пор 5–8 мкм), растворенных газов (вакуумирование). Контроль содержания воды, механических примесей, растворенных газов осуществляли по методикам [24–26]. Посредством перечисленных выше методов очистки масла достигнуты минимальные значения показателей, в частности, содержание воды составило $W = 3$ г / т, класс промышленной чистоты – КПЧ = 4. Синтетическая сложноэфирная жидкость Midel 7131 поставляется в герметичных канистрах под вакуумом. Содержание воды в эфирной жидкости не превысило 10 г / т. Анализ газов, растворенных в жидкостях, осуществлялся на газовом хроматографе [24]. Значения концентраций диагностируемых газов, как в масле, так и сложноэфирной жидкости близки к пределам обнаружения, определяемых в диэлектрических жидкостях газов (H_2 – не выше 5 ppm; CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 – не выше 1 ppm; CO , CO_2 – не выше 20 ppm; O_2 , N_2 – не выше 500 ppm; C_3H_8 , C_3H_6 , C_3H_4 , C_4H_{10} , C_4H_8 – не выше 10 ppm).

После подготовки минерального масла (далее – ММ) его смешивали с синтетической сложноэфирной жидкостью Midel 7131 (далее – СЭ) в определенном объемном соотношении (табл. 2).

Таблица 2. Объекты исследования

Обозначение	Описание
ММ	Содержание синтетического эфира в смеси 0%
ММ(90):СЭ(10)	Содержание синтетического эфира в смеси 10%
ММ(80):СЭ(20)	Содержание синтетического эфира в смеси 20%
ММ(70):СЭ(30)	Содержание синтетического эфира в смеси 30%
СЭ	Содержание синтетического эфира в смеси 100%

Мы ограничились приготовлением смесей масла с содержанием эфира по объему 10, 20 и 30% из финансовых соображений, так как стоимость синтетического эфира примерно в четыре раза выше стоимости трансформаторного масла. Кроме того, в работах [13, 23] отмечено значительное увеличение вязкости и плотности по мере роста доли эфира в трансформаторном масле. Повышение вязкости изоляционной жидкости нежелательно, так как может приводить к ухудшению теплопередачи внутри трансформатора [27].

Физическое моделирование процесса старения жидкостей

Диэлектрические жидкости (трансформаторное масло, синтетический эфир и эфиромасляные смеси) заливались в стеклянные бутылки из боросиликатного стекла. На протяжении всего периода старения бутылки оставались открытыми для свободного доступа воздуха к поверхности масла. Старение жидкостей происходило при температуре 110 °С на протяжении 1424 ч. До и после термического окисления в пробах определяли оптическую мутность и механические примеси по фракциям.

Методы исследования

Измерение механических примесей по фракциям проводилось на гранулометрическом счетном анализаторе механических примесей ГРАН-152. Гранулометрический состав частиц определялся в соответствии с ГОСТ 17216 [26].

Оптическую мутность измеряли на спектрофотометре СФ-102 по технологии, приведенной в методических указаниях [28].

Определение относительного содержания растворенных в жидкостях продуктов распада проводилось по методике ASTM D 6802-02 [29]. Спектры поглощения исследуемых жидкостей измерялись с помощью UV-VIS спектрофотометра Cary 100 (Varian Inc.) в диапазоне 360÷600 нм в кварцевой кювете с длиной оптического хода 1 мм. Количественную оценку содержания продуктов деструкции в диэлектриках проводили по значению площади под кривой оптической плотности $D(\lambda)$.

Обсуждение результатов исследования

На рис. 2 представлены образцы масла до и после старения, а также вид осадков, сформированных после продолжительного старения (1424 ч при температуре 110 °С). В результате термического старения в наибольшей степени мелкодисперсный осадок образуется в ароматическом трансформаторном масле, затем в масле парафинового типа и практически отсутствует в нафтеновом нефтяном масле.

Окраска и внешний вид жидкостей, а также характер осадков указывают на то, что в основе термического процесса лежат неодинаковые механизмы деструкции углеводородного состава разных типов трансформаторного масла. Трансформаторное масло марки ТКп в своем составе может содержать до 21% ареновых углеводородов без боковых цепей или с боковыми радикалами различного строения. Окисление и деструкция аренов преимущественно протекает с образованием поликонденсированных



Рис. 2. Внешний вид масла до и после продолжительного термического старения и образовавшихся осадков



Рис. 3. Внешний вид эфиромасляных смесей после продолжительного термического старения

ароматических структур. Конденсированные ароматические компоненты сначала формируют коллоидные соединения, а взаимодействуя с другими примесями (гетероатомные соединения: соли органических кислот, тиолы, меркаптаны, дисульфиды и т. д.) укрупняются и выпадают в осадок [9]. Основными составляющими масла ГК являются парафиновые (или насыщенные) углеводороды линейного строения. В меньшем количестве в масле ГК содержатся нафтеновые углеводороды, и совсем в небольшом количестве ароматические. При окислении насыщенных углеводородов молекулярным кислородом, в качестве промежуточных соединений образуются альдегиды, кетоны, спирты. Альдегиды и кетоны участвуют в дальнейшем окислении до образования карбоновых кислот и эфиров. Между перечисленными соединениями могут протекать реакции поликонденсации и полимеризации. Последнее приводит к синтезу тяжелых высокомолекулярных веществ, многие из которых нерастворимы в масле [30]. Нафтеновые углеводороды в наибольшей степени подвержены реакциям радикально-цепного окисления и в меньшей степени реакциям поликонденсации [30]. Кроме того, результаты предварительных исследований, проведенных нами, показали, что нафтеновое масло Nyltro 11GX, в отличие от масел ТКп и ГК, содержит в своем составе азотсодержащие присадки, которые переводят активные радикалы в нейтральные соединения, не участвующие в реакциях поликонденсации. Возможно, именно этим объясняется хорошая стабильность масла Nyltro 11GX и низкая вероятность образования нерастворимых в масле соединений.

На рис. 3 представлены эфиромасляные смеси после продолжительного термического старения. При добавлении сложного эфира 30% по объему к ароматическому маслу ТКп после 1424 ч термического старения образования продуктов уплотнения не происходит. В то же самое время для парафинового

масла ГК достаточно добавить 20% синтетического эфира для предотвращения образования осадка.

Об образовании гетерогенной системы в жидкостях по мере их старения свидетельствуют не только визуальные наблюдения, но и значения оптической мутности. Напомним, что оптическая мутность – это коэффициент ослабления света в результате светорассеяния при прохождении луча через слой раствора определенной величины [28]. Рассеяние излучения происходит на коллоидных частицах. Такими частицами в изоляционной жидкости могут быть соли металлов, мелкодисперсные вещества, частицы целлюлозы и угля, вещества, агломерирующие с атмосферной пылью и т. д. В чистых жидкостях значение оптической мутности указывает на степень ее чистоты и однородности. В эксплуатации – увеличение мутности характеризует ускорение развития коллоидно-дисперсных процессов, ведущих к образованию налетов и осадков, опасных для высоковольтного оборудования.

На рис. 4 приведена диаграмма значений оптической мутности масла и эфиромасляных смесей после продолжительного термического старения. Значение мутности ароматического масла в несколько раз выше, чем парафинового и нафтенового масла. Происходящие явления подтверждают тот факт, что ароматические углеводороды склонны к реакции поликонденсации в наибольшей степени, то есть термохимические реакции с участием большого количества ароматических углеводородов преимущественно идут с образованием продуктов уплотнения. В парафиновом масле также наблюдается образование осадка после 1424 ч старения при высокой температуре. Так, значение мутности свежего масла составляло 6 м^{-1} , после старения оптическая мутность увеличилась до 243 м^{-1} . Оптическая мутность нафтенового масла в процессе термической деструкции увеличилась с 4 м^{-1} до 114 м^{-1} , но несмотря на это формирование осадка в масле визуально не наблюдалось.

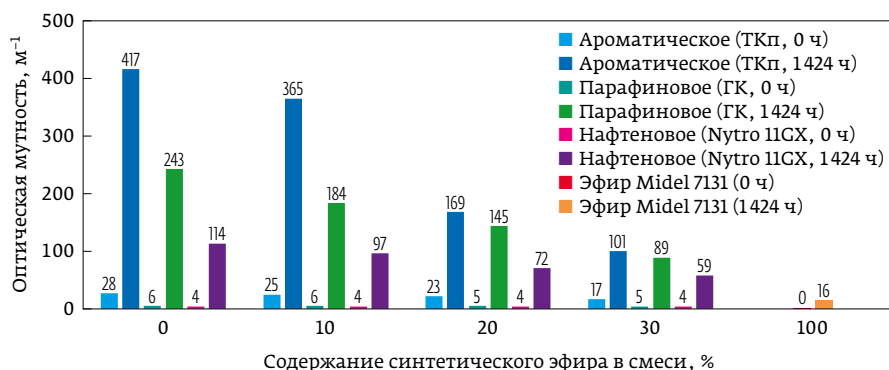


Рис. 4. Значение оптической мутности масла и эфиромасляных смесей после продолжительного термического старения

коллоидно-дисперсных процессов. Исходя из этого, можно отметить, что во всех марках исследуемых масел происходит образование коллоидных соединений, однако интенсивность образования этих соединений снижается в следующем ряду: ароматическое масло ТКп >> парафиновое масло ГК > нафтенное масло Nytro 11GX. Судя по незначительному росту оптической мутности (с 0 до 16 м⁻¹) сложноэфирная диэлектрическая жидкость Midel 7131 проявляет хорошую термическую и химическую стабильность.

Согласно методическим указаниям [28], значение мутности более 40 м⁻¹ свидетельствует о развитии

По результатам, приведенным на рис. 3, 4, отмечается следующая тенденция: при добавлении эфира

Таблица 3. Содержание частиц размером от 5 до 100 мкм в 100 мл изоляционных жидкостей до и после окисления

	Содержание эфира в смеси, %	Количество частиц размером от 5 до 100 мкм в 100 мл изоляционной жидкости (ед.)					КПЧ
		5...10 мкм	10...25 мкм	25...50 мкм	50...100 мкм	>100 мкм	
Синтетический сложный эфир Midel 7131	100	365	84	8	4	0	5
		503	623	345	89	0	8
Смеси масла ТКп и синтетического эфира Midel 7131	0	905	301	28	0	0	8
		79489	6015	892	530	0	12
	10	685	248	24	4	0	8
		16796	8358	330	190	0	11
	20	546	195	18	8	0	7
Смеси масла ГК и синтетического эфира Midel 7131	0	589	289	15	0	0	8
		27383	7586	459	77	0	12
	10	485	258	18	4	0	8
		8956	3564	415	68	0	11
	20	318	207	14	0	0	7
Смеси масла Nytro 11GX и синтетического эфира Midel 7131	0	273	321	12	0	0	6
		11435	2118	360	36	8	10
	10	446	156	28	0	0	7
		3404	1562	276	40	8	9
	20	217	196	28	4	0	6
	30	160	160	20	4	0	5
		821	744	47	0	0	7

Примечание: верхнее значение – до окисления; нижнее значение, выделенное жирным шрифтом, – после окисления.

в масло синтетической сложноэфирной жидкости интенсивность образования продуктов уплотнения заметно снижается. Особенно это характерно для ароматического и парафинового масла. При добавлении сложного эфира 30% по объему к ароматическому маслу ТКп после 1424 ч термического старения образования продуктов уплотнения не происходит. В то же самое время для парафинового масла ГК достаточно добавить 20% синтетического эфира для предотвращения образования осадка.

Аналогичные изменения в структурном составе изоляционных жидкостей прослеживаются и по такому показателю, как механические примеси по фракциям, а именно пяти размерным группам: от 5 до 10 мкм; от 10 до 25 мкм; от 25 до 50 мкм; от 50 до 100 мкм; 100 и более мкм. Определение механических примесей по фракциям в сравнении с КПЧ является более информативным показателем в целях оценки состояния жидких диэлектриков в процессе их эксплуатации. Данные приведены в табл. 3.

По мере деградации диэлектрических жидкостей наблюдается увеличение содержания частиц – сначала размером от 5 до 10 мкм (табл. 3). Через некоторое время происходит существенный рост концентрации частиц размером от 10 до 25 мкм и от 25 до 50 мкм. В наименьшем количестве накапливаются частицы размером 50–100 мкм. Частицы большим размером – более 100 мкм – не зафиксированы ни в одной пробе термически состаренных диэлектрических жидкостей. Такая закономерность прослеживается для всех опытных образцов. Это обусловлено тем, что под влиянием повышенной температуры в объеме жидкости протекает огромное количество разнообразных реакций: окисление, гидролиз, полимеризация, поликонденсация и т. д. В результате деструктивных процессов в масле и смесях появляются сначала соединения с относительно небольшой молекулярной массой. Высокая температура ведет к увеличению кинетической энергии движения молекул, а значит, возрастанию количества столкновений между частицами. В конечном итоге происходит активная агломерация мелких частиц в более крупные, которые с течением времени оседают на дно сосуда. Чем дольше идет процесс термоокисления и термического старения, тем более заметно образование продуктов уплотнения масла и смесей.

Анализируя тенденцию накопления частиц в опытных жидкостях размером от 5 до 100 мкм можно отметить, что трансформаторное масло ТКп особенно сильно подвержено осадкообразованию. По мере добавления синтетического эфира Midel 7131

к ароматическому (ТКп) и парафиновому (ГК) маслу, состояние масла заметно улучшается, особенно при содержании эфира более 20%.

Контроль состояния изоляционной жидкости по содержанию частиц размером 5–10 мкм является наиболее эффективным, поскольку появление большого количества мелких частиц предшествует образованию коллоидов и более тяжелых продуктов окисления, то есть может служить индикативным признаком начала осадкообразования.

Еще одной характеристикой, позволяющей отслеживать формирование высокомолекулярных продуктов старения в диэлектрических жидкостях в процессе их эксплуатации, может быть индекс загрязненности (ИЗ), который определяется на основе концентрации частиц в каждой фракции по формуле 1:

$$\text{ИЗ} = 0,001 \cdot (10 \cdot n_{10} + 10 \cdot n_{25} + 10 \cdot n_{50} + 10 \cdot n_{100}), \quad (1)$$

где 0,001 – масштабный коэффициент (введен для удобства пользования индексом загрязненности); n_{10} , n_{25} , n_{50} , n_{100} – число частиц в 100 мл жидкости с размером частиц в интервалах 5–10 мкм; 10–25 мкм; 25–50 мкм; 50–100 мкм соответственно [26].

На рис. 5 графически изображены значения индексов загрязненности для всех жидкостей. Заметно, что с увеличением доли эфира в смеси с маслом значение ИЗ существенно снижается.

Динамику изменения характера и степень деструктивных изменений в окисленных маслах и эфиромасляных смесях можно оценить и с помощью оптической спектроскопии в УФ-видимой области спектра. На рис. 6 представлены спектры поглощения $D(\lambda)$ (оптической плотности) окисленных масел в спектральном диапазоне 360–600 нм.

На изменение интенсивности проходящего сквозь масло излучения в рассматриваемой области спектра основное влияние оказывают рассеяние света на растворенных в масле коллоидных частицах и молекулярное поглощение полиароматическими углеводородами (ПАУ) изоляционных жидкостей.

Рассеяние излучения на коллоидных частицах масла описывается законом Рэлея, согласно которому интенсивность рассеяния обратно пропорциональна величине λ^4 . То есть, чем короче длина волны излучения, проходящего сквозь слой масла, тем большая часть излучения будет рассеяна и не достигнет фотоприемника. На спектрах поглощения это проявляется в виде монотонного роста оптической плотности $D(\lambda)$ с уменьшением длины волны λ . Влияние на спектры $D(\lambda)$ фактора рассеяния хорошо видно на

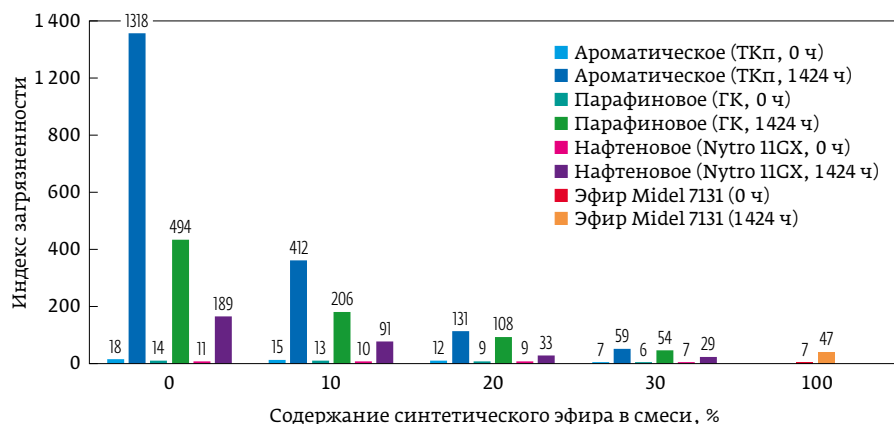


Рис. 5. Индексы загрязненности диэлектрических жидкостей до и после старения

примере окисленных масел Nytro 11GX и его смесей с Midel 7131 (рис. 6в) и окисленных смесей на основе масла ГК (рис. 6б).

Молекулярное поглощение излучения в рассматриваемой области спектра обусловлено ПАУ с тремя и более конденсированными ароматическими ядрами. В некотором количестве эти соединения изначально могут присутствовать в минеральных маслах, однако, как правило, эти соединения образуются в процессе термоокислительной деструкции масел [31]. На спектрах поглощения наличие в маслах ПАУ проявляется в виде интенсивных полос поглощения с характерными пиками.

На основе представленных спектров можно сделать вывод, что наибольшее количество ПАУ содержится в окисленных образцах на основе ароматического масла марки ТКп. Заметим, что даже в свежем масле марки ТКп содержание ПАУ является высокое в силу технологии его производства.

Окисление базового масла с количественным преимуществом парафиновых углеводородов (ГК) также сопровождается образованием высокого содержания ПАУ (пики в области 380, 400 и 425 нм). О появлении некоторого количества ПАУ в окисленном масле Nytro 11GX свидетельствуют наблюдаемые перегибы на его спектре поглощения в области 425 и 450 нм.

Анализ изменения спектров поглощения показывает, что добавление синтетического эфира Midel 7131 к базовым минеральным маслам приводит к уменьшению

оптической плотности $D(\lambda)$ окисленных смесей во всем рассматриваемом спектральном диапазоне. По характеру изменения спектров можно утверждать, что это обусловлено как уменьшением рассеяния излучения на коллоидных частицах, так и снижением его поглощения полиароматическими углеводородами масел. Особенно сильно это проявляется для масла ГК.

Все вышесказанное свидетельствует о том, что сложноэфирная жидкость Midel 7131 способствует снижению образования в окисляемых маслах коллоидных структур, а также ингибирует образование ПАУ. Чем выше массовая доля Midel 7131, тем сильнее выражены указанные эффекты.

Для количественной оценки относительного содержания растворенных в масле продуктов распада можно также использовать методику ASTM D 6802-02 [29]. Согласно этому стандарту, необходимо определить площадь под кривыми

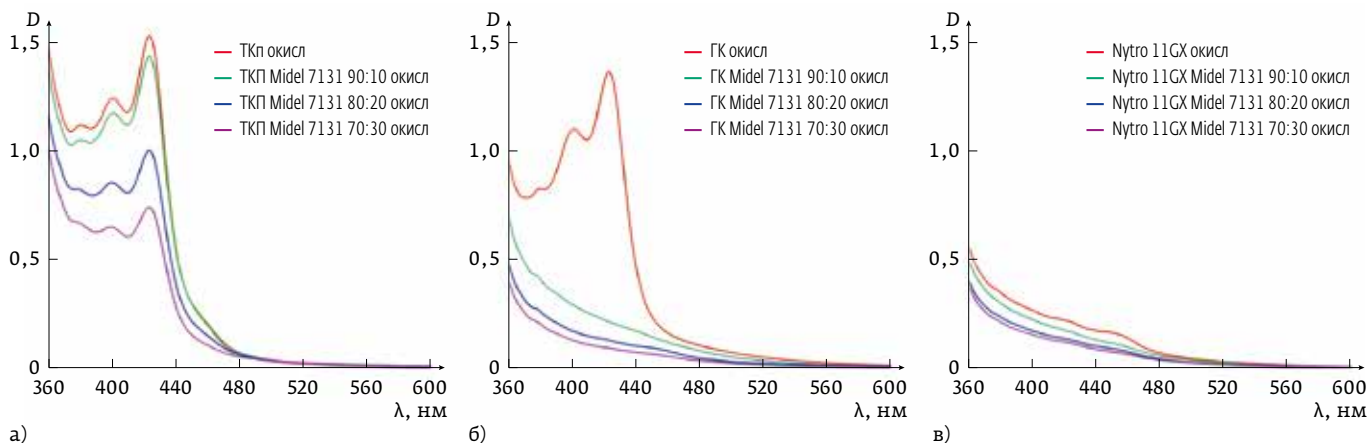


Рис. 6. УФ-спектры диэлектрических жидкостей после продолжительного термического старения: а – ТКп; б – ГК; в – Nytro

спектров $D(\lambda)$, измеренных при толщине слоя масла 10 мм, в диапазоне 360÷600 нм. Однако при использовании слоя масла толщиной 10 мм оптическая плотность ряда сильно окисленных образцов на некоторых длинах волн превысила 10 единиц, что не позволяет корректно проводить измерения современными спектрофотометрами. В связи с этим, для определения искоемых площадей использованы спектры $D(\lambda)$, измеренные в кювете толщиной 1 мм (рис. 6). Интегрирование площадей под кривыми этих спектров с последующим умножением на 10 позволило привести результаты вычислений к условиям измерений для 10 мм слоя масла и эфиромасляных смесей. Обоснованность такого подхода обусловлена близкой к линейной зависимости оптической плотности D от толщины кюветы (закон Бугера – Бера – Ламберта). Результаты вычислений представлены в табл. 4. Чем выше полученное значение площади под кривой спектра поглощения, тем больше в масле растворенных продуктов его распада.

Полученные результаты указывают на положительный эффект воздействия синтетического эфира Midel 7131 на деструктивные процессы в масле, а именно добавление сложного эфира к базовым трансформаторным маслам снижает скорость окисления и деструкции углеводородных компонентов, содержащихся в них. Особенно сильное влияние при добавлении сложноэфирной жидкости наблюдается для ароматического (ТКп) и парафинового (ГК) масла. По УФ-спектрам на рис. 6 можно наблюдать, что с ростом концентрации Midel 7131 общее содержание растворенных продуктов окисления в смесях на основе масла ТКп и ГК существенно уменьшается.

Выводы

Впервые выполнено моделирование процесса продолжительного старения образцов трансформаторного масла разных типов (ароматическое, парафиновое, нафтенное) со сложноэфирной диэлектрической жидкостью Midel 7131 с содержанием 10, 20 и 30%, а также проведена оценка состояния смешанных жидкостей в процессе продолжительного термического старения с помощью таких показателей, как оптическая мутность, количество механических частиц по фракциям, индекс загрязненности и относительное содержание растворенных в жидкостях продуктов распада.

Высокотемпературное продолжительное нагревание трансформаторного масла протекает с преобладанием реакций поликонденсации углеводородов, что приводит к образованию продуктов уплотнения

Таблица 4. Значение площади под кривой оптической плотности $D(\lambda)$ в диапазоне 360÷600 нм для масла и эфиромасляных смесей

Содержание синтетического эфира в смеси, %	Значение площади под спектрами (отн. ед.)		
	ТКп	ГК	Nytro 11GX
0	1073	913	321
10	1027	350	265
20	775	220	206
30	609	166	186

и других коллоидных соединений. Особенно сильно осадкообразованию подвержено ароматическое масло ТКп. В наименьшей степени – нафтенное масло Nytro 11GX. Синтетическая сложноэфирная жидкость в условиях продолжительного высокотемпературного старения демонстрирует высокую химическую стабильность.

Результаты испытаний эфиромасляных смесей показали, что добавление эфира к маслу от 10% приводит к замедлению деструктивных процессов, протекающих вследствие термоокислительного воздействия. Положительный эффект подтверждается динамикой значений физико-химических показателей качества масла (оптическая мутность, количество механических частиц по фракциям, индекс загрязненности и относительное содержание растворенных в жидкостях продуктов распада). С целью более эффективной стабилизации процесса осадкообразования, обусловленного окислением и поликонденсацией ароматических углеводородов, установлено, что в ароматическое масло следует добавлять не менее 30% синтетического эфира по объему, в парафиновое масло – не менее 20%.

Приведенные данные говорят о высокой информативности оптических методов, использованных в эксперименте для контроля состояния изоляционных жидкостей (трансформаторного масла, эфиромасляных смесей и самого синтетического эфира).

Представленные показатели могут служить эффективными индикаторами процесса коллоидно- и осадкообразования в жидком диэлектрике на начальном этапе и использоваться в целях превентивной диагностики изоляции высоковольтного оборудования.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-10198).

Литература

- СТО 34.01-23.1-001-2017. Объем и нормы испытания электрооборудования. М.: ПАО «Россети». 262 с.
- СО 34.45-51.300-97. Объем и нормы испытаний электрооборудования. Под общ. ред. Б. А. Алексеева, Ф. Л. Когана, Л. Г. Мамиконянца. 6-е изд., с изм. и доп. Стандарт РАО «ЕЭС России». М.: ЗАО «Издательство НЦ ЭНАС», 2008. 256 с.
- ГОСТ Р 55331-2011. Жидкости для применения в электротехнике. Неиспользованные нефтяные изоляционные масла для трансформаторов и выключателей. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2011. 20 с.
- РД 34.43.105-89. Методические указания по эксплуатации трансформаторных масел. М.: СПО Союзтехэнерго, 1989. 51 с.
- СТО 34.01-23-003-2019. Методические указания по техническому диагностированию развивающихся дефектов маслонаполненного высоковольтного электрооборудования по результатам анализа газов, растворенных в минеральном трансформаторном масле. ПАО «Россети», М., 2019. 63 с.
- Аракелян В. Г. Физико-химические основы эксплуатации маслонаполненного электротехнического оборудования. Справочные данные, анализ, исследования, диагностика, мониторинг. М.: Тетрапринт, 2012. 768 с.
- Лютикова М. Н., Коробейников С. М., Коновалов А. А. Изучение состава восковых отложений из высоковольтного оборудования. *Энергетик*. 2022; 10: 10-13.
- Осотов В. Н. О влиянии масла марки ГК на надежность электрооборудования. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.uraldia.ru/UPLOAD/user/doklad-o-masle-gk.pdf>.
- Лютикова М. Н., Коробейников С. М., Коновалов А. А. Внедрение спектральных методов в диагностику маслонаполненного высоковольтного оборудования. *Надежность и безопасность энергетики*. 2020; 13(2): 110-118.
- L'vov S. Yu. et al. The development of coil short circuits when transformer windings become contaminated with metalcontaining colloidal particles. *Power Technology and Engineering*. 2012; 45(5): 385-391.
- Mohan Rao U. et al. Oxidation Stability Enhancement of a Blend of Mineral and Synthetic Ester Oils. *IEEE Electrical Insulation Magazine*. 2016; 32(2): 43-47.
- Lyutikova M. et al. Mixed Insulating Liquids with Mineral Oil for High Voltage Transformer Applications: A Review. *IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul.* 2022; 29(2): 454-461.
- Лютикова М. Н., Артемов А. М., Коновалов А. А., Ридель А. В. Применение смесей трансформаторного масла и биоразлагаемых эфиров в качестве изоляции высоковольтного оборудования. *Электричество*. 2023; 5: 72-83.
- Hamdi A. et al. Stability of mineral oil and oil-ester mixtures under thermal ageing and electrical discharges. *IET Generation, Transmission & Distribution*. 2017; 11(9): 2384-2392.
- ГОСТ 981-75. Масла нефтяные. Метод определения стабильности против окисления. М.: Министерство энергетики и электрификации СССР, 1975. 7 с.
- ГОСТ Р МЭК 61125-2013. Жидкости изоляционные неиспользованные на основе углеводородов. Методы определения стойкости к окислению. М.: Стандартинформ, 2019. 38 с.
- ASTM D2440-13. Standard Test Method for Oxidation Stability of Mineral Insulating Oil. *ASTM International*, 2013. 6 p.
- Лютикова М. Н., Коробейников С. М. Специфика определения кислотного числа изоляционного масла из действующих высоковольтных трансформаторов. *Промышленная энергетика*. 2022; 6: 15-22.
- Лютикова М. Н., Ридель А. В., Сотников С. И. Исследование образования газов в диэлектрических жидкостях. *Аналитика*. 2023; 13(3): 198-205.
- Rozga P. et al. A Review on Synthetic Ester Liquids for Transformer Applications. *Energies*. 2020; 13: Article 6429.
- Matharage S. Y. et al. Aging Assessment of Synthetic Ester Impregnated Thermally Non-upgraded Kraft Paper through Chemical Markers in Oil. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2018; 25(2): 507-515.
- Lyutikova M., Korobeinikov S., Kononov A. Evaluation of the Properties of Mixture of Aromatic Mineral Oil and Synthetic Ester for High-Voltage Equipment. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2021; 28(4): 1282-1290.
- Salama M. M. et al. Thermal performance of transformers filled with environmentally friendly oils under various loading conditions. *Electrical Power and Energy Systems*. 2020; 118: Article 105743.
- Патент РФ № RU2751460C1. Способ хроматографического анализа газов, растворенных в трансформаторном масле. Коробейников С. М., Лютикова М. Н., Ридель А. В. Заявка № 2020140031 от 07.12.2020. Опубликовано 14.07.2021 Бюл. № 20.
- ГОСТ Р МЭК 60814-2013. Жидкости изоляционные. Бумага и прессованный картон, пропитанные маслом. Определение содержания воды автоматическим кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру. М.: Стандартинформ, 2014. 20 с.
- ГОСТ 17216-2001. Чистота промышленная. Классы чистоты жидкостей. М.: Стандартинформ, 2008. 11 с.
- Transformer ageing monitoring and estimation techniques. Edited by Tapan Kumar Saha, Prithwiraj Purkait. Published by IEEE Press Wiley, 2017. 466 p.
- Методические указания по определению оптической мутности трансформаторного масла герметичных вводов 110 кВ и выше силовых трансформаторов и шунтирующих реакторов. М.: РАО ЕЭС России (Приказ РАО ЕЭС России № 497 от 07.08.2007 г.). 16 с.
- ASTM D 6802-02. Test Method for Determination of the Relative Content of Dissolved Decay Products in Mineral Insulating Oils by Spectrophotometry. *ASTM International*, 2002. 6 p.
- Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Лосиков Б. В. Химия минеральных масел. М.: ГНТИНГТИ, 1959. 417 с.
- Kozlov V., Turanov A. Transformer oil and modern physics. *IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul.* 2012; 19(5): 1485-1497.

References

- СТО 34.01-23.1-001-2017. Scope and standards for testing electrical equipment. М.: PJSC "Rosseti". 262 p.
- SO 34.45-51.300-97. Scope and standards for testing electrical equipment. Ed. ed. B. A. Alekseeva, F. L. Kogan, L. G. Mamikonnyants. 6th ed., with amendments and additional RAO UES of Russia standard. М.: ZAO Publishing House NC ENAS, 2008. 256 p.
- GOST R 55331-2011. Liquids for use in electrical engineering. Unused petroleum insulating oils for transformers and switches. Technical conditions. М.: Standartinform, 2011. 20 p.
- RD 34.43.105-89. Guidelines for the operation of transformer oils. М.: SPO Soyuztekhnenergo, 1989. 51 p.
- СТО 34.01-23-003-2019. Guidelines for the technical diagnosis of developing defects in oil-filled high-voltage electrical equipment based on the results of the analysis of gases dissolved in mineral transformer oil. PJSC Rosseti, Moscow, 2019. 63 p.
- Arakelyan V. G. Physico-chemical principles of operation of oil-filled electrical equipment. Reference data, analysis, research, diagnostics, monitoring. М.: Tetraprint, 2012. 768 p.
- Ljutikova M. N., Korobejnikov S. M., Kononov A. A. Study of the composition of wax deposits from high-voltage equipment. *Jenergetik = Energetik*. 2022; 10: 10-13.
- Osov V. N. On the influence of GK oil on the reliability of electrical equipment. <http://www.uraldia.ru/UPLOAD/user/doklad-o-masle-gk.pdf>.
- Ljutikova M. N., Korobejnikov S. M., Kononov A. A. Introduction of spectral methods in the diagnostics of oil-filled high-voltage equipment. *Nadyozhnost' i Bezopasnost' Energetiki = Reliability and safety of energy*. 2020; 13(2): 110-118.

10. L'vov S.Yu. et al. The development of coil short circuits when transformer windings become contaminated with metalcontaining colloidal particles. *Power Technology and Engineering*. 2012; 45(5): 385–391.
11. Mohan Rao U. et al. Oxidation Stability Enhancement of a Blend of Mineral and Synthetic Ester Oils. *IEEE Electrical Insulation Magazine*. 2016; 32(2): 43–47.
12. Lyutikova M. et al. Mixed Insulating Liquids with Mineral Oil for High Voltage Transformer Applications: A Review. *IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul.* 2022; 29(2): 454–461.
13. Lyutikova M. N., Artemov A. M., Konovalov A. A., Ridel A. V. The use of mixtures of transformer oil and biodegradable esters as insulation for high-voltage equipment. *Elektrichestvo = Electricity*. 2023; 5: 72–83.
14. Hamdi A. et al. Stability of mineral oil and oil-ester mixtures under thermal ageing and electrical discharges. *IET Generation, Transmission & Distribution*. 2017; 11(9): 2384–2392.
15. GOST 981-75. Petroleum oils. Method for determining stability against oxidation. M.: Ministry of Energy and Electrification of the USSR, 1975. 7 p.
16. GOST R IEC 61125-2013. Unused insulating liquids based on hydrocarbons. Methods for determining oxidation resistance. M.: Standartinform, 2019. 38 p.
17. ASTM D2440-13. Standard Test Method for Oxidation Stability of Mineral Insulating Oil. *ASTM International*, 2013. 6 p.
18. Lyutikova M. N., Korobeynikov S. M. Specifics of determining the acid number of insulating oil from operating high-voltage transformers. *Promyshlennaya energetika = Industrial Energy*. 2022; 6: 15–22.
19. Lyutikova M. N., Ridel A. V., Sotnikov S. I. Study of gas formation in dielectric liquids. *Analitika = Analytics*. 2023; 13(3): 198–205.
20. Rozga P. et al. A Review on Synthetic Ester Liquids for Transformer Applications. *Energies*. 2020; 13: Article 6429.
21. Matharage S. Y. et al. Aging Assessment of Synthetic Ester Impregnated Thermally Non-upgraded Kraft Paper through Chemical Markers in Oil. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2018; 25(2): 507–515.
22. Lyutikova M., Korobeynikov S., Konovalov A. Evaluation of the Properties of Mixture of Aromatic Mineral Oil and Synthetic Ester for High-Voltage Equipment. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* 2021; 28(4): 1282–1290.
23. Salama M. M. et al. Thermal performance of transformers filled with environmentally friendly oils under various loading conditions. *Electrical Power and Energy Systems*. 2020; 118: Article 105743.
24. RF patent No. RU2751460C1. Method for chromatographic analysis of gases dissolved in transformer oil. Korobeynikov S. M., Lyutikova M. N., Ridel A. V. Application No. 2020140031 dated 12/07/2020. Published 07/14/2021 Bulletin. No. 20.
25. GOST R IEC 60814-2013. Insulating liquids. Paper and pressed cardboard impregnated with oil. Determination of water content by automatic coulometric Karl Fischer titration. M.: Standartinform, 2014. 20 p.
26. GOST 17216-2001. Industrial cleanliness. Liquid purity classes. M.: Standartinform, 2008. 11 p.
27. Transformer ageing monitoring and estimation techniques. Edited by Tapan Kumar Saha, Prithwiraj Purkait. Published by IEEE Press Wiley, 2017. 466 p.
28. Guidelines for determining the optical turbidity of transformer oil of sealed bushings of 110 kV and above power transformers and shunt reactors. M.: RAO UES of Russia (Order of RAO UES of Russia No. 497 dated 08/07/2007). 16 p.
29. ASTM D 6802-02. Test Method for Determination of the Relative Content of Dissolved Decay Products in Mineral Insulating Oils by Spectrophotometry. *ASTM International*, 2002. 6 p.
30. Chernojukov N. I., Krejn S. E., Losikov B. V. Chemistry of mineral oils. M.: GNTINGTL, 1959. 417 p.
31. Kozlov V., Turanov A. Transformer oil and modern physics. *IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul.* 2012; 19(5): 1485–1497.

Авторы / Authors

Лютикова Марина Николаевна, кандидат химических наук, ведущий инженер-химик – руководитель лаборатории Филиала ПАО «Россети» – Ямало-Ненецкое ПМЭС, г. Ноябрьск; доцент кафедры «Безопасность труда», ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет», г. Новосибирск. Область научных интересов: диагностирование состояния изоляции высоковольтного оборудования методами физико-химического контроля.
Lyutikova Marina Nikolaevna, PhD in Chemistry, Leading Chemical Engineer – Head of the Laboratory of the Branch of PJSC Rosseti – Yamalo-Nenets PMES, Noyabrsk; Associate Professor of the Occupational Safety Department, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk. Research interests: diagnostics of the insulation condition of high-voltage equipment using physical and chemical control methods.
m.lyutikova@mail.ru
ORCID: 0000-0002-0824-9025

Ридель Александр Викторович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры «Безопасность труда», ФГБОУ ВО «Новосибирский государственный технический университет», г. Новосибирск. Область научных интересов: изучение физических процессов, происходящих в изоляции высоковольтного оборудования.
Ridel Aleksandr Viktorovich, Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher, Department of Occupational Safety, Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education «Novosibirsk State Technical University», Novosibirsk. Research interests: study of physical processes occurring in the insulation of high-voltage equipment.
ridel@corp.nstu.ru
ORCID: 0000-0002-5385-2237

Гарифуллин Марсель Шарифьянович, доктор технических наук, профессор кафедры «Электроэнергетические системы и сети», ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», г. Казань. Область научных интересов: диагностирование состояния изоляции высоковольтного оборудования спектральными методами.
Garifullin Marsel Sharif'yanovich, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Electric Power Systems and Networks, Kazan State Power Engineering University, Kazan. Research interests: diagnostics of the insulation condition of high-voltage equipment using spectral methods.
g_marsels@mail.ru
ORCID: 0000-0001-6026-9923

Слободина Юлия Николаевна, магистр техники и технологии, инженер-проектировщик 1 категории, ООО «Параллакс Поволжье», г. Набережные Челны. Область научных интересов: диагностирование состояния изоляции высоковольтного оборудования спектральными методами.
Slobodina Yulia Nikolaevna, Master of Engineering and Technology, 1st category design engineer, Parallax Povolzhye LLC, Naberezhnye Chelny. Research interests: diagnostics of the insulation condition of high-voltage equipment using spectral methods.
yulya_slobodina@mail.ru

Конфликт интересов / Conflict of Interest

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflict of interest.

Статья поступила 10.07.2024
Принята к публикации 15.08.2024



**26-Я МЕЖДУНАРОДНАЯ ВЫСТАВКА ОБОРУДОВАНИЯ,
СЫРЬЯ И ТЕХНОЛОГИЙ ДЛЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОГО
ПРОИЗВОДСТВА**

26TH INTERNATIONAL EXHIBITION OF EQUIPMENT, RAW MATERIALS
AND TECHNOLOGIES FOR PHARMACEUTICAL PRODUCTION



19–22.11.2024

МОСКВА, КРОКУС ЭКСПО
CROCUS EXPO, MOSCOW, RUSSIA

**ЗАБРОНИРУЙТЕ
СТЕНД**

BOOK YOUR STAND

PHARMTECH-EXPO.RU

+7 495 799 55 85
pharmtech@ite.group



ОРГАНИЗАТОР
ORGANISER

