

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«НОВОСИБИРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



Лютикова Марина Николаевна

НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ УЛУЧШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ
ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ

Специальность: 05.14.12 – Техника высоких напряжений

Диссертация

на соискания ученой степени доктора технических наук

Научный консультант:

Доктор физико-математических наук,
профессор

Коробейников Сергей Миронович

Новосибирск – 2022

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СВОЙСТВ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ, ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ ИХ ИЗОЛЯЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И МЕТОДЫ ДИАГНОСТИРОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ	14
1.1 Основные этапы развития применения диэлектрических жидкостей в высоковольтном оборудовании.....	14
1.2 Анализ основных свойств минерального масла и альтернативных изоляционных жидкостей.....	26
1.2.1 Физические свойства.....	30
1.2.2 Химические свойства.....	37
1.2.3 Электроизоляционные свойства.....	42
1.2.4 Экологические свойства.....	58
1.2.5 Другие характеристики изоляционных жидкостей.....	60
1.2.6 Применение изоляционных жидкостей в высоковольтном оборудовании.....	70
1.3 Способы улучшения характеристик минерального изоляционного масла.....	76
1.4 Маркеры старения и методы диагностирования состояния изоляционной системы высоковольтного оборудования.....	87
Выводы по первой главе.....	118
ГЛАВА 2 ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ИЗОЛЯЦИИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ МАСЛОНАПОЛНЕННЫХ ТРАНСФОРМАТОРОВ НАПРЯЖЕНИЕМ 110-500 кВ НА ОСНОВЕ БАЗЫ ДАННЫХ ПО ТРАДИЦИОННЫМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ	120
2.1 Установление силы связи между физико-химическими показателями трансформаторного масла и сроком эксплуатации высоковольтных трансформаторов.....	120
2.2 Определение скорости старения жидкой изоляции в реальных условиях эксплуатации высоковольтных трансформаторов напряжением 110-500 кВ.....	127
2.3 Определение остаточного ресурса жидкой изоляции высоковольтного оборудования на основе кинетической модели старения в эксплуатационных условиях.....	139
Выводы по второй главе.....	160
ГЛАВА 3 РАСШИРЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СТАРЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО МАСЛА ИЗ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ТРАНСФОРМАТОРОВ НАПРЯЖЕНИЕМ 110-500 кВ	163
3.1 Идентификация соединений в масле из высоковольтных трансформаторов с помощью хромато-масс спектрометрии.....	163

3.2 Анализ эксплуатационного масла из высоковольтных трансформаторов напряжением 110-500 кВ на наличие перекисных соединений	168
3.3 Исследование влияния перекисных соединений на электрическую прочность трансформаторного масла и бумажной изоляции	174
Выводы по третьей главе	179
ГЛАВА 4 СПОСОБЫ МИНИМИЗАЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ И УЛУЧШЕНИЯ ИХ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ.....	181
4.1 Увеличение стойкости парафинового изоляционного масла к окислению путем введения антиокислительных присадок	181
4.1.1 Установление эффективности работы антиокислительной присадки ионов при различных температурах	181
4.1.2 Стабилизация окисления трансформаторного масла с помощью фенольных ингибиторов.....	185
4.2 Улучшение диэлектрических свойств ароматического изоляционного масла путем смешения его с биоразлагаемой сложноэфирной жидкостью	188
4.2.1 Подготовка проб и методы испытаний диэлектрических смесей.....	191
4.2.2 Физические свойства	193
4.2.3 Электрофизические свойства.....	201
4.2.4 Химические свойства	203
Выводы по четвертой главе.....	211
ГЛАВА 5 ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭФИРОМАСЛЯНЫХ СМЕСЕЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ ...	213
5.1 Исследование изменения эксплуатационных свойств смесей после продолжительного воздействия высокой температуры.....	213
5.1.1 Методика проведения исследования.....	213
5.1.2 Результаты исследования и их обсуждение	216
5.2 Исследование образования газов в эфиромасляных смесях под воздействием электрических разрядов	225
5.2.1 Методика проведения исследования.....	226
5.2.2 Результаты исследования и их обсуждение	227
Выводы по пятой главе.....	229
ГЛАВА 6 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ СМЕСЕЙ МИНЕРАЛЬНОГО МАСЛА И СИНТЕТИЧЕСКОГО ЭФИРА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА.....	231
6.1 Объекты и условия проведения исследования	233

6.2 Влияние температуры на электрическую прочность увлажненных диэлектрических жидкостей при охлаждении.....	236
6.3 Влияние температуры на электрическую прочность увлажненных диэлектрических жидкостей при нагревании	244
6.4 Анализ процессов, происходящих при охлаждении и нагревании диэлектрических смесей	248
6.5 Математическая модель процесса охлаждения и нагревания увлажненных диэлектрических жидкостей.....	253
Выводы по шестой главе	259
Заключение	261
Список сокращений и условных обозначений	266
Список литературы	269
Приложение А. Комплекс методик по контролю качества и диагностированию состояния изоляции высоковольтного маслонаполненного оборудования.....	301
Приложение Б. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.....	328
Приложение В. Патент РФ на изобретение.....	329
Приложение Г. Акты внедрения результатов диссертационного исследования.....	330

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Надежная работа высоковольтного маслонаполненного оборудования напрямую зависит от состояния изоляции. Одним из основных звеньев изоляционной системы является трансформаторное масло, применяемое уже более 120 лет. Постоянно растущий спрос на электроэнергию требует от генерации, магистральных и распределительных сетей увеличения производства и передачи. Следовательно, растет нагрузка на изоляционную систему высоковольтных трансформаторов, что приводит к увеличению скорости старения изоляции и сокращению срока ее службы. Поэтому, в первую очередь, существует потребность в совершенствовании свойств изоляционных материалов. Улучшение изоляционных свойств на практике можно осуществить путем модификации структуры целлюлозной изоляции и/или совершенствования эксплуатационных свойств жидкого диэлектрика. Слабые стороны минерального масла (относительно невысокая химическая стабильность, низкие температура вспышки, температура воспламенения и биоразлагаемость) предлагается усилить путем введения специальных присадок (ингибиторы окисления, деактиваторы, пассиваторы, депрессорные присадки, наночастицы и т.д.). Кроме того, в настоящее время смешивание трансформаторных масел с биоразлагаемыми сложными эфирами в различных соотношениях рассматривают как один из способов улучшения изоляционной системы высоковольтного оборудования.

В магистральных электрических сетях России большое количество трансформаторов эксплуатируется с минеральным маслом ГК ($\approx 49\%$) и ТКп ($\approx 22\%$). В процессе старения масла ГК характерно образование воскообразных отложений, которые зачастую обнаруживаются на бумажно-масляной изоляции высоковольтного оборудования (высоковольтные вводы и трансформаторы). Существует предположение, что отложения X-воска являются очагами локальных перегревов и развития пробоя, которые способствует выходу маслонаполненного высоковольтного оборудования из строя. Поэтому с целью обеспечения надежной работы высоковольтного трансформатора существует потребность в разработке способов замедления деструкции парафинового масла ГК, и, как следствие, увеличение эффективности использования данного масла в электрооборудовании.

Масло ТКп содержит порядка 18-21 % ароматических соединений. Проблема трансформаторного масла с высоким содержанием ароматических углеводородов (далее – УВ) состоит в том, что оно подвержено осадкообразованию. Образующиеся осадки в масле постепенно закупоривают охлаждающие каналы и ухудшают отвод тепла от обмоток трансформатора. Кроме того, с 1990 года производство данного ароматического масла прекращено по экологическим соображениям. Это создает еще одну проблему – дефицит для

доливки в оборудование. Смешивание данного масла с другими типами масла (парафиновое и/или нафтеновое) со временем приводит к образованию коллоидной неустойчивой системы. Поэтому смешивание данного масла, содержащего много аренов и сероорганических соединений, с биоразлагаемыми синтетическими эфирами следует рассматривать как возможность решения двух проблем – улучшение электроизоляционных свойств и восполнение дефицита при доливке во время проведения ремонтов трансформаторов.

Несомненно, применение эфиромасляных смесей в электротехническом оборудовании требует тщательной проработки многих вопросов: оптимальная пропорция масла и эфира; поведение эфиромасляных смесей во время продолжительного старения в различных условиях; влияние низких отрицательных температур на их электроизоляционные свойства; установление маркеров старения изоляционных смесей, и соответственно, методик их обнаружения, а также способов интерпретации результатов и др. Все вышесказанное и определяет актуальность исследований, выполненных диссертантом.

Степень разработанности темы. За 130 - летнюю практику применения минерального масла в высоковольтном оборудовании получено и накоплено много полезной информации. Так, ценные результаты в области фундаментальных исследований (электрического пробоя жидких диэлектриков, возникновение стримеров в пузырьках, разряда в газожидкостных системах и др.) отражены в работах ведущих ученых: В.Я. Ушакова, С.М. Коробейникова, А.Л. Куперштоха, Г.А. Найдиса, Н.Ю. Бабаевой, М.Х. Гаджиева и др. В настоящее время для контроля качества масла применяются различные методики, разработанные ведущими коллективами (ВНИИЭ, ВЭИ, ОРГРЭС и др.), а также ключевыми специалистами (Р.А. Липштейн, Г.С. Кучинский, М.В. Шуварин, Н.И. Калачева, А.Е. Монастырский, В.В. Бузаев, Л.А. Дарьян, И.В. Давиденко, В.Н. Козлов, М.Ш. Гарифуллин, M. Duval, I. Hoehlein, E. Dornenburg, R. Rogers и др.).

Производство и оценка перспективности использования синтетических эфиров в высоковольтном оборудовании начались в 1970-х, а натуральных сложных эфиров на основе растительных масел - в 1990-х годов. К настоящему времени известны некоторые данные о свойствах этих биожидкостей, в том числе растительных маслах. Основные результаты отражены в работах зарубежных и отечественных специалистов: A. Hussain, H. Borsi, P. Rozga, C. Perrier, T. Oommen, M. Martins, L. Loisselle, М.А. Анিকেева, М.Ш. Гарифуллин и др.

Исследование смесей масла и других жидкостей берет начало с 2000-го года. Основными специалистами в этой области являются I. Fofana и U. Mohan Rao (Канада), A. Beroual (Франция), Hamdi A. (Алжир), Dombek G. (Польша), Z. Nadolny (Польша), M. Zdanowski (Польша), V. Wasserberg и H. Borsi (Германия). К сожалению, к настоящему времени полученных результатов явно недостаточно для их практического применения. К тому же,

практически все исследования посвящены смесям минерального масла с преимущественным содержанием нафтеновых углеводородов. Между тем в России большое количество электротехнического электрооборудования наполнено парафиновыми и ароматическими маслами. В научной и технической литературе существует информационный вакуум по данным о свойствах эфиромасляных смесей, состоящих из парафинового или ароматического масла и биоразлагаемого сложного эфира.

Цель диссертационной работы: повысить эффективность использования трансформаторных масел в высоковольтном маслonaполненном оборудовании, посредством ингибирования, смешивания их с синтетическим эфиром, а также путем расширенного контроля состояния жидкостей новыми новыми инструментальными методами испытаний.

В соответствии с указанной целью были сформулированы следующие **задачи**:

1. С использованием многолетней базы данных по эксплуатируемым высоковольтным трансформаторам определить информативность физико-химических параметров для оценки степени старения и эффективность прогнозирования остаточного ресурса жидкой изоляции высоковольтного оборудования на основе текущих показателей качества.

2. Провести расширенные испытания трансформаторного масла с применением высокоэффективного измерительного оборудования и методик, позволяющие понять глубину деструкции эксплуатационного масла из действующего высоковольтного оборудования.

3. Оценить эффективность способов улучшения электроизоляционных свойств трансформаторного масла путем ингибирования масла, а также смешения его со сложноэфирной диэлектрической жидкостью.

4. Изучить изменение электрофизических свойств эфиромасляных смесей после продолжительного воздействия высокой температуры и электрических разрядов.

5. Исследовать изменение электрической прочности изоляционных смесей масла и эфирной жидкости в процессе охлаждения (от плюс 60 °С до минус 20 °С) и нагревания (от минус 20 °С до плюс 60 °С).

Объекты исследования - нефтяное изоляционное масло, а также смеси на основе масла и синтетического сложного эфира в разных соотношениях.

Предмет исследования - изоляционные свойства нефтяного изоляционного масла, а также смесей масла с содержанием сложноэфирной жидкости от 5 % до 30 %, представляющих альтернативную (более экологически безопасную и огнестойкую) комбинацию диэлектрической и охлаждающей среды для маслonaполненного высоковольтного оборудования.

Научная новизна:

1. Выявлены механизмы влияния ингибиторов окисления на старение трансформаторного масла в условиях эксплуатации высоковольтных трансформаторов, а также в условиях лабораторного моделирования. Установлено, что:

- практически значимой является кинетическая модель «срок службы - ионол», позволяющая с высокой достоверностью определять степень износа изоляции и прогнозировать остаточный срок службы изоляции с зависимостью от вида высоковольтного оборудования, класса напряжения и марки масла,

- причина стабильности изоляционных свойств трансформаторных масел разных марок в процессе их длительной эксплуатации в маслonaполненных силовых и измерительных трансформаторах, заключается в том, что по мере расходования ингибирующей присадки ионол образуются родственные ему соединения, проявляющие антиокислительные свойства и продолжающие выполнять функции ионола,

- при расходовании присадки ионол в окисляющемся масле из действующих высоковольтных трансформаторов, содержащим высокую концентрацию перекисей, наблюдается отклонение от закона Вант-Гоффа, а именно скорость расходования ингибитора окисления (ионола) увеличивается по экспоненциальной зависимости в диапазоне температур от минус 20 °С до плюс 140 °С. Значение температурного коэффициента скорости расходования присадки (коэффициент Вант-Гоффа) в температурном диапазоне от минус 20 °С до плюс 120 °С составляет менее 2, а выше 120 °С - более 2,

- антиокислительная присадка ионол эффективно защищает трансформаторное масло от дальнейшего окисления при положительных температурах - выше 20 °С. При низких температурах ионол не стабилизирует масло, содержащее большое количество перекисей и гидроперекисей, от дальнейшего окисления,

- положительное влияние ионола и второй присадки при совместном присутствии на продолжительность индукции изоляционного парафинового масла с высоким содержанием перекисных соединений.

2. Предложены эффективные технические решения по усилению эксплуатационных свойств трансформаторного масла, и, как следствие, улучшению электроизоляционных свойств и увеличению срока службы изоляционных материалов в высоковольтном оборудовании:

- впервые проведено комплексное измерение электрофизических параметров трансформаторного масла и эфиромасляных смесей в процессе продолжительного старения в разных условиях (герметичная и негерметичная система) с целью определения степени изменения электроизоляционных свойств жидкостей.

- установлено, что с увеличением доли синтетического эфира в смеси с трансформаторным маслом под влиянием разрядных процессов образование газов снижается более чем на 20 % по сравнению с газообразованием в трансформаторном масле.

4. Впервые изучено влияние температуры на электрическую прочность увлажненных изоляционных смесей масла и синтетического эфира в процессе охлаждения в диапазоне от плюс 60 °С до минус 20 °С, а также в процессе нагревания от минус 20 °С до плюс 60 °С. Установлено, что критически низкое значение электрической прочности имеет место при переходе температуры через ноль во время нагревания диэлектрических жидкостей, что характерно при включении трансформатора под нагрузку в холодное время года после длительного простоя в условиях отрицательных температур.

Теоретическая и практическая значимость.

Решена крупная проблема снижения аварийности высоковольтного маслонаполненного электрооборудования путем улучшения эксплуатационных свойств трансформаторного масла, продления ресурса изоляции, а также наиболее эффективного контроля состояния изоляции в процессе эксплуатации высоковольтных трансформаторов на основе индикации продуктов деструкции изоляционных материалов инструментальными методами. К наиболее важным для практического применения результатам можно отнести следующие:

- выяснено, что скорость изменения значений физико-химических показателей (тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С, кислотное число, содержание присадки ионол), характеризующие старение жидкого диэлектрика, в условиях эксплуатации в высоковольтных силовых трансформаторах (СТ) с пленочной защитой в несколько раз ниже, чем в высоковольтных измерительных трансформаторах (ТТ) со «свободным дыханием», несмотря на более высокую среднегодовую температуру масла в СТ (40-50 °С) по сравнению с температурой масла из ТТ (минус 3 °С),

- на основе корреляционно-регрессионного анализа многолетних данных впервые получена кинетическая модель «срок службы - ионол», а также константы скоростей расходования ионола в реальных условиях эксплуатации в высоковольтных трансформаторах напряжением 110-500 кВ, заполненных маслом ТКп и ГК. При использовании аналитического способа, данная модель позволяет получить ценную информацию о степени износа жидкой изоляции в высоковольтных трансформаторах, а также спрогнозировать остаточный срок службы изоляции с высокой точностью,

- разработана новая методика определения ионола и продуктов его разложения (2,6-ди-*трет*-бутилфенол; 2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-бензохинон) в эксплуатационном масле из высоковольтного оборудования, которая заключается в извлечении продуктов окисления масла экстрагентом с последующим анализом пробы на хромато-масс спектрометре,

- показано, что воскообразные отложения, образующиеся в результате продолжительного старения трансформаторного масла ТКп и ГК, ухудшают электроизоляционные свойства твердой изоляции высоковольтного оборудования (на 31-62 %),

- предложен способ усиления стабильности изоляционного парафинового масла, содержащее большое количество перекисей, путем одновременного ингибирования его двумя присадками. Обнаружено, что в этом случае проявляется эффект синергизма и индукционный период увеличивается почти в 4 раза по сравнению с периодом индукции масла, ингибированного только ионолом,

- предложено решение по улучшению стабильности склонного к осадкообразованию трансформаторного масла ТКп, путем смешивания его с синтетическим эфиром в определенном соотношении. А именно, при эксплуатации диэлектрической смеси в открытых условиях достаточной является пропорция смешивания ММ:СЭ равной 80 % : 20 % по объему. В герметичных условиях для предотвращения образования осадка масло должно содержать не менее 30 % эфира по объему,

- аналитическим способом на основе эмпирического уравнения Антуана получены значения предельного влагосодержания масла ТКп и его смесей с разным содержанием сложноэфирной синтетической жидкости Midel 7131 (10 %, 20 и 30 %) в диапазоне температур от плюс 60 °С до минус 20 °С,

- показано, что в процессе нагревания увлажненного масла, а также масла с содержанием эфира меньше 10 % при переходе через ноль между электродами формируется сначала ледяной, а затем водяной мостик, снижающий пробивное напряжение изоляции до критических значений. Напротив, образование мостиков из частиц льда или капелек воды не наблюдается при добавлении синтетического эфира к трансформаторному маслу в количестве более 20 % по объему.

Полученные научно-технические результаты расширяют базу знаний о старении диэлектрических жидкостей (минеральное нефтяное масло, сложноэфирная диэлектрическая жидкость, эфиромасляные смеси), уточняют теоретические и прикладные представления о методах контроля их состояния в процессе эксплуатации, создают основу для совершенствования инженерных решений в целях практического применения перспективных биожидкостей и эфиромасляных смесей в высоковольтном оборудовании.

Методология и методы исследования. Экспериментальные исследования выполнены с привлечением комплекса современных методов анализа и измерительных приборов. В частности, для исследования свойств диэлектрических жидкостей и идентификации веществ, образующихся в процессе их старения, применялись: стандартные методы измерения физико-химических и электрофизических показателей качества масла, а также адаптированные к

анализу эфиромасляных смесей; альтернативные методики анализа; усовершенствованный метод газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором для определения ингибиторов окисления масла (ионол и 2,6-ди-*трет*-бутилфенол) при их совместном присутствии; высокочувствительный гибридный метод, включающий в себя комбинацию двух методов - газовой хроматографии и масс-спектрометрии для определения продуктов старения масла и эфиромасляных смесей.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Изменение физико-химических показателей (тангенс угла диэлектрических потерь, кислотное число, ионол) масла разных марок (ТКп и ГК) в процессе эксплуатации в высоковольтных силовых трансформаторах с пленочной защитой описывается уравнением линейной регрессии, а в высоковольтных измерительных трансформаторах со «свободным дыханием» описывается уравнением экспоненциальной регрессии. Кинетическая модель «срок службы ЭО - ионол» позволила получить ценную информацию о степени износа жидкой изоляции, а также спрогнозировать остаточный срок службы изоляции с наиболее высокой достоверностью.

2. В процессе старения трансформаторного масла ТКп в высоковольтных трансформаторах образуются продукты разложения ионола, обладающие антиокислительными свойствами и продолжающие выполнять функции ионола.

3. Старение эксплуатационного масла ГК с традиционной присадкой в присутствии другой присадки, обнаруженной при изучении масла ТКп из баков высоковольтных трансформаторов, замедляется, то есть проявляется эффект синергизма. Индукционный период увеличивается почти в 4 раза.

4. Добавление синтетической сложноэфирной жидкости Midel 7131 к трансформаторному маслу ТКп в количестве 10-30 % способствует улучшению электрофизических показателей трансформаторного масла в условиях воздействия высоких температур, а также электрических разрядов.

5. Низкая электрическая прочность масла и эфиромасляных смесей в процессе охлаждения регистрируется в промежутке от плюс 10 °С до минус 10 °С. В случае нагревания электрическая прочность жидкостей имеет низкое значение в области температур от минус 10 °С до плюс 20 °С (для масла) и от минус 10 °С до плюс 10 °С (для смесей масла с эфиром 10-30 %).

Степень достоверности. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием средств измерения и испытательного оборудования с необходимым метрологическим обеспечением, их регулярной поверкой, аттестацией и калибровкой. Высокая

достоверность исследований, также подтверждается удовлетворительной повторяемостью и воспроизводимостью результатов измерений.

Соответствие диссертации научной специальности. Диссертация соответствует следующим пунктам паспорта научной специальности 05.14.12 «Техника высоких напряжений»: п. 2. «Разработка принципов выбора и конструирования изоляции электроустановок высокого напряжения»; п. 6. «Разработка методов и средств диагностики состояния изоляции электроустановок высокого напряжения»; п. 8. «Исследование экологических проблем использования высоких напряжений».

Личный вклад соискателя. Все результаты исследований получены лично автором или при его непосредственном участии. Постановка цели и задач научной работы осуществлена совместно с научным консультантом. Автором лично выбраны методы исследования, проведены эксперименты, проанализированы полученные данные, выполнены аналитические расчеты. Совместно с Вагиным Д.В. (доцент кафедры прикладной математики Новосибирского государственного технического университета) проведено моделирование. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежит идея и проведение экспериментов, анализ и обобщение результатов исследований.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных и научно-технических конференциях: Пятнадцатой ежегодной конференции компании «DIMRUS» «Методы и средства контроля изоляции высоковольтного оборудования», Пермь, 2018 г.; XVIII Международном симпозиуме «Энергоресурсоэффективность и энергосбережение», Казань, 2018 г.; Научно-практической конференции «Масла в электроэнергетике: актуальные вопросы применения и контроля качества-2018», Москва, 2018 г.; XIV Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы электронного приборостроения (АПЭП–2018) = Actual problems of electronic instrument engineering (APEIE–2018), Новосибирск, 2018 г.; V Международной научно-технической конференции "Пром-Инжиниринг" = 5th International Conference on Industrial Engineering (ICIE 2019), Сочи, 2019 г.; XI Международном симпозиуме по Электрогидродинамике = International Symposium on Electrohydrodynamics (ISEHD 2019), Санкт-Петербург, 2019 г.; XII Международной научной конференции «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики» (СПЭФЭГД 2019), Петергоф, 2019 г.; 48-ая сессия СИГРЭ 2020 (в электронном формате); 92-м заседании международного научного семинара им. Ю.Н. Руденко «Методические вопросы исследования надежности больших систем энергетики. Надежность энергоснабжения потребителей в условиях их цифровизации», Казань, 2020 г.; 48-ая и 49-ая сессия СИГРЭ 2020 и 2022 (в электронном формате).

Публикации. По результатам диссертационного исследования опубликовано 30 работ, в том числе 10 статей в научных изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, утвержденных ВАК РФ для докторских диссертаций по специальности 05.14.12, 8 статей - в ведущих научных журналах, входящие в международные базы цитирования SCOPUS и Web of Science, патент РФ на изобретение и свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ, 10 работ в материалах докладов международных и всероссийских научных конференций.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав основного содержания, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы (388 наименований, включая публикации автора по теме исследования) и 4 приложений. Общий объем диссертации составляет 331 страницы, она содержит 99 рисунков и 62 таблиц.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность руководителям ПАО «ФСК ЕЭС» за предоставленную возможность профессионального развития на протяжении многолетней работы в компании.

Особая признательность доктору технических наук Сергею Викторовичу Нехорошему за предоставление современной базы приборов научно-технической лаборатории ООО «НПЦ «БАВ СТ» в пользование автора, а также за неоценимую помощь при выполнении спектральных исследований изоляционных материалов.

Глубокая благодарность доктору физико-математических наук, профессору Сергею Мироновичу Коробейникову за ценные консультации, мудрое руководство и поддержку в ходе выполнения работы.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ СВОЙСТВ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ, ПУТИ УЛУЧШЕНИЯ ИХ ИЗОЛЯЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК И МЕТОДЫ ДИАГНОСТИРОВАНИЯ СОСТОЯНИЯ

1.1 Основные этапы развития применения диэлектрических жидкостей в высоковольтном оборудовании

Силовой трансформатор является важным компонентом электрической сети, от работоспособности которого зависит надежность электроснабжения потребителей. В условиях переменной нагрузки и повышенной температуры существенную роль в определении состояния трансформатора играет изоляционная система. В мощных силовых трансформаторах уже много лет применяется гибридная система, состоящая из бумажной и жидкой изоляции. Бумажно-масляная изоляция трансформатора обладает высокими электрическими характеристиками (кратковременная электрическая прочность на постоянном напряжении 100-250 кВ/мм, на переменном 50-120 кВ/мм), что обеспечивает его надежную эксплуатацию [1].

Основное назначение жидкого диэлектрика – обеспечение изоляции, эффективное охлаждение токоведущих частей высоковольтного оборудования, а также защита целлюлозы от переувлажнения. Для безупречного выполнения своих функций любой жидкий диэлектрик должен обладать высокой электрической прочностью, хорошей теплопроводностью, химической и термической стабильностью, как можно меньшей горючестью и токсичностью, подходящей вязкостью для холодных условий, а также способностью сохранять свои главные свойства на протяжении продолжительного периода эксплуатации при повышенных температурах и высоких электрических напряжениях [2, 3].

В поисках диэлектрика, который бы отвечал многочисленным требованиям, за 130 лет эксплуатации высоковольтного маслонаполненного оборудования были разработаны и опробованы различные изоляционные жидкости: минеральные масла, негорючие синтетические жидкости (например, аскарели или ПХБ - полихлорированные бифенилы), растительные масла, силиконовые жидкости, синтетические и натуральные эфиры, наножидкости. На рисунке 1.1 приведена краткая схема развития исследования и применения изоляционных жидкостей в различном высоковольтном оборудовании.

В наши дни следует выделить такие динамично развивающиеся направления, как создание и изучение свойств биоразлагаемых натуральных и синтетических эфиров, диэлектрических жидкостей с наночастицами, а также смесей эфиров с минеральными маслами.

Практически с момента производства первого высоковольтного трансформатора (1890 г.) и до настоящего момента наиболее массовой изоляционной жидкостью было и остается

минеральное масло, которое является продуктом переработки нефти, получаемым путем ее фракционирования при температуре 300-400°C [4, 5]. В зависимости от содержания основных классов углеводородных соединений минеральные нефтяные масла условно подразделяются на парафиновые (C_{II}), нафтеновые (C_H) и ароматические (C_A) (Таблица 1.1).

Таблица 1.1 - Массовое содержание атомов углерода в нефтяных маслах

Массовое содержание атомов углерода, %	Тип масла		
	Парафиновое	Нафтеновое	Ароматическое
В алкильной цепи C_{II}	58,2	11	22
В нафтеновых циклах C_H	40,2	59	37
В ароматических ядрах C_A	1,6	29	41
Примеры марок масел	ГК, ВГ	Nytro 11GX	ТКп, Т-750

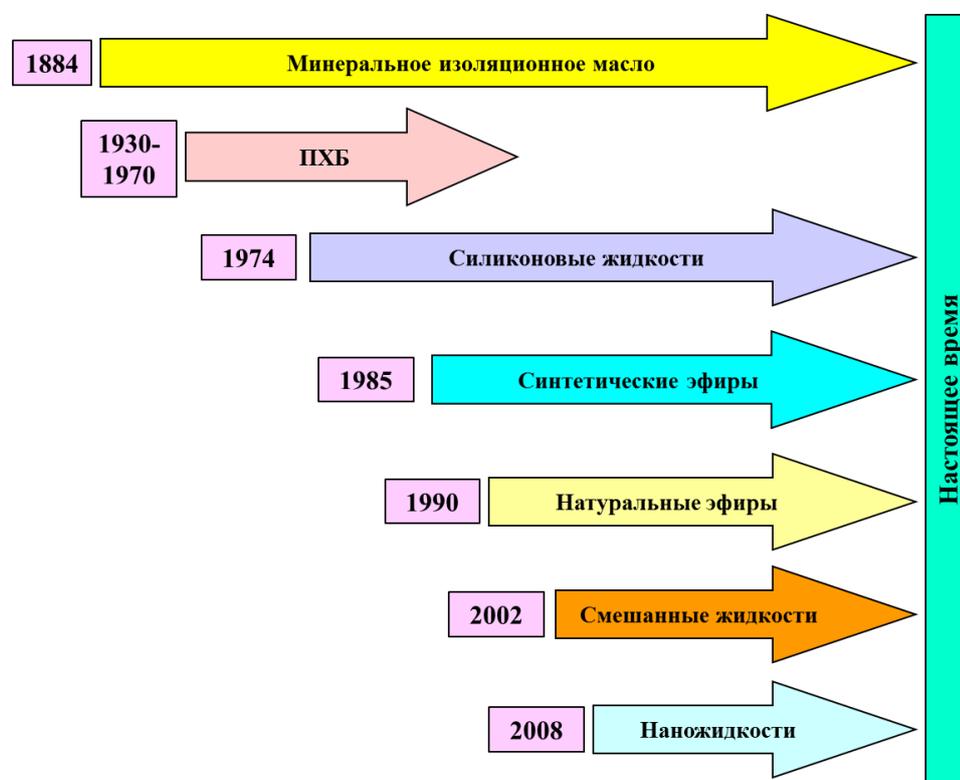


Рисунок 1.1 - Хронология развития исследований изоляционных жидкостей

Самое первое минеральное масло производилось из парафиновых нефтей и содержало большое количество парафиновых углеводородов. Такие масла проявляли высокую температуру застывания, что затрудняло их применения в высоковольтном оборудовании при низких температурах. А присутствие в том или ином количестве непредельных углеводородов (далее – УВ) делало масло чувствительным к быстрому окислению с образованием восковых налетов, снижающих эффективный отвод тепла от токоведущих частей трансформатора [6].

Таблица 1.2 - Основные производители минеральных изоляционных масел

Производитель	Торговое название	Тип изоляционной жидкости	Применение
Nynas AB (Швеция)	Nytro 10XN	Нафтовое минеральное масло	силовые и измерительные трансформаторы, реакторы, вводы до 1150 кВ включительно, выключатели
	Nytro 11GX		
	Nytro 11GBX		
	Nytro 4000X		
	Nytro 4000A		
	Nytro Gemini X		
	Nytro Lyra X		
	Nytro Orion II		
	Nytro Izar II		
	Nytro Bear		
	Nytro Libra		
Nytro Taurus			
Ergon International (Бельгия)	HuVolt	Нафтовое минеральное масло	силовые трансформаторы, выключатели
PetroChina Company Limited (Китай)	Kunlun	Нафтовое минеральное масло	силовые трансформаторы, реакторы, выключатели
Royal Dutch Shell (Нидерланды)	Shell Diala S4 ZX-I	Нафтовое минеральное масло	конденсаторы, трансформаторы, силовые кабели
Calumet Specialty Products (США)	CALTRAN™	Нафтовое минеральное масло	силовое оборудование
	CALTRAN™ 60-00 Group U		
	VOLTESSO™		
НК РОСНЕФТЬ (Россия)	ГК	Парафиновое минеральное масло	силовые и измерительные трансформаторы, реакторы, вводы до 1150 кВ включительно, выключатели
ЛУКОЙЛ (Россия)	ВГ	Парафиновое минеральное масло	силовые и измерительные трансформаторы, реакторы, вводы до 1150 кВ включительно, выключатели
Total (Франция)	Total ISOVOLTINE II (неингиб.)	Нафтовое минеральное масло	трансформаторы, выключатели
	ISOVOLTINE II X (ингиб.)		
REPSOL (Испания)	Repsol Electra 3X	Парафиновое минеральное масло	силовые и распределительные трансформаторы, выключатели
	Repsol Tensión Centauro X	Нафтовое минеральное масло	

Взамен парафиновых масел было предложено применение минеральных масел с несколько большим содержанием нафтеновых углеводородов. В отличие от парафиновых масел, нафтеновые масла характеризовались низкими температурами застывания и обладали большей устойчивостью к окислению. Кроме того, изоляционное масло на основе нафтенов предотвращает образование тяжелых высокомолекулярных соединений (далее - ВМС) и их осаждение на обмотки, охлаждающие ребра, попадание в масляные каналы. Тем самым помогая избегать локального перегрева обмотки трансформатора и подъема температуры изоляционной системы выше рабочей, и, соответственно, продлить срок службы трансформатора в целом [7].

Минеральные масла с большим количеством ароматических УВ, несколько десятков лет эксплуатируемые в высоковольтном оборудовании (например, марки ТКп и Т-750 в России) также, как и парафиновые, склонны к образованию нерастворимых осадков. Положительный момент использования ароматических масел заключается в их способности поглощать газы, которые образуются в результате термического и электрического разложения углеводородных соединений [2, 4, 8, 9].

За последние 50 лет технологии получения минеральных изоляционных масел существенно улучшились, и часть проблем, связанных с высоким содержанием непредельных соединений, низкой стойкостью к окислению, образованием осадков, в настоящее время сведена к минимуму [2]. Благодаря, этому минеральные масла обладают характеристиками, максимально соответствующими действующим требованиям. В то же время, ввиду дефицита нефти с высоким содержанием ароматических углеводородов, было остановлено производство газопоглощающих ароматических масел (например, в России – это минеральные масла марки ТКп, Т-750). В настоящее время во всем мире в промышленных масштабах изготавливаются трансформаторные масла на парафиновой и нафтеновой основе (Таблица 1.2).

В целом минеральные масла хорошо справляются со своими функциями – изоляция и теплоотвод, однако их низкая огнестойкость всегда вызывала беспокойство, особенно при использовании его в электрооборудовании, эксплуатируемом внутри зданий и сооружений (производственные и торговые комплексы, метро, тоннели, полностью закрытые или подземные подстанции и т.д.), что побудило промышленность искать альтернативу минеральным маслам – менее воспламеняющиеся жидкости.

Активные усилия исследователей по поиску негорючих изоляционных жидкостей привели к созданию ряда синтетических жидких диэлектриков, которые относятся к замещенным углеводородам – фторированные УВ, хлорированные дифенилы (например, совол $C_{12}H_5Cl_5$, гексол - смесь 20 % $C_{12}H_5Cl_{5n}$ + 80 % C_4Cl_6 , пиранол, хлорофен, орофен и др.). На рисунке 1.2 приведены общие структурные формулы молекул замещенных УВ, составляющих основу синтетических диэлектрических жидкостей.

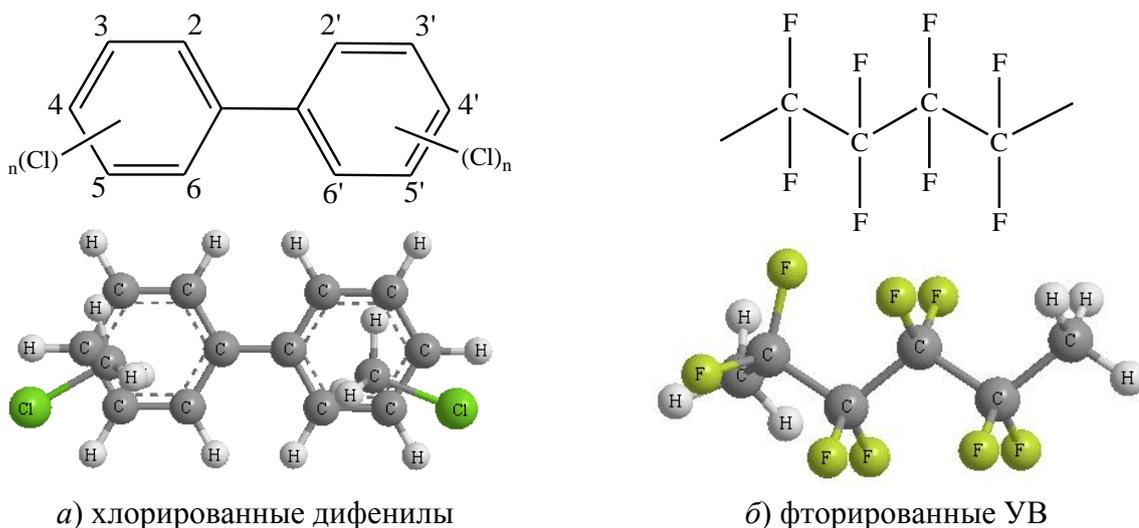
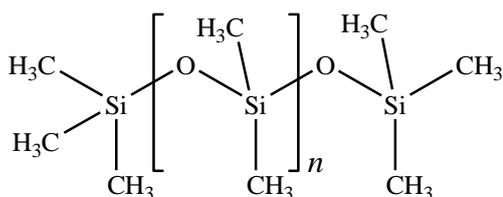


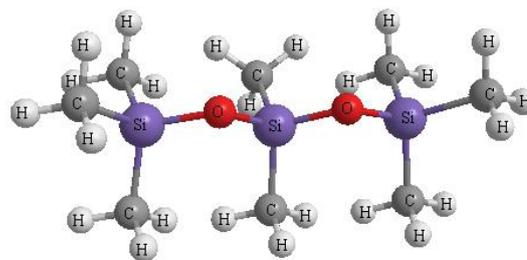
Рисунок 1.2 - Химические структуры молекул замещенных УВ

Самыми яркими представителем замещенных углеводородов является полихлорированные ди- или бифенилы (ПХБ). В 1930 году было установлено, что ПХБ обладают высокой огнестойкостью и лучшими диэлектрическими свойствами, чем минеральное масло. До 1960-х годов ПХБ использовались в качестве изоляционной жидкости для трансформаторов и иного электротехнического оборудования, например, конденсаторов. Однако к 1970 году были подняты экологические проблемы из-за их высокой токсичности. Широкие исследования жидкостей на основе ПХБ привели к новым заявлениям о том, что ПХБ являются чрезвычайно токсичными органическими загрязнителями окружающей среды. Сами ПХБ, а также их продукты горения крайне отрицательно влияют на все живое, способны накапливаться, как в растительном, так и животном организме и вызывать аутоиммунные заболевания не только у настоящего поколения, но и передаваться по наследству новому поколению [10]. Поэтому из-за высокой токсичности ПХБ в 1978 году был задекларирован документ о запрете использования данных жидкостей, а все оборудование, эксплуатируемое с ПХБ, должно быть утилизировано [10, 11]. При этом в нашей стране производство ПХБ осуществлялось до 1993 года, после чего также было запрещено [10]. В настоящее время активно идет вывод из эксплуатации и утилизация ПХБ-содержащего оборудования.

В 80-х годах прошлого века для замены токсичных ПХБ были разработаны силиконовые жидкости. Силиконовое масло представляет собой полимер на основе кремния, структура которого состоит из атомов углерода, кислорода и водорода (Рисунок 1.3). Как правило, полидиметилсилоксановые цепи включают до 40-50 $Si-O$ связей.



2D-структурная формула

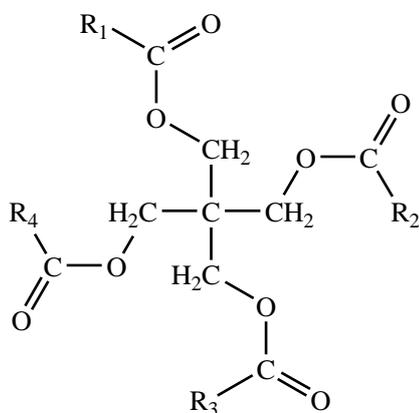


3D- структурная формула

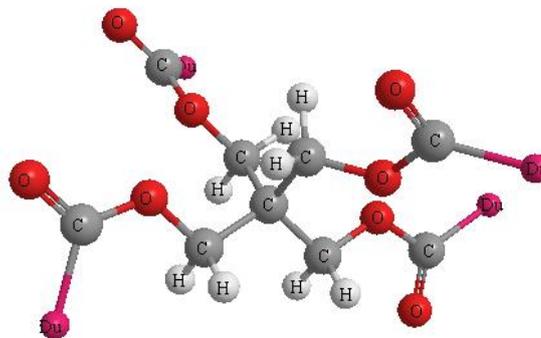
Рисунок 1.3 - Химическая структура молекул полидиметилсилоксанов

В отличие от ПХБ силиконовые масла не проявляют токсичность. Силиконовые жидкости обладают электрическими характеристиками, аналогичными характеристикам минерального масла, хорошими теплоотводящими свойствами, высокой противоокислительной способностью, исключительной термической стабильностью и меньшей горючестью [12].

Высокая стоимость силиконовых масел, высокая вязкость при отрицательных температурах, а также их практически нулевая биоразлагаемость явились стимулом для дальнейшего поиска «идеальной» изоляционной жидкости. В качестве альтернативы силиконовым маслам в 1977 году впервые был синтезирован синтетический эфир, а их массовое производство началось примерно в середине 90-х годов прошлого века [11].



2D-структурная формула



3D- структурная формула

Рисунок 1.4 - Химическая структура молекул синтетического эфира (пентаэритрита и карбоновых кислот) [18, 19]

С точки зрения химического состава, основным веществом в синтетических эфирах являются сложные эфирные соединения многоатомных спиртов (пентаэритрит, неопентилгликоль) с карбоновыми кислотами. Наиболее распространены эфиры на основе четырехатомного спирта – пентаэритрита, структура которого приведена на рисунке 1.4. При этом число атомов углерода в карбоксильном радикале может составлять от C_5 до C_{22} , а

структура этих радикалов может быть как линейной, так и изомерной. Кроме того, все четыре сложноэфирные связи пентаэритрита могут содержать одни и те же жирные кислоты ($R_1 = R_2 = R_3 = R_4$) или четыре разных радикала ($R_1 \neq R_2 \neq R_3 \neq R_4$), что означает разные жирные кислоты с разной структурой [13, 14]. Синтетические эфиры, изготавливаемые на сегодняшний день, в соответствии с европейским стандартом [15] не должны содержать в своем составе атомы галогенов.

Таблица 1.3 - Основные производители синтетических эфиров

Производитель	Торговое название	Тип изоляционной жидкости	Применение
M&I Materials Ltd Hibernia Way Trafford Park (Великобритания)	Midel 7131	Синтетический биоразлагаемый эфир на основе пентаэритрита	распределительные и тяговые трансформаторы, силовые трансформаторы, приводы РПН, трансформаторы внутренней и наружной установки напряжением до 433 кВ
Cargill Incorporated (США)	Envirotemp [®] 360 fluid	Синтетический биоразлагаемый эфир	трансформаторы без герметичной защиты, тяговые трансформаторы
Total (Франция)	Total ISOVOLTINE BIO	Синтетический биоразлагаемый эфир	трансформаторы, реостаты, выключатели
NYCO (Франция)	Nyco Nycodiel 1244	Синтетический биоразлагаемый эфир	тяговые и распределительные трансформаторы, трансформаторы для ветрогенераторов
	Nyco Nycodiel 1255		
	Nyco Nycodiel 1233		
REPSOL (Испания)	Repsol Bio Electra Synth	Синтетический биоразлагаемый эфир	тяговые и распределительные трансформаторы

Широкомасштабные исследования свойств синтетических эфиров показали, что эти жидкости обладают хорошими изоляционными свойствами, прекрасной химической стабильностью, имеют более низкую температуру застывания. При комнатной температуре синтетические эфиры в 20-30 раз больше (800-1300 ppm), чем минеральное масло поглощают влагу без существенного снижения пробивного напряжения. По сравнению с изоляционными нефтяными маслами температура воспламенения и вспышки синтетических эфиров намного выше. Синтетические эфиры, в отличие от минеральных масел, гораздо в большей степени поддаются биологическому разложению (не менее 80 %) [13, 16, 17]. Однако стоимость их намного выше, чем масел на нефтяной основе.

В настоящее время крупными производителями синтетических эфиров являются M&I Materials Ltd Hibernia Way Trafford Park (Великобритания), Cargill Incorporated (США), NYSCO (Франция), которые выпускают жидкости под торговыми марками Midel 7131, Envirotemp[®] 360 fluid, Nycodiel соответственно (Таблица 1.3).

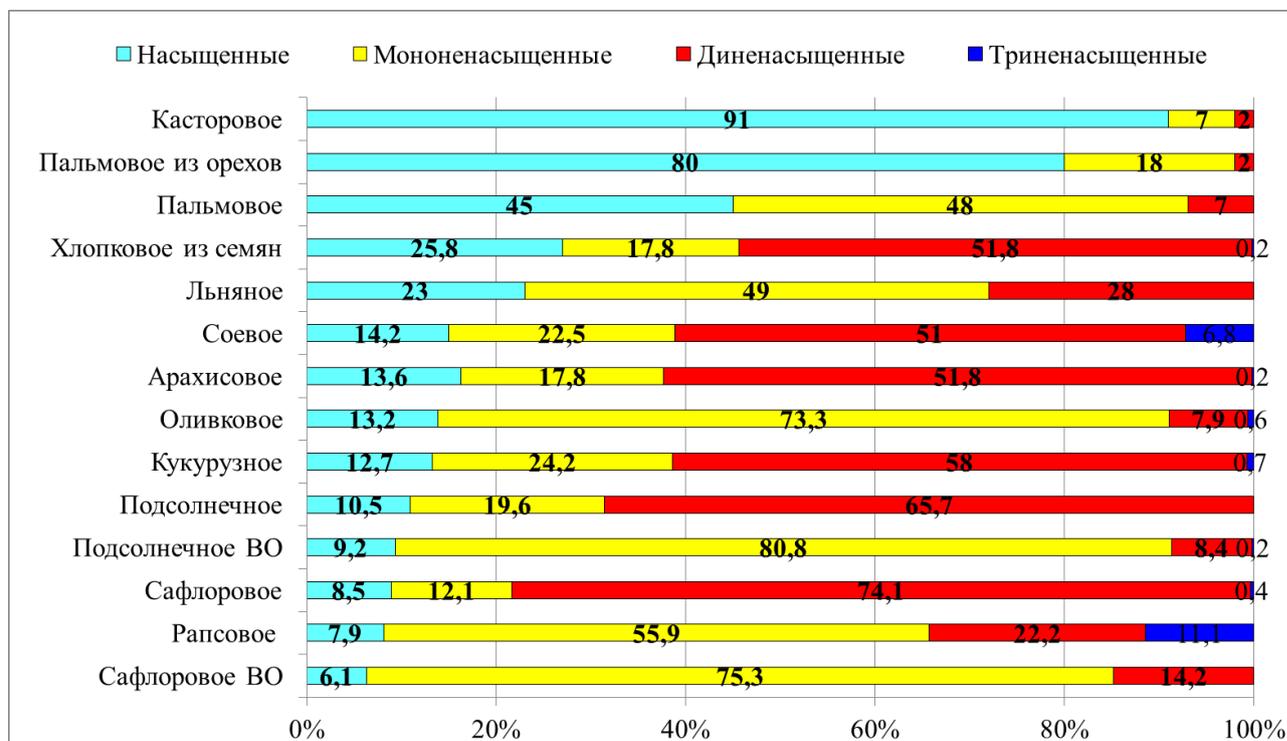


Рисунок 1.5 - Жирнокислотный состав некоторых растительных масел [2, 13, 23]

Стремление к созданию полностью биоразлагаемой изоляционной жидкости начало реализовываться в 1990-х годах. Наиболее перспективной и доступной заменой минеральных масел в качестве биоразлагаемого диэлектрика рассматриваются *растительные масла*. Они извлекаются естественным образом из семян, цветов или плодов различных растений (кешевина, подсолнух, рапс, оливки, пальма, лен, кокос и др.). Растительные масла относятся к экологически чистым возобновляемым жидкостям. Многочисленными исследованиями установлено, что растительные масла обладают высокой способностью к биологическому разложению (более 95 %), являются менее токсичными и имеют высокие температуры воспламенения (более 300 °С) [18, 19]. По сравнению с минеральными маслами растительные масла растворяют воду в большом количестве (порядка 500 ppm), сохраняя при этом приемлемый уровень пробивного напряжения [18]. Растительные масла могут компенсировать большинство основных недостатков, связанных с применением нефтяных масел, например, высокую вероятность воспламенения при аварии и неблагоприятные экологические последствия в случае утечки масла. Однако наличие различных ненасыщенных жирных кислот

в относительно чрезмерном количестве (Рисунок 1.5) делает растительные масла уязвимыми к быстрому окислению [20]. При этом термическая нестабильность масел увеличивается по мере перехода от моно- к триненасыщенным кислотам. Иными словами, масло с содержанием какой-либо триненасыщенной жирной кислоты быстрее поддается окислению, чем масло с равноценным содержанием мононенасыщенной кислоты. Присутствие металлических катализаторов (медь, железо, цинк и др.) значительно усугубляет ситуацию [22].

В результате разносторонних исследований сделан вывод о том, что изоляционные жидкости на основе многих растительных масел по тем или иным требованиям не подходят для применения их в качестве изолирующей и теплоотводящей среды в силовых трансформаторах. Например, кокосовое масло несовместимо для применения его в холодных условиях или при высоких напряжениях, поскольку при отрицательной температуре оно кристаллизуется, под воздействием кислорода воздуха, температуры и высокого напряжения быстро окисляется, превращаясь в густую темную массу – полимеризуется (Рисунок 1.6, а) [24]. Аналогичная ситуация происходит и с другими растительными маслами, в частности пальмовым и рапсовым маслом (Рисунок 1.6, б) [25, 26].

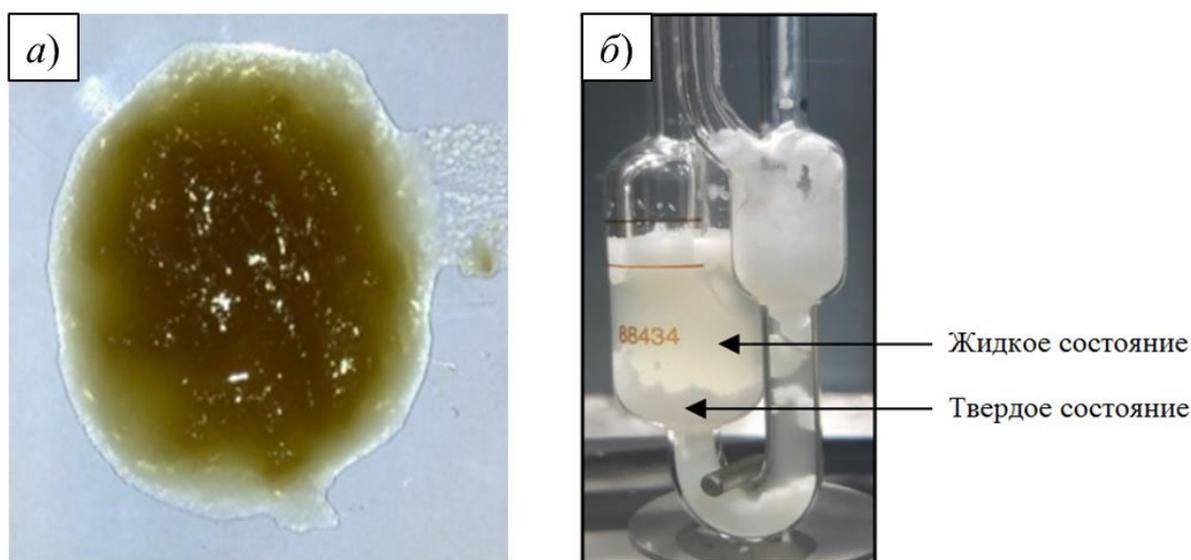


Рисунок 1.6 – Состояние растительных масел: а) кокосовое масло (после 84 дней окисления при температуре 150 °С); б) рапсовое масло (после охлаждения до -34 °С) [24, 26]

Несколько позже было найдено решение по улучшения свойств масел на растительной основе, в том числе повышение стабильности против окисления путем этерификации жирных кислот. Установлено, что эфиры глицерина с жирными кислотами являются наиболее термически и химически стабильными соединениями, так были созданы новые изоляционные жидкости - натуральные эфиры. Основой для производства натуральных эфиров в большей степени служат соевое, рапсовое и подсолнечное масло [27-30].

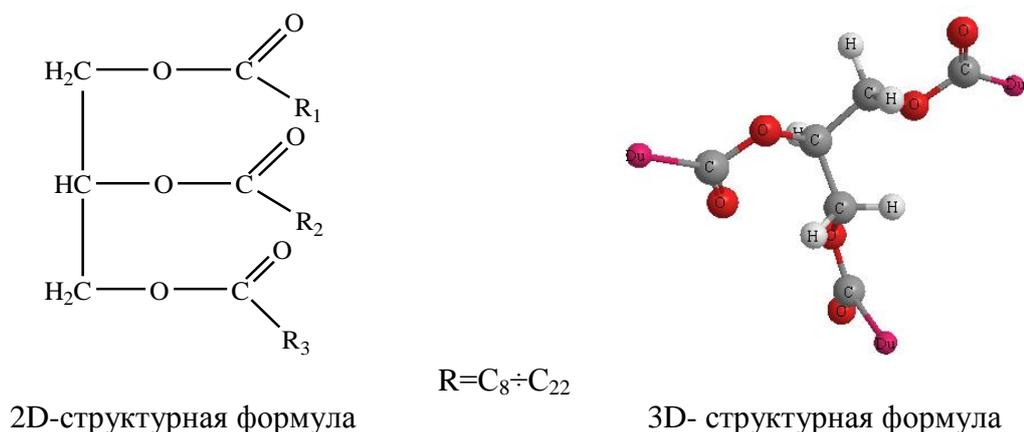


Рисунок 1.7 - Химическая структура молекул натурального эфира

С точки зрения химического строения, натуральные эфиры относятся к жирам, представляющим собой триглицериды – сложные эфиры трехатомного спирта глицерина и трех высокомолекулярных жирных кислот (Рисунок 1.7). Жирные кислоты имеют, как правило, неразветвленную цепь из атомов углерода – радикалы R_1 , R_2 , R_3 . Длина этих цепочек R_1 , R_2 , R_3 может состоять из нескольких атомов углерода, как правило, от C_8 до C_{22} , в которых может содержаться от нуля до трех двойных связей. В состав натурального эфира могут входить одинаковые ($R_1 = R_2 = R_3$) или разные ($R_1 \neq R_2 \neq R_3$) кислотные остатки.

Применение такой «зеленой» и безвредной с точки зрения экологии изоляционной жидкости в высоковольтных трансформаторах началось в конце 20 века [13]. Так, в 1996 году был сконструирован первый прототип трансформатора, в котором в качестве изолирующей среды использовался натуральный эфир. Массовое производство трансформаторов, заливаемых «зелеными» диэлектриками - натуральными эфирами началось в 1999 году. В этом же году американским отделением швейцарской компании АВВ был получен первый патент на коммерческую изоляционную жидкость на основе растительного масла с торговым названием ВЮТЕМР [27]. Чуть позже компанией Cargill Incorporated (США) была представлена изоляционная жидкость на основе растительного масла под торговой маркой Envirotemp FR3 [30]. В октябре 2019 года Шведская компания Nynas АВ пополнила ассортимент коммерческих натуральных эфиров на рынке трансформаторной углеводородной жидкостью на биологической основе, изготовленной из возобновляемых источников, под торговым названием NYTRO BIO 300X [31].

В настоящее время крупными производителями биоразлагаемых натуральных эфиров и растительных масел являются зарубежные компании, перечисленные в таблице 1.4.

Таблица 1.4 - Основные производители натуральных эфиров

Производитель	Торговое название	Тип изоляционной жидкости	Применение
M&I Materials Ltd Hibernia Way Trafford Park (Великобритания)	Midel eN 1204	Натуральный эфир на основе масла из рапса/канолы	распределительные и тяговые трансформаторы, трансформаторы с герметичной защитой
	Midel eN 1215	Натуральный эфир на основе соевого масла	
Cargill Incorporated (США)	Envirotemp FR3®	Натуральный эфир на основе рапсового масла	трансформаторы с герметичной защитой, реакторы, выключатели
Nynas AB (Швеция)	Nytro BIO 300X	Углеводородная жидкость на биологической основе	силовые трансформаторы, реакторы
Hitachi ABB Power Grids (Швейцария)	Biotemp®	Диэлектрическая жидкость на основе высокоолеинового подсолнечного масла	распределительные и тяговые трансформаторы
A&A Fratelli Parodi Spa (Италия)	Paryol ELECTRA 7426®	Диэлектрическая жидкость на основе растительных масел	распределительные и тяговые трансформаторы
REPSOL (Испания)	Repsol Bio Electra	Натуральный эфир	распределительные и тяговые трансформаторы

Наряду с такими положительными свойствами, как высокая способность к биологическому разложению (более 95 %), большая влагоемкость, низкая токсичность, высокая температура воспламенения (более 300 °С), возобновляемость сырья, натуральные эфиры проигрывают минеральным маслам по стоимости, температуре застывания, плотности, вязкости, и особенно по стойкости к окислению [30, 32, 33]. Поэтому с целью улучшения свойств изоляционных жидкостей, в том числе натуральных эфиров, в последнее время в область создания «идеального» диэлектрика уверенно внедряются нанотехнологии.

Концепция жидкого «нанодиэлектрика» предложена рядом ученых еще в 1994 году, но активно данное направление развивается с 2008 года [34]. *Наножидкости* состоят из базовой жидкости (минеральное масло, синтетический эфир или натуральный эфир), в которой диспергированы и находятся во взвешенном состоянии частицы размером 1-100 нм (1 нм = 10⁻⁹ м). Наноразмерные добавки обладают большой поверхностью раздела фаз, за счет чего они практически не оседают в жидкой среде, тем самым преобразуя некоторые характеристики базовой жидкости. Наночастицы некоторых веществ в определенных концентрациях призваны улучшать электроизоляционные свойства, теплопроводность, а также термическую и химическую стабильность диэлектрической жидкости [27, 30, 34-37]. В таблице 1.5 приведены некоторые сведения о веществах-наночастицах и их влиянии на свойства жидкого диэлектрика.

Таблица 1.5 - Влияние наночастиц некоторых веществ на характеристики изоляционных жидкостей [34-47]

Наночастицы и их концентрация в базовой жидкости	Базовая жидкость	Наблюдаемый эффект
TiO ₂ оксид титана (IV) 1% масс.	Минеральное масло	- Увеличение пробивного напряжения в 1,4 раза; - Ухудшение диэлектрических свойств минерального масла при большом содержании частиц TiO ₂ (на уровне 5-40 % масс.); - Снижение удельного сопротивления масла; - Увеличение термической стабильности масла.
Смесь Al ₂ O ₃ и AlN, олеиновой кислоты 0,01% масс.	Минеральное масло	- Увеличение теплопроводности масла; - Незначительное увеличение вязкости.
Al ₂ O ₃ оксид алюминия 20 мг/л	Минеральное масло	- Улучшение электрической прочности масла; - Снижение удельного сопротивления масла; - Увеличение диэлектрических потерь.
SiO ₂ оксид кремния 1% масс.	Минеральное масло	- Повышение электрической прочности сухого масла, как свежего, так и окисленного; - Значительное снижение пробивного напряжения по мере увлажнения масла.
Fe ₃ O ₄ закись-окись железа (смесь FeO·Fe ₂ O ₃ минерал магнетит) 1% масс.	Минеральное масло Смесь натурального эфира и минерального масла	- Повышение пробивного напряжения модифицированного масла в 1,26 раза по сравнению с немодифицированным; - Более эффективное улучшение диэлектрических характеристик минерального изоляционного масла, по сравнению со смесью натурального эфира и масла. - Снижение удельного сопротивления минерального масла; - Увеличение диэлектрических потерь масла.
ZnO оксид цинка	Соевое и пальмовое масло	- Повышение пробивного напряжения модифицированного растительного масла.
BN нитрид бора 0,1% масс.	Минеральное масло	- Повышение термической стабильности масла; - Увеличение теплопроводности масла.
Наноалмаз 0,12% масс.	Минеральное масло	- Улучшение электрической прочности и срока службы минерального масла; - Повышение теплопроводности минерального модифицированного масла на 14,5 % по сравнению с немодифицированным; - Незначительное увеличение вязкости.
Фуллерен C ₆₀ (150-250) мг/л	Минеральное масло	- Поддержание стабильно высокого значения пробивного напряжения в процессе старения; - Снижение диэлектрических потерь в процессе старения; - Снижение водопоглощающей способности масла с увеличением содержания C ₆₀ .

Несмотря на многочисленные работы по созданию и исследованию наножидкостей, остается нерешенными множество вопросов, связанных с их применением в высоковольтном оборудовании. Кроме того, можно отметить как положительное влияние наночастиц на базовую изоляционную жидкость, так и отрицательное. Так, анализ данных показывает, что добавление наночастиц (Fe_3O_4 , TiO_2 , Al_2O_3) снижает удельное сопротивление минерального изоляционного масла и увеличивает диэлектрические потери [45-48]. Вязкость наножидкостей выше, чем у любой базовой диэлектрической жидкости, что усложнит пуск трансформатора или другого оборудования после длительного простоя при отрицательных температурах. Ничего неизвестно о совместимости таких наножидкостей с конструкционными материалами трансформаторов или иного высоковольтного оборудования. Не исследованы такие важные для эксплуатации вопросы, как механизм развития разряда в наномодифицированном масле, процесс развития ползущего разряда по поверхности, погруженного в наножидкость картона, влияние наночастиц на развитие стримеров и т.д. К тому же в некоторых исследованиях получены противоречивые результаты, видимо, обусловленные разной концентрацией добавляемых наночастиц. Это указывает на отсутствие четкого понимания, наночастицы каких веществ и в какой концентрации будут приводить к получению диэлектрика со строго заданными характеристиками. Соответственно, на данный момент не существует ни одного стандарта по созданию, применению, оценке качества как новой, так и эксплуатационной наножидкости. Тем не менее, текущие исследования расширяют наши знания о фундаментальных механизмах взаимодействия наночастиц с разными базовыми жидкостями (минеральные масла, синтетические и натуральные эфиры). Постоянно растущий спрос на электроэнергию приведет к спросу на маслonaполненные трансформаторы с более высокими характеристиками. Наножидкости, имеющие превосходные тепловые и электроизоляционные характеристики, могут помочь в создании более мощных трансформаторов без увеличения их размеров, что является экономически выгодным решением для производителей электротехнического оборудования. Но это все в будущем, так как пока исследования в области поиска формулы оптимальной наножидкости все еще находятся на начальной стадии.

1.2 Анализ основных свойств минерального масла и альтернативных изоляционных жидкостей

В 2009 году в одном из регионов Китая была запущена в эксплуатацию ЛЭП ультравысокого напряжения (УВН) 1000 кВ [48]. В этом же году прошли типовые испытания первого в мире высоковольтного трансформатора напряжением 1100 кВ, изготовленного компанией Siemens [48]. Все это указывает на то, что наступает эра сверхвысоковольтной

передачи электроэнергии. Быстрый рост напряжения в электросети, а также спрос на бесперебойное электроснабжение ведет к повышению и без того строгих требований к характеристикам изоляционной системы, в том числе к диэлектрическим жидкостям, применяемых в силовых трансформаторах.

В современной энергетике к свойствам изоляционных жидкостей предъявляются требования разного характера, которые можно объединить в 5 основных групп: электрофизические, физические и физико-химические, технические, экономические и экологические (Рисунок 1.8).

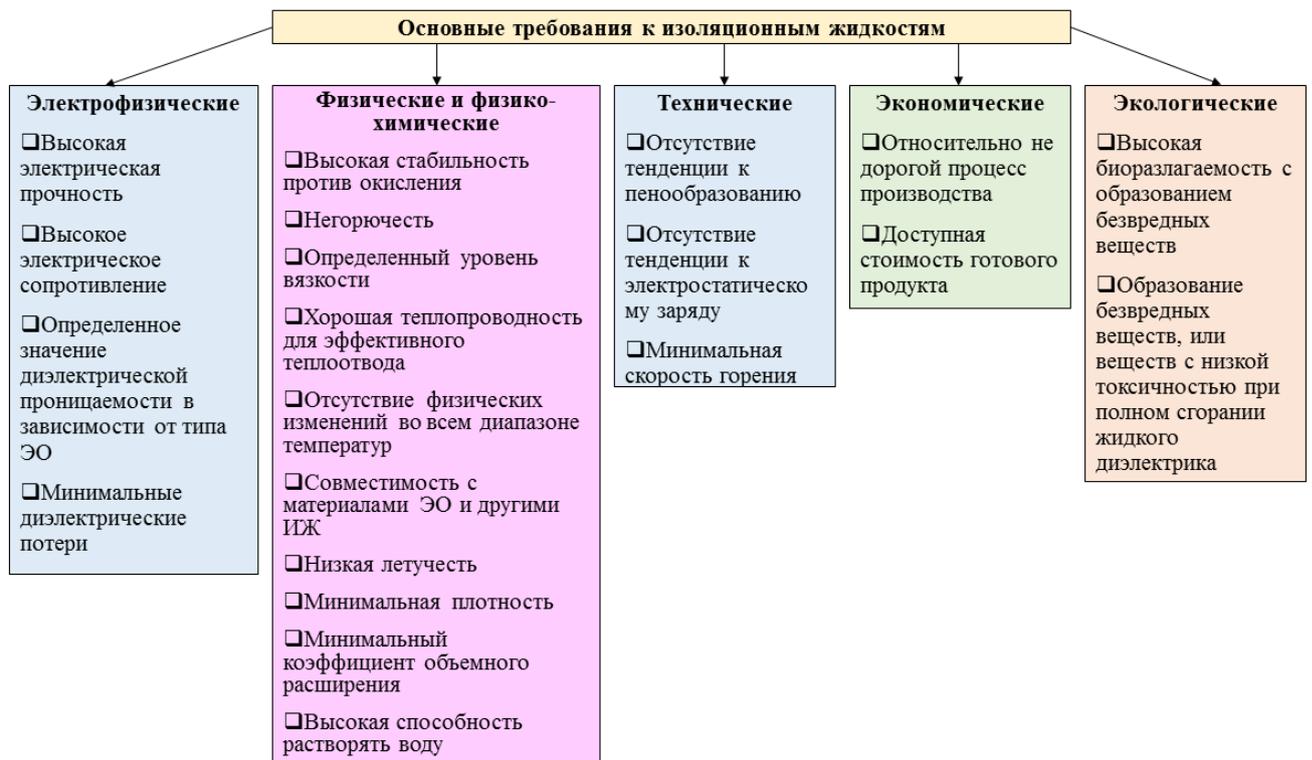


Рисунок 1.8 - Основные требования к изоляционным жидкостям [2-5]

Для выполнения своих важных функций в высоковольтном оборудовании диэлектрическая жидкость должна в максимальной степени отвечать существующим требованиям. Как показывает практика, минеральное нефтяное масло соответствует далеко не всем современным требованиям. Однако и жидкости, которые предназначены в качестве альтернативного варианта трансформаторному маслу, также имеют свои недостатки и преимущества.

Стандартами ИЕС 60296 [49], ИЕС 61099 [15], ИЕС 62770 [50] определены области использования изоляционных жидкостей, а также предельные значения по каждому контролируемому показателю (Таблица 1.6). В частности, ИЕС 60296 применяется в отношении

неиспользованных минеральных изоляционных масел, предназначенное для заливки в трансформаторы, выключатели и другое высоковольтное маслонаполненное оборудование, в котором требуется изоляция и отвод тепла от нагретых частей. В нормативных документах ИЕС 61099 и ИЕС 62770 приведены требования к новым синтетическим органическим сложноэфирным жидкостям и натуральным эфирам соответственно, которые ранее не использовались в электрооборудовании. Область применения сложноэфирных жидкостей аналогичная минеральным изоляционным маслам.

Таблица 1.6 - Требования к качеству неиспользованных изоляционных жидкостей

Показатель НД на метод испытаний	Минеральное масло [ИЕС 60296]	Синтетический эфир [ИЕС 61099]	Натуральный эфир [ИЕС 62770]
Физические свойства			
Внешний вид ГОСТ Р 54331, ИЕС 60296, ИЕС 61099 7.1.2, ИЕС 62770 4.2.1	Прозрачная жидкость без взвеси и осадка	Прозрачная жидкость без взвеси и осадка	Прозрачная жидкость без взвеси и осадка
Цвет	не более 1,0 ГОСТ 20284	не более 200 ISO 2211	не более 1,5 ASTM D1500
Плотность при 20 °С, кг/дм ³ ГОСТ Р 51069, ISO 12185 ASTM D4052, ISO 3675	не более 0,895	не более 1,000	не более 1,000
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при -30 °С при -20 °С при 0 °С при 40 °С при 50 °С при 100 °С ГОСТ 33, ISO 3675, ISO 3104, ASTM D445	не более 1800 не норм. не норм. не более 12 не более 9 не норм.	не норм. не более 3000 не норм. не более 35 не норм. не норм.	не норм. не норм. не более 500 не более 50 не норм. не более 15
Температура застывания/потери текучести, °С ГОСТ 20287(А), ISO 3016, ASTM D97	не выше - 45	не выше - 45	не выше -10
Температура вспышки в закрытом тигле, °С ГОСТ 6356, ISO 2719, ASTM D93	не менее 135	не менее 250	не менее 250
Температура воспламенения в открытом тигле, °С ГОСТ 4333, ISO 2592, ASTM D92	не менее 165	не менее 300	не менее 300

Поверхностное натяжение на границе масло-вода, мН/м ГОСТ 55413, ASTM D971	не менее 40	не норм.	не норм.
Электрические свойства			
Электрическая прочность, кВ ГОСТ 6581, IEC 60156	не менее 30	не менее 45	не менее 35
Фактор диэлектрических потерь при 90 °С, 50/60 Гц ГОСТ 6581, IEC 60247	не более 0,005	не более 0,03	не более 0,05
Удельное объемное сопротивление, ГОм·м, при 90 °С IEC 60247	не норм.	не менее 2	не менее 2
Газостойкость в электрическом поле, мкл/мин IEC 60628 (A), ASTM D2300	не норм.	не норм.	не норм.
Химические свойства			
Содержание воды, г/г IEC 60814, ASTM D1533	не более 30	не более 200	не более 200
Кислотное число, мг КОН/г масла ГОСТ 5985, IEC 62021.2, IEC 62021.3, ASTM D974	не более 0,01	не более 0,03	не более 0,06
Содержание серы, % ASTM D4294, ASTM D2622	не норм.	не опред.	не норм.
Коррозионная сера IEC 62535, ASTM D1275B DIN 51353	не корр.	не норм.	не корр.
Содержание механических примесей ГОСТ 6370	отсут.	не опред.	не опред.
Массовая доля присадок, % IEC 60666	0,25 ÷ 0,40	не опред.	не более 5
Содержание 2-фурфурола, мг/кг IEC 61198	не более 0,1	не норм.	не норм.
Стабильность против окисления: -общее кислотное число, мг КОН/г -массовая доля осадка, % -тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С - кинематическая вязкость, мм ² /с, при 40 °С	500 ч/120 °С IEC 61125 (C) не более 0,15 не более 0,05 не более 0,05 не норм.	164 ч/120 °С IEC 61125 (C) не более 0,3 не более 0,01 не норм. не норм.	48 ч/120 °С IEC 61125 (C) ASTM D2440 не более 0,6 не норм. не более 0,5 увеличение не более чем на 30%

Экологические свойства			
Содержание полихлорированных бифенилов (ПХБ), мг/кг IEC 61619	отсут.	не опред.	не опред.
Массовая доля полициклических ароматических соединений, % IEC 61619, IEC 60590	не более 3	не опред.	не опред.
Биоразлагаемость за 28 дней, % OECD 301B, OECD 301D, CEC-L-33	не норм.	не менее 60	не менее 60
Классификация по пожаробезопасности IEC 61039	Класс О	Класс К	Класс К

Примечание: НД – нормативный документ; не норм. – показатель может определяться для информации, но значение его не нормируется; отсут. – отсутствие; не корр. – не коррозионно; не опред. – определение данного показателя не требуется.

1.2.1 Физические свойства

Плотность является важным физическим параметром для всех диэлектрических жидкостей, особенно для нормальной работы изоляционной системы в условиях отрицательных температур. Дело в том, что в эксплуатации при охлаждении жидкости и наличии в ней избыточной влаги при минусовой температуре может возникать процесс кристаллизации воды. Для того чтобы происходило осаждение льда, образовавшегося в жидкости, разница плотностей льда и жидкого диэлектрика должна составлять по меньшей мере 0,01. Плотность льда 0,92 кг/дм³. Следовательно, плотность изоляционной жидкости при 0 °С должна быть не более 0,91 кг/дм³. Стоит заметить, что нормативные документы [15, 50] по использованию альтернативных биожидкостей в электрооборудовании устанавливает граничное значение плотности не более 1,00 кг/дм³ при температуре 20 °С (Таблица 1.6).

Минеральное масло при температуре 25 °С имеет самую низкую плотность из всех предлагаемых изоляционных жидкостей от 0,83 до 0,89 кг/дм³ (Рисунок 1.9). Плотность масла приближается к плотности льда при очень низких температурах (около минус 40 °С) [2]. С повышением температуры плотность трансформаторного масла снижается.

Плотность масла, не содержащего свободных твердых углеводородов, может быть определена по формуле Д.И. Менделеева:

$$\rho_t = \rho_0(1 - \beta t) \quad (1.1)$$

где ρ_t - плотность при температуре t в °С; ρ_0 - плотность при 0 °С; β - температурный коэффициент плотности (коэффициент объемного расширения), для трансформаторных масел принимается равным 0,00065.

Таблица 1.7 – Физические свойства изоляционных жидкостей [16, 17, 30]

Показатель	ММ	СЖ	СЭ	НЭ
Плотность при 25 °С, кг/дм ³	0,83 ÷ 0,89	0,96 ÷ 1,10	0,90 ÷ 1,00	0,87 ÷ 0,92
Кинематическая вязкость, мм ² /с, при минус 20 °С	720 ÷ 800	140 ÷ 180	1150 ÷ 1400	1400 ÷ 1800
при 0 °С	76 ÷ 125	81 ÷ 92	230 ÷ 250	206 ÷ 276
при 25 °С	25	-	65	-
при 40 °С	3 ÷ 16	35 ÷ 50	14 ÷ 29	32 ÷ 40
при 100 °С	2 ÷ 3	15 ÷ 17	4 ÷ 6	9
Поверхностное натяжение на границе фаз масло-вода, мН/м	40 ÷ 45	-	27 ÷ 39	25 ÷ 36
Теплопроводность при 20 °С, Вт/м·К	0,11 ÷ 0,16	0,15	0,15 ÷ 0,17	0,17
Коэффициент объемного расширения, 1/°С	0,00065	0,00104	0,00079	0,00074
Удельная теплоемкость при 25 °С, кДж/(кг·К)	1,63 ÷ 2,00	1,46 ÷ 1,53	1,80 ÷ 2,30	1,50 ÷ 2,38
Температура застывания, °С	-30 ÷ -63	-50 ÷ -60	-40 ÷ -60	-10 ÷ -33
Температура вспышки в закрытом тигле, °С	125 ÷ 175	300 ÷ 310	250 ÷ 310	310 ÷ 343
Температура воспламенения, °С	110 ÷ 185	340 ÷ 360	300 ÷ 322	300 ÷ 370
Температура самовоспламенения, °С	330	440	435	420
Теплота горения, МДж/кг	46,1	32,1	31,6	37,5
Классификация по пожаробезопасности [ИЕС 61039]	О	К3	К3	К2

Закон Менделеева соблюдается также для других жидких диэлектриков, с учетом соответствующих коэффициентов объемного расширения, которые приведены в таблице 1.7.

Плотность силиконовой и сложноэфирных жидкостей намного больше, чем плотности минерального масла при 0 °С (Рисунок 1.11). Изоляционные жидкости с высокими значениями плотности при низких температурах нежелательны вследствие возможности всплывания кристаллов льда. В случае низкого уровня диэлектрической жидкости в баке трансформатора

такие кристаллические включения могут спровоцировать пробой между витками изоляции или по поверхности.

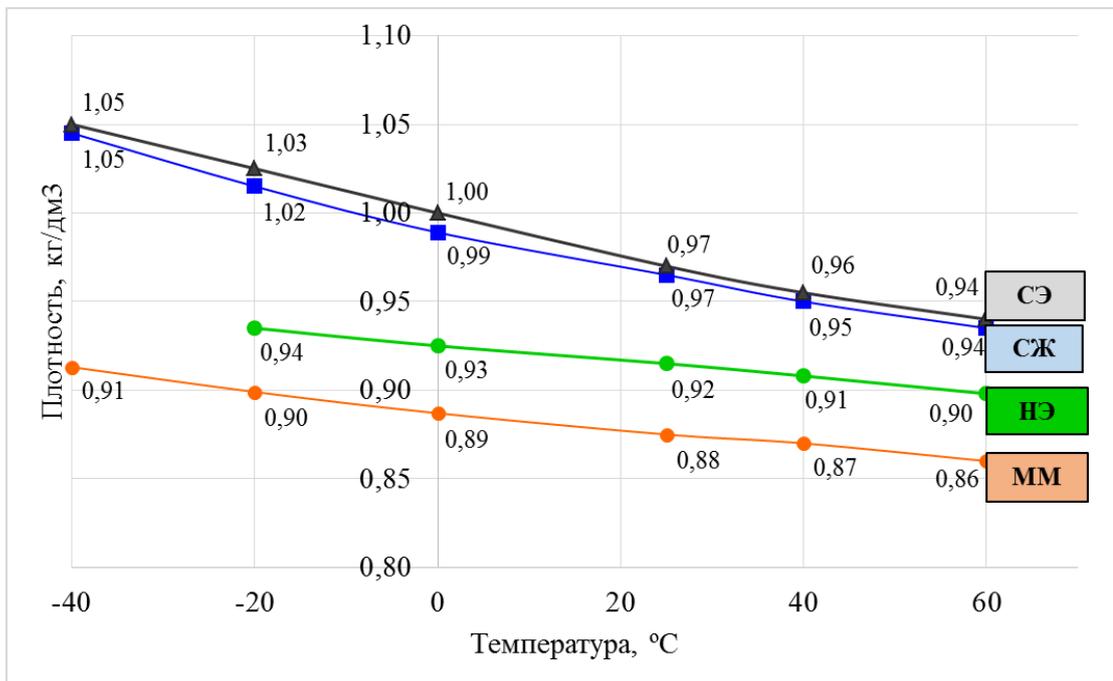


Рисунок 1.9 – Плотность разных изоляционных жидкостей в зависимости от температуры [16, 17, 30]

В процессе работы силового трансформатора в результате тепловых потерь происходит нагревание обмоток и магнитопровода, поэтому одной из основных функций масла является эффективный отвод тепла или охлаждение. Наиболее важным параметром для передачи тепла является *кинематическая вязкость*. Чем меньше вязкость, тем лучше осуществляется циркуляция жидкости, и тем эффективнее происходит передача тепла от нагретых частей трансформатора к стенкам бака и в элементы системы охлаждения. Жидкость с высокой вязкостью может спровоцировать перегрев деталей активной части, и, как следствие, тепловой пробой изоляции трансформатора. В отличие от силиконовой и сложноэфирных жидкостей, имеющих высокую вязкость, минеральное масло эффективно передает тепло в диапазоне положительных температур (Рисунок 1.10). Силиконовая жидкость имеет высокий индекс вязкости и, следовательно, обладает лучшей текучестью при отрицательной температуре и более высокой вязкостью при положительной рабочей температуре. При температурах ниже температуры окружающей среды самая высокая вязкость у натуральных и синтетических эфиров, что может создавать проблемы во время «холодного пуска» трансформатора [51].

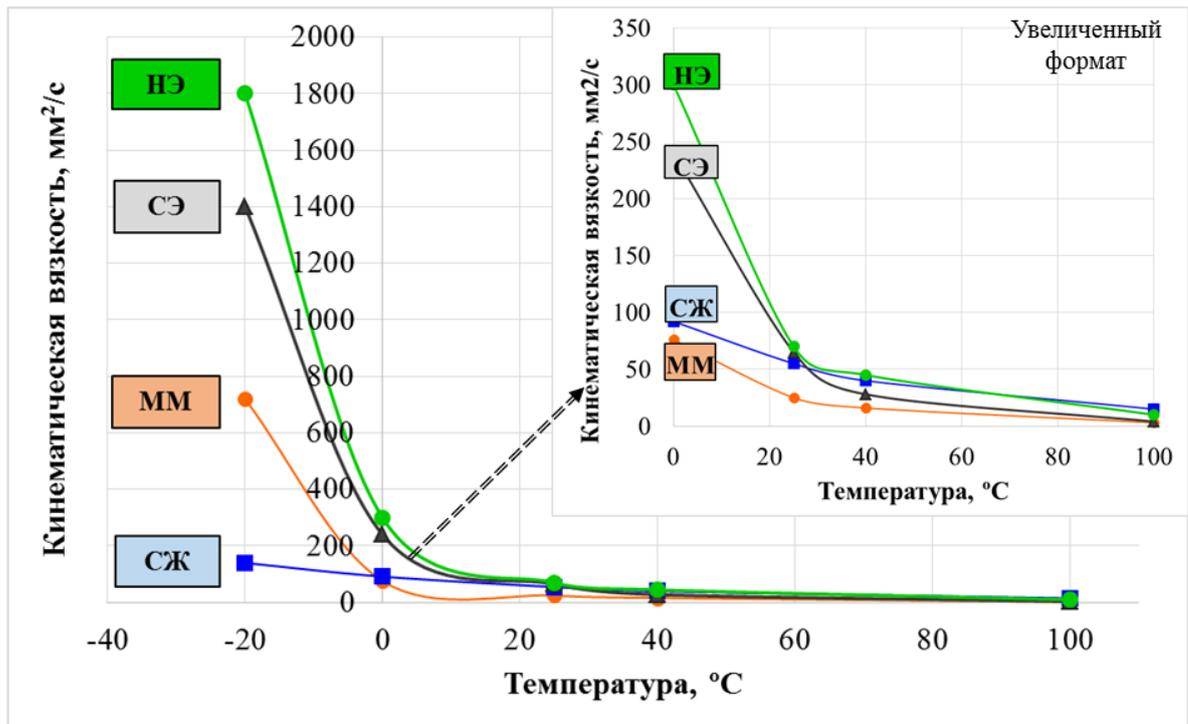


Рисунок 1.10 – Кинематическая вязкость изоляционных жидкостей

Охлаждение за счет циркуляции диэлектрической жидкости является основным способом отвода тепла в силовых трансформаторах и высокая вязкость может вызвать повышение температуры горячих точек внутри оборудования в диапазоне рабочих температур от 50 °C до 70 °C. В работе [52] приводится расчетная модель распределения температурного поля в распределительном трансформаторе мощностью 10 МВА, заполненном минеральным маслом, синтетическим эфиром и натуральным сложным эфиром. Авторами показано, что после достижения устойчивого состояния теплового потока максимальная температура в верхней части обмотки на уровне входа в радиатор в случае минерального масла составляет 65,2 °C, природного сложного эфира 66,3 °C и синтетического эфира 66,5 °C (Рисунок 1.11). Температура натурального эфира на 1,1 °C, а в случае синтетического эфира на 1,3 °C выше температуры минерального масла. Принимая во внимание 6-градусное правило, которое гласит, что при увеличении температуры изоляции на каждые 6 градусов срок службы изоляционной бумаги сокращается вдвое, такая разница в вязкости и температуре имеет большое значение для нормальной работы трансформатора.

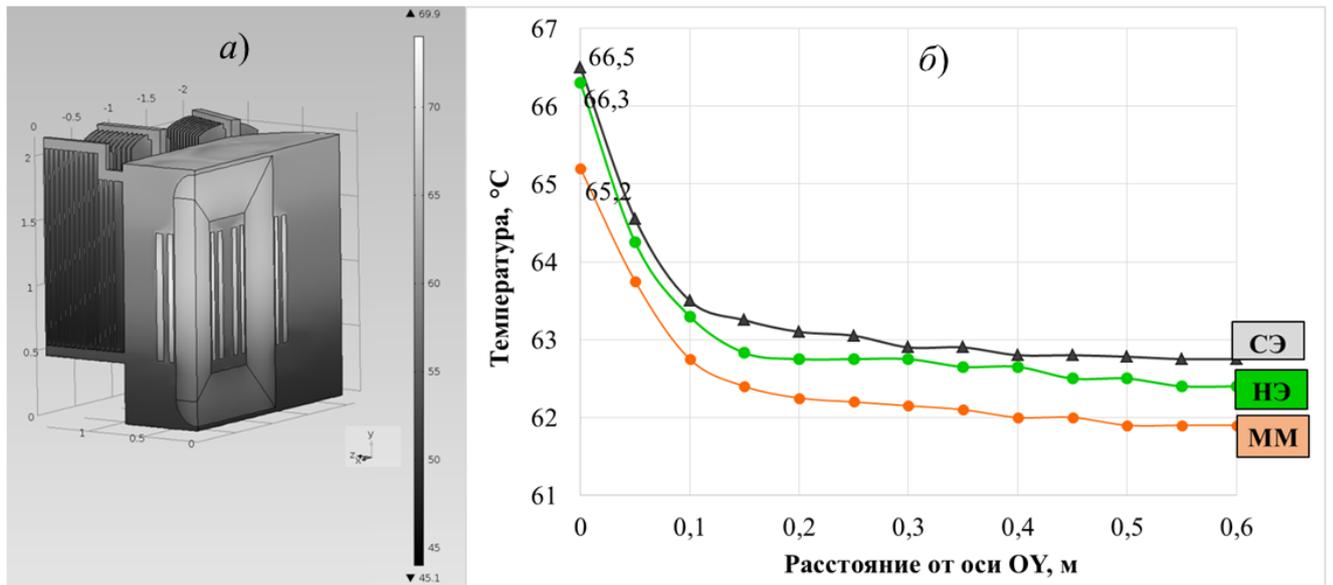


Рисунок 1.11 – а) Модель распределительного трансформатора мощностью 10 МВА;
 б) Распределение температурного поля в изоляционной жидкости на участке обмотка-внутренняя поверхность бака на высоте входа в радиатор [52]

В работах [53-57] также отмечается, что использование изоляционных жидкостей с высокой вязкостью в трансформаторе, в частности сложноэфирных жидкостей, приводит к повышению температуры обмоток и магнитопровода в среднем на 1-5 °С выше по сравнению с минеральным маслом. По данным авторов [58] температура наиболее нагретой горячей точки обмотки в растительных маслах примерно на 20 °С больше по сравнению с минеральными маслами. В случае силовых трансформаторов (например, 160 МВА) повышение температуры трансформаторов, заполненных сложными эфирами, может быть даже больше по сравнению с температурой трансформатора, заполненного минеральным маслом. Поэтому при использовании синтетического или натурального эфира, следует учитывать изменение геометрии трансформатора (увеличение его размера), уменьшение нагрузки (на 10 % и более), замену традиционной крафт-бумаги на бумажную изоляцию с повышенной нагревостойкостью или модификацию системы охлаждения (расширение внутреннего диаметра радиатора и увеличение количества ребер радиатора на 25 %) [53-56]. Существенным недостатком натуральных сложноэфирных жидкостей является их способность к полимеризации в процессе их старения, что ведет к росту вязкости [59]. К тому же, высокая вязкость изоляционной жидкости приводит к увеличению затрат и времени на обработку жидкого диэлектрика, а также на пропитку твердой изоляции [60, 61].

При эксплуатации маслonaполненного высоковольтного оборудования, особенно в регионах с холодным климатом, большое значение имеет *температура застывания* жидкого диэлектрика. Температура застывания характеризуется мерой способности жидкости течь при

низкой температуре. Данный показатель имеет решающее значение для пуска силового трансформатора, а также нормальной работы другого электротехнического оборудования при отрицательных температурах окружающей среды. Для минерального нефтяного масла, силиконовой жидкости и синтетического эфира значение температуры замерзания должно быть не выше минус 45 °С, а для натурального эфира – не выше минус 10 °С [15, 49, 50, 62].

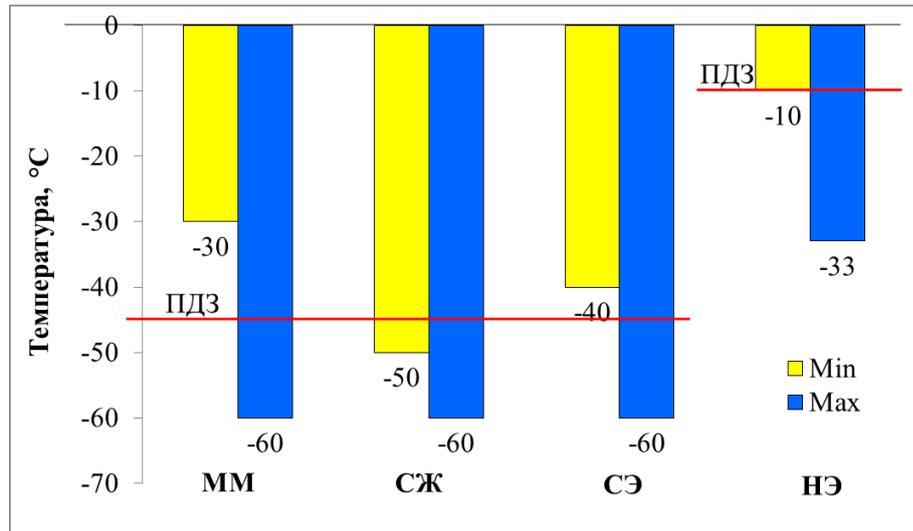


Рисунок 1.12 – Диапазон значений температуры застывания разных изоляционных жидкостей

Многие конкретные марки минеральных масел и синтетических эфиров (Приложение 1) соответствуют установленным предельно-допустимым значениям и даже превосходят их. Обобщенные данные указывают на то, что минеральные масла имеют температуру застывания от минус 45 °С до минус 60 °С, силиконовые жидкости от минус 50 °С до минус 60 °С, а синтетические сложные эфиры от минус 40 °С до минус 60 °С (Рисунок 1.12), что не создает трудности при относительно «холодном пуске» трансформатора. Натуральные эфиры при температуре ниже минус 10 °С застывают и превращаются в кристаллическую массу [51, 63]. Простым и экономически выгодным решением проблемы с натуральными эфирами является добавление в них веществ-депрессантов, снижающие температуру застывания. Однако добавляемые вещества изменяют температуру застывания незначительно, и проблема эксплуатации электрооборудования с натуральными эфирами при сильно отрицательных температурах окружающей среды остается пока не решенной [26, 64, 65].

С точки зрения пожарной безопасности важными характеристиками любой изоляционной жидкости является *температура вспышки* и *температура воспламенения*. Обусловлено это тем, что в случае повреждения высоковольтного аппарата или его узла (например, маслонаполненного высоковольтного ввода) с образованием дугового разряда может произойти воспламенение жидкости, которую очень сложно потушить. За счет ее

растекания пожар может распространиться на другие близлежащие объекты, тем самым нанося огромный экономический ущерб энергетическому предприятию.

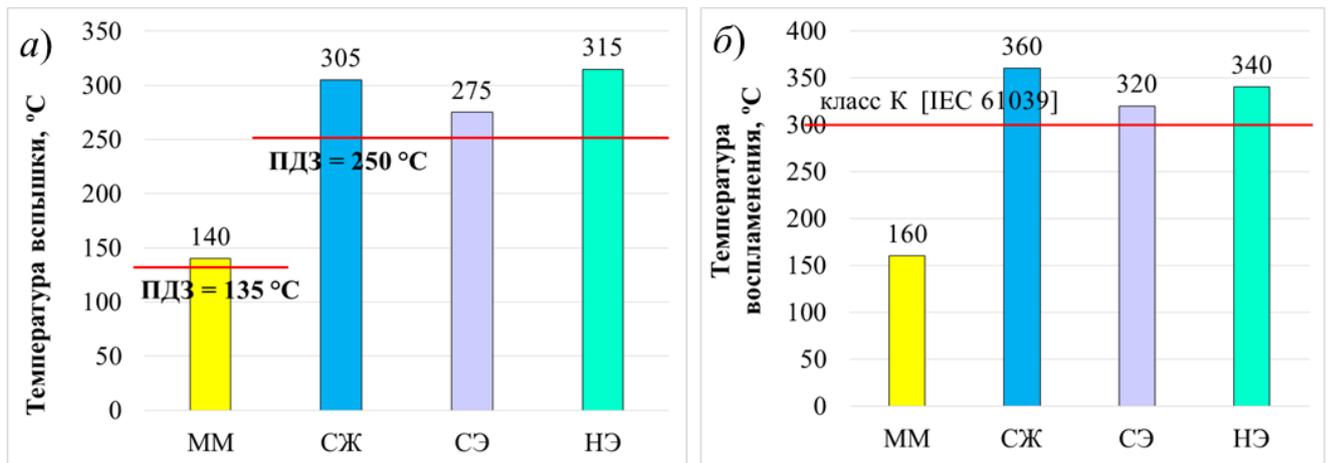


Рисунок 1.13 – Температурные характеристики изоляционных жидкостей:

а) Температура вспышки в закрытом тигле; б) Температура воспламенения

Температура вспышки и воспламенения – это своего рода меры противодействия воспламенению жидкости: чем выше значение данных характеристик, тем безопаснее. *Температура вспышки в закрытом тигле* указывает на наличие взрывоопасных и легковоспламеняющихся веществ, образующих с воздухом смесь, которая воспламеняется при поднесении искры. Этот параметр важен также и с позиции обеспечения дегазации масла: чем выше температура вспышки, тем ниже давление паров масла и тем лучший вакуум можно использовать для дегазации и осушки масла перед его заливкой в электрооборудование. При более высокой температуре скорость образования горючей смеси может оказаться достаточной для поддержания горения, инициированного поджигом – это *температура воспламенения* [2].

Каждая изоляционная жидкость имеет свои пределы температуры вспышки и воспламенения, которые лимитированы стандартами [15, 49, 50, 62]. На практике самое низкое значение температуры вспышки у минерального масла, а натуральные сложноэфирные жидкости имеют $T_{всп}$ более 250 °C (Рисунок 1.13, а). По температуре воспламенения силиконовые жидкости, натуральные и синтетические эфиры также преобладают над минеральными маслами и, согласно классификации по пожаробезопасности в соответствии с IEC 61039, относятся к категории К [66].

В работе [67] исследователями сообщается о высоких огнестойких свойствах и сложности поджига сложноэфирных жидкостей. Так, наполненный натуральным эфиром трансформатор способен выдержать внешний пожар (например, в случае расположения рядом

горящего объекта), не загораясь в течение 30 минут. Такое количество времени должно быть достаточным для тушения пожара.

Поверхностное натяжение на границе масло-вода (σ) является показателем чистоты изоляционной жидкости. Оно возникает за счет неуравновешенности молекулярных сил в жидкости на поверхности раздела фаз, в частности «масло-вода». Единица измерения поверхностного натяжения – $1 \text{ мН/м} = 1 \text{ дин/см}$. Снижение величины σ в неполярном нефтяном масле свидетельствует о появлении полярных молекул, меняющих равновесие сил на границе раздела «масло-вода». Как правило, значение поверхностного натяжения для свежих минеральных масел составляет 40-50 мН/м, но по мере старения масла в нем накапливаются соединения, снижающие эту величину до 20 мН/м и ниже. Основными веществами в масле, которые оказывают сильное влияние на уменьшение поверхностного натяжения, являются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Высокие концентрации ПАВ, приводят к заметному пенообразованию при взбалтывании или вакуумировании.

Поверхностное натяжение зависит от температуры: с повышением температуры оно уменьшается. Химический состав изоляционной жидкости также сильно влияет на уровень σ . Сложноэфирные жидкости, в отличие от минерального масла, обладают полярной химической природой, поэтому поверхностное натяжение этих диэлектриков изначально низкое. На практике величина σ свежих неиспользованных эфиров зависит от химической основы, технологии получения, примесей и может сильно варьироваться (от 25 до 39 мН/м) [16, 17, 30]. Этим и объясняется отсутствие лимитированного значения величины σ для сложных эфиров. В конечном счете, для оценки загрязнения изоляционной жидкости в результате проведения подготовительных процедур или в процессе эксплуатации основное значение имеет не величина поверхностного натяжения чистой изоляционной жидкости, а изменение (снижение) ее поверхностного натяжения.

1.2.2 Химические свойства

Химические свойства диэлектрической жидкости определяют работоспособность изоляционной системы трансформатора под воздействием агрессивных факторов (высокое напряжение, повышенные температуры, вибрация, контакт с металлическими катализаторами и кислородом воздуха) в долгосрочной перспективе. Изоляционная жидкость должна обладать максимальной химической и термической стойкостью, что является залогом обеспечения высоких электроизоляционных свойств на протяжении продолжительного периода эксплуатации. К основным химическим свойствам следует отнести: влагосодержание, кислотное число, стабильность против окисления, наличие коррозионной серы. В таблице 1.8

приведены обобщенные данные по основным химическим свойствам диэлектрических жидкостей.

Химическая природа диэлектрических жидкостей оказывает существенное влияние на *растворимость воды* в них. С увеличением концентрации полярных составляющих, а также температуры жидкого диэлектрика возрастает предел растворимости воды в ней. *Предельная растворимость* (или просто *растворимость*) воды – это содержание воды в изоляционной жидкости в состоянии насыщения при данной температуре. Иными словами, растворенная вода в состоянии насыщения при данных условиях не изменяет внешней однородности жидкого диэлектрика, то есть не выделяется в отдельную фазу.

Таблица 1.8 – Химические свойства изоляционных жидкостей [16, 17, 30]

Показатель	ММ	СЖ	СЭ	НЭ
Влагосодержание, г/т	10	10	50	50
Предельное влагосодержание, г/т при 25 °С	55	220	2600	1100
Кислотное число, мг КОН/г	<0,001	<0,01	<0,03	<0,05
Коррозионная сера	не корр.	не корр.	не корр.	не корр.
Стабильность против окисления:	500 ч/120 °С IEC 61125C	не опред.	164 ч/120 °С IEC 61125C	48 ч/120 °С IEC 61125C ASTM D2440
-общее кислотное число, мг КОН/г	0,04÷0,15	не опред.	0,01÷0,13	0,1÷0,6
-массовая доля осадка, %	0,001÷0,005	не опред.	менее 0,01	не норм.
-тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С	0,01÷0,05	не опред.	не опред.	0,05÷0,12
- кинематическая вязкость, мм ² /с, при 40 °С	не опред.	не опред.	не опред.	увеличение на 2%÷16%

Примечание: не корр. – не коррозионно; не опред. – определение данного показателя не требуется; не норм. – не нормируется.

Минеральные масла на основе нефти обладают самой низкой растворимостью воды. Объясняется это тем, что основными компонентами трансформаторного масла являются неполярные углеводороды, которые проявляют гидрофобность по отношению к полярным молекулам воды. Полярные компоненты сложноэфирных жидкостей напротив имеют хорошее сродство к полярным молекулам воды.

На рисунке 1.14 показано сравнение предела растворимости воды для четырех изоляционных жидкостей. Например, при рабочей температуре жидкости в трансформаторе 55 °С предельное влагосодержание в минеральном масле составляет 210 г/т, силиконовой жидкости – 450 г/т, натуральном сложном эфире – 1610 г/т и синтетическом эфире - 3200 г/т. Простые расчеты показывают, что растворимость воды при температуре 55 °С в синтетическом эфире почти в 15 раз выше, чем в минеральном масле. Такие большие возможности растворения воды в эфире обусловлены тем, что одна молекула сложного эфира способна присоединить четыре молекулы воды с помощью водородных связей [13, 16, 17, 30].

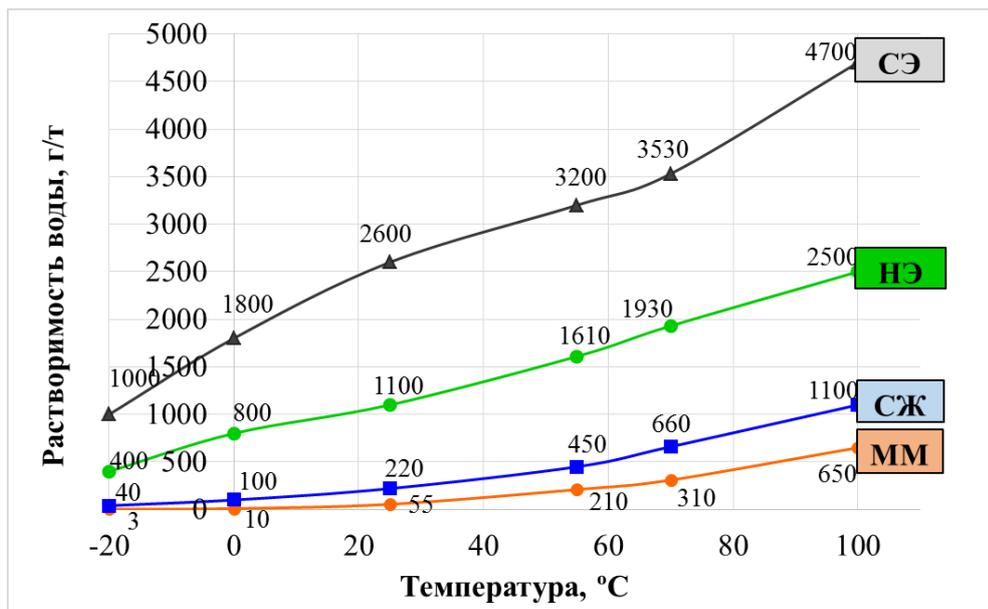


Рисунок 1.14 - Растворимость воды в изоляционных жидкостях при разных температурах [13, 16, 17, 30]

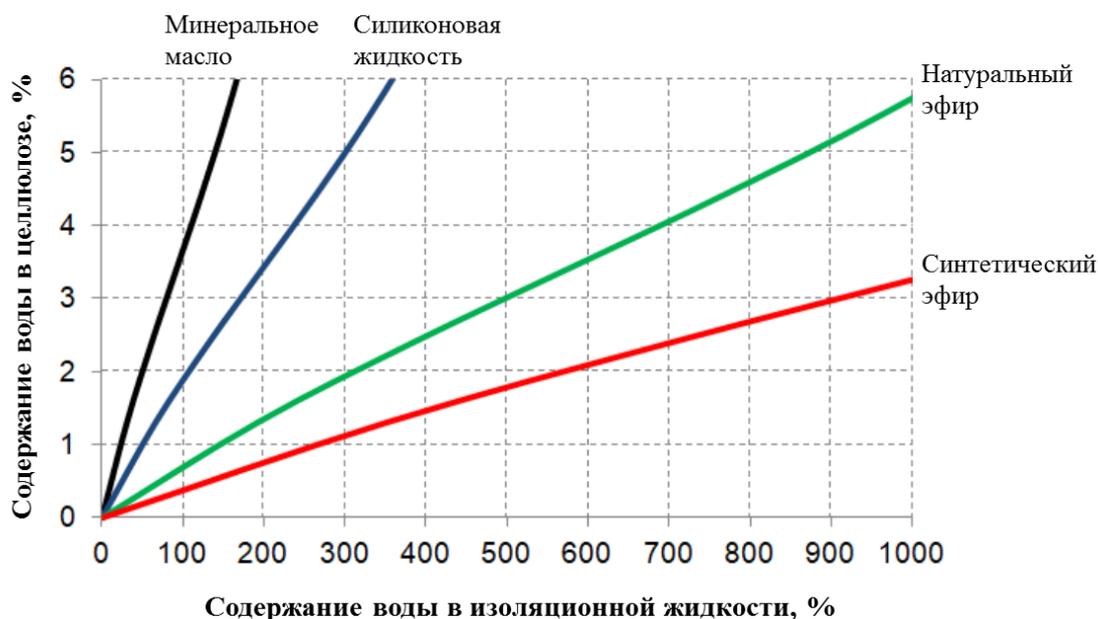


Рисунок 1.15 – Кривые распределения воды жидкость – целлюлоза при температуре 70 °С [68, 69]

С ростом температуры растворимость воды во всех жидкостях увеличивается (Рисунок 1.14). Однако наибольшее увеличение наблюдается в случае синтетического эфира. Такое свойство синтетического эфира – поглощать воду в большом количестве, может быть использовано для эффективной сушки твердой изоляции по определенной технологии. Так при сушке целлюлозной изоляции жидкостями с содержанием воды 5 г/т (минеральное масло), 10 г/т (силиконовая жидкость), 29 г/т (натуральный эфир), 53 г/т (синтетический эфир) за одинаковое количество циклов при температуре 70 °С содержание воды в целлюлозе снижается с 3 % до 2,77 %, 2,52 %, 2,00 % и 1,58 % соответственно. Из представленных данных можно сделать вывод, что эффективность сушки твердой изоляции с помощью синтетического эфира более чем в 6 раз выше, чем в случае использования минерального масла [68].

Способность сложных эфиров растворять воду в большой концентрации также способствует увеличению срока службы твердой изоляции трансформатора. Из рисунка 1.15, где показаны кривые равновесия влажности для целлюлозной изоляции, пропитанной различными изоляционными жидкостями, понятно, что в условиях равновесия натуральные и синтетические эфиры более эффективно поглощают влагу из бумажной изоляции по сравнению с минеральным маслом. Чем меньше содержание воды в целлюлозе, тем медленнее протекает процесс термоокислительного гидролиза или разрушения полимерных цепей целлюлозы и, соответственно, дольше сохраняется необходимый уровень механической прочности изоляционной бумаги [68, 69].

Кислотность или *кислотное число* характеризует количество соединений кислого характера, которые определяются путем нейтрализации их щелочью, и выражается в мг КОН на 1 мг жидкости. Все свежие диэлектрические жидкости, подготовленные к заливке в электрооборудование, как правило, имеют низкую кислотность, то есть содержание кислотных компонентов в них минимально (Таблица 1.8). По мере старения жидкости в процессе эксплуатации концентрация веществ, обладающих кислотным характером, повышается. В процессе окисления минеральных масел кислотное число изменяется монотонно на протяжении многих лет [20]. Относительно низкая кислотность эксплуатационного масла объясняется, прежде всего, химической инертностью предельных углеводородных соединений, составляющих основу масла. Кроме того, технология получения трансформаторных масел, значительно усовершенствованная за сто с лишним лет работы с ними, позволяет получать масла с минимальным количеством примесей. В эксплуатации для защиты масла от окисления применяются ингибиторы окисления, герметизация электрооборудования, адсорбционные и воздухоосушительные фильтры.

Несмотря на такие меры, которые можно также применить к сложноэфирным жидкостям, значение кислотности синтетических и натуральных эфиров намного выше,

минеральных масел, и постоянно возрастает в процессе их старения [70, 71]. Дело в том, что в условиях повышенной температуры и влажности сложноэфирная связь С-О-С в этих жидкостях легко поддается гидролизу или разрушению водой. Результатом такой реакции является образование насыщенных и ненасыщенных жирных кислот (алифатические одноосновные карбоновые кислоты с открытой цепью) с числом атомов углерода от С₄ до С₂₄, а также соответствующих спиртов. В большинстве случаев сложноэфирные жидкости содержат высокомолекулярные кислоты, такие как олеиновая С₁₇Н₃₃СООН (*цис*-9-октадеценовая кислота) и стеариновая С₁₇Н₃₅СООН (октадекановая кислота). Именно увеличение высвобожденных жирных кислот приводит к повышению общей кислотности диэлектрической сложноэфирной жидкости [33]. Соединения глицерина, входящие в состав натуральных эфиров, менее устойчивы, чем эфиры пентаэритрита и карбоновых кислот в синтетических эфирах, поэтому значение кислотности натурального эфира остается самым высоким на всем протяжении его применения. Однако, по данным авторов [72, 73], эта ситуация не вызывает опасения, поскольку образующиеся в эфирах высокомолекулярные жирные кислоты менее активны, чем низкомолекулярные карбоновые кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая, леволиновая), которые присутствуют в окисленном масле. Длинноцепочечные жирные кислоты в отличие от низкомолекулярных карбоновых кислот не вызывают коррозию металлов, не ускоряют разложение целлюлозных материалов, а, образуя эфиры с гидроксильными группами целлюлозы, защищают твердую изоляцию от пагубного влияния молекул воды и, соответственно, существенно замедляют гидролитическое разложение изоляционной бумаги и картона [71, 74-77].

Стабильность к окислению. Под действием повышенной температуры, электрических разрядов, воды, растворенного кислорода, контакта с металлами (медь, железо, никель и т.д.) запускаются и ускоряются процессы разложения изоляции в электрооборудовании [2, 5]. В трансформаторах со свободным дыханием скорость протекания таких нежелательных процессов намного выше, чем в трансформаторах с герметичной защитой. Химическая агрессивность кислорода способствует образованию растворимых продуктов окисления и нерастворимого осадка, которые ускоряют разложение целлюлозной изоляции, вследствие их высокой сорбции бумагой. Поэтому, чем выше способность жидкости противостоять таким факторам, тем ниже риск образования веществ, снижающих электроизоляционные свойства и срок службы твердой изоляции.

Силиконовые жидкости на основе полидиметилсилоксана обладают лучшей способностью противостоять окислению из-за наличия устойчивой связи Si-O-Si. Для разрыва связи Si-O требуется больше энергии, чем для разрыва связи C-C в углеводородах минерального масла (461 кДж/моль против 335 кДж/моль). Энергия связи C-O (356 кДж/моль) в эфирах

занимает промежуточное положение между полидиметилсилоксанами и углеводородными компонентами маслами на основе нефти. Для замедления процесса окисления в синтетические эфиры пентаэритрита $C(CH_2OH)_4$ и жирных кислот растительного происхождения добавляются специально подобранные антиокислительные присадки (например, фенил- α -нафтамин и фенатазин). Благодаря антиоксидантам сложноэфирные смеси по стойкости к окислению не уступают лучшим образцам минерального масла, а в некоторых случаях даже превосходят их [2, 16, 17, 30].

В натуральных эфирах процессы старения представляют серьезную проблему, не только из-за гидролиза эфирной связи $C-O-C$, но и вследствие наличия двойных $C=C$ связей. При контакте с кислородом воздуха происходит окисление непредельных соединений эфиров с образованием кислот, спиртов, кетонов, которые в конечном итоге приводят к полимеризации. При постоянном контакте с кислородом в натуральных эфирах повышается вязкость и образуется тонкий слой геля, существенно ухудшающий теплоотвод от нагретых активных частей трансформатора [24]. Таким образом, из-за низкой устойчивости к окислению природные сложноэфирные жидкости не подходят для применения их в трансформаторах со свободным дыханием, а также в мощных силовых трансформаторах [50]. Их применение ограничено распределительными и тяговыми трансформаторами герметичного исполнения.

Несмотря на десятилетние испытания, предел противоокислительной стабильности сложноэфирных жидкостей до сих пор не установлен. Связано это с разнообразием источников сырья, технологий получения конечного продукта, наличием нескольких стандартов [78-80], описывающих способы проведения ускоренного окисления, которые значительно уступают условиям эксплуатации жидкости в работающих трансформаторах и не позволяют полноценно оценить способность жидкости противостоять агрессивным факторам воздействия [51, 81].

1.2.3 Электроизоляционные свойства

С целью обеспечения высокого уровня надежности работы электрооборудования в условиях больших напряжений диэлектрические жидкости должны обладать хорошими *электроизоляционными свойствами*. Наиболее важными из них являются электрическая прочность или пробивное напряжение, диэлектрические потери, диэлектрическая проницаемость, удельное объемное сопротивление. Электрические свойства разных видов изоляционных жидкостей представлены в таблице 1.9.

Пробивное напряжение изоляционной жидкости является мерой ее способности выдерживать электрические напряжения без пробоя или другими словами – это наименьшее напряжение, при котором возникает электрическая проводимость, приводящая к разрушению

диэлектрика. В целом пробивное напряжение или электрическая прочность определяет безаварийную работу всей системы изоляции оборудования. Пробивное напряжение следует рассматривать как интегральную характеристику масла, поскольку данный показатель сильно зависит от степени загрязнения масла влагой и проводящими твёрдыми частицами (волокна целлюлозы, углерод, пыль, микрочастицы металлов, коллоидные соединения и пр.). Чистые подготовленные к заливке диэлектрические жидкости, свободные от воды и других примесей, независимо от их химического состава обладают высоким пробивным напряжением (от 60 кВ и выше) (Таблица 1.9). Следует понимать, что при эксплуатации жидкость не остаётся идеально чистой и всегда в своем составе имеет некоторое количество примесей. Основной примесью в диэлектрике, от которой невозможно полностью избавиться, является вода. Повышенное содержание воды может быть обусловлено некачественной сушкой твердой изоляции во время сборки трансформатора, попаданием атмосферной влаги вследствие нарушения герметичности, а также старением изоляционных материалов в процессе эксплуатации.

Таблица 1.9 – Электрические свойства изоляционных жидкостей [16, 17, 30]

Показатель	ММ	СЖ	СЭ	НЭ
Пробивное напряжение, кВ	30 ÷ 80	35 ÷ 60	50 ÷ 80	60 ÷ 85
Фактор диэлектрических потерь, 50/60 Гц, при 90 °С	<0,001	<0,002	<0,006	<0,040
Диэлектрическая проницаемость, 50/60 Гц, при 100 °С	2,1 ÷ 2,5	2,6 ÷ 2,9	3,0 ÷ 3,3	3,2 ÷ 3,3
Удельное объемное сопротивление, Ом·см, при 23 °С	10^{13}	10^{15}	10^{13}	10^{14}

Вода – главный враг изоляции и ее наличие в системе крайне нежелательно, поскольку с увеличением концентрации воды существенно снижается электрическая прочность изоляционной жидкости. Особенно сильное падение пробивного напряжения с увеличением влагосодержания происходит в минеральном масле и силиконовой жидкости (Рисунок 1.16) из-за неполярной природы их основных составляющих. Химической основой сложноэфирных жидкостей являются гидрофильные молекулы эфиров, которые обеспечивают хорошую растворимость полярных молекул воды. Поэтому даже при значительном влагосодержании около 300 ppm (натуральный эфир) и 650 ppm (синтетический эфир) пробивное напряжение изоляционных биожидкостей остается на уровне 80 кВ [13].

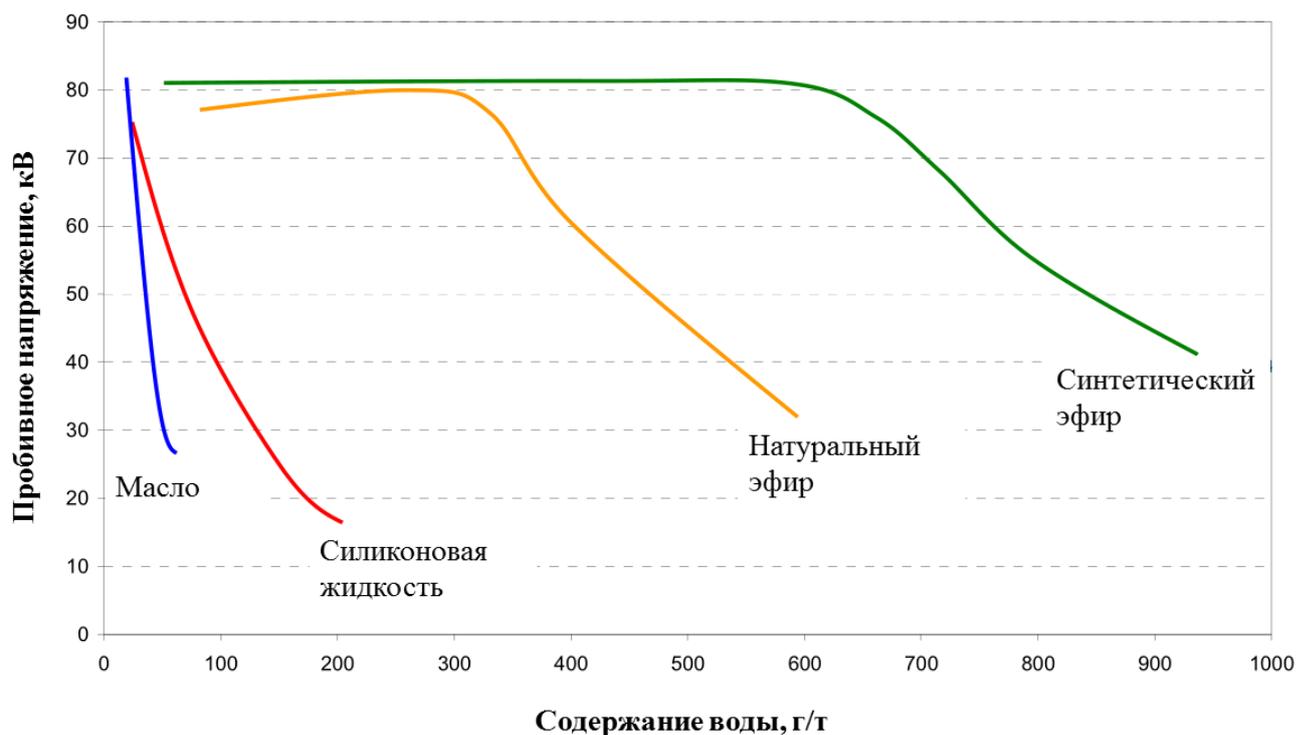


Рисунок 1.16 – Пробивное напряжение изоляционных жидкостей в зависимости от влагосодержания [13]

Температура изоляционной жидкости также оказывает влияние на уровень пробивного напряжения, но в основе этого влияния, особенно в зоне низких температур, лежит не сама температура, а другие характеристики, связанные с изменением этого параметра - вязкость и предельная растворимость воды. Предельная растворимость воды в жидких диэлектриках увеличивается экспоненциально с повышением температуры (Рисунок 1.14), а также с увеличением полярности химических составляющих в жидкости. Химический состав жидкости больше отвечает за образование воды в связанной форме, а предел водонасыщения – за образование всех форм воды (растворенной, эмульсионной, связанной). Существующие формы воды по-разному влияют на пробивную прочность изоляционной жидкости. В отличие от молекулярно-растворенной воды, связанная и эмульсионная вода существенно снижают электрическую прочность изоляции. Так, связанная вода может снизить электрическую прочность масла примерно на 40 %, а при наличии эмульсионной воды электрическая прочность масла падает примерно в 4 раза. Вода в виде эмульсии в жидком диэлектрике будет формироваться при его охлаждении (например, при снижении нагрузки или выводе трансформатора из работы в холодное время года), так как при этом происходит снижение предела растворимости воды и избыточная при пониженной температуре влага выделится в виде микрокапель [83].

Диаграммы изменения пробивного напряжения минерального масла при его охлаждении приведены на рисунке 1.17. Из рисунков видно, что характер кривой «пробивное напряжение – температура» для разных минеральных масел (ароматическое ТКп и нафтовое Shell Dual D) изменяется неодинаково.

Электрическая прочность масла при падении температуры сильно снижается в диапазоне от плюс 10 °С до минус 10 °С. Минимальное значение пробивного напряжения наблюдается в области низких температур (-10 °С ÷ -15 °С), и составляет 50 % от исходного (при 25 °С). Иными словами, при комнатной температуре абсолютное содержание влаги в минеральном масле 25 ppm является безопасным для изоляционной системы. Но при температуре минус 20 °С для предотвращения образования капель эмульсионной воды, которая может привести к электрическому пробую, концентрация воды в масле должна быть не более 5 ppm.

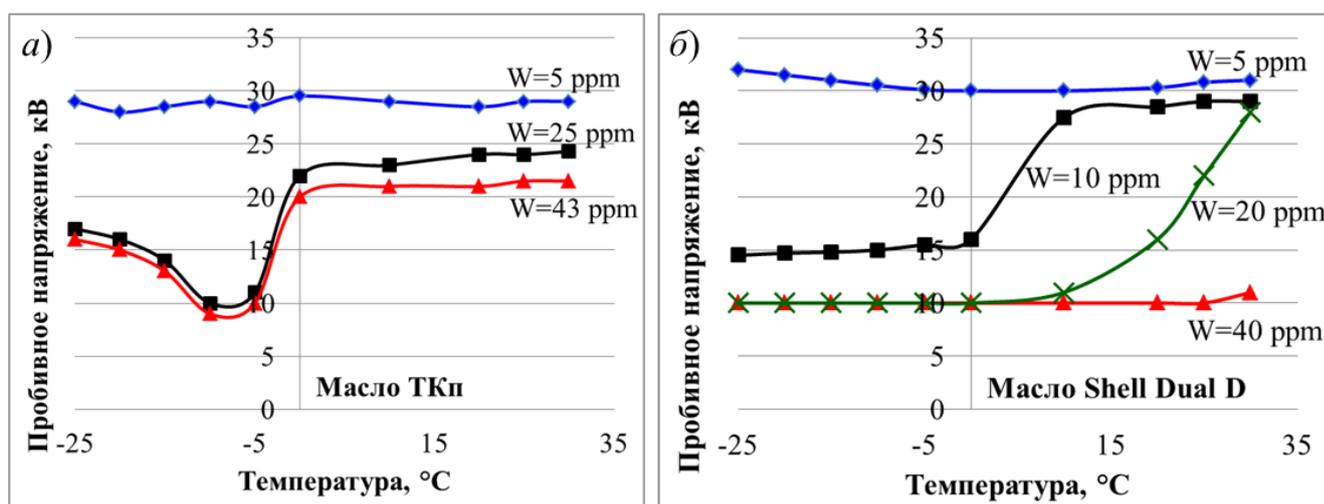


Рисунок 1.17 – Пробивное напряжение минерального масла в области низких температур: а) ароматическое (ТКп); б) нафтовое (Shell Dual D) [1]

Характер изменения пробивного напряжения от температуры в парафиновом масле ГК имеет зависимость, похожую на нафтовое масло Shell Dual D [82, 83]. При охлаждении масла в диапазоне температур от плюс 60 °С до минус 20 °С происходит интенсивное снижение пробивного напряжения, как для свежего, так и для окисленного масла. Падение электрической прочности составляет порядка 90 % от первоначального значения (с 70-80 кВ до 5-10 кВ). При этом наиболее критичное снижение значения пробивного напряжения наблюдается при быстром охлаждении масла (со скоростью 2 °С/ч). При медленном охлаждении (со скоростью 0,5 °С/ч) изоляционное масло обладает несколько лучшей электрической прочностью. Такой характер проявляется как для свежего, так и для окисленного парафинового масла [83].

Об изменении значения электрической прочности сложноэфирных жидкостей при снижении их температуры известно крайне мало. Так, значение пробивного напряжения натурального эфира после его охлаждения в течение 70 часов при температуре окружающей среды 0 °С составило 33 кВ, а при температуре минус 21 °С пробивное напряжение снизилось до 26 кВ [30, 84]. Большая часть исследований, связанных с изучением поведения биожидкостей в области низких температур, в основном опирается на установлении зависимости температура – вязкость [14, 64, 85-93]. О проблемах применения сложноэфирных жидкостей при отрицательных температурах было сообщено выше.

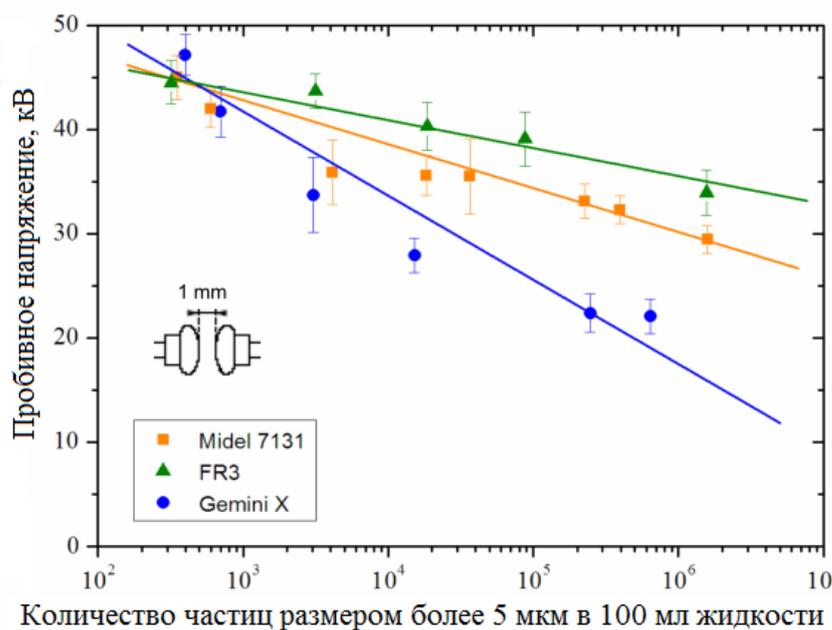
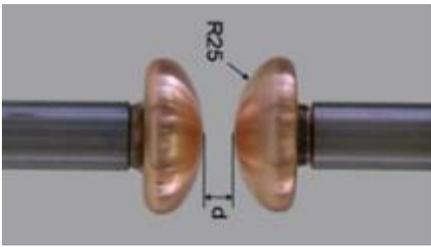
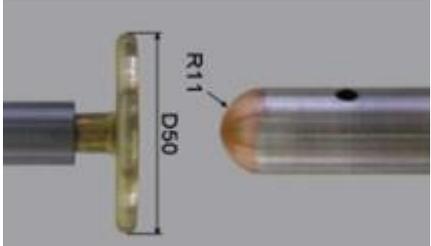
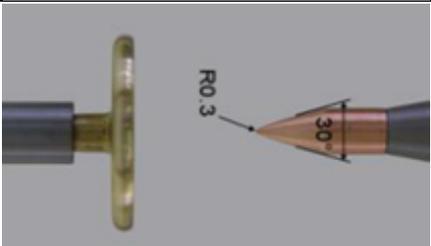


Рисунок 1.18 - Пробивное напряжение переменного тока для изоляционных жидкостей с частицами целлюлозы в квазиоднородном поле

Существенное влияние на напряжения пробоя трансформаторного масла оказывают растворенные в нем пузырьки воздуха и других газов [94-103]. Механические примеси в изоляционных жидкостях также снижают пробивное напряжение [104]. На рисунке 1.18 показано значение пробивного напряжения изоляционных жидкостей, загрязненных частицами целлюлозы размером более 5 мкм в 100 мл жидкости. Результаты, полученные в исследованиях [104, 105], показывают, что значения напряжения пробоя, как сложноэфирных жидкостей, так и минерального масла, уменьшаются с увеличением содержания целлюлозных частиц. Однако пробивное напряжение минерального масла более чувствительно к загрязнению частицами, чем $U_{пр}$ жидкостей на основе сложных эфиров. Возможная причина заключается в более высокой вязкости сложноэфирных жидкостей в отличие от минерального масла. В связи с чем, движение частиц целлюлозы в среде эфиров ограничено [105].

На значение пробивного напряжения при испытаниях переменным напряжением оказывают влияние не только примесные соединения, но и другие факторы: конфигурация и материал электродов, состояние и форма испытательной ячейки, скорость подъема напряжения и время между последовательными подачами напряжения и др.

Таблица 1.10 – Значение пробивного напряжения изоляционных жидкостей в зависимости от степени неоднородности электрического поля и величины зазора между электродами [106]

Форма электродов	Расстояние между электродами, мм	Тип изоляционной жидкости		
		Минеральное масло	Синтетический эфир	Натуральный эфир
	2,5	46	48	48
	5	75	95	93
	10	80	115	111
	15	210	170	150
	5	98	70	60
	10	150	120	118
	20	200	153	174
	10	45	35	42
	30	65	45	64
	50	81	65	71

В работе [106] приведены значения пробивного напряжения диэлектрических жидкостей (минеральное масло, синтетический эфир и натуральный эфир), полученные при испытаниях переменным напряжением при частоте 50 Гц. Пробивное напряжение изменяется в зависимости от степени неоднородности электрического поля (Таблица 1.10). Чем выше степень неоднородности, обусловленная формой электродов и/или величиной зазора между электродами, тем меньше среднее значение электрической прочности изоляционной жидкости. При этом в однородном электрическом поле (грибовидные электроды) жидкие диэлектрики обладают практически одинаковой электрической прочностью. Однако с увеличением степени неоднородности электрического поля между электродами экспериментальные данные не столь оптимистичны, и сложноэфирные жидкости имеют значения пробивного напряжения несколько

ниже, чем у минерального масла. Аналогичные данные продемонстрированы и другими авторами [16, 105, 107].

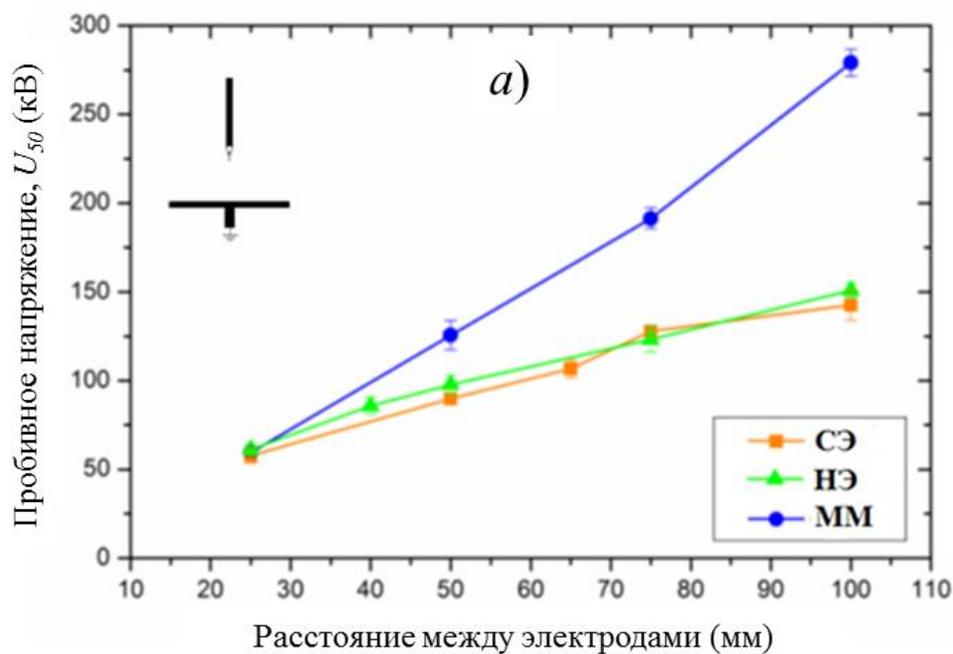
Предметом особого внимания исследователей является и такой показатель, как *электрическая прочность изоляционной жидкости при импульсном напряжении или импульсная прочность*. Обусловлено это тем, что сложноэфирные жидкости все больше начинают применяться в силовых трансформаторах. Электрическая прочность при импульсных напряжениях длительностью порядка десятков микросекунд – используется при определении размеров изоляции (допустимых напряженностей электрического поля) для заданных грозовых перенапряжений, возникающих в электрических сетях при ударах молнии. При испытаниях, чаще всего, используют стандартный грозовой импульс перенапряжения с фронтом 1,2 мкс и длительностью до половины амплитуды 50 мкс, который прикладывается к изоляционному промежутку, равному 25,4 мм (1 дюйм), между стержнем и заземлённой сферой диаметром 1,5 дюйма (ASTM D330). Импульсное напряжение повышается ступенями до пробоя промежутка. Полярность импульса может быть как отрицательной, так и положительной.

В квазиоднородном электрическом поле значения импульсной прочности при отрицательной полярности в системе электродов сфера-сфера (диаметр 12,5 мм, зазор 3,8 мм, 1.2/50 мкс) сложноэфирных жидкостей сопоставимы с минеральным маслом [105]. Аналогичная тенденция наблюдается и при испытаниях в стандартных условиях (два сферических электрода, зазор 2,5 мм) [16, 107]. Однако в неоднородном электрическом поле жидкости на основе эфиров имеют значительно более низкое значение напряжения пробоя при грозовых импульсах для обеих полярностей по сравнению с минеральным маслом. Последнее означает, что в эфирах быстрые стримеры (со скоростью до 200 мм/с) могут формироваться при значительно более низких напряжениях, чем в минеральном масле [107, 108].

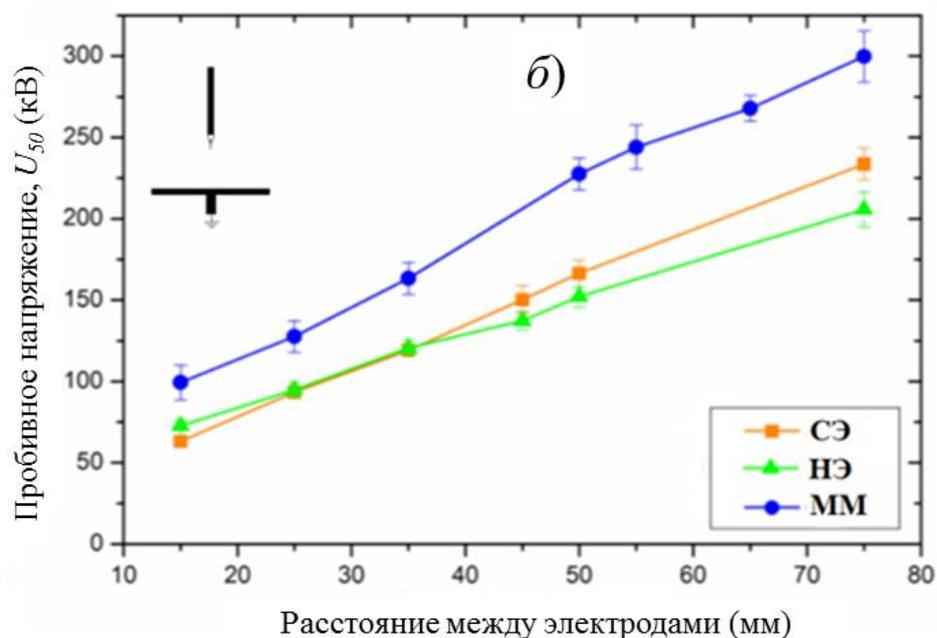
В [109] представлены результаты значений пробоя при импульсном напряжении для трех жидкостей, а именно минерального масла, синтетического сложного эфира и натурального сложного эфира, для электродной системы стержень-стержень и двух зазоров 5 и 10 см. Сравнивая данные, авторы делают вывод не в пользу сложных эфиров. Поскольку с увеличением межэлектродного промежутка наблюдается существенное снижение пробивного импульсного напряжения для сложноэфирных жидкостей. Для расстояния 5 см и положительной полярности разница с минеральным маслом невелика (около нескольких кВ), а для 10 см и положительной полярности, а также обоих значений промежутков (5 см и 10 см) при отрицательной полярности разница достигает порядка 50 кВ.

К аналогичным выводам пришли авторы работы [110], где результаты указывают на более высокие значения пробивного напряжения, возникающие с вероятностью 50 %, для минерального масла по сравнению со сложноэфирными жидкостями, как для положительной

полярности, так и для отрицательной полярности в системе электродов игла-плоскость (Рисунок 1.19).



а) положительная полярность



б) отрицательная полярность

Рисунок 1.19 – Пробивное напряжение изоляционных жидкостей (синтетический эфир – СЭ, натуральный эфир – НЭ, минеральное масло – ММ) с вероятностью 50 % под действием импульсного напряжения [105]

Что касается явлений перед пробоем в изоляционных жидкостях, необходимо отметить, что в системе электродов игла-плоскость стримеры в сложноэфирных жидкостях инициируются

при тех же значениях напряжения, что и в случае минерального масла [111-113]. В условиях небольших промежутков между электродами (до 25 мм) авторы [16] также не выделяют значительных различий в форме стримеров для сложных эфиров и минерального масла, зафиксированных с использованием техники теневого графа (Рисунок 1.20).

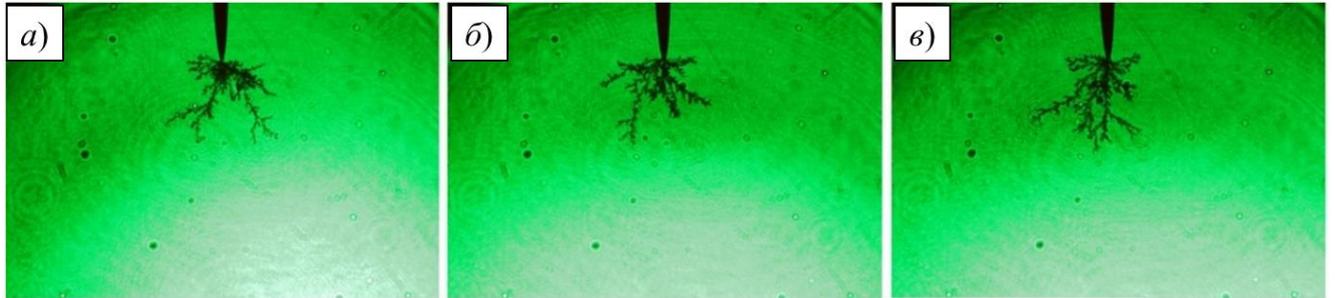


Рисунок 1.20 – Фотографии стримерного разряда при отрицательной полярности (расстояние между электродами $d = 20$ мм; 65 кВ) в: а) синтетическом эфире; б) натуральном эфире; в) минеральном масле [16]

Однако, существенные отличия наблюдаются для таких характеристик стримерного разряда, как длина и скорость. В одинаковых экспериментальных условиях, длина стримеров и скорость их распространения в сложных эфирах больше, чем в минеральном масле [16, 114]. При этом с увеличением длины разрядных промежутков (более 25 мм), а также испытательного напряжения (выше напряжения пробоя) эта разница становится еще более существенной. Кроме того, было замечено, что пробой в минеральном масле инициируются только положительными стримерами, в то время как пробой в сложноэфирных жидкостях вызывается как положительными, так и отрицательными стримерами [105]. Иными словами, сложноэфирные жидкости в большей степени подвержены возникновению быстрых и мощных разрядов, чем минеральное масло. Последнее обусловлено более интенсивными процессами ионизации, происходящими в синтетическом и натуральном эфирах. Поэтому с целью успешного применения диэлектрических жидкостей на основе биоразлагаемых сложных эфиров в силовых трансформаторах высокого класса напряжения необходимо решить задачу по усилению электрической прочности при импульсном напряжении. Одним из вариантов решения может быть установка дополнительных картонных барьеров в больших изоляционных промежутках в направлении, перпендикулярном электрическому полю.

Устойчивость диэлектрических жидкостей к частичным разрядам (ЧР). Под действием высокой напряженности электрического поля в изоляции в местах с пониженной электрической прочностью возникают частичные разряды. Известно, что из всех видов диэлектриков (твердых, жидких и газообразных) газы обладают самой низкой диэлектрической

проницаемостью и низким пробивным напряжением. Поэтому слабыми местами в бумажно-масляной изоляции являются пузырьки газов, которые всегда присутствуют в некоторой концентрации [115-120].

Частичный разряд – это локализованный электрический разряд, который не перекрывает изоляцию между двумя проводящими электродами, то есть не приводит к сквозному пробое диэлектрика. Однако многократные ЧР приводят к разложению изоляции, в первую очередь жидкой, а при длительном существовании могут привести и к сквозному пробое бумажно-масляной изоляции [118].

Величиной, определяющей связь между интенсивностью ЧР и силой разрушения пропитанной маслом изоляции, является энергия частичных разрядов $E_{чр}$. Для расчета энергии ЧР, которая рассеивается в масле, обычно используется следующая формула 1.2:

$$E_{чр} = \sum_1^{N_{чр}} (U_i q_i) \quad (1.2)$$

где U_i – мгновенное значение напряжения в момент возникновения i -го ЧР, q_i – кажущийся заряд i -го ЧР, $N_{чр}$ – количество ЧР за время t . Частичные разряды с кажущимся зарядом до 100 пКл считаются слабыми начальными ЧР. Частичные разряды до 1000 пКл не являются опасными, так как затрагивают только жидкую изоляцию. Критическими являются ЧР более 10^6 пКл, поскольку разрушают твердую изоляцию и приводят к ее пробое [118, 119].

Возникновение ЧР всегда свидетельствует о местной неоднородности диэлектрика. Поэтому для выявления локальных дефектов при эксплуатации электрооборудования, а также для оценки качества изготовленной изоляции, тем более новых диэлектриков, проводится регистрация характеристик ЧР. Исследования эфирных жидкостей на предмет возникновения ЧР представлены в нескольких работах [105, 106, 107]. В [106] для моделирования возникновения ЧР в изоляционных жидкостях в условиях неоднородного электрического поля была применена установка с системой электродов игла-плоскость с использованием стандартного напряжения грозового импульса 1,2/50 мкс. Радиус острия игольчатого электрода – (50 ± 5) мкм, зазор 50 мм. Результаты исследования показали, что начальное напряжение появления частичных разрядов в эфирах и минеральном масле практически одинаковое (порядка 50 кВ). Однако после повышения напряжения выше данного уровня (возникновения ЧР) частота повторения ЧР для натуральных сложных эфиров растет быстрее, чем в минеральном масле. К похожим выводам пришли и другие исследователи [105, 107]. Они выяснили, что в диапазоне от 25 кВ до 45 кВ максимальные амплитуды частичных разрядов во всех трех жидкостях одинаковы (ниже 1000 пКл). При более высоких напряжениях максимальные амплитуды частичных разрядов сложноэфирных жидкостей увеличиваются быстрее, чем у минерального масла. По сравнению с минеральным маслом частота повторения

частичных разрядов была значительно выше в жидкостях на основе сложных эфиров. При этом отмечается более высокая скорость повторения ЧР при дальнейшем увеличении напряжения, что обусловлено ростом числа ЧР в полупериодах отрицательной полярности.

Интенсивность разрядов усиливается с увеличением влагосодержания. Это справедливо как для минерального масла, так и для сложноэфирных жидкостей [105, 107, 115, 121]. Пузырьки газов, образующиеся в результате разрядов и перегревов, также могут способствовать увеличению интенсивности электрических разрядов вплоть до критической формы [94-103]. Из-за высокой вязкости процесс растворения газовых пузырьков в жидкостях на основе сложных эфиров будет происходить гораздо медленнее, чем в минеральном масле. Низкая скорость растворения газовых пузырьков может в большей степени благоприятствовать развитию ЧР в эфирах, чем в минеральном масле. Данный факт необходимо учитывать при проектировании изоляционной системы трансформаторов со сложноэфирными диэлектрическими жидкостями.

Тенденция к электростатическому заряду. В мощных силовых трансформаторах с целью обеспечения эффективного отвода тепла от магнитопровода и других активных частей используется принудительная циркуляция изоляционной жидкости. Элементы системы охлаждения (насосы, трубопроводы, радиаторы охладителя), как и сам бак трансформатора, выполнены из металла. В качестве изоляции обмоток трансформатора применяются твердые диэлектрики (бумага, картон). Движение диэлектрических жидкостей вдоль твердой поверхности материалов (металл, бумага, картон), в определенных условиях может сопровождаться интенсивной электризацией – образованием нескомпенсированного объемного электрического заряда. Механизм электризации жидкости, движущейся, например, по трубопроводу, основан на образовании двойного электрического слоя на границе раздела жидкой и твердой фазы за счет электрокинетических явлений. При этом заряды одного знака остаются на стенке трубопровода, а заряды противоположного знака, находятся в объеме жидкости и увлекаются ее потоком в бак трансформатора. Для бесперебойной работы силового трансформатора, а именно исключения пробоя изоляции, предпочтительны изоляционные жидкости с наименьшей тенденцией к генерации зарядов статического электричества. Как показывают опыты, даже чистое минеральное масло при движении его через трубу из разных материалов (металл, арамид, целлюлоза), изолированной от земли и подключенной к измерителю тока, приобретает некоторое значение тока электризации (Рисунок 1.21) [122, 123].

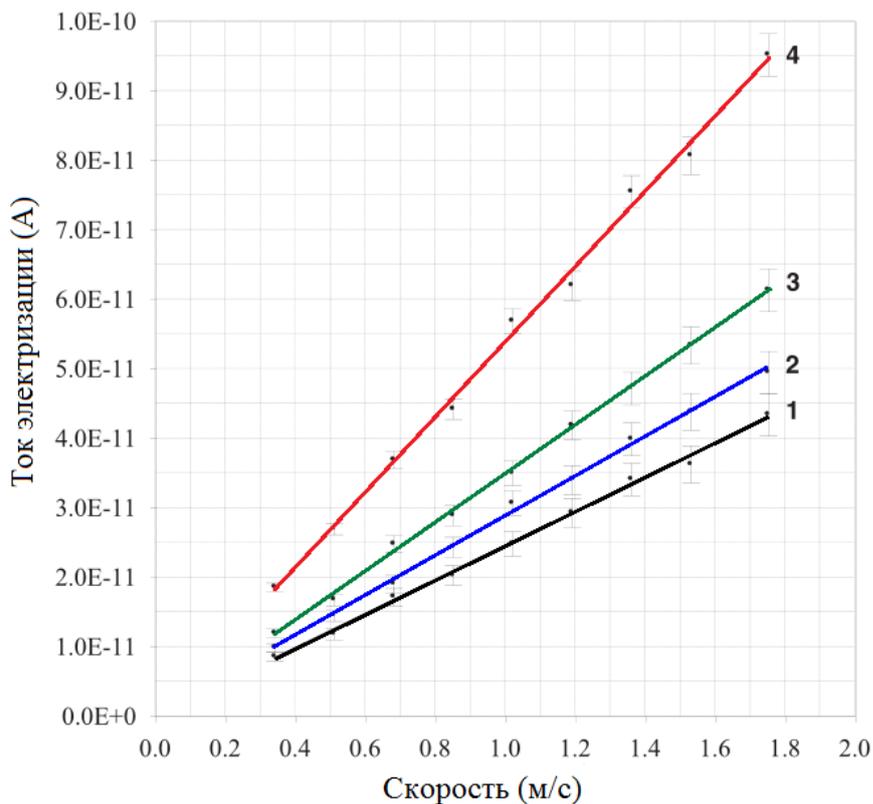


Рисунок 1.21 – Зависимость тока электризации изоляционных жидкостей от скорости потока через металлическую трубу: 1) свежее минеральное масло; 2) синтетический эфир Midel 7131; 3) натуральный эфир Midel 1204; 4) окисленное минеральное масло [122]

Окисленное изоляционное масло имеет еще большую тенденцию к накоплению электростатического заряда, о чем указывает рост тока электризации на рисунке 1.21. Сравнивая электризацию двух сложных эфиров, можно сделать вывод, что природный эфир Midel 1204 при движении его через металлическую трубу электризуется на 30 % больше, чем синтетический эфир Midel 7131. Способность изоляционной жидкости электризоваться сильно зависит от типа материала трубы, по которой она протекает. Как показано на рисунке 1.22, генерация электростатических зарядов в природном эфире Midel 1204 в наибольшей степени происходит в металлической трубе, а в наименьшей степени жидкость электризуется при протекании через трубу из целлюлозной бумаги [122]. Существенные различия в значениях тока электризации следует объяснить свойствами двойного электрического слоя заряда на границе контакта твердой и жидкой фаз, а также шероховатостью поверхности материала трубы. Аналогичная тенденция наблюдается для синтетического эфира и минерального масла: при движении их через трубу из различных материалов значение тока электризации жидкостей увеличивается в ряду: целлюлоза – арамид – металл.

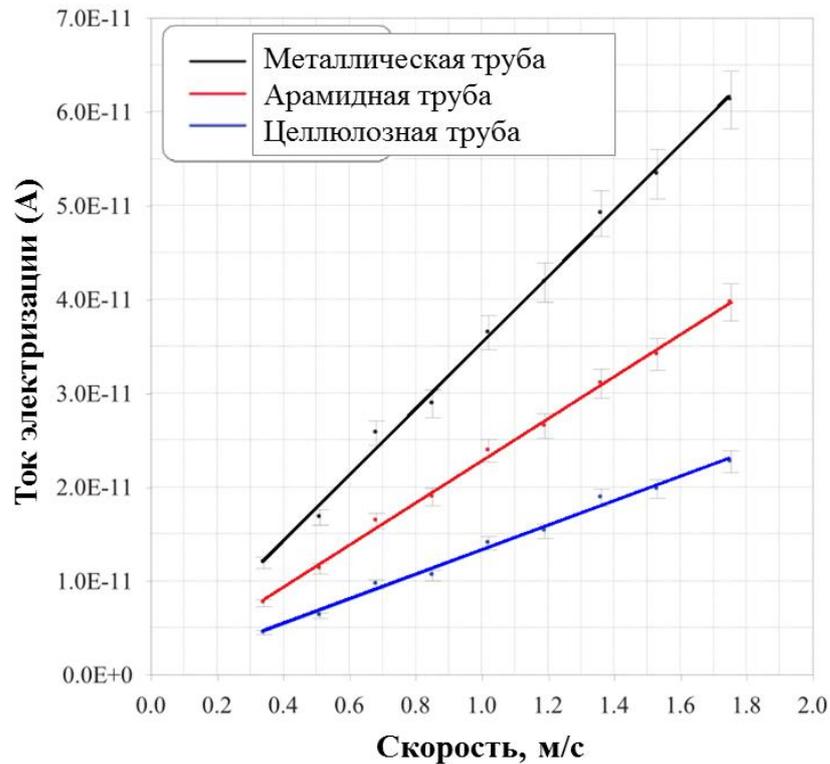


Рисунок 1.22 - Зависимость тока электризации от скорости потока природного сложного эфира Midel 1204 по трубам из различных материалов [122]

Тангенс угла диэлектрических потерь (фактор диэлектрических потерь). Диэлектрические потери в жидких диэлектриках обусловлены токами проводимости и явлениями поляризации. В маловязких жидких диэлектриках при частоте 50 Гц и положительной температуре потери в основном обусловлены токами проводимости. Носителями тока проводимости в жидком диэлектрике могут быть как свободные ионы – положительные и отрицательные (ионная проводимость), так и более крупные коллоидные частицы (электрофоретическая проводимость).

Диэлектрические потери (тангенс угла диэлектрических потерь) увеличиваются пропорционально увеличению удельной электрической проводимости (1.3) или уменьшению удельного электрического сопротивления жидкости (1.4):

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\sigma}{\omega \cdot \varepsilon} \quad (1.3)$$

или

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{1}{\varepsilon \cdot \omega \cdot \rho_v} \quad (1.4)$$

где

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \times \varepsilon_m ; \varepsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ (Ф/м)};$$

ε_m - диэлектрическая проницаемость изоляционной жидкости;

ω - частота переменного тока (1/с);

σ - удельная электрическая проводимость жидкости ($\text{Ом}^{-1}\cdot\text{м}^{-1}$);

ρ_v - удельное электрическое сопротивление жидкости ($\text{Ом}\cdot\text{м}$).

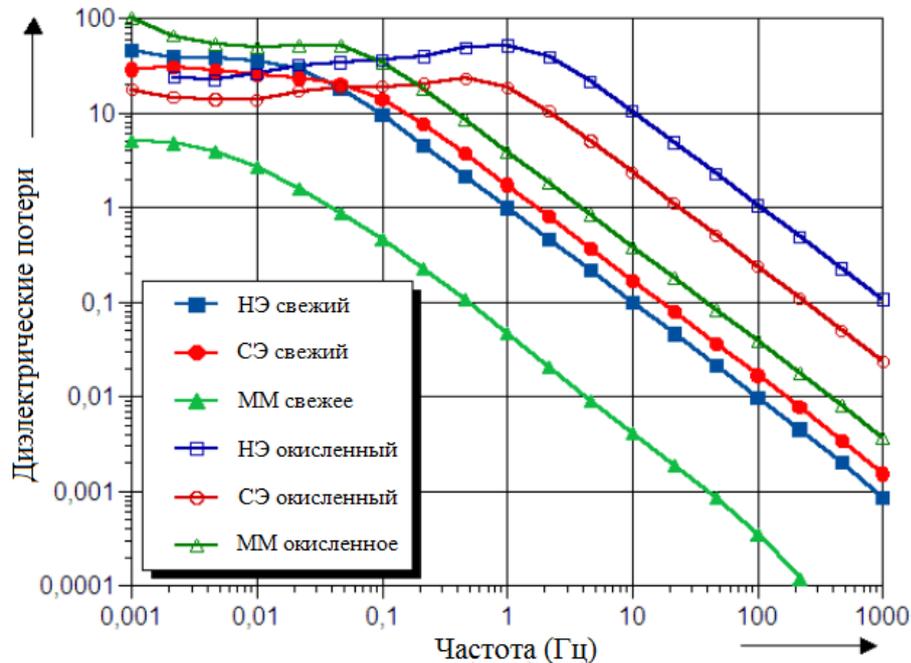


Рисунок 1.23 - Зависимость диэлектрических потерь от частоты для минерального масла (ММ), синтетического эфира (СЭ) и натурального эфира (НЭ) [129]

Самой распространенной примесью, увеличивающей проводимость, является вода. Растворенная вода даже в большом количестве (при повышенной температуре) не увеличивает диэлектрических потерь масла. Растворенная в чистом масле вода находится в молекулярном состоянии, не диссоциирована на ионы и поэтому не определяет диэлектрических потерь. Эмульсионная и связанная формы воды повышают диэлектрические потери. Эмульсионная вода обуславливает электрофоретическую проводимость, поскольку может быть диссоциирована на ионы за счет движения заряженных или поляризованных мицелл. Связанная вода, которая в большем количестве содержится в старых эксплуатационных маслах, существует за счет ее взаимодействия с образовавшимися полярными веществами в масле в процессе окислительного старения (смолистые вещества, соли нафтеновых кислот, органические кислоты и др.) [82, 124-128]. В коллоидных полярных частицах масла вода сольбилизована, в том числе с помощью водородных связей. Поэтому связанная вода заметно повышает диэлектрические потери [16, 17, 128].

Как было показано выше, растворимость воды в сложноэфирных эфирах в несколько раз выше, чем в минеральном масле. При растворении воды в эфирных жидкостях связывание

молекул воды происходит преимущественно за счет водородных связей с карбонильным кислородом в молекулах сложного эфира. Поэтому, в том числе, наличием большого количества связанной воды в эфирах может быть объяснено их высокое значение диэлектрических потерь по сравнению с трансформаторным маслом при разных частотах (Рисунок 1.23) [129].

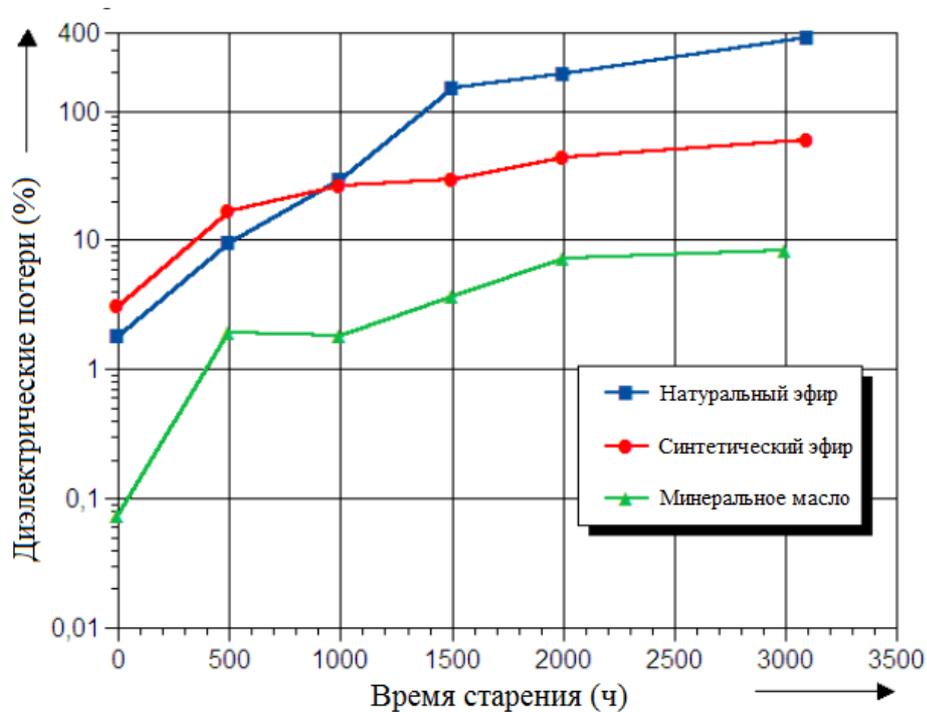


Рисунок 1.24 – Изменение диэлектрических потерь в процессе лабораторного старения изоляционных жидкостей [129]

Диэлектрические потери в изоляционных жидкостях значительно увеличиваются с ростом температуры, что обусловлено снижением вязкости и возрастанием электрической проводимости жидкого диэлектрика за счет высокой подвижности ионов. Результаты [17, 74] указывают на высокие диэлектрические потери в синтетических и натуральных сложных эфирах (более чем в 10 раз) по сравнению с минеральным маслом. Особенно эта разница становится ощутимой в процессе старения жидкостей (Рисунок 1.24) [129]. При этом общее количество продуктов распада сложных эфиров, измеренное турбидиметрическим методом, намного меньше, чем их концентрация в окисленном трансформаторном масле [130]. Последнее указывает на то, что в эфирных жидкостях продукты деструкции образуют истинный раствор с молекулами сложного эфира, а в минеральном масле преимущественно образуются коллоидные частицы. Большие значения диэлектрических потерь в жидкостях на основе сложных эфиров, скорее всего, можно объяснить наличием в них большого количества носителей заряда и более высокой полярностью, которая напрямую связана с химической природой синтетических и натуральных эфиров. Высокие диэлектрические потери

сложноэфирных жидкостей являются серьезным препятствием в некоторых случаях их применения (например, заполнение кабелей или пропитка конденсаторов). Однако применение сложноэфирных диэлектриков в трансформаторах не должно вызывать вопросов, поскольку диэлектрические потери эфирных жидкостей незначительны по сравнению с магнитными и тепловыми потерями в трансформаторах. Кроме того, объем масла, впитанного целлюлозной изоляцией, сопоставим с общим весом бумажного диэлектрика трансформатора, что также делает проблему использования изоляционных жидкостей с более высокими диэлектрическими потерями незначительной.

Относительная диэлектрическая проницаемость ϵ_r показывает во сколько раз сила взаимодействия двух зарядов в конкретной среде меньше, чем в вакууме, для которого $\epsilon_r = 1$. Диэлектрическая проницаемость является истинной характеристикой жидкостей и характеризуется дипольным моментом и поляризуемостью молекул. Чем выше относительная диэлектрическая проницаемость жидкости, тем выше ее полярность. Относительная диэлектрическая проницаемость минерального масла составляет около 2,2, а синтетического или натурального сложного эфира - от 2,8 до 3,2 [17]. Относительная диэлектрическая проницаемость бумажной изоляции порядка 4. Применение диэлектриков с разной диэлектрической проницаемостью приводит к изменению распределения напряженности электрического поля в многослойной изоляции.

Электрическая прочность маслосбарьерной изоляции определяется прочностью масляного канала. В маслосбарьерной изоляции, состоящей из слоев электрокартона и масла, при воздействии переменного тока и импульсного напряжения наиболее нагружены слои масла между слоями твердой изоляции. Например, в области равномерного поля соотношение между напряженностями масла E_m и в барьере (электрокартоне) E_b имеет вид:

$$E_m/E_b = \epsilon_b/\epsilon_m \quad (1.5)$$

При $\epsilon_b = 4\epsilon_0$ и $\epsilon_m = 2,2\epsilon_0$ отношение $E_m/E_b = 1,8$. Следовательно, напряженность в слоях масла между слоями бумажной изоляции превосходит напряженность в бумаге в 1,8 раз. Как известно, пробой будет происходить в том месте, где напряженность электрического поля наибольшая, то есть нарушение электрической прочности маслосбарьерной изоляции начинается с пробоя масляного канала.

Применение синтетического или натурального эфира в качестве жидкого диэлектрика в совокупности с бумажной изоляцией приведет к снижению напряженности поля в слоях эфира, поскольку отношение $E_m/E_b = 1,3$. Электрическое поле в системе «эфир-бумага» более однородно, чем с минеральным маслом, что в целом положительно сказывается на увеличении электрической прочности «бумажно-эфирной» изоляции и большей устойчивости к

воздействию разряда по поверхности электротехнического картона (скользящий разряд), пропитанного сложноэфирной жидкостью [16, 30].

1.2.4 Экологические свойства

К основным проблемам, связанным с использованием изоляционных жидкостей, относятся их возобновляемость, способность к биологическому разложению, а также низкая токсичность в случае пожаров и утечек. В отличие от сложноэфирных жидкостей, минеральные масла производятся из невозобновляемого сырья – нефти, добываемой из недр земли [131-133]. Силиконовые и синтетические сложноэфирные жидкости получают химическим путем, а натуральные эфиры – на основе природных масел, выделенных из разных частей растений, которые способны к возобновлению в природе с помощью или без помощи человека.

Биоразлагаемость жидкости является показателем дружелюбного отношения к организмам флоры и фауны. Способность к биологическому разложению характеризует степень разложения соединений жидкости до безопасных молекул с меньшей молекулярной массой (например, CO_2 , H_2O , CH_4 , минеральные вещества) под действием ферментов, генерируемых микроорганизмами, при попадании жидкостей в почву или водные объекты. Степень биоразложения изоляционных жидкостей определяется двумя способами по стандартам СЕС-L-33 и OECD 301. По методу СЕС-L-33 оценивают способность продукта разлагаться в водной среде. Испытуемый образец и эталонный образец, содержащий отравленный ртутью материал, вакцинируют бактериями. После 21 дня испытаний измеряют процент оставшихся С-Н связей посредством ИК-спектроскопии. Способность к биodeградации в процентах определяют, как $100 \cdot (P-T)/P$, где P – значение в отравленном образце и T – значение в испытуемом образце. Метод OECD 301 основан на биологической кислородной потребности (БПК). Чем выше значение БПК, тем выше способность жидкости к разложению в природной среде.

Многочисленными испытаниями доказано [16, 17, 30], что масла на основе нефти, а особенно силиконовые жидкости, практически не поддаются биологическому разложению (Рисунок 1.25). Последнее означает, что нефтяные масла и полидиметилсилоксаны плохо усваиваются природной средой, и при существенном разливе это приводит к загрязнению почвы и воды. Альтернативные сложноэфирные жидкости наоборот обладают высокой способностью к биологическому разложению (более 80 %), что переводит их в разряд безопасных для человека и окружающей среды [14, 91-93].

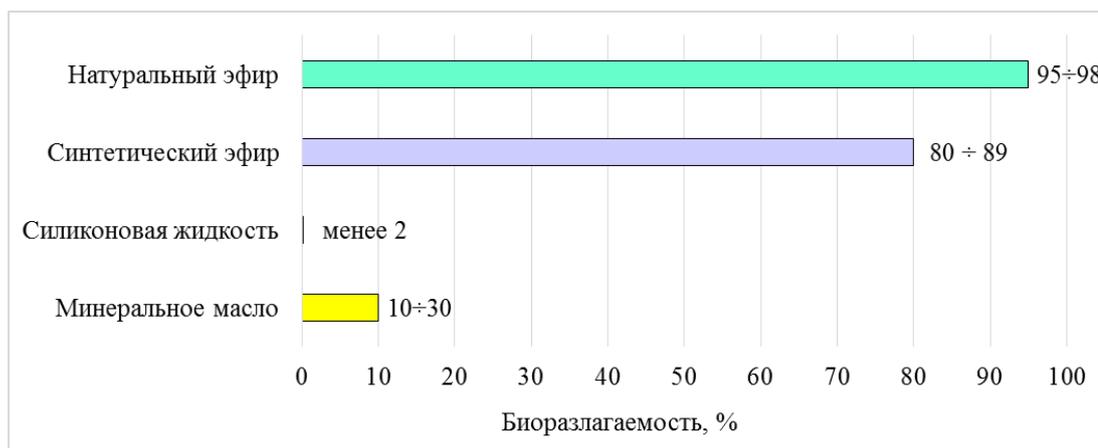


Рисунок 1.25 – Разложение жидкостей микроорганизмами за 28 дней по методу OECD 301 (%) [14, 16, 17, 30, 91-93]

С точки зрения токсикологии, а именно оральная и дермальная токсичность, которая определяется на мышах, все жидкости относятся к группе «практически безопасно» с $LD_{50} > 2$ г/кг. LD_{50} (полулетальная доза) – средняя доза вещества, вызывающая гибель половины членов испытываемой группы. По ингаляционной токсичности силиконовые масла наиболее опасны из всех изоляционных жидкостей, применяемых в настоящее время. Полидиметилсилоксаны могут вызывать раздражение глаз (исчезающий конъюнктивит). В случае присутствия полиароматических углеводородов минеральные масла приобретают опасное воздействие - канцерогенность. Синтетические и натуральные сложные эфиры не оказывают раздражающего воздействия на кожу и глаза, не обладают канцерогенностью, а в силу их малой летучести ингаляционное отравление парами эфиров маловероятно. В целом сложноэфирные биожидкости признаны неопасными и безвредными для обитателей флоры и фауны [14, 91-93].

В случае пожара, который на практике может возникнуть из-за серьезного повреждения трансформатора, важным свойством любого материала является образование нетоксичных продуктов или продуктов с низкой токсичностью. В работе [134] отмечено, что при горении натурального эфира в атмосферу выбрасывается намного меньше вредных веществ (оксиды азота, оксиды углерода, твердые частицы органического углерода, полициклические ароматические углеводороды, летучие органические соединения, альдегиды), чем при сгорании того же объема нефтяного изоляционного масла. Кроме того, использование натуральных сложноэфирных жидкостей в трансформаторах позволяет сократить выбросы парниковых газов на 50 %, что является положительным фактором для окружающей среды и здоровья человека. В брошюре компании M&I Materials [14] указано, что в случае горения синтетического сложного эфира Midel 7131 выделяются нетоксичные компоненты, а дым гораздо менее густой, чем при горении минерального масла. Плотность дыма синтетического эфира Midel 7131 намного

меньше, чем от силиконовой жидкости, при горении которой образуется белая взвесь из оксида кремния. Перечисленные особенности изоляционных жидкостей являются важными при эвакуации персонала и проведении спасательных операций.

1.2.5 Другие характеристики изоляционных жидкостей

Газостойкость изоляционных жидкостей в электрическом поле. В работающем трансформаторе под воздействием высокой напряженности электрического поля и возникающих частичных разрядов разной интенсивности изоляционная жидкость может выделять или поглощать газ. Количество выделяемого или поглощаемого газа зависит от химического состава жидкого диэлектрика. Химические составы минерального масла и сложноэфирных жидкостей сильно различаются между собой, что сказывается на процессах газообразования в жидкостях. Установлено, что склонность природных сложноэфирных жидкостей к газообразованию намного ниже, чем у синтетических сложных эфиров и минеральных масел (Рисунок 1.26) [129, 135]. По мнению авторов [129], связано такое поведение натуральных эфиров с тем, что они химически более однородны и содержат в своем составе соединения с ненасыщенными связями – жирные кислоты.

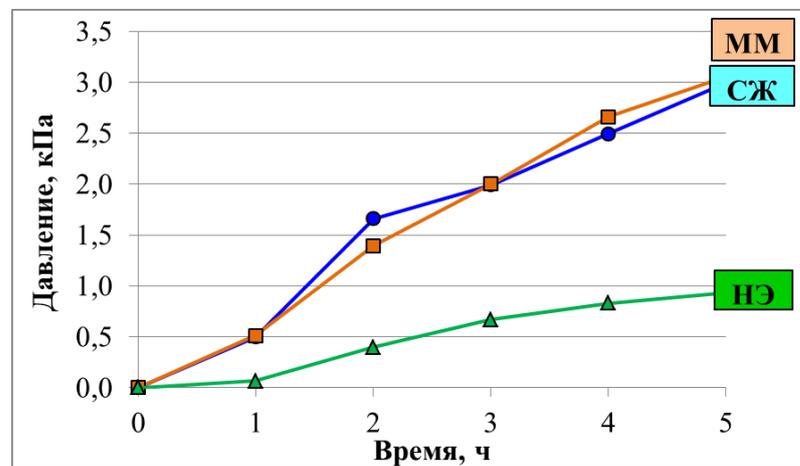


Рисунок 1.26 – Газообразование в образцах изоляционных жидкостей: для минерального масла (ММ); синтетического эфира (СЭ); натурального эфира (НЭ) [129]

Под воздействием электрических разрядов главным образом в жидкостях образуется водород, который затем вступает в реакцию присоединения по двойным связям молекул жирных кислот. Минеральные масла и синтетические эфиры, в отличие от природных эфиров, чрезмерно очищены от ненасыщенных соединений, в связи с чем эти жидкости относятся к газовыделяющим.

Образование газов при термических и электрических воздействиях. Высокие температуры, возникающие в нагретых точках элементов конструкции оборудования, а также энергия частичных разрядов, коротких замыканий, высокий уровень энергии дуговых разрядов приводят к интенсивному разложению любого жидкого диэлектрика с резким возрастанием концентрации определенных газов в месте дефекта [136-140]. Многочисленные исследования по изучению спектра газов доказали, что органический состав трансформаторного масла под воздействием эксплуатационных факторов (электрические разряды и высокая температура) претерпевает сильное изменение, в сторону образования таких газов, как водород (H_2), метан (CH_4), этан (C_2H_6), ацетилен (C_2H_2), этилен (C_2H_4), окись углерода (CO), двуокись углерода (CO_2), пропан (C_3H_8), пропилен (C_3H_6), углеводороды бутанового ряда C_4 [138-141, 142]. По компонентному составу газов, уровню их концентраций, скорости нарастания, соотношению определенных пар газов с использованием методов интерпретации (Дорненбурга, Роджерса, Шлезингера, МЭК, треугольник или пятиугольник Дюваля, IEEE, ключевого газа, лепестковая диаграмма Давиденко и др.) специалисты научились распознавать дефекты в электрооборудовании, в том числе, только зарождающиеся [136-139, 142-145].

Качественный состав газов, а также интенсивность их образования зависит от химического состава жидкости, уровня напряженности электрического поля, температуры и продолжительности воздействия определенного фактора. Основными газами для минерального масла в случае дефекта термического характера в диапазоне температур 350-450 °C являются метан, этан, этилен и водород. При температуре свыше 600 °C газовая смесь в основном состоит из метана и водорода. Слабые частичные разряды характеризуются малым температурным воздействием и генерируют в основном водород и метан. В случае искровых разрядов в масле образуется большое количество водорода, ацетилена и метана. Самый мощный разряд – дуга, вызывающая выделение целого спектра газов. Температура в канале разряда высокой интенсивности может достигать от 5000 К до 50000 К. Мощный тепловой эффект вызывает интенсивное химическое разложение масла с образованием водорода до 60-80 % по объему, ацетилена до 10-25 %, метана 1,5-3,5 %, и до 5 % этана [2, 138, 139, 142-145].

Синтетические и натуральные сложноэфирные жидкости под воздействием тепловых и электрических полей также подвержены разложению. Результаты исследований, полученные разными специалистами мира [27, 146-149], позволяют сопоставить качественный и количественный состав газов, образующихся в эфирах и минеральном масле. При термическом воздействии на эфирные жидкости в них формируются газы, качественный состав которых аналогичен минеральному маслу, но отличается по уровню содержания. Так, нагревание масла в течение 2 часов при температуре 250 °C привело к образованию водорода, метана, этилена и этана (Таблица 1.11). Нагревание синтетического эфира в этих же условиях приводит к

формированию молекул метана, этилена и этана, а в случае натуральных эфиров – к метану, этилену, этану и монооксиду углерода. Образующиеся газы зафиксированы практически в следовых количествах.

Таблица 1.11 – Состав газов в диэлектрических жидкостях при термических дефектах [27, 146, 147]

Изоляционная жидкость	Температура, °С		
	250	350	400 (масло) 450 (эфир)
Минеральное масло	H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CO, CO ₂	H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CO, CO ₂ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ , C ₂ H ₂
Синтетический эфир	CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆	2H ₂ , 5CH ₄ , 10C ₂ H ₄ , 11C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ , 2CO, 0,5CO ₂	3H ₂ , 15CH ₄ , 15C ₂ H ₄ , 12C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ , 8CO, 0,9CO ₂
Натуральный эфир	CH ₄ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , CO	2H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₄ , 1200C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ , 0,3CO, 0,1CO ₂	2H ₂ , CH ₄ , 0,5C ₂ H ₄ , 300C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ , 0,3CO, 0,5CO ₂

Примечание: число перед газом означает во сколько раз концентрация данного газа в жидкости больше или меньше, чем концентрация этого же газа в минеральном масле.

Температура 350 °С еще сильнее интенсифицирует процессы, связанные с термической диссоциацией молекул компонентов изоляционных жидкостей. После 2-х часового нагревания при этой температуре в масле растет концентрация H₂, CH₄, CO, CO₂, в следовых количествах идентифицируется C₂H₄, C₂H₆ (Рисунок 1.27, а). В сложном синтетическом эфире в значительных количествах образуется H₂ (40 мкл), CH₄ (110 мкл), C₂H₄ (100 мкл), C₂H₆ (240 мкл), C₃H₈ (480 мкл), C₃H₆ (50 мкл), CO (280 мкл), CO₂ (250 мкл). Таким образом, преобладающими газами в образующейся газовой смеси являются пропан (его вклад составляет 27 %), монооксид углерода (18 %), диоксид углерода (18 %) и этан (17 %) (Рисунок 1.27, б). В случае термического старения натурального эфира при температуре 350 °С в преобладающем количестве синтезируются C₂H₄ (45 %), H₂ (23 %), CO (17 %), CO₂ (8,6 %), чуть в меньшем количестве образуются CH₄, C₂H₄, C₃H₈, C₃H₆ (Рисунок 1.29, в) [27, 146, 147].

Нагревание жидкостей при температуре 400 °С (для масла) и 450 °С (для эфиров) сопровождается образованием таких же газов, как в случае с температурой 350 °С со значительным ростом концентрации всех газов. В масле, в дополнение к H₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, CO, CO₂, в следовых количествах фиксируется C₃H₈ и C₃H₆ и в количестве 1,4 мкл – ацетилен C₂H₂. В синтетическом эфире происходит значительный рост всех газов, особенно C₃H₈ (до 3000 мкл) и C₃H₆ (до 810 мкл). Термическое воздействие при 450 °С на натуральный эфир вызывает образование того же состава газов, что и при 350 °С. Рост концентрации газов в

отличие от синтетического эфира происходит менее интенсивно. В отличие от минерального масла ацетилен не идентифицируется ни в синтетическом эфире, ни в натуральной сложноэфирной жидкости [146, 147].

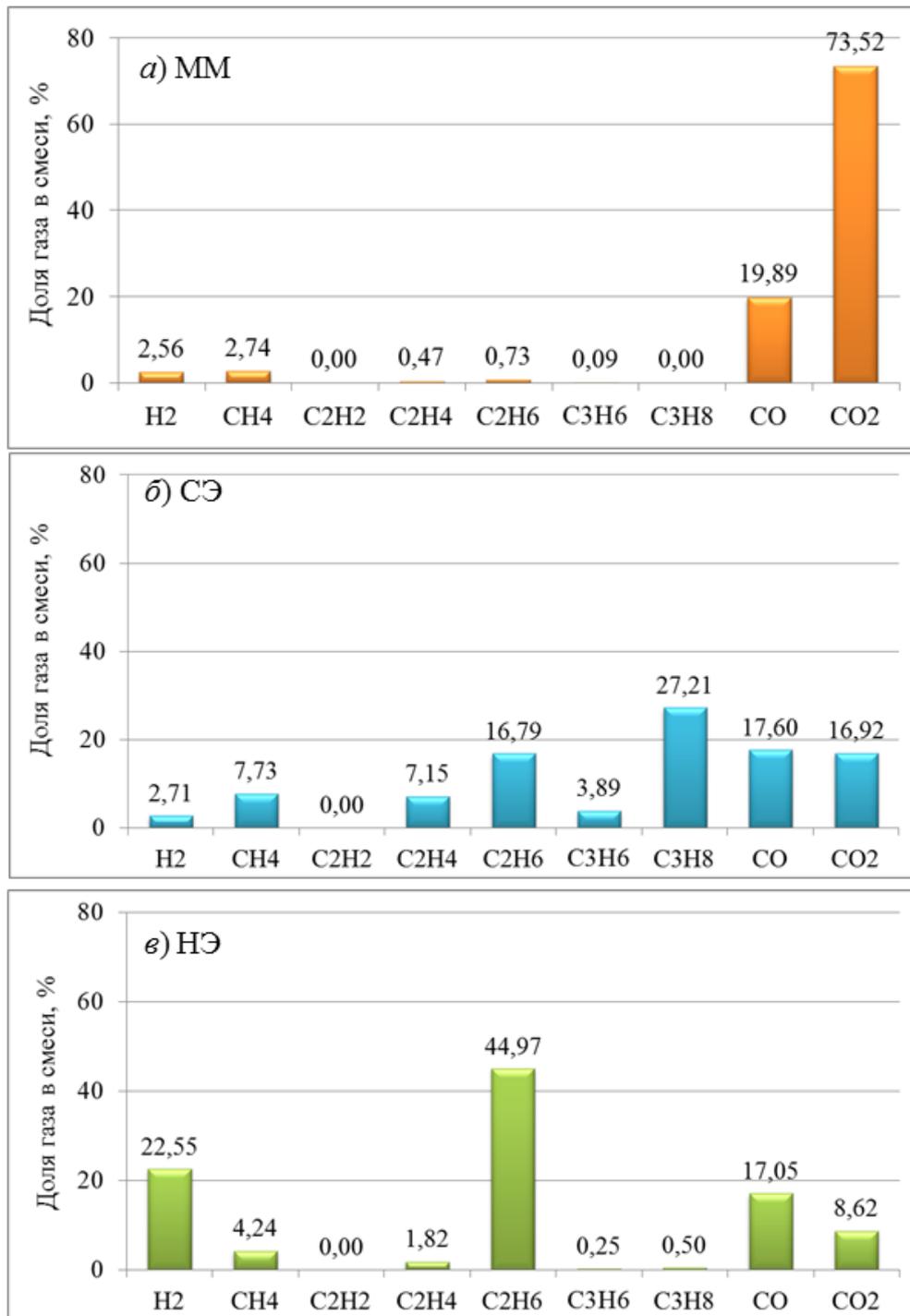


Рисунок 1.27 – Компонентный состав газовой смеси (%) после нагревания жидкостей при температуре 350 °С: а) минеральное масло; б) синтетический сложный эфир; в) натуральный сложный эфир [146, 147]

Таким образом, в случае высокотемпературного нагрева (350 °С) ключевыми газами для минерального масла являются CO и CO₂, синтетического эфира – C₃H₈, CO, CO₂, C₂H₆, а в натуральном сложном эфире - C₂H₄, H₂, CO, CO₂ (Рисунок 1.27).

По сумме горючих газов, образующихся при температурном воздействии в 450 °С, изоляционные жидкости можно расположить в следующий ряд в порядке возрастания: минеральное масло (300 мкл) < натуральный сложный эфир (800 мкл) < синтетический сложный эфир (8500 мкл). Такая же тенденция наблюдается и для термического воздействия при температуре 350 °С [146, 147].

В работе [148] авторами смоделировано 5-ти часовое воздействие поверхностного разряда напряжением 9 кВ на минеральное масло и синтетический сложный эфир. Такие разряды приводят преимущественно к образованию в минеральном масле H₂, CH₄, CO, CO₂, в меньшем количестве выделяется ацетилен C₂H₂, этилен C₂H₄, этан C₂H₆. В сложном эфире после электрических разрядов напряжением 9 кВ в наибольшем количестве образуются CO, CO₂, CH₄, H₂ и в небольших количествах накапливается ацетилен C₂H₂, этилен C₂H₄, этан C₂H₆.

Польские специалисты [149] пошли еще дальше и применили в своих экспериментах более жесткие условия испытания изоляционных жидкостей: высокое напряжение постоянного тока 25 кВ в течение 15 с. После дугового разряда компоненты минерального масла (Рисунок 1.28, а) разлагаются до таких углеводородных и других газов, как H₂ > C₂H₂ > CH₄ > C₂H₄ > C₃H₆ > CO₂ > CO > C₂H₆ > C₃H₈ (в порядке убывания концентраций). Для синтетических эфиров (Рисунок 1.28, б) этот ряд претерпевает ряд изменений в отношении нескольких газов, в частности после H₂ в максимальном количестве образуется CO, после чего C₂H₂. В целом ряд выглядит следующим образом: H₂ > CO > C₂H₂ > C₂H₄ > CO₂ > CH₄ > C₃H₆ > C₂H₆ > C₃H₈ (в порядке уменьшения концентраций). Для натуральных эфиров (Рисунок 1.28, в) концентрации газов возрастают в следующей последовательности: H₂ > C₂H₂ > CO > C₂H₄ > CO₂ > CH₄ > C₃H₆ > C₂H₆. Иными словами, при электрических воздействиях ключевыми газами для минерального масла являются водород H₂, ацетилен C₂H₂, метан CH₄ и этилен C₂H₄. Дуговой разряд синтетической сложноэфирной жидкости производит ключевые газы водород H₂, оксид углерода CO и ацетилен C₂H₂. В натуральных эфирах ключевыми газами для диагностики дефекта электрического характера будут служить водород H₂, ацетилен C₂H₂ и оксид углерода CO. В целом при воздействии электрического разряда высокой мощности минеральное масло выделяет почти в два раза больше горючих газов, чем синтетический или натуральный эфиры [147-149].

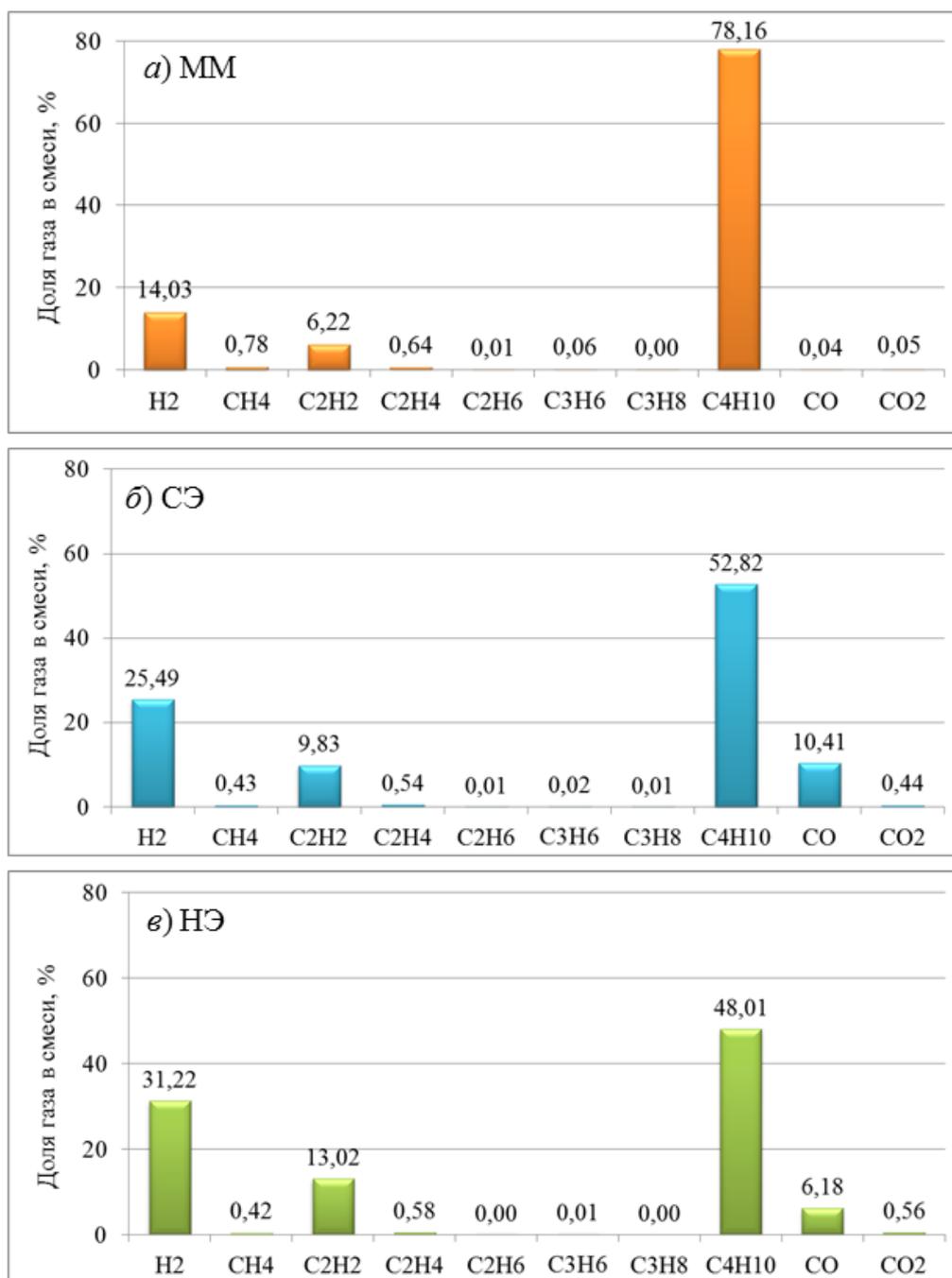


Рисунок 1.28 – Компонентный состав газовой смеси (%) после воздействия напряжения 25 кВ в течение 15 с: а) минеральное масло; б) синтетический сложный эфир; в) натуральный сложный эфир [149]

Влияние изоляционных жидкостей на срок службы твердой изоляции. Твердая целлюлозная изоляция обладает очень высокими адсорбционными свойствами по отношению ко многим малополярным и полярным веществам, в том числе воде и кислотам. Данные соединения образуются в изоляционной жидкости в процессе ее старения под воздействием эксплуатационных факторов [2, 150-152]. Низкомолекулярные продукты окисления, адсорбируясь в первых слоях целлюлозы, запускают процессы пиролиза, гидролиза и

окислительного разрушения ее полимерных цепей [151]. Реакции расщепления с особенно высокой скоростью протекают в аморфных областях волокон целлюлозы (Рисунок 1.29). В конечном итоге деструктивные процессы приводят к ухудшению механических характеристик бумажной изоляции, в частности, ее прочности на разрыв. На практике состояние целлюлозной изоляции оценивают с помощью специального показателя – степени полимеризации (СП), то есть количеством одинаковых циклических структур в молекуле целлюлозы. Степень полимеризации новой изоляционной бумаги составляет порядка 1200. По мере старения происходит расщепление молекул, и средняя степень полимеризации молекул целлюлозы уменьшается. К концу срока эксплуатации трансформатора прочность изоляционной бумаги на разрыв может снизиться в 2-3 раза и достичь значения степени полимеризации 300-400.

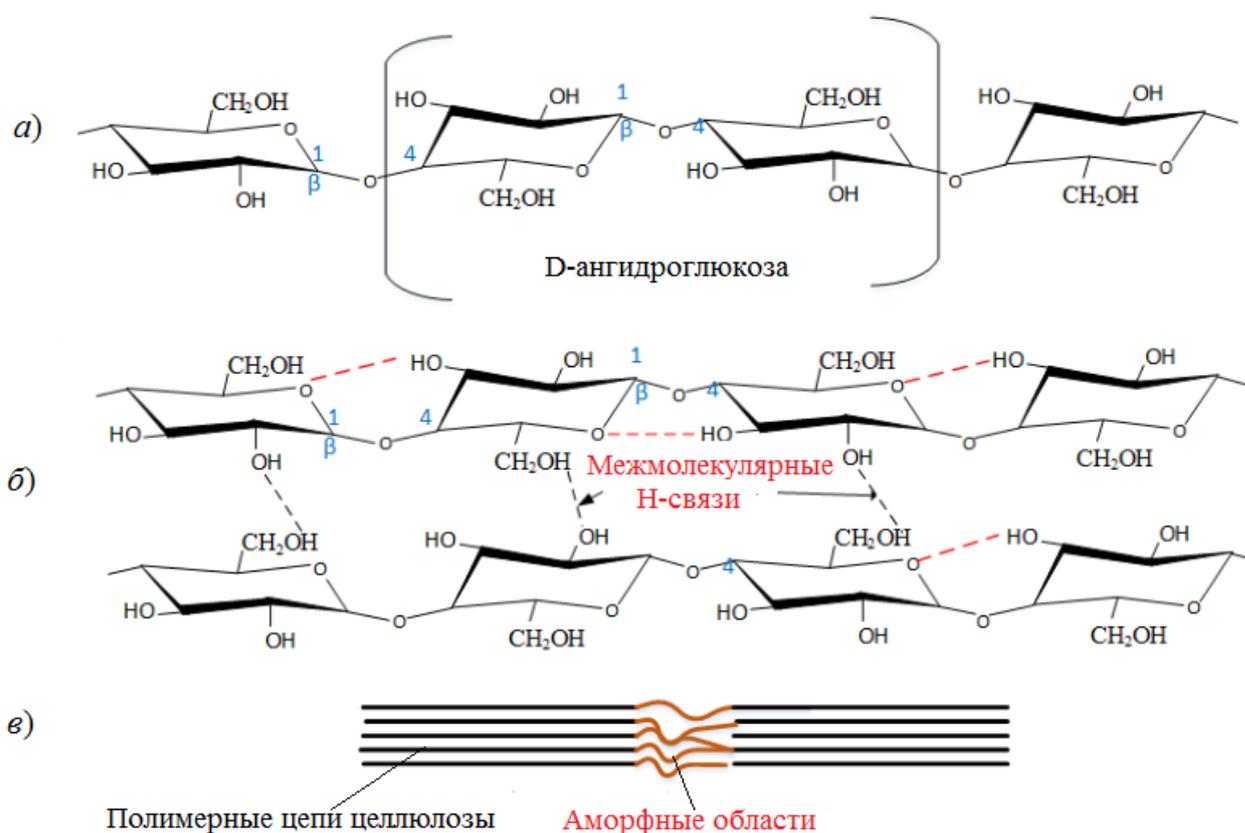


Рисунок 1.29 – Химическая и физическая структура целлюлозы

Многочисленными экспериментами доказано [59, 77, 153-155], что скорость разрушения целлюлозной бумаги, погруженной в сложноэфирные жидкости, в несколько раз ниже, чем при контакте с минеральным маслом (Рисунок 1.30 и 1.31). В работе [156] посчитано, что время до конца срока службы трансформатора с бумагой, погруженной в эфирное масло при 120 °С, как минимум в 2 раза больше, чем у трансформатора с бумагой, погруженной в минеральное масло. Такой эффект, вероятно, связан с тем, что сложные эфиры обладают свойством лучше растворять воду, тем самым обеспечивая 3-5 кратное снижение равновесного влагосодержания

бумаги по сравнению с минеральными маслами и силиконовыми жидкостями при той же влажности жидкости [13, 16, 17, 30, 68, 69]. С уменьшением концентрации воды в целлюлозной изоляции процессы ее старения значительно замедляются. Кроме того, есть предположение, что высокомолекулярные жирные кислоты, образующиеся при гидролизе самого сложного эфира, взаимодействуют с гидроксильными группами ($-OH$) молекул целлюлозы, тем самым, блокируя реакционные центры $-OH$ объемными заместителями, создают дополнительный защитный барьер от негативного влияния полярных молекул воды [16, 30].

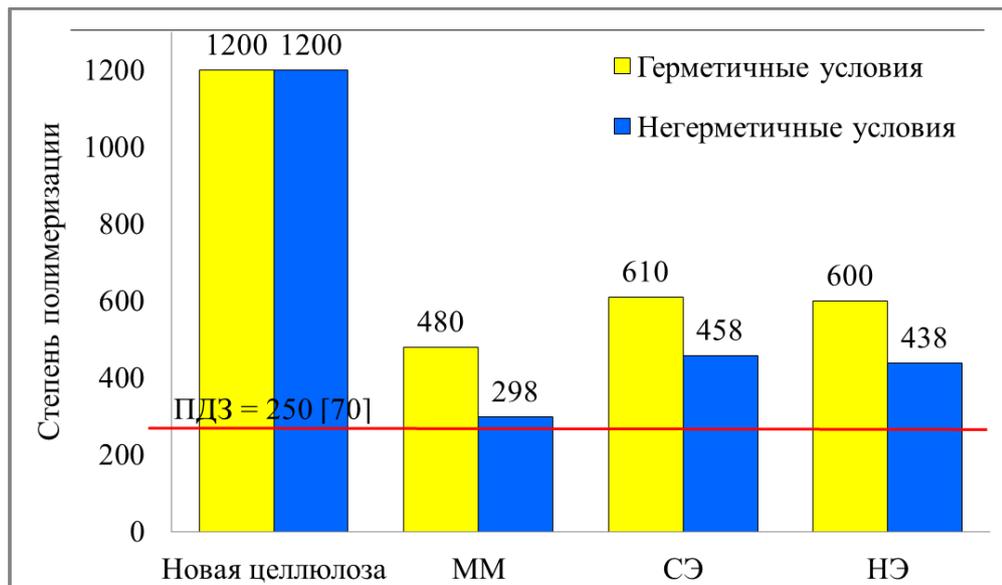


Рисунок 1.30 – Результаты старения бумажной изоляции в разных изоляционных жидкостях при температуре 120 °С в течение 2000 часов [156]

Положительное влияние синтетического сложного эфира на изоляционную бумагу и картон отмечено в работе [157]. Авторы с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения (увеличение 200х) зафиксировали плотно упакованные волокна целлюлозы до и после старения. В новой целлюлозе ширина целлюлозного волокна составляла 19,59 мм, после 20 ч старения при 90 °С ширина волокна уменьшилась до 19,34 мм. Изначальная ширина волокна целлюлозы в прессованном картоне составляла 19,05 мм, а после 100 ч нагревания при температуре 90 °С волокно сократилась до 19,02 мм, что указывает на очень низкую степень деградации твердой изоляции, погруженной в сложноэфирную жидкость.

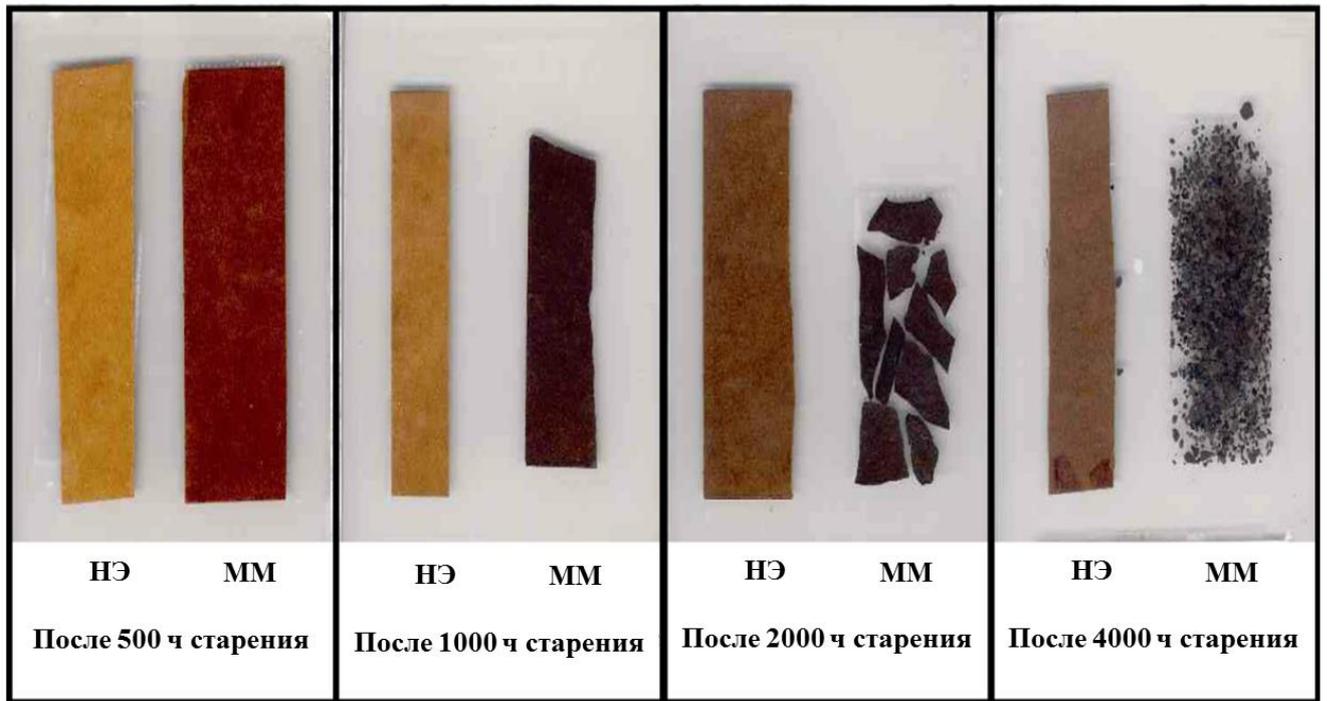


Рисунок 1.31 – Состояние целлюлозной изоляции после ускоренного старения в минеральном масле и натуральном эфире при температуре 170 °С [157]

Таким образом, пропитка бумажной изоляции сложноэфирной жидкостью позволяет увеличить срок ее службы, что со временем приведет к уменьшению количества отказов и повышению надежности эксплуатации оборудования.

Стоимость жидких диэлектриков. Стоимость изготовления минеральных масел значительно ниже, чем на другие жидкости, получаемые с помощью многостадийного химического синтеза. Силиконовые жидкости примерно в 10 раз дороже трансформаторного масла. Синтетические и натуральные изоляционные эфиры занимают промежуточное положение между маслами и полидиметилсилоксанами (Рисунок 1.32). Соответственно заполнение силовых трансформаторов альтернативными биожидами в чистом виде значительно удорожит производство высоковольтного оборудования.

Вероятно, высокая стоимость сложноэфирных жидкостей за несколько лет эксплуатации в маслonaполненном оборудовании должна компенсироваться такими аспектами, как увеличение срока эксплуатации бумажно-эфирной изоляции, снижение вероятности воспламенения и нанесения ущерба в результате пожара, сокращение затрат на утилизацию отработанной изоляционной жидкости.

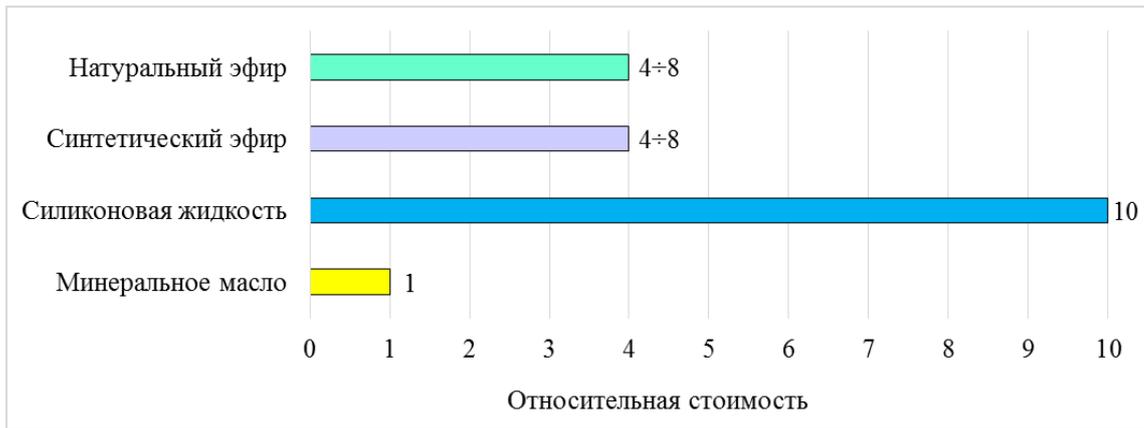


Рисунок 1.32 – Стоимость изоляционных жидкостей относительно стоимости минерального масла

Как показывает многосторонний анализ результатов различных исследований нельзя однозначно выделить изоляционную жидкость, свойства которой абсолютно превосходят характеристики других диэлектрических жидкостей. Каждая из них имеет свои недостатки и преимущества (Таблица 1.12), и, соответственно, учитывая специфические свойства каждой изоляционной жидкости, они должны находить свое применение в определенных видах электрооборудования.

Таблица 1.12 – Положительные и отрицательные стороны применения изоляционных жидкостей

Тип жидкости	Положительные аспекты	Отрицательные аспекты
Минеральные масла	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Хорошие электроизоляционные свойства ✓ Наиболее широко используется для изоляции и теплопередачи ✓ Хорошая способность пропитывать бумажную изоляцию ✓ Разработаны многочисленные методики оценки состояния ЭО ✓ Относительно не высокая стоимость 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Низкая способность к биологическому разложению ✓ Низкая температура воспламенения ✓ Производятся не из возобновляемых ресурсов ✓ Обладают токсичностью

Силиконовые (кремнийорганически е) жидкости	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Высокие огнестойкие свойства ✓ Способность к самозатуханию ✓ Высокая устойчивость к окислению ✓ Высокая термическая стабильность 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Высокая вязкость при низких температурах ✓ Плохая способность пропитывать бумажную изоляцию ✓ Не разлагается микроорганизмами
Синтетические эфиры	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Хорошие электроизоляционные свойства ✓ Высокая устойчивость к окислению ✓ Высокие огнестойкие свойства ✓ Низкая температура потери текучести ✓ Высокий предел растворимости воды без потери электроизоляционных свойств ✓ Увеличивает срок службы бумажной изоляции; ✓ Высокая способность к биологическому разложению ✓ Могут использоваться в герметичном и негерметичном ЭО ✓ Производятся из возобновляемых ресурсов 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Высокая вязкость, особенно при низких температурах ✓ Высокая стоимость ✓ Методики оценки состояния ЭО практически отсутствуют
Натуральные эфиры	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Хорошие электроизоляционные свойства ✓ Высокие огнестойкие свойства ✓ Высокая способность к биологическому разложению ✓ Не токсичны ✓ Увеличивает срок службы бумажной изоляции ✓ Производятся из возобновляемых ресурсов 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Низкая стойкость к окислению ✓ Высокая вязкость, особенно при низких температурах ✓ Способность к гелеобразованию при контакте с кислородом воздуха ✓ Применяется только в ЭО с герметичной защитой ✓ Требуется внимательного обслуживания ✓ Высокая стоимость ✓ Методики оценки состояния ЭО практически отсутствуют

1.2.6 Применение изоляционных жидкостей в высоковольтном оборудовании

До сих пор лидирующие позиции в качестве жидкого диэлектрика и теплоотводящего агента в высоковольтном оборудовании занимает минеральное масло. Несколько миллионов единиц разного вида электрооборудования и миллиардов тонн масла эксплуатируется

энергетическими компаниями во всем мире. Развитие электроэнергетики и трансформаторостроения тесно связано, в том числе, с прогрессом в производстве изоляционных материалов. В настоящее время, цивилизация стремится к развитию с применением биогенных технологий, которые предполагают гармонию с природой. Биогенный путь развития позволяет значительно уменьшить негативное влияние от деятельности человека на окружающую среду. В свою очередь, создание и применение биоразлагаемых сложноэфирных жидкостей в высоковольтном оборудовании, в отличие от масла на основе нефти, очень хорошо вписывается в биогенный путь развития цивилизации.

Учитывая специфические свойства сложноэфирных жидкостей (высокая вязкость и плотность, повышенная тенденция к электростатическому заряду, более быстрое распространение стримерных разрядов в условиях неоднородного электрического поля, в сравнении с маслом на основе нефти и др.) и, соответственно, особенности трансформаторостроения, энергетические компании очень осторожно подходят к вопросу использования альтернативных диэлектриков в электрооборудовании. На сегодняшний день синтетические и натуральные эфиры преимущественно применяются в электрооборудовании (Таблица 1.13), установленном в местах, где предъявляются более высокие требования по пожарной безопасности и защите окружающей среды (густонаселенные районы, тоннели, метро, нефтяные и газовые платформы, речной и морской флот, подземные ПС, природоохранные зоны и т.д.) [11, 13]. Однако постепенно область применения биоразлагаемых жидких диэлектриков в высоковольтном оборудовании расширяется.

Таблица 1.13 – Применение изоляционных жидкостей в электрооборудовании [11, 13, 16, 30]

Вид ЭО	Минеральное масло	Силиконовая жидкость	Натуральный эфир	Синтетический эфир
Силовые трансформаторы	++	-	+	+
Тяговые трансформаторы	++	++	-	++
Распределительные трансформаторы	++	++	++	++
Трансформаторы тока	++	-	-	-
Трансформаторы напряжения	++	-	-	-
Высоковольтные вводы	++	-	-	-
Устройства РПН	++	++	-	+
Высоковольтные выключатели	++	-	-	-

Примечание: «+++» - применяется часто; «++» - применяется менее часто; «-» - не применяется

Трансформаторы с синтетическими эфирами в качестве жидкой изоляции в основном эксплуатируются европейскими компаниями, а трансформаторы с натуральными эфирами – в США и Бразилии [158].

Впервые производство синтетических эфиров было запущено в 1970-х годах [11]. Уже в 1978 году проведено опробование эксплуатации эфиров в трансформаторах небольшой мощности. В 1992 году в Германии началось массовое производство новых трансформаторов и заполнение старых трансформаторов эфирной синтетической жидкостью. В 1995 году начато производство тяговых трансформаторов для железнодорожного транспорта. Таким образом, почти 30 лет синтетические эфиры успешно применялись в трансформаторах напряжением до 66 кВ [11, 13, 16]. Но постепенно, шаг за шагом, с развитием инженерных идей и технологий, электротехнические компании-изготовители смогли разработать более мощные трансформаторы. Лидером в производстве трансформаторов, наполненных сложноэфирными жидкостями, является компания Siemens (Германия). Так, в 2003 году в Швеции был установлен и успешно введен в эксплуатацию силовой трансформатор с номинальным напряжением 238 кВ и номинальной мощностью 135 МВА, заполненный синтетическим эфиром [3]. Относительно недавно компанией Siemens изготовлен высоковольтный трансформатор еще большим напряжением – 433 кВ [3]. В настоящее время Siemens является основным поставщиком трансформаторов с синтетическим и натуральным эфиром Midel 7131 и Midel eN 1204 для многих энергетических предприятий во всем мире. Трансформаторы с биоразлагаемыми диэлектрическими жидкостями успешно эксплуатируются как в зарубежных странах, так и в России [11, 13, 159]. Известно, что в 2017 году на одном из крупнейших арктических портов России – Сабетта было установлено 26 силовых трансформаторов номинальной мощностью до 125 МВА и номинальным напряжением от 35 кВ до 110 кВ [159]. Данные трансформаторы заполнены синтетической диэлектрической эфирной жидкостью Midel 7131 компании M&I Materials Ltd. (Великобритания). Насколько известно, Midel 7131 обладает превосходными изоляционными, физическими и химическими свойствами, которые сохраняются на протяжении многолетнего периода эксплуатации [13, 14, 57, 106, 112, 122, 159-164]. При этом, несмотря на высокую вязкость Midel 7131, особых проблем с «холодным пуском» трансформатора не возникает [16, 26, 159].

В отличие от синтетических эфиров, индустрия натуральных сложноэфирных жидкостей начала развиваться гораздо позже – примерно с 1990-х годов. Первый натуральный эфир был запатентован 25 лет назад [13]. Несмотря на это, масштабы его применения в качестве жидкого диэлектрика по сравнению с минеральным маслом все еще находятся на начальном этапе. В подавляющем большинстве с натуральными эфирами эксплуатируются трансформаторы малой и средней мощности [165, 166, 167]. Однако новые конструктивные решения позволяют

производителям высоковольтного оборудования максимально эффективно применять экологически безопасные жидкости в качестве изоляции и в более мощных трансформаторах [65, 168, 169, 170]. Так, в 2013 году успешно прошел типовые испытания первый мощный силовой трансформатор с номинальным напряжением 420 кВ, в котором в качестве жидкой изоляции применен натуральный сложный эфир [64]. Однако первое поколение больших силовых трансформаторов с натуральными диэлектриками имели некоторые эксплуатационные ограничения, связанные, например, с поведением во время «холодного пуска» трансформатора или быстрым окислением природного эфира при контакте с кислородом воздуха. В 2019 году компания Siemens учла эти аспекты и разработала трансформатор с новым дизайном (Рисунок 1.33) [64].



Рисунок 1.33 – Силовой трансформатор второго поколения компании Siemens номинальным напряжением 420 кВ, заполненный диэлектрической жидкостью на природной основе [64]

В целом, натуральные эфиры успешно применяются в трансформаторах в герметичном исполнении (с пленочной защитой, азотной подушкой в надмасляном пространстве или полностью герметичными) [13, 21, 50, 59]. На сегодняшний день, по экспертной оценке, количество трансформаторов и реакторов, заполненных натуральными эфирами, составляет более 2,5 млн. единиц [171]. Крупнейшим производителем натуральных эфиров в США является компания Gargill Inc. с годовым объемом производства 37 млн. литров. Компания Gargill продала более 1,4 миллиона трансформаторов, заполненных природным эфиром Envirotemp FR3 [156]. Крупными производителями трансформаторов с натуральными жидкими диэлектриками (Biotemp, Envirottemp FR3, Midel eN 1204, Paryol ELECTRA 7426 и др.) являются также компании Hitachi ABB Power Grids (Швейцария), Toshiba (Япония), Fuji (Япония), Cooper Power Systems (США). Данные, полученные на основе нескольких лет работы

трансформаторов, указывают на то, что натуральные сложноэфирные жидкости могут достойно занять место трансформаторного масла в определенном типе высоковольтного оборудования [156, 172, 173].

Однако при внедрении биоразлагаемых диэлектрических жидкостей в эксплуатацию, трансформаторостроение столкнулось с несколькими проблемами. Сложноэфирные жидкости отличаются по физическим, электрическим, химическим и термическим свойствам от минерального масла. Следовательно, для их эффективного применения в силовых трансформаторах необходимо модифицировать некоторые конструктивные части оборудования. К данному выводу приводят результаты исследований, полученные расчетным методом, а также в ходе экспериментов на моделях трансформаторов [26, 52, 54, 59, 111, 169, 170, 174]. Высокая вязкость эфиров служит причиной менее эффективной теплопередачи по сравнению с минеральными маслами [52-56, 59, 88, 89, 156]. Эту проблему предлагается решить путем модификации системы охлаждения (например, увеличение размера масляных каналов в теплообменниках, расширение внутреннего диаметра радиаторов, увеличение количества ребер радиатора на 25 %) [59, 169, 170, 174, 175], применения твердой изоляции с повышенной нагревостойкостью (например, арамидная бумага NOMEX) [55, 160] или снижения допустимой нагрузки трансформатора на 10-20 % [53-56, 176]. С другой стороны, жидкости на основе эфиров обладают большей теплопроводностью и в некоторой степени большей теплоемкостью, чем минеральное масло, что частично должно компенсировать нежелательный эффект их высокой вязкости [56].

Высокая вязкость является причиной и для беспокойства работоспособности оборудования при отрицательных температурах, а также безаварийного «холодного пуска» силового трансформатора после его длительного простоя. Установлено, что натуральные эфиры на основе рапсового масла после 186 ч при температуре минус 20 °С затвердевают [26, 159]. В процессе охлаждения в эфире формируются твердые частицы, которые могут способствовать закупориванию каналов для протока масла в активной части трансформатора, элементов системы охлаждения и т.д. В целом эффект появления твердых включений в рапсовом масле при отрицательных температурах повлияет на работу маслососов системы охлаждения в условиях их принудительного включения, поэтому он должен учитываться в случаях «холодного пуска» трансформатора с системами охлаждения типа ДЦ и Ц (вероятно, условия включения будут аналогичны требованиям предварительного прогрева для маслонаполненных трансформаторов с системами ДЦ и Ц, имеющимся в ПТЭЭСиС). В отличие от эфиров на натуральной основе, температура застывания синтетических эфиров достигает минус 60 °С [13, 14, 16, 30]. Авторы [26] отмечают, что при охлаждении синтетического эфира до минус 40 °С его вязкость увеличивается не существенно. При этом не происходит образования льда или

твердых частиц даже после длительного выдерживания при отрицательной температуре [14, 36, 52]. На основании лабораторных испытаний и тестовой эксплуатации трансформаторов первого поколения (300 МВА, 240 кВ) с изоляцией из натуральных эфиров были внесены изменения в конструкцию, позволяющие преодолеть эксплуатационные ограничения, связанные с использованием жидкостей на основе натуральных эфиров в холодное время [64, 159]. Благодаря этим техническим решениям, новый трансформатор (второго поколения 400 МВА, 420 кВ) может быть введен в работу при низкой температуре окружающей среды и жидкости (минус 25 °С). Однако авторы отмечают, что устройства РПН, залитые эфирными жидкостями, по-прежнему запрещено эксплуатировать при температуре ниже минус 12 °С [64].

Еще одной важной проблемой, с которой столкнется производитель электрооборудования, – изменение технологии и увеличение времени пропитки твердой изоляции из-за высокой вязкости эфиров [16, 30, 60, 61]. Результаты исследований [16, 61] показали, что пропитка образцов прессованного картона сложноэфирными жидкостями при температуре 100 °С (за счет капиллярного эффекта) занимает в 1,5 раза (синтетический эфир) и 1,7 раза (натуральный эфир) больше времени, чем пропитка минеральным маслом. Однако, по другим данным, пропитка бумажной изоляции в вакууме при температуре 60-70 °С позволяет компенсировать влияние более высокой кинематической вязкости сложноэфирных изоляционных жидкостей [13].

Не менее важным вопросом, требующим конкретного решения, является поведение сложноэфирных жидкостей в электрическом поле. В идеале эфирные жидкости должны выдерживать коммутационные и грозовые перенапряжения, как минимум на таком же уровне, как и минеральное масло. Однако, как показывают исследования, импульсное напряжение сложноэфирных жидкостей ниже, чем у минерального масла [108, 109, 111-114]. При этом, в отличие от масла, распространение стримеров в эфирах происходит быстрее и дальше, с дополнительными ответвлениями [110, 112-114, 158]. Соответственно, наиболее разумным решением будет увеличение изоляционных промежутков или добавление картонных барьеров в изоляционных промежутках в направлении, перпендикулярном электрическому полю [16, 30, 108, 111].

Многие слабые места и способы их усиления при использовании сложноэфирных жидкостей в силовых трансформаторах стали известны и понятны, в первую очередь, благодаря перезаливке (замещение трансформаторного масла эфирами) старых трансформаторов [13, 173, 175, 177]. Следует отметить, что данная процедура была проведена намного раньше (с 1978 – для синтетических эфиров, с 1998 – для натуральных эфиров), чем стали выпускаться трансформаторы с новыми конструктивными решениями (с 1992 – для синтетических эфиров, с 2002 – для натурального эфира) [13, 16, 30]. Технология перезаливки сводится к полному сливу

минерального масла из высоковольтного трансформатора и последующему заполнению его сложноэфирной диэлектрической жидкостью [13, 61, 175]. Но даже после полного слива минерального масла, его остаточное содержание в целлюлозной изоляции, на дне и стенках бака, а также на магнитопроводе трансформатора может достигать 10 % [178]. Поэтому после заливки сложноэфирной жидкости в оборудование образуется смесь, как минимум, двух жидкостей – масла и эфира. В настоящее время смешивание биоразлагаемых эфиров с минеральными маслами в различных соотношениях рассматривают как один из способов улучшения изоляционной системы высоковольтного оборудования [163, 164, 179-183].

1.3 Способы улучшения характеристик минерального изоляционного масла

До настоящего времени минеральные масла остаются наилучшими жидкими диэлектриками для силовых трансформаторов во всем мире. Однако масло является невозобновляемым ресурсом, кроме того, из-за его чрезвычайно низкой способности к биологическому разложению, низкой огнестойкости, негативного влияния на здоровье и окружающую среду рассматривается и всесторонне изучается вопрос о замене минерального масла на биожидкости [3, 11, 27, 48]. Несмотря на достаточно широкий ассортимент биоразлагаемых сложноэфирных жидкостей на рынке, минеральные нефтяные масла остаются в приоритете использования их в качестве изоляционной и охлаждающей среды в высоковольтных трансформаторах и реакторах. Причин для этого несколько: доступная стоимость масел, хорошие изоляционные свойства, низкая вязкость, наличие стандартизованных требований к их свойствам, как на неиспользованное новое масло, так и на масло в эксплуатации. Кроме того, за 130 лет эксплуатации минеральных масел разработано много ценных методик и критериев оценки состояния изоляционной системы маслonaполненного оборудования [136-139]. Десятилетиями отработаны методы диагностики электрооборудования, алгоритмы восстановления изоляционных характеристик, в частности, способы регенерации минерального масла, сушки твердой изоляции, доливки, замены или смешения нефтяных масел разных марок и т.д. Иными словами, эксплуатация оборудования, заполненного изоляционным маслом на основе нефти, достаточно понятна и не вызывает у специалистов больших вопросов.

Более того, согласно отчету «Transformer Oil Market by Oil Type (Mineral (Naphthenic, Paraffinic), Silicone, Bio-based), Application (Transformer, Switchgear, Reactor), End User (Transmission & Distribution, Power Generation, Railways & Metros), and Region - Global Forecast to 2030» ожидается, что к 2030 году рост производства минеральных изоляционных масел составит 70 % (относительно показателей 2021 года) при среднегодовом темпе роста 6,5 % в

течение прогнозируемого периода 2021-2030 [184]. Это связывают с увеличением населения планеты, с растущей индустриализацией и урбанизацией, с внедрением цифровых технологий, с заменой старого изношенного электрооборудования. Наибольшее количество минерального масла используется азиатскими странами, Северной Америкой и Европой. Соответственно, в этих частях света планируется увеличение производственных мощностей такими ключевыми компаниями, как Nynas AB (Швеция), Ergon International (Бельгия), PetroChina Company Limited (Китай), Royal Dutch Shell (Нидерланды), Calumet Specialty Products (США), Cargill Incorporated (США), которые занимаются производством минеральных изоляционных масел (нафтяных и парафиновых) для разного электрооборудования. В России крупными производителями минеральных масел на основе парафиновой нефти являются ПАО «НК «РОСНЕФТЬ» и ПАО «ЛУКОЙЛ».

Таким образом, учитывая, с одной стороны, наличие в эксплуатации огромного количества оборудования с общим объемом изоляционного масла в несколько миллиардов литров, а также тенденцию развития производства минерального масла, а с другой стороны, вышеупомянутые недостатки его использования в высоковольтном оборудовании, необходимо продумать способы улучшения характеристик нефтяных изоляционных масел.

Специалисты всего мира постоянно работают в этом направлении. Так, в статье [185] предлагается улучшить огнестойкость минерального масла путем добавления различных присадок, повышающих температуру вспышки. Однако, предложенные добавляемые вещества повышают температуру вспышки масла незначительно, на 2-7 °С, а некоторые из них даже понижают температуру вспышки почти в 2 раза (со 135 °С до 73 °С). Внесение наночастиц определенных соединений (TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 , C_{60} и др.) в базовые минеральные масла, также пока не дают однозначных результатов [43, 44, 47].

На сегодняшний день наиболее реализуемым на практике способом оптимизации свойств минеральных изоляционных масел является их смешивание с другими диэлектрическими жидкостями. Исследовательские работы в этом направлении ведутся с начала 2000 года и к настоящему времени уже достигнуты некоторые результаты.

Опыты по смешению минеральных масел с силиконовыми жидкостями в разных соотношениях приводят к таким положительным изменениям, как повышение температуры вспышки и температуры воспламенения [186]. Но, в тоже время, добавление полидиметилсилоксана в нефтяное минеральное масло не сказывается на улучшении стабильности против окисления, повышает вязкость и стоимость готовой изоляционной смеси [182]. Кроме того, в случае увлажнения диэлектрика происходит значительное снижение пробивного напряжения, поскольку ни масло, ни силиконовая жидкость не обладают хорошим пределом растворимости воды [157, 186]. В копилку недостатков изоляционных смесей,

состоящих из масла и полидиметилсилоксана, следует добавить их чрезвычайно низкую способность разлагаться под действием микроорганизмов. С точки зрения дружелюбного отношения к природе такое поведение не отвечает одному из главнейших требований, предъявляемых к изоляционным жидкостям в наши дни.

Наибольшую ценность представляют смеси, состоящие из минерального масла и биоразлагаемых сложных эфиров, имеющие лучшие характеристики по некоторым параметрам. Смешивание натурального эфира с минеральным маслом приводит как к положительному, так и отрицательному эффектам. Из плюсов можно отметить смешиваемость в любых пропорциях, увеличение способности поддаваться биоразложению за счет добавляемого биоэфира, повышение температуры вспышки и воспламенения, увеличение предела растворимости воды в полученной смеси, как следствие, повышение пробивного напряжения, увеличение срока службы твердой изоляции [58]. Поскольку натуральные эфиры являются газопоглощающими жидкостями, то в целом и это свойство на изоляционной смеси скажется положительно. Но в тоже время смешивание этих двух жидкостей приводит к получению нежелательных результатов: увеличение вязкости получаемой изоляционной смеси, повышение температуры замерзания из-за того, что сам эфир имеет температуру замерзания порядка минус 10 °С против минус 50 °С у масла. Существенным недостатком смеси, состоящей из масла на нефтяной основе и натурального эфира, является ухудшение одного из главных свойств - стойкости против окисления, поскольку натуральные эфиры изначально не обладают достаточным уровнем противоокислительной стабильности [112, 187-189]. Многие натуральные сложные эфиры содержат пакеты присадок, состоящих из химических веществ, снижающих температуру застывания, повышающих устойчивость к кислороду, а в некоторых случаях они содержат противомикробные агенты или дезактиваторы меди. Однако добавление присадок определенного характера далеко не всегда приводит к желаемому эффекту, а некоторые из них наоборот ухудшают характеристики готовой изоляционной смеси из масла и натурального эфира [179, 180]. Вариант улучшения противоокислительной стабильности натурального сложного эфира путем смешения его с минеральным маслом или синтетической сложноэфирной жидкостью также не дает требуемого результата из-за наличия большого количества полиненасыщенных жирных кислот, изначально содержащихся в природном эфире [190].

Синтетический эфир, напротив, имеет самый высокий из всех диэлектрических жидкостей предел растворимости воды (до 7000 ppm), низкую температуру застывания (до 60 °С), превосходную стойкость к окислению. Последнее означает, что синтетический сложный эфир более однороден по химическому составу, так как нет необходимости вводить целый комплекс различных присадок. Синтетический эфир не уступает природной сложноэфирной

жидкости по огнестойкости: температуре вспышки и температуре воспламенения. Известно, что поджечь сложноэфирную синтетическую жидкость очень сложно. В частности, при направлении пламени ацетиленового-кислородной горелки (с температурой выше 2000 °С) на поверхность слоя эфира Midel 7131 в течение 70 минут температура жидкости достигает 260 °С и воспламенения не происходит. В противоположность при этих же условиях минеральное масло загорается уже через 4 минуты [14]. Такой недостаток, как высокая вязкость, можно устранить путем смешения эфира с минеральным маслом, тем самым улучшив характеристики изоляционной системы трансформатора без существенных финансовых вложений.

Пропорция смешения. Большой вклад в изучение свойств смесей минерального масла и синтетических сложноэфирных жидкостей внесли многие ученые, в том числе, I. Fofana (Канада), A. Veroual (Франция), U. Mohan Rao (Канада), G. Dombek (Польша) и другие специалисты [130, 163, 181, 182, 191-194]. В своих работах они делают упор на смеси, состоящие из 80 % минерального масла и 20 % эфира. Такая пропорция является наилучшим компромиссным решением, как с технической точки зрения, так и с экономической. Ведь стоимость синтетических эфирных жидкостей в несколько раз дороже стоимости минеральных масел. В [163, 181, 182] также показано, что смеси нафтенного масла с содержанием 10 %, 20 %, 50 %, 90 % (по объему) синтетического эфира не расслаиваются при температуре от минус 40 °С до плюс 105 °С и остается гомогенной на протяжении всего эксперимента, как до старения, так и после процесса старения.

Вязкость (η). Наиболее важным параметром для передачи тепла является кинематическая вязкость. Для достижения высокой теплопередачи в силовых трансформаторах за счет конвекции необходимы низкое значение вязкости и хорошая удельная теплоемкость. Вязкость минерального масла намного ниже вязкости синтетического эфира. Поэтому ожидается, что с увеличением доли эфира вязкость смеси будет увеличиваться, что приведет к ухудшению теплопередачи. Однако добавление эфирного диэлектрика в количестве до 30 % не оказывает заметного влияния, и вязкость такой смеси остается очень близкой к вязкости самого минерального масла [157, 163, 182], поэтому эффективность теплопередачи изоляционной жидкой смеси не снижается. Объясняется это тем, что полученные смеси из-за химического взаимодействия между компонентами жидкостей не подчиняются простому правилу смешения, которое выражается уравнением (1.6) [182].

$$\psi_c = X \frac{\psi_A}{100} + Y \frac{\psi_B}{100} \quad (1.6)$$

где, ψ_c - характеристика смеси; X – содержание в % жидкости А с параметром ψ_A ; Y – содержание в % жидкости В с параметром ψ_B .

Пробивное напряжение ($U_{пр}$). Интересно отметить, что добавление синтетического эфира в количестве от 10 % до 50 % повышает среднее значение пробивного напряжения минерального масла и замедляет снижение его электрической прочности в процессе старения [112, 157]. Связано это с тем, что синтетические эфиры имеют высокий предел водонасыщения, примерно в 30 раз больше, чем у масла (или 2500 ppm против 70 ppm при 25 °С). А поскольку пробивное напряжение масла в значительной степени зависит от содержания эмульсионной или диспергированной воды, то при добавлении полярного эфира к неполярному маслу влага переходит из эмульсионного состояния в растворенное, тем самым существенно уменьшая влияние влажности на значение пробивного напряжения [195]. При этом пробивное напряжение остается высоким и для состаренной изоляционной смеси (Рисунок 1.34) [163].

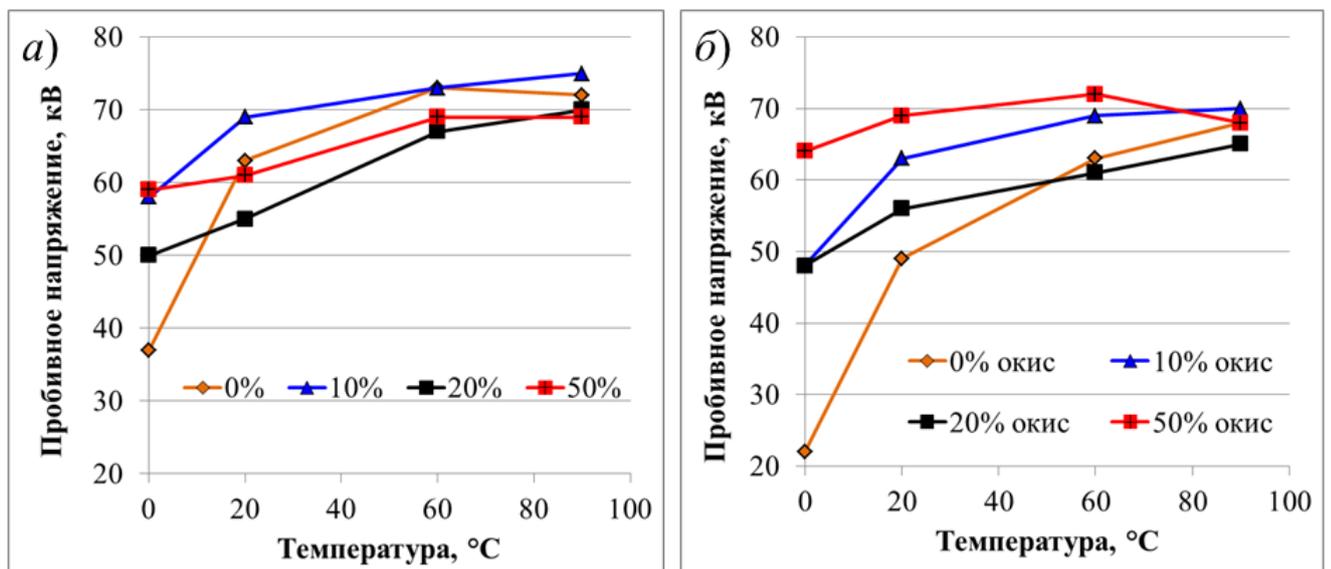


Рисунок 1.34 – Пробивное напряжение смешанных жидкостей (масло + синтетический сложный эфир) до (а) и после (б) старения [163]

Диэлектрическая проницаемость (ϵ_r). Относительная диэлектрическая проницаемость в процессе старения смесей практически не изменяется (вариация составила менее 5 %) [163]. Существенное изменение этой величины происходит при смешении за счет того, что синтетический эфир изначально имеет высокое значение ϵ_r (3,2) [196, 197]. Приближение значения относительной диэлектрической проницаемости изоляционной жидкости к ϵ_r целлюлозы будет положительно сказываться на выравнивании напряженности поля в системе «целлюлоза - жидкость» [2].

Тангенс угла диэлектрических потерь ($\operatorname{tg} \delta$). С увеличением доли эфира в масле тангенс угла диэлектрических потерь смесей возрастает. Так, по сравнению с чистым маслом тангенс в

свежих смесях увеличивается в 1,5 – 4 раза [198]. Тенденция увеличения диэлектрических потерь наблюдается и при старении смесей (Таблица 1.14) [163, 196].

Таблица 1.14 – Характеристика смешанных жидкостей [163, 164, 183, 198]

Показатель	Доля эфира в масле, %			
	0	10	20	50
Диэлектрическая проницаемость при 25 °С (свежие смеси)	2,20	2,29	2,40	2,66
Тангенс угла диэлектрических потерь (10^{-4}) при 90 °С (свежие смеси)	7	8	12	17
Тангенс угла диэлектрических потерь (10^{-4}) при 90 °С (состаренные смеси)	17	22	26	28
Влагосодержание, ppm (г/т)				
при 20 °С	40	100	310	830
при 100 °С	650	940	1600	2900

Влагосодержание (W). За счет высокого содержания воды в синтетическом эфире происходит повышение влагосодержания и в полученных смесях эфира с маслом (Таблица 1.14) [163]. Другими авторами замечено, что в процессе старения содержание воды в смесях повышается [199]. В первую очередь, это может быть обусловлено влагопоглощением паров воды из воздуха, особенно если опыты по старению проводились в негерметичных условиях. В отличие от минерального масла, сложные эфиры являются гидрофильными жидкостями. Поэтому добавление сложноэфирной жидкости к гидрофобному минеральному маслу улучшает способность растворять воду в нем и, следовательно, обеспечивает более высокий предел растворимости воды в смеси.

Температура вспышки ($T_{всп}$) изоляционных смесей из масла и эфира возрастает с увеличением доли эфира. Так, температура вспышки изоляционной смеси пропорцией масло:эфир 80 % к 20 % составляет порядка 180 °С, что почти на 30 % выше $T_{всп}$ минерального масла [157]. Соответственно, происходит усиление и огнестойких свойств смешанных жидкостей [130, 183, 197, 198]. Значительное повышение огнестойких свойств смеси достигается при содержании сложного эфира в масле более 80 % [183, 197]. Это связано с тем, что синтетические сложные эфиры имеют температуру вспышки выше 300 °С.

Стабильность к окислению смесей минерального масла и синтетического эфира, в работе [182] оценена по изменению значения тангенса угла диэлектрических потерь и кислотности, которые являются наиболее подходящими характеристиками для оценки степени окисления жидкости. Эти величины измеряли до и после проведения процесса старения. Окисление смесей проводилось в условиях, близких к условиям, существующим в силовых трансформаторах со свободным дыханием (согласно стандарту ASTM D1934, который

регламентирует выдержку масла в течение 96 ч с циркулирующим воздухом при 115 °С). Другой эксперимент по окислению смесей проводился в присутствии медной проволоки (8,8 % масс.) и крафт-бумаги (15 % масс.) согласно требованиям стандарта ИЕС 61125 (метод А). После проведения испытаний на определенные показатели, авторы приходят к выводу о том, что добавление 20-50 % сложноэфирной жидкости к минеральному маслу замедляет его старение [191], но при этом наблюдается незначительный рост кислотности и повышение тангенса угла диэлектрических потерь смеси [182]. Однако ранним признаком окисления является образование коллоидных соединений и снижение поверхностного натяжения на границе масло-вода. Процесс старения в итоге приведет к существенному возрастанию кислотного числа и образованию шлама. В статье [164] показано, что в минеральном масле после 48 ч окисления при температуре 170 °С появляется шлам, тогда как в смеси масла и синтетического эфира Midel 7131 (80:20) формирования осадка не происходит даже при выдержке в более жестких условиях (200 °С в течение 48 ч).

Старение смесей. В [163] приводятся результаты по смешению и старению смесей синтетического эфира Midel 7131 и нефтенового минерального масла Shell Diala D. Авторы показали, что ускоренное старение смесей в открытом сосуде при температуре 100 °С в течение 1000 ч с добавлением катализаторов (порошков меди, стали, алюминия и цинка по 3 г/л) приводит к изменению цвета жидкостей. Эфирная жидкость изменяет цвет незначительно, а минеральное масло приобретает почти черный цвет. Для смешанных жидкостей с содержанием 10 %, 20 % и 50 % эфира эффект потемнения проявляется тем меньше, чем больше эфира содержится в масле. Потемнение цвета жидкости указывает на протекание термоокислительной деструкции компонентов изоляции с образованием углекислого газа, смолистых веществ и других соединений. Фильтровальная бумага, в которую были завернуты металлические катализаторы, также изменяет свой цвет после старения: в масле бумага становится почти черной, цвет бумаги после эфира – слегка желтый, для смесей – чем больше эфира присутствует в масле, тем менее бумажный фильтр становится коричневым. Такие наблюдения указывают на снижение скорости разложения смешанных жидкостей пропорционально количеству добавленного синтетического эфира Midel 7131.

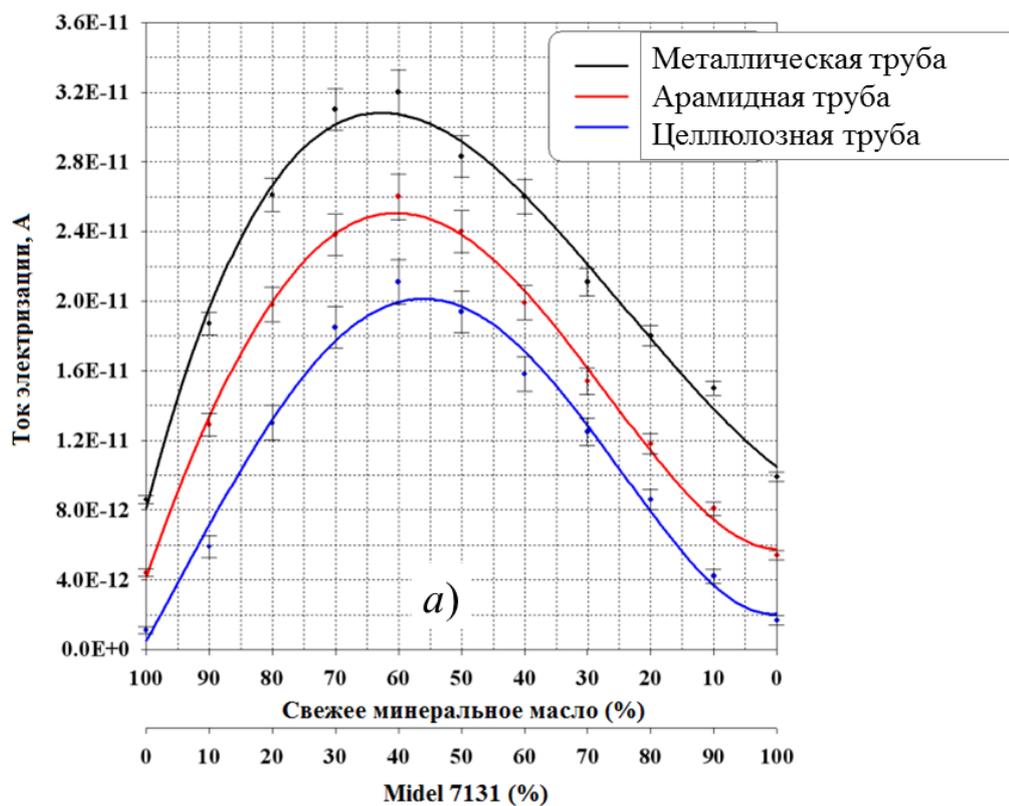
Тенденция к газообразованию. В работающем оборудовании под воздействием повышенной температуры и частичных разрядов жидкость подвергается деструкции. В результате образуются легкие газы и, в первую очередь, водород. Пузырьки газа являются слабыми диэлектриками, и их присутствие может усилить частичные разряды или инициировать пробой между местами с высокой напряженностью. Чем выше склонность к газообразованию, тем выше риск возникновения пробоя изоляционной системы. Для минерального масла первые заметные пузырьки газа появляются при температуре от 250 до 300

°С, в то время как для эфирной жидкости требуется температура от 350 до 400 °С. При такой температуре общее количество газа, генерируемого минеральным маслом, намного выше, чем количество газа, образующегося в синтетическом эфире. Аналогичная тенденция наблюдается и для смеси масла и эфира в соотношении 80:20, а именно, при нагревании смеси до 600 °С в течение 3-х минут объем выделившегося газа в 5 раз меньше, чем объем газа, генерируемого чистым маслом [163, 191].

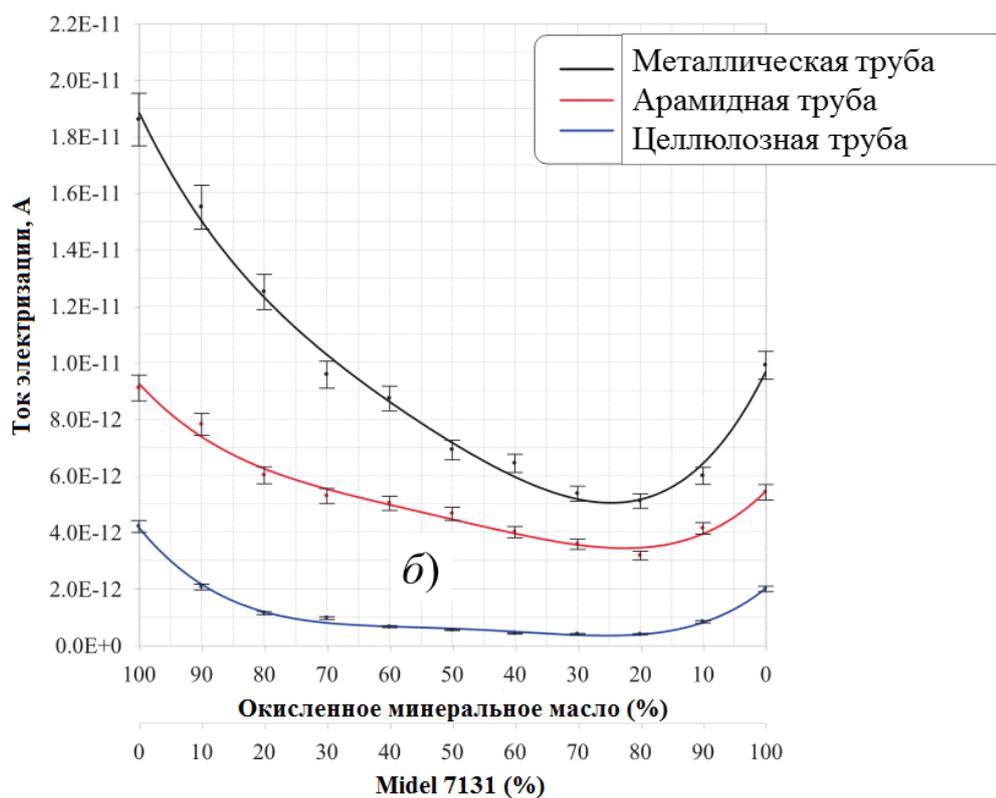
Тенденция к электростатическому заряду описывает свойство жидкости приобретать заряд при ее движении по твердой поверхности. Электрификация трением может привести к электростатическому заряду и пробое изоляции оборудования. А. Veroual и др. [182] в своей работе показали, что добавление 20 % сложного эфира увеличивает уровень электростатического заряда смеси. Известно, что значение электризации изоляционной смеси уменьшается с увеличением концентрации воды в ней [200, 201]. Как показано другими авторами [201, 202], чем выше удельное сопротивление, тем ниже тенденция к электростатическому заряду масла. При смешении жидкостей происходит снижение значения удельного сопротивления изоляционной смеси, что частично объясняет, почему сложноэфирные жидкости и смеси с минеральными маслами имеют более высокий электростатический заряд.

М. Zdanowski и М. Maleska в своих работах [122, 123] показали как изменяется значение тока электризации в смесях масла и эфира при протекании их со скоростью 0,34 м/с (гравитационный поток) по трубам из разных материалов (железо, арамид, целлюлоза). Проведенные исследования показали, что электризация приготовленных смесей сильно зависит от их состава, а вернее, соотношения масла и эфира в готовой смеси. Смесей синтетического эфира Midel 7131 со свежим минеральным маслом демонстрируют электростатические свойства, значительно отличающиеся от смесей со старым минеральным маслом. В первом случае (Рисунок 1.35, а) ток электризации повышается с увеличением доли эфира, достигая максимального значения при 40 %-м содержании сложного эфира в смеси со свежим минеральным маслом, после чего снова снижается. В случае смеси синтетического эфира Midel 7131 с окисленным минеральным маслом в диапазоне содержания доли эфира в смеси от 10 % до 80 % имеет место значительное уменьшение тока электризации, а после превышения этого уровня наблюдается его незначительное увеличение (Рисунок 1.35, б).

Описанная выше тенденция наблюдается для смесей при их движении независимо от материала трубы. Однако наибольшая электризация наблюдается при пропускании смесей по металлической трубе, а наименьшая - по трубе из целлюлозы. Материал из арамида занимает промежуточное положение.



а) в смеси со свежим минеральным маслом



б) в смеси с окисленным минеральным маслом

Рисунок 1.35 – Зависимость тока электризации от процентного содержания синтетического эфира Midel 7131 [122]

Влияние смесей на состояние изоляционной бумаги. Одним из основных требований, которым должны соответствовать новые изоляционные жидкости, является совместимость с конструкционными материалами, в том числе, с твердой изоляцией. В работе [181] представлены электроизоляционные характеристики целлюлозной (PSP 3010) и с повышенной термостойкостью арамидной (NOMEX 410) бумаги, пропитанной смесью, состоящей из 10, 20 и 50 % сложного синтетического эфира Midel 7131 и 90 %, 80 % и 50 % нефтяного изоляционного масла Shell Diala D, соответственно. Авторы делают выводы о том, что электрическая прочность целлюлозной бумаги, пропитанной в смесях с разным содержанием эфира, существенно не отличается между собой (разница менее 4 %). В случае пропитки арамидной бумаги смесями из масла и эфира наблюдается увеличение электрической прочности до 10 % по сравнению с бумагой, пропитанной минеральным маслом. Что касается диэлектрической проницаемости бумаги, как целлюлозной, так и арамидной, то данный показатель увеличивается с увеличением доли эфира в пропиточной жидкости. Аналогичная тенденция наблюдается для тангенса угла диэлектрических потерь изоляционных бумаг [181].

Для оценки долгосрочного влияния изоляционных смесей авторы провели старение изоляционных материалов, погруженных в смеси с разным содержанием эфира. В результате установлено, что с увеличением доли эфира скорость старения целлюлозной, а особенно арамидной бумаги снижается. Оценка стойкости к термическому разрушению дана специалистами на основе незначительного снижения электрической прочности бумаг (целлюлозной и арамидной) после выдержки их при температуре 120 °С в течение 1000 ч в присутствии катализаторов (цинк, медь, алюминий, железная стружка). Кроме того, отмечается незначительный рост тангенса угла диэлектрических потерь, но данный аспект не влияет на эксплуатационные характеристики трансформаторов. К похожим выводам пришли авторы работ [157, 203]. Они делают заключение, что смеси масла и эфира с содержанием последнего 20 % и выше оказывают положительное влияние на повышение термической и окислительной стабильности изоляционной бумаги (NOMEX 910) и электроизоляционного картона при более высоких температурах.

Таким образом, усиление изоляционных характеристик силовых трансформаторов может быть достигнуто за счет улучшения свойств изоляционной жидкости, в том числе, путем смешения ее с другими жидкими диэлектриками, обладающими превосходными электроизоляционными свойствами.

В таблице 1.15 приведены обобщающие данные по смешению минерального масла с другими жидкими диэлектриками. Анализ литературных данных показывает, что наиболее перспективными смесями для применения в высоковольтном оборудовании является смеси, состоящие из минерального изоляционного масла и синтетического эфира, поскольку в таком

случае происходит улучшение многих параметров масла, в том числе, усиление стойкости к окислению. Согласно работам авторов [130, 163, 181, 191-194], наиболее подходящей пропорцией двух жидкостей в изоляционной смеси является соотношение 80 % масла и 20 % эфира. Однако эта формула может работать только для нефтяного масла, по которому выполнено огромное число исследований зарубежными коллегами, в том числе, по смесям из нефтяного масла и сложноэфирных жидкостей. Большое количество опытов с нефтяным маслом обусловлено тем, что иностранными энергетическими компаниями используется в основном минеральное масло, полученное на основе нефтяной нефти. В России большая часть высоковольтного оборудования эксплуатируется с маслом на основе парафиновых углеводородов, чуть меньше - с ароматическим маслом. Для парафинового и ароматического масел, химический состав которых отличается от масла на нефтяной основе, оптимальная пропорция смешения масло-эфир вполне может быть другой.

Таблица 1.15 – Изменение характеристик минерального масла при добавлении в него другой изоляционной жидкости на основе анализа литературных данных [178-203]

№ п/п	Показатель	Добавляемая жидкость в количестве от 20% до 50%		
		Силиконовая жидкость	Натуральный эфир	Синтетический эфир
1	Пробивное напряжение	↓-	↑+	↑+
2	Диэлектрические потери	=	↑-	↑-
3	Относительная диэлектрическая проницаемость	=	↑+	↑+
4	Удельное сопротивление	↓-	↓-	↓-
5	Кинематическая вязкость	↑-	↑-	↑-
6	Плотность	↑-	↑-	↑-
7	Температура вспышки	↑+	↑+	↑+
8	Температура воспламенения	↑+	↑+	↑+
9	Растворимость воды	↓-	↑+	↑+
10	Кислотность	=	↑-	↑-
11	Стабильность к окислению	=	↓-	↑+
12	Тенденция к газообразованию	=	↑-	↓+
13	Тенденция к электростатическому заряду	=	↑-	↑-
14	Срок службы бумажной изоляции	=	↑+	↑+
15	Биоразлагаемость	↓-	↑+	↑+
ИТОГО (кол-во +)		2	7	9

Примечание: «↑» - значение увеличивается; «↓» - значение уменьшается; «+» - происходит улучшение данного показателя; «-» - ухудшение; «=» - значение показателя не изменяется или меняется незначительно.

Несмотря на многочисленные исследования в области смешения нефтяных минеральных масел со сложнэфирными жидкостями, есть огромные пробелы в понимании предпробивных явлений, появления и распространения стримеров, характеристик стримеров и частичных разрядов, образования горючих и негорючих газов, поведения изоляционных смесей во время продолжительного старения, как в герметичных, так и негерметичных условиях. Совместимость изоляционных смесей с другими составляющими трансформатора (лаки, краски, металлы, твердая изоляция, резиновые уплотнения и т.д.) также служит ценной информацией для практического их применения. С целью успешного «холодного пуска» трансформатора необходимо знать, как будут вести себя смеси при отрицательных температурах, характерных для регионов с холодным климатом. Кроме того, нет четкого понимания, по каким методикам следует проводить оценку состояния изоляционной системы высоковольтного оборудования, наполненного смешанными жидкостями. Поэтому существует острая потребность в установлении маркеров старения изоляционных смесей, и соответственно, методик их обнаружения, а также способов интерпретации результатов. Еще одним существенным аспектом применения смешанных жидкостей в высоковольтных трансформаторах является определение мероприятий по поддержанию эксплуатационных свойств изоляционной системы на высоком уровне (эффективность работы сорбентов в адсорбционных и термосифонных фильтрах, регенерация, замена, доливка и т.д.).

В целом, стоит отметить, что исследования по изучению электроизоляционных свойств изоляционных жидкостей и их смесей имеют огромное практическое значение, поскольку являются полезными при проектировании изоляционных систем силовых трансформаторов. В целях повышения надежности работы трансформатора, снижения экологической опасности и повышения пожарной безопасности, полученные знания необходимо учитывать также и при модернизации силового оборудования, в котором планируется использовать сложнэфирные жидкости, в том числе, в виде смесей с минеральным изоляционным маслом.

1.4 Маркеры старения и методы диагностирования состояния изоляционной системы высоковольтного оборудования

Более 100 лет бумажно-масляная изоляция успешно применяется в трансформаторах разной мощности вплоть до ультравысокого напряжения (1150 кВ). По вполне оправданным причинам применение изоляционных жидкостей в силовых трансформаторах всегда будет преобладать перед другими видами изоляции – газообразной или твердой. Поскольку именно циркуляция жидких диэлектриков обеспечивает самый эффективный отвод тепла от нагретых в результате тепловых потерь медных обмоток. Кроме того, диэлектрические жидкости обладают

способностью гасить дуговые разряды, быстро самовосстанавливаться после возникновения разрядов в изоляционной среде, защищают твердую изоляцию от переувлажнения, а также выполняют функцию акустической демпфирующей среды. Для диагностических целей применение жидкости в качестве изоляции в электрооборудовании также представляет особую ценность, так как помогает получать информацию о состоянии внутренней изоляционной системы и принимать своевременные меры по обеспечению надежной работы оборудования. Учитывая, что значительная часть отказов силовых трансформаторов происходит из-за дефектов в системе изоляции (более 38 %) [204, 205], применение методов диагностики для своевременного обнаружения развития дефектов изоляции всегда является актуальным. К настоящему времени разработано много средств и методов для повседневной оценки состояния электрического оборудования в течение его срока службы (Рисунок 1.36) [144, 206-220].



Рисунок 1.36 – Методы диагностики состояния изоляции электрооборудования

Среди всех применяемых на практике методов диагностики особое место следует отвести методам физико-химического контроля изоляционных материалов. Так как именно физико-химические методы исследования позволяют работать непосредственно с образцами внутренней изоляции из оборудования, а значит оценивать состояние изоляционной системы изнутри по определенным характеристикам и веществам-маркерам. Кроме того, в отличие от

многих методов, основанных на высоковольтных измерениях некоторых параметров изоляции (например, испытание изоляции повышенным напряжением промышленной частоты 50 Гц или испытание повышенным постоянным напряжением), физико-химические испытания изоляционных материалов относятся к неразрушающим методам контроля состояния изоляционной системы.

Методики физико-химического анализа изоляционных материалов базируются на определении конкретных соединений, а также групп веществ, которые образуются в результате разрушения (при дефекте оборудования) или в процессе постепенного старения бумаги и жидкого диэлектрика. Поэтому сначала следует познакомиться с механизмами деградации изоляционных материалов в зависимости от влияющего фактора.

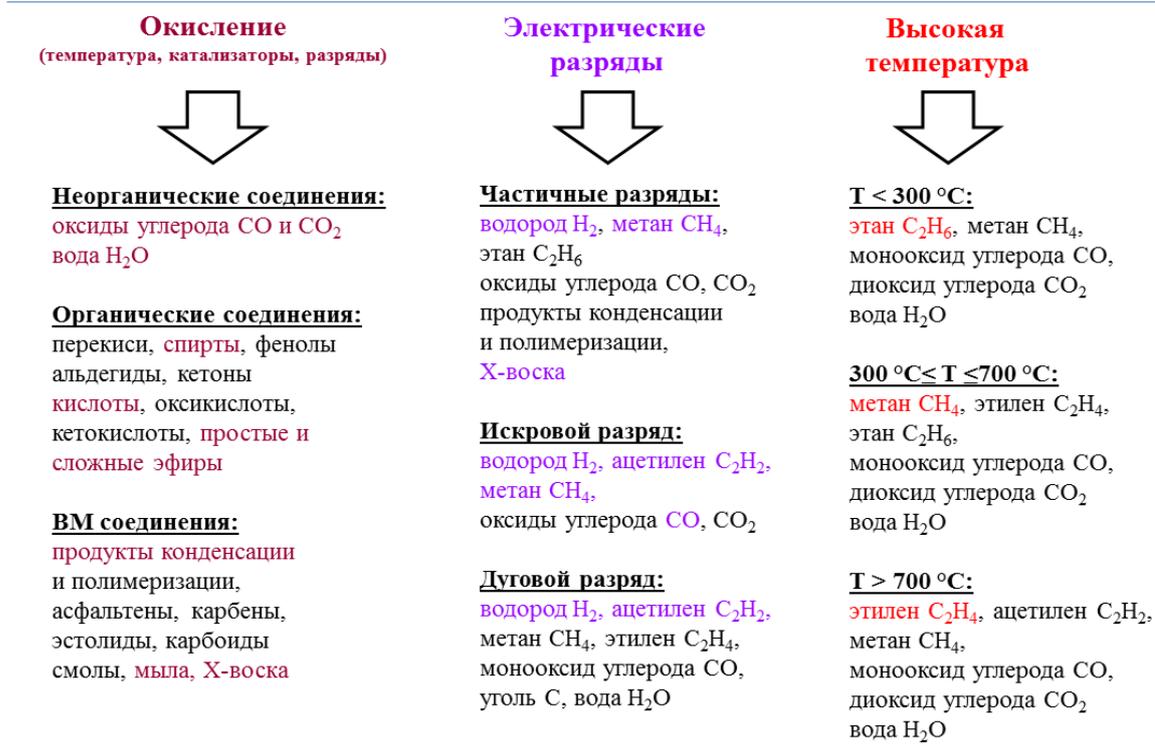
Бумажно-масляная изоляционная система рассчитана на несколько десятков лет безупречной службы в трансформаторах. Однако эксплуатационные факторы ускоряют процессы деградации как твердого, так и жидкого диэлектрика. Под влиянием электрических разрядов, повышенной температуры, кислорода воздуха, полярных примесей (вода, кислоты), контакта с конструкционными материалами (резина, лак, эмаль и т.д.) происходит разложение изоляционных материалов [19, 33, 71-73, 99, 77, 221-224]. В конечном итоге разрушение структуры диэлектрического материала отрицательно сказывается на электроизоляционных свойствах, сроке службы изоляции, а, следовательно, на надежной бесперебойной работе высоковольтного оборудования [204, 205].

В целом старение, а значит деградация композиционной изоляционной системы любого маслonaполненного или эфиронаполненного оборудования, обусловлено несколькими механизмами реакций: окисление (кислород воздуха O_2), гидролиз (полярные вещества H_2O , кислоты и др.), пиролиз (высокая температура, как правило, более $1000\text{ }^\circ\text{C}$ для УВ и более $130\text{ }^\circ\text{C}$ для целлюлозы), термический и каталитический крекинг (электрические разряды без и в присутствии веществ-катализаторов), катализ (под влиянием металлов, конструкционных материалов). Схематически влияние этих факторов на химическую структуру изоляционных материалов отражено на рисунках 1.39, 1.40, 1.41, 1.42.

Старение минерального масла. Основной механизм разложения масла на нефтяной основе – окисление. Катализаторами процесса окисления служат температура, электромагнитное поле, металлы, элементы конструкционных материалов (резина, лак и т.д.) [225-227]. Скорость окисления углеводородов масла в зависимости от температуры имеет экспоненциальный характер (повышение температуры на каждые $8-9\text{ }^\circ\text{C}$ ускоряет процесс окисления в два раза) [225].



Изоляционное масло на основе нефти



*цветом выделены преобладающие соединения при соответствующем процессе

Рисунок 1.37 – Схема разложения минерального масла под воздействием разных факторов

Известно, что процесс окисления главных составляющих масла (углеводороды различного состава и строения) протекает по радикально-цепному механизму. Теория цепных реакций была практически одновременно открыта выдающимся советским химиком Н.Н. Семеновым и английским ученым С. Хиншелвудом. В 1956 году за свое открытие они были удостоены высшей научной награды – Нобелевской премии. Независимо от химической структуры УВ масла, процесс окисления всегда идет через несколько стадий: инициирование, развитие цепи, обрыв цепи. Более детально о радикально-цепном механизме окисления масла можно узнать из [2, 4, 225]. Здесь же важно отметить, что на стадии зарождения цепи под действием сильного электромагнитного поля или высокой температуры происходит гомолитический разрыв связи С-С или С-Н с образованием чрезвычайно активных радикалов – R·. В это же время происходит активация молекулы кислорода, путем сообщения ей энергии возбуждения. Источником энергии для электронного возбуждения нейтральной молекулы кислорода служат тепло, разряды, свет. На этапе развития цепи химически активные радикалы углеводородов R·, взаимодействуя с кислородом, образуют молекулы перекиси (R-O-O·), обладающей высокой реакционной способностью. Взаимодействие пероксида (R-O-O·) с нейтральной молекулой углеводорода (RH) приводит к образованию гидропероксида (ROOH) и

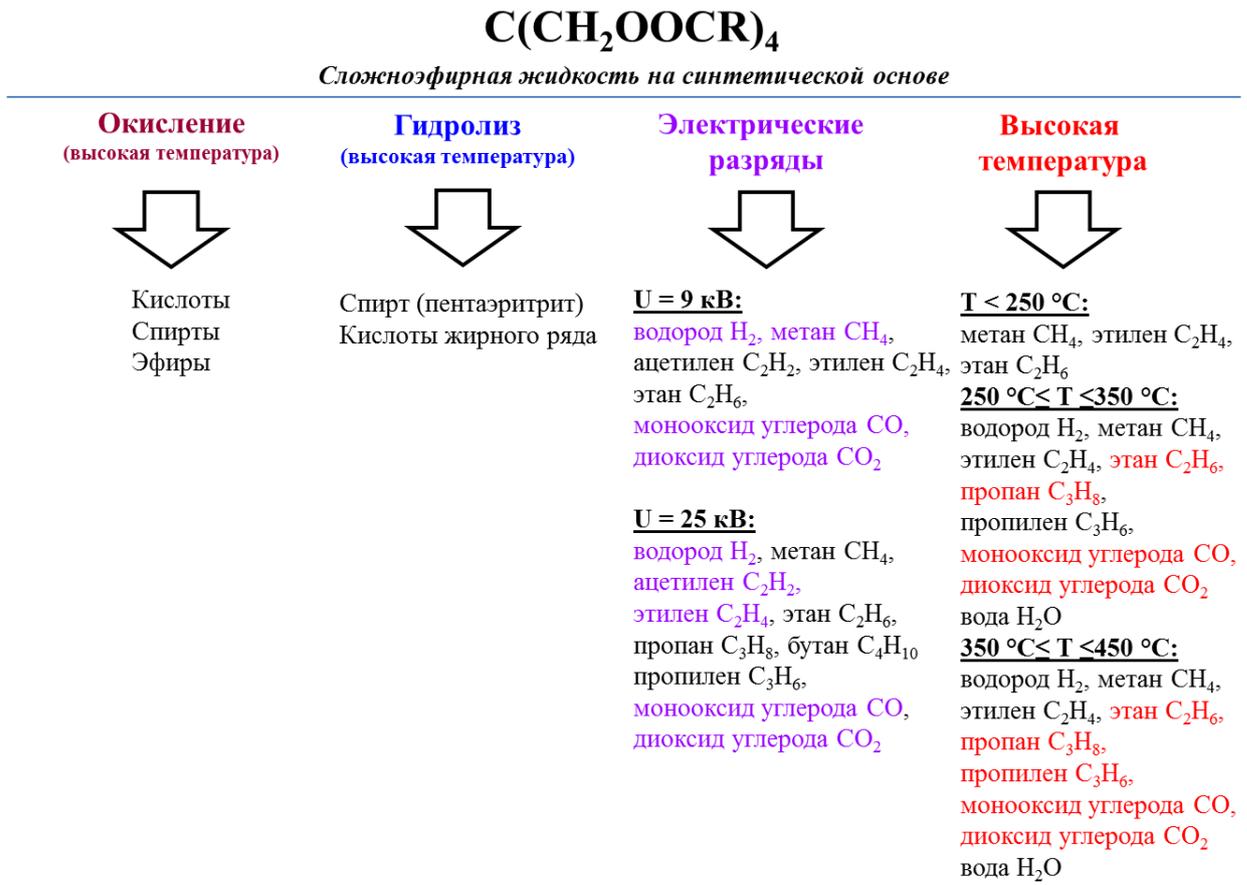
радикала ($R\cdot$). Под влиянием высокой температуры, катализаторов (медь, железо), электрических разрядов происходит гомолитический разрыв связи в нестабильной молекуле гидропероксида ($ROOH$) с образованием алкокси ($RO\cdot$) и гидроксильных ($OH\cdot$) радикалов. Дальнейшее их взаимодействие с нейтральными молекулами углеводородов масла приводит к образованию массы новых соединений: вода, оксиды углерода (CO и CO_2), альдегиды ($RCOH$), кетоны (R_1COR_2), органические кислоты ($RCOOH$), простые (R_1-O-R_2) и сложные эфиры (R_1COOR_2), комплексные соединения и др. На этапе обрыва цепи могут формироваться как простые соединения, так и сложные с большой молекулярной массой (например, эстолиды, карбоиды, смолы, X-воск и др.).

Механизмы разложения углеводородов масла под влиянием высокой температуры и разрядов различной мощности достаточно полно освещены в литературе [2, 4, 136, 139]. Поэтому в данной части разумно ограничиться лишь схемой (Рисунок 1.37), отражающей старение масла под влиянием различных факторов в целом.

Старение синтетических эфиров. Напомним, что среди всех существующих сложных синтетических эфиров в качестве диэлектрической жидкости хорошо себя зарекомендовал сложный эфир на основе пентаэритрита (четырёхатомный спирт с углеродным скелетом неопентана) [13, 16, 112]. Молекулярная структура синтетического эфира (пентаэритрит, связанный с четырьмя радикалами жирных кислот) приведена на рисунке 1.4. В состав молекул синтетического эфира входят только насыщенные жирные кислоты, что обуславливает его превосходную устойчивость к окислению по сравнению с минеральными маслами, а тем более с диэлектрическими жидкостями на натуральной основе [14, 16, 164].

На рисунке 1.38 схематически изображены основные пути разложения синтетической диэлектрической жидкости под воздействием разных факторов. При высокой температуре синтетический эфир медленно окисляется с образованием в доминирующем количестве CO , CO_2 и H_2 [130, 146]. В целом термоокислительное разложение синтетической сложноэфирной жидкости идет по радикально-цепному механизму, как и у масла на углеводородной основе [192, 228, 229]. По аналогии с окислением углеводородов масла на начальном этапе термоокислительной деструкции синтетического эфира образуется промежуточный продукт α -ацилгидропероксид, который затем разлагается двумя путями: 1) на свободные радикалы через расщепление связи $O-O$; 2) на пероксикислоты и пероксиэфиры [228]. Жидкофазное окисление этих сложных пероксидэфиров дает низкомолекулярные соединения, такие как уксусная кислота, метиловый спирт и метилацетат. Еще одной важной реакцией при воздействии высокой температуры в присутствии влаги является гидролиз сложноэфирных связей в синтетическом эфире. В результате реакции гидролиза синтетический эфир распадается на многоатомный спирт пентаэритрит и свободные карбоновые кислоты. Воздействие высоких температур и

электрических разрядов, имитирующих термические и электрические дефекты соответственно, на деструкцию синтетических сложноэфирных диэлектрических жидкостей пока до конца не изучены. Лишь в нескольких работах приведены интересные данные по номенклатуре и уровню генерирования газов при сильном нагревании (до 450 °С), а также при воздействии относительно высокого напряжения постоянного тока (до 25 кВ, 350 Вт) на сложноэфирные диэлектрические жидкости синтетического характера [146-149]. Более подробно о результатах таких исследований приведено в разделе 1.2.6.



*цветом выделены преобладающие соединения при соответствующем процессе

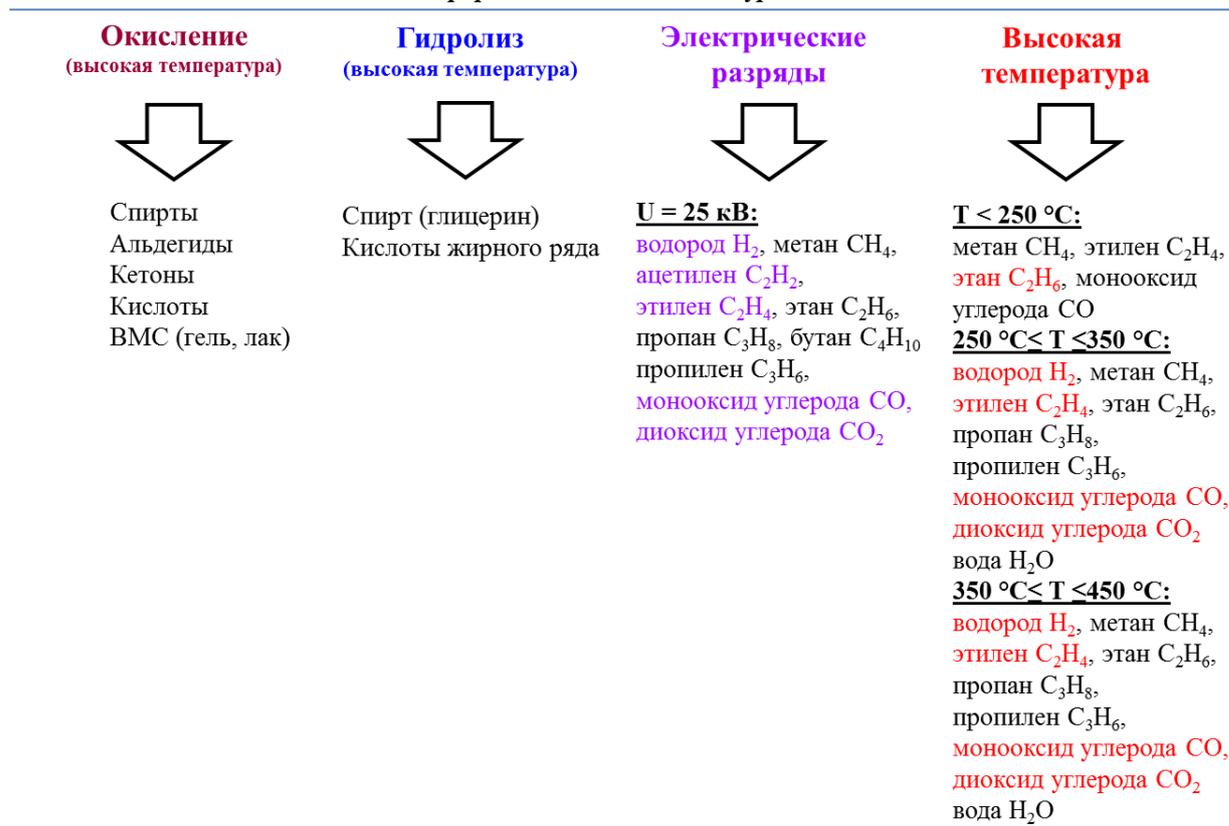
Рисунок 1.38 – Схема разложения синтетического сложного эфира под воздействием различных факторов

Натуральный сложный эфир. Как было отмечено в разделе 1.1, изоляционные жидкости на основе натуральных эфиров преимущественно производятся из соевого, подсолнечного, а также рапсового масел по причине широкой доступности, низкой стоимости, технических характеристик [13, 30]. Исходное природное масло содержит множество нежелательных соединений, включая камеди, воск, металлоорганические соединения, летучие соединения и свободные карбоновые кислоты. Многие из этих соединений оказывают негативное влияние на

внешний вид и характеристики масла, если рассматривать его в качестве изолирующей и теплоотводящей среды в высоковольтном оборудовании. Поэтому растительное масло подвергается тщательной многоступенчатой очистке: рафинирование, отбеливание, дезодорация, дегазация, сушка. Более подробно с технологией производства растительных масел можно познакомиться в [230, 231]. Основным составляющим компонентом натурального эфира является триглицерид – эфир глицерина и трех молекул жирных кислот. Структурная формула триглицерида приведена на рисунке 1.7. Физико-химические свойства натуральных эфиров, такие как вязкость, температура застывания и устойчивость к окислению, определяются исключительно составом их жирных кислот. В состав молекул натуральных эфиров могут входить насыщенные, мононенасыщенные и полиненасыщенные жирные кислоты. Самой высокой химической стабильностью обладают насыщенные жирные кислоты, затем жирные кислоты с одной непредельной связью. Жирные кислоты с ди- и три- ненасыщенными связями химически нестабильны, именно такие соединения в первую очередь подвержены окислению. В литературе [232] сообщается, что натуральные эфиры, содержащие полиненасыщенные жирные кислоты, самоокисляются даже при комнатной температуре, а мононенасыщенные жирные кислоты (например, олеиновая) окисляются только при высокой температуре. Восприимчивость к окислению насыщенных: моно- : ди- : три- ненасыщенных жирных кислот с количеством атомов углерода в цепи C_{18} выглядит примерно следующим образом 1:10:100:200 [230]. Следовательно, увеличение состава ненасыщенных жирных кислот значительно снижает химическую стабильность готового природного эфира. Логично предположить, что чем меньше в готовом природном эфире содержится полиненасыщенных жирных кислот, тем выше их устойчивость к окислению. Однако увеличение содержания насыщенных жирных кислот в натуральном эфире вызывает увеличение вязкости и замораживание жидкости до твердого состояния при температуре ниже комнатной (Рисунок 1.6, б) [24]. В то же время, повышение концентрации полиненасыщенных жирных кислот в природном эфире приводит к понижению вязкости, а также увеличению восприимчивости к окислению [3, 20, 21]. Поэтому для придания натуральному эфиру определенных свойств, позволяющих применять его в качестве диэлектрической жидкости в высоковольтном оборудовании, в состав эфира, как правило, входят все виды жирных кислот (насыщенные, моно-, ди- и три-) в определенном соотношении. Например, изоляционная жидкость ВЮТЕМР (ABB Inc., США) производится из высокоолеинового подсолнечного масла, которое содержит 5 % насыщенной стеариновой кислоты ($C:18:0$), 86 % мононенасыщенных олеиновых кислот ($C18:1$), 6 % линолевая кислота ($C:18:2$) и 0,1 % линоленовой кислоты ($C18:3$) [30]. Однако, несмотря на получение натуральных эфиров нужной кондиции, их массовое применение пока ограничивается трансформаторами небольшой мощности в герметичном исполнении.



Сложноэфирная жидкость на натуральной основе



*цветом выделены преобладающие соединения при соответствующем процессе

Рисунок 1.39 – Схема разложения синтетического сложного эфира под воздействием различных факторов

Из вышеизложенного становится понятным, что одной из главных реакций разложения натуральных эфиров является окисление. Процесс окисления сложноэфирной природной жидкости протекает аналогично минеральному маслу - по радикально-цепному механизму. В роли основных катализаторов окисления выступают температура и металлы (медь, железо, олово). В молекулах ненасыщенных жирных кислот прочность водородно-углеродной связи C-H рядом с двойной связью между двумя атомами углерода C=C является слабой. Поэтому именно в этом месте происходит отрыв атома водорода с образованием свободных радикалов (инициирование цепи) [232, 233]. Далее запускается этап развития цепи, который заключается в реакции между молекулами кислорода и триглицерида. В результате генерируются нестабильные гидропероксиды триглицеридов, распадающиеся на большое количество свободных радикалов. Многочисленная рекомбинация активных радикалов одновременно ведет к развитию цепи и образованию множества веществ разных классов, таких как спирты, альдегиды (октаналь, нонаналь), кетоны (2,4-гептадиеналь), а также карбоновых кислот с большой молекулярной массой [13, 166, 232]. На последней стадии окисления вторичные

нелетучие вещества окисления подвергаются процессам циклизации (ароматизации) и полимеризации, приводящим к образованию таких высокомолекулярных соединений, как гель и лак (Рисунок 1.6, а) [24, 232]. Соответственно увеличивается вязкость натурального эфира, что ухудшает его охлаждающую способность [27-30, 57].

Второй реакцией разложения, характерной для натуральных эфиров и протекающей одновременно с реакцией окисления, является гидролиз. Как было сказано выше на примере синтетических эфиров, гидролиз – это автокаталитическая реакция, поскольку молекулы жирных кислот сами ускоряют реакцию гидролиза [233]. В результате гидролитической деградации триглицерида образуются молекулы глицерина и свободные жирные кислоты, что сказывается на повышении кислотности натурального эфира. Однако в отличие от низкомолекулярных кислот, характерных для стареющего нефтяного масла, жирные кислоты не оказывают агрессивного воздействия на целлюлозу и конструкционные материалы [71, 74-77].

Также как и другие рассмотренные выше жидкости (минеральное масло и синтетический эфир), натуральные эфиры подвержены процессам разложения под воздействием повышенных температур и высокого напряжения [146-149]. О чем было сообщено в разделе 1.2.6. На рисунке 1.39 приведена обобщенная схема деструкции натурального эфира под влиянием различных воздействий.

Разрушение изоляционной жидкости (минерального масла, сложноэфирных жидкостей) является менее критичным, чем деструкция целлюлозной изоляции, поскольку процесс старения жидкого диэлектрика можно замедлить путем проведения своевременных мероприятий (введение специальных присадок, регенерация, дегазация, снижение нагрузки и т.д.). Кроме того, после прекращения агрессивного воздействия какого-либо фактора, например, разрядов определенной мощности, жидкая изоляция способна восстанавливать свои изоляционные свойства. Большое значение имеет старение бумажной изоляции под воздействием повышенной температуры, разрядов, влаги и кислорода, которые в совокупности всегда присутствуют в нагруженном трансформаторе [221-224, 232]. Основная причина заключается в том, что старение целлюлозной изоляции – это необратимый процесс, при котором происходит разрушение ковалентных и водородных связей, как внутри, так и между полимерными цепями целлюлозы (Рисунок 1.29, б). В результате старения бумажная изоляция значительно теряет свою механическую прочность и превращается в хрупкий материал. В таком состоянии целлюлозная изоляция не способна выдерживать огромные механические нагрузки, которые могут возникнуть из-за короткого замыкания в электрической системе (при протекании по обмоткам сквозных токов короткого замыкания) [224]. Кроме того, частицы разрушенной целлюлозы, рассеивающиеся в масле путем электрогидродинамического течения, под влиянием электрического поля способны выстраивать мостики [104, 235]. Такие

проводящие мостики из частиц целлюлозы провоцируют короткие замыкания, ведущие к отказу трансформатора [104, 204, 205]. Следовательно, понимание и контроль процессов старения бумажной изоляции являются чрезвычайно важными для раннего проведения мероприятий по предупреждению катастрофических ситуаций.

Целлюлоза - это природный гомополимер звеньев *D*-ангидроглюкозы, связанных вместе гликозидной кислородной связью C₁-C₄, как показано на рисунке 1.29, *a* [236]. Целлюлоза характеризуется степенью полимеризации (СП), которая представляет собой среднее количество колец глюкозы *n* в полимерной цепи. Внутримолекулярная водородная связь между соседними единицами глюкозы придает линейность полимерным цепям целлюлозы. Кроме того, межмолекулярные водородные связи образуют иерархически расположенные высококристаллические микрофибриллы в матрице лигнина и гемицеллюлозы, которые в конечном итоге превращаются в волокно (Рисунок 1.29, *б*) [222, 236]. Принято считать, что степень полимеризации новой изоляционной бумаги составляет порядка 1200. По мере старения, происходит расщепление молекул, и средняя степень полимеризации молекул целлюлозы заметно уменьшается, достигая к концу срока службы изоляции 300-400 мономерных звеньев глюкозы [234, 237]. Основными катализаторами старения целлюлозы являются температура, вода и кислород.

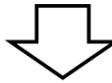
По нагревостойкости целлюлозные материалы относятся к классу А (105 °С). Под нагревостойкостью понимается способность изоляции длительно выдерживать воздействие температуры без повреждения или ухудшения важных изоляционных свойств. При нормальной нагрузке средняя температура масла в силовых трансформаторах, работающих в обычных условиях, не превышает 60–80 °С. В таком диапазоне температур целлюлозная изоляция разрушается медленно. При этом преобладающими механизмами деструкции целлюлозы являются реакции окисления и гидролиза. Известно, что скорость старения бумажной изоляции удваивается при каждом повышении температуры на 6-8 °С [1, 224]. Чтобы продлить ресурс бумажной изоляции нормативными документами [238, 239] регламентируются нормы предельных превышений температуры обмоток трансформатора, его магнитной системы и масла над окружающим воздухом или охлаждающей водой (для систем охлаждения с принудительной циркуляцией воды типа Ц (OFWF) или НЦ (ODWF)). Нормы установлены с таким расчетом, чтобы предельная температура обмоток трансформатора при его номинальной нагрузке в наиболее жаркое время года не превышала 105-110 °С при среднегодовой температуре 75 °С. В случае соблюдения этих условий изоляция трансформатора не подвергается ускоренному старению и может надежно работать в течение 25 лет и более. Однако в условиях перегрузки трансформатора или из-за проблем с системой охлаждения

температура горячей точки может составить более 130 °С. При такой высокой температуре запускается процесс пиролиза целлюлозы.

Пиролиз целлюлозы протекает при сильном нагревании выше 130 °С в условиях полного отсутствия окислителя (кислорода воздуха O₂) и влаги. Данный процесс приводит к разрыву гликозидных связей и раскрытию глюкозидных колец [224, 234]. В результате пиролитического разложения целлюлозы в наибольшем количестве образуются твердые углеродсодержащие продукты (уголь), низкомолекулярные соединения - вода, оксиды углерода (СО, СО₂). Кроме того, продуктами распада целлюлозы могут быть карбонильные соединения, гидропероксиды, соединения с эпоксидными мостиками, а именно 1,6-ангидро-β-D-глюкопираноза (левоглюкозан) [234, 237]. При пиролизе левоглюкозана, в свою очередь, образуется другой класс веществ, включая органические кислоты (пировиноградная кислота, левулиновая кислота и уксусная кислота), альдегиды (ацетальдегид, 2-бутеналь), спирты (метанол, этанол), кетоны (ацетон, гидроксипропанон), гетероциклические соединения, также известные как фурановые соединения (2-фурфуральдегид и 5-гидроксиметил-фурфурол). В гораздо меньшем количестве генерируются ароматические и алифатические углеводороды [222, 223, 234].

Из-за высокой пористости и наличия гидроксильных групп (Рисунок 1.31, а) целлюлоза является весьма гигроскопичным материалом. Так, при комнатной температуре 23 °С и 50 %-ной относительной влажности окружающей среды целлюлозой может удерживаться от 5 % до 8 % влаги. В процессе заводской сушки изоляции содержание воды в бумажной изоляции снижается до 0,5 % [1]. Однако даже в присутствии низкой концентрации воды запускаются процессы *гидролиза целлюлозы*. Вода в изоляции играет роль растворителя для низкомолекулярных органических и неорганических кислот, которые образуются в процессе старения изоляционной системы. Растворяясь в воде молекулы кислот диссоциируют с образованием протона водорода Н⁺, запускающий процесс гидролитического разложения целлюлозы. В результате гидролиза образуются вода, монооксид углерода (СО), фурановые производные (2-фурфуральдегид, 5-гидроксиметил-фурфурол) и низкомолекулярные органические кислоты, в частности муравьиная, уксусная и левулиновая [240, 241]. Таким образом, гидролиз целлюлозы – это автокаталитическая реакция, которая будет всегда сопровождать старение бумажной изоляции в работающем трансформаторе [241]. Известно, что за 10-15 лет эксплуатации трансформатора с герметичной защитой влажность бумажной изоляции может увеличиться до 2 % [1]. В случае негерметичного исполнения трансформатора влажность бумажной изоляции будет еще больше, что ускорит гидролитическое разложение целлюлозы. Так установлено, что увеличение содержания влаги в целлюлозной изоляции на 0,5 % увеличивает скорость ее старения минимум в два раза [224].



Пиролиз ($t > 130\text{ }^\circ\text{C}$)	Гидролиз (H_2O, H^+)	Окисление ($O_2, R-O-O-H$)
		
Неорганические соединения: Оксиды углерода CO и CO ₂ Уголь C Вода H ₂ O	Неорганические соединения: Монооксид углерода CO Диоксид углерода CO ₂ Вода H ₂ O	Неорганические соединения: Монооксид углерода CO Диоксид углерода CO ₂ Вода H ₂ O
Органические соединения: Спирты Альдегиды Кетоны Кислоты	Органические соединения: Спирты Альдегиды Кетоны Кислоты	Органические соединения: Спирты Альдегиды Кетоны Кислоты
Фурановые соединения: 2-фурфуральдегид (2FAL) 5-гидроксиметил-фурфурол (5HMF) 2-фурановая кислота (2FA) 2-фурфуриловый спирт (2FOL) 5-метил-2-фурфуральдегид (5MEF) 2-ацетилфуран (2ACF)	Фурановые соединения: 2-фурфуральдегид (2FAL) 5-гидроксиметил-фурфурол (5HMF) 2-фурановая кислота (2FA) 2-фурфуриловый спирт (2FOL) 5-метил-2-фурфуральдегид (5MEF) 2-ацетилфуран (2ACF)	Фурановые соединения: 2-фурфуральдегид (2FAL) 5-гидроксиметил-фурфурол (5HMF) 2-фурановая кислота (2FA) 2-фурфуриловый спирт (2FOL) 5-метил-2-фурфуральдегид (5MEF) 2-ацетилфуран (2ACF)

*цветом выделены преобладающие соединения при соответствующем механизме реакции

Рисунок 1.40 – Схема разложения целлюлозы под воздействием разных факторов

В силовом трансформаторе герметичного исполнения содержание кислорода воздуха, как правило, составляет порядка 1 % об., что является вполне достаточным для инициирования реакции окисления мономерных звеньев целлюлозы, особенно в аморфных областях (Рисунок 1.31, с). Исследования, проведенные А.М. Emsley и его коллегами, показали, что увеличение содержания растворенного кислорода в минеральном масле с 0,03 % об. до 3 % об. ускоряет процесс старения изоляции трансформатора в 16 раз [242]. По другим данным, старение бумаги в масле при доступе кислорода только в 2-3 раза выше, чем старение в вакууме [224, 241]. Механизм реакции окисления основан на присоединении ионизированных молекул кислорода к гидроксильным группам в молекуле целлюлозы. В результате чего образуются лабильные перекисные соединения, распадающиеся с образованием других, более устойчивых соединений. Так, установлено, что окислительное разложение целлюлозы и гемицеллюлозы в изоляционной бумаге приводит к образованию фурановых соединений и низкомолекулярных органических кислот, включая муравьиную и леволиновую кислоты (Рисунок 1.40). В целом окисление целлюлозы является медленной реакцией горения и в основном генерирует воду и углекислый газ [241]. В трансформаторах со «свободным дыханием» масло находится в прямом контакте с воздухом, что приводит к увеличению содержания растворенного кислорода в масле примерно

до 2,0 % об. В таком случае окислительная деградация целлюлозных материалов в нормальных рабочих условиях трансформатора может иметь более выраженный характер, чем гидролитическая и пиролитическая деградация.

Поскольку в работающем трансформаторе присутствуют все факторы (повышенная температура, влага и кислород), то в целом термоокислительная деструкция целлюлозной изоляции представляет собой комбинацию как минимум трех реакций: пиролиза, гидролиза и окисления (Рисунок 1.40). В результате образуется целый спектр перечисленных выше соединений или продукты их дальнейшего взаимодействия. Концентрация некоторых из них может превалировать в отдельные периоды эксплуатации оборудования и указывать на состояние его твердой изоляции.

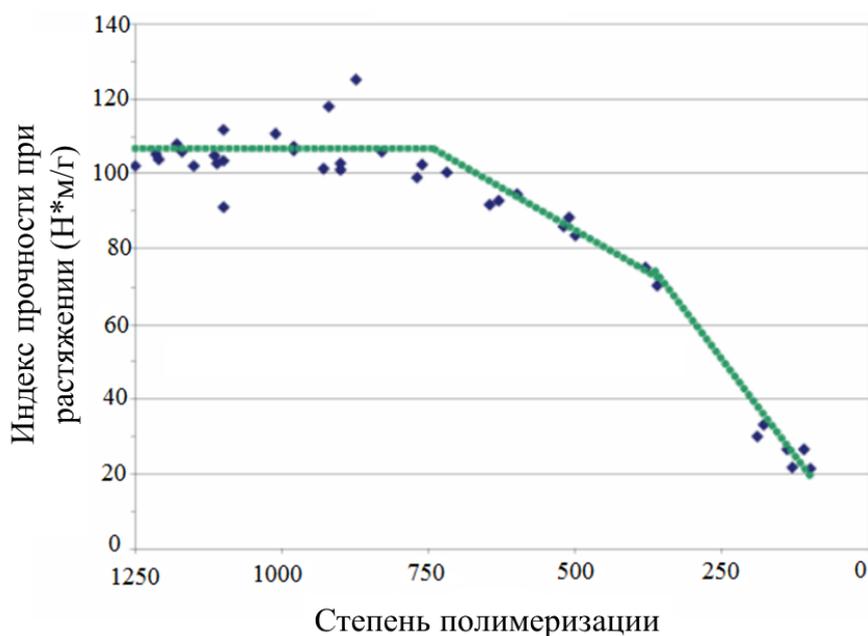


Рисунок 1.41 – Зависимость индекса прочности при растяжении от степени полимеризации (СП) для крафт-бумаги [224]

Однако процессы старения изоляционных материалов (жидких или твердых) не ограничиваются отдельными механизмами, приведенными на рисунках 1.37, 1.38, 1.39, 1.40, поскольку в электрооборудовании, находящемся под нагрузкой, на изоляцию в той или иной степени действуют все факторы одновременно. Следовательно, изоляционные материалы (целлюлоза, жидкий диэлектрик) претерпевают химические изменения сразу по нескольким направлениям. Поэтому в работающем оборудовании сложно выделить преобладающий процесс, за исключением быстроразвивающихся дефектов электрического и термического характера. При медленно развивающихся дефектах происходит постепенное накопление продуктов реакций, как по номенклатуре соединений, так и по их концентрациям. Используя определенные методы диагностики, а именно физико-химические методы анализа

определенных *веществ-маркеров*, можно приблизиться к пониманию процессов, протекающих в изоляции, а значит предположить развитие того или иного медленно развивающегося дефекта в оборудовании. Соответственно, такой контроль состояния изоляции дает возможность своевременно предпринять меры по устранению зарождающегося дефекта, а, следовательно, позволит избежать потенциальных отказов высоковольтного оборудования.

Как было сказано выше, разрыв связей между мономерными фрагментами целлюлозы приводит к уменьшению степени полимеризации, что отражается на снижении механической прочности при воздействиях на излом и растяжение (Рисунок 1.41), а, следовательно, и запаса устойчивости изоляции к нагрузкам от вибрации, токов КЗ и грозových перенапряжений [224, 243]. Согласно СТО 34.01-23.1-001-2017 [297] ресурс бумажной изоляции обмоток считается исчерпанным при снижении степени полимеризации (далее - СП) бумаги до 250 единиц (показатель предельного состояния) и менее. Достижение значения СП изоляции обмоток 250 ед. может означать не менее чем четырехкратное снижение механической прочности изоляции по сравнению с исходной [245]. Напомним, что степень полимеризации исходной (новой) изоляции должна быть не менее 1250 единиц, а при нормальном состоянии изоляции степень полимеризации находится в пределах 600-800 единиц [244]. В материалах CIGRE 2002 года [224, 246] японскими специалистами приводятся результаты обследований 686 длительно эксплуатируемых трансформаторов. Отмечается, что «зона риска» повреждения трансформатора вследствие деградации бумажной изоляции находится в диапазоне значений степени полимеризации от 450 до 250. В России верхнее граничное значение показателя степени полимеризации для «зоны риска» составляет 400 ед. [245]. То есть в интервале от 400 до 250 с высокой долей вероятности могут происходить повреждения трансформаторов из-за существенного снижения механической прочности бумаги.

Все вышесказанное указывает на высокую важность понимания и контроля оставшегося ресурса бумажной изоляции в процессе эксплуатации высоковольтного трансформатора. Для чего в настоящее время применяются различные методы оценки ресурса целлюлозной изоляции, наиболее эффективными из которых оказываются методы, основанные на определении степени полимеризации [19, 77, 207, 223, 247-249, 255, 258, 259].

Действующий метод определения степени полимеризации был введен в отечественную электроэнергетику в 2007 году [247]. Определение СП бумажной изоляции основано на определении вязкостных характеристик целлюлозы. Данный метод обладает несколькими существенными недостатками. Во-первых, проведение анализа СП одного образца бумажной изоляции занимает довольно продолжительное время (до 1 суток без учета времени на отбор и транспортировку) [247]. Во-вторых, используются химические реактивы, обладающие высокой опасностью. Так оксид кадмия относится к первому классу опасности (чрезвычайно опасный),

бензол – ко второму (высоко опасный), этилендиамин и 1,4-диоксан – к третьему (умеренно опасный) [260]. В-третьих, отбор пробы бумажной изоляции желателно проводить из зоны, имеющей наибольшую температуру при эксплуатации трансформатора. Данному условию в достаточной степени отвечает образец с верхних катушек обмоток [261]. Следовательно, взять такой образец витковой изоляции можно только на отключенном трансформаторе во время проведения ремонта со вскрытием бака трансформатора. После отбора образца витковой изоляции необходимо проводить восстановительные мероприятия. Данная задача под силу только высококвалифицированному персоналу [223]. В целом выполнение анализа СП витковой изоляции силовых трансформаторов с определенной периодичностью, как например, определение антиокислительной присадки ионов (не реже чем 1 раз в 4 года) является практически нереализуемой задачей на практике.

Для преодоления проблем, связанных с прямым измерением СП бумажной изоляции, к настоящему времени разработаны косвенные способы оценки состояния бумажной изоляции. Все эти методы основаны на определении концентраций химических соединений – индикаторов или маркеров, которые диффундируют в масло при деградации целлюлозы. Принято различать маркеры старения первого, второго и третьего поколения.

Метод оценки состояния изоляции по маркерам старения первого поколения (CO и CO_2) основан на определении соотношения оксида и диоксида углерода. Однако данный метод оценки состояния бумажной изоляции не является достаточно надежным, поскольку CO и CO_2 образуются и в результате длительного окисления компонентов масла. Особенно в относительно больших концентрациях генерирование оксидов углерода в процессе старения характерно для сложноэфирных жидкостей [16, 30, 71]. Кроме того, в трансформаторах со «свободным дыханием» CO_2 может попасть в масло из воздуха приблизительно до 0,03 % об., что отрицательно скажется на достоверности интерпретации данных [137].

В основе второго косвенного способа определения СП бумажной изоляции лежит корреляционная зависимость концентрации фурановых производных и значения СП целлюлозы. Как ранее было отмечено, производные фурана (2-фурфуральдегид (2FAL), 5-гидроксиметил-фурфурол (5HMF), 2-фурановая кислота (2FA), 2-фурфуроловый спирт (2FOL), 5-метил-2-фурфуральдегид (5MEF), 2-ацетилфуран (2ACF)) образуются при термоокислительном разложении целлюлозы [240-242]. При этом среди фурановых соединений наиболее устойчивым является 2-фурфуральдегид (или фурфурол). Концентрация фурфурола (2FAL) в масле коррелирует со степенью полимеризации бумаги, а, следовательно, и с ее механической прочностью [224, 248-251]. При этом концентрация фурановых производных, в том числе фурфурола, увеличивается с уменьшением значения СП целлюлозы по мере ее старения по экспоненциальному характеру (Рисунок 1.42) [248-251, 253].

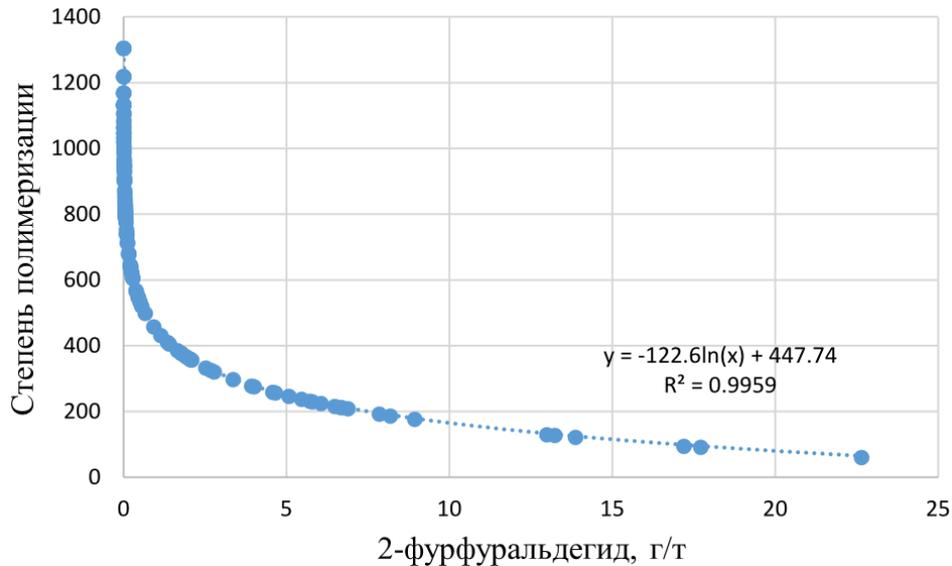


Рисунок 1.42 – Зависимость концентрации 2-фурфуральдегида (2FAL) в трансформаторном масле от степени полимеризации (СП) бумажной изоляции [253]

Однако дальнейшие широкомасштабные исследования в области образования фурановых производных при старении целлюлозы позволили выявить ряд недостатков, связанных с применением способа оценки бумажной изоляции по корреляциям между концентрацией фурановых производных и значением СП целлюлозы. Установлено, что фурановые соединения являются неустойчивыми соединениями и в кислой среде разлагаются с образованием соединений, которые не относятся к фурановому типу [261]. При наличии в трансформаторе термосифонного фильтра или при регенерации масла с применением силикагеля фурановые соединения адсорбируются на адсорбенте и практически мгновенно распадаются из-за наличия кислой среды [261]. Кроме того, концентрация фурфурола в масле заметно возрастает только в случае достижения СП равной 400 ед. [252]. Как было отмечено выше, трансформаторы при таком значении СП целлюлозы находятся в «зоне риска». Помимо перечисленных выше недостатков, с применением разных типов бумаг с мета-арамидными волокнами, усиливающими их нагревостойкость (например, Nomex, Kevlar, TUK), которые обычно применяются с альтернативными жидкостями (сложноэфирные диэлектрические жидкости на синтетической или натуральной основе), использование фурановых производных в качестве маркеров деградации целлюлозы вызывает еще больше вопросов. Ряд исследований показали, что при старении целлюлозы с повышенной нагревостойкостью фурфурол образуется в незначительном количестве [19, 252, 254]. При этом концентрации фурановых производных не удается измерить даже с использованием высокоэффективных методов анализа [77, 252].

С целью поиска наиболее надежного способа оценки состояния бумажной изоляции косвенным способом изучаются и другие альтернативные химические маркеры, которые

образуются в процессе старения целлюлозы. По результатам многих исследований среди всех изученных соединений (ацетон, ацетальдегид, бутанол, бутанон-2 и др.) наиболее надежным веществом-маркером является метанол [207, 248, 249, 257]. Существенный вклад в разработку способа оценки бумажной изоляции по метанолу внесли многие эксперты из разных стран: Jalbert J., Lessard M.-C., Fofana I., Gilbert R., Ghoneim S., Дарьян Л.А. и другие [77, 207, 221, 223, 234, 248-250, 252-255].

По сравнению с другими идентифицированными веществами, образующимися при старении целлюлозы, метанол обладает наибольшей стабильностью при различных температурах. В целом данное соединение отвечает ряду требований для потенциального маркера, выдвигаемым авторами статьи [257]: 1) хорошая растворимость в масле; 2) образование только в результате разрыва 1,4- β -гликозидных связей целлюлозы; 3) присутствие в масле независимо от класса нагревостойкости бумаги; 4) достаточная для практических целей химическая стабильность. Поэтому метанол представляет особый интерес для мониторинга термоокислительной деструкции бумаги. В работах [77, 207, 223, 253, 254] установлены существенные отличия при использовании способа оценки состояния бумажной изоляции по метанолу. В отличие от фурфурола метанол образуется при старении бумажной изоляции с повышенной нагревостойкостью независимо от температуры и влажности изоляции [77, 253, 254]. Немаловажно и то, что между СП целлюлозы и образованием метанола существует линейная корреляция даже на ранних стадиях деградации бумаги (Рисунок 1.43) [223, 253]. Напомним, что между генерированием фурфурола (2FAL) и значением СП целлюлозы корреляционная зависимость имеет экспоненциальный характер (Рисунок 1.42). Кроме того, в отличие от маркеров старения первого (CO , CO_2) и второго (фурановые производные) порядка, обладающие высоким сродством к целлюлозе, метанол быстрее уравнивается в масле после его регенерации [252, 255]. Arroyo-Fernández O. и др. [77], изучая процессы равновесного состояния между молекулами целлюлозы и основными продуктами ее старения, установили, что относительная скорость в достижении этого равновесия увеличивается в ряду *фурфурол (2FAL) \ll этанол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) $<$ метанол (CH_3OH) $<$ вода (H_2O)*. Прежде всего, это объясняется высокой диффузионной способностью метанола при повышении температуры [77, 255]. Иными словами, при нагревании обмотки молекулы метанола намного быстрее диффундируют из целлюлозы в толщу масла, чем другие вещества-маркеры. Все перечисленное указывает на более высокую чувствительность метанола в качестве вещества-маркера, по концентрации которого можно проводить косвенную оценку состояния целлюлозной изоляции в трансформаторе. В работах [207, 258, 259], выполненных под руководством Дарьяна Л.А., показана высокая эффективность оценки состояния изоляции силовых трансформаторов по концентрации метанола, растворенного в трансформаторном масле. В [259] приведено

ранжирование состояния силовых трансформаторов в зависимости от удельного объема метанола в масле, который в свою очередь рассчитывается по формуле 1.7.

$$Q_{0уд} = \frac{Q_0}{m_{бум}} \quad (1.7)$$

где $Q_{0уд}$ - удельный объем метанола (мкл/кг); Q_0 - суммарный объем метанола (мкл); $m_{бум}$ - масса бумаги (кг).

Таблица 1.16 – Состояние бумажной изоляции и силовых трансформаторов в зависимости от удельного объема метанола [259]

Степень полимеризации бумаги, ед.	Граничные значения удельного объема метанола, мкл/кг	Состояние бумажной изоляции	Состояние СТ
более 1000	менее 16	Хорошее	Исправное
451-1000	15-250	Удовлетворительное	Работоспособное
250-450	251-336	Ухудшенное	Частично неработоспособное
менее 250	более 336	Предавварийное	Предавварийное

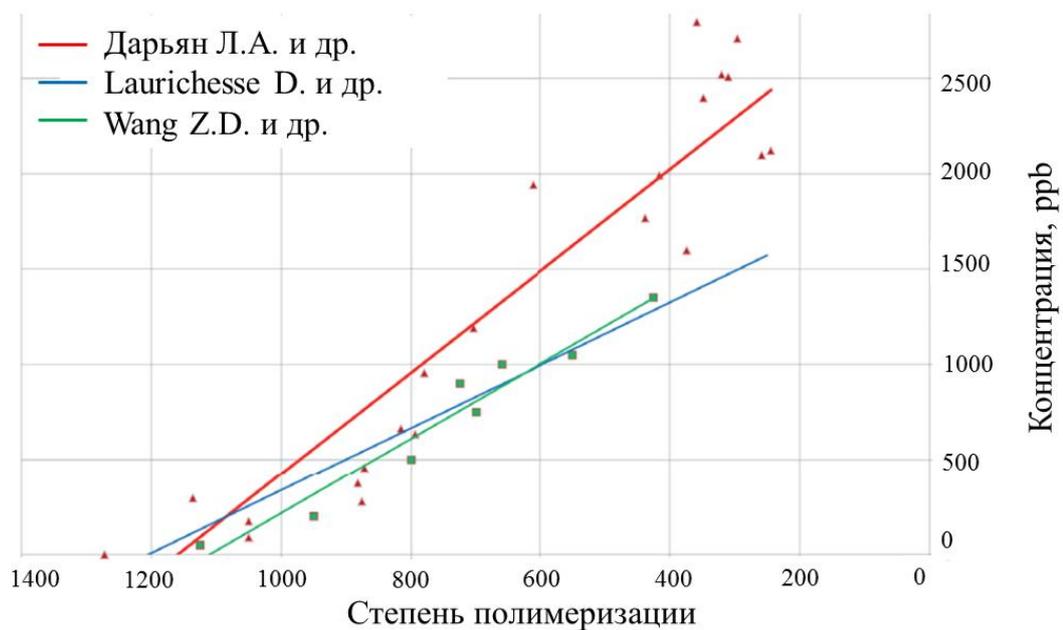


Рисунок 1.43 – Зависимость концентрации метанола в трансформаторном масле от степени полимеризации (СП) бумажной изоляции [223]

Способы оценки бумажной изоляции по веществам-маркерам

Вещество-маркер	Признак	Критерии оценки	Причина
Оксиды углерода CO, CO ₂	Увеличение концентрации в масле	Отношение концентраций CO ₂ /CO	CO ₂ /CO ≤ 5 – деструкция целлюлозы под влиянием электрической дуги; CO ₂ /CO ≥ 13 – деструкция целлюлозы под влиянием высокой температуры
Фурановые соединения: 2-фурфураль 2-фурфуrol 2-ацетилфуран 5-гидроксиметил-2-фурфураль 5-метил-2-фурфураль	Появление и увеличение концентрации в масле	Концентрация фурановых соединений больше 0,0006 % массы	Разложение целлюлозы в результате комплекса термоокислительных процессов
Метанол CH ₃ OH	Появление и увеличение концентрации в масле	Значение удельного объема метанола больше 250 мкл/кг	Разложение целлюлозы в результате комплекса термоокислительных процессов
Вода H ₂ O	Увеличение концентрации в масле и в целлюлозе	больше 2 % (в целлюлозе) больше 30 г/т (в масле)	Разложение целлюлозы в результате комплекса термоокислительных процессов

Рисунок 1.44 – Способы оценки бумажной изоляции по веществам-индикаторам [139, 207, 244, 259]

В целом в настоящее время качество бумажной изоляции, пропитанной минеральным маслом, может оцениваться по характерным для деструкции целлюлозы веществам-индикаторам, представленным на рисунке 1.46 [139, 207, 244, 259]. Методы диагностики состояния бумажной изоляции, пропитанной сложноэфирными жидкостями пока находятся в стадии активных исследований, и к данному моменту четкого понимания по критериям оценки еще не достигнуто [19, 71, 77, 225, 252, 256, 262].

Разложение масла под воздействием различных факторов – это еще более сложный процесс, чем деструктивные изменения целлюлозы, поскольку трансформаторное масло является сложной многокомпонентной системой и в процессе термического окисления запускаются многочисленные реакции. В результате комплекса термохимических реакций образуются разные классы соединений, как чисто органических, так и элементоорганических. Сложность диагностики состояния масла по определенным индивидуальным соединениям заключается в невозможности установления четких кинетических уравнений химических реакций в зависимости от условий эксплуатации (повышение или понижение температуры при изменении нагрузки, содержание кислорода воздуха, площадь и время соприкосновения масла с

конструкционными материалами и т.д.). К тому же трудно подобрать способ селективного извлечения конкретного соединения из углеводородной и такой разнообразной матрицы масла для дальнейшего анализа целевого соединения с помощью какого-либо метода (например, ВЭЖХ, ГХ, ИК-, ЯМР-спектроскопия и т.д.). Поэтому качество минерального масла в эксплуатации оценивается в целом - по некоторым характеристикам. Изменение значений определенных показателей указывает на деструктивные процессы в масле, а также на дефекты или неисправности в ЭО (Таблица 1.17).

Таблица 1.17 – Характеристики изоляционного минерального масла и возможные причины их изменений [139, 207, 244, 259]

Характеристика	Признак	Вероятные причины
Влага (W)	увеличение	- старение изоляции; - нарушение герметичности уплотнений; - попадание влаги во время технических операций и др.
Пробивное напряжение ($U_{пр}$)	снижение	- повышение содержания влаги; - наличие в масле проводящих частиц (металл, углерод, влажные волокна целлюлозы и т.д.)
Тангенс угла диэлектрических потерь ($tg \delta$)	повышение	- образование полярных и коллоидных соединений, вследствие старения изоляции, растворения лаков, эмалей и др.
Механические примеси ($MП$)	увеличение	- укрупнение коллоидных соединений; - появление углеродных частиц в результате высокотемпературного нагрева изоляции; - разрушение конструкционных материалов и др.
Поверхностное натяжение на границе масло-вода (σ)	снижение	- образование мыл, ПАВ, вследствие растворения компонентов обмотки, лаков, эмалей и др.
Кислотное число ($KЧ$)	увеличение	- образование соединений кислого характера в результате термоокислительного разложения изоляции
Водорастворимые кислоты и щелочи ($ВКЩ$)	увеличение	- образование низкомолекулярных соединений в результате термоокислительного разложения изоляции
Шлам	появление или увеличение	- появление потенциального растворимого осадка, указывает на глубокую степень окисления масла
Ингибитор окисления	снижение	- расходование антиокислительной присадки в процессе термохимического окисления углеводородов масла
$H_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6$	рост концентрации	- деструкция углеводородного состава масла из-за повреждений электрического и/или термического характера
CO, CO_2	рост концентрации	- термохимическое окисление углеводородов масла; - старение изоляции
O_2, N_2	рост концентрации	- нарушение целостности уплотнений (только для оборудования в герметичном исполнении)

Критерии оценки качества изоляционного масла, как свежего, так и эксплуатационного, содержатся в многочисленных нормативных документах, чего не скажешь о сложноэфирных жидкостях (Таблица 1.18). В нормативных документах [49, 244, 263, 264] указаны предельно-допустимые значения в зависимости от марки масла, вида ЭО и класса напряжения. В стандартах [244, 265-269] на эксплуатационные масла приведены данные по ранжированию состояния масла в зависимости от значений некоторых физико-химических показателей. В частности, стандарт IEC 60422 [266] классифицирует масла на три класса состояния (хорошее, удовлетворительное, плохое) и, соответственно, регламентирует дальнейший алгоритм действий. В документах СО 34.43.105-89 [270] и IEEE Standard C57.637 [268] представлены подробные процедуры регенерации эксплуатационных минеральных масел с целью восстановления их изоляционных свойств и повторного использования в электрооборудовании.

Хорошо известно, что по анализу газов, растворенных в масле, можно диагностировать зарождающиеся и развивающиеся дефекты в изоляции маслонаполненного высоковольтного электрооборудования [138, 139, 271]. В настоящее время интерпретация результатов хроматографического анализа газов, растворенных в масле, проводится в основном по СТО 34.01-23-003-2019 [139], РД 153-34.0-46.302-00 [138], IEC 60599 [136] и IEEE Standard C57.104 [137]. В перечисленных стандартах указаны, в том числе предельно-допустимые значения концентраций газов, полученные на основе многолетнего опыта эксплуатации маслонаполненного высоковольтного оборудования (силовые трансформаторы, реакторы, высоковольтные вводы, измерительные трансформаторы тока и напряжения) разного класса напряжения. Последнее означает высокую ценность для своевременного обнаружения дефектов в ЭО. Однако при интерпретации результатов ХАРГ, независимо от выбранного метода (Дорненбурга, Роджерса, Шлезингера, Ключевые газы, МЭК, IEEE, треугольник или пятиугольник Дюваля, лепестковая диаграмма Давиденко, Техника нормограммы, Скорость изменения концентраций и др.), необходимо учитывать некоторые эксплуатационные факторы, вызывающие изменение концентрации газов и влияющие на результаты АРГ [136-139, 271]. Например, в число таких факторов входит: выделение газов водорода и метана в начальный период эксплуатации (характерно для масел марки ГК, Nytro 10X, Nytro 11GX); термохимические реакции при контакте с конструкционными материалами (резиновые уплотнения, металлы, краски и эмали); увеличение и снижение нагрузки; сезонные изменения температуры; проведение сварочных работ на баке; переток масла из бака РПН в основной бак трансформатора из-за нарушения герметичности уплотнения; длительное отключение; доливка масла и т.д. [2, 138, 139].

Несмотря на вполне достаточное количество технической и научной литературы по эксплуатации маслонаполненного оборудования, диагностика его состояния является довольно

сложной задачей, требующей от персонала знаний, умений и большого опыта. Однако наработанная десятилетиями база данных по физико-химическим показателям, а также по соотношению выделения газов с типом дефектов позволила создать автоматизированные программы для технической оценки состояния маслonaполненного высоковольтного оборудования, значительно облегчающие работу специалистов диагностических лабораторий. В частности, И.В. Давиденко разработана и внедрена в широкое пользование экспертно-диагностическая система технического состояния электрооборудования «Альбатрос» [145]. Информационно-аналитическая система на основе результатов испытаний (ФХА и ХАРГ) позволяет не только диагностировать дефекты на ранней стадии их зарождения, но и получать рекомендации по проведению необходимых мероприятий ТОиР с учетом приоритета их выполнения, что является залогом надежного бесперебойного электроснабжения.

Нормативные документы по спецификации, а также эксплуатации минеральных масел не ограничиваются перечнем в таблице 1.18. Существует еще большое количество задекларированных требований и рекомендаций по эксплуатации высоковольтного маслonaполненного ЭО. Так в СТ-ИА-30.2-2.1-27-02-2016 [277] приведены требования по оценке качества и процедура смешения разных марок трансформаторных масел. Несмотря на обилие существующих способов диагностирования состояния изоляционной системы «масло-целлюлоза», поиск наиболее эффективных методов диагностики (в том числе, критериев оценки) продолжается. Кроме того, комитетом СИГРЭ с регулярной периодичностью выпускаются брошюры, в которых описываются подробные алгоритмы и рекомендации по решению проблем, возникающих при эксплуатации маслonaполненного оборудования [13, 224, 278, 279, 280].

В отличие от нефтяных изоляционных масел, для оценки качества изоляционных характеристик сложноэфирных диэлектрических жидкостей на данный момент существует ограниченное число нормативных документов (Таблица 1.18) [15, 50, 143, 269, 275, 276]. В стандартах IEC 61099 [15] и IEC 62770 [50] приведена спецификация на неиспользованные синтетические и натуральные сложноэфирные жидкости, соответственно. Физико-химический анализ диэлектрических жидкостей на основе синтетического и природного сложного эфира, в основном, проводится по тем же методикам, что и для минерального масла. Однако из-за сильного отличия в химическом составе изоляционных жидкостей (эфиров и масла) интерпретация и смысл результатов существенно различаются. Например, стандартом IEEE Std C57.147 [275] не лимитированы строгие значения по кислотности, поверхностному натяжению, диэлектрическим потерям. Соответственно, превышение значений по перечисленным показателям не вводит строгий запрет на эксплуатацию ЭО, а лишь является поводом для проведения дополнительных испытаний природного эфира (IEEE Std C57.147, Таблица B2)

[275]. Так, например, максимальное значение кислотности сложноэфирной природной жидкости в эксплуатации для ЭО напряжением до 69 кВ составляет 0,5 мг КОН/г, а для ЭО классов напряжения более 69 кВ – 0,3 мг КОН/г (Таблица 1.19) [275].

Таблица 1.18 – Нормативные документы по спецификации и критериям оценки состояния изоляционных жидкостей

Изоляционная жидкость	Нормативный документ	Ссылки
Минеральное масло	<u>Требования к свежим неиспользованным маслам</u> СО 34.45-51.300-97 СТО 34.01-23.1-001-2017 IEC 60296:2020 ASTM D 3487-16 ASTM D117-18	[49, 244, 263, 264, 273]
	<u>Критерии оценки физико-химических параметров масла в эксплуатации</u> СО 34.45-51.300-97 СТО 34.01-23.1-001-2017 СО 34.43.105-89 СТО 56947007-29.180.01.116-2012 IEC 60422:2013 IEEE Std C57.106 IEEE Std C57.637 IEEE Std C57.152	[244, 263, 265- 270]
	<u>Интерпретация результатов анализа газов, растворенных в масле</u> РД 153-34.0-46.302-00 СТО 34.01-23-003-2019 IEC 60599:2015 IEEE Std C57.104	[136, 137, 138, 139]
Синтетический сложный эфир	<u>Требования к свежим неиспользованным эфирам</u> IEC 61099:2010 <u>Критерии оценки физико-химических параметров эфира в эксплуатации</u> IEC 61203:1992 <u>Интерпретация результатов анализа газов, растворенных в эфире</u> IEEE Std C57.155	[15, 143, 274]
Натуральный сложный эфир	<u>Требования к свежим неиспользованным эфирам</u> IEC 62770 <u>Критерии оценки физико-химических параметров эфира в эксплуатации</u> IEEE Std C57.147 IEEE Std C57.152 ASTM D6871:2008 <u>Интерпретация результатов анализа газов, растворенных в эфире</u> IEEE Std C57.155	[50, 143, 269, 275, 276]

Таблица 1.19 – Предельно-допустимые значения показателей качества минерального масла (ММ) и натурального эфира (НЭ) в эксплуатации

Показатель	Напряжение, кВ	ММ [IEEE Std C57.106]	НЭ [IEEE Std C57.147, табл. 4]	НЭ [IEEE Std C57.147, табл. B2]
Пробивное напряжение по ASTM D1816 (кВ)	> 230	зазор 1 мм > 30 зазор 2 мм > 50		не норм.
	69 ÷ 230	зазор 1 мм > 28 зазор 2 мм > 47		
	≤ 69	зазор 1 мм > 23 зазор 2 мм > 40		
Диэлектрические потери	Все	при 25 °С < 0.5 при 100 °С < 5.0	при 25 °С < 0.5	при 25 °С ≤ 3.0
Поверхностное натяжение на границе жидкость-вода (мН/м)	> 230	< 32	не норм.	≤ 14
	69 ÷ 230	< 30		≤ 12
	≤ 69	< 25		≤ 10
Кинематическая вязкость (мм ² /с)	Все	не норм.	≥ 10 % от нач. знач.	≥ 10 % от нач. знач.
Содержание воды (ppm или г/т)	> 230	< 20	< 200	не норм.
	69 ÷ 230	< 25	< 350	
	≤ 69	< 35	< 450	
Кислотность (мг КОН/г жидкости)	> 230	< 0.10	не норм.	≤ 0.3
	69 ÷ 230	< 0.15		≤ 0.3
	≤ 69	< 0.20		≤ 0.5
Содержание антиокислительной присадки (% масс.)	Все	< 0,08	не норм.	не норм.

Как было отмечено в разделе 1.2.2, кислотность сложных эфиров пропорционально возрастает в процессе эксплуатации из-за постепенного гидролитического разложения молекул эфира на глицерин и свободные жирные кислоты [34, 71, 72]. При этом образующиеся высокомолекулярные органические кислоты не оказывают негативного влияния на состояние целлюлозной изоляции [71, 74-77]. Тем не менее, как отмечается многими авторами, значение кислотности может превышать предел, рекомендованный стандартом [34, 71, 72]. Аналогичная ситуация складывается и с такими показателями, как диэлектрические потери и поверхностное натяжение на границе «эфир-вода» [34, 71, 72].

Таблица 1.20 – Предельно-допустимые значения показателей качества минерального масла (ММ) и синтетического эфира (СЭ) в эксплуатации

Показатель	Напряжение, кВ	ММ [IEC 60422] (Классификация состояния)			СЭ [IEC 61203]
		Хорошее	Удовл.	Плохое	
Пробивное напряжение по IEC 60156 (кВ, зазор 2,5 мм)	> 170	> 60	50 ÷ 60	< 50	> 30
	72.5 ÷ 170	> 50	40 ÷ 50	< 40	
	≤ 72.5	> 40	30 ÷ 40	< 30	
Диэлектрические потери при 20 °С	> 170	< 0.1	0.1 ÷ 0.2	> 0.2	0.01
	≤ 170	< 0.1	0.1 ÷ 0.5	> 0.5	
Диэлектрические потери при 90 °С	> 170	< 0.1	0.1 ÷ 0.2	> 0.2	не норм.
	≤ 170	< 0.1	0.1 ÷ 0.5	> 0.5	
Удельное сопротивление при 20 °С (ГОМ·м)	> 170	> 200	20 ÷ 200	< 20	> 6
	≤ 170	> 60	4 ÷ 60	< 4	
Удельное сопротивление при 90 °С (ГОМ·м)	> 170	> 10	3 ÷ 10	< 3	не норм.
	≤ 170	> 3	0.2 ÷ 3	< 0.2	
Температура вспышки	Все	Снижение не более чем на 10 % от нач. знач.			> 300 °С
Поверхностное натяжение на границе жидкость-вода (мН/м)	Все (ингиб.)	> 28	22 ÷ 28	< 22	не норм.
	Все (не ингиб.)	> 25	20 ÷ 25	< 20	
Содержание воды (ppm или г/т)	> 170	< 15	15 ÷ 20	> 20	≤ 400
	72.5 ÷ 170	< 20	20 ÷ 30	> 30	
	≤ 72.5	< 30	30 ÷ 40	> 40	
Кислотность (мг КОН/г жидкости)	> 170	< 0.1	0.1 ÷ 0,15	> 0.15	≤ 2,0
	72.5 ÷ 170	< 0.1	0.1 ÷ 0,2	> 0.2	
	≤ 72.5	< 0.15	0.15 ÷ 0,3	> 0.3	
Содержание антиокислительной присадки	Все	< 60 % от нач. конц.	40 % ÷ 60 % от нач. конц.	< 40 % от нач. конц.	не норм.

Предельно-допустимые значения для диэлектрических жидкостей на основе синтетических сложных эфиров в эксплуатации приведены в IEC 61203 [274]. В документе лимитированы значения нескольких показателей (пробивное напряжение, диэлектрические потери при 20 °С, удельное сопротивление при 20 °С, температура вспышки, содержание воды, кислотность) без учета вида и класса напряжения ЭО (Таблица 1.20). При этом представленные значения, скорее всего, носят характер ориентировочных, поскольку превышение лимитированного значения по кислотности не сказывается на ухудшении изоляционных свойств синтетической диэлектрической жидкости [14, 16, 17, 71, 164]. Поэтому, несмотря на определенные достигнутые результаты, существует необходимость проведения

дополнительных исследований по установлению предельных значений кислотности, диэлектрических потерь, влагосодержания, поверхностного натяжения и других показателей для сложноэфирных диэлектрических жидкостей, находящихся в эксплуатации.

Такая же ситуация наблюдается и для растворенных газов в эфирах. Информация, представленная в IEEE Standard C57.155 [143], в отличие от минеральных масел практически полностью основана на лабораторных испытаниях. Это связано с ограниченной базой данных об опыте эксплуатации сложноэфирных жидкостей в силовых трансформаторах, РПН, высоковольтных вводах и т.д. Интерпретацию результатов хроматографического анализа газов, растворенных в эфирах, предлагается проводить по треугольнику или пятиугольнику Дюваля [143, 146-148]. При этом следует помнить, что основными компонентами альтернативных биожидкостей являются сложные эфиры, а минеральных масел – углеводороды разного строения. Следовательно, неодинаковая химическая структура жидкостей будет сказываться и на компонентном составе газов при высокотемпературном (в виде горячей точки высокой температуры) и электрическом воздействии (частичные разряды различной интенсивности, искровой и дуговой разряды) [146-149].

Основными задачами диагностики состояния изоляции высоковольтного оборудования являются: 1) выявление признака(ов) повышенного старения; 2) установление причины старения; 3) определение наиболее подходящих корректирующих действий. Качественное выполнение всех перечисленных задач чрезвычайно важно, поскольку способствует продлению «жизни» изоляции ЭО, а также предотвращению аварийных ситуаций. Выявление признаков повышенного старения, а, следовательно, зарождения и/или развития дефекта в ЭО проводится различными способами, в том числе, по изменению физико-химических показателей или по появлению характерных химических соединений-маркеров. В настоящее время диагностирование состояния изоляционной системы «жидкость-целлюлоза» по определенным показателям или веществам-маркерам базируется на широких возможностях физико-химических методах анализа. Благодаря кропотливой и слаженной работе многих специалистов физико-химические методы анализа изоляционных материалов постоянно развиваются и совершенствуются. Цель этого развития – получение наиболее эффективной и полной информации о процессах, происходящих в изоляции при различных воздействующих факторах (высокая температура, электрические разряды разной мощности, повышенное содержание кислорода воздуха, каталитическое воздействие металлов, нормальное старение и т.д.). Стремление к достижению наиболее эффективного метода анализа в полной мере отвечает решению первой задачи диагностики высоковольтного оборудования.

Перечень методик по определению стандартных показателей (физические, электрические, химические) с использованием классических методов анализа можно найти в

стандартах [15, 49, 50, 244, 263, 264, 276], описывающих спецификацию для каждой диэлектрической жидкости (минеральное масло, синтетический эфир, натуральный эфир). Безусловно, у каждого метода, как у медали, существуют две стороны – достоинства и недостатки, о которых подробно изложено в [2, 70, 281-287].

Из огромного арсенала существующих методик определения показателей или конкретных химических соединений стоит заострить внимание на инструментальных методах контроля, обладающих высокой чувствительностью, эффективностью и селективностью (Таблица 1.21). Наиболее широко в электроэнергетике используются методы, основанные на хроматографии: газовая хроматография (ГХ), газо-жидкостная хроматография (ГЖХ), высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), ионная хроматография (ИХ), тонкослойная хроматография (ТСХ).

Долгий и трудный путь развития прошел метод хроматографии, какое-то время даже не принимался современниками того времени, как это часто бывает с передовыми идеями. Однако работы многих известных ученых и исследователей, в частности, Н.Д. Зелинского, Н.А. Шилова, Р. Кун, А. Винтерштейн и др., подтвердили высокую эффективность и селективность хроматографических методов. В настоящее время хроматографические методы занимают лидирующие позиции практически во всех областях науки и техники, а также промышленного производства, где требуется проведение качественного и количественного химического контроля веществ и материалов. Применение хроматографических методов анализа в электротехнике и электроэнергетике началось примерно с середины 20 века. Впервые соотнесение выделения газов с типом дефекта в ЭО было предложено немецким инженером-электротехником, изобретателем газового реле М. Бухгольцом в 1928 году. В 1940-1950 годах газовое реле было усовершенствовано для анализа собранных газов. Однако появление газов в газовом реле означает, что дефект в изоляции находится уже в развитом состоянии. Поэтому для ранней диагностики развития дефектов в 60-х годах прошлого века анализ был расширен до анализа газов, растворенных в масле. В Европе использование анализа растворенных в масле газов началось с конца 70-х годов [2]. С тех пор методы хроматографических испытаний с целью диагностики и контроля технического состояния маслonaполненного высоковольтного оборудования постоянно совершенствуются, впрочем, как и сама методология диагностики.

В настоящее время специалистами электросетевых лабораторий для определения различных веществ-маркеров применяется достаточно широкий спектр методик, базирующихся на различных методах анализа (Таблица 1.21). Многие методики имеют статус стандарта или аттестованной методики [288, 289, 290-297, 300, 301, 303, 304, 320], но некоторые из них пока находятся в стадии разработки и опробования [56, 130, 193, 281, 298, 299, 302, 305]. В подавляющее число последних входят методики на основе спектральных методов анализа [281,

298, 299, 302, 305, 306-316]. Активно разработкой методик диагностирования состояния изоляции маслонаполненного ЭО занимаются специалисты, ученые и эксперты из Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ) [208, 209, 281, 305, 306, 310, 313, 314, 316]. Под руководством профессора В.К. Козлова выполнено и предложено много ценных методик определения характеристик изоляционных материалов с помощью спектральных методов анализа [302, 306, 311, 317, 320]. Так, в работе [310] предлагаются методика определения кислотного числа по спектрам люминесценции, спектрам пропускания (в районе 600 нм) или координатам цветности (в области 500 нм) трансформаторных масел. Гарифуллиным М.Ш. разработана методика определения антиокислительной присадки ионов в масле, основанная на ИК-спектроскопии [210]. Сабитовым А.Х. установлен факт наличия связи между координатами цветности электроизоляционной бумаги и степенью полимеризации. На основании чего автором предложен альтернативный способ контроля состояния бумажной изоляции СТ методами оптической спектроскопии путем определения ее коэффициента оптического отражения в видимой области спектра излучения, а также запатентовано устройство для определения СП бумажной изоляции [209, 243]. Достаточно широко спектральные методы применяются и зарубежными коллегами для определения содержания ионола и фурановых производных в изоляционном минеральном масле, элементного состава масла, оценки степени разложения изоляционных материалов, в том числе и в альтернативных биожидкостях (синтетические и натуральные сложные эфиры) [56, 130, 193, 308, 309, 312].

Таблица 1.21 – Качественный и количественный анализ изоляционных материалов инструментальными методами

Метод	Определяемые соединения	Изоляция	Ссылка
Хроматографические методы			
Газовая хроматография (ГХ)	Газы (H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₄ H ₈ , C ₄ H ₁₀ , CO, CO ₂ , O ₂ , N ₂)	ММ, СЭ, НЭ	[146-149, 288-291]
Газожидкостная хроматография (ГЖХ)	Антиокислительная присадка (2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол или ионол)	ММ	[292]
	Фурановые соединения (2FAL, 5HMF, 2FOL, 5MEF, 2ACF)	ММ	[293]
Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ)	Антиокислительная присадка (2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол или ионол)	ММ	[294]
	Фурановые соединения (2FAL, 5HMF, 2FOL, 5MEF, 2ACF)	ММ	[295, 296]

Спектроскопические методы			
Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)	Металлы (Cu, Fe, Pb, Sn, Zn, Cd и др.)	ММ	[297-299]
Атомная-эмиссионная спектроскопия с инверсионно-связанной плазмой (ААС ИСП)	Металлы (Cu, Fe, Pb, Sn, Zn, Cd и др.)	ММ	[300]
Инфракрасная спектроскопия (ИК)	Антиокислительная присадка (2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол или ионол)	ММ	[281, 294, 301, 302]
	Ароматические соединения	ММ	[303]
	Структурно-групповой состав (СГС)	ММ	[304, 305]
	Кислотное число (кислотность)	ММ	[306]
	Степень деградации	ММ, СЭ, НЭ, бумажная изоляция	[56, 130, 193, 307-309]
УФ-видимая спектроскопия	Кислотное число (кислотность)	ММ	[310]
	Степень деградации	ММ, СЭ, НЭ, бумажная изоляция	[56, 130, 193, 311, 312]
Люминесцентная спектроскопия	Степень деградации Фурановые соединения Кислотное число (кислотность)	ММ, бумажная изоляция	[313-315]
Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР)	Степень деградации Вода Взвешенные частицы СГС	ММ, бумажная изоляция	[316, 317]
Гибридные методы			
Газовая хроматография с масс-селективным детектором (ГХ/МС)	Антиокислительная присадка (2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-4-метилфенол или ионол, 2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол)	ММ	[281, 294, 318]
	Продукты деградации изоляции (фурановые соединения, спирты, кетоны, альдегиды, органические кислоты и др.)	ММ, СЭ, НЭ	[77, 150, 254, 282, 319]
Жидкостная хроматография с масс-селективным детектором (ЖХ/МС)	Продукты деградации изоляции (фурановые соединения, спирты, кетоны, альдегиды, органические кислоты и др.)	ММ, СЭ, НЭ	[254, 256]

По метрологическим характеристикам спектральные методы сопоставимы с некоторыми вариантами хроматографических методов анализа (Таблица 1.22).

Таблица 1.22 – Метрологические характеристики и аналитические возможности инструментальных методов контроля

Название метода	Погрешность метода, %	Нижний предел обнаружения, % масс.	Количество определяемых компонентов в процессе одного анализа
Газовая хроматография	0,2÷2,0	$10^{-3} \div 10^{-6}$	Более 200
Высокоэффективная жидкостная хроматография	10÷14	10^{-4}	Не более 20
Тонкослойная хроматография	5÷15	10^{-6}	Не более 10
Спектрофотометрия	2÷5	$10^{-5} \div 10^{-6}$	1
Фотоколориметрия	3÷5	10^{-5}	1
УФ-спектроскопия	2÷3	$10^{-5} \div 10^{-7}$	1
ИК-спектроскопия	до 1	10^{-6}	1
Оптическая спектроскопия	2÷3	10^{-4}	1
Хромато-масс спектрометрия	7	$10^{-7} \div 10^{-10}$	Более 200
Атомно-абсорбционная спектроскопия	5÷10	$10^{-2} \div 10^{-6}$	Более 20
Атомная-эмиссионная спектроскопия с инверсионно-связанной плазмой	1÷5	$10^{-4} \div 10^{-8}$	Более 50

Подробно с особенностями каждого из инструментальных методов можно познакомиться в многочисленных учебных и практических пособиях по аналитической химии, перечислять которые нет необходимости. Кроме того, в работах, приведенных в таблице 1.21, достаточно хорошо изложены сущность, принципы, основы, преимущества и недостатки, а также алгоритмы проведения анализа изоляционного трансформаторного масла и бумажной изоляции. Здесь лишь стоит отметить достоинства и недостатки некоторых методов. Так, практически во всех методах для достоверной идентификации конкретных соединений требуется предварительный анализ чистых веществ-стандартов. Содержание основного вещества-аналита в стандарте должно быть не менее 98 %. Иными словами, если требуется идентифицировать 20 соединений в смеси, структура которых неизвестна, то необходимо подобрать соответствующие стандартные образцы этих веществ, что влечет существенное увеличение стоимости анализа. Исключение составляют методы оптической молекулярной спектроскопии (ИК, УФ, ЯМР, ЭПР, масс-спектрометрия) и гибридные методы, такие как хромато-масс спектрометрия (газовая или жидкостная). В этих методах, как правило, идентификация соединений неизвестного состава возможна с применением информационно-поисковых систем, которыми снабжаются современные спектрометры. Идентификация неизвестного вещества по его спектру (ИК-, масс-, ЯМР-) заключается в сопоставлении спектра искомого вещества с эталонным, приведенным в электронной библиотеке спектров. Тем не

менее, для использования всех перечисленных выше методов в количественном химическом анализе необходима тщательная градуировка с использованием стандартных образцов.

Достаточно надежные методы хроматографического анализа не лишены недостатков. В частности, определение газов в масле с помощью газовой хроматографии будет успешным при выполнении нескольких условий: правильный отбор пробы из ЭО; своевременная и аккуратная доставка пробы в лабораторию; корректно проведенная пробоподготовка и сам анализ; использование сорбентов в хроматографических колонках с оптимальными характеристиками; эффективные режимы хроматографирования и т.д. Если говорить о методе ВЭЖХ, который применяется в основном для определения антиокислительной присадки ионол и фурановых соединений в масле, то здесь следует отметить следующие особенности: метод ВЭЖХ не отличается оперативностью, поскольку большую часть анализируемого процесса занимает подготовка элюентов, растворителей, экстрагентов и других вспомогательных материалов [281, 285]. Оптические методы, напротив, попадают в разряд экспресс-анализов, поскольку не требуют операций, связанных с подготовкой химических реактивов и образцов масла. Определение некоторых веществ, например, ионола, базирующееся на инфракрасной спектроскопии, особенно с Фурье-преобразованием (ИК-Фурье), является тривиальной задачей для этого метода. В условиях, когда число анализируемых проб в день исчисляется десятками, весьма приоритетным является использование экспрессных и достаточно чувствительных методов контроля содержания определенных веществ в изоляционных жидкостях. Кроме того, стоит понимать, что в последнее время актуальность применения оптических методов имеет большое значение в концепции непрерывной диагностики состояния внутренней изоляции высоковольтного оборудования. Нароботав базу данных по спектрам минерального масла или сложноэфирных жидкостей в эксплуатации, можно создать информационно-аналитические системы. Такие системы дополняют применяемые в настоящее время on-line методы непрерывного контроля (например, TPAS (США), система компании Siemens (Германия), ABB Secheron (Швейцария), Интегаз (Россия), Hydran M2 (США), AMS-5QQ Plus – Calisto (Канада), TRANSFIX 1.6 (Ирландия)) [321]. Таким образом, получение дополнительной информации о техническом состоянии изоляционной системы маслonaполненного оборудования с помощью методов инструментального контроля позволяет прогнозировать появление технических неисправностей, и тем самым снижать риск возникновения аварийных дефектов дорогостоящего электрооборудования.

В целом следует отметить, что в настоящее время подавляющая часть существующих методов диагностики приходится на изоляцию системы «масло-целлюлоза» [49, 136-139, 244, 263-270, 273, 277]. Что касается системы «эфир-целлюлоза» (под эфиром следует понимать, как синтетический, так и натуральный), то в данном случае диагностические методы находятся в

начале пути своего развития. В отношении интерпретации, а также критериев оценки состояния изоляции эфиронаполненного высоковольтного оборудования известно совсем немного [15, 50, 143, 269, 274, 275]. Если говорить о диагностических методах оценки состояния смешанных изоляционных жидкостей, таких как натуральный эфир и минеральное масло или синтетический эфир и минеральное масло, то здесь ситуация еще хуже, чем с эфирами. Несмотря на многочисленные исследования электроизоляционных свойств смесей [177-183, 187-203], в должной мере не разработаны методы диагностики, отсутствуют критерии оценки состояния изоляции, нет четкого понимания, как интерпретировать результаты анализа.

Выводы по первой главе

Постоянно растущий спрос на электроэнергию требует от генерации, магистральных и распределительных сетей увеличение производства и передачи. Следовательно, растет тепловая нагрузка на изоляционную систему трансформаторов, что приводит к увеличению скорости старения изоляции и сокращению срока ее службы. В настоящее время прорабатываются варианты улучшения изоляционных свойств минерального масла, и, соответственно, продления ресурса изоляции. Слабые стороны минерального масла (относительно невысокая химическая стабильность, низкие температура вспышки, температура воспламенения и биоразлагаемость) предлагается усилить путем введения специальных присадок (ингибиторы окисления, деактиваторы, пассиваторы, депрессорные присадки и т.д.). Еще одним способом улучшения электроизоляционных свойств минерального масла может быть создание на его основе наножидкостей, путем внесения в масло частиц определенных соединений (например, TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_4 , SiO_2 , C_{60}) размером от 1 до 100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Анализ опубликованных данных показывает, что наиболее оптимальным вариантом улучшения свойств минерального масла является смешивание его с биоразлагаемыми синтетическими эфирами, поскольку в таком случае происходит улучшение многих параметров масла, в том числе, увеличение износостойкости без вложения капитальных затрат. Однако практически все исследования посвящены смесям синтетического эфира и минерального масла с преимущественным содержанием нафтеновых углеводородов многочисленные [177-183, 187-203]. Между тем в России большое количество электротехнического электрооборудования наполнено парафиновыми и ароматическими маслами. В научной и технической литературе существует информационный вакуум по данным о свойствах эфиромасляных смесей, состоящих из парафинового или ароматического масла и биоразлагаемого сложного эфира.

В свете вышесказанного представляется актуальным проведение расширенных испытаний трансформаторного масла из действующего оборудования с целью поиска наиболее

эффективного способа оценки степени износа и остаточного ресурса изоляционного масла, а также способа продления его жизненного цикла при эксплуатации в высоковольтном оборудовании.

Применение эфиромасляных смесей в качестве изолирующей и теплоотводящей среды в высоковольтном оборудовании также требует проработки множества вопросов. В частности, таких, как оптимальная пропорция масла и эфира; их поведение и изменение диэлектрических свойств в процессе эксплуатации; понимание механизма деструкции в различных условиях; разработка методов диагностирования и критериев оценки состояния жидкостей по мере их старения в эксплуатационных условиях и др. В свою очередь все это способствует решению одной из главных задач энергетического предприятия - продление ресурса изоляционных материалов, а также недопущение отказа работы высоковольтного оборудования из-за возникновения различных дефектов в изоляции.

Поэтому в настоящем исследовании прорабатывались следующие задачи:

1. С использованием многолетней базы данных по эксплуатируемым высоковольтным трансформаторам определить информативность физико-химических параметров для оценки степени старения и эффективность прогнозирования остаточного ресурса жидкой изоляции высоковольтного оборудования на основе текущих показателей качества.
2. Провести расширенные испытания трансформаторного масла с применением высокоэффективного измерительного оборудования и методик, позволяющие понять глубину деструкции эксплуатационного масла из действующего высоковольтного оборудования.
3. Оценить эффективность способов улучшения электроизоляционных свойств трансформаторного масла путем ингибирования масла, а также смешения его со сложноэфирной диэлектрической жидкостью.
4. Изучить изменение электрофизических свойств эфиромасляных смесей после продолжительного воздействия высококой температуры и электрических разрядов.
5. Исследовать изменение электрической прочности изоляционных смесей масла и эфирной жидкости в процессе охлаждения (от плюс 60 °С до минус 20 °С) и нагревания (от минус 20 °С до плюс 60 °С), в условиях близких к реальным.

ГЛАВА 2 ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ ИЗОЛЯЦИИ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ МАСЛОНАПОЛНЕННЫХ ТРАНСФОРМАТОРОВ НАПРЯЖЕНИЕМ 110-500 кВ НА ОСНОВЕ БАЗЫ ДАННЫХ ПО ТРАДИЦИОННЫМ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ

В процессе эксплуатации изоляционных материалов происходят глубокие изменения, как на физическом, так и на химическом уровне с изменением молекулярного состава. Такие процессы можно обозначить одним понятием «старение». В целом, старение сопровождается изменением изоляционных свойств жидкости и бумажной изоляции [151, 322]. В действующем высоковольтном оборудовании основными факторами, воздействующими на процесс старения диэлектриков, являются повышенная температура, растворенный кислород воздуха, а также электрические и магнитные поля. На ускорение процесса старения диэлектриков оказывают влияние излучения высоких энергий, конструктивные металлические элементы (особенно из металлов переменной валентности: медь, железо, никель, кобальт и др.), а также вода, соли органических кислот и другие полярные примеси, растворенные в диэлектрической жидкости [2, 4]. В результате электро- и термохимического окисления многочисленных компонентов диэлектрической жидкости, в частности углеводов минерального масла, появляются «опасные» полярные вещества, такие как спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, высокомолекулярные и коллоидные соединения [2, 4, 322]. Коллоидные соединения объединяются в крупные агломераты и образуют осадки, оседающие на изоляционные промежутки и обмотки. Постепенно осадок уплотняется, становится нерастворимым, что препятствует эффективному отводу тепла от нагретых частей трансформатора [322, 323]. Полярные примеси сорбируются целлюлозным диэлектриком и необратимо ускоряют его старение [2, 4, 322]. В целом старение и появление нежелательных соединений приводит к снижению диэлектрических и теплоотводящих функций и, как следствие, способствует развитию дефекта в высоковольтном оборудовании [323]. Поэтому в процессе эксплуатации большое значение имеет оценка степени старения, а также понимание остаточного ресурса изоляционных материалов с целью своевременного планирования и проведения мероприятий, направленных на продление ресурса изоляции.

2.1 Установление силы связи между физико-химическими показателями трансформаторного масла и сроком эксплуатации высоковольтных трансформаторов

К традиционным физико-химическим показателям (ФХП), характеризующие динамику старения или степень износа изоляционных материалов в работающем электрооборудовании,

прежде всего, следует отнести такие как: кислотное число ($KЧ$), водорастворимые кислоты и щелочи ($BKЩ$), тангенс угла диэлектрических потерь при $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($ТАН$), оптическая мутность ($ОМ$), поверхностное натяжение на границе раздела фаз между водой и маслом ($ПН$), антиокислительная присадка ионов ($И$), фурановые соединения ($ФУР$) [2, 4, 324]. Остальные характеристики (пробивное напряжение ($U_{пр}$), общая концентрация разных форм воды в диэлектрической жидкости (W), температура вспышки в закрытом тигле ($T_{всп}$) и др.), как правило, зависят в том числе от значений вышеперечисленных показателей [82, 95, 100, 104, 107].

Одним из подходов в оценке состояния масляной изоляции является сопоставление фактически измеренных значений показателей качества масла с граничными значениями ($ГЗ$), указанными в нормативных документах [244]. В практических целях также интересны подходы, основанные на корреляционно-регрессионном анализе. В частности, используя корреляционно-регрессионный анализ, можно провести оценку характера и степени зависимости конкретного физико-химического показателя масла от срока эксплуатации изоляции высоковольтного электрооборудования.

В теории корреляции принято выделять две основные задачи. Первая задача – установить форму корреляционной зависимости, или, как принято говорить в математической статистике, определить вид функции регрессии одной переменного (случайной) величины по другой. Вторая задача теории корреляции – оценка силы корреляционной зависимости.

Чаще всего уравнение регрессии, отвечающее корреляционной связи двух величин, ищут в форме линейной зависимости. При этом в качестве показателя, определяющего силу связи, выбирают специальный параметр – коэффициент корреляции r_{xy} , вводимый как мера отклонения зависимости случайных величин от линейной. Обычно используется коэффициент корреляции Пирсона, разработанный в 90-х годах XIX века [325]. Коэффициент корреляции Пирсона является безразмерной величиной и вычисляется по формуле:

$$r_{xy} = \frac{\sum(x_i - \bar{x}) \cdot (y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum(y_i - \bar{y})^2}} \quad (2.1)$$

где x_i - значения переменной X ; y_i - значения переменной Y ; \bar{x} - среднее арифметическое переменной X ; \bar{y} - среднее арифметическое переменной Y .

Необходимо отметить, основные свойства коэффициента корреляции:

1) Коэффициент корреляции r_{xy} по абсолютному значению не превосходит единицы, то есть его значение лежит в диапазоне от -1 до +1 ($-1 \leq r_{xy} \leq 1$). Крайним значением $r_{xy} = 1$ и $r_{xy} = -1$ отвечают линейные зависимости.

2) Чем ближе к единице (по абсолютному значению) выборочный коэффициент корреляции r_{xy} , тем ближе зависимость между величинами к линейной, тем сильнее корреляционная связь. При этом, если $r_{xy} > 0$, то величины x и y с точностью до случайных ошибок одновременно возрастают или убывают. Если $r_{xy} < 0$, то с ростом одной величины другая убывает и наоборот.

3) Если $r_{xy} = 0$, то величины x и y не связаны линейной корреляционной зависимостью, однако между ними не исключается существование иных более сложных зависимостей. Таким образом, коэффициент корреляции оценивает лишь степень близости связи между величинами к линейной, регистрируя вклад, как случайности, так и заведомой криволинейной зависимостей.

Для оценки силы связи коэффициентов корреляции используется шкала Чеддока (Таблица 2.1).

Таблица 2.1 – Критерии оценки силы связи между переменными по значению коэффициента корреляции r_{xy} (шкала Чеддока)

Количественная мера тесноты связи	Качественная характеристика тесноты связи
$0,10 < r_{xy} < 0,30$	Очень слабая (ОчСл)
$0,30 < r_{xy} < 0,50$	Слабая (Сл)
$0,50 < r_{xy} < 0,70$	Средняя (Ср)
$0,70 < r_{xy} < 0,90$	Высокая (Выс)
$0,90 < r_{xy} < 1,00$	Очень высокая (ОчВыс)

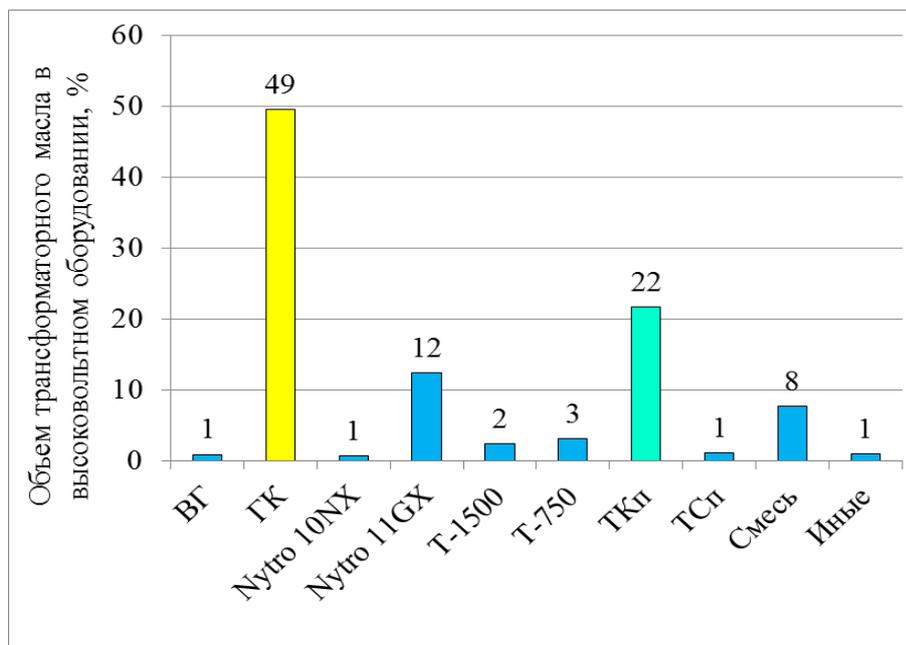


Рисунок 2.1 - Распределение марок масел в высоковольтном оборудовании, находящееся в эксплуатации магистральных электрических сетей

Объекты исследования. Значительная часть высоковольтного оборудования (силовые трансформаторы (СТ), реакторы (Р), измерительные трансформаторы тока (ТТ) и напряжения (ТН), высоковольтные вводы (ВВ) и выключатели (В)), находящиеся в ведении магистральных электрических сетей эксплуатируются с маслом ГК, что составляет около 49 % от всего объема трансформаторного масла (Рисунок 2.1). На втором месте по использованию трансформаторного масла в электрооборудовании (СТ, Р, ТТ и ТН) находится масло марки ТКп (порядка 22 %). Поэтому в данной части исследования оценка состояния изоляционной системы СТ и ТТ проведена на основании результатов многолетних испытаний масла на физико-химические показатели качества марок ГК и ТКп.

В качестве физико-химических параметров выбраны наиболее контролируемые по частоте показатели: U_{np} , W , $T_{всн}$, $KПЧ$, $ТАН$, $КЧ$, I . Измерение данных параметров проводилось по общепринятым методикам, ссылки на которые приведены в документе [244]. В перечисленных стандартах достаточно полно изложена технология проведения испытаний, поэтому нет необходимости повторять тексты методик в данной части исследования. Согласно требованиям стандарта СТО 34.01-23.1-001-2017 [244], водорастворимые кислоты и щелочи в масле допускается определять количественно по уровню рН или качественно с использованием индикаторов. Как показали многочисленные лабораторные испытания масла (проведенные лично автором), водорастворимые кислоты и щелочи фиксируются лишь при значительном уровне кислотности масла (более 0,1 мгКОН/г масла). В массиве данных, которые используются в настоящем исследовании масляной изоляции с таким уровнем $КЧ$, не встречается. Соответственно, ни качественный, ни количественный анализ на $ВКЩ$, не позволил выявить пробы масла с наличием водорастворимых кислот или щелочей. Поэтому данные по $ВКЩ$ в целях оценки состояния изоляционной системы в настоящем исследовании не используется.

Корреляционно-регрессионный анализ проведен по результатам испытаний 60 силовых трансформаторов, из них: напряжением 110 кВ – 8 шт.; 220 кВ – 33 шт.; 500 кВ – 19 шт. Тип трансформаторов - АОДЦТН, АДЦТН и ТДТН. Все трансформаторы имеют пленочную защиту масла от увлажнения и окисления воздухом. Средний «возраст» силовых трансформаторов с маслом ГК составляет 22 года, с маслом ТКп – 40 лет. В качестве ЭО со «свободным дыханием» оценка степени зависимости физико-химических показателей масла от его срока эксплуатации проводилась на измерительных трансформаторах тока, снабженные воздухоосушительными фильтрами (ВОФ). Напомним, что ВОФ служит для защиты масла в баке ТТ от влаги и механических частиц, которые содержатся в воздухе, поступающем в трансформатор. Всего корреляционно-регрессионный анализ построен по результатам измерений ФХ показателей масла из баков 187 измерительных трансформаторов тока (110 кВ –

109 шт.; 220 кВ – 66 шт; 500 кВ – 12 шт). Тип трансформаторов тока – ТФЗМ. Средний «возраст» трансформаторов тока с маслом ГК – 32 года, с маслом ТКп – 40 лет.

Для исследования взаимосвязи между физико-химическими показателями качества масла (U_{np} , W , $T_{всн}$, $KПЧ$, $ТАН$, $КЧ$, $И$) и сроком службы электрооборудования (СТ, ТТ) использовался массив данных: для СТ - с 1990 по 2021 гг.; для ТТ - с 2006-2021 гг. (Таблица 2.2). Для некоторых единиц оборудования (СТ и ТТ) были известны начальные значения показателей ФХ анализа из технических документов, то есть с момента ввода ЭО в эксплуатацию, и, соответственно, учтены в дальнейших расчетах.

Таблица 2.2 – Количество результатов измерений по физико-химическим испытаниям масла в массиве данных за многолетний период контроля из СТ и ТТ напряжением 110-500 кВ

ЭО	Марка масла	Класс напряжения	Показатель						
			U_{np}	W	$T_{всн}$	$KПЧ$	$ТАН$	$КЧ$	$И$
СТ	ГК	220 кВ	255	255	188	187	188	186	118
		500 кВ	174	172	144	142	144	157	86
	ТКп	110 кВ	186	186	156	158	156	156	79
		220 кВ	317	317	236	236	236	240	111
		500 кВ	215	215	186	180	215	186	96
ТТ	ГК	110 кВ	426	426	407	359	427	393	116
		220 кВ	385	385	359	359	361	357	124
		500 кВ	112	112	96	90	101	96	34
	ТКп	110 кВ	312	312	288	240	288	244	96
		220 кВ	176	176	144	126	144	126	56

*СТ - силовые трансформаторы (СТ) напряжением 110-500 кВ; ТТ - трансформаторы тока напряжением 110-500 кВ.

В целом алгоритм расчета коэффициента корреляции заключался в следующем: 1 этап – сбор массива данных по годам в разрезе каждого ФХ показателя (один год – одна выборочная совокупность значений ФХ показателя); 2 этап – выявление промахов и исключение их из числа рассматриваемых результатов выборочной совокупности; 3 этап – расчет стандартного отклонения или среднеквадратическое отклонение (СКО), которое характеризует воспроизводимость результатов химического анализа; 4 этап – расчет коэффициента корреляции и определение уравнения регрессии; 5 этап – построение графической зависимости в координатах «значение ФХ показателя – срок эксплуатации ЭО» для наглядного восприятия. Впрочем, пятый этап не обязателен, расчет коэффициентов корреляции можно произвести аналитическим способом по формуле 2.1.

Существует несколько статистических способов оценки промаха. Один из наиболее простых – метод с применением Q -критерия. Другое название данного метода тест Диксона

[325]. Суть этого метода заключается в следующем. Рассчитывают $Q_{эксн}$, равное отношению разности выпадающего и ближайшего к нему результата на размах варьирования, то есть разности наибольшего и наименьшего из результатов выборочной совокупности (Формула 2.2 и 2.3). Полученное $Q_{эксн}$ сравнивают с критическим значением $Q_{крит}$ при доверительной вероятности (P) равной от 0,90 до 0,995 [325]. Если $Q_{эксн} > Q_{крит}$, то выпадающий результат является промахом, его отбрасывают; если $Q_{эксн} < Q_{крит}$, то исключить результат нельзя – он принадлежит выборочной совокупности.

$$Q_1 = (X_2 - X_1)/(X_n - X_1) < Q_{крит} \quad (2.2)$$

$$Q_n = (X_n - X_{n-1})/(X_n - X_1) < Q_{крит} \quad (2.3)$$

Среднеквадратическое отклонение, которое являются мерой рассеяния (разброса) результатов измерений вокруг среднего, рассчитывали по формуле 2.4:

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (2.4)$$

где X_i - i -е значение выборки; n – объем выборки; \bar{X} – среднее арифметическое значение выборки.

Таблица 2.3 – Корреляционная зависимость между физико-химическими показателями качества масла и сроком эксплуатации силовых трансформаторов и трансформаторов тока напряжением 110-500 кВ

ЭО	Марка масла	Класс напряжения	Показатель						
			$U_{нр}$	W	$T_{всн}$	$КПЧ$	$ТАН$	$КЧ$	$И$
СТ	ГК	220 кВ	-0,10	0,70	0,00	0,09	0,89	0,89	-0,94
		500 кВ	-0,11	0,63	-0,03	0,07	0,82	0,85	-0,91
	ТКП	110 кВ	-0,15	0,39	0,03	-0,04	0,84	0,81	-0,92
		220 кВ	-0,08	0,76	-0,05	-0,20	0,88	0,83	-0,95
		500 кВ	-0,12	0,61	0,05	-0,10	0,85	0,84	-0,91
ТТ	ГК	110 кВ	-0,16	0,51	-0,10	0,06	0,77	0,71	-0,93
		220 кВ	-0,08	0,67	-0,05	0,09	0,76	0,62	-0,96
		500 кВ	-0,14	0,55	-0,13	0,07	0,78	0,62	-0,91
	ТКП	110 кВ	-0,12	0,66	0,08	-0,13	0,79	0,59	-0,94
		220 кВ	-0,13	0,53	0,12	-0,15	0,75	0,60	-0,93

Таблица 2.4 – Оценка силы связи между переменными по значению коэффициента корреляции r_{xy} (по шкале Чеддока)

ЭО	Марка масла	Класс напряжения	Показатель						
			U_{np}	W	$T_{всп}$	$KПЧ$	$ТАН$	$КЧ$	I
СТ	ГК	220 кВ	ОчСл	Ср	ОчСл	ОчСл	Выс	Выс	ОчВыс
		500 кВ	ОчСл	Ср	ОчСл	ОчСл	Выс	Выс	ОчВыс
	ТКп	110 кВ	ОчСл	Сл	ОчСл	ОчСл	Выс	Выс	ОчВыс
		220 кВ	ОчСл	Выс	ОчСл	ОчСл	Выс	Выс	ОчВыс
		500 кВ	ОчСл	Ср	ОчСл	ОчСл	Выс	Выс	ОчВыс
ТТ	ГК	110 кВ	ОчСл	Ср	ОчСл	ОчСл	Выс	Выс	ОчВыс
		220 кВ	ОчСл	Ср	ОчСл	ОчСл	Выс	Ср	ОчВыс
		500 кВ	ОчСл	Ср	ОчСл	ОчСл	Выс	Ср	ОчВыс
	ТКп	110 кВ	ОчСл	Ср	ОчСл	ОчСл	Выс	Ср	ОчВыс
		220 кВ	ОчСл	Ср	ОчСл	ОчСл	Выс	Ср	ОчВыс

Примечание: ОчСл – очень слабая; Сл – слабая; Ср – средняя; Выс – высокая; ОчВыс – очень высокая.

Результаты расчета коэффициента корреляции «значение ФХ показателя – срок эксплуатации ЭО» по всему маслonaполненному высоковольтному оборудованию, состояние которого анализируется в данной части диссертационного исследования, приведены в таблице 2.3.

Оценивая полученные значения коэффициента корреляции по шкале Чеддока (Таблица 2.4), можно заметить очень слабую связь между ФХ показателями (U_{np} , $T_{всп}$, $KПЧ$) и сроком службы маслonaполненного высоковольтного оборудования, при этом, как для СТ, так и для ТТ всех классов напряжений. Для большинства электрооборудования наблюдается средняя сила связи между влагосодержанием и «возрастом ЭО». При этом положительное значение коэффициента корреляции указывает, что с ростом срока эксплуатации трансформаторов содержание воды в изоляционном масле увеличивается. Однако в данном случае, к установленным значениям коэффициента корреляции, а, соответственно, и к уравнениям линейной регрессии, рекомендуется относиться с осторожностью. Поскольку, как известно, повышенное увлажнение масла может быть связано с попаданием влажного атмосферного воздуха, например, при повреждении пленочной защиты силового трансформатора. В случае ТТ, нетипичное увеличение содержания воды в масле может происходить при дефектах герметичных уплотнений, несвоевременная замена силикагеля в ВОФ и т.д. [270]. Кроме того, не исключено привнесение дополнительной влаги в масло в результате нарушения технологии отбора проб. Иными словами, высокое значение концентрации воды в масле из ЭО в некоторых ситуациях может приводить к случайным ошибкам, и, как следствие, к неправильным выводам.

Что касается таких параметров масла, как TAN и $KЧ$, напротив, привнесение веществ извне, увеличивающие диэлектрические потери или содержание кислотных соединений, крайне маловероятно. То же относится и к антиокислительной присадке ионол. Отрицательное значение коэффициента корреляции для зависимости «ионол – срок эксплуатации ЭО» свидетельствует о расходовании антиокислительной присадки в процессе эксплуатации трансформаторов. Положительное значение r_{xy} для корреляционных зависимостей « TAN – срок эксплуатации ЭО» и « $KЧ$ – срок эксплуатации ЭО» указывает на увеличение значений TAN и $KЧ$ в процессе работы трансформаторов. Согласно полученным результатам расчета, сила связи между тангенсом угла диэлектрических потерь, кислотным числом, а также содержанием антиокислительной присадки (ионол) и «возрастом ЭО» оценивается как средняя, высокая и очень высокая (Таблица 2.3 и 2.4).

Полученные результаты указывают на то, что показатели качества масла ТКп и ГК - $KПЧ$ и $T_{всп}$ при его эксплуатации в силовых трансформаторах практически не изменяются (Рисунок 2.4, 2.5). Аналогичная ситуация складывается и в масле из баков ТТ. Исходя из этого, можно отметить, что данные параметры масла являются малоинформативными для оценки состояния изоляции в процессе продолжительной эксплуатации ЭО.

В целом отклонение коэффициентов корреляции для зависимостей в координатах «ФХП – срок эксплуатации ЭО» от единицы свидетельствует о существовании более сложной корреляции между величинами ($U_{пр}$, W , $T_{всп}$, $KПЧ$, TAN , $KЧ$, I и «возрастом ЭО»). Тем не менее, высокие значения коэффициента корреляции r_{xy} указывают на сильную связь между параметрами изоляционного масла (TAN , $KЧ$, I) и сроком эксплуатации ЭО, что обуславливает возможность применения показателей TAN , $KЧ$, I для прогнозирования динамики состояния изоляционной системы высоковольтного маслонаполненного оборудования в процессе его эксплуатации.

2.2 Определение скорости старения жидкой изоляции в реальных условиях эксплуатации высоковольтных трансформаторов напряжением 110-500 кВ

Как было отмечено выше наиболее чувствительными ФХ показателями к старению изоляционных материалов в высоковольтных трансформаторах являются TAN , $KЧ$, I . Используя массив данных по этим показателям за многолетний период эксплуатации можно определить среднюю скорость изменения их значений. Для чего необходимо построить графические зависимости, отражающие изменения значений TAN , $KЧ$, I по годам, для каждой единицы высоковольтного маслонаполненного оборудования отдельно. Конечно, такой подход очень трудоемкий. Своего рода такие зависимости являются кинетическими кривыми. Способ

построения кинетической кривой по выборочной совокупности результатов анализа является наиболее подходящим. Выборочная совокупность включает в себя серию близких между собой значений сразу для нескольких единиц маслonaполненного электрооборудования. Алгоритм построения кинетических кривых *ТАН*, *КЧ*, *И* аналогичен построению корреляционной зависимости «ФХП – срок эксплуатации ЭО».

В целом расчёт скорости изменения каждого показателя (*ТАН*, *КЧ*, *И*) проводили по следующему алгоритму: 1 этап – сбор массива данных по годам в разрезе *ТАН*, *КЧ*, *И* (один год – одна выборочная совокупность значений ФХ показателя); 2 этап – выявление промахов и исключение их из числа рассматриваемых результатов выборочной совокупности, используя критерий Стьюдента или критерий «трех сигм»; 3 этап – расчет стандартного отклонения или среднеквадратическое отклонение (СКО), которое характеризует воспроизводимость результатов анализа (формула 2.4); 4 этап – построение графической зависимости в координатах «значение ФХ показателя – срок эксплуатации ЭО»; 5 этап – определение скорости изменения значения ФХ показателя (*ТАН*, *КЧ*, *И*) методом графического дифференцирования или аналитическим способом по формуле 2.5.

$$W_{cp} = \pm \frac{dC}{dt} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \quad (2.5)$$

где W_{cp} - средняя скорость изменения значений ФХ показателя (единица измерения в абсолютных значениях: *ТАН* [$\frac{\%}{год}$], *КЧ* [$\frac{мгКОН}{г}$], *И* [$\frac{\% масс}{год}$]); C_1 и C_2 – значения ФХ показателя в момент времени t_1 и t_2 соответственно. Знак «минус» ставится перед формулой 2.5, если ΔC исходных веществ (например, при расчете скорости расходования концентрации ионола), а знак «плюс», если ΔC продуктов реакции (в частности, при расчете скорости увеличения значения *ТАН* и *КЧ*).

Проверка выборочной совокупности результатов анализа на наличие промахов по критерию Стьюдента. Для проверки подозреваемых результатов значений необходимо вычислить соотношение:

$$t_{расч} = \frac{|X_i - \bar{X}|}{S_x} \quad (2.6)$$

где S_x и \bar{X} - соответственно СКО и оценка среднего значения, которые определены без учета предполагаемых промахов. Далее значение $t_{расч}$ сравнивается с табличным значением $t_{табл}$. При

этом необходимо учесть уровень значимости α и числом степеней свободы f . В общем случае число степеней свободы равно числу независимых переменных минус число связей, накладываемых на эти переменные. В нашем случае фактически объем выборки равен $(n-1)$. Связь накладываемая единственная: при определении X используется оценка \bar{X} полученная по этой же выборки. Таким образом, в данном случае $f=(n-1)-1=n-2$. Если $t_{расч} > t_{табл}$, то проверяемое значение исключается из анализируемой выборки как промах. При этом вероятность того, что данное суждение справедливо, составляет $P=1-\alpha$ [325].

Проверка выборочной совокупности результатов анализа на наличие промахов по «правилу 3σ » осуществляется следующим образом. По выборке с предполагаемыми промахами вычисляются оценка среднего \bar{X} и оценка СКО S_x . При этом все значения X_i не удовлетворяющему условию:

$$|X_i - \bar{X}| \leq 3S_x \quad (2.7)$$

где S_x - оценка среднеквадратического отклонения σ , признаются промахами и удаляются из выборки, а, соответственно, из дальнейших расчетов [325].

На рисунках 2.2 и 2.3 представлены кинетические кривые в координатах « TAN – срок эксплуатации ЭО» для СТ и ТТ, наполненные маслом ГК и ТКп. Из графиков видно, что изменение значения TAN масла ГК и ТКп в силовых трансформаторах имеет линейную зависимость. Однако в ТТ тренд кинетических кривых имеет экспоненциальный характер, при этом, как для масла ГК, так и для ТКп. Иными словами, после определенного промежутка времени эксплуатации ТТ повышение диэлектрических потерь масла происходит более быстрыми темпами, чем в масле из баков СТ. Это подтверждается и результатами расчетов, приведенными в таблице 2.5 и 2.6.

Значение TAN масла линейно увеличивается с «возрастом» СТ, поэтому скорость роста значения TAN (W_{TAN}) является постоянной величиной во всем периоде эксплуатации масла (ТКп и ГК) в СТ-110 кВ, СТ-220 кВ, СТ-500 кВ (Рисунок 2.2). При этом скорость роста TAN в масле ТКп из СТ-110 кВ больше, чем из СТ-220 кВ (Таблица 2.5). В целом скорость роста значения TAN масла ТКп уменьшается в ряду: СТ-110 кВ ($2,2 \cdot 10^{-2}$ % в год) > СТ- 220 кВ ($1,5 \cdot 10^{-2}$ % в год) > СТ-500 кВ ($1,1 \cdot 10^{-2}$ % в год). В масле ГК зависимость меняется на противоположную и с увеличением напряжения СТ скорость роста значения TAN увеличивается: СТ- 220 кВ ($1,4 \cdot 10^{-2}$ % в год) < СТ- 500 кВ ($1,8 \cdot 10^{-2}$ % в год).

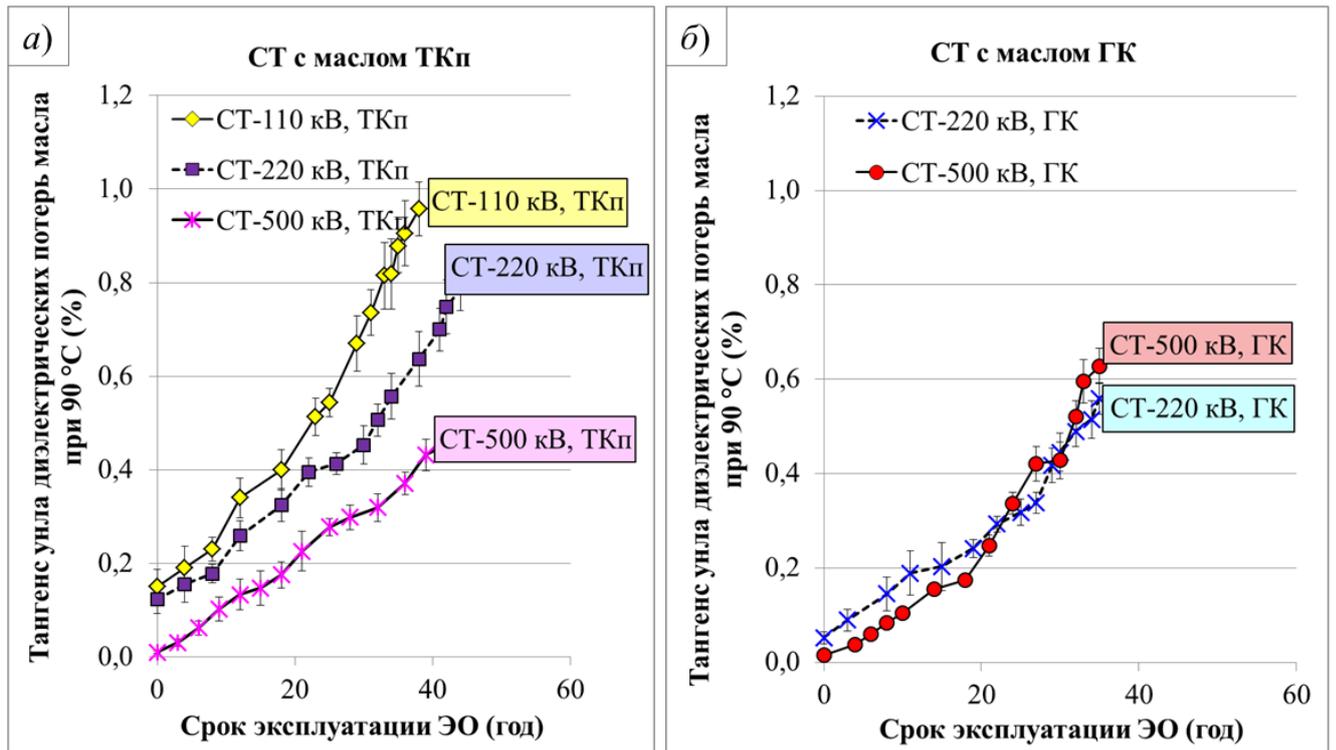


Рисунок 2.2 – Кинетические кривые, отражающие изменение значения TAN в процессе эксплуатации СТ напряжением 110-500 кВ: а) с маслом ТКп; б) с маслом ГК

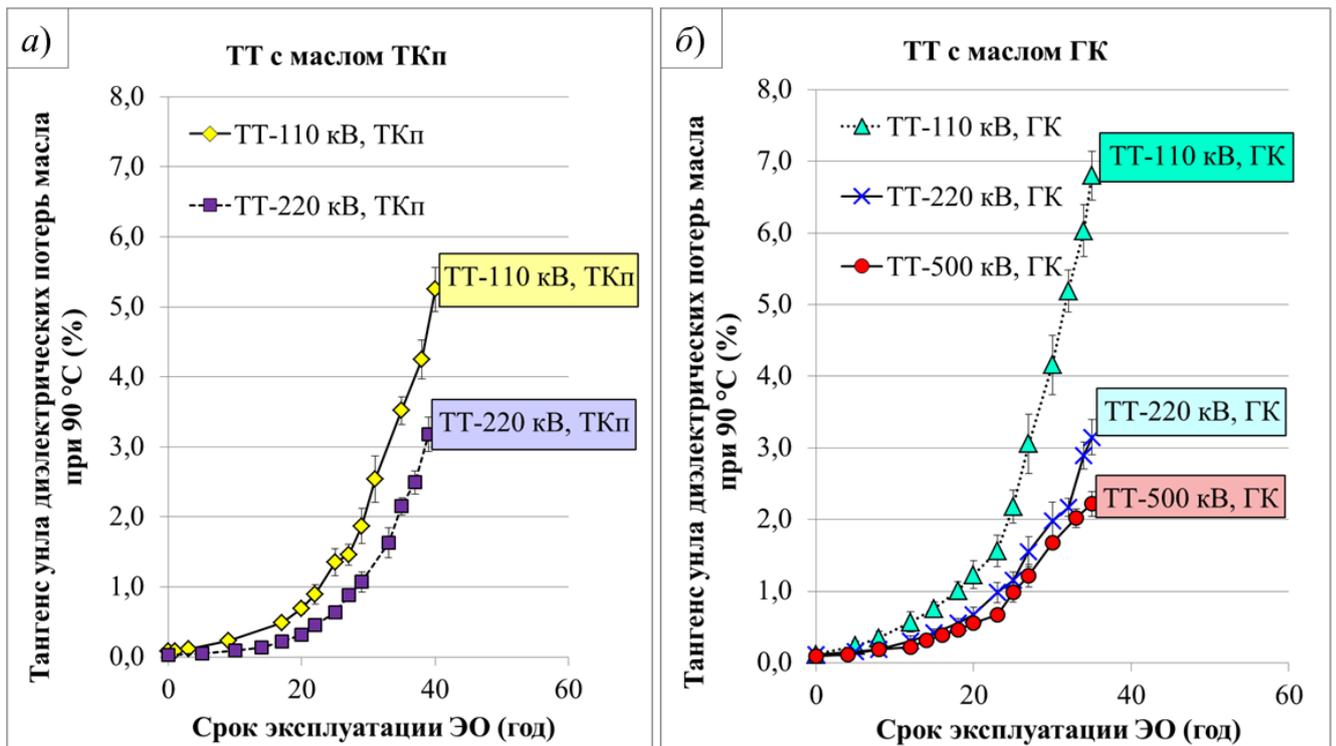


Рисунок 2.3 – Кинетические кривые, отражающие изменение значения TAN в процессе эксплуатации ТТ напряжением 110-500 кВ: а) с маслом ТКп; б) с маслом ГК

Таблица 2.5 – Средняя скорость изменения значения *TAN* масла в СТ напряжением 110-500 кВ

Срок эксплуатации ЭО (год)	Скорость роста значения <i>TAN</i> масла в СТ (% в год)				
	Масло ТКп			Масло ГК	
	СТ-110 кВ	СТ-220 кВ	СТ-500 кВ	ТТ-220 кВ	ТТ-500 кВ
Весь период	0,022	0,015	0,011	0,014	0,018

*доверительный интервал – ($\bar{X} \pm 9\%$)

Таблица 2.6 – Средняя скорость изменения значения *TAN* масла в ТТ напряжением 110-500 кВ

Срок эксплуатации ЭО	Скорость роста значения <i>TAN</i> масла в ТТ (% в год)				
	Масло ТКп		Масло ГК		
	ТТ-110 кВ	ТТ-220 кВ	ТТ-110 кВ	ТТ-220 кВ	ТТ-500 кВ
0-10 лет	0,012	0,005	0,021	0,013	0,011
11-20 лет	0,023	0,010	0,042	0,023	0,019
21-30 лет	0,047	0,025	0,091	0,045	0,035
30-40 лет	0,104	0,067	0,166	0,074	0,058
более 40 лет	0,175	0,126			

*доверительный интервал: 0-10 лет - ($\bar{X} \pm 12\%$); 11-20 лет - ($\bar{X} \pm 14\%$); 21-30 лет - ($\bar{X} \pm 14\%$); 31-40 лет - ($\bar{X} \pm 14\%$); более 40 лет – ($\bar{X} \pm 14\%$)

В масле из ТТ значение тангенса повышается в экспоненциальной зависимости (Рисунок 2.3), соответственно значение скорости роста следует разбить на периоды эксплуатации ТТ. Для корректного выделения «возрастных периодов ЭО», где *TAN* увеличивается более или, менее равномерно воспользуемся коэффициентом вариации. Коэффициент вариации отражает степень близости или степень однородности результатов в выборочной совокупности. Чем более однородны данные, тем ближе они находятся к среднему значению. Чем менее однородны, тем больше рассеяны и находятся дальше друг от друга и среднего значения. В статистике принято считать, что если коэффициент вариации меньше 10 %, то степень рассеивания данных считается незначительной; от 11 % до 20 % - средней; от 21 % до 33 % - значительной. Если значение коэффициента вариации не превышает 33 %, то совокупность считается однородной, если больше 33 %, то – неоднородной [325]. В случае неоднородной совокупности степень рассеивания данных очень большая и по ним нельзя вычислять опорное или среднее значение. В противном случае это отрицательно отразится на точности рассчитываемых показателей и на дальнейших характеристиках, связанных с ними определенными моделями уравнений регрессии.

Расчёт коэффициента вариации проводился по формуле 2.8:

$$V_j = \frac{\sigma_x}{\bar{X}} \cdot 100\% \quad (2.8)$$

где V_j - коэффициент вариации определенного показателя j , %; σ_j - стандартное (среднеквадратическое) отклонение (СКО), которое вычисляется по формуле 2.9:

$$\sigma_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X}_j)^2}{n-1}} = \sqrt{\sigma_x^2} \quad (2.9)$$

где \bar{X}_j - среднее значение результатов расчета внутри «возрастного периода ЭО» j .

В данном исследовании для выделения «возрастных периодов ЭО» по близким между собой значениям скорости роста TAN в масле из баков ТТ было принято значение коэффициента вариации $V = 20\%$, характеризующее среднюю степень рассеивания данных. По проведенным расчетам выделены следующие «возрастные периоды ЭО»: 1) от 0 до 10 лет; 2) от 11 до 20 лет; 3) от 21 до 30 лет; 4) от 30 до 40 лет; 5) более 40 лет (для ЭО с маслом ТКп). В указанных временных рамках значение СКО скорости роста TAN не превышает 20 %.

В таблице 2.6 приведены рассчитанные значения W_{TAN} в течение эксплуатации ТТ. С увеличением «возраста» ТТ скорость старения масла, как ТКп, так и ГК, повышается. Особенно процесс образование коллоидных и полярных соединений ускоряется после 30 лет эксплуатации ТТ. Кроме того, также, как и в случае СТ с маслом ТКп, можно выделить интересную тенденцию: с увеличением напряжения ТТ скорость увеличения значения TAN (W_{TAN}) уменьшается. Напрашивается вывод - чем выше номинальное напряжение ЭО, тем ниже скорость образования соединений, повышающие TAN трансформаторного масла. Такое поведение W_{TAN} характерно для всех выделенных периодов эксплуатации ТТ с маслом ТКп и ГК. Так, например, в четвертом периоде эксплуатации ТТ (от 30 до 40 лет) значение скорости роста TAN для масла ТКп понижается в ряду: ТТ-110 кВ ($10,4 \cdot 10^{-2}\%$ в год) > ТТ- 220 кВ ($6,7 \cdot 10^{-2}\%$ в год), а для масла ГК - в ряду: ТТ-110 кВ ($16,6 \cdot 10^{-2}\%$ в год) > ТТ- 220 кВ ($7,4 \cdot 10^{-2}\%$ в год) > ТТ- 500 кВ ($5,8 \cdot 10^{-2}\%$ в год). Из представленных данных также прослеживаются следующие зависимости: 1) значение W_{TAN} масла (ТКп и ГК) в ТТ выше, чем W_{TAN} масла (ТКп и ГК) в СТ; 2) если сравнивать значение скорости роста TAN масла марки ТКп с ГК в разрезе классов напряжений ТТ, то W_{TAN} (ГК) > W_{TAN} (ТКп).

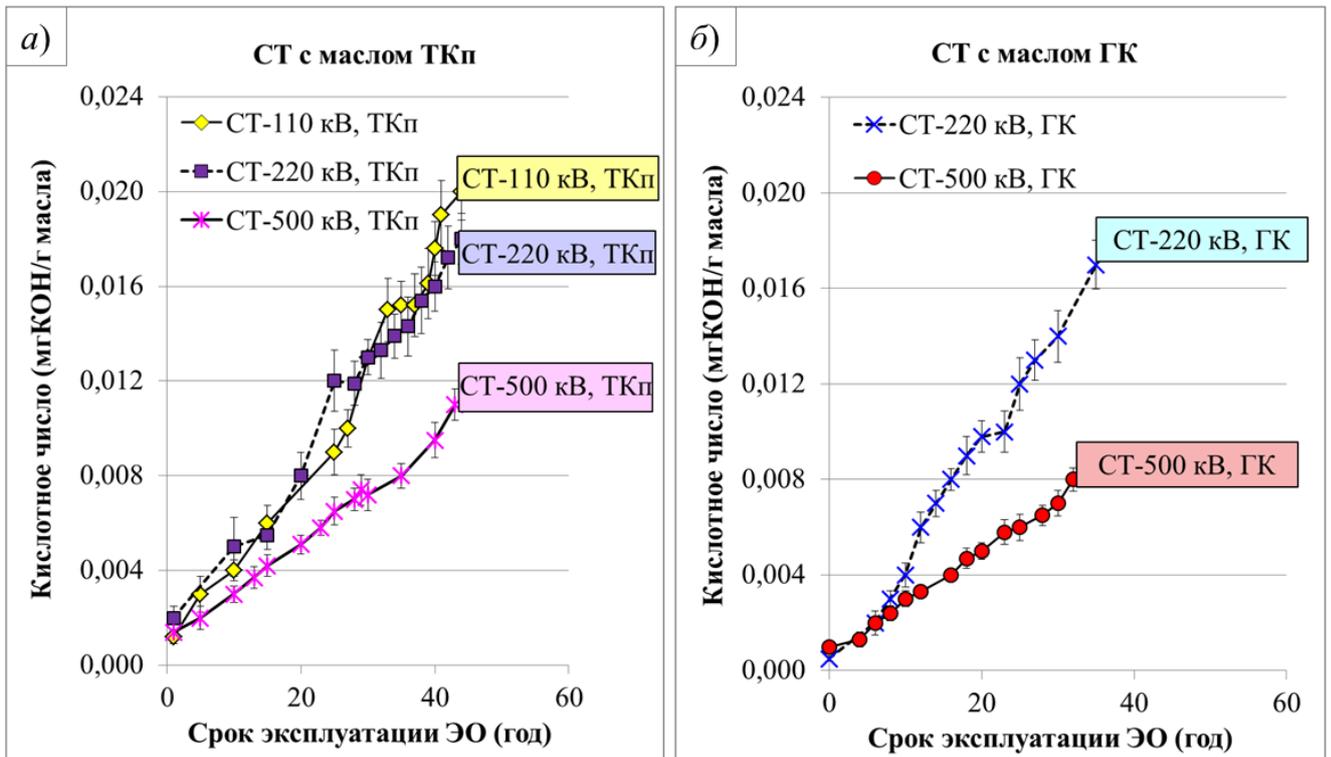


Рисунок 2.4 – Кинетические кривые, отражающие изменение значения $KЧ$ в процессе эксплуатации СТ напряжением 110-500 кВ: а) с маслом ТКП; б) с маслом ГК

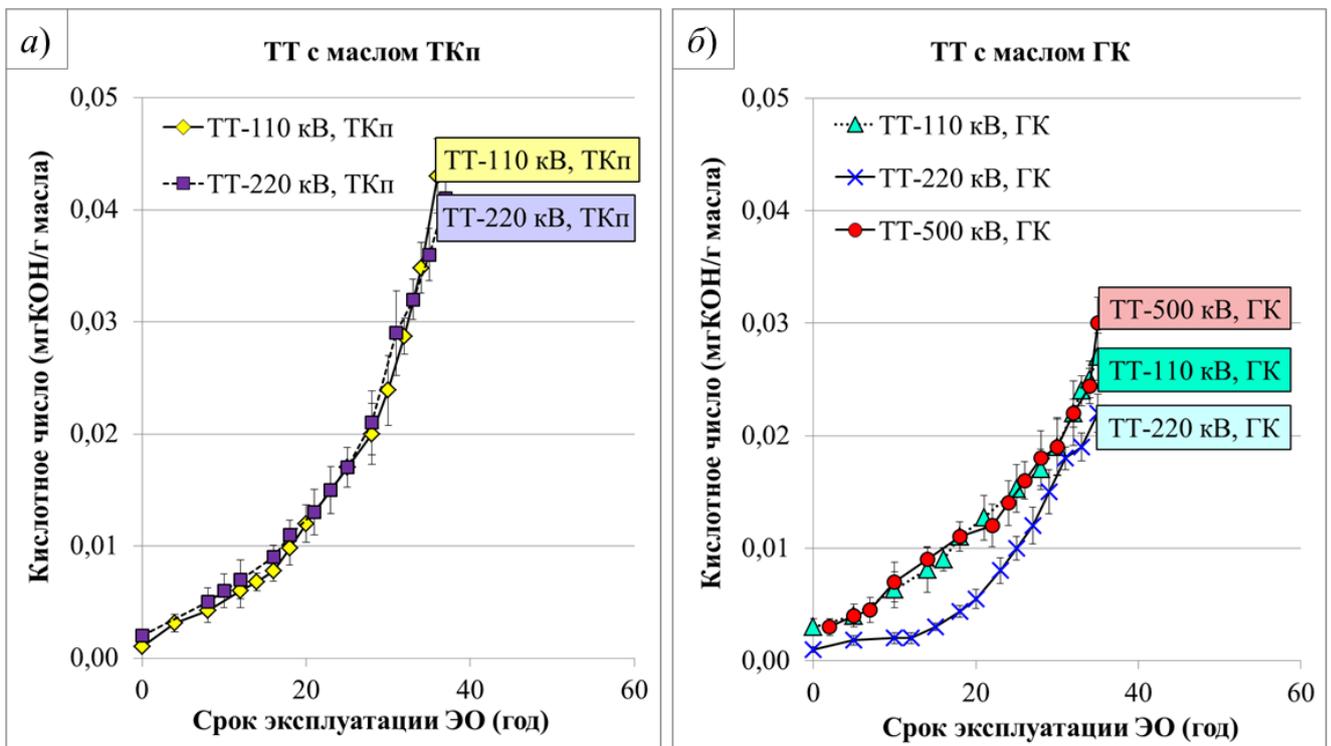


Рисунок 2.5 – Кинетические кривые, отражающие изменение значения $KЧ$ в процессе эксплуатации ТТ напряжением 110-500 кВ: а) с маслом ТКП; б) с маслом ГК

Таблица 2.7 – Средняя скорость изменения значения $KЧ$ масла в СТ напряжением 110-500 кВ

Срок эксплуатации ЭО (год)	Скорость роста значения $KЧ$ масла в СТ (мгКОН/г масла в год)				
	Масло ТКп			Масло ГК	
	СТ-110 кВ	СТ-220 кВ	СТ-500 кВ	ТТ-220 кВ	ТТ-500 кВ
Весь период	0,0004	0,0004	0,0002	0,0005	0,0002

*доверительный интервал – ($\bar{X} \pm 7\%$)

Таблица 2.8 – Средняя скорость изменения значения $KЧ$ масла в ТТ напряжением 110-500 кВ

Срок эксплуатации ЭО	Скорость роста значения $KЧ$ масла в ТТ (мгКОН/г масла в год)				
	Масло ТКп		Масло ГК		
	ТТ-110 кВ	ТТ-220 кВ	ТТ-110 кВ	ТТ-220 кВ	ТТ-500 кВ
0-10 лет	0,0002	0,0002	0,0002	0,0001	0,0002
11-20 лет	0,0003	0,0004	0,0003	0,0002	0,0003
21-30 лет	0,0006	0,0006	0,0005	0,0004	0,0005
30-40 лет	0,0011	0,0011	0,0006	0,0006	0,0006
более 40 лет	0,0017	0,0015			

*доверительный интервал: 0-10 лет - ($\bar{X} \pm 10\%$); 11-20 лет - ($\bar{X} \pm 11\%$); 21-30 лет - ($\bar{X} \pm 12\%$); 31-40 лет - ($\bar{X} \pm 13\%$); более 40 лет – ($\bar{X} \pm 8\%$)

Кинетическая кривая в координатах «значение $KЧ$ – H », где H – срок эксплуатации ЭО, имеет линейную зависимость для СТ (Рисунок 2.4) и экспоненциальную - для ТТ (Рисунок 2.5). Соответственно, для масла (ТКп и ГК) из баков СТ скорость роста $KЧ$ ($W_{KЧ}$) при увеличении H является величиной постоянной (Таблица 2.7), а для масла из измерительных трансформаторов тока $W_{KЧ}$ увеличивается нелинейно аналогично $W_{ТАН}$. Другими словами, значение $KЧ$ масла в первые 30 лет эксплуатации ТТ увеличивается медленными темпами, а после 20 лет скорость роста $KЧ$ существенно возрастает, особенно в ТТ с маслом ТКп (Таблица 2.8). Поскольку рост $KЧ$ с «возрастом ТТ» увеличивается экспоненциально, то здесь также применена методика выделения «возрастных» поддиапазонов. В качестве критерия выделения периодов эксплуатации ЭО и расчета среднего значения $W_{KЧ}$ внутри каждого диапазона принято значение коэффициента вариации $V = 20\%$.

В трансформаторах, также как и в случае с $ТАН$, наблюдается некоторое снижение значения $W_{KЧ}$ с увеличением номинального напряжения СТ (Таблица 2.8), а именно СТ-110 кВ ($4,0 \cdot 10^{-4}$ мгКОН/г масла в год) = СТ-220 кВ ($4,0 \cdot 10^{-4}$ мгКОН/г масла в год) > СТ-500 кВ ($2,0 \cdot 10^{-4}$ мгКОН/г масла в год). Похожая тенденция фиксируется и в отношении ТТ, но лишь для масла ТКп в эксплуатационном периоде более 40 лет (Таблица 2.8). В остальных случаях значение $W_{KЧ}$ масла, как ТКп, так и ГК в разрезе «возрастных периодов» и класса напряжения варьируется не существенно. Однако можно заметить четкое отличие в значениях $W_{KЧ}$ масла

ТКп и ГК, а именно в масле ТКп скорость образования соединений, обладающих кислотным характером, выше, чем в масле ГК.

Напомним, что рост значения тангенс угла диэлектрических потерь масла обусловлен увеличением содержания продуктов старения в нем, а именно коллоидных и полярных соединений (например, кислот, перекисей, металлоорганических соединений и т.д.) [2, 4, 150, 225]. Повышение $KЧ$ масла в эксплуатации означает образование и накопление в нем кислотных соединений. Поэтому значения TAN и $KЧ$ в процессе эксплуатации ЭО возрастает. Для замедления процессов окисления в трансформаторное масло добавляется ингибирующая присадка – ионол (или 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол), как правило, в количестве 0,3-0,4 % масс. По мере старения масла концентрация присадки снижается, поскольку молекулы ионола расходуются на улавливание активных радикалов и тем самым приостанавливают радикально-цепное окисление углеводородных компонентов изоляционного масла [322, 326]. Соответственно на графиках (Рисунок 2.6 и 2.7) представлены нисходящие кинетические кривые в координатах «концентрация $I - H$ ». Напомним, что за H обозначен срок эксплуатации ЭО.

В масле из силовых трансформаторов концентрации присадки снижается по линейной зависимости по мере старения изоляции (Рисунок 2.6). Следовательно, скорость расходования ионола (W_{II}) в СТ – постоянная величина, но при этом заметна тенденция уменьшения скорости расходования в ряду: СТ-110 кВ ($5,0 \cdot 10^{-3}$ % масс. в год) > СТ-220 кВ ($4,3 \cdot 10^{-3}$ % масс. в год) > СТ-500 кВ ($3,5 \cdot 10^{-3}$ % масс. в год). Но такая тенденция наблюдается только для масла ТКп. В масле ГК из силовых трансформаторов напряжением 220 кВ и 500 кВ антиокислительная присадка расходует примерно с одинаковой скоростью (Таблица 2.9).

На первый взгляд зависимость «концентрация $I - H$ » в масле из измерительных ТТ всех классов напряжения кажется линейной (Рисунок 2.7). Однако вычисление расчетных значений W_{II} с использованием установленных уравнений линейной регрессии по сравнению с фактическими значениями W_{II} дает большую ошибку аппроксимации – более 10 %. Напомним, что согласно правилам математической статистики о хорошем подборе уравнения регрессии к исходным данным свидетельствует ошибка аппроксимации равная менее 7 % [325]. Средняя ошибка аппроксимации значений W_{II} относительно фактических значений W_{II} по уравнению экспоненциальной регрессии составляет 5,7 %. Поэтому кинетическая кривая в координатах «концентрация $I - H$ » имеет тренд экспоненциальной регрессии. Следовательно, с целью корректного расчета средней скорости расходования ингибитора окисления необходимо весь период эксплуатации ТТ разделить на «возрастные» поддиапазоны (Таблица 2.10), что было проведено аналогично вышеописанным процедурам по ФХ показателям TAN и $KЧ$. Значение коэффициента вариации принято $V = 20$ %.

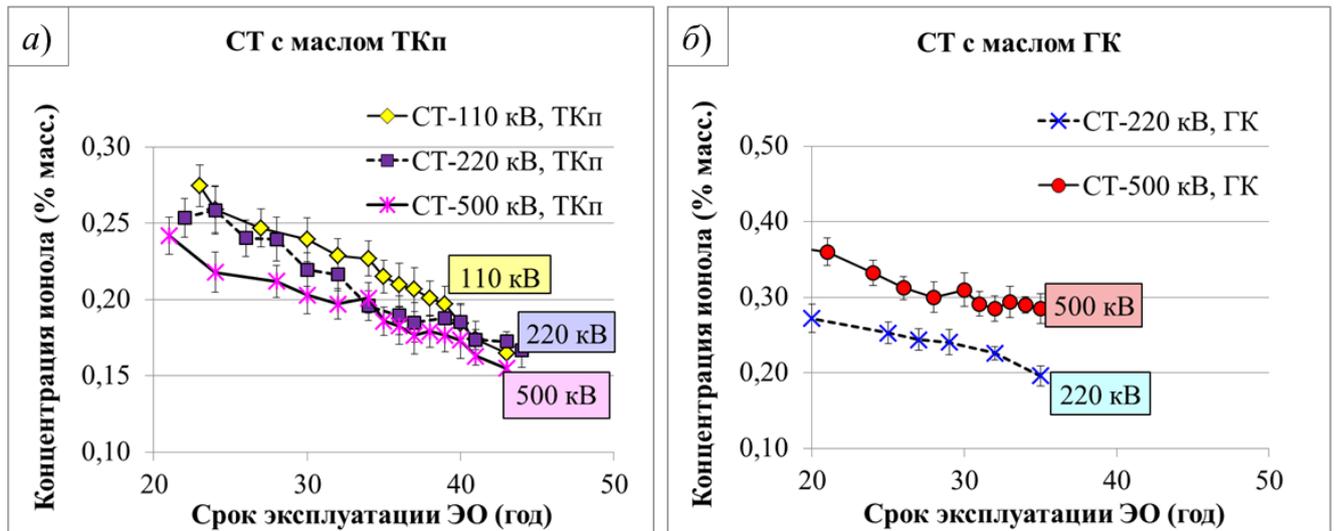


Рисунок 2.6 – Кинетические кривые, отражающие изменение концентрации антиокислительной присадки *I* в процессе эксплуатации СТ напряжением 110-500 кВ: а) с маслом ТКП; б) с маслом ГК

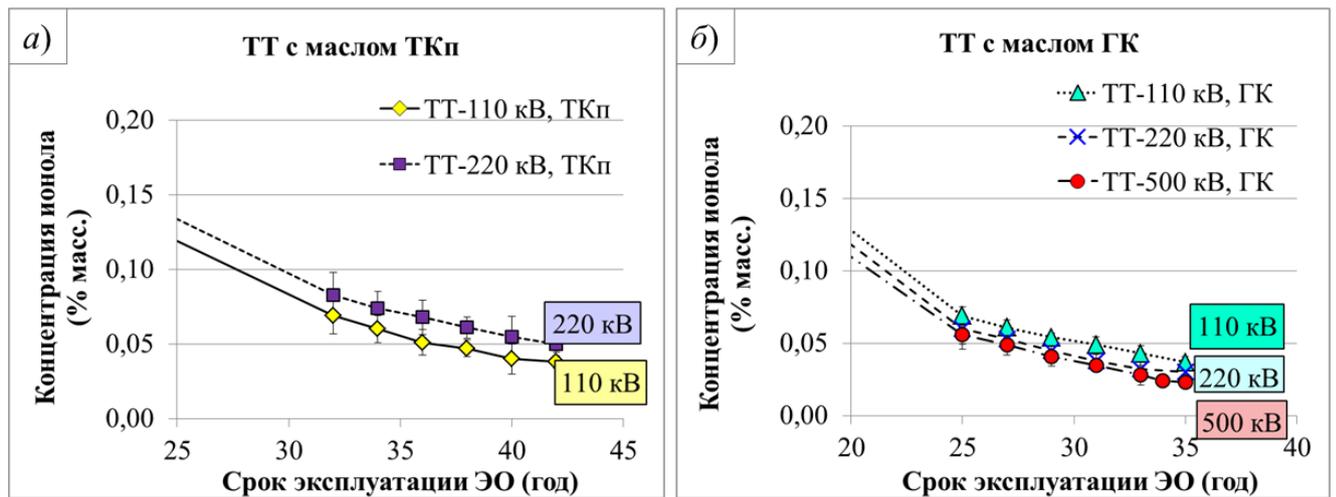


Рисунок 2.7 – Кинетические кривые, отражающие изменение концентрации антиокислительной присадки *I* в процессе эксплуатации ТТ напряжением 110-500 кВ: а) с маслом ТКП; б) с маслом ГК

В таблице 2.10 представлены средние значения W_{II} по диапазонам в разрезе класса напряжения ТТ (110-500 кВ) и марки масла (ТКП и ГК). Из представленных результатов видно, что скорость расходования ионола в трансформаторном масле обоих марок замедляется с течением времени. То есть в первые 10 лет эксплуатации ТТ расходование присадки происходит более быстрыми темпами, чем в последующие периоды. К концу выработки ионола (после 30 лет эксплуатации ТТ) скорость реакции с участием его молекул существенно замедляется – почти в 2 раза по сравнению с «возрастным» периодом до 10 лет. Но, несмотря на

достижение низких концентраций ингибитора окисления - менее 0,05 % масс. (Рисунок 2.7), состояние изоляционного масла остается в удовлетворительном состоянии по остальным физико-химическим характеристикам, в том числе по *ТАН* и *КЧ*.

Таблица 2.9 – Средняя скорость расходования ионола в масле из СТ напряжением 110-500 кВ

Срок эксплуатации ЭО (год)	Скорость расходования присадки <i>И</i> (% масс. в год)				
	Масло ТКп			Масло ГК	
	СТ-110 кВ	СТ-220 кВ	СТ-500 кВ	ТТ-220 кВ	ТТ-500 кВ
Весь период	0,0050	0,0043	0,0035	0,0046	0,0049

*доверительный интервал – ($\bar{X} \pm 7\%$)

Таблица 2.10 – Средняя скорость расходования ионола в масле из ТТ напряжением 110-500 кВ

Срок эксплуатации ЭО	Скорость расходования присадки <i>И</i> (% масс. в год)				
	Масло ТКп		Масло ГК		
	ТТ-110 кВ	ТТ-220 кВ	ТТ-110 кВ	ТТ-220 кВ	ТТ-500 кВ
0-10 лет	0,0131	0,0123	0,0135	0,0209	0,0211
11-20 лет	0,0105	0,0101	0,0111	0,0153	0,0152
21-30 лет	0,0085	0,0084	0,0093	0,0116	0,0114
30-40 лет	0,0071	0,0071	0,0082	0,0097	0,0095
более 40 лет	0,0063	0,0064			

*доверительный интервал: 0-10 лет – ($\bar{X} \pm 7\%$); 11-20 лет – ($\bar{X} \pm 6\%$); 21-30 лет – ($\bar{X} \pm 6\%$); 31-40 лет – ($\bar{X} \pm 5\%$); более 40 лет – ($\bar{X} \pm 5\%$)

Согласно полученным результатам скорость расходования ингибитора в масле ГК выше, чем в масле ТКп в разрезе советующих «возрастных» периодов ТТ (Таблица 2.9 и 2.10).

Ниже приведены фактически полученные уравнения линейной и нелинейной регрессии в общем виде, которые связывают значение ФХ показателя (*ТАН*, *КЧ*, *И*) и срок эксплуатации ЭО (*H*). В таблице 2.11 и 2.12 указаны экспериментально установленные эмпирические коэффициенты *b* и *a* к уравнениям регрессии 2.10, 2.11, 2.12 и 2.13, 2.14, 2.15 соответственно. По данным уравнениям с применением соответствующей пары эмпирических коэффициентов можно получить прогнозное значение *ТАН*, *КЧ* или *И* в любой момент времени эксплуатации СТ или ТТ. Ошибка аппроксимации, характеризующая отклонение расчетных значений от фактических, составляет менее 7 %.

Уравнения линейной регрессии для расчета прогнозного значения *ТАН*, *КЧ*, *И* изоляционного масла в любой срок эксплуатации СТ:

$$ТАН = b_{ТАН} \cdot H + a_{ТАН} \quad (2.10)$$

$$КЧ = b_{КЧ} \cdot H + a_{КЧ} \quad (2.11)$$

$$И = b_{И} \cdot H + a_{И} \quad (2.12)$$

Таблица 2.11 – Эмпирические коэффициенты b и a для уравнений линейной регрессии

ЭО	Марка масла	Класс напряжения	ТАН (уравнение 2.10)		КЧ (уравнение 2.11)		И (уравнение 2.12)	
			b	a	b	a	b	a
СТ	ТКп	110 кВ	0,0218	0,0748	0,0004	0,0005	-0,0050	0,3874
		220 кВ	0,0148	0,0733	0,0004	0,0011	-0,0043	0,3526
		500 кВ	0,0106	0,0008	0,0002	0,0009	-0,0035	0,3110
	ГК	220 кВ	0,0136	0,0250	0,0005	0,0001	-0,0046	0,3635
		500 кВ	0,0177	0,0588	0,0002	0,0007	-0,0049	0,4513

Уравнения экспоненциальной регрессии для расчета прогнозного значения $ТАН$, $КЧ$, $И$ изоляционного масла в любой срок эксплуатации ТТ:

$$ТАН = a_{ТАН} \cdot EXP(b_{ТАН} \cdot H) \quad (2.13)$$

$$КЧ = a_{КЧ} \cdot EXP(b_{КЧ} \cdot H) \quad (2.14)$$

$$И = a_{И} \cdot EXP(b_{И} \cdot H) \quad (2.15)$$

Таблица 2.12 – Эмпирические коэффициенты b и a для уравнений экспоненциальной регрессии

ЭО	Марка масла	Класс напряжения	ТАН (уравнение 2.13)		КЧ (уравнение 2.14)		И (уравнение 2.15)	
			b	a	b	a	b	a
ТТ	ТКп	110 кВ	0,1078	0,0797	0,0882	0,0018	-0,0490	0,3049
		220 кВ	0,1282	0,0242	0,0792	0,0024	-0,0430	0,3202
	ГК	110 кВ	0,1133	0,1326	0,0589	0,0035	-0,0650	0,3614
		220 кВ	0,0984	0,0987	0,0961	0,0009	-0,0710	0,3533
		500 кВ	0,0970	0,0811	0,0609	0,0033	-0,0750	0,3410

Таблица 2.13 – Ключевые аспекты по старению изоляционного масла в высоковольтных трансформаторах

СТ	ТТ
Зависимость «ФХ показатель – Н»	
<p>- Значение $ТАН$, $КЧ$, $И$ изменяется со временем эксплуатации СТ по линейной зависимости.</p> <p>- Скорость изменения ФХ показателей масла ($ТАН$, $КЧ$, $И$) постоянная величина ($W_{ТАН} = const$; $W_{КЧ} = const$; $W_{И} = const$). Следовательно, изоляционное масло в СТ стареет с постоянной скоростью.</p>	<p>- Значение $ТАН$, $КЧ$, $И$ изменяется со временем эксплуатации ТТ по экспоненциальной зависимости.</p> <p>- Скорость изменения ФХ показателей ($ТАН$, $КЧ$, $И$) не постоянная величина ($W_{ТАН} \neq const$; $W_{КЧ} \neq const$; $W_{И} \neq const$). Следовательно, изоляционное масло стареет с неодинаковой скоростью в разные периоды эксплуатации ТТ, а именно в первые 20 лет старение изоляции идет медленными темпами, после 20 лет – деструктивные процессы ускоряются.</p>

$W_{ТАН}, W_{КЧ}, W_{И}$	
<p>- Значение $W_{ТАН}$ масла ТКп с увеличением класса напряжения СТ уменьшается.</p> <p>- В трансформаторах номинальным напряжением 220 кВ значение $W_{КЧ}$ обоих марок масла (ТКп и ГК) выше, чем в СТ-500 кВ.</p>	<p>- С увеличением «возраста» ТТ, скорость роста значений ТАН ($W_{ТАН}$) и КЧ ($W_{КЧ}$) увеличивается, а расходование антиокислительной присадки ионов понижается ($W_{И}$ становится ниже).</p> <p>- Значение $W_{ТАН}$ масла ГК после 20 лет эксплуатации в ТТ напряжением 110 кВ выше, чем масла ТКп по советуемым «возрастным периодам» ТТ.</p>
<p>- Скорость расходования присадки ионов в масле ТКп с увеличением номинального напряжения уменьшается, то есть самая низкая $W_{И}$ наблюдается в СТ-500 кВ.</p>	<p>- Значение $W_{КЧ}$ масла ТКп после 20 лет эксплуатации в ТТ напряжением 110-500 кВ выше, чем в ГК по советуемым «возрастным периодам» ТТ.</p> <p>- Значение $W_{И}$ масла ГК выше, чем в ТКп по советуемым «возрастным периодам» ТТ.</p>
Общая тенденция старения жидкой изоляции в СТ и ТТ	
<p>Судя по значениям $W_{ТАН}, W_{КЧ}, W_{И}$ старение изоляционного масла в СТ протекает гораздо медленнее, чем в ТТ, несмотря на то, что среднегодовая температура масла в СТ составляет 40-50 °С, а в ТТ – около минус 3 °С.</p>	

В целом из полученных результатов в таблице 2.13 выделены ключевые аспекты касательно старения жидкой изоляции при эксплуатации ЭО.

2.3 Определение остаточного ресурса жидкой изоляции высоковольтного оборудования на основе кинетической модели старения в эксплуатационных условиях

Кинетические зависимости, отражающие изменение значений $ТАН$, $КЧ$ и $И$ во времени, позволяют получить информацию не только о скорости протекания реакций деструкции масла в процессе эксплуатации ЭО, но и установить такие ценные кинетические параметры, как порядок реакции и константа скорости реакции (k). В свою очередь, зная константу скорости реакции и кинетическую модель уравнения регрессии, связывающие константу скорости и «возраст» ЭО можно вычислить значение ФХ показателя в любой момент времени, а, соответственно, оценить срок службы и остаточный ресурс изоляционных материалов. В частности, используя графические зависимости « $ТАН - H$ », « $КЧ - H$ », « $И - H$ », можно установить константу скорости реакции старения изоляционного масла ТКп и ГК по $ТАН$ ($k_{ТАН}$), $КЧ$ ($k_{КЧ}$), $И$ ($k_{И}$) в разрезе ЭО, а также класса напряжения.

Рассмотрим алгоритм расчёта k по экспериментальным данным графическим способом на примере зависимости « $И - H$ » для масла ТКп в СТ-220 кВ. Первое, что необходимо

выполнить – определить порядок реакции. Реакция расходования присадки ионов в масле из СТ имеет нулевой порядок реакции, поскольку описывается линейным уравнением регрессии, следовательно, никаких графических преобразований проводить не требуется. Далее продолжаем линию регрессии, полученную по экспериментальным данным, до пересечения с осью абсцисс x (в нашем случае – это срок эксплуатации трансформатора H) и с осью ординат y (то есть I – концентрация ионла), как показано на рисунке 2.8. Следующий шаг определяем константу реакции k_H для данной графической зависимости по формуле 2.16:

$$k_H = \operatorname{tg} \beta = -\operatorname{tg} \alpha \quad (2.16)$$

Учитывая то, что тангенс – это отношение противолежащего (дальнего) катета к прилежащему (ближнему), вычисление значения k_H можно продолжить по формуле 2.17:

$$k_H = \frac{C_{I_0}}{H_0} \quad (2.17)$$

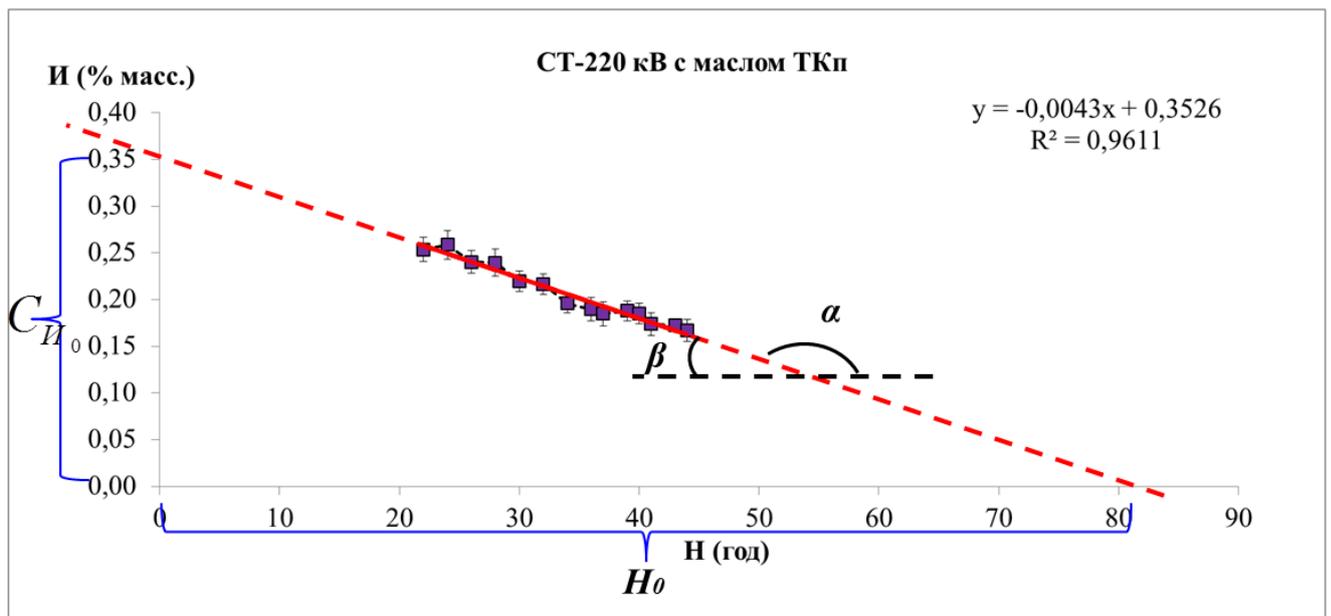


Рисунок 2.8 – Зависимость « $I - H$ » для СТ-220 кВ с маслом ТКп

Подставив данные, получаем k_H равную 0,0043. Значение k_H можно вычислить также аналитическим способом. Если принять, что $x=0$ в уравнении линейной регрессии на рисунке 2.24, тогда $y=0,3526$, где 0,3526 – это начальная концентрация ионла в масле C_{I_0} (% масс.). И наоборот, если принять $y=0$, то $x=82$, где 82 – это «возраст» трансформатора H_0 при нулевом содержании присадки ионла. Деление значения y на x дает тоже значение k_H ($0,3526/82=0,0043$). Химический смысл константы скорости реакции k_H – количественная мера реакционной

способности молекул ионола в единицу времени [% масс. в год]. В уравнении линейной регрессии на графике 2.8 перед k_{II} стоит знак минус, поскольку ионол расходуется на протяжении всего срока эксплуатации масла.

Проводя аналогичную процедуру вычисления константы реакции старения масла ТКп и ГК по TAN , $KЧ$, I для остальных СТ, можно убедиться, что во всех уравнениях линейной регрессии (2.10, 2.11, 2.12) для трансформаторов значения эмпирического коэффициента по модулю $abs(b) = k$, поэтому их значения нам уже известны (Таблица 2.11). При этом следует заострить внимание, что константы скорости старения масла установлены, *во-первых*, для СТ с пленочной защитой, *во-вторых* – среднегодовая температура масла в СТ составляет 50 °С.

Таблица 2.14 – Константы скоростей старения трансформаторного масла в силовых трансформаторах напряжением 110-500 кВ

ЭО	Марка масла	Класс напряжения	k_{TAN} [% в год]	$k_{KЧ}$ [мгКОН/г в год]	k_{II} [% масс. в год]
СТ	ТКп	110 кВ	0,0218	0,0004	0,0050
		220 кВ	0,0148	0,0004	0,0043
		500 кВ	0,0106	0,0002	0,0035
	ГК	220 кВ	0,0136	0,0005	0,0046
		500 кВ	0,0177	0,0002	0,0049

Примечание: для уравнений 2.18; 2.19; 2.20; 2.21; 2.22; 2.23.

Преобразуем уравнения (2.10, 2.11, 2.12) в уравнения, описывающие кинетическую зависимость « $TAN - H$ », « $KЧ - H$ », « $I - H$ » (2.18, 2.19 и 2.20 соответственно).

$$TAN_h = TAN_0 + k_{TAN} \cdot H_h \quad (2.18)$$

где TAN_h – значение тангенса угла диэлектрических потерь масла при 90 °С в момент времени H_h [%]; TAN_0 – начальное значение тангенса угла диэлектрических потерь масла при 90 °С [%]; k_{TAN} – константа скорости увеличения значения тангенса угла масла при его старении [% в год] из Таблицы 2.14.

$$KЧ_h = KЧ_0 + k_{KЧ} \cdot H_h \quad (2.19)$$

где $KЧ_h$ – значение кислотного числа трансформаторного масла в момент времени H_h [мгКОН/г]; $KЧ_0$ – начальное значение кислотного числа масла [мгКОН/г]; $k_{KЧ}$ – константа скорости увеличения значения кислотного числа масла при его старении [мгКОН/г в год] из Таблицы 2.14.

$$I_h = I_0 - k_{II} \cdot H_h \quad (2.20)$$

где I_h – концентрация ионола в трансформаторном масле в момент времени H_h [% масс.]; I_0 – начальная концентрация ионола в масле [% масс.]; k_{II} – константа скорости расщедования присадки ионол в процессе окислительного старения масла [% масс. в год] из Таблицы 2.14.

По физическому смыслу TAN_0 , $KЧ_0$, I_0 – это значения для нового масла, залитого в новое ЭО. Однако на практике начальные значения ФХ показателей зачастую не известны специалистам, поскольку в технических документах может отсутствовать нужная информация. Как правило, инженерам известны предыдущие результаты испытаний. Поэтому используя аналитический подход, выведем кинетические уравнения, которые можно применить для расчета значений ФХ показателей в любой момент времени эксплуатации ЭО, зная любое предыдущее значение TAN , $KЧ$, I .

Запишем уравнение 2.18 для двух разных сроков эксплуатации СТ:

$$TAN_2 = TAN_0 + k_{TAN} \cdot H_2$$

$$TAN_1 = TAN_0 + k_{TAN} \cdot H_1$$

В результате вычитания второго уравнения из первого получим выражение 2.21:

$$TAN_2 = TAN_1 + k_{TAN} \cdot (H_2 - H_1) \quad (2.21)$$

где TAN_2 – прогнозируемое значение тангенса угла диэлектрических потерь при 90 °С в период эксплуатации трансформатора H_2 [%]; TAN_1 – известное значение тангенса угла диэлектрических потерь масла при 90 °С в период эксплуатации трансформатора H_1 [%]; k_{TAN} – константа скорости увеличения значения тангенса угла масла при его старении [% в год] из Таблицы 2.14.

Рассуждая аналогичным образом, выведем кинетические уравнения для расчета прогнозируемых значений $KЧ$ и I в любой момент времени эксплуатации СТ, зная любое предыдущее значение $KЧ$, I .

$$KЧ_2 = KЧ_1 + k_{KЧ} \cdot (H_2 - H_1) \quad (2.22)$$

где $KЧ_2$ – прогнозируемое значение кислотного числа в период эксплуатации трансформатора H_2 [мгКОН/г]; $KЧ_1$ – известное значение кислотного числа в период эксплуатации

трансформатора H_1 [мгКОН/г]; $k_{KЧ}$ – константа скорости увеличения значения кислотного числа масла при его старении [мгКОН/г в год] из Таблицы 2.14.

$$I_2 = I_1 - k_{II} \cdot (H_2 - H_1) \quad (2.23)$$

где I_2 – прогнозируемая концентрация ионора в период эксплуатации трансформатора H_2 [% масс.]; I_1 – известная концентрация ионора в период эксплуатации трансформатора H_1 [% масс.]; k_{II} – константа скорости расходования присадки ионор в процессе окислительного старения масла [% масс. в год] из Таблицы 2.14.

Таблица 2.15 – Фактические и прогнозируемые значения TAN в масле СТ напряжением 220 кВ

СТ-220 кВ с маслом ТКп				СТ-220 кВ с маслом ГК			
$H, год$	TAN факт	TAN прогноз	$\delta, \%$	$H, год$	TAN факт	TAN прогноз	$\delta, \%$
22	0,40			19	0,24		
26	0,41	0,45	10,0	22	0,29	0,33	3,8
30	0,45	0,47	4,2	25	0,32	0,35	5,0
32	0,51	0,48	4,6	27	0,34	0,37	2,1
34	0,56	0,54	3,8	29	0,39	0,40	6,4
38	0,64	0,62	3,2	30	0,45	0,47	9,3
41	0,70	0,68	2,7	32	0,49	0,52	3,4
42	0,75	0,71	4,4	34	0,52	0,53	0,2
44	0,79	0,78	1,3	35	0,56	0,28	5,4

* TAN факт – значение TAN , полученное экспериментально [%]; TAN прогноз – значение TAN [%], рассчитанное по уравнению 2.21 с учетом соответствующего значения k_{TAN} из Таблицы 2.14; δ – отклонение прогнозного значения TAN от фактически измеренного [%].

Таблица 2.16 – Фактические и прогнозируемые значения $KЧ$ в масле СТ напряжением 220 кВ

СТ-220 кВ с маслом ТКп				СТ-220 кВ с маслом ГК			
$H, год$	$KЧ$ факт	$KЧ$ прогноз	$\delta, \%$	$H, год$	$KЧ$ факт	$KЧ$ прогноз	$\delta, \%$
28	0,012			14	0,007		
30	0,013	0,012	8,5	16	0,008	0,007	12,5
32	0,013	0,013	2,3	18	0,009	0,008	11,1
34	0,014	0,013	4,3	20	0,010	0,009	8,2
36	0,014	0,014	2,8	23	0,010	0,010	2,0
38	0,015	0,014	7,1	25	0,012	0,010	16,7
40	0,016	0,015	3,8	27	0,013	0,012	7,7
42	0,017	0,016	7,0	30	0,014	0,013	7,1
44	0,018	0,017	4,4	35	0,017	0,014	17,6

* $KЧ$ факт – значение $KЧ$, полученное экспериментально [мгКОН/г]; $KЧ$ прогноз – значение $KЧ$ [мгКОН/г], рассчитанное по уравнению 2.22 с учетом соответствующего значения $k_{KЧ}$ из Таблицы 2.14; δ – отклонение прогнозного значения $KЧ$ от фактически измеренного [%].

В качестве примера, в таблицах 2.14, 2.15 и 2.16 приведены результаты нескольких прогнозируемых значений TAN , $KЧ$ и I , полученные аналитическим способом по уравнениям 2.21, 2.22 и 2.23 соответственно.

Таким образом, уравнения 2.21, 2.22 и 2.23 с довольно высокой достоверностью позволяют получать прогнозируемые значения TAN , $KЧ$, I в любой срок службы СТ.

В отличие от силовых трансформаторов масло в измерительных ТТ стареет по экспоненциальной зависимости, о чем было сообщено в разделе 2.2. Напомним, что взаимосвязь величин « $TAN - H$ », « $KЧ - H$ », « $I - H$ » описывается уравнениями 2.13, 2.14 и 2.15 соответственно.

Таблица 2.17 – Фактические и прогнозируемые концентрации I в масле СТ напряжением 220 кВ

СТ-220 кВ с маслом ТКп				СТ-220 кВ с маслом ГК			
$H, год$	I факт	I прогноз	$\delta, \%$	$H, год$	I факт	I прогноз	$\delta, \%$
32	0,217			15	0,287		
34	0,196	0,208	6,1	17	0,277	0,278	0,2
36	0,190	0,187	1,2	19	0,274	0,268	2,2
37	0,185	0,185	0,3	20	0,272	0,269	1,0
39	0,188	0,176	6,2	25	0,253	0,249	1,4
40	0,185	0,184	0,9	27	0,244	0,243	0,3
41	0,174	0,181	4,2	29	0,240	0,235	2,2
43	0,173	0,165	4,3	32	0,226	0,226	0,2
44	0,167	0,168	0,8	35	0,196	0,212	8,4

* I факт – фактически измеренная концентрация ионола [% масс.]; I прогноз – концентрация I [% масс.], рассчитанная по уравнению 2.23 с учетом соответствующего значения k_I из Таблицы 2.14; δ – отклонение прогнозного значения концентрации I от фактически измеренной [%].

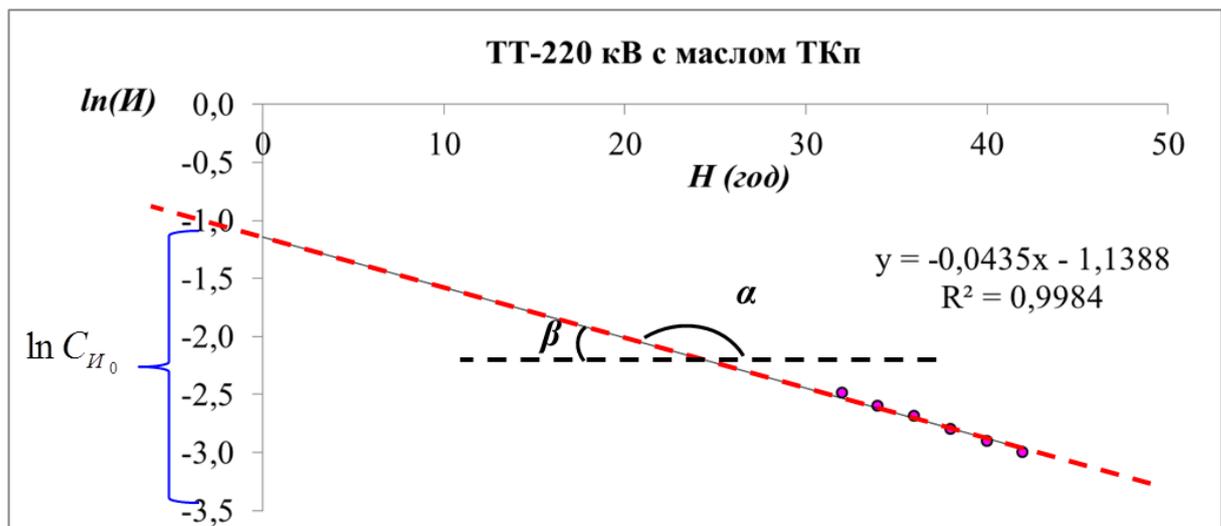


Рисунок 2.9 – Зависимость « $\ln(I) - H$ » для ТТ-220 кВ с маслом ТКп

На практике гораздо удобнее пользоваться не экспоненциальными уравнениями, а логарифмическими. Прежде чем вывести уравнение логарифмической зависимости, необходимо выполнить графические преобразования, а именно построить зависимость степени изменения значения ФХ показателя от срока эксплуатации ТТ в координатах « $\ln(TАН) - H$ », « $\ln(KЧ) - H$ », « $\ln(I) - H$ ». Рассмотрим процедуру построения графика « $\ln(I) - H$ », расчета константы скорости k_{II} , вывод кинетического уравнения на примере масла ТКп из ТТ-220 кВ.

На рисунке 2.9 представлена кинетическая кривая в координатах « $\ln(I) - H$ ». Константу скорости расщедования ионола k_{II} можно выразить через тангенс угла наклона прямой к оси абсцисс (формула 2.15) или рассчитать аналитически. Для чего принимаем $x=0$ в уравнении логарифмической регрессии на рисунке 2.9, тогда $y=-1,1388$. И наоборот, если принять $y=0$, то $x = -26,179$. Деление значения y на x дает значение $k_{II} = -1,1388/26,179=0,00435$. То есть, значение k_{II} - это эмпирический коэффициент b в уравнении логарифмической регрессии на графике 2.9.

Выполнив аналогичные графические преобразования и процедуру вычисления константы реакции старения масла ТКп и ГК по $TАН$, $KЧ$, I для остальных ТТ, можно убедиться, что во всех уравнениях экспоненциальной регрессии (2.13, 2.14, 2.15) для трансформаторов тока значения эмпирического коэффициента по модулю $abs(b)$ равно константе скорости k , поэтому их значения уже установлены и приведены выше в таблице 2.11. Однако математический расчет констант старения трансформаторного масла $k_{TАН}$, $k_{KЧ}$, k_{II} (Таблица 2.18) удобнее проводить по уравнениям логарифмической регрессии 2.24, 2.25 и 2.26. Стоит понимать, что константы скорости старения масла установлены, *во-первых*, для ТТ с ВОФ, *во-вторых* – среднегодовая температура масла в ТТ составляет минус 3 °С.

Таблица 2.18 – Константы скоростей старения трансформаторного масла в трансформаторах тока напряжением 110-500 кВ

ЭО	Марка масла	Класс напряжения	$k_{TАН}$ [год ⁻¹]	$k_{KЧ}$ [год ⁻¹]	k_{II} [год ⁻¹]
ТТ	ТКп	110 кВ	0,1078	0,0882	0,0491
		220 кВ	0,1282	0,0792	0,0435
	ГК	110 кВ	0,1133	0,0589	0,0652
		220 кВ	0,0984	0,0961	0,0713
		500 кВ	0,0970	0,0609	0,0750

Примечание: для уравнений 2.24; 2.25; 2.26; 2.27; 2.28; 2.29.

Кинетические уравнения для расчета значения $TАН$, $KЧ$, I в любой срок эксплуатации ТТ имеют вид:

$$\ln TАН_h = \ln TАН_0 + k_{ТАН} \cdot H_h \quad (2.24)$$

где $TАН_h$ – значение тангенса угла диэлектрических потерь масла при 90 °С в момент времени H_h [%]; $TАН_0$ – начальное значение тангенса угла диэлектрических потерь масла при 90 °С [%]; $k_{ТАН}$ – константа скорости увеличения значения тангенса угла масла при его старении [год⁻¹] из Таблицы 2.18.

$$\ln КЧ_h = \ln КЧ_0 + k_{КЧ} \cdot H_h \quad (2.25)$$

где $КЧ_h$ – значение кислотного числа трансформаторного масла в момент времени H_h [мгКОН/г]; $КЧ_0$ – начальное значение кислотного числа масла [мгКОН/г]; $k_{КЧ}$ – константа скорости увеличения значения кислотного числа масла при его старении [год⁻¹] из Таблицы 2.18.

$$\ln I_h = \ln I_0 - k_{II} \cdot H_h \quad (2.26)$$

где I_h – концентрация ионола в трансформаторном масле в момент времени H_h [% масс.]; I_0 – начальная концентрация ионола в масле [% масс.]; k_{II} – константа скорости расходования присадки ионол в процессе окислительного старения масла [год⁻¹] из Таблицы 2.18.

Чтобы исключить начальные значения $TАН_0$, $КЧ_0$, I_0 масла, которые, как правило, неизвестны, необходимо вывести кинетические уравнения без этих величин. Воспользуемся аналитическим способом, применив уравнение 2.24 для двух разных сроков эксплуатации масла в ТТ:

$$\ln TАН_2 = \ln TАН_0 + k_{ТАН} \cdot H_2$$

$$\ln TАН_1 = \ln TАН_0 + k_{ТАН} \cdot H_1$$

В результате вычитания второго уравнения из первого получим выражение 2.27:

$$\ln TАН_2 = \ln TАН_1 + k_{ТАН} \cdot (H_2 - H_1) \quad (2.27)$$

где $TАН_2$ – прогнозируемое значение тангенса угла диэлектрических потерь при 90 °С в период эксплуатации трансформатора H_2 [%]; $TАН_1$ – известное значение тангенса угла диэлектрических потерь масла при 90 °С в период эксплуатации трансформатора H_1 [%]; $k_{ТАН}$ – константа скорости увеличения значения тангенса угла масла при его старении [год⁻¹] из Таблицы 2.18.

Ниже аналогичным образом выведены кинетические уравнения, с помощью которых можно спрогнозировать значения $KЧ$ и I в любой момент времени эксплуатации ТТ, зная любое предыдущее значение $KЧ$, I .

$$\ln KЧ_2 = \ln KЧ_1 + k_{KЧ} \cdot (H_2 - H_1) \quad (2.28)$$

где $KЧ_2$ – прогнозируемое значение кислотного числа в период эксплуатации трансформатора H_2 [мгКОН/г]; $KЧ_1$ – известное значение кислотного числа в период эксплуатации трансформатора H_1 [мгКОН/г]; $k_{KЧ}$ – константа скорости увеличения значения кислотного числа масла при его старении [год⁻¹] из Таблицы 2.18.

$$\ln I_2 = \ln I_1 - k_I \cdot (H_2 - H_1) \quad (2.29)$$

где I_2 – прогнозируемая концентрация ионола в период эксплуатации трансформатора H_2 [% масс.]; I_1 – известная концентрация ионола в период эксплуатации трансформатора H_1 [% масс.]; k_I – константа скорости расходования присадки ионол в процессе окислительного старения масла [год⁻¹] из Таблицы 2.18.

В качестве примера, в таблицах 2.19, 2.20 и 2.21 приведены результаты нескольких прогнозируемых значений TAN , $KЧ$ и I , полученные аналитическим способом по уравнениям 2.27, 2.28 и 2.29 соответственно.

Таблица 2.19 – Фактические и прогнозируемые значения TAN в масле ТТ напряжением 220 кВ

ТТ-220 кВ с маслом ТКп				ТТ-220 кВ с маслом ГК			
H , год	TAN факт	TAN прогноз	δ , %	H , год	TAN факт	TAN прогноз	δ , %
20	0,31			18	0,55		
22	0,46	0,41	11,0	20	0,67	0,67	0,1
25	0,64	0,67	4,7	23	0,98	0,90	8,2
27	0,88	0,83	6,0	25	1,15	1,19	3,8
29	1,07	1,14	6,3	27	1,55	1,40	9,7
33	1,63	1,79	9,6	30	1,98	2,08	5,2
35	2,15	2,11	2,0	32	2,17	2,41	11,1
37	2,49	2,78	11,6	34	2,89	2,64	8,6
39	3,18	3,22	1,2	35	3,15	3,19	1,2

* TAN факт – значение TAN , полученное экспериментально [%]; TAN прогноз – значение TAN [%], рассчитанное по уравнению 2.27 с учетом соответствующего значения k_{TAN} из Таблицы 2.18; δ – отклонение прогнозного значения TAN от фактически измеренного [%].

Ошибка расчета прогнозируемого значения TAN составляет не более 12 %, $KЧ$ – не более 15 %, I – не более 5 %. Таким образом, используя аналитический подход (уравнения 2.27, 2.28

и 2.29) можно с довольно высокой достоверностью спрогнозировать значения *ТАН*, *КЧ*, *И* в определенный срок службы ТТ.

Таблица 2.20 – Фактические и прогнозируемые значения *КЧ* в масле ТТ

ТТ-220 кВ с маслом ТКп				ТТ-220 кВ с маслом ГК			
<i>H, год</i>	<i>КЧ факт</i>	<i>КЧ прогноз</i>	$\delta, \%$	<i>H, год</i>	<i>КЧ факт</i>	<i>КЧ прогноз</i>	$\delta, \%$
18	0,011			18	0,004		
21	0,013	0,014	7,3	20	0,006	0,005	3,0
23	0,015	0,015	1,5	23	0,008	0,007	8,3
25	0,017	0,018	3,4	25	0,010	0,010	3,0
28	0,021	0,022	2,7	27	0,012	0,012	1,0
31	0,029	0,027	8,2	29	0,015	0,015	3,0
33	0,032	0,034	6,2	31	0,018	0,018	1,0
35	0,036	0,037	4,1	33	0,019	0,022	14,8
37	0,041	0,042	2,9	35	0,022	0,023	4,7

**КЧ факт* – значение *КЧ*, полученное экспериментально [мгКОН/г]; *КЧ прогноз* – значение *КЧ* [мгКОН/г], рассчитанное по уравнению 2.28 с учетом соответствующего значения $k_{КЧ}$ из Таблицы 2.18; δ – отклонение прогнозного значения *КЧ* от фактически измеренного [%].

Таблица 2.21 – Фактические и прогнозируемые концентрации *И* в масле ТТ

ТТ-220 кВ с маслом ТКп				ТТ-220 кВ с маслом ГК			
<i>H, год</i>	<i>И факт</i>	<i>И прогноз</i>	$\delta, \%$	<i>H, год</i>	<i>И факт</i>	<i>И прогноз</i>	$\delta, \%$
32	0,083			25	0,060		
34	0,074	0,076	2,8	27	0,053	0,059	1,5
36	0,068	0,068	0,2	29	0,045	0,052	1,8
38	0,061	0,062	2,2	31	0,038	0,046	2,1
40	0,055	0,056	1,7	33	0,032	0,039	2,7
42	0,050	0,050	0,8	35	0,030	0,033	3,0

**И факт* – фактически измеренная концентрация ионола [% масс.]; *И прогноз* – концентрация *И* [% масс.], рассчитанная по уравнению 2.29 с учетом соответствующего значения k_I из Таблицы 2.18; δ – отклонение прогнозного значения концентрации *И* от фактически измеренной [%].

Таблица 2.22 – Предельно-допустимые значения ФХ показателей эксплуатационного масла из баков СТ и ТТ напряжением 110-500 кВ [297]

ЭО	Класс напряжения	Марка масла	ФХ показатель		
			ТАН [%]	КЧ [мгКОН/г]	И [% масс.]
СТ	110 кВ	Все	Не более 15	Не более 0,15	Не менее 0,1
	220 кВ		Не более 10		
	500 кВ		Не более 10		
ТТ	110 кВ	Все	Не более 15	Не более 0,15	Не менее 0,1
	220 кВ		Не более 10		
	500 кВ		Не более 10		

Модели кинетических уравнений 2.21, 2.22, 2.23 для расчета прогнозируемых значений TAN , $KЧ$, I масла в определенный срок службы СТ, а также группу уравнений 2.27, 2.28 и 2.29 - для ТТ, являются также инструментом для определения остаточного ресурса изоляционного масла. Во всех этих кинетических моделях есть величина H – срок эксплуатации ЭО. Если принять в качестве критерия выработки ресурса масляной изоляции ПДЗ (Таблица 2.22), указанные в СТО [244], как значения TAN_2 , $KЧ_2$, I_2 в уравнениях (2.21, 2.22, 2.23 – для СТ и 2.27, 2.28, 2.29 – для ТТ), то можно получить время эксплуатации ЭО, оставшееся до достижения этого критического значения.

Рассмотрим пример расчета остаточного срока службы масляной изоляции в СТ-110 кВ по TAN . Марка масла ТКп. Пусть текущее значение $TAN_1 = 0,67$ % масс. Срок эксплуатации трансформатора на данный момент $H_1 = 29$ лет. Критическое значение $TAN_2 = \text{ПДЗ} (TAN) = 15$ % масс. Константа $k_{TAN} = 0,0218$ (%/год). Уравнения 2.21 запишем следующим образом:

$$TAN_2 = TAN_1 + k_{TAN} \cdot \Delta H_{TAN}$$

Отсюда выразим искомую величину – остаточный ресурс изоляции ΔH_{TAN} :

$$\Delta H_{TAN} = \frac{TAN_2 - TAN_1}{k_{TAN}} \quad (2.30)$$

Подставив все известные значения, получим:

$$\Delta H_{TAN} = \frac{15,00\% - 0,67\%}{0,0218\% / год} = 657 \text{ лет}$$

То есть через 657 лет значение TAN масла ТКп в данном трансформаторе достигнет критического уровня. Или к «возрасту» $657+29=686$ лет TAN масла в рассматриваемом трансформаторе составит 15 %.

Для этого же трансформатора рассчитаем остаточный ресурс масла по $KЧ$. Пусть текущее значение $KЧ_1 = 0,021$ мгКОН/г масла. Срок эксплуатации трансформатора на данный момент также $H_1 = 29$ лет. Критическое значение $KЧ_2 = \text{ПДЗ} (KЧ) = 0,15$ мгКОН/г масла. Константа $k_{KЧ} = 0,0004$ (мгКОН/г масла/год). Выражение для расчета $\Delta H_{KЧ}$ запишется следующим образом:

$$\Delta H_{KЧ} = \frac{KЧ_2 - KЧ_1}{k_{KЧ}} \quad (2.31)$$

$$\Delta H_{KЧ} = \frac{0,15 - 0,021}{0,0004} = 323 \text{ лет}$$

То есть к 352 летнему «возрасту» масло в трансформаторе достигнет критического значения по $KЧ$, равного 0,15 мгКОН/г масла.

Теперь рассчитаем остаточный ресурс масла по ионулу - ΔH_{II} . Критическое значение $I_2=ПДЗ (I) = 0,10$ % масс. Текущее значение $I_1 = 0,24$ % масс. Константа $k_{II} = 0,005$ (% масс./год). Выражение для расчета ΔH_{II} выглядит следующим образом:

$$\Delta H_{II} = -\frac{I_2 - I_1}{k_{II}} \quad (2.32)$$

$$\Delta H_{II} = -\frac{0,1 - 0,24}{0,005} = 28 \text{ лет}$$

Согласно полученным данным остаточный ресурс масла по ионулу составляет 28 лет, то есть срок службы эксплуатации СТ на момент достижения критического значения присадки в масле 0,1 % масс. будет 29 лет + 28 лет = 57 лет.

Однако следует заострить внимание, что все вышеприведённые расчеты для рассматриваемого трансформатора будут верны при условии, что масло и далее будет эксплуатироваться без доступа воздуха и среднегодовой температуре не выше 50 °С.

Используя возможности программы MS Excel, можно рассчитать остаточный ресурс масляной изоляции по каждому ФХ показателю ($ТАН$, $КЧ$, $И$) для всех трансформаторов на текущий момент. Для примера в таблице 2.23 приведены результаты расчета $\Delta H_{ТАН}$, $\Delta H_{КЧ}$, ΔH_{II} для нескольких трансформаторов, а на рисунках 2.10 - 2.12 графически изображены результаты по всем высоковольтным трансформаторам.

На рисунках 2.10 – 2.12 степень износа изоляции по ФХ показателю ($СИИ_{ФХП}$) – это отношение текущего «возраста ЭО» (H) на потенциально возможный срок службы ($\Delta H_{ФХП} + H_{ФХП}$), рассчитанного на основании соответствующих кинетических моделей старения (уравнения 2.21, 2.22, 2.23 – для СТ; уравнения 2.27, 2.28, 2.29 – для ТТ).

$$СИИ_{ТАН} = \frac{H_{ТАН}}{\Delta H_{ТАН} + H_{ТАН}} \cdot 100\% \quad (2.33)$$

$$СИИ_{КЧ} = \frac{H_{КЧ}}{\Delta H_{КЧ} + H_{КЧ}} \cdot 100\% \quad (2.34)$$

$$СИИ_{II} = \frac{H_{II}}{\Delta H_{II} + H_{II}} \cdot 100\% \quad (2.35)$$

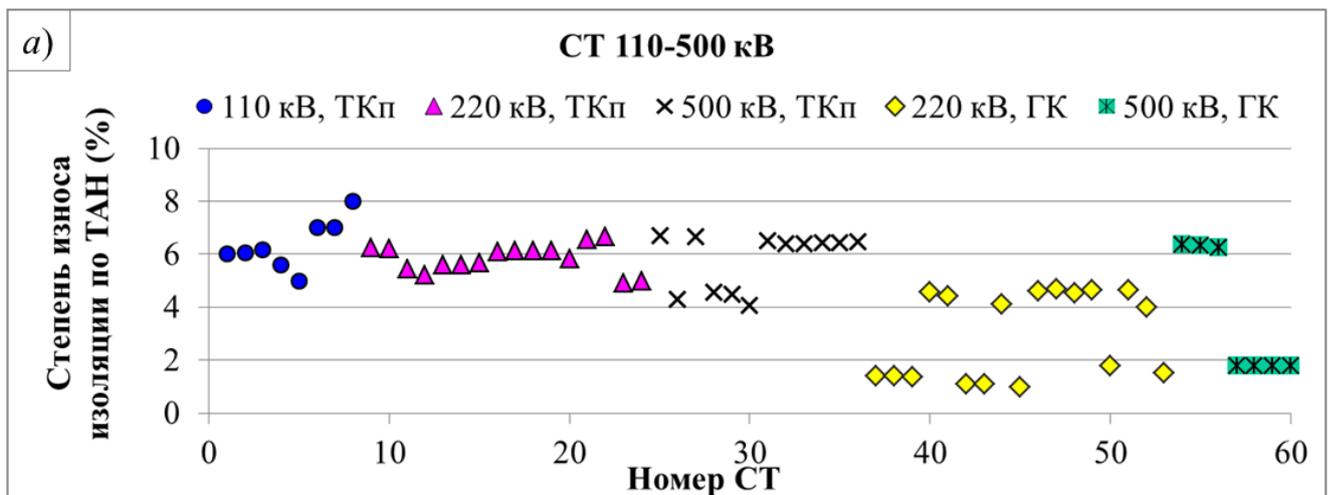
Таблица 2.23 – Остаточный ресурс масляной изоляции силовых трансформаторов 220-500 кВ

ЭО	Класс напряжения, кВ	Марка масла	«Возраст» ЭО на текущий момент (год)	Остаточный ресурс срока службы масляной изоляции (год)		
				$\Delta H_{ТАН}$	$\Delta H_{КЧ}$	$\Delta H_{И}$
АТ-1	220	ТКп	41	655	373	22
АТ-2	220	ТКп	41	660	373	35
АТ-3	220	ТКп	34	651	368	19
АТ-4	220	ТКп	37	660	355	9
АТ-5	220	ГК	10	715	298	37
АТ-6	220	ГК	8	733	298	38
АТ-7	220	ГК	34	728	298	30
АТ-8	220	ГК	13	730	298	41
АТГ-1	500	ТКп	40	930	740	40
АТГ-2	500	ТКп	42	921	745	49
АТГ-3	500	ТКп	42	932	745	43
АТГ-4	500	ТКп	38	938	745	54
АТГ-5	500	ГК	37	552	745	37
АТГ-6	500	ГК	37	554	745	41
АТГ-7	500	ГК	36	552	745	16
АТГ-8	500	ГК	36	562	745	16

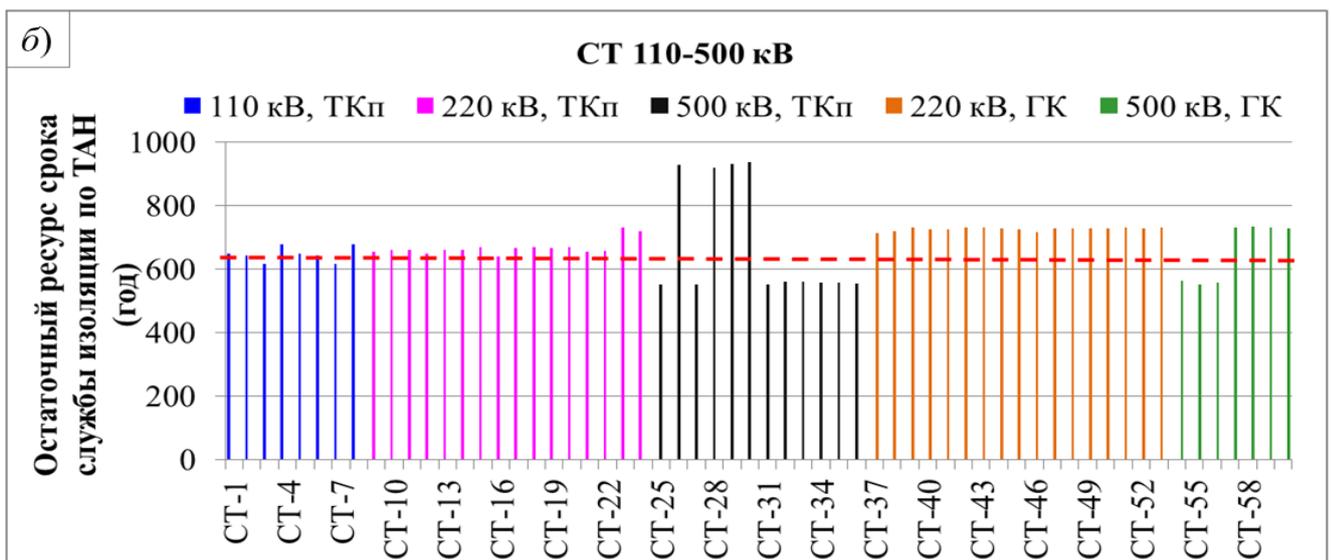
Согласно результатам, представленных в таблице 2.23, а также на диаграммах 2.10 – 2.12, степень износа масляной изоляции в силовых трансформаторах не превышает 10 % по *ТАН* (Рисунок 2.10, *а*) и 12 % по *КЧ* (Рисунок 2.11, *а*). Остаточный срок службы изоляции по *ТАН* (Рисунок 2.10, *б*) и *КЧ* (Рисунок 2.10, *б*) вне зависимости от марки масла и класса напряжения трансформатора более 100 лет. Иными словами, реакции термоокислительного старения масла, ведущие к образованию полярных, кислотных и коллоидных соединений, в трансформаторах с пленочной защитой протекает очень медленно. При этом средняя степень износа изоляции по ионулу для СТ напряжением 110-500 кВ с маслом ТКп в 1,7 раза выше (60 %), чем для СТ 220-500 кВ с маслом ГК (35 %) (Рисунок 2.12, *а*). В первую очередь это объясняется более продолжительным сроком службы СТ с маслом ТКп. Напомним, что на текущий момент средний «возраст» СТ с маслом ТКп – 40 лет (варьируется от 36 до 44 лет), а СТ с маслом ГК – 22 года (варьируется от 7 до 35 лет). Соответственно, оставшийся ресурс службы изоляции $\Delta H_{И}$ для СТ с маслом ГК (СТ-220 кВ – 36 лет; СТ-500 кВ – 39 лет) выше, чем для СТ с маслом ТКп (СТ-110 кВ – 23 года; СТ-220 кВ – 25 лет; СТ-500 кВ – 34 года) (Рисунок 2.12, *б*). Несмотря на это, определённый запас стабильности масла ТКп в силовых трансформаторах еще есть. Медленная окислительная деструкция масляной изоляции в процессе эксплуатации СТ обусловлена несколькими факторами: 1) герметичные условия, которые обеспечиваются пленочной защитой; 2) низкой рабочей температурой масла (не выше 50 °С); 3) непрерывная регенерация масла от продуктов старения силикагелем в АФ или ТСФ; 4) инактивирование агрессивных радикалов и полярных примесей поверхностью твердых

материалов (картон, бумага, дерево, металл); и, конечно, 5) ингибирование процессов окисления молекулами антиокислительной присадки ионов.

В целом, по результатам проведенной оценки состояния масляной изоляции СТ напряжением 110-500 кВ на основе кинетической модели старения (2.21; 2.22; 2.23 – группа уравнений для вычисления прогнозного значения и 2.30; 2.31; 2.32 – группа уравнений для определения остаточного ресурса изоляции) и советуемых констант скорости реакций по значению TAN , $KЧ$ и I (Таблица 2.14, Рисунок 2.10, 2.11, 2.12), видно, что состояние жидкой изоляции всех исследованных в данной части трансформаторов находится вполне в удовлетворительном состоянии. Оценка остаточного ресурса масла по антиокислительной присадке является более реалистичной, поскольку остаточный срок службы по TAN и $KЧ$ в сотни лет, с практической точки зрения, маловероятен.

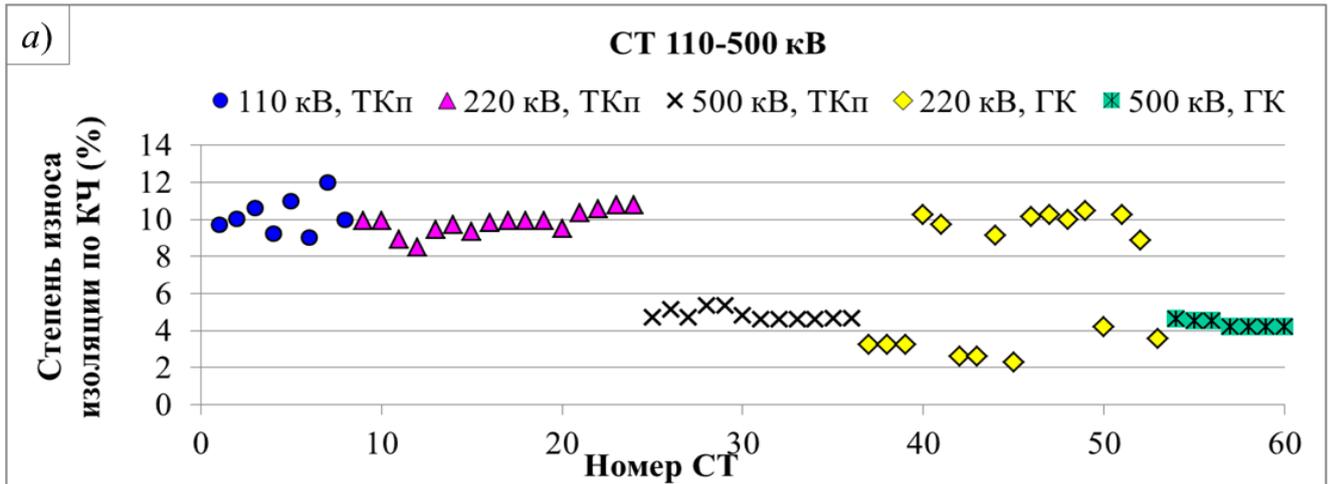


a) степень износа изоляции по TAN

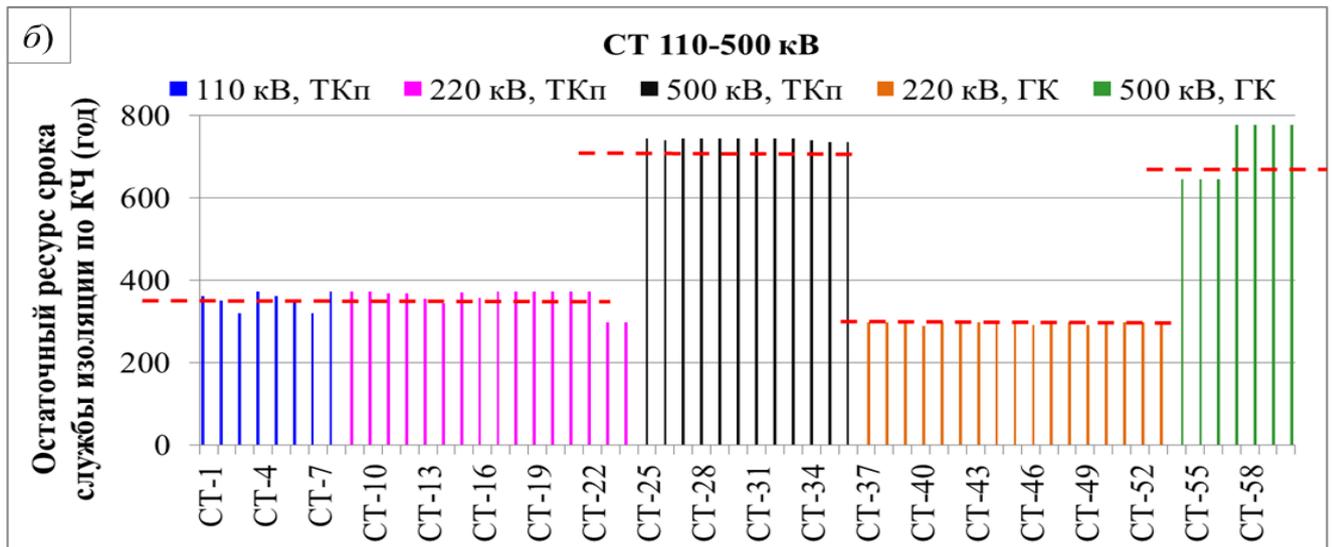


b) остаточный ресурс изоляции по TAN

Рисунок 2.10 – Оценка ресурса жидкой изоляции СТ напряжением 110-500 кВ по TAN

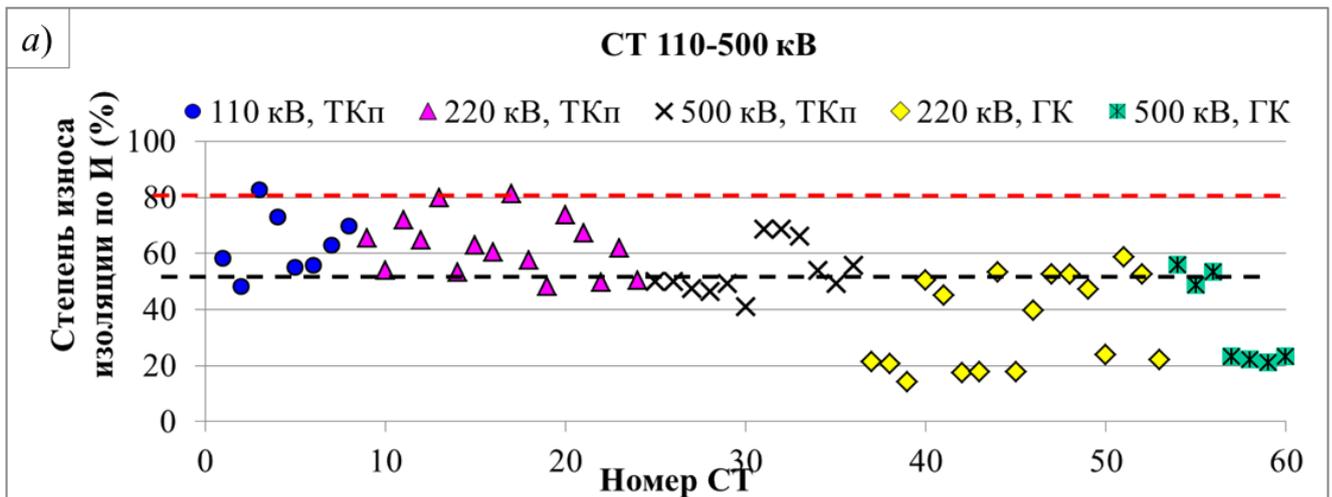


а) степень износа изоляции по КЧ

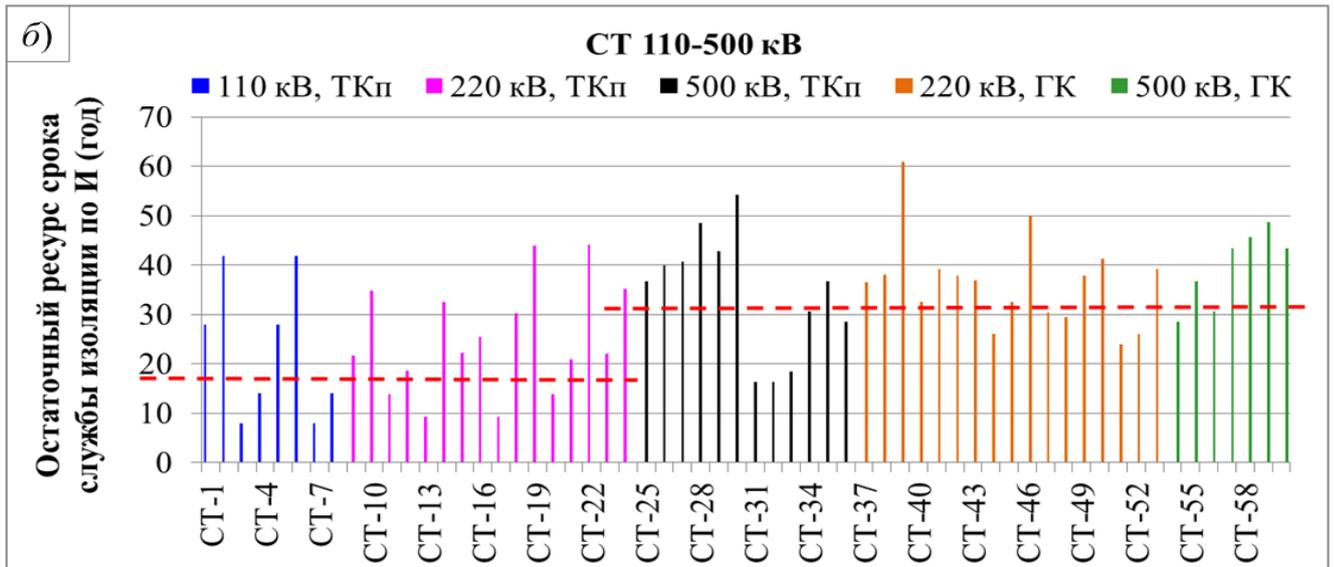


б) остаточный ресурс изоляции по КЧ

Рисунок 2.11 – Оценка ресурса жидкой изоляции СТ напряжением 110-500 кВ по КЧ



а) степень износа изоляции по II



б) остаточный ресурс изоляции по И

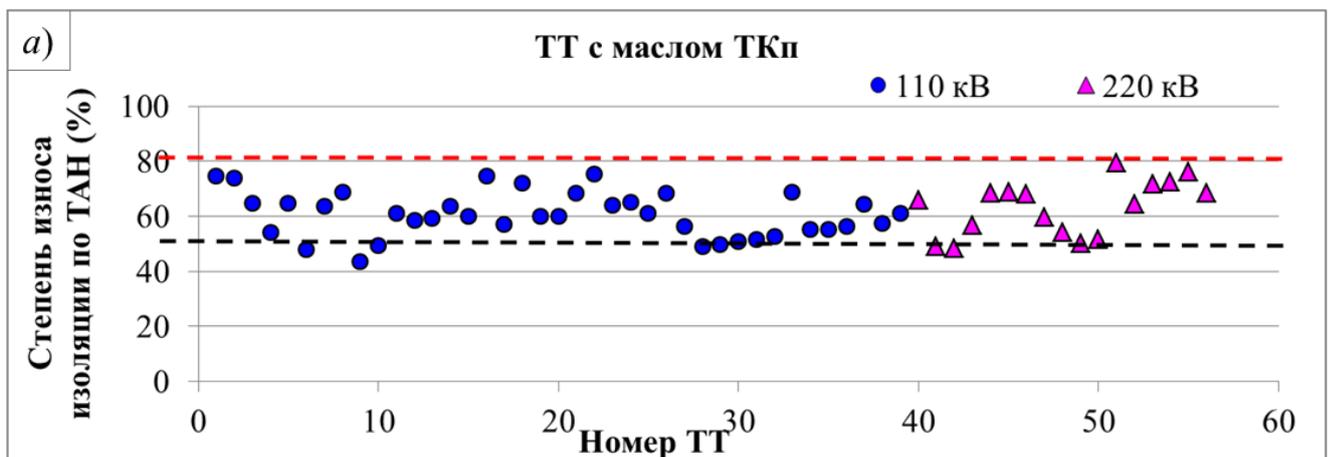
Рисунок 2.12 – Оценка ресурса жидкой изоляции СТ напряжением 110-500 кВ по И

Расчет остаточного срока эксплуатации масла в ТТ проводится аналогично СТ. Модели кинетических уравнений, преобразованные из 2.27, 2.28 и 2.29, для оценки остаточного срока службы масла $\Delta H_{ТАН}$, $\Delta H_{КЧ}$, $\Delta H_{И}$ в ТТ по значениям $ТАН$, $КЧ$ и $И$ соответственно имеют следующий вид:

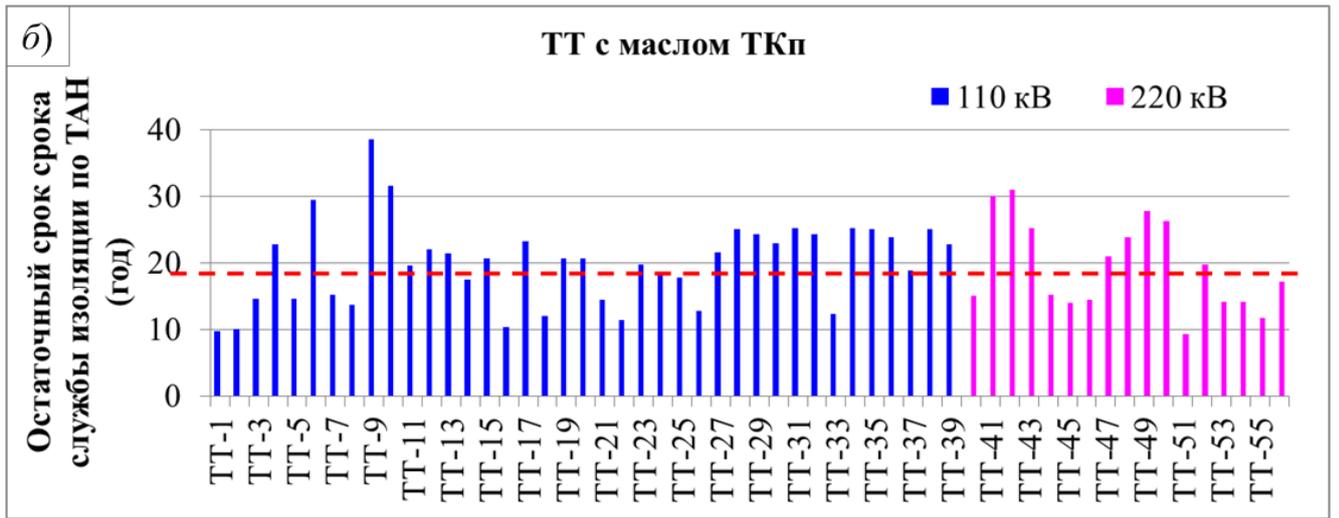
$$\Delta H_{ТАН} = \frac{\ln ТАН_2 - \ln ТАН_1}{k_{ТАН}} \quad (2.36)$$

$$\Delta H_{КЧ} = \frac{\ln КЧ_2 - \ln КЧ_1}{k_{КЧ}} \quad (2.37)$$

$$\Delta H_{И} = -\frac{\ln И_2 - \ln И_1}{k_{И}} \quad (2.38)$$

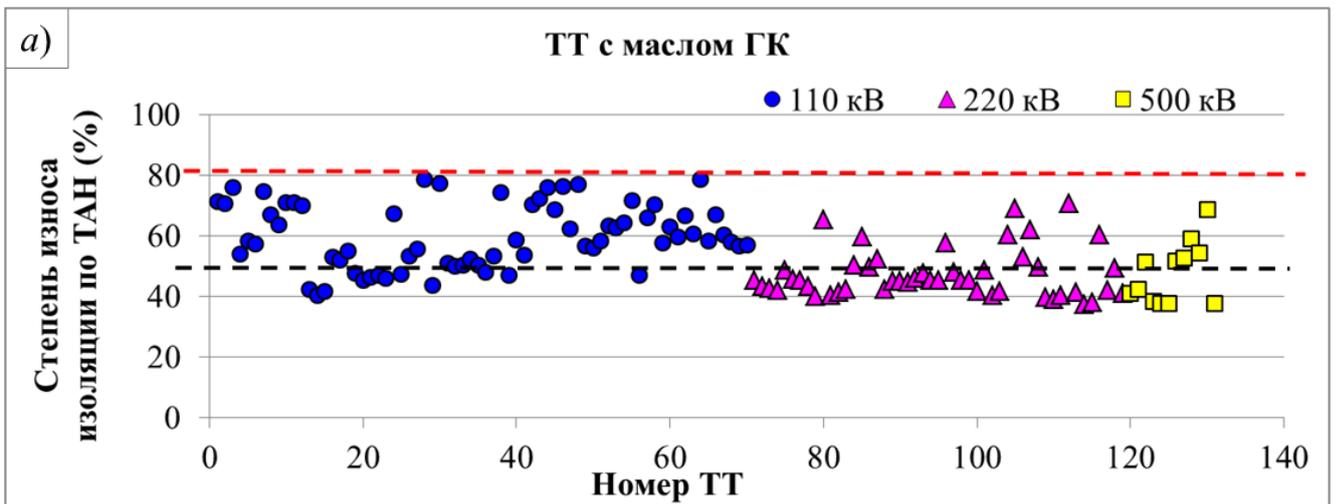


а) степень износа изоляции по ТАН

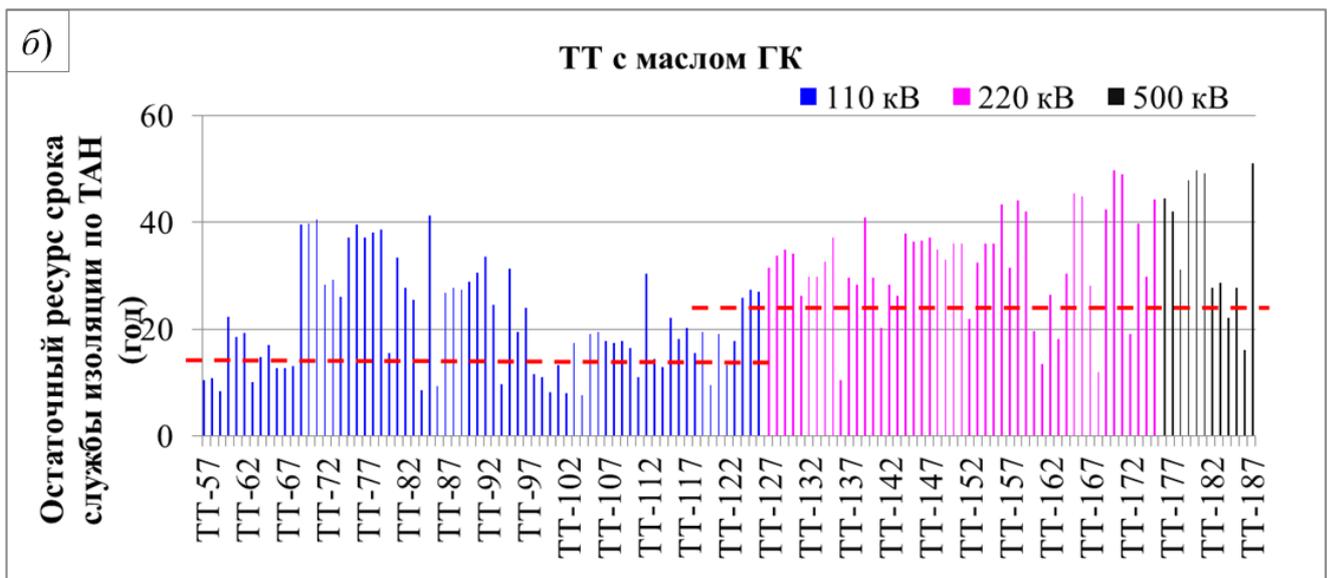


б) остаточный ресурс изоляции по TAH

Рисунок 2.13 – Оценка ресурса изоляции ТТ напряжением 110-220 кВ с маслом ТКп по TAH

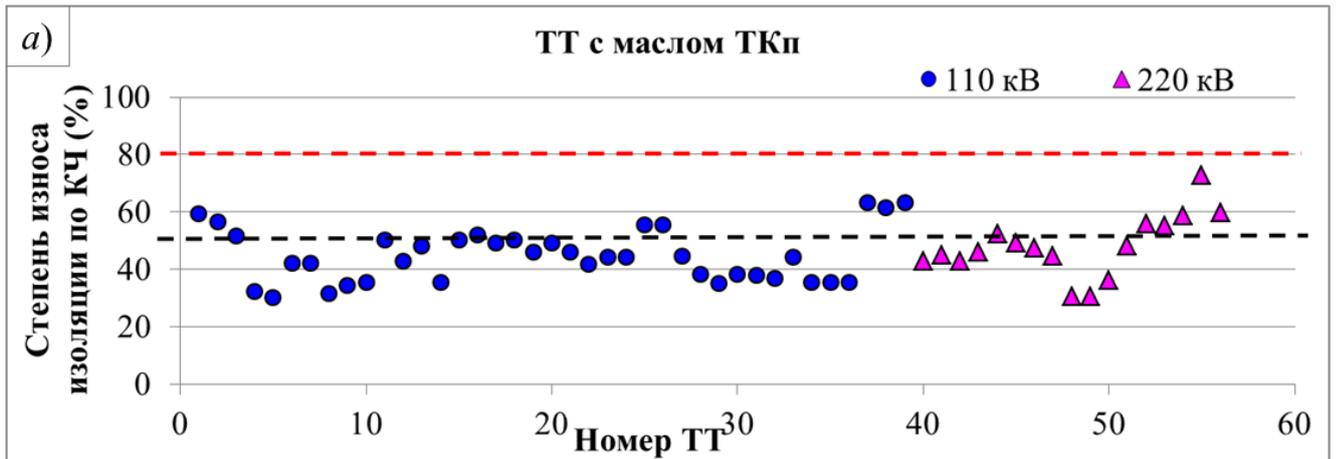


а) степень износа изоляции по TAH

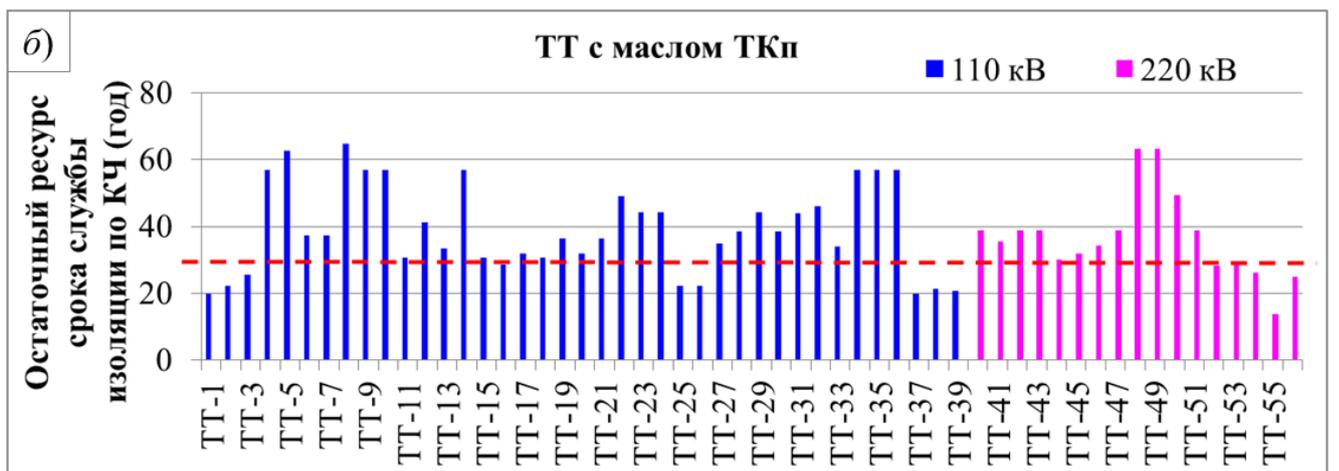


б) остаточный ресурс изоляции по TAH

Рисунок 2.14 – Оценка ресурса изоляции ТТ напряжением 110-500 кВ с маслом ГК по TAH

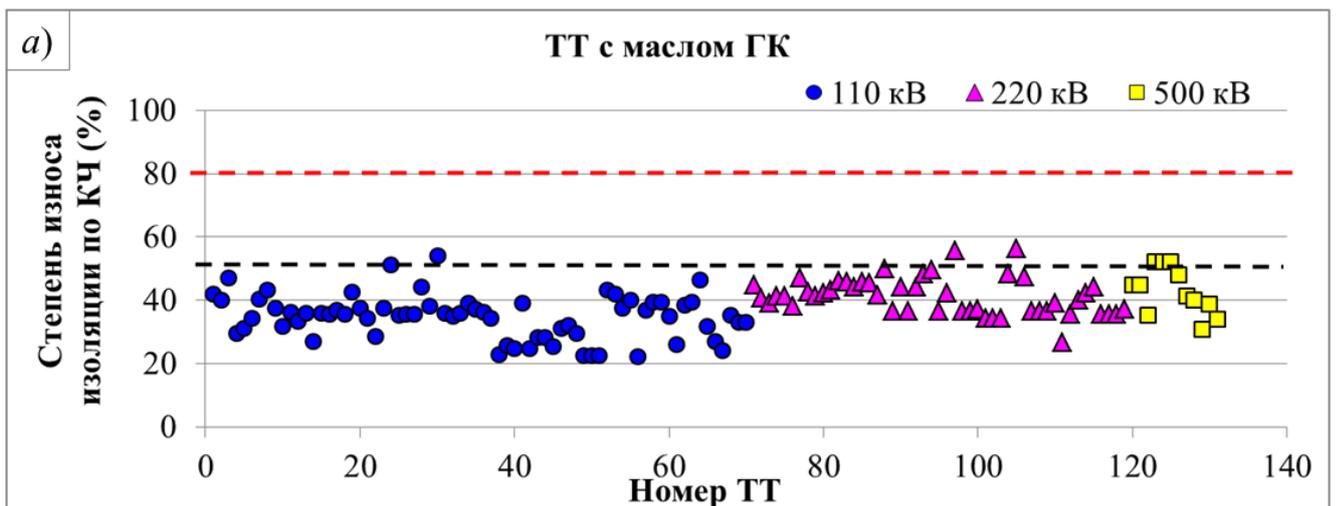


а) степень износа изоляции по КЧ

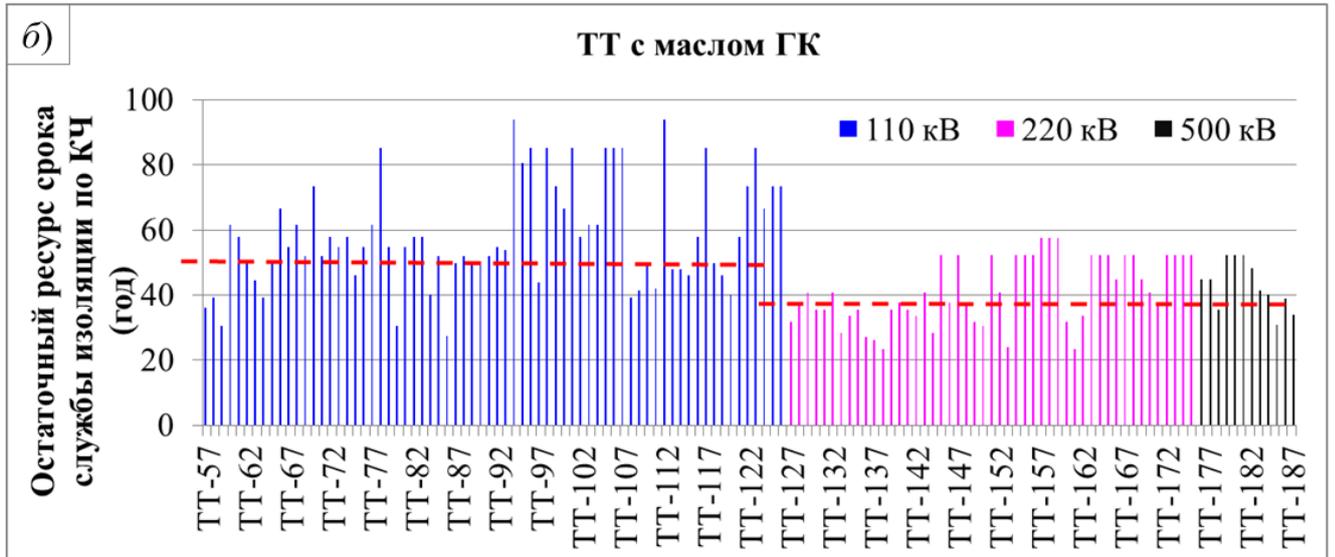


б) остаточный ресурс изоляции по КЧ

Рисунок 2.15 – Оценка ресурса изоляции ТТ напряжением 110-220 кВ с маслом ТКп по КЧ

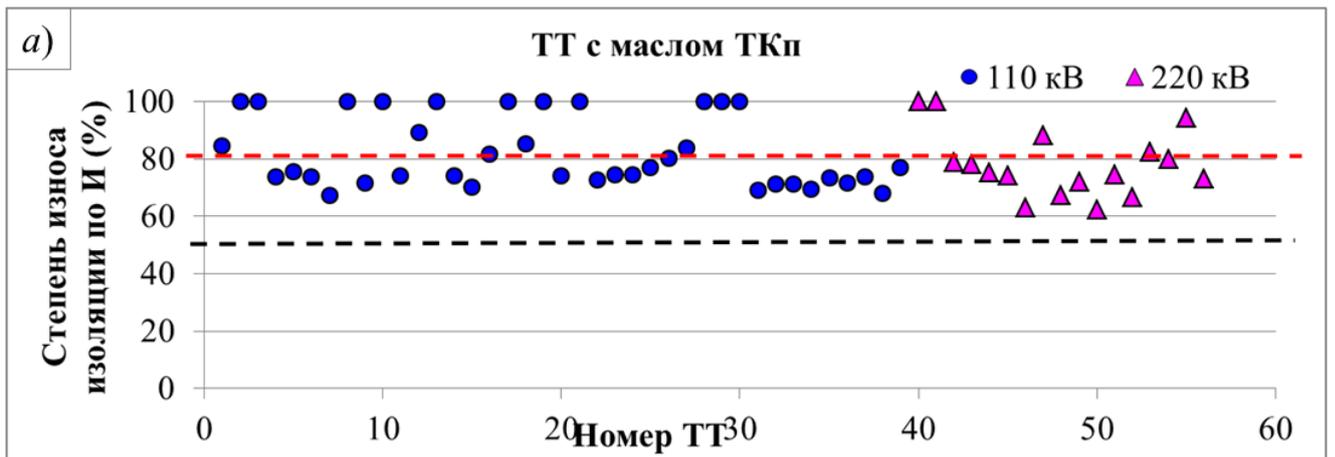


а) степень износа изоляции по КЧ

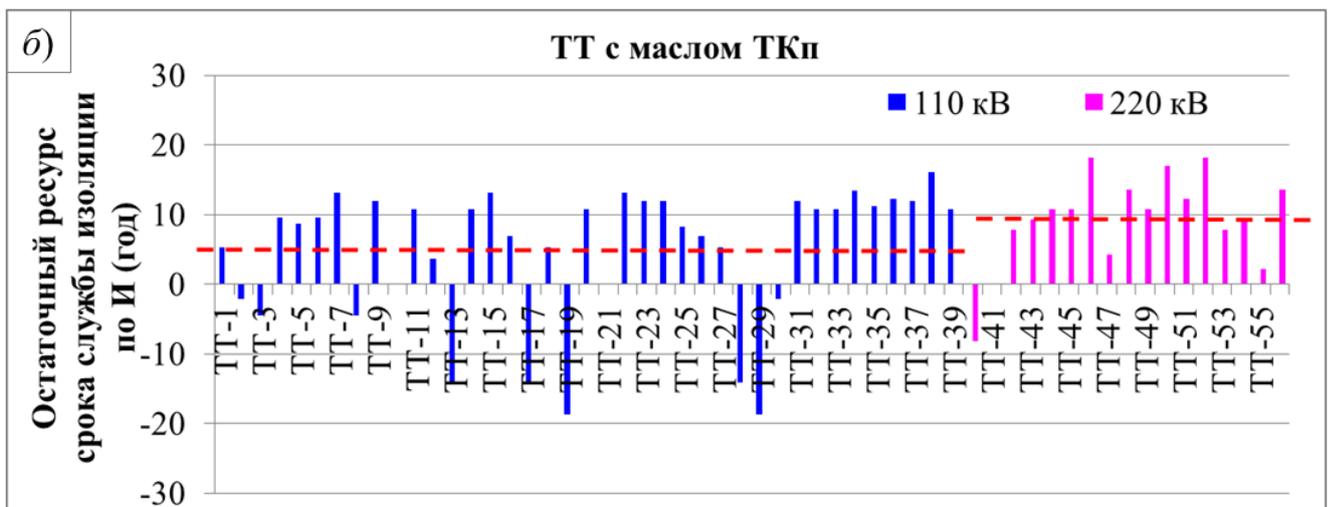


б) остаточный ресурс изоляции по КЧ

Рисунок 2.16 – Оценка ресурса изоляции ТТ напряжением 110-500 кВ с маслом ГК по КЧ

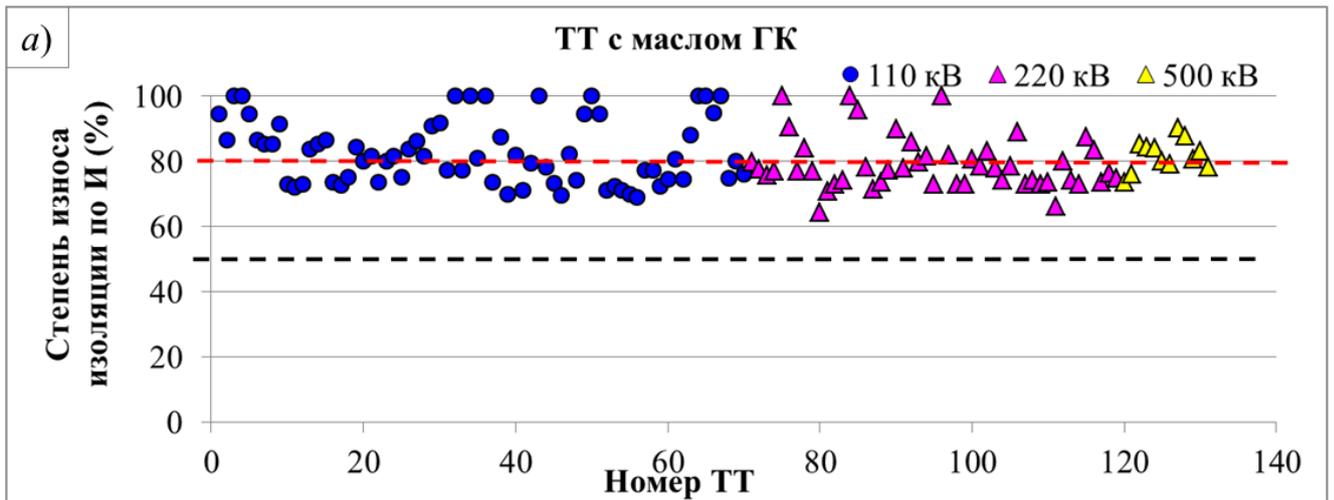
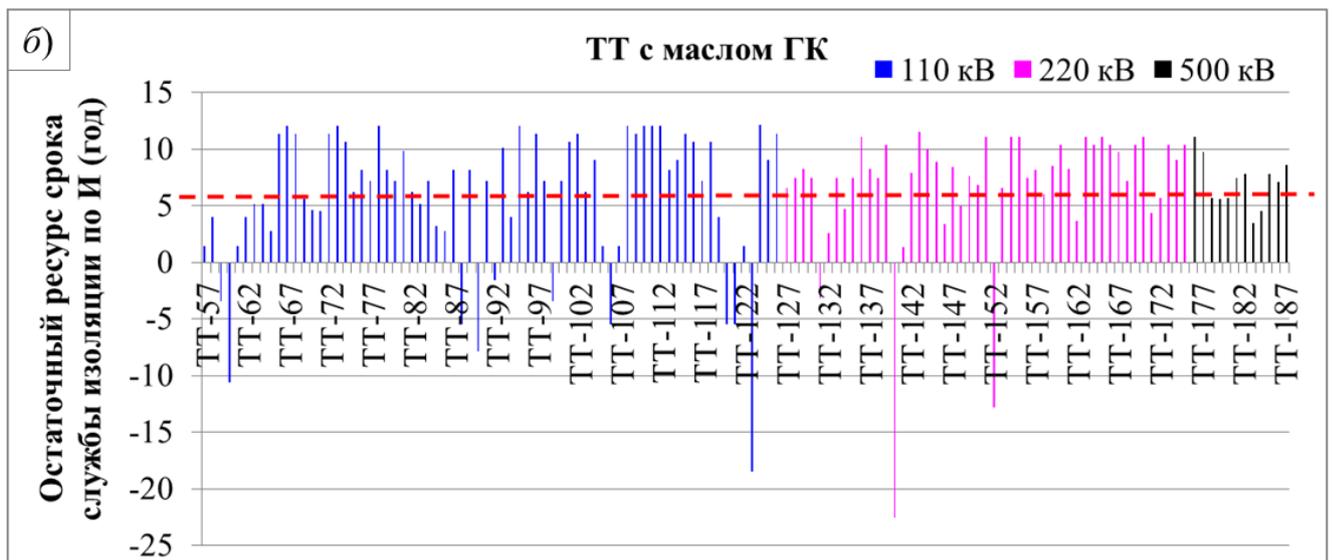


а) степень износа изоляции по И



б) остаточный ресурс изоляции по И

Рисунок 2.17 – Оценка ресурса изоляции ТТ напряжением 110-220 кВ с маслом ТКп по И

а) степень износа изоляции по I б) остаточный ресурс изоляции по I Рисунок 2.18 – Оценка ресурса изоляции ТТ напряжением 110-500 кВ с маслом ГК по I

Диаграммы 2.13 – 2.18 отображают результаты расчета остаточного срока службы изоляции ТТ напряжением 110 – 500 кВ, а также степень износа по ФХ показателям.

В отличие от СТ, степень износа изоляционного масла по TAN ($СИИ_{TAN}$) в ТТ гораздо выше, так в ТТ 110-220 кВ с маслом ТКп $СИИ_{TAN}$ составляет около 60 % (Рисунок 2.13, а), в ТТ напряжением 110-500 кВ с маслом ГК данное значение варьируется в пределах 47-60 % (Рисунок 2.14, а). Срок службы масла ТКп по TAN (ΔH_{TAN}) в ТТ 110-220 кВ в среднем остается 20 лет (Рисунок 2.13, б), а масла ГК в ТТ напряжением 110 кВ – 21 год, ТТ-220 кВ – 33 года и ТТ-500 кВ – 37 лет (Рисунок 2.14, б). То есть через указанный период времени ΔH_{TAN} значение тангенса угла диэлектрических потерь масла (при 90 °С) достигнет критического уровня, принятого как ПДЗ (Таблица 2.22).

Таблица 2.24 – Значения физико-химических показателей масла из ТТ напряжением 110-220 кВ

№ п/п	Наименование оборудования	U_{np} , кВ	W , г/т	TAN при 90 °С, %	$KЧ$, мг КОН/г масла	Ионол, % масс.
ПДЗ показателей масла из ТТ-110 кВ		Не менее 35	Не более 25	Не более 15	Не более 0,15	Не менее 0,1
1	ТТ-2 (ТКп)	70	3,9	5,05	0,021	0,09
2	ТТ-3 (ТКп)	68	4,2	3,13	0,016	0,08
3	ТТ-8 (ТКп)	69	4,0	3,45	0,018	0,08
4	ТТ-10 (ТКп)	56	5,2	0,51	0,016	0,10
5	ТТ-13 (ТКп)	64	6,0	1,51	0,008	0,05
6	ТТ-17 (ТКп)	61	7,7	1,24	0,009	0,03
7	ТТ-59 (ГК)	43	8,2	5,76	0,025	0,08
8	ТТ-60 (ГК)	45	8,8	1,21	0,014	0,05
9	ТТ-88 (ГК)	47	9,5	0,64	0,007	0,07
10	ТТ-90 (ГК)	51	8,3	0,57	0,008	0,06
11	ТТ-92 (ГК)	49	5,8	0,33	0,006	0,09
12	ТТ-99 (ГК)	44	6,9	4,31	0,012	0,08
ПДЗ показателей масла из ТТ-220 кВ		Не менее 45	Не более 25	Не более 10	Не более 0,15	Не менее 0,1
13	ТТ-40 (ТКп)	57	7,9	1,45	0,007	0,07
14	ТТ-41 (ТКп)	55	6,4	0,21	0,009	0,10
15	ТТ-131 (ГК)	49	7,1	0,76	0,005	0,08
16	ТТ-140 (ГК)	48	5,9	0,54	0,004	0,02
17	ТТ-152 (ГК)	50	8	1,15	0,003	0,04

Примечание: 1) в таблице приведены результаты испытаний масла, полученные в 2021 году; 2) ПДЗ – предельно допустимое значение показателей качества масла из ТТ напряжением 110 кВ, 220 кВ [244].

Износ изоляции по $KЧ$ в измерительных трансформаторах всех напряжений с маслом ТКп - около 47 % (Рисунок 2.15, а), с маслом ГК – порядка 35-43 % (Рисунок 2.16, а), при этом наибольший износ фиксируется у масла в ТТ напряжением 220 и 500 кВ ($СИИ_{KЧ} = 41$ % и $СИИ_{KЧ} = 43$ % соответственно, против 35 % для масла ГК в ТТ-110 кВ). Срок службы масла ($\Delta N_{KЧ}$) ТКп в ТТ 110-220 кВ до достижения им критического значения по $KЧ$ составляет в среднем 35 лет (Рисунок 2.15, б), а масло ГК в ТТ 110-500 кВ достигнет ПДЗ (0,15 мгКОН/г) через 41-58 лет (ТТ-110 кВ – 58 лет; ТТ-220 кВ – 41 год; ТТ-500 кВ – 43 года) (Рисунок 2.16, б). Особого внимания заслуживает контроль качества масляной изоляции по содержанию антиокислительной присадки ионол, поскольку степень износа масла по данному показателю в большей массе ТТ достиг критического значения (Рисунок 2.17 и 2.18). На рисунке 2.17, а и 2.18, а значение степени износа масла 100 % для нескольких единиц оборудования означает, что концентрация ионола в масле ТКп и ГК из данных ТТ 110-220 кВ равно или ниже ПДЗ (Таблица 2.22), то есть менее 0,1 % масс. В измерительных трансформаторах номинальным напряжением 110 кВ и 220 кВ с маслом ТКп доля такого ЭО 28 % (11 ед. из 30) и 12 % (2 ед. из

17) соответственно, а в ТТ-110 кВ и ТТ-220 кВ маслом ГК – 14 % (10 ед. из 70) и 5 % (3 ед. из 55). Однако уже в среднем через 5 лет ожидается массовый износ жидкой изоляции по ионулу в ТТ всех классов напряжений и вне зависимости от марки масла (Рисунок 2.17, б и Рисунок 2.18, б).

Следует заметить, что несмотря на высокий износ масла ТКп и ГК в высоковольтных ТТ 110-500 кВ по ионулу состояние масла по *ТАН* и *КЧ* оценивается как вполне удовлетворительное. В литературе [4, 341] указывается, что при содержании ионюла менее 0,1 % масс. происходит лавинообразное окисление масла с ухудшением его ФХ параметров, в том числе существенно повышается значение *ТАН* и *КЧ*. Однако фактически в настоящем исследовании такого стремительного старения масла не выявлено. В таблице 2.24 для примера приведены значения ФХ показателей масла из нескольких высоковольтных трансформаторов тока очень низким содержанием ионюла.

Выводы по второй главе

В рамках настоящего раздела на основе многолетней базы данных по традиционным физико-химическим показателям (1990-2021 гг.) проведен корреляционно-регрессионный анализ. Установлено, что такие показатели качества масла как, температура вспышки в закрытом тигле и класс промышленной чистоты не зависят от срока эксплуатации электрооборудования. Наиболее сильная связь существует между параметрами изоляционного масла (тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С, кислотное число, антиокислительная присадка ионюл) и сроком эксплуатации ЭО (высоковольтные трансформаторы с пленочной защитой и «со свободным дыханием»). Последнее обуславливает возможность применения этих показателей для определения скорости старения и прогнозирования состояния изоляционного масла высоковольтного маслоснаполненного оборудования в процессе его эксплуатации.

Построены кинетические кривые, отражающие изменения показателей *ТАН*, *КЧ*, *И* в процессе эксплуатации масла ТКп и ГК. Установлено, что значение тангенса угла диэлектрических потерь при 90 °С, кислотного числа и концентрация ионюла в масле из силовых трансформаторов изменяется со временем по линейной зависимости, то есть изоляционное масло стареет с постоянной скоростью. При этом скорость изменения *ТАН*, *КЧ*, а также скорость расходования присадки ионюл в масле ТКп в трансформаторах номинальным напряжением 110-220 кВ выше, чем в СТ-500 кВ. В отличие от силовых трансформаторов, зависимость показателей (*ТАН*, *КЧ*, *И*) качества масла ГК и ТКп от срока эксплуатации измерительных трансформаторов тока имеет экспоненциальный характер. Следовательно, скорость изменения ФХ показателей (*ТАН*, *КЧ*, *И*) не постоянная величина. В первые 20 лет

эксплуатации ТТ старение изоляционного масла протекает относительно медленно, на что указывают невысокие значения скоростей изменения показателей качества *ТАН*, *КЧ*. После 20 лет эксплуатации - деструктивные процессы ускоряются, что отражается на увеличении средней скорости изменения *ТАН*, *КЧ* (в 3-6 раз по сравнению с начальным периодом эксплуатации - первые 20 лет). При этом скорость изменения *ТАН* в масле ГК выше (в 1,5-2 раза), чем в масле ТКп после 20 лет эксплуатации ТТ напряжением 110 кВ. В тоже время скорость изменения *КЧ* в масле ТКп выше (1,2-2 раза), чем в масле ГК после 20 лет эксплуатации ТТ всех классов напряжений 110-500 кВ. Для ингибирующей присадки ионол установлена обратная тенденция - с увеличением срока эксплуатации трансформатора тока расходование ионола понижается. То есть в первые двадцать лет срока службы масляной изоляции ионол расходуется с наибольшей скоростью, в последующие периоды - средняя скорость расхода присадки снижается в 1,5-2 раза по сравнению с первым десятилетием. При этом расход ингибитора окисления при старении масла ГК в процессе его эксплуатации в ТТ выше (в 1,2-1,5 раза), чем при окислении масла ТКп. В целом, согласно тенденциям изменения характеристик (*ТАН*, *КЧ*, *И*) старение изоляционного масла в силовых трансформаторах (с пленочной защитой) протекает гораздо медленнее, чем в трансформаторах тока, несмотря на то, что среднегодовая температура в СТ составляет 40-50 °С, а в ТТ - минус 3 °С. Следует отметить, что исследование по установлению тенденции старения изоляционного масла по изменению параметров (*ТАН*, *КЧ*, *И*) в зависимости от вида электрооборудования, класса напряжения, марки масла проведено в данной работе впервые.

На основе корреляционной зависимости «срок службы – ФХ показатель» впервые получена кинетическая модель, описывающая старение трансформаторного масла в маслonaполненном высоковольтном оборудовании при определенных условиях эксплуатации, которая позволяет с высокой достоверностью прогнозировать остаточный срок службы изоляции с зависимостью от: вида электрооборудования, класса напряжения, марки масла. При этом наиболее оптимальным аналитическим способом получения прогнозируемого значения показателя в конкретный период эксплуатации, расчета степени износа и остаточного ресурса изоляции является кинетическое уравнение, отражающее изменение концентрации ингибитора окисления.

Показаны возможности использования кинетических уравнений и советуемых констант скорости изменения значений ФХ показателей для определения степени износа жидкой изоляции, а также вычисления ее остаточного ресурса.

Выяснено, что состояние жидкой изоляции всех исследованных силовых трансформаторов номинальным напряжением 110-500 кВ находится вполне в удовлетворительном состоянии. Остаточный ресурс изоляционного масла по *ТАН* и *КЧ* вне

зависимости от марки масла и класса напряжения составляет более 100 лет, а по ионулу - 23-34 года с маслом ТКп и 36-39 лет с маслом ГК.

Показано, что остаточный срок службы масла ТКп по *ТАН* в трансформаторах тока напряжением 110-220 кВ в среднем составляет 20 лет, по *КЧ* - не более 35 лет. Остаточный ресурс службы масла ГК в ТТ напряжением 110-500 кВ по *ТАН* - 21-37 лет, по *КЧ* - 41-58 лет. Степень износа масла ТКп и ГК по ионулу в 28 % и 12 % соответственно измерительных трансформаторах тока напряжением 110-500 кВ достигло критического значения (концентрация присадки значительно ниже 0,1 % масс), а через 5 лет ожидается массовый износ жидкой изоляции по данному показателю в трансформаторах тока всех классов напряжений вне зависимости от марки масла.

ГЛАВА 3 РАСШИРЕННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ СТАРЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО МАСЛА ИЗ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ТРАНСФОРМАТОРОВ НАПРЯЖЕНИЕМ 110-500 кВ

Анализ результатов, приведенный в главе 2, показывает, что существует большое число эксплуатационных проб масла из работающего высоковольтного оборудования, в частности ТТ, в которых содержание ионола много ниже нормируемого значения 0,1 % масс. [244]. В некоторых пробах масла из эксплуатационного оборудования концентрация ингибитора даже ниже 0,05 % масс. Согласно работам Липштейна [4, 327] снижение концентрации ионола в рабочем трансформаторном масле до 0,05 % масс не допустимо. Связано это с тем, что при достижении указанного уровня концентрации присадка проявляет проокислительные свойства, то есть не тормозит процесс окисления, а лавинообразно ускоряет его. Однако, как показывают приведенные результаты, несмотря на низкие концентрации ионола (менее 0,05 % масс.) в пробах масла, электроизоляционные характеристики масла остаются на высоком эксплуатационном уровне. В частности, значения таких показателей, как U_{np} , W , TAN , $KЧ$ не выходят за предельные значения. Более того, коэффициент вариации значений указанных показателей не превышает 30 % за 12 летний период эксплуатации [70]. Последнее означает некоторую электрофизическую стабильность значений ФХ показателей, в том числе TAN и $KЧ$.

Электрофизическая стабильность физико-химических параметров масла в ЭО может быть обусловлена несколькими причинами: 1) непрерывная регенерация масла в процессе всего срока службы оборудования; 2) образование «естественных» веществ-ингибиторов, стабилизирующих дальнейший процесс окисления масла; 3) относительно низкие температуры эксплуатации, а, следовательно, низкая кинетика старения; 4) адсорбция нежелательных примесей твердой изоляцией и сорбентами. Кроме того, не исключены и недостатки применяемых методов определения показателей. В частности, методы испытаний, применяемые в настоящее время многими электросетевыми лабораториями, могут не обладать достаточной селективностью и чувствительностью. С целью поиска ответа на некоторые вопросы необходимо провести расширенное исследование состава продуктов старения трансформаторного масла с применением нетрадиционных методов анализа.

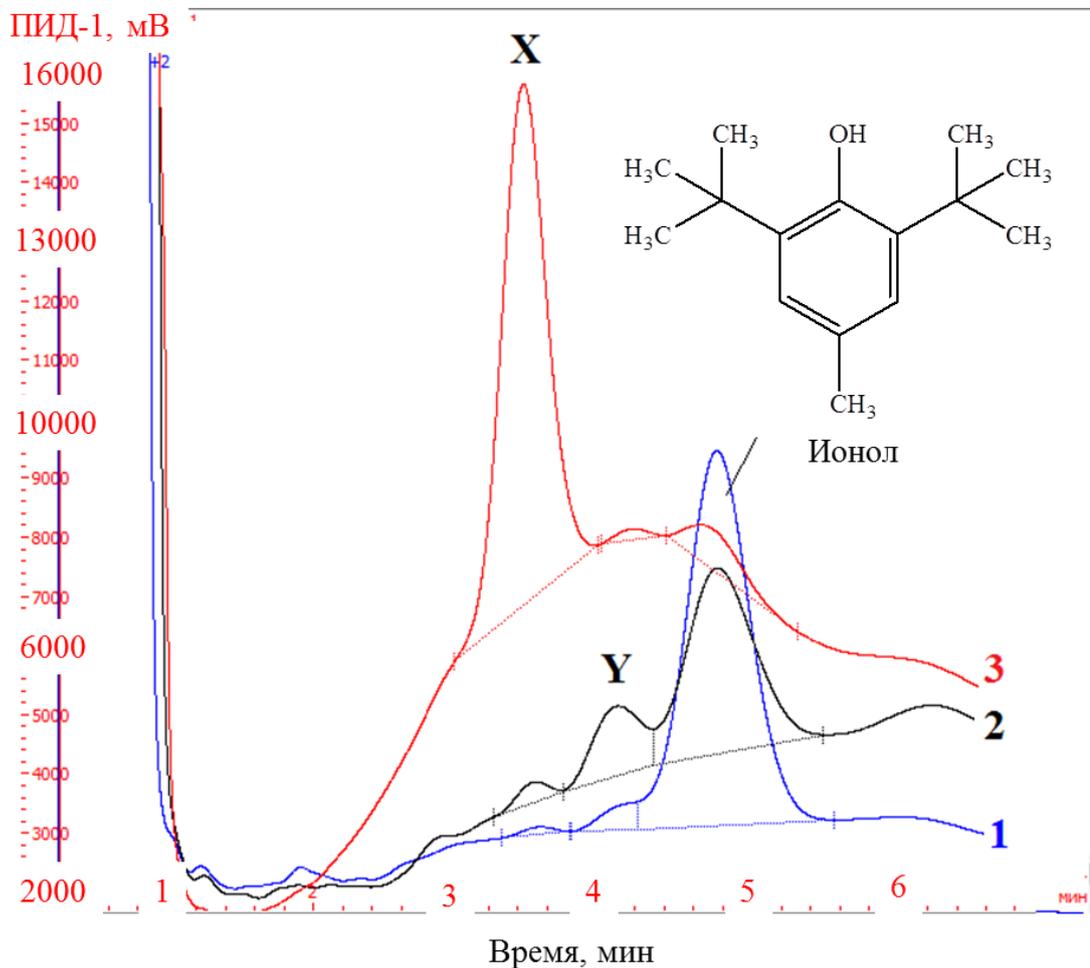
3.1 Идентификация соединений в масле из высоковольтных трансформаторов с помощью хромато-масс спектрометрии

В настоящем экспериментальном исследовании применена разработанная коллективом авторов методика анализа фенольных соединений, в том числе ионола и родственных ему

соединений [282, 287, 318] (Приложение А). Методика основана на высокочувствительном методе – хромато-масс-спектрометрии (ХМС). Второе название метода - газовая хроматография с масс-селективным детектором (ГХ/МС). Кроме того, авторами разработана методика определения продуктов распада ионола с применением газового хроматографа с ПИД. Описание данной методики приведено в приложении А.



Рисунок 3.1 - Схема проведения эксперимента



(1 – 20 лет эксплуатации; 2 – 25 лет эксплуатации; 3 – 30 лет эксплуатации)

Рисунок 3.2 - Хроматограммы соединений в масле из ТТ-17, полученные на газовом хроматографе «Хроматэк Кристалл 5000.2» с ПИД

Общая схема исследования приведена на рисунке 3.1.

Хроматографический анализ более 300 проб масла из высоковольтного маслонаполненного оборудования (СТ и ТТ), наряду с главным анализируемым веществом (ионол) показал наличие соединений неизвестного состава (Рисунок 3.3, пики X и Y). При этом наблюдается интересная тенденция: с уменьшением концентрации ионола, содержание других соединений заметно увеличивается. Такая тенденция обнаружена в большей степени в масле из высоковольтных трансформаторов тока. Для более детального понимания, в качестве примера на рисунке 3.3 приведена хроматограмма одного и того же масла, взятого из измерительного трансформатора (ТТ-17) в разные периоды его работы, а именно - 20 лет, 25 лет, 30 лет эксплуатации работы аппарата.

Каждый пик на хроматограмме (Рисунок 3.3) соответствует определённому компоненту. На 5-й минуте регистрируется ионол. Но перед ионолом видны отчётливые пики других соединений, назовём их X и Y. При этом концентрация ионола в масле уменьшается по мере роста эксплуатационного периода масла, а концентрация соединения X растёт. К сожалению, используя метод газовой хроматографии с ПИД, невозможно быстро идентифицировать неизвестные пики, каждый из которых отвечает конкретному соединению.

Поэтому для решения данной задачи целесообразно воспользоваться более высокочувствительными и надёжными методами анализа, в число которых входит газовая хроматография с масс-селективным детектором (или хромато-масс-спектрометрия). Подготовка проб масла к ГХ/МС анализу и сам анализ проводили по методике, приведенной в Приложении А.

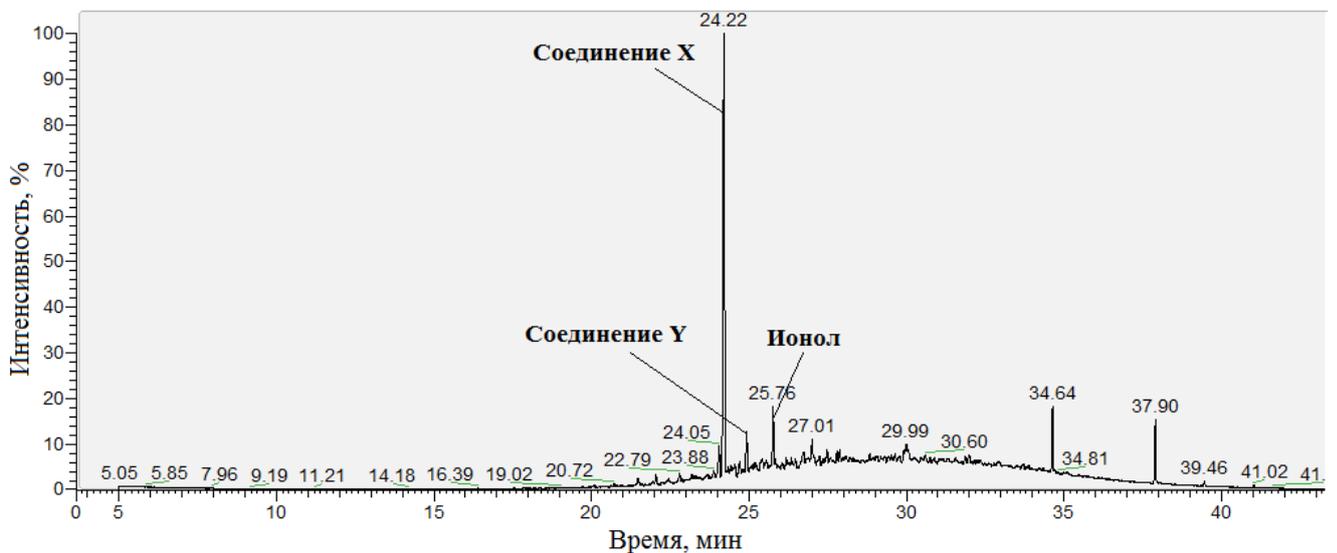


Рисунок 3.3 – ГХ/МС-хроматограмма соединений в масле из ТТ-17, полученная на газовом хроматографе с масс-селективным детектором (МСД) в режиме полного ионного тока (ТИС)

На рисунке 3.3 представлена масс-хроматограмма того же самого образца масла, ранее проанализированного на газовом хроматографе с ПИД (Рисунок 3.2), а именно масло из ТТ-17.

Соединение *X* на масс-хроматограмме (Рисунок 3.3) соответствует пику соединения *X* на хроматограмме, полученной на ГХ с ПИД (Рисунок 3.2). Концентрация соединения *X* как в первом, так и во втором случае, значительно больше, чем количество ионола. А соединение *Y* на масс-хроматограмме (Рисунок 3.3) соответствует компоненту *Y* на хроматограмме рисунке 3.2. Стоит заметить, что порядок выхода компонентов (*X*, *Y*, ионол) на хроматограмме с ПИД (Рисунок 3.2) идентичен порядку на хроматограмме с масс-селективным детектором или сокращенно МСД (Рисунок 3.3), что несколько облегчает соотнесение полученных результатов.

Главным преимуществом хромато-масс-спектрометрии является возможность расшифровки каждого пика на хроматограмме. Иными словами, каждый пик на масс-хроматограмме – это отдельное соединение, имеющее определённую структуру, установить которую можно по масс-спектру. Для идентификации соединений использовалась библиотека спектров NIST 2017.

Анализ масс-спектров внутри наиболее интенсивных пиков на хроматограмме (Рисунок 3.2 и 3.3) позволил нам идентифицировать три главных искомым компонента: 1) соединение *X* - 2,6-ди-*трет*-бутил-фенол; 2) соединение *Y* - 2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-бензохинон; 3) ионол (Рисунок 3.4).

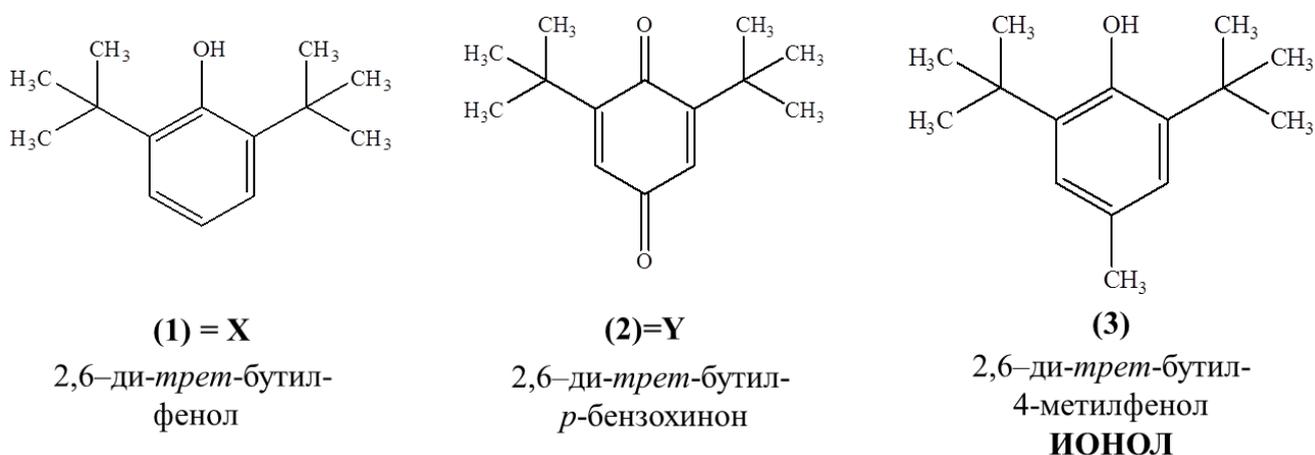


Рисунок 3.4 – Структуры идентифицированных соединений

Наличие соединений: 2,6-ди-*трет*-бутил-фенола, 2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-бензохинон и ионола в старых окисленных маслах было подтверждено дополнительно методом добавок индивидуальных чистых веществ к части пробы масла.

Таблица 3.1 - Соединения, образующие в результате разложения ионола в масле из высоковольтных маслонаполненных трансформаторов

ЭО	Класс напряжения, кВ	Марка масла	Концентрация, % масс.		
			2,6-ди- <i>трет</i> -бутил-фенол (Соединение X)	2,6-ди- <i>трет</i> -бутил- <i>p</i> -бензохинон (Соединение Y)	Ионол
ТТ-2	110	ТКп	0,076	-	0,091
ТТ-3	110	ТКп	0,139	-	0,082
ТТ-8	110	ТКп	0,172	0,014	0,080
ТТ-10	110	ТКп	0,084	0,013	0,103
ТТ-13	110	ТКп	0,222	0,015	0,052
ТТ-17	110	ТКп	0,263	0,010	0,031
ТТ-19	110	ТКп	0,247	0,004	0,041
ТТ-21	110	ТКп	0,176	0,004	0,102
ТТ-28	110	ТКп	0,145	0,002	0,051
ТТ-29	110	ТКп	0,213	0,008	0,043
ТТ-30	110	ТКп	0,140	0,003	0,092
ТТ-59	110	ГК	0,028	0,010	0,083
ТТ-60	110	ГК	0,051	0,004	0,052
ТТ-88	110	ГК	0,093	-	0,072
ТТ-90	110	ГК	0,087	0,009	0,063
ТТ-92	110	ГК	0,041	-	0,094
ТТ-99	110	ГК	0,031	0,007	0,082
ТТ-106	110	ГК	0,055	0,014	0,072
ТТ-120	110	ГК	0,069	0,013	0,070
ТТ-121	110	ГК	0,045	-	0,069
ТТ-123	110	ГК	0,055	0,011	0,031
ТТ-40	220	ТКп	0,085	0,008	0,072
ТТ-41	220	ТКп	0,073	0,009	0,104
ТТ-131	220	ГК	0,048	-	0,083
ТТ-140	220	ГК	0,037	0,004	0,021
ТТ-152	222	ГК	0,029	0,013	0,042
СТ-3	110	ТКп	0,008	0,034	0,149
СТ-13	220	ТКп	0,007	0,025	0,151
СТ-17	220	ТКп	0,003	0,052	0,145
СТ-15	220	ТКп	-	0,050	0,205
СТ-32	500	ТКп	-	0,070	0,186
СТ-46	220	ГК	-	0,058	0,277
СТ-54	500	ГК	-	0,057	0,240

В таблице 3.1 приведены концентрации идентифицированных соединений в масле из силовых трансформаторов и трансформаторов тока напряжением 110-500 кВ (для высоковольтных трансформаторов с пленочной защитой представлены лишь несколько результатов в качестве сравнения с высоковольтными трансформаторами «со свободным дыханием»), установленные методом абсолютной градуировки по стандартным растворам веществ. Из представленных данных видно, что концентрация соединения X (2,6-ди-*трет*-

бутил-фенол) в масле из ТТ 110-500 кВ варьируется в широких пределах - от 0,073 до 0,263 % масс для ТКп и от 0,028 до 0,093 % масс для ГК. Соединение Y (2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-бензохинон) присутствует в количествах на несколько порядков ниже, чем соединения X. По литературным данным [326], обнаруженные фенольные соединения обладают антиокислительными свойствами разной силы. Одновременное их присутствие пусть даже в небольшом количестве может быть явной причиной сдерживания лавинообразного процесса окисления масла в высоковольтных трансформаторах.

3.2 Анализ эксплуатационного масла из высоковольтных трансформаторов напряжением 110-500 кВ на наличие перекисных соединений

У «хорошего» состояния изоляции ЭО, которая фиксируется по физико-химическим параметрам, особенно трансформаторного масла в измерительных трансформаторах тока, может быть и обратная сторона. Дело в том, что интенсивный расход ингибитора окисления (ионол) при очень низких температурах в присутствии повышенного содержания атмосферного кислорода (в нашем случае среднегодовая температура масла в ТТ напряжением 110-500 кВ минус 3 °С, а содержание растворенного кислорода 3-4 % об.) может быть индикатором наличия большого количества перекисных соединений. Опасность этих веществ заключается в следующем. Все гидроперекиси являются довольно активными соединениями, способными разлагаться с образованием большого количества радикалов. В случае нагревания такой смеси (масло + перекисные соединения) до определенных температур окислительная цепь приобретет разветвленный характер, то есть масло будет окисляться с огромной скоростью, минуя индукционный период [322, 327]. Поэтому существует острая необходимость анализа всех проб изоляционного масла с низким содержанием антиокислительной присадки на определение перекисидированных соединений.

Объектами исследования в данной экспериментальной части были выбраны пробы трансформаторного масла с низким содержанием ионола (Таблица 3.1).

Методика определения перекисного числа изоляционного масла описана в Приложении А.

На диаграммах 3.5 и 3.6 представлены значения *ПЧ*, измеренные в эксплуатационном масле из баков высоковольтных трансформаторов напряжением 110-500 кВ со «свободным дыханием». Во всех пробах масла, как ТКп, так и ГК, с низким содержанием ионола (менее 0,1 % масс.) из ТТ отмечается высокое значение *ПЧ*. Расчет значения коэффициента корреляции Пирсона по формуле 2.1 показывает, что между показателями *ПЧ* и *И* существует связь средней

силы (Таблица 3.2). Иными словами, чем меньше содержание присадки в масле из ТТ, тем выше значение *ПЧ*.

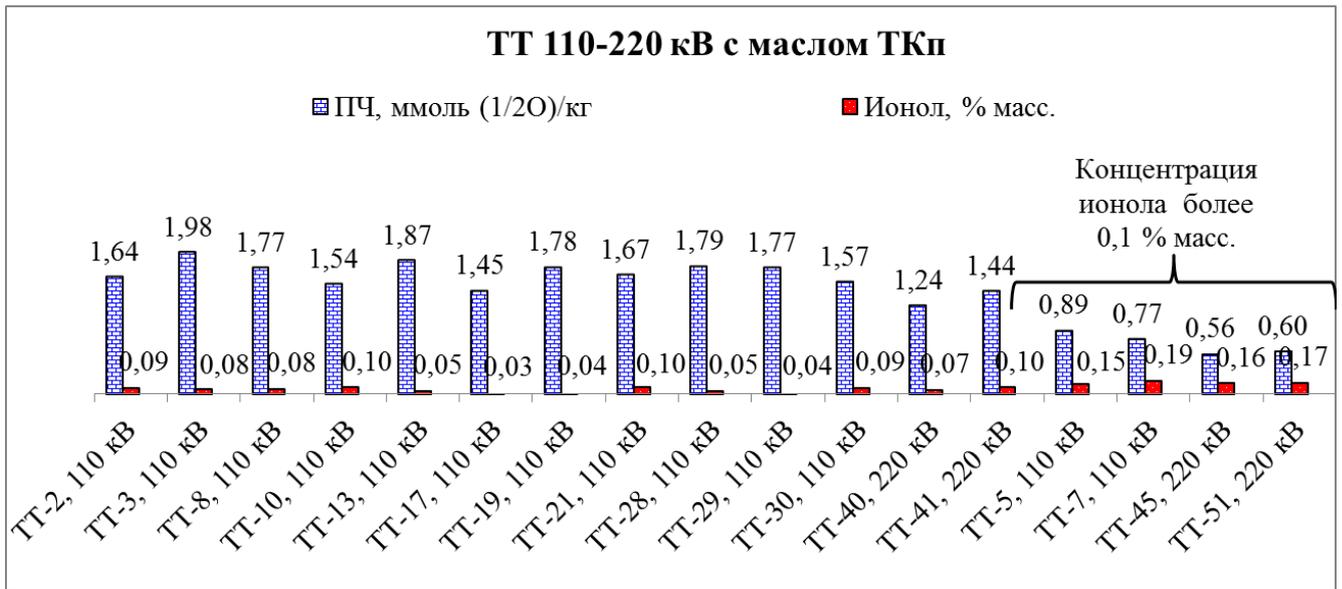


Рисунок 3.5 – Значения *ПЧ* в масле ТКп из ТТ 110-220 кВ

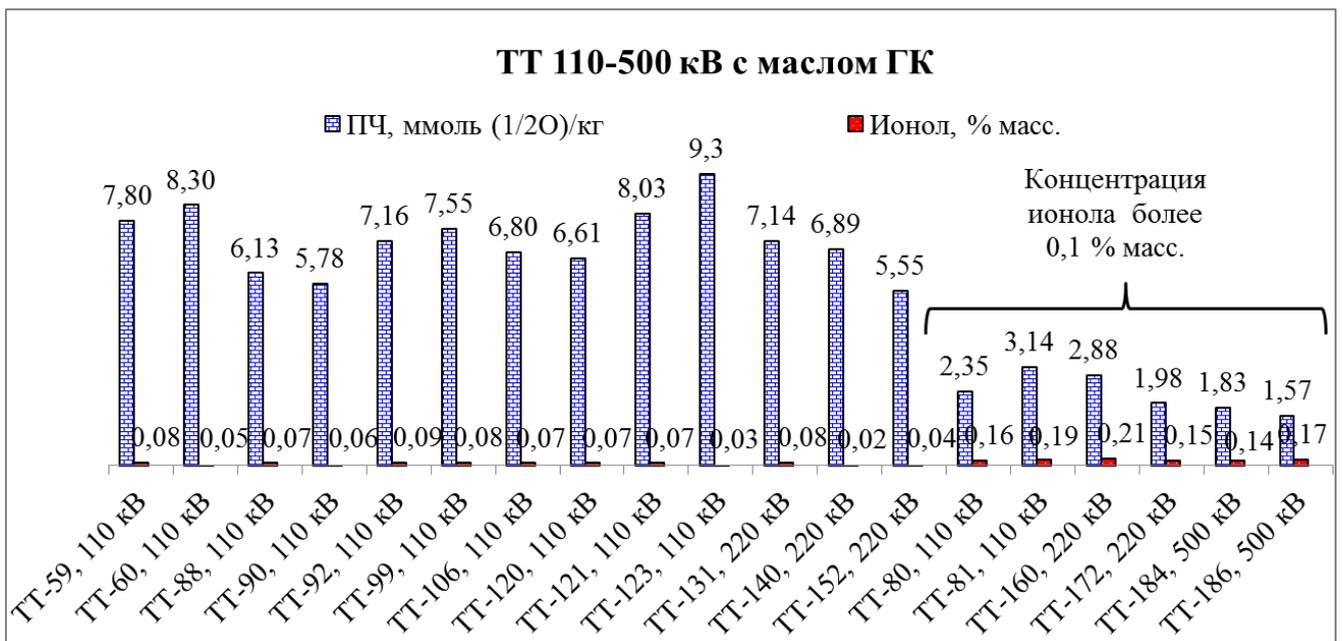


Рисунок 3.6 – Значения *ПЧ* в масле ГК из ТТ 110-500 кВ

Таблица 3.2 – Значение коэффициента корреляции r_{xy} , отражающего зависимость между физико-химическими показателями качества масла

	<i>ТАН</i>	<i>КЧ</i>	<i>ПЧ</i>
<i>И</i>	-0,19	-0,20	-0,57

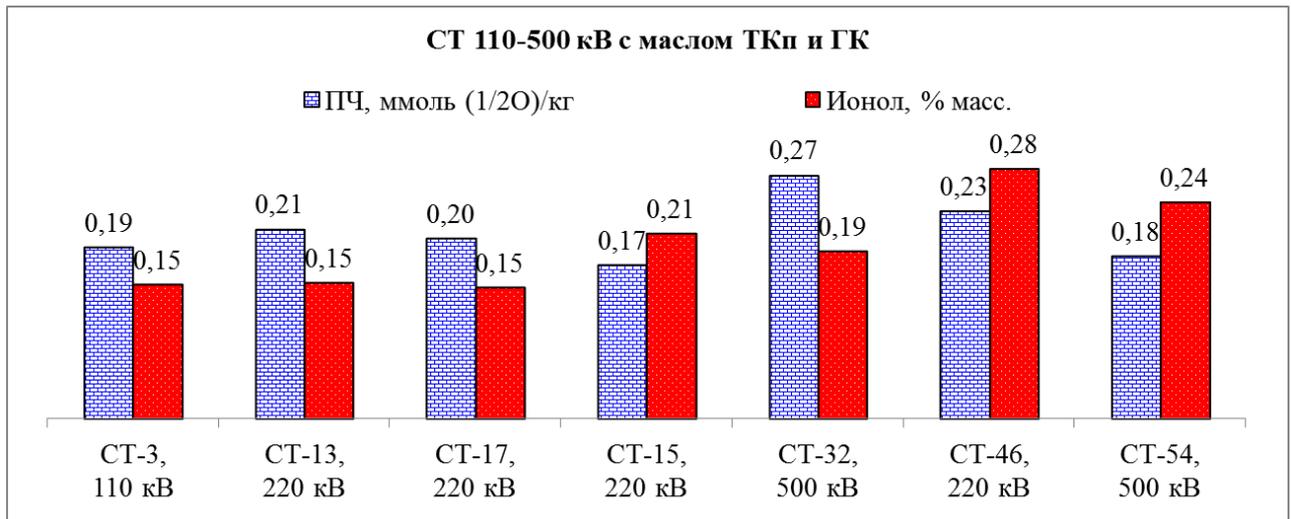


Рисунок 3.7 – Значения ПЧ в масле ТКп и ГК из СТ напряжением 110-500 кВ

Существенная разница в накоплении перекисных соединений заметна для масла ГК (Рисунок 3.5) по сравнению с маслом ТКп (Рисунок 3.6) в измерительных трансформаторах всех классов напряжений. Так значение ПЧ эксплуатационного масла ГК варьируется от 8,33-13,95 ммоль (1/2O)/кг, а масла ТКп почти в 5 раз меньше – от 1,86 до 2,97 ммоль (1/2O)/кг. В отличие от трансформаторов «со свободным дыханием» в высоковольтных трансформаторах с пленочной защитой значение ПЧ масла не превышает 0,3 ммоль активного кислорода (1/2O) на 1 кг масла (Рисунок 3.7). Последнее указывает на эффективную защиту изоляционного масла от активного воздействия молекулярного кислорода воздуха.

Относительно высокое содержание перекисей в рабочих пробах масла марки ГК из ТТ, скорее всего, обусловлено его углеводородным составом. При окислении УВ молекулярным кислородом в жидкой фазе существенное значение имеют особенности их структур. Систематические исследования влияния химического состава масел на их стабильность к окислению, проведенные еще в 30-40-х годах прошлого века Н.И. Черножуковым и С.Э. Крейном, доказали, что парафиновые углеводороды в большей степени подвержены окислению молекулярным кислородом, чем ароматические УВ [322]. При этом наличие вторичных и третичных атомов углерода снижает стабильность УВ к окислению [322, 328].

Исследованиями многих советских ученых установлено, что первичными продуктами окисления УВ, входящих в состав масел, являются гидропероксиды [4, 322, 328, 329]. В результате разложения гидропероксидов и дальнейших реакций в маслах образуются кислые и нейтральные продукты окисления. На рисунке 3.8 приведена общая схема окисления УВ минерального масла на нефтяной основе.

Первичные продукты окисления УВ трансформаторного масла - перекисные соединения, при хорошем доступе кислорода взаимодействуют с его молекулами или активными

радикалами других веществ, превращаются в кислородсодержащие соединения по схеме 3.9. Однако этот процесс реализуется при достаточном уровне тепловой энергии. Иными словами, температура среды, активизирующей реакции окислительного разложения перекисей и гидроперекисей, должна быть гораздо выше 0 °С [329]. Низкие температуры (ниже или около 0 °С) и свободный доступ кислорода воздуха к маслу являются благоприятными условиями для образования и накопления перекисных соединений [329], что и происходит в случае продолжительного низкотемпературного окисления изоляционного масла ГК и ТКп в ТТ.

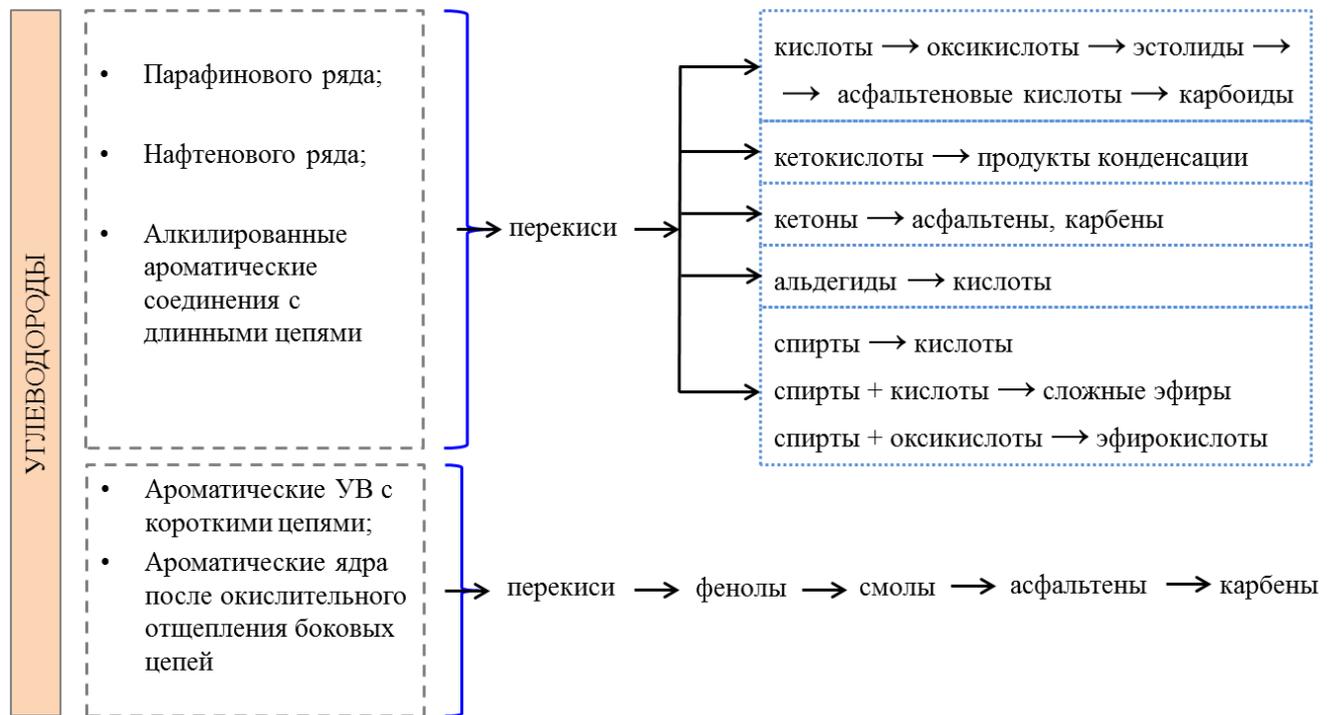


Рисунок 3.8 - Обобщенная схема окисления УВ нефтяного изоляционного масла [2]

Если предположить, что при благоприятных условиях в высоковольтном электрооборудовании (температура выше 0 °С, достаточная концентрация кислорода) все пероксидированные УВ в масле с низким содержанием ионола (менее 0,1 % масс.) «доокислятся» до карбоновых кислот, то значение *KЧ* составит от 0,104 до 0,781 мгКОН на 1 г масла (Таблица 3.3). Реакции с пероксидированными соединениями до сих пор до конца не изучены, а поэтому их поведение в тех или иных условиях весьма непредсказуемы. Известно только то, что они обладают высокой реакционной способностью [329]. Можно лишь предполагать о реакциях, в которых они примут непосредственное участие.

Таблица 3.3 – Значение перекисного числа в трансформаторном масле из ТТ и СТ

ЭО	Класс напряжения, кВ	Марка масла	ТАН, %	КЧ, мгКОН/г масла	И, % масс.	ПЧ, ммоль (1/2O)/кг	*КЧ, мгКОН/г масла
ТТ-2	110	ТКП	5,05	0,021	0,09	2,46	0,138
ТТ-3	110	ТКП	3,13	0,016	0,08	2,97	0,166
ТТ-8	110	ТКП	3,45	0,018	0,08	2,66	0,149
ТТ-10	110	ТКП	0,51	0,016	0,10	2,31	0,129
ТТ-13	110	ТКП	1,51	0,008	0,05	2,81	0,157
ТТ-17	110	ТКП	1,24	0,009	0,03	2,18	0,122
ТТ-19	110	ТКП	1,64	0,006	0,04	2,67	0,150
ТТ-21	110	ТКП	3,20	0,006	0,10	2,51	0,140
ТТ-28	110	ТКП	1,03	0,005	0,05	2,69	0,150
ТТ-29	110	ТКП	1,10	0,011	0,04	2,66	0,149
ТТ-30	110	ТКП	1,27	0,015	0,09	2,36	0,132
ТТ-40	220	ТКП	1,45	0,007	0,07	1,86	0,104
ТТ-41	220	ТКП	0,21	0,009	0,10	2,16	0,121
ТТ-5	110	ТКП	3,14	0,006	0,15	1,34	0,075
ТТ-7	110	ТКП	2,91	0,006	0,19	1,16	0,065
ТТ-45	220	ТКП	1,65	0,012	0,16	0,84	0,047
ТТ-51	220	ТКП	3,02	0,007	0,17	0,90	0,050
ТТ-59	110	ГК	5,76	0,025	0,08	11,70	0,655
ТТ-60	110	ГК	1,21	0,014	0,05	12,45	0,697
ТТ-88	110	ГК	0,64	0,007	0,07	9,20	0,515
ТТ-90	110	ГК	0,57	0,008	0,06	8,67	0,486
ТТ-92	110	ГК	0,33	0,006	0,09	10,74	0,601
ТТ-99	110	ГК	4,31	0,012	0,08	11,33	0,634
ТТ-106	110	ГК	1,64	0,010	0,07	10,20	0,571
ТТ-120	110	ГК	5,14	0,014	0,07	9,92	0,555
ТТ-121	110	ГК	1,70	0,005	0,07	12,05	0,675
ТТ-123	110	ГК	2,01	0,015	0,03	13,95	0,781
ТТ-131	220	ГК	0,76	0,005	0,08	10,71	0,600
ТТ-140	220	ГК	0,54	0,004	0,02	10,34	0,579
ТТ-152	220	ГК	1,15	0,003	0,04	8,33	0,466
ТТ-80	110	ГК	2,56	0,025	0,16	3,53	0,197
ТТ-81	110	ГК	0,34	0,006	0,19	4,71	0,264
ТТ-160	220	ГК	1,43	0,007	0,21	4,32	0,242
ТТ-172	220	ГК	1,52	0,010	0,15	2,97	0,166
ТТ-184	500	ГК	1,16	0,013	0,14	2,75	0,154
ТТ-186	500	ГК	2,11	0,014	0,17	2,34	0,132
СТ-3	110	ТКП	1,54	0,022	0,15	0,19	0,011
СТ-13	220	ТКП	0,23	0,008	0,15	0,21	0,012
СТ-17	220	ТКП	0,18	0,002	0,15	0,20	0,011
СТ-15	220	ТКП	0,13	0,001	0,21	0,17	0,010
СТ-32	500	ТКП	0,23	0,001	0,19	0,27	0,015
СТ-46	220	ГК	0,23	0,004	0,28	0,23	0,013
СТ-54	500	ГК	0,01	0,001	0,24	0,18	0,010

Примечание: *КЧ, мгКОН/г масла – потенциально возможное значение КЧ масла в случае превращения всех гидроперексидов и перекисей в кислоты.

Активные радикалы, образующиеся в результате диссоциации перекисной связи, способны индуцировать не только цепные радикальные реакции окисления УВ, но и запускать процесс полимеризации УВ. В результате полимеризации непредельных УВ (алкены, алкадиены) образуются, так называемые *X*-воска [329]. Данные воскообразные отложения зачастую обнаруживаются на бумажно-масляном изоляционном остоле маслонаполненных высоковольтных вводов. В публикации В.Н. Осотова, также отмечается о подобных отложениях и в изоляции измерительных трансформаторах тока типа ТФЗМ-110 кВ [330]. По-видимому, полимеризованные УВ в совокупности с комплексом других полярных продуктов окисления масла обладают высокой проводимостью. Вполне вероятно, что отложения *X*-воска являются очагами локальных перегревов и развития пробоя, которые способствует выходу маслонаполненного высоковольтного оборудования из строя [299, 330, 331]. На рисунке 3.9 показаны несколько иллюстраций воскообразных отложений и очаги развития пробоя зафиксированных при разборе высоковольтных вводов.



Рисунок 3.9 – Воскообразные отложения между слоями бумажно-масляной изоляции: *а)* высоковольтный ввод 220 кВ с маслом ГК [330]; *б)* высоковольтный ввод 110 кВ с маслом Т-750 (ПАО «ФСК ЕЭС») [299]; *в)* высоковольтный ввод 110 кВ с маслом ГК (ПАО «ФСК ЕЭС»)

Резюмируя вышесказанное, можно отметить наиболее важные моменты. Значения коэффициента корреляции равное 0,571 указывает, что между показателями – *ПЧ* и *И* существует связь средней силы. С уменьшением концентрации ионов (особенно ниже 0,1 % масс.) в масле накапливается много пероксидных соединений. Интенсивному генерированию перекисей и гидроперекисей в жидкой изоляции способствует низкая температура и свободный доступ кислорода воздуха. Таким условиям отвечает эксплуатация масла в ТТ. Наиболее вероятно, что постепенное нагревание масла с высоким значением *ПЧ*, сильно интенсифицирует его окисление с заметным сокращением индукционного периода. Резкое нагревание масла, содержащее большое количество пероксидированных углеводов

различного строения, до высоких температур (выше 150 °С), может привести к взрыву, поскольку многие перекисные соединения способны детонировать [329]. Вполне возможно, что возникновение искры достаточной мощности, также спровоцирует детонацию перекисей. Не исключено, что наличие большого количества пероксидированных УВ в масле (о чем указывало низкая концентрация ионола или вообще его отсутствие) способствовало выходу из строя нескольких измерительных маслонаполненных трансформаторов типа ТФРМ на ПС Итатская-1150 кВ [332]. Иными словами, большое количество гидроперекисных соединений различного строения, может быть «миной замедленного действия», как в плане резерва для лавинообразного генерирования продуктов окисления, так и в смысле усиления разрядных процессов в изоляции ЭО.

3.3 Исследование влияния перекисных соединений на электрическую прочность трансформаторного масла и бумажной изоляции

Перекисное число позволяет понять общее содержание перекисей и гидроперекисей, без установления химических структур конкретных соединений. Устойчивость пероксидов и гидропероксидов различная. Некоторые представители являются взрывоопасными, способными детонировать даже от толчка или при небольшом повышении температуры (например, гидроперекись метила $\text{CH}_3\text{-O-O-H}$, гидроперекись формила H-C(O)-O-OH , перекись этила $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-O-C}_2\text{H}_5$ и др.) [329].

Многие перекисные соединения нестойкие в индивидуальном виде, но в смеси с трансформаторным маслом их взрывоопасный эффект, скорее всего, в некоторой степени снижается. Однако при высоком содержании пероксидированных УВ в сильноувлажненном масле заметно уменьшается его способность противостоять высокой напряженности электрического поля. При проведении экспериментов нами, было зафиксировано, что в окисленном масле с высокой концентрацией воды (48,5 г/т) и перекисных соединений (более 8 ммоль активного кислорода ($1/2\text{O}$) на 1 кг масла) визуально наблюдается очень интенсивная и затяжная дуга в процессе проведения измерения пробивного напряжения (Рисунок 3.10, б). Электрический пробой масла произошел при 19 кВ. В то время как, в сухом масле ($W = 8,3$ г/т и $ПЧ = 8,7$ ммоль ($1/2\text{O}$)/кг масла) дуга между электродами по продолжительности и интенсивности существенно слабее, а пробивное напряжение масла – 61 кВ (Рисунок 3.10, а). Увлажненное масло ($W = 47$ г/т) само по себе имеет низкую электрическую прочность масла ($U_{np} = 28$ кВ), но в присутствии относительно небольшого количества перекисей ($ПЧ = 2,4$ ммоль ($1/2\text{O}$)/кг масла) интенсивность дуги между латунными электродами значительно

меньше (Рисунок 3.10, в), чем в случае высокого содержания пероксидированных УВ (Рисунок 3.10, б).

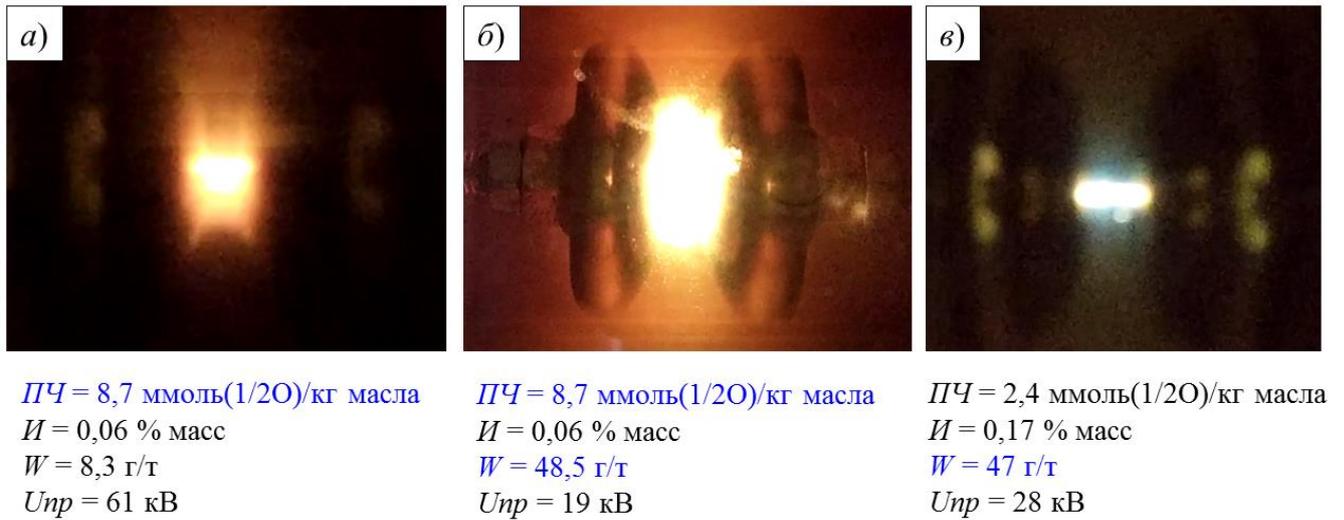


Рисунок 3.10 – Пробой трансформаторного масла ГК с разными значениями ФХ показателей

В разделе 3.2 была затронута проблема образования воскообразных отложений на внешних слоях, а также между слоями бумажно-масляной изоляции высоковольтного оборудования. Вопросы образования X-восков при старении трансформаторного масла обсуждаются специалистами и экспертами на конференциях, семинарах и в рабочем порядке [299, 330]. Выдвигается гипотеза, что отложения X-воска являются очагами локальных перегревов и развития пробоя, которые способствует выходу маслонаполненного высоковольтного оборудования из строя [299, 330, 331].

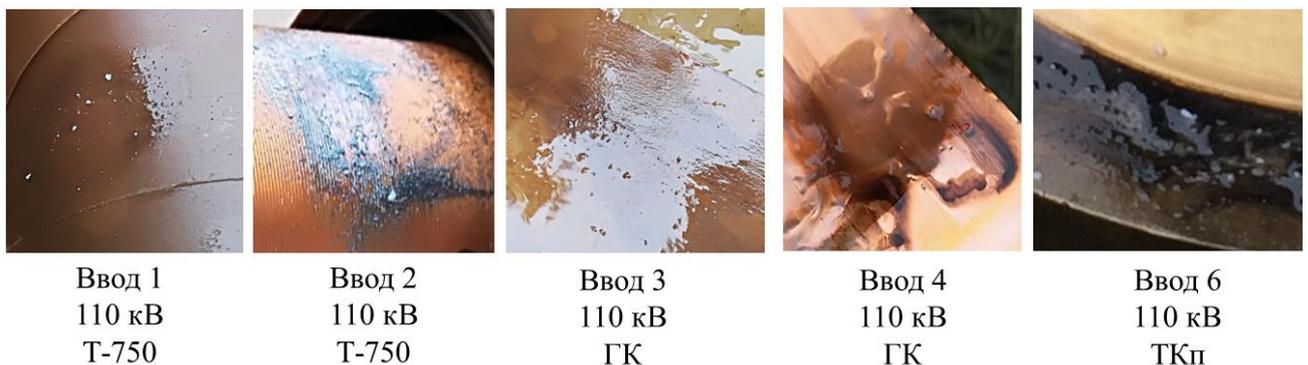


Рисунок 3.11 - Внешний вид воскообразных отложений на различных частях высоковольтных вводов с БМИ

Изучение состава воскообразных отложений из маслонаполненного высоковольтного оборудования ранее сообщалось в работе [333]. Однако в литературе отсутствует сведения о влиянии воскообразных отложений на изоляционные характеристики бумажно-масляной

изоляции. Поэтому нами проведено исследование не только состава воскообразных отложений, но и оценка влияния этих отложений на электрическую прочность электрокартона.

В качестве объектов исследования были взяты воскообразные отложения на различных частях высоковольтных вводов с бумажно-масляной изоляцией (БМИ). На рисунке 3.11 представлены иллюстрации таких отложений для нескольких высоковольтных вводов, обнаруженные при их детальном разборе. Срок эксплуатации вводов более 30 лет. Наиболее полное описание образцов приведено в таблице 3.4.

Таблица 3.4 – Характеристика образцов воскообразных отложений из высоковольтных вводов

Наименование образца в исследовании	Тип ввода	Марка масла	Место отбора	Причина отбраковки ввода
Ввод 1	БМВУ-15-110/1000	Т-750	Между слоями БМИ	Превышение нормируемых значений концентраций газов, растворенных в масле
Ввод 2	ГМВБ-15-110/2000	Т-750	Медный остов	
Ввод 3	БМВУ-15-110/1000	ГК	Между слоями БМИ	
Ввод 4	ГМВБ-15-110/2000	ГК	Медная обкладка	
Ввод 5	БМВП-15-220/2000	ТКп	Между слоями БМИ	
Ввод 6	ГМВБ-15-110/2000	ТКп	Нижний фланец	

Отбор воскообразных отложений из высоковольтных вводов производился путем смыва их смесью растворителей (изооктан, четыреххлористый углерод, петролейный эфир 40/70, этанол, в соотношении 0,25:0,25:0,25:0,25). После чего проводилось вакуумное концентрирование смеси растворителей с растворенными воскообразными отложениями до объема 100 мл. Концентрирование проводили в ротационном вакуумном испарителе ИКА WERKE RV 10 digital, задавая скорость вращения колбы 50 об/мин и температуру 50 °С, вакуум поддерживался на уровне 200 мм рт. ст. Содержание экстрактивных веществ варьировалось в пределах 31-43 %. Далее в концентрированных смывах из различных частей высоковольтных вводов определялось перекисное число (*ПЧ*).

С целью оценки влияния химического состава отложений на изоляционные свойства бумажной изоляции было проведено дополнительные экспериментальное исследование. В настоящем опыте использовались образцы электрокартона марки ЭТМ-1,5 толщиной 1,5 мм. Плотность 0,89 кг/дм³. Электрокартон марки ЭТМ применяется в качестве изоляционных прокладок в трансформаторах и аппаратах с масляной изоляцией. Перед проведением эксперимента образцы электрокартона были высушены в вакуумном сушильном шкафу (650

Па) в течение 24 часов при температуре 105 °С до остаточного содержания влаги 1,0-1,5 %. Образцы картона, подготовленные в виде полос (шириной 6 см и высотой 10 см), помещались в стеленные ванночки, закрывались плотными крышками и пропитывались смывами в течение суток при комнатной температуре. После пропитки нарезки картона подсушивались при температуре 40 °С в вакуумном шкафу. Затем помещались в ячейку стандартного пробойника, зажимались электродами и заливались чистым сухим трансформаторным маслом (с $W=3\div 5$ г/т).

Подготовленные таким образом образцы электрокартона, пропитанные смывами воскообразных отложений, подвергали испытаниям на электрическую прочность. Параллельно было проведено испытание увлажненного картона с остаточным влагосодержанием (W) равным (5,2÷5,9) %, а также проведены измерения электрической прочности картона, пропитанного смесью растворителей (изооктан, четыреххлористый углерод, петролейный эфир 40/70, этанол). При этом смесь растворителей предварительно очищалась от воды и других примесей.

Таблица 3.5 – Содержание перекисных соединений в воскообразных отложениях из высоковольтных маслонаполненных вводов напряжением 110-220 кВ

Показатель	Ввод 1, Т-750, 110 кВ	Ввод 2, Т-750, 110 кВ	Ввод 3, ГК, 110 кВ	Ввод 4, ГК, 110 кВ	Ввод 5, ТКп, 220 кВ	Ввод 6, ТКп, 110 кВ
ПЧ [ммоль (1/2 O)/кг]	15,5	11,2	33,8	25,5	11,8	8,9

В таблице 3.5 приведены результаты испытаний смывов, содержащих воскообразные отложения. Концентрированные смывы, а значит, отложения содержат большое количество первичных продуктов окисления (перекисные соединения) трансформаторного масла. Об этом свидетельствуют значения *ПЧ* (от 11,2 до 33,8 ммоль активного кислорода на кг продукта). Согласно значениям *ПЧ*, большее количество перекисных соединений образуется в парафиновом масле (ГК). При этом количество перекисей и гидроперекисей значительно ниже в отложениях, взятых на металлических частях ЭО (ввод 2, ввод 4, ввод 6). Последнее связано с тем, что металлы катализируют процессы окисления УВ масла, превращая их преимущественно в кислоты и эфиры [322, 329]. Как было отмечено выше, углеводородные компоненты с ненасыщенными связями в присутствии пероксидированных соединений способны вступать в реакцию полимеризации. В результате полимеризации непредельных УВ различного строения образуются, так называемые X-воска [329]. В свою очередь, воскообразные отложения, являются центром концентрирования других соединений, которые в совокупности могут оказывать отрицательное влияние на электроизоляционные свойства бумаги и масла.

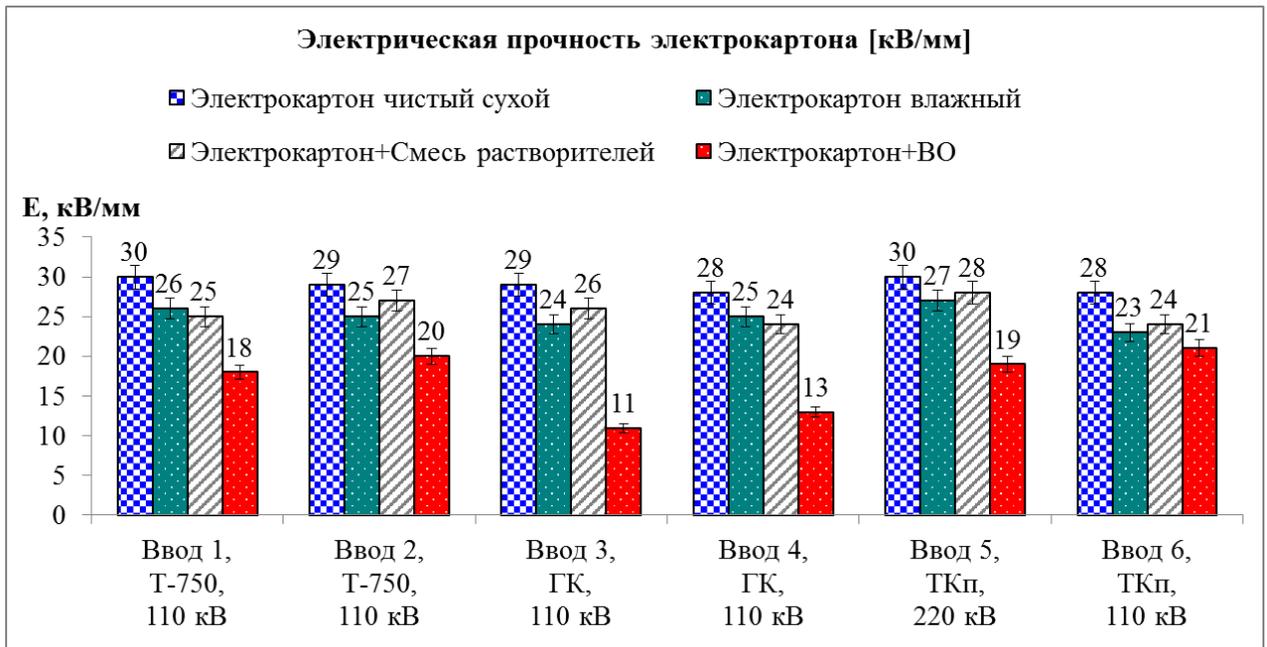


Рисунок 3.14 – Электрическая прочность картона, пропитанного смывами воскообразных отложений из высоковольтных маслонаполненных вводов напряжением 110-220 кВ

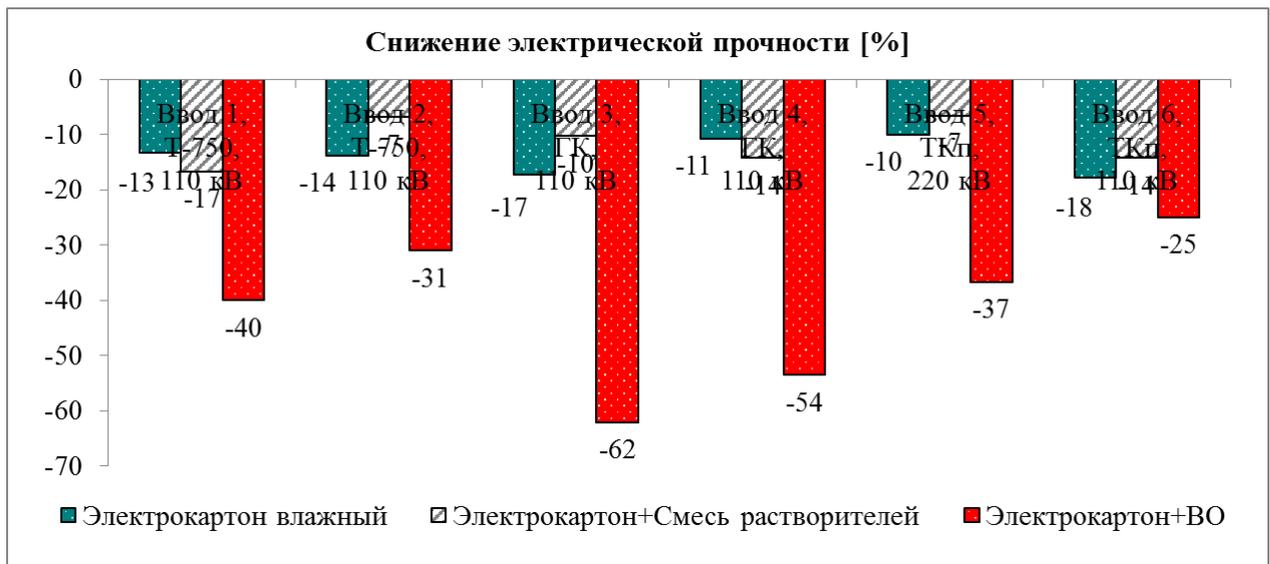


Рисунок 3.15 – Снижение электрической прочности картона, пропитанного смывами воскообразных отложений из высоковольтных маслонаполненных вводов напряжением 110-220 кВ

Результаты опытов по влиянию состава воскообразных отложений на электрическую прочность бумажной изоляции представлены на рисунках 3.13 и 3.14. Электрическая прочность сухого картона, пропитанного сухим трансформаторным маслом составляет 28-30 кВ/мм. Картон, пропитанный смесью растворителей и увлажненный картон (с остаточным влагосодержанием от 5,2 до 5,9 %) имеют практически одинаковые значения электрической прочности – (23-28) кВ/мм (Рисунок 3.13). Существенное снижение электрической прочности

электрокартона происходит при его пропитке смывами, содержащие большие значения ПЧ (Рисунок 3.14). Образцы картона с воскообразными отложениями из ввода 3 и 4 имеют самые низкие значения электрической прочности – 11 и 13 кВ/мм соответственно. Электрокартон, пропитанный смывами воскообразных отложений из высоковольтных вводов 1, 2, 5 и 6 несколько выше (18, 20, 19 и 21 кВ/мм соответственно). Тем не менее, электрокартон с воскообразными отложениями значительно теряет свои электроизоляционные свойства – электрическая прочность образцов снижается на 31-62 % по сравнению с сухим картоном ($W=1,0\div 1,5$ %), пропитанным сухим маслом ($W=3\div 5$ г/т) (Рисунок 3.14).

Первичные (перекиси) и вторичные (альдегиды, кетоны, кислоты и др.) продукты окисления трансформаторного масла не только оказывают существенное влияние на снижение электрической прочности изоляции, но и интенсифицируют процессы старения изоляционных материалов. Так известно, что относительно невысокая концентрация перекисей при совместном содержании их с низкомолекулярными кислотами в масле существенно увеличивает силу последних на ускорение процесса старения изоляции в целом [240, 241, 242]. Кроме того, перекисные соединения в присутствии даже небольшого количества органических кислот и воды вызывают сильную коррозию металлов [322]. Таким образом, совместное наличие продуктов старения масла, в том числе воды и активных соединений - перекисей, приводит к синергическому эффекту, который выражается в интенсификации старения целлюлозной изоляции [240, 241, 323]. В рабочих условиях, бумажная изоляция высоковольтного маслонаполненного ЭО всегда находится в увлажненном состоянии. Так, в пропитанной маслом бумажной изоляции СТ с пленочной защитой, находящиеся в эксплуатации продолжительное время, влагосодержание составляет 2,0 - 4,7 %, а в «свободнодышащих» высоковольтных трансформаторах содержание воды значительно выше - в среднем 7,8 % [4, 323]. Из выше сказанного следует, что эксплуатация изоляционных материалов всегда будет сопровождаться их старением. Однако процесс деструкции трансформаторного масла и бумажной изоляции, связанные с их окислением под влиянием различных факторов, можно замедлить, используя определенные способы улучшения их химической стабильности. Последнее, несомненно, положительно отразится на продлении жизненного цикла изоляционных материалов в высоковольтном маслонаполненном оборудовании.

Выводы по третьей главе

На основании многолетних плановых испытаний трансформаторного масла ТКп с использованием традиционного метода (газовая хроматография с пламенно-ионизационным

детектором) выявлено большое количество проб масла из баков высоковольтных трансформаторов тока напряжением 110-500 кВ, в которых содержание антиокислительной присадки (ионол) значительно ниже предельно-допустимого значения. Концентрация присадки ниже 0,1 % масс. указывает на практическую полную выработку ингибитора окисления в масле ТКп из высоковольтных трансформаторов и должно сопровождаться ухудшением состояния масла. Однако, несмотря на низкие концентрации ионола, электроизоляционные характеристики масла остаются на приемлемом эксплуатационном уровне, что противоречит закономерности, ранее выявленной другими исследователями.

Впервые с применением газовой хроматографии с масс-селективным детектором, обеспечивающей высокую степень структурной информации, в пробах масла ТКп и ГК из высоковольтных трансформаторов напряжением 110-500 кВ обнаружены и идентифицированы структуры некоторых фенольных соединений (2,6-ди-*трет*-бутилфенол; 2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-бензохинон). Данные соединения, аналогично ионолу, обладают антиокислительными свойствами и продолжают выполнять функции ингибитора в масле. При этом в наибольшем количестве фенольные соединения обнаружены в ароматическом масле ТКп.

По адаптированной методике проведено определение перекисного числа в рабочих пробах масла ТКп и ГК из баков измерительных трансформаторов тока. Анализ полученных результатов выявил, что значение *ПЧ* в пробах масла с низким содержанием ионола (менее 0,1 % масс.) в 2-4 раза выше, чем в масле с концентрацией присадки более 0,1 % масс. При этом наибольшее количество перекисных соединений обнаружено в масле ГК (в 3-4 раза больше, чем в масле ТКп). Экспериментально показано негативное влияние перекисных соединений на электрическую прочность трансформаторного масла, а именно, масло с относительно высоким *ПЧ* и влагосодержанием имеет пробивное напряжение в 1,5 раза ниже, чем масло с высоким содержанием воды. Кроме того, в увлажненном масле с высоким *ПЧ* при подаче высокого переменного напряжения между электродами фиксируется очень интенсивная и затяжная дуга.

Несмотря на наличие «естественных» ингибиторов окисления в процессе продолжительного старения в масле образуются воскообразные отложения. Проведено исследование таких отложений, взятых из разных частей демонтированных высоковольтных маслonaполненных вводов напряжением 110-220 кВ. По адаптированным методикам в отложениях определены значения перекисного числа. Наибольшее содержание перекисных соединений обнаружено в воскообразных отложениях из высоковольтных вводов 110-220 кВ, которые продолжительное время эксплуатировались с парафиновым маслом ГК. Специальный эксперимент показал, что электрическая прочность электрокартона, пропитанного воскообразными отложениями (ТКп, Т-750, ГК), снижается на 31-62 % по сравнению с сухим чистым электрокартоном.

ГЛАВА 4 СПОСОБЫ МИНИМИЗАЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ И УЛУЧШЕНИЯ ИХ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ

В предыдущей части исследования показано, что эксплуатационное масло из действующего маслonaполненного высоковольтного оборудования содержит первичные продукты окисления - перекиси и гидроперекиси, на наличие которых указывает определенные значения *ПЧ*. Особенно высокие значения *ПЧ* получены в пробах масла ГК с низкой концентрацией ионола. Перекисные соединения являются своего рода резервом для лавинообразного образования вторичных продуктов окисления - альдегиды, кетоны, спирты, кислоты, эфиры и т.д. Кроме того, пероксидированные углеводороды усиливают негативное влияние других микропримесей на электроизоляционные свойства масла и бумажной изоляции. Поэтому существует необходимость усиления стойкости масла к окислению, особенно в условиях низких температур. Такие условия характерны для масла, эксплуатируемого в трансформаторах тока, трансформаторах напряжения, высоковольтных вводах, устройствах РПН, маслonaполненных высоковольтных выключателях.

4.1 Увеличение стойкости парафинового изоляционного масла к окислению путем введения антиокислительных присадок

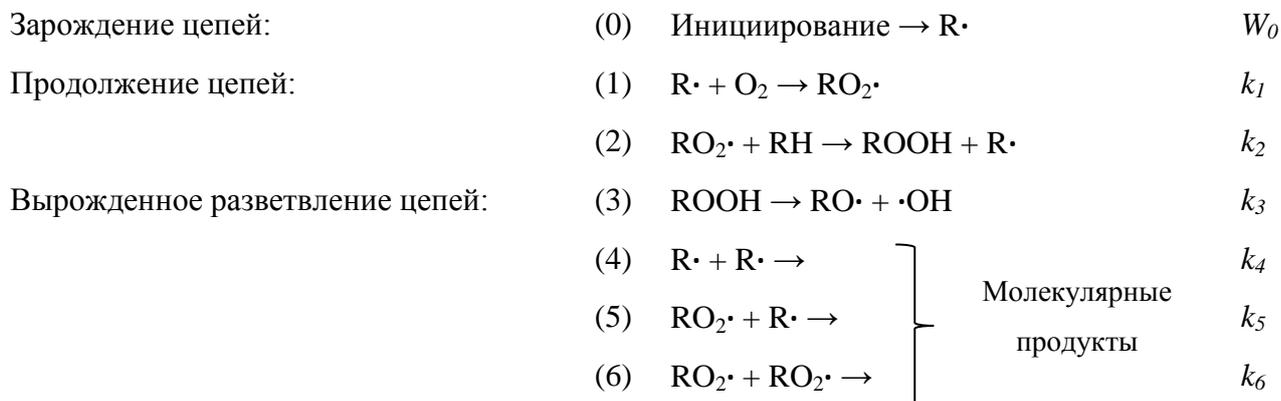
4.1.1 Установление эффективности работы антиокислительной присадки ионол при различных температурах

В эксплуатационных условиях под влиянием различных факторов (при взаимодействии O_2 с молекулами основного вещества или примесями, при гомолитическом распаде примесных соединений, следовых количеств металлов переменной валентности, разрядов различной мощности, под воздействием облучения и пр.) происходит зарождение цепей окисления углеводородов масла (Схема 4-1, реакция 1). Со временем главным источником радикалообразования становится реакция 3, которая обуславливает самоускоренное развитие процесса окисления углеводородов масла [334].

Все, что может способствовать превращению радикалов в стабильные молекулы и таким образом мешает регенерации радикалов или затрудняет их образование и накопление в продукте, должно тормозить окисление. Чтобы противоокислитель мог предохранить масло от окисления, его действие должно быть направлено на обрыв реакционной цепи путем уменьшения количества образующихся радикалов. При всем структурном и многофункциональном многообразии известных антиокислителей наиболее эффективными ингибиторами антирадикального действия являются на сегодняшний день производные

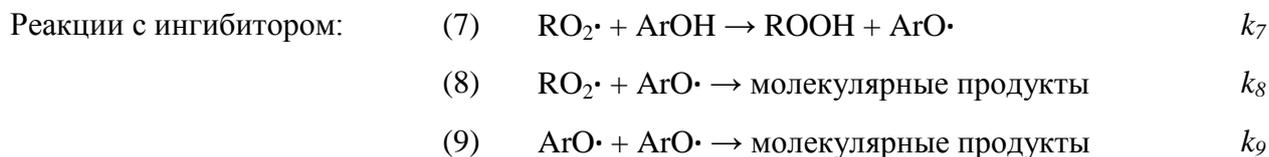
алкилированных фенолов [334-337]. Действие молекул алкилфенолов, основано на том, что ингибитор (ArOH) отдает свой водород радикалам основного окисляющегося вещества (по реакции 7, схема 4-2), переводя их, таким образом, в неактивное состояние (реакция 7-9) и заменяя их радикалами ArO·, не способными в силу своей относительно малой активности регенерировать радикалы и продолжать цепь (Схема 4-2) [334].

Схема 4-1



где RH - субстрат окисления; R·; RO· и RO₂· - алкильный, алкоксильный и алкилпероксидный радикалы, соответственно; W₀ - скорость зарождения цепей; k₁-k₆ - константы скоростей соответствующих реакций.

Схема 4-2



где ArOH и ArO· - соответственно молекула и радикал алкилфенола; k₇-k₉ - константы скоростей соответствующих реакций.

В число алкилфенолов входит ионол (2,6-ди-*трет*-4-метилфенол), широко применяемый для стабилизации окисления трансформаторных масел. По механизму действия ионол относится к ингибиторам окисления третьей группы. Такие вещества способны тормозить окисление углеводородов при введении присадок во время индукционного периода или в автокаталитической стадии, но при относительно неразвившемся процессе окисления. Напомним, что вещества, обладающие антиокислительными свойствами, принято делить на три группы. Противокислители первой группы (*n*-гидроксидифениламин, фенил- α -нафтиламин) способны тормозить окисление нефтепродуктов, если их вносят в реакционную среду по окончании индукционного периода. Их противокислительный эффект обуславливается только подавлением зарождения активных частиц (радикалов) в начальной стадии процесса. Механизм действия антиокислительных присадок второй группы связывают с их способностью не только

тормозить образование активных радикалов в начальной стадии цепного процесса, но и разлагать уже образовавшиеся пероксиды, переводя их в стабильное состояние и не допуская, таким образом, распространения цепей.

Антиокислительная присадка ионол должна ингибировать скорость реакций радикально-цепного окисления УВ, а соответственно замедлять процесс генерирования гидроперекисей и перекисей. Согласно [328] ионол относится к противooкислителям третьей группы. Такие соединения способны тормозить окисление УВ при введении присадок во время индукционного периода или в автокаталитической стадии, но при относительно неразвившемся процессе окисления. Механизм действия присадки заключается в улавливании пероксидных радикалов $ROO\cdot$ и переводе их в различные неактивные соединения, тем самым, не допуская распада пероксида на новые радикалы, ведущие к разветвлению цепного процесса. Известно, что пространственно-затрудненные фенолы, к которым относится ионол (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол), наиболее эффективно стабилизируют окисление минеральных масел в ограниченном диапазоне температур [328]. К сожалению, в литературе не приводится конкретный температурный диапазон, в котором эффективность противooкислителя достаточно высокая. Но, по всей видимости, при низкотемпературном окислении УВ масла активность молекул ионола по отношению к гидропероксидным и пероксидным радикалам весьма низкая. Ингибитор не справляется с задачей подавления зарождения радикалов в начальной стадии процесса, а тем более на стадии автоускорения. Более того, когда в окисляющейся системе накопился гидропероксид $ROOH$, то феноксильные радикалы $PhO\cdot$ реагируют с ним с образованием $ROO\cdot$, то есть равновесие сдвигается в сторону образования перокси-радикалов. Другими словами, ионол расходуется, но при этом не сдерживает начавшееся радикально-цепное окисление УВ масла.

Как было показано в главе 3, в парафиновом масле ГК после многолетней эксплуатации в трансформаторах тока «со свободным дыханием» содержится большое количество перекисей и гидроперекисей. В данном эксперименте мы попытались воссоздать аналогичные условия, а именно получить пероксидированное масло и затем оценить эффективность работы антиокислительной присадки ионол при разных температурах окисления. Эксплуатационное масло с высоким значением *ПЧ* (от 5 до 6 ммоль активного кислорода на 1 кг масла). Далее процесс окисления с генерированием перекисей и гидроперекисей происходил в результате контактирования масла с кислородом воздуха (при атмосферном давлении) на протяжении всего термоокисления. Термическое окисление проводили при разных температурах в диапазоне от минус 20 °С до 120 °С.

В процессе старения проб масла осуществлялся контроль расходования присадок, а также накопления перекисей по *ПЧ*. Определение концентрации присадок в масле (ионол и 2,6-

ди-трет-бутилфенол) при их совместном присутствии осуществлялось по специально разработанной нами методике (Приложение А).

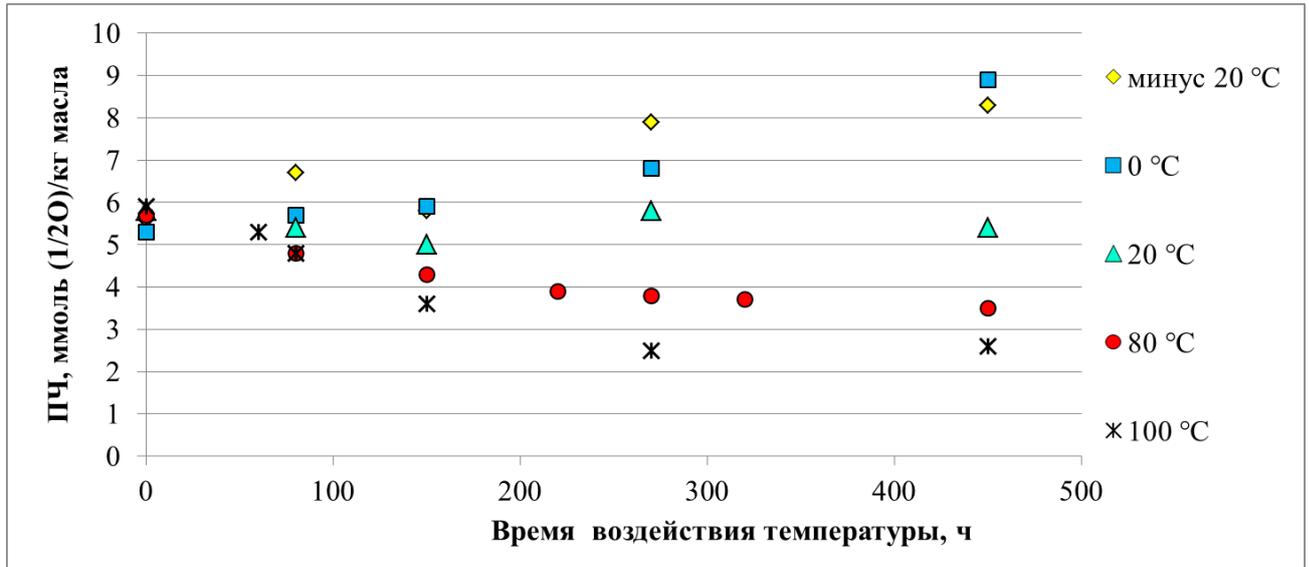


Рисунок 4.1 - Изменение ПЧ в процессе продолжительного окисления масла ГК при разных температурах

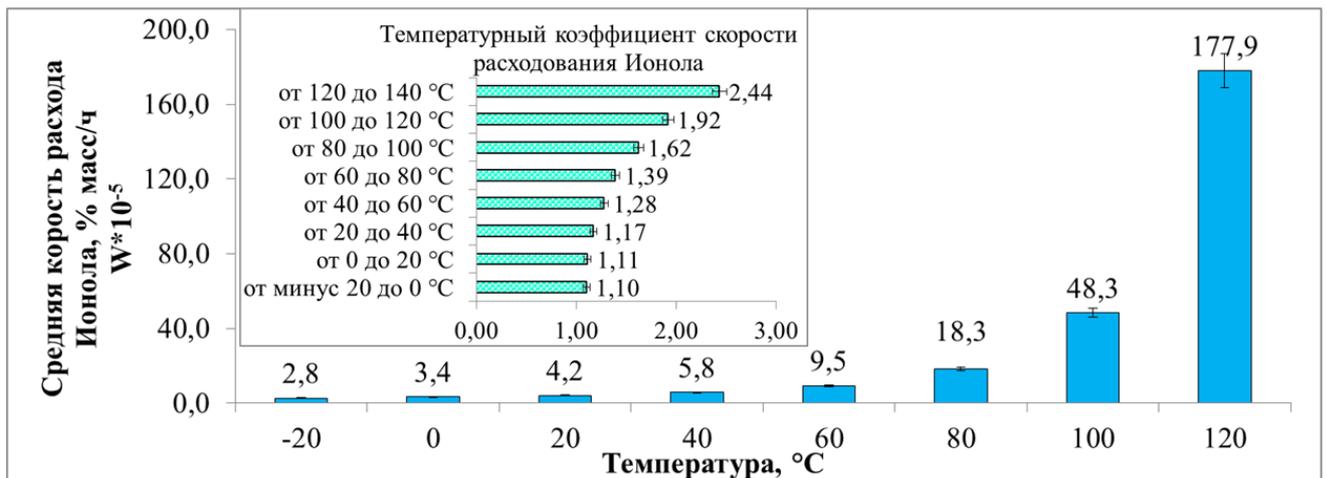


Рисунок 4.2 - Средняя скорость расхода Инола в процессе продолжительного окисления масла ГК при разных температурах

На рисунке 4.1 видно, что окисление ингибированного масла при низких температурах (от минус 20 °C до 0 °C) сопровождается ростом значения ПЧ. Последнее указывает на низкую эффективность работы антиокислительной присадки при отрицательных температурах. Согласно полученным данным, инол активно работает лишь при положительных температурах - выше 20 °C. В этом случае значение ПЧ в процессе термоокислительной деструкции масла либо остается на том же уровне, либо уменьшается (Рисунок 4.1), а скорость расхода ингибитора увеличивается (Рисунок 4.2). При температуре 80 °C скорость расходования присадки составила $1,83 \cdot 10^{-4}$ % масс/час. Р.А. Липштейн указывает значение скорости расхода

ингибирующей присадки в масле порядка $2,66 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с) [4, 327]. Выполнив пересчет концентраций из одной единицы измерения по формуле 4.1 можно убедиться, что скорость расходования в работе [4] значительно выше, чем полученные в настоящих опытах ($2,01 \cdot 10^{-9}$ моль/(л·с)). Связано это с тем, что скорость расхода ионола установлена автором [327] на основании результатов, измеренных в ходе очень жесткого кинетического режима окисления масла, а именно при избытке доступа кислорода (скорость подачи кислорода 200 мл/мин) и температуре 120 °С (катализатор медная пластина). Данные условия применяются для ускоренного окисления по ГОСТ 981. Однако условия в данном методе достаточно далеки от «естественного» старения изоляционных жидкостей в электрооборудовании.

$$V_{II} [\text{моль}/(\text{дм}^3 \cdot \text{с})] = \frac{W_{II} [\% \text{ масс} / \text{час}] \cdot \rho [\text{г}/\text{дм}^3]}{100 \cdot M_{II} [\text{г}/\text{моль}] \cdot 3600 [\text{с}]} \quad 4.1$$

где W_{II} - скорость расхода ионола в [% масс/час]; M_{II} - молярная масса ионола (220,35 г/моль); V_{II} - скорость расхода ионола в [моль/(дм³·с)]; ρ - плотность трансформаторного масла [г/дм³]; (3600) - количество секунд в одном часу.

Интересно, что при окислении масла не всегда соблюдается температурное правило Вант-Гоффа. По нашим данным, правило работает лишь при температуре выше 120 °С, а в других исследованных температурных диапазонах коэффициент Вант-Гоффа для реакции расходования ионола не превышает 2. О том, что правило Вант-Гоффа не является строгим, так как температурный коэффициент окисления углеводородов меняется с температурой и зависит от среды окисления, еще в 1949 году в своих работах отмечал К.И. Иванов [332].

4.1.2 Стабилизация окисления трансформаторного масла с помощью фенольных ингибиторов

Как было установлено выше, антиокислительная присадка ионол эффективно защищает пероксидированное трансформаторное масло от дальнейшего окисления при положительных температурах - выше 20 °С. При низких температурах ионол не стабилизирует масло, содержащее большое количество перекисей и гидроперекисей, от дальнейшего окисления. Поэтому требуется усиление антиокислительных свойств трансформаторного масла с целью успешного его использования в высоковольтном оборудовании, в том числе в условиях низких температур.

В данной части исследования пробы эксплуатационного масла, взятого из высоковольтных трансформаторов, были разделены на 4 партии. Первая партия масла окислялась без добавления ингибиторов окисления. Ко второй и третьей партии масла был

добавлен ионол в количестве 0,2 % масс. и 0,4 % масс. соответственно. К пробам масла из четвертой партии добавили два ингибитора - ионол в концентрации 0,2 % масс. и 2,6-ди-*трет*-бутилфенол в количестве 0,2 % масс. После чего, пробы масла всех партий подвергались продолжительному температурному воздействию со свободным доступом воздуха к поверхности масла. Считается, что при высоких температурах преобладает образование промежуточных ионных форм и продуктов пиролиза, в то время как содержание пероксидных и свободнорадикальных промежуточных продуктов снижается [328]. Поэтому эффективность работы антиокислительных присадок (ионола и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола) в дальнейших экспериментах оценивали при температуре 80 °С.

Кинетика окисления масел при постоянной и относительно невысокой температуре такова. В начальной стадии окисления в масле не наблюдается видимых изменений - этот период носит название индукционного. По окончании индукционного периода взаимодействие масла с кислородом быстро развивается, начинается процесс инициирования окисления. Он сопровождается образованием первичных продуктов окисления - гидропероксидов и пероксидов. Распад перекисей и окисление продуктов распада приводят к накоплению в масле кислых и нейтральных продуктов окисления (вначале медленно, а затем постепенно ускоряющемуся).

По нашим данным, наилучшим способом установления времени индукции τ является вариант определения по точке пересечения двух касательных к кинетической кривой «*MUT* - Продолжительность окисления» или «*ПЧ* - Продолжительность окисления» (Рисунок 4.3, *а*). При этом увеличение *ПЧ* совпадает с трендом изменения оптической мутности в ходе окисления масла всех партий (Рисунок 4.3, *б*). На кинетических кривых, описывающих изменение *КЧ* и *ТАН* в процессе старения проб масла (партия 3) отсутствует четкий перегиб, поэтому корректно определить время индукции по этим физико-химическим показателям не представляется возможным (Рисунок 4.3, *в* и *г*). Все измерения проводились в 3-4 кратной повторности, ниже представлены усредненные результаты, отклонения от которых не превышали 7 %.

Пероксидированное масло без ингибиторов уже после 28 часов окисления при температуре 80 °С помутнело (Рисунок 4.3, *а*), а существенный рост значения *КЧ* наблюдался после 60 ч окисления (Рисунок 4.3, *в*). Масло, содержащее ионол, помутнело после 380 ч термического окисления. Концентрация ионола, значение *КЧ* и *ТАН* в момент видимого изменения качества масла составило 0,116 % масс, 0,124 мгКОН/г масла и 1,42 % соответственно.

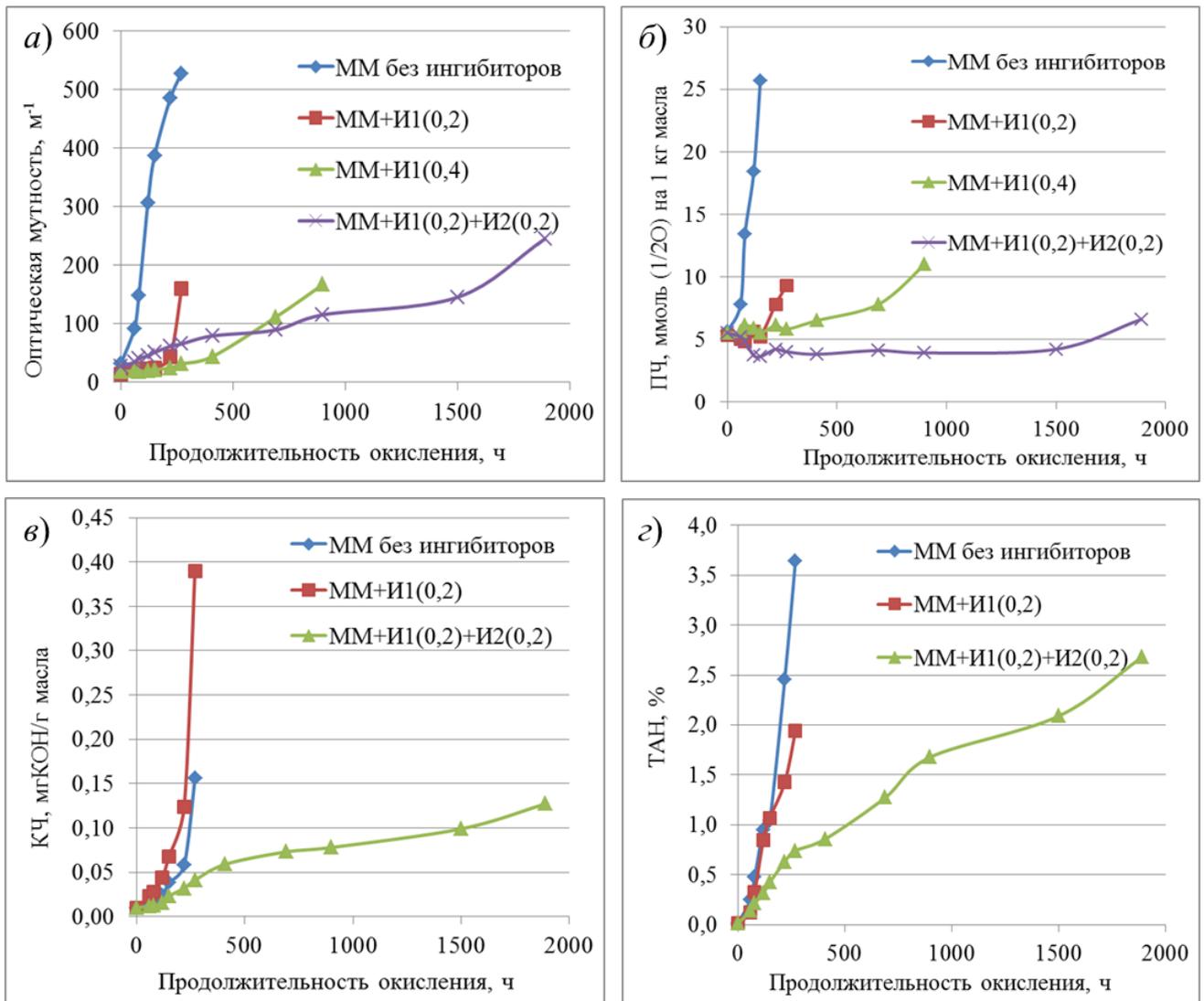


Рисунок 4.3 - Кинетические кривые, отражающие изменение физико-химических показателей масла в процессе окисления при температуре 80 °С: И1 - ингибитор 1 (ионол); И2 - ингибитор 2 (2,6-ди-*трет*-бутилфенол)

По всей видимости, ионол активен в отношении перекисных радикалов, но малоэффективен к гидропероксидам, которые накапливаются по мере окисления масла. В настоящее время в качестве противокислителей все большее распространения получают производные ионола, имеющие пространственно-затрудненную структуру молекул и являющиеся активными ингибиторами окисления [334-340]. Примером соединений такого типа являются (ω -(3,5-диалкил-4-гидроксифенил)алкилтио)алкановые кислоты, селен- и серо-содержащие производные (3-(4-гидроксиарил)алкильного ряда, проявляющие полифункциональную активность [334]. Некоторые из соединений по антиокислительной активности превосходят ионол (период индукции больше почти в 1,5-2 раза). Установлено, что тиосульфатные производные ди-*трет*-бутилзамещенных фенолов существенно замедляют

накопление гидропероксидов в процессе хранения сливочного масла [341]. В экспериментальных исследованиях, основанных на окислении метил(этил)олеатов как модельных липидных субстратов показано, что композиция ионола и ω -(3,5-диалкил-4-гидроксифенил)алкилтио)пропановых кислот обладает выраженным синергическим эффектом. Время индукции $\Delta t = 1.40-1.46$ [334].

В проведенных нами опытах также наблюдается эффект синергизма. Продолжительность периода индукции окисления парафинового масла ГК в присутствии ионола и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола увеличивается неаддитивно изменению их концентрации. Так, время индукции окисления масла с присадкой ионол составило 380 ч, а для масла, ингибированного двумя антиокислителями (ионол 0,2 % масс и 2,6-ди-*трет*-бутилфенол 0,2 % масс), продолжительность индукции увеличилась до 1500 ч (Таблица 4.1). При этом средняя скорость расхода ионола в присутствии 2,6-ди-*трет*-бутилфенола снизилась почти в 9 раз.

Таблица 4.1 - Время индукционного периода окисления трансформаторного масла ГК (80 °С, доступ воздуха)

Ингибитор окисления (концентрация, % масс.)	Время индукции, ч	Средняя скорость расхода ионола, % масс/ч
Масло без ингибиторов	28	-
Масло + Ионол (0,2)	380	$18,3 \cdot 10^{-5}$
Масло + Ионол (0,4)	560	$9,6 \cdot 10^{-5}$
Масло + Ионол (0,2) + 2,6-ди- <i>трет</i> - бутилфенол (0,2)	1500	$2,3 \cdot 10^{-5}$

В отличие от парафинового масла ГК, при окислении ароматического масла ТКп характерно повышенное образование продуктов уплотнения. Поэтому для удлинения срока службы масла с высоким содержанием ароматических углеводородов следует использовать другой подход. Кроме того, современная энергетика к уже имеющимся свойствам жидких диэлектриков выдвигает дополнительные требования, в частности, к повышенной огнестойкости и экологической безопасности. Однако добавление антиокислительных присадок не способствует улучшению показателей, отвечающих за эти характеристики изоляционных жидкостей (температура вспышки, температура воспламенения, биоразлагаемость) [16, 30, 342].

4.2 Улучшение диэлектрических свойств ароматического изоляционного масла путем смешения его с биоразлагаемой сложноэфирной жидкостью

В настоящее время смешивание нефтяных масел с другими диэлектрическими жидкостями рассматривается многими специалистами как один из способов улучшения

изоляционных свойств масла, в том числе его химической стабильности. Несмотря на длительный период изучения смесей (с 2002 года по настоящее время), состоящих из минерального масла и других диэлектрических жидкостей (силиконовое масло, натуральный или синтетический сложный эфир) исследования в данном направлении далеко не исчерпаны. Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что наиболее перспективными диэлектрическими жидкостями, усиливающие изоляционные свойства минерального масла, являются биоразлагаемые синтетические сложные эфиры. Известные результаты многих работ зарубежных исследователей Канады, Франции, Польши, Индии, Австралии (Fofana I., Mohan Rao U., Wasserberg V., Borsi H., Perrier C., Veroual A., Dombek G. и др.) основаны на смешении нефтяного масла (например, Shell Diala D, Nytro 10NX) со сложными эфирами [342]. Однако в литературе существует большой пробел по смесям сложноэфирных жидкостей и минерального масла, содержащих превалирующее количество ароматических углеводородов.

Как было сказано в раздел 2.1, на объектах магистральных электрических сетей подавляющая часть высоковольтного маслonaполненного оборудования эксплуатируется с маслом марки ТКп. Трансформаторное масло марки ГК активно производится компанией «НК «РОСНЕФТЬ»» с 1983 года и по настоящее время. Соответственно электросетевые и генерирующие предприятия не испытывают дефицита в масле ГК при его использовании в маслonaполненном высоковольтном оборудовании. Чего не скажешь о масле марки ТКп, производство которого было прекращено по экологическим соображениям еще в начале 90-х годов прошлого века. Остановка производства ТКп означает дефицит данного масла в случае необходимости его доливки в электрооборудование. В части 2 Сборника распорядительных материалов по эксплуатации энергосистем (СРМ) [343] приведен порядок смешивания. В пункте 1.3. СРМ масла разных марок рекомендуется использовать отдельно, без смешения. А в случае необходимости смешения рекомендуется использовать масла, принадлежащие к одной группе стабильности против окисления. Масло ТКп обладает низкой стабильностью против окисления. В настоящее время на объектах энергетики России в основном используются такие марки трансформаторного масла, как ГК, ВГ, Т-1500У, Nytro 10X, Nytro 11GX, Nytro 10XN, Nytro 11GBX. Перечисленные марки масел относятся к группе с высокой стабильностью против окисления. Иными словами, масло ТКп и другие доступные марки масла относятся к разным группам стабильности против окисления и разным областям применения их в электрооборудовании. При смешении масел с разной областью применения смесь может использоваться только в электрооборудовании низшего класса напряжения. В таблице 7.2. СРМ приведены рекомендации по маркам доливаемого масла к маслу ТКп, которым заполнены высоковольтные вводы. В масло ТКп можно доливать такие марки трансформаторных масел, как Т-750, Т-1500У, Т-1500, Technol 2000. Однако из перечисленных марок масел доливку

реально осуществить только маслом Т-1500У. Стандартом СТ-ИА-30.2-2.1-27-02-2016 «Область применения и порядок смешения трансформаторных масел» [277] уровень масла ТКп в высоковольтных вводах с бумажно-масляной изоляцией разрешено поддерживать доливкой масла марки ГК, ВГ или Т-1500У. В любом случае доливкой или смешиванием масла ТКп с низкой стабильностью против окисления другими марками масел (ГК, ВГ, Т-1500У), которые относятся к группе с высокой противоокислительной стабильностью, невозможно добиться существенного улучшения изоляционных свойств [344]. Особенно в части, новых требований, которые выдвигает современная энергетика к жидким диэлектрикам, а именно, высокая огнестойкость и экологическая безопасность, включая высокую степень разложения под влиянием жизнедеятельности микроорганизмов до безопасных для флоры и фауны соединений. Смешивание марки масла ТКп с другими возможными марками трансформаторных масел не приведет к усилению огнестойких свойств и увеличению степени биоразлагаемости, поскольку масла ГК, ВГ и Т-1500У по данным показателям идентичны самому маслу ТКп. Кроме того, по сравнению с нафтеновыми и парафиновыми маслами, масло ТКп в своем составе содержит большое количество ароматических соединений (порядка 20 %) и серосодержащих веществ. В процессе старения ароматическим углеводородам свойственны реакции конденсации, в результате которых УВ укрупняются и выпадают в осадок. Осадки опасны тем, что закупоривают изоляционные промежутки, ухудшает отвод тепла от нагретых частей оборудования, а серосодержащие соединения вызывают коррозию на металлических частях оборудования [4, 278]. К тому же, как было сказано в главе 3, эффект отрицательного воздействия на состояние изоляционной системы ЭО могут усиливать и такие соединения, как ароматические перекиси и гидроперекиси, особенно устойчивые в окисленном масле ТКп.

В качестве альтернативного варианта поддержания требуемого уровня изоляционной жидкости в оборудовании с возможностью улучшения свойств минерального масла ТКп может использоваться синтетический сложный эфир. Известно, что синтетические сложноэфирные жидкости обладают высокими изоляционными свойствами, высокой температурой воспламенения, температурой вспышки, самовоспламенения и степенью биологического разложения (более 80 %). Таким образом, все вышесказанное указывает на высокую актуальность исследований свойств изоляционных смесей из ароматического масла ТКп и диэлектрической жидкости на основе сложного эфира.

В качестве диэлектрической жидкости, доливаемой к минеральному маслу, выбран синтетический сложный эфир Midel 7131 фирмы M&I Materials Ltd Hibernia Way Trafford Park (Великобритания). Выбор обусловлен тремя наиболее важными факторами. Во-первых, производство и исследование электроизоляционных свойств эфира Midel 7131 берет начало с 1970-х годов, поэтому характеристики данной жидкости хорошо изучены и оценены многими

экспертами [3, 13, 14, 16, 57, 71, 106, 112, 122, 160-164]. Во-вторых, в настоящее время Midel 7131 широко используется (преимущественно зарубежными компаниями) в распределительных и тяговых трансформаторах, трансформаторах внутренней и наружной установки, приводах РПН, силовых трансформаторах напряжением до 433 кВ [3, 13, 25, 57]. В-третьих, эфир является коммерчески доступным во всем мире, в том числе в России.

Диэлектрическая жидкость Midel 7131 представляет собой сложный эфир жирных кислот и многоатомного спирта – пентаэритрита, структура молекулы которого приведена на рисунке 1.5 раздела 1.1.

В данной главе представлены результаты по исследованию электроизоляционных и физико-химических свойств смесей минерального масла ТКп с процентным содержанием синтетического эфира Midel 7131 от 0 % до 30 % по объему. Такой диапазон содержаний эфира в смеси с маслом обусловлен, прежде всего, стоимостью последнего. Стоимость одной тонны сложноэфирной диэлектрической жидкости Midel 7131 на текущий момент больше стоимости одной тонны минерального масла примерно в 5 – 7 раз. Кроме того, в работах [345, 346] отмечено значительное увеличение вязкости и плотности по мере увеличения доли эфира в трансформаторном масле. Повышение вязкости изоляционной жидкости нежелательно, так как приводит к ухудшению теплопередачи внутри трансформатора [57].

4.2.1 Подготовка проб и методы испытаний диэлектрических смесей

Перед проведением испытаний пробы минерального масла ТКп были очищены от воды, механических примесей методом адсорбционной очистки в комплексе с фильтрованием через бумажный фильтр (размер пор 5-8 мкм), а также от растворенных газов методом дегазации. Синтетическая сложноэфирная жидкость Midel 7131 поставляется в канистрах, запечатанных под вакуумом, поэтому не требует дополнительной очистки от примесей (воды или воздуха).

Смеси на основе минерального масла ТКп (далее - ММ) и синтетического эфира Midel 7131 (далее - СЭ) готовились при комнатной температуре с процентом содержания масла и эфира соответственно 95/5, 90/10, 80/20 и 70/30. После добавления диэлектрической жидкости Midel 7131 к маслу ТКп смесь нагревали до 30-40 °С и хорошо перемешивали. На иллюстрации 4.4 показано типичное поведение двух жидкостей, характеризующиеся разными плотностями, при их смешении.

Испытания полученных диэлектрических смесей масла и эфира на электрофизические и физико-химические показатели проводились в соответствии с требованиями нормативных документов, указанные в СТО 34.01-23.1-001-2017 (Таблица 4.2) [244].

Результаты испытаний подвергались математико-статистической обработке по общепринятым методикам [325, 347]. Проверку выборочной совокупности результатов анализа

на наличие промахов проводили по критерию Стьюдента (формула 2.6). Стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение, являющиеся мерой рассеяния (разброса) результатов измерений вокруг среднего, рассчитывали по формулам 3.1 и 3.2 соответственно. Доверительный интервал при имеющейся выборке n результатов с вероятностью $P_{\text{дов}} = 0.95$ рассчитывали по 3.3. Полученные метрологические характеристики удовлетворяют требованиям нормативных документов (Таблица 4.2). В столбце «Число результатов контрольных процедур» таблицы 4.2 запись 6(3) означает, что было проведено 6 серий по 3 контрольных процедуры в каждой серии. Иными словами, было получено $6 \cdot 3 = 18$ результатов по каждому показателю (исключение - стабильность против окисления, индукционный период окисления, пробивное напряжение и коррозионная сера).

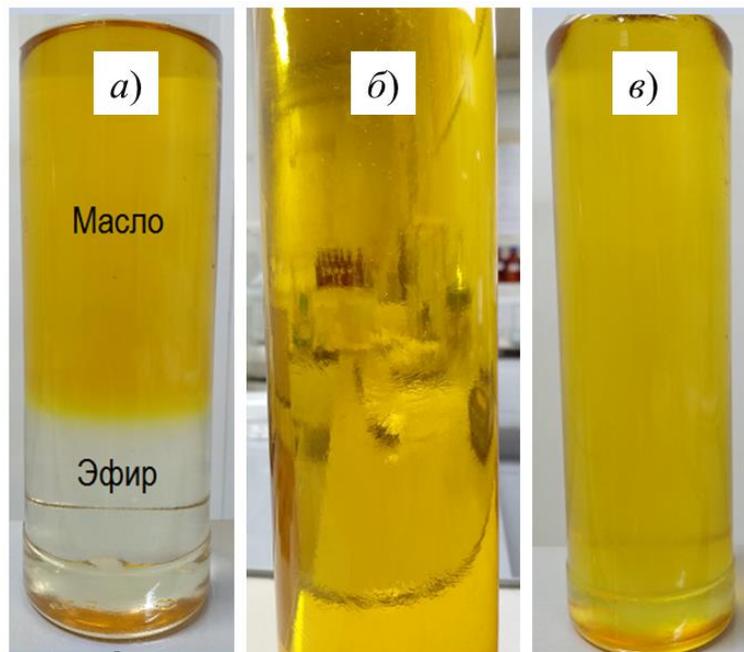


Рисунок 4.4 – Типичное поведение минерального масла и диэлектрической жидкости Midel 7131 при смешивании: а) во время доливки масла к эфиру; б) в начале перемешивания смеси; в) после тщательного перемешивания смеси, нагретой до 30-40 °С

Таблица 4.2 – Методы анализа изоляционных жидкостей и метрологические характеристики результатов испытаний

Показатель и НД на метод	Допустимые значения метрологической характеристики согласно НД на метод	Число результатов контрольных процедур	Фактические значения метрологической характеристики
Плотность ГОСТ 3900-85 [348]	Сходимость не более 0,6 кг/м ³	6(3)	Не более 0,3 кг/м ³
Кинематическая вязкость ГОСТ 33-2000 [349]	Сходимость не более 0,35 %	6(3)	Не более 0,35 %

Температура вспышки в закрытом тигле ГОСТ 6356-75 [350]	Сходимость не более 5 °С	6(3)	Не более 3 °С
Класс промышленной чистоты ГОСТ 17216-2001 [351]	Сходимость не более 3 %	6(3)	Не более 3 %
Поверхностное натяжение на границе масло-вода ГОСТ Р 55413-2013 [352]	-	6(3)	СКО не более 7 %
Оптическая мутность Методические указания [353]	-	6(3)	СКО не более 5 %
Пробивное напряжение (грибовидные электроды из латуни, зазор между электродами (2,5±0,05 мм)) ГОСТ Р МЭК 60156-2013 [354]	Коэффициент вариации не более 20 %	6(6)	Не более 10 %
Тангенс угла диэлектрических потерь ГОСТ Р МЭК 60247-2013 [355]	Сходимость не более 35 %	6(3)	Не более 20 %
Относительная диэлектрическая проницаемость ГОСТ Р МЭК 60247-2013 [355]	Сходимость не более 35 %	6(3)	Не более 20 %
Содержание воды ГОСТ Р МЭК 60814-2013 [356]	Сходимость не более $0,60 \cdot \sqrt{x}$ (мг/кг)	6(3)	Не более $0,60 \cdot \sqrt{x}$ (мг/кг)
Кислотное число ГОСТ 5985-79 [357]	Сходимость не более 0,06 мг КОН/г	6(3)	Не более 0,001 мг КОН/г
Содержание ионола СТО 56947007-29.180.010.008-2008 [292]	Сходимость не более 5 %	6(3)	Не более 5 %
Индукционный период (120 °С, кислород 1,0 л/ч) ГОСТ Р МЭК 61125-2013, Метод В [358]	Сходимость не более 10 ч	3(1)	Не более 7 ч
Коррозионная сера ГОСТ Р 55494-2013 [359]	-	1(1)	-

4.2.2 Физические свойства

Смешивание минерального масла и сложнэфирной жидкости. На рисунке 4.5 приведены фотографии образцов масла с содержанием эфира от 0 % до 100 %. С целью проверки устойчивости на предмет однородности смеси нагревались и охлаждались от 250 °С до минус 40 °С. При изменении температуры на каждые 10 °С образцы выдерживались в

течение 3 часов. На всем протяжении эксперимента смеси масла и эфира не расслаиваются и остаются гомогенными.

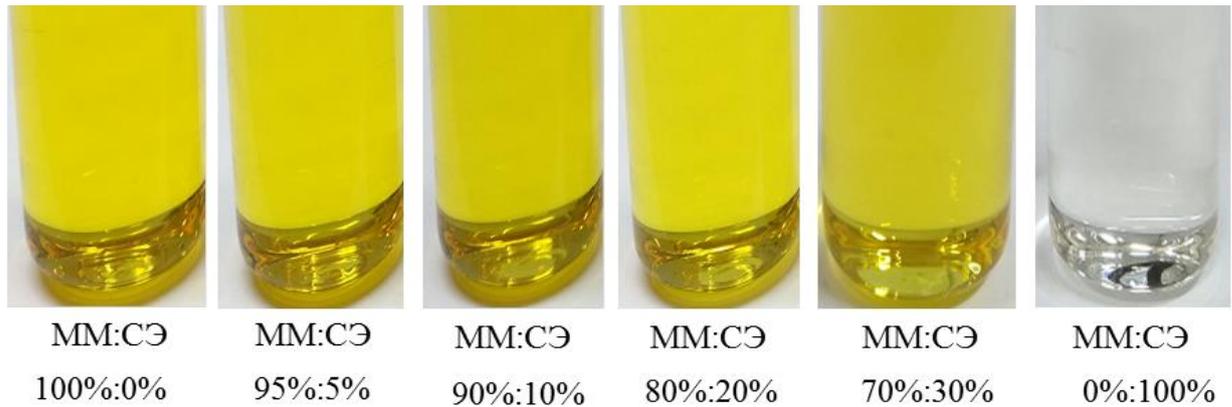


Рисунок 4.5 - Внешний вид смесей минерального масла (ММ) и синтетического эфира (СЭ) в разных пропорциях

Плотность. Результаты экспериментальных измерений плотности смесей в диапазоне температур от минус 30 °С до плюс 50 °С приведены в Таблице 4.3. Плотность синтетического эфира при 20 °С составляет 965 кг/м³, что намного больше чем минерального масла ТКп (875 кг/м³). При увеличении доли эфира Midel 7131 в смеси ее плотность возрастает. В случае с плотностью полученных смесей соблюдается простое правило смешения, которое выражается уравнением 4.2:

$$\psi_c = X \frac{\psi_A}{100} + Y \frac{\psi_B}{100} \quad (4.2)$$

где, ψ_c - характеристика смеси; X – содержание в % жидкости А с параметром ψ_A ; Y – содержание в % жидкости В с параметром ψ_B .

С понижением температуры плотность масел, а также смесей на основе масла и синтетического эфира увеличивается из-за увеличения межатомного и межмолекулярного расстояниями, и, соответственно, снижения числа молекул в единице объема. Плотность диэлектрических жидкостей, не содержащих свободные твердые углеводороды, при разных температурах может быть определена по формуле Д.И. Менделеева (4.3):

$$\rho_t = \rho_0(1 - \beta t) \quad (4.3)$$

где ρ_t - плотность при температуре t в °С; ρ_0 - плотность при 0 °С; β - температурный коэффициент плотности (коэффициент объемного расширения) для трансформаторных масел β принимается равным 0,00065 (1/°С) [2], для синтетического эфира Midel 7131 – 0,00075 (1/°С) [13]. Однако для корректного расчета плотности смесей на основе масла и сложного

эфира при определенных температурах необходимо знать их коэффициенты объемного расширения.

Таблица 4.3 - Плотность эфиромасляных смесей в температурном диапазоне от минус 30 °С до плюс 50 °С

Доля СЭ в смеси, %	Плотность при температуре, кг/м ³						
	-30 °С	-15 °С	0 °С	10 °С	20 °С	30 °С	50 °С
0	904	895	886	880	875	869	858
5	909	899	890	884	879	873	863
10	915	906	897	891	885	879	869
20	928	918	907	899	893	887	876
30	933	924	913	905	899	892	881
100	999	990	980	971	965	958	946

Нормативным документом [360] установлено лимитированное значение плотности минерального масла - не более 895 кг/м³ при 20 °С. Такое ограничение связано, прежде всего, с тем, что в эксплуатации при охлаждении и наличии в жидком диэлектрике воды может происходить ее кристаллизация. Поэтому плотность изоляционной жидкости при отрицательной температуре всегда должна быть ниже плотности водяного льда при этой температуре для предотвращения всплытия льда. Для того чтобы происходило быстрое осаждение льда, образовавшегося в толще жидкости при 0 °С и ниже, разница плотностей льда и жидкости должна составлять порядка 10 кг/м³. Плотность льда 920 кг/м³. Следовательно, плотность масла при 0 °С должна быть не более 910 кг/м³. Такое масло при температуре 20 °С имеет плотность (895÷897) кг/м³. Оценивая полученные смеси по данному критерию можно отметить, что смеси масла с содержанием эфира более 20 % не подходят для применения их в высоковольтном оборудовании. Объясняется это тем, что охлажденные смеси масла с содержанием эфира 20 % при температуре 0 °С обладают плотностью близкой к плотности кристаллов льда (Таблица 4.3). Последнее означает высокий риск образования частиц льда в толще диэлектрической жидкости и нахождение их во взвешенном состоянии. Кристаллы льда существенно снижают электрическую прочность диэлектрической жидкости, что может привести к электрическому пробое изоляции высоковольтного оборудования. Стоит заметить, что для диэлектрических сложноэфирных жидкостей граничное значение плотности при температуре 20 °С составляет не более 1000 кг/м³, то есть больше плотности льда [15]. Более подробные результаты по исследованию образования кристаллов льда при охлаждении смесей приводятся в главе 7 настоящего исследования.

Вязкость кинематическая. Любая жидкость характеризуется свойством оказывать сопротивление при перемещении одной части жидкости относительно другой. В мощных трансформаторах важность этого показателя заключается в обеспечении эффективного отвода

тепла от нагретых проводников и изоляционных материалов. Для достижения высокой скорости теплопередачи в силовых трансформаторах за счет конвекции необходимы низкое значение вязкости и хорошая удельная теплоемкость.

Таблица 4.4 - Вязкость эфиромасляных смесей в температурном диапазоне от минус 30 °С до плюс 50 °С

Доля СЭ в смеси, %	Вязкость при температуре, мм ² /с						
	-30 °С	-15 °С	0 °С	10 °С	20 °С	30 °С	50 °С
0	991,9	324,2	72,3	31,7	19,5	10,9	7,6
5	1024,6	340,4	79,8	35,9	22,7	11,6	8,1
10	1057,3	357,5	88,4	42,8	25,9	12,0	8,3
20	1122,6	393,8	107,4	51,8	28,6	12,5	8,8
30	1188,0	327,1	124,5	61,8	35,5	13,0	8,9
100	1445,4	567,3	232,8	130,2	82,5	28,9	14,5

Вязкость минерального масла намного ниже вязкости синтетического эфира, поэтому с увеличением доли эфира вязкость смеси увеличивается (Таблица 4.4). Особенно высокие значения вязкости жидкостей наблюдаются в области отрицательных температур. Так, для 5 %-го содержания эфира вязкость, измеренная при 40 °С, возрастает почти на 6 % (с 10,9 мм²/с до 11,6 мм²/с), для 10 %-ой смеси – на 10 % (с 10,9 мм²/с до 12,0 мм²/с), для 20 %-ой смеси – на 15 % (с 10,9 мм²/с до 12,5 мм²/с). При содержании эфира 30 % вязкость достигает значения 13,0 мм²/с, превышающего установленное стандартом [360] нормативное значение (12 мм²/с при 40 °С). Повышение вязкости изоляционной жидкости, прежде всего, оказывает влияние на теплофизические характеристики, в том числе, на ухудшение теплопередачи внутри трансформатора [54-56].

Температура вспышки. На рисунке 4.8 показаны результаты измерений температуры вспышки в закрытом тигле смесей минерального масла и синтетического сложного эфира. Согласно представленной информации, с увеличением содержания сложного эфира температура вспышки повышается. Для смеси, в которой процентное содержание синтетического сложного эфира составляет 30 %, значение температуры вспышки достигает 169 °С, что приводит к улучшению данного показателя на 17,4 % (Рисунок 4.6).

Минеральное масло относится к многокомпонентным коллоидным системам, состоящим из разных углеводородных фракций: тяжелой, средней и легкой. В легкую фракцию входят, прежде всего, газообразные углеводороды от С₁ до С₄. Легкие вещества в минеральном масле выделяются при значительно более низких температурах, чем в случае синтетического эфира, основой которого является тяжелый высокомолекулярный эфир пентаэритрита. Увеличение доли эфира в смеси приводит к повышению тяжелой фракции и, соответственно, уменьшению

доли легких компонентов минерального масла, что и обуславливает повышение температуры вспышки изоляционной смеси.

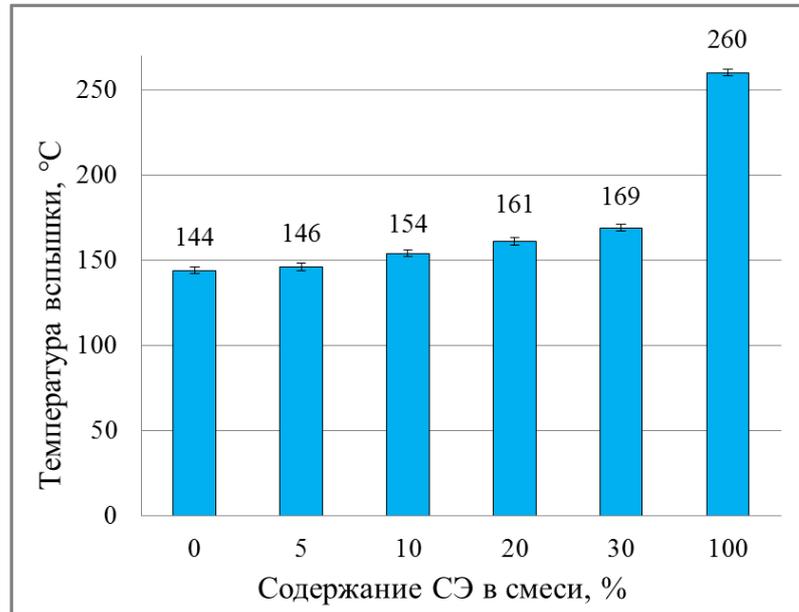


Рисунок 4.6 - Значение температуры вспышки в закрытом тигле смесей минерального масла (ММ) и синтетического эфира (СЭ)

Класс промышленной чистоты. Измерение КПЧ изоляционных смесей масла и эфира проводилось на анализаторе фотометрическом счетном механических примесей ГРАН-152. Принцип действия анализатора основан на фотометрическом методе измерения поглощенной части светового потока, обусловленной пересечением частицей поперечного сечения потока. Измерения осуществляются дифференцировано при каждом пересечении частиц поперечного сечения потока. В результате на выходе первичного преобразователя формируется измерительный сигнал, представляющий последовательность электрических импульсов с амплитудами, пропорциональными поперечным сечениям частиц, а количество импульсов соответствует количеству частиц в жидкости. Электрические импульсы поступают на входы пяти амплитудных компараторов, посредством которых классифицируются на пять размерных групп: от 5 до 10 мкм; от 10 до 25 мкм; от 25 до 50 мкм; от 50 до 100 мкм; 100 и более мкм. По итогам счета определяется гранулометрический состав обнаруженных частиц и класса чистоты жидкости в соответствии с ГОСТ 17216 [351].

Результаты анализа гранулометрического состава смесей очередной раз доказывают, что минеральное масло является сложной коллоидной системой с сильно неоднородным составом. По мере добавления более однородной по составу сложноэфирной жидкости к минеральному маслу происходит перераспределение количества частиц, и класс промышленной чистоты смеси снижается (Таблица 4.5).

Таблица 4.5 - Класс промышленной чистоты смесей и распределение механических частиц по фракциям

Пропорция смешения		Размер частиц, мкм					КПЧ
		5-10	10-25	25-50	50-100	Более 100	
ММ	СЭ	Количество частиц в 100 мл смеси ММ и СЭ					
100%	0%	743	301	28	0	0	8
95%	5%	552	176	24	0	4	8
90%	10%	543	160	4	0	0	8
80%	20%	343	204	76	4	0	7
70%	30%	338	281	84	4	0	7
0%	100%	91	84	8	4	0	5

Поверхностное натяжение на границе раздела фаз масло-вода. Физический смысл данной величины заключается в следующем: молекулы жидкости, находящиеся на поверхности раздела фаз обладают большей потенциальной энергией, чем молекулы, находящиеся внутри фазы. Поверхностное натяжение σ определяется как отношение изменения свободной энергии F поверхностной пленки к изменению площади S этой пленки:

$$\sigma = \frac{F}{S} \text{ дин/см} \quad (4.4)$$

Поверхностное натяжение можно также определить, как избыток свободной энергии поверхностного слоя по сравнению с энергией внутри фазы:

$$\sigma = \frac{W_s - W_v}{S} \quad (4.5)$$

где W_s - энергия поверхностного слоя; W_v - энергия слоя внутри жидкости.

С появлением в масле полярных веществ (смолы, кислоты, металлоорганические соединения и т.д.) энергия поверхностного слоя на границе масло-вода значительно уменьшается, что приводит к снижению величины поверхностного натяжения. Таким образом, поверхностное натяжение является интегральной величиной, характеризующей степень чистоты изоляционного трансформаторного масла (свежее, подготовленное к заливу, эксплуатационное) от полярных примесей.

В соответствии с требованиями ГОСТ Р 54331-2011 [352] значение поверхностного натяжения масла свежего трансформаторного масла при температуре 25 °С должна составлять не менее 40 мН/м. В отличие от минерального масла, предельно-допустимое значение поверхностного натяжения сложнэфирных диэлектрических жидкостей не установлено. Объясняется это тем, что на практике величина σ свежих неиспользованных эфиров в значительной степени зависит от химической основы, технологии получения, примесей и может варьироваться в широких пределах (от 25 до 39 мН/м) [5-7]. Как правило, основными

соединениями сложноэфирных жидкостей является эфиры, образованные молекулами многоатомного спирта и карбоновых кислот. Поэтому в отличие от минерального масла сложные синтетические эфиры изначально обладают полярной химической природой, чем и объясняется низкое значение поверхностного натяжения этих диэлектриков.

На диаграмме 4.7 представлены результаты измерения поверхностного натяжения, полученные методом Дью Нуи (метод отрыва кольца) [352], для чистого масла, чистого синтетического эфира, а также их смесей.

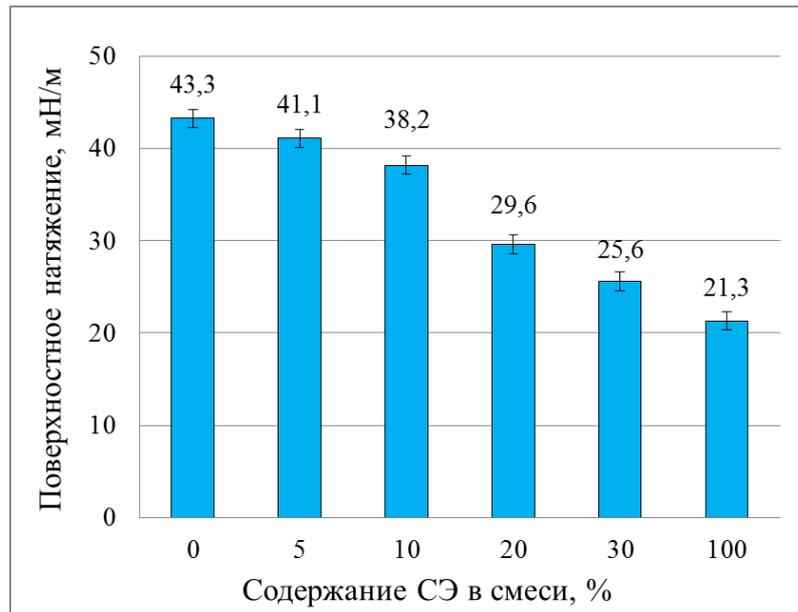


Рисунок 4.7 - Значение поверхностного натяжения смесей минерального масла (ММ) и синтетического эфира (СЭ)

Как и следовало ожидать, самое низкое значение поверхностного натяжения для неиспользованного эфира Midel 7131 (21,3 мН/м). Для минерального масла поверхностное натяжение составило 43,3 мН/м. По мере увеличения доли сложного эфира в смеси значение поверхностного натяжения снижается и уже при 10 %-ом содержании сложного эфира в смеси становится ниже предельно-допустимого значения (38,2 мН/м), если оценку проводить по стандарту ГОСТ Р 54331-2011 «Неиспользованные нефтяные изоляционные масла для трансформаторов и выключателей». Тем не менее, стоит заметить, что низкое значение поверхностного натяжения диэлектрических жидкостей на основе сложных эфиров не является препятствием для успешного их применения в качестве жидкой изоляции в высоковольтном оборудовании [3, 13, 25, 160].

Оптическая мутность – это коэффициент ослабления света в результате светорассеяния при прохождении луча через слой раствора определенной величины. 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.

Автор [361] подчеркивают особую важность контроля коллоидных частиц для масел в высоковольтных вводах. Однако и для масел, эксплуатируемых в силовых трансформаторах, а также другом высоковольтном оборудовании, значение оптической мутности может служить полезным индикатором развития нежелательных коллоидно-дисперсных процессов, приводящих к агломерации компонентов жидкости.

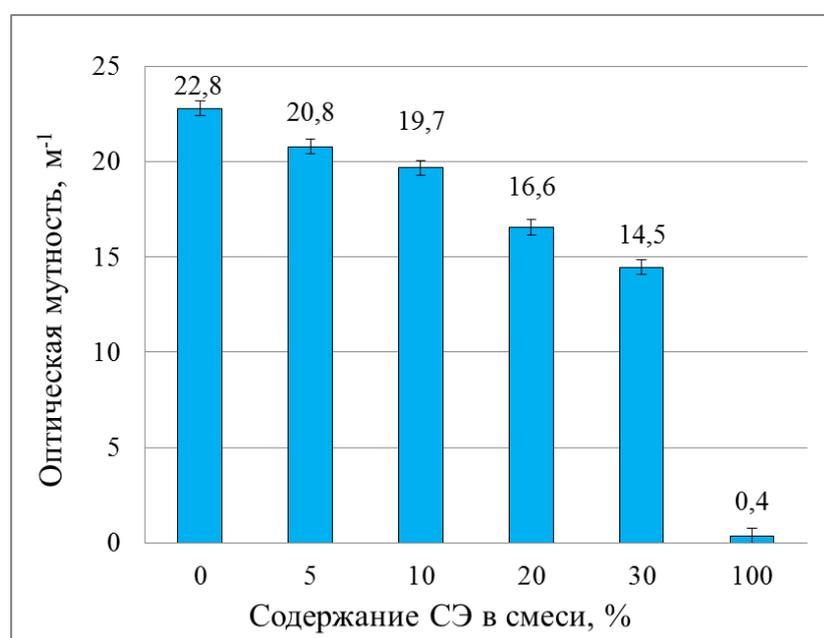


Рисунок 4.8 - Значение оптической мутности смесей минерального масла (ММ) и синтетического эфира (СЭ)

В методических указаниях [353] приводится предельно-допустимое значение мутности трансформаторного масла герметичных высоковольтных вводов равное 40 м^{-1} . Фактически измеренное значение оптической мутности, превышающее величину 40 м^{-1} , указывает на ускоренное развитие процесса коллоидного старения масла, которое ведет к снижению электрической прочности масляного канала. Для свежих минеральных масел и неиспользованных сложноэфирных жидкостей, применяемых в другом высоковольтном оборудовании, значение оптической мутности не установлено.

Поэтому сравнивая измеренные значения мутности масла, эфира и смесей (Рисунок 4.8) с лимитированным значением мутности, установленные для высоковольтных вводов, можно отметить, что качество всех жидкостей удовлетворительное. Очень низкое значение мутности

синтетического эфира ($0,4 \text{ м}^{-1}$) указывает на его более однородный состав по сравнению с исследуемым минеральным маслом ($22,8 \text{ м}^{-1}$). С увеличением доли эфира в смесях происходит уменьшение коллоидно-дисперсной фазы масла, что отражается на снижении оптической мутности смесей.

4.2.3 Электрофизические свойства

Пробивное напряжение и влагосодержание. В таблице 4.6 приведены результаты измерений пробивного напряжения и влагосодержания в смеси масла с эфиром.

Таблица 4.6 - Электрофизические свойства эфиромасляных смесей

Показатель	ММ	ММ:СЭ 95%:5%	ММ:СЭ 90%:10%	ММ:СЭ 80%:20%	ММ:СЭ 70%:30%	СЭ
Пробивное напряжение (кВ)	63	64	66	67	69	79
Влагосодержание (г/т)	8,0	9,6	12,3	17,8	20,8	48,2
Тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С (%)	0,2	0,3	0,4	0,4	0,7	2,1
Относительная диэлектрическая постоянная	2,13	2,19	2,26	2,41	2,48	3,01

Анализируя данные, можно заметить, что пробивное напряжение возрастает пропорционально увеличению доли эфира в масле. Содержание воды в эфире изначально составляло почти в 2 раза больше, чем в масле, поэтому добавление эфира сказывается и на повышении влагосодержания в смесях. Несмотря на это, во всех смесях сохраняется высокий уровень пробивного напряжения, особенно значительный рост данного показателя по сравнению с минеральным маслом без добавления эфира наблюдается в смесях с содержанием эфира 20 % и выше. Объясняется это тем, что синтетические эфиры имеют высокий предел растворимости воды, примерно в 30 раз больше, чем у масла (или 2500 г/т против 70 г/т при 25 °С) [13, 14]. Из всех существующих форм воды в жидком диэлектрике значительное влияние на снижение пробивного напряжения оказывает эмульсионная или диспергированная вода. При добавлении относительно полярного эфира к неполярному маслу, влага переходит из эмульсионного состояния в растворенное, тем самым существенно уменьшая влияние влажности на значение пробивного напряжения [112, 187]. Граничные значения пробивного напряжения и влагосодержания для свежих масел или регенерированных, приведенные в нормативном документе [244], составляют от 30 кВ и не более 15 г/т соответственно. Поэтому все смеси потенциально могут использоваться в высоковольтном оборудовании, но с обязательным доведением характеристик до норм с помощью специальных методов очистки от воды.

Тангенс угла диэлектрических потерь характеризует диэлектрические потери, обусловленные наличием токопроводящих примесей. Низкие значения тангенса угла диэлектрических потерь указывают на высокое качество очистки и степень чистоты диэлектрических жидкостей от веществ, увеличивающие диэлектрические потери.

Значение $tg\delta$ полученных изоляционных жидкостей возрастает пропорционально содержанию эфира в смеси. В силу своей полярной природы диэлектрическая сложноэфирная жидкость Midel 7131 уже в начальном состоянии имеет несколько более высокий тангенс по сравнению с минеральным маслом (Таблица 4.6). При добавлении синтетического эфира к маслу в количестве более 30 % по объему значение тангенса угла диэлектрических потерь превышает граничный предел (0,5 % при 90 °С), установленный для неиспользованных электроизоляционных масел [360]. Повышенное значение тангенса угла диэлектрических потерь масла может отразиться и на диэлектрических потерях бумажной изоляции вследствие её пропитки смесью масла и эфира, но в тоже время минеральное масло с добавленным к нему синтетическим эфиром положительно влияет на срок службы твердой изоляции [181]. В своей работе [74] специалисты указывают, что одной из причин высокого значения диэлектрических потерь сложноэфирных жидкостей может быть разложение эфирных связей во время нагрева в измерительной ячейке прибора. Дело в том, что сложные эфиры характеризуются гораздо большей плотностью и вязкостью, поэтому контакт с поверхностью нагревателя во время измерения намного дольше, чем у минерального масла, несмотря на идентичный удельный поверхностный тепловой поток (2 Вт/см²). Высокая вязкость сложных эфиров способствует «прилипанию» слоев жидкости к поверхности нагревателя и их перегреву, вызывая распад и разрушение молекулярных связей сложноэфирных мостиков. В итоге, в объеме жидкости появляются полярные частицы, что приводит к росту диэлектрических потерь. Несомненно, вопросы, связанные с высоким значением диэлектрических потерь, особенно неиспользованных эфиров, а также изменением проводимости бумажной изоляции в случае ее пропитки смесями из масла и сложноэфирной жидкости требует глубокой проработки. К сожалению, в рамках настоящего исследования техническая возможность проведения соответствующих опытов отсутствовала.

Диэлектрическая проницаемость. Диэлектрическая проницаемость жидкости относится к важным электрофизическим параметрам, характеризующим дипольный момент и поляризуемость молекул. Минеральное изоляционное масло в силу небольшого количества полярных молекул изначально имеет небольшую величину относительной диэлектрической проницаемости (2,10). Полярные группы С=О и эфирные мостики С-О-С в молекулах синтетического сложного эфира, обладающие дипольным моментом, обуславливают слабополярную природу жидкости Midel 7131, и соответственно более высокую ϵ_r равную 3,00.

Смешивание этих двух жидкостей ведет к возрастанию относительной диэлектрической проницаемости пропорционально увеличению доли сложноэфирной жидкости в минеральном масле (Таблица 4.6). Относительно высокое значение ϵ_r смеси достигается при 30 %-ном содержании сложноэфирной жидкости ($\epsilon_r > 2,4$). Приближение значения относительной диэлектрической проницаемости изоляционной жидкости к ϵ_r целлюлозной изоляции ($\epsilon_r = 3,6 \div 4,7$) положительно отразится на выравнивании напряженности поля в системе «целлюлоза - жидкость».

4.2.4 Химические свойства

Кислотное число (КЧ) является одним из основных показателей для оценки степени очистки свежих изоляционных жидкостей. Кислотное число характеризует содержание в диэлектрической жидкости свободных кислых соединений, в основном карбоновых кислот; оно выражается количеством мг едкого калия (KOH), необходимое для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г жидкого диэлектрика.

Минеральное масло и синтетический сложный эфир характеризуются низкими значениями КЧ (для ММ – 0,008 мг KOH/г; для СЭ – 0,012 мг KOH/г), гораздо ниже лимитированных значений (для ММ - менее 0,01 мг KOH/г; для СЭ – менее 0,03 мг KOH/г), установленные нормативными документами СТО 34.01-23.1-001-2017 [244] и ИЕС 61099 [15]. Соответственно значение кислотного числа для смесей масла и эфира также гораздо ниже предельно-допустимых значений (Таблица 4.7).

Таблица 4.7 - Химические свойства эфиромасляных смесей

Показатель	ММ	ММ:СЭ 95%:5%	ММ:СЭ 90%:10%	ММ:СЭ 80%:20%	ММ:СЭ 70%:30%	СЭ
Кислотное число (мг KOH на 1 г масла)	0,008	0,008	0,009	0,010	0,010	0,012
Содержание антиокислительной присадки (% масс.)	0,24	0,23	0,20	0,18	0,15	не обнаруж.
Стабильность против окисления:						
-общая кислотность (мг KOH на 1 г масла)	0,17	0,09	0,05	0,05	0,04	0,07
-содержание осадка (% массы)	0,11	0,05	0,01	0,002	0,001	<0,001
-тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С	4,50	4,24	2,99	4,65	5,11	14,17
Индукционный период (ч)	16	38	248	>500	>500	>500
Коррозионная сера	присут.	присут.	отсут.	отсут.	отсут.	отсут.

Антиокислительная присадка. Для замедления процесса окисления в процессе эксплуатации в масло добавляются различные антиокислительные присадки в количестве 0,25-0,40 % масс. В большинстве случаев такой присадкой является 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол или 2,6-ди-*трет*-бутил-пара-крезол (ДВРС). Торговое название присадки - ионол. В синтетическом эфире ионол не был обнаружен. В исследованных образцах масла содержание присадки удовлетворяет требованиям нормативного документа [244], но после смешения концентрация присадки снижается пропорционально увеличению доли эфира в смесях (Таблица 4.7). Иными словами, при добавлении сложноэфирной жидкости к маслу происходит разбавление, и содержание присадки ионол уменьшается.

Стабильность против окисления. Анализ устойчивости к окислению смесей в соответствии с методом ИЕС 61125 (С) [358] показал положительное влияние эфира на улучшение стабильности против окисления самого масла по таким показателям, как осадок и общая кислотность. Однако наблюдается аномальная тенденция в отношении значений тангенса угла диэлектрических потерь в смесях. Значение $tg\delta$ по мере увеличения доли эфира в смеси масла до 10 % уменьшается (с 4,50 % до 2,99 %), после 20 % содержания - возрастает и достигает максимального значения 14,17 %, измеренное для чистого синтетического эфира после 500 часов окисления. Также, был проведен анализ по методу (В) [358] для установления индукционного периода окисления полученных смесей. Как показывают полученные результаты (Таблица 4.7), несмотря на уменьшение количества присадки в смесях, устойчивость к окислению возрастает с увеличением доли сложного эфира в масле. Индукционный период окисления смесей с содержанием сложного эфира более 10 % заметно выше (248 ч), чем у самого масла (16 ч) (Таблица 4.7).

Коррозионная сера. К коррозионно-активным соединениям относятся сераорганические соединения, которые при взаимодействии с металлами образуют нерастворимые сульфиды (CuS, PbS, SnS, NiS, FeS, ZnS, Cr₂S₃, CdS, CoS, MnS, PtS₂, Ag₂S и др.). Сераорганические соединения, изначально содержащиеся в нефти в количестве до 20 %, при фракционной перегонке частично переходят в масляные дистилляты. С помощью специальных методов очистки содержание сернистых органических соединений в товарном изоляционном масле удается снизить до 0,2 % и ниже [365].

Все сульфиды металлов в той или иной степени обладают электрической проводимостью. Путем конвективного движения изоляционной жидкости, а также электромагнитных полей проводящие частицы осадка распространяются во всем объеме трансформатора и оседают на изоляционных материалах. Опасность ионных металлосодержащих примесей состоит в том, что, накапливаясь в жидком и твердом целлюлозном диэлектриках, под действием напряженности электрического поля, заряженные

частицы увеличивают ток проводимости, что, в конечном счете, способствует падению электрической прочности изоляции. Негативное влияние проводящих сульфидов на состояние изоляционной системы высоковольтного оборудования не раз обсуждалось экспертами разных стран на заседаниях международного совета по крупным электрическим системам CIGRE [363-365].

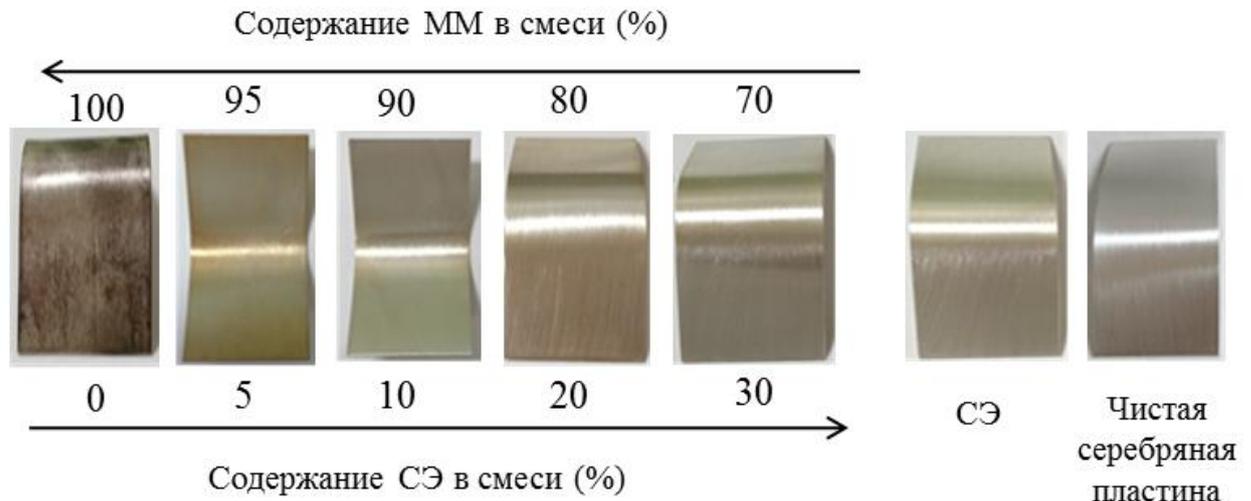


Рисунок 4.9 – Результаты анализа на коррозионную серу смесей минерального масла (ММ) и синтетического эфира (СЭ)

На рисунке 4.9 приведены фотографии серебряных пластинок, выдержанных в минеральном масле, синтетическом эфире, а также их смесях при температуре 100 °С в течение 18 ч. Согласно описанию, в стандарте [359] заметное изменение цвета серебряной полоски обусловлено образованием осадка черного цвета Ag_2S , то есть является признаком наличия коррозионной серы в жидкости. Поэтому можно заключить, что в пробах масла агрессивная сера присутствует и ее количество значительно. Серебряная пластина, выдержанная в синтетическом эфире, имеет такой же цвет, как и новая отполированная пластина до помещения ее в эфир. Внимательно рассмотрев иллюстрации можно заметить, что чем больше эфира в смеси, тем меньше окрашивается серебряная пластина. Все это указывает на то, что компоненты синтетического эфира блокирует агрессивное воздействие сераорганических соединений на металлические конструкции.

В целом, оценивая качество полученных смесей на основе масла и сложноэфирной жидкости относительно требований [244, 277] можно отметить, что смеси масла с содержанием сложного синтетического эфира до 10 % проходят по всем измеренным показателям и пригодны для использования их в силовых трансформаторах, реакторах, измерительных трансформаторах, масляных выключателях напряжением не выше 220 кВ, как и само масло ТКп (Таблица 4.8). При этом свойства смесей масла с долей эфира до 10 % улучшаются по

следующим показателям: пробивное напряжение, диэлектрическая проницаемость, температура вспышки, оптическая мутность, класс промышленной чистоты, стабильность против окисления, коррозионная активность. Значения других показателей изменяются в сторону ухудшения: плотность, вязкость, поверхностное натяжение, влагосодержание, тангенс угла диэлектрических потерь, кислотное число, содержание антиокислительной присадки (Рисунок 4.10). Однако значения изменяющихся характеристик остаются на уровне предельно-допустимых.



Рисунок 4.10 – Изменение характеристик минерального масла при добавлении в него синтетического сложного эфира на основании фактически измеренных данных

Смеси масла с долей эфира 20 % соответствуют предельно-допустимым значениям по следующим показателям: вязкость при температуре плюс 50 °С, плюс 40 °С и минус 30 °С, КПЧ, КЧ, тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С, концентрация антиокислительной присадки (ионол), кислотное число. Усиливаются (в позитивном значении для использования изоляционной смеси в электрооборудовании) температура вспышки, пробивное напряжение, оптическая мутность, стабильность против окисления, снижается коррозионная активность серосодержащих соединений. В тоже время наблюдается превышение ПДЗ по влагосодержанию, значение поверхностного натяжения не соответствует нормативному значению (менее 35 мН/м). Поэтому в данном случае использование смеси масла с 20 % долей сложного синтетического эфира возможно в электрооборудовании классом ниже, например, трансформаторы и реакторы до 35 кВ, высоковольтные выключатели до 110 кВ, трансформаторы тока и напряжения до 110 кВ.

Практически аналогичная ситуация наблюдается и при добавлении сложноэфирной жидкости к минеральному маслу в количестве 30 %. Разница наблюдается в отклонении от ПДЗ по плотности при 20 °С. То есть, в случае смеси ММ и СЭ (70 % к 30 %) несоответствие лимитированным значениям наблюдается по таким показателям, как плотность при 20 °С, вязкость при +40 °С, поверхностное натяжение, влагосодержание. В пределах нормированных значений находятся такие характеристики, как вязкость при температуре плюс 50 °С и минус 30 °С, тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С, концентрация антиокислительной присадки (ионол), кислотное число. Наблюдается улучшение характеристик: температура вспышки (увеличивается на 17 % по сравнению с первоначальным значением $T_{всп}$ масла), пробивное напряжение (возрастает почти на 10 %), КПЧ, оптическая мутность, диэлектрическая проницаемость, стабильность против окисления, значительно снижается коррозионная активность. Несмотря на улучшение многих показателей, возникает проблема с превышением ПДЗ плотности (при 20 °С) и вязкости (при 40 °С). Такая тенденция может отразиться на изоляционных свойствах жидкого диэлектрика во время эксплуатации при отрицательных температурах, особенно при температурных колебаниях с переходом через 0 °С, например, в межсезонные периоды. С целью оценки влияния повышенной плотности и вязкости изоляционной жидкости на нормальную работу электрооборудования должны быть проведены дополнительные испытания.

Что касается повышенного влагосодержания в смесях масла с эфирной жидкостью 20 % и 30 %, то его достаточно легко можно скорректировать до норм путем применения специальных методов очистки [270, 366]. Если сравнить значение поверхностного натяжения смесей с нормативным значением для эксплуатационного масла (22 мН/м), то данное значение не слишком критично. Сложнее всего ситуация складывается с вязкостью смешанных жидкостей при 40 °С. Интересно, что вязкость, измеренная при плюс 50 °С и минус 30 °С, для смеси с 30 %-м содержанием эфира соответствуют ПДЗ. Однако в целях четкого понимания как отразиться повышение вязкости смесей выше лимитированного значения на одной из главной функции жидкой изоляции – отвод тепла требуются дополнительные исследования. В частности необходима дополнительная проверка поведения жидкостей с высокой вязкостью на тепловых моделях силовых трансформаторов конкретных типов, особенно в диапазоне рабочих температур.

Таблица 4.8 – Оценка свойств смесей минерального масла и синтетического эфира

Показатель	Граничные значения				Фактически измеренные значения					
	ММ ^{свеж} [244, 360]	ММ ^{рег} [244, 277]	ММ ^{экспл} [244]	СЭ ^{свеж} [15]	ММ	ММ:СЭ 95%:5%	ММ:СЭ 90%:10%	ММ:СЭ 80%:20%	ММ:СЭ 70%:30%	СЭ
Физические свойства										
Плотность (кг/м ³), не более при 20 °С	895	не норм.	не норм.	1000	875	879	885	893	905	971
Вязкость кинематическая (мм ² /с), не более										
при +50 °С	9	не норм.	не норм.	не норм.	7,6	8,1	8,3	8,8	8,9	14,5
при +40 °С	12			35	10,9	11,1	11,3	11,6	12,1	28,9
при -20 °С	-			3000	-	-	-	-	-	-
при -30 °С	1200			не норм.	992	1025	1057	1123	1188	1445
Температура вспышки (°С), не менее				250	144	146	154	161	169	260
-ЭО до 35 кВ	135	130	125							
-ЭО свыше 35 кВ до 750 кВ	135	135	125							
Класс промышленной чистоты, не более					8	8	8	7	7	5
-ЭО до 35 кВ	10	10	12	не норм.						
-Масляные выключатели	12	12	13							
-ЭО свыше 35 кВ до 750 кВ	8	8	11							
Поверхностное натяжение на границе фаз масло-вода (мН/м), не более [358]	40	35	22	не норм.	43,1	41,1	38,2	29,6	25,6	21,3
Оптическая мутность (м ⁻¹), не более [345]	не норм.	не норм.	40	не норм.	22,8	20,8	19,7	16,6	14,5	0,4

Электрические свойства										
Пробивное напряжение (кВ), не менее										
-ЭО до 15 кВ	30	30	20	45	63	64	66	67	69	79
-ЭО свыше 15 кВ до 35 кВ	35	35	25							
-ЭО свыше 35 кВ до 150 кВ	60	60	35							
-ЭО свыше 150 кВ до 500 кВ	65	65	45							
-ЭО 750 кВ	70	70	55							
Тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С (%), не более		2,2 [51]		3,0	0,2	0,3	0,4	0,4	0,7	2,1
-ЭО до 35 кВ	1,7	5,0	15							
-ЭО свыше 35 кВ до 500 кВ	0,5	1,5	10							
-ЭО свыше 500 кВ до 750 кВ	0,5	0,5	5							
Относительная диэлектрическая постоянная	не норм.	не норм.	не норм.	не норм.	2,13	2,19	2,26	2,41	2,48	3,01
Химические свойства										
Влагосодержание (г/т или ppm), не более				200	8,0	9,6	12,3	17,8	20,8	48,2
-ЭО с герметичной защитой масла	10	10	20							
-ЭО без спец. защит масла	15	15	25							
Кислотное число (мг КОН на 1 г масла), не более				0,03						
-ЭО до 35 кВ	0,02	0,05	0,15		0,008	0,008	0,009	0,010	0,010	0,012
-ЭО свыше 35 кВ до 500 кВ	0,01	0,02	0,15							
-ЭО свыше 500 кВ до 750 кВ	0,01	0,01	0,15							

Продолжение Таблицы 4.8

Содержание антиокислительной присадки (% масс.), не менее	0,20	0,20	0,10	не треб.	0,24	0,23	0,20	0,18	0,15	не обнаруж.
Стабильность против окисления: -общая кислотность (мг КОН на 1 г масла), не более	0,15	0,2		0,3	0,17	0,09	0,05	0,05	0,04	0,07
-содержание осадка (% массы), не более	0,05	0,01	не треб.	0,01	0,11	0,05	0,01	0,002	0,001	<0,001
-тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С, не более	5	не норм.		не норм.	4,50	4,24	2,99	4,65	5,11	14,17
Стабильность против окисления, индукционный период (ч), не менее	150	не треб.	не треб.	не норм.	16	38	248	>500	>500	>500
Коррозионная сера	отсут.	не треб.	не треб.	не треб.	присут.	присут.	отсут.	отсут.	отсут.	отсут.

не треб. – определение данного показателя не требуется нормативными документами;

не норм. – значение данного показателя не нормировано нормативными документами;

не обнаруж. – вещество в изоляционной жидкости не обнаружено;

присут. – наблюдается появление черного налета на серебряной полоске;

отсут. – появление черного налета на серебряной полоске не наблюдается;

ММ^{свеж} - Требования к качеству свежих масел, подготовленных к заливке в новое электрооборудование [244], с учетом требований к товарным маслам [39];

ММ^{рег} - Требования к качеству регенерированных и очищенных масел, подготовленных к заливке в электрооборудование после его ремонта [244];

ММ^{экспл} - Требования к качеству эксплуатационных масел [244];

СЭ^{свеж} – Требования к неиспользованным синтетическим сложным эфирам [19];

ММ – минеральное масло;

СЭ – сложный синтетический эфир;

ММ:СЭ – соотношение масла и эфира в смеси в %.

Выводы по четвертой главе

В ходе экспериментальной работы было выяснено, что антиокислительная присадка ионол эффективно защищает пероксидированное трансформаторное масло от дальнейшего окисления при положительных температурах - выше 20 °С. При низких температурах ионол малоэффективен в отношении стабилизации масла, содержащего большое количество перекисей и гидроперекисей, от дальнейшего окисления.

Установлено, что при расходовании присадки ионол в окисляющемся масле с высоким содержанием пероксидированных углеводородов наблюдается отклонение от закона Вант-Гоффа, а именно скорость расходования ингибитора окисления (ионола) увеличивается по экспоненциальной зависимости в диапазоне температур от минус 20 °С до плюс 140 °С. Значение температурного коэффициента скорости расходования присадки в температурном диапазоне от минус 20 °С до плюс 120 °С составляет менее 2, а выше 120 °С - более 2.

В данной части исследования ставилась задача улучшения химической стабильности трансформаторного масла, которая непременно отразится и на других электрофизических его параметрах. Выбор антиоксидантов обусловлен тем, что в эксплуатационных пробах масла ТКп из действующих высоковольтных трансформаторов были обнаружены вещества по строению похожие на ионол. В проведенных опытах показано, что одним из способов улучшения химической стабильности парафинового масла с высоким содержанием перекисей является совместное применение двух присадок, а именно ионола и второго ингибитора. При их совместном применении наблюдается взаимоусиливающий эффект (синергизм). Продолжительность индукции окисления парафинового масла ГК в присутствии ионола (С=0,2 % масс) и 2,6-ди-*трет*-бутилфенола (С=0,2 % масс) увеличивается почти в 4 раза по сравнению маслом, ингибированным только ионолом (С=0,2 % масс).

С целью поиска оптимального способа для усиления химической стабильности трансформаторного масла ТКп, характеризующегося повышенным осадкообразованием, проведены опыты по смешению масла с синтетической сложноэфирной жидкостью Midel 7131. Предложены условия смешения, позволяющие получить однородную смесь масла и эфира, которые заключаются в тщательном перемешивании двух жидкостей при температуре не ниже 30 °С. Показано, что добавление синтетической сложноэфирной жидкости Midel 7131 к трансформаторному маслу ТКп в количестве 10-30 % способствует улучшению физико-химических показателей трансформаторного масла (растворимость воды; пробивное напряжение; диэлектрическая проницаемость; температура вспышки; оптическая мутность; класс промышленной чистоты; стабильность против окисления; индукционный период; коррозионная активность). Добавление эфира к маслу в количестве менее 10 % не оказывает

существенного положительного эффекта на улучшение показателей масла ТКп. В то же время смесь масла с долей синтетического эфира более 30 % обладает вязкостью выше нормируемого значения при 40 °С. Соответственно, применение смеси минерального масла с содержанием эфира 30 % и выше нуждается в дополнительных исследованиях на тепловых моделях силовых трансформаторов конкретных типов, особенно в диапазоне рабочих температур.

ГЛАВА 5 ИЗМЕНЕНИЕ ИЗОЛЯЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЭФИРОМАСЛЯНЫХ СМЕСЕЙ ПОД ВЛИЯНИЕМ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ РАЗРЯДОВ

В рабочих условиях эксплуатации под воздействием различных факторов (растворенный кислород воздуха, повышенная температура, электрические и магнитные поля, различные конструкционные материалы) в диэлектриках запускаются многочисленные химические реакции с участием их основных компонентов и примесей. В результате различных превращений меняется химический состав, физические характеристики, и, конечно, все это влияет на главные электроизоляционные свойства диэлектриков, в том числе на их электрическую прочность [2, 4, 13, 16, 21].

5.1 Исследование изменения эксплуатационных свойств смесей после продолжительного воздействия высокой температуры

5.1.1 Методика проведения исследования

Одним из основных факторов, ускоряющих химические реакции в любых системах, является температура. По известному правилу Вант-Гоффа при повышении температуры на каждые 10 °С скорость реакции увеличивается в 2÷4 раза. Такая же закономерность соблюдается и в системе «изоляционная жидкость-целлюлоза» всех видов высоковольтного оборудования [4, 328].

В данной части исследования объектами исследования служили образцы масла ТКп и неиспользованный синтетический эфир Midel 7131, а также их смеси, подготовленные по вышеописанной технологии (в разделе 4.1). А именно, трансформаторное масло перед приготовлением смесей подвергалось очистке от воды, механических примесей, растворенных газов. Затем смешивалось в определенных пропорциях с синтетической сложноэфирной жидкостью Midel 7131 (Таблица 5.1), которая поставляется в канистрах под вакуумом, то есть с минимальным содержанием воды (до 10 г/т) и воздуха (до 1 %). Перед проведением лабораторного старения диэлектрические жидкости (ММ, СЭ и их смеси) заливались в стеклянные бутылки из борсиликатного стекла. Жидкости были разделены на две партии. В первой партии (партия I) содержание кислорода, растворенного в образцах жидких диэлектриков, составило не более 3-4 % об. На протяжении всего периода старения бутылки оставались открытыми для свободного доступа воздуха к поверхности масла. Вторая партия масла, эфира и их смесей (партия II) была дегазирована повторно. Содержание кислорода, растворенного в жидкостях, составило не более 1 % об. После заливки дегазированных жидкостей в бутылки, они закрывались герметичными пробками. Старение обеих партий

происходило при температуре 100 °С на протяжении 2000 часов. Через определенные промежутки времени в пробах определялись характеристики по описанным ниже методикам испытаний. Общая схема проведения эксперимента приведена на рисунке 5.1.

Таблица 5.1 - Описание объектов исследования

Доля минерального масла (ММ) и синтетического эфира (СЭ) в смеси по объему (%)		Обозначение	Описание
ММ	СЭ		
100	0	ММ	Содержание синтетического эфира в смеси 0 %
95	5	ММ(95):СЭ(5)	Содержание синтетического эфира в смеси 5 %
90	10	ММ(90):СЭ(10)	Содержание синтетического эфира в смеси 10 %
80	20	ММ(80):СЭ(20)	Содержание синтетического эфира в смеси 20 %
70	30	ММ(70):СЭ(30)	Содержание синтетического эфира в смеси 30 %
0	100	СЭ	Содержание синтетического эфира в смеси 100 %

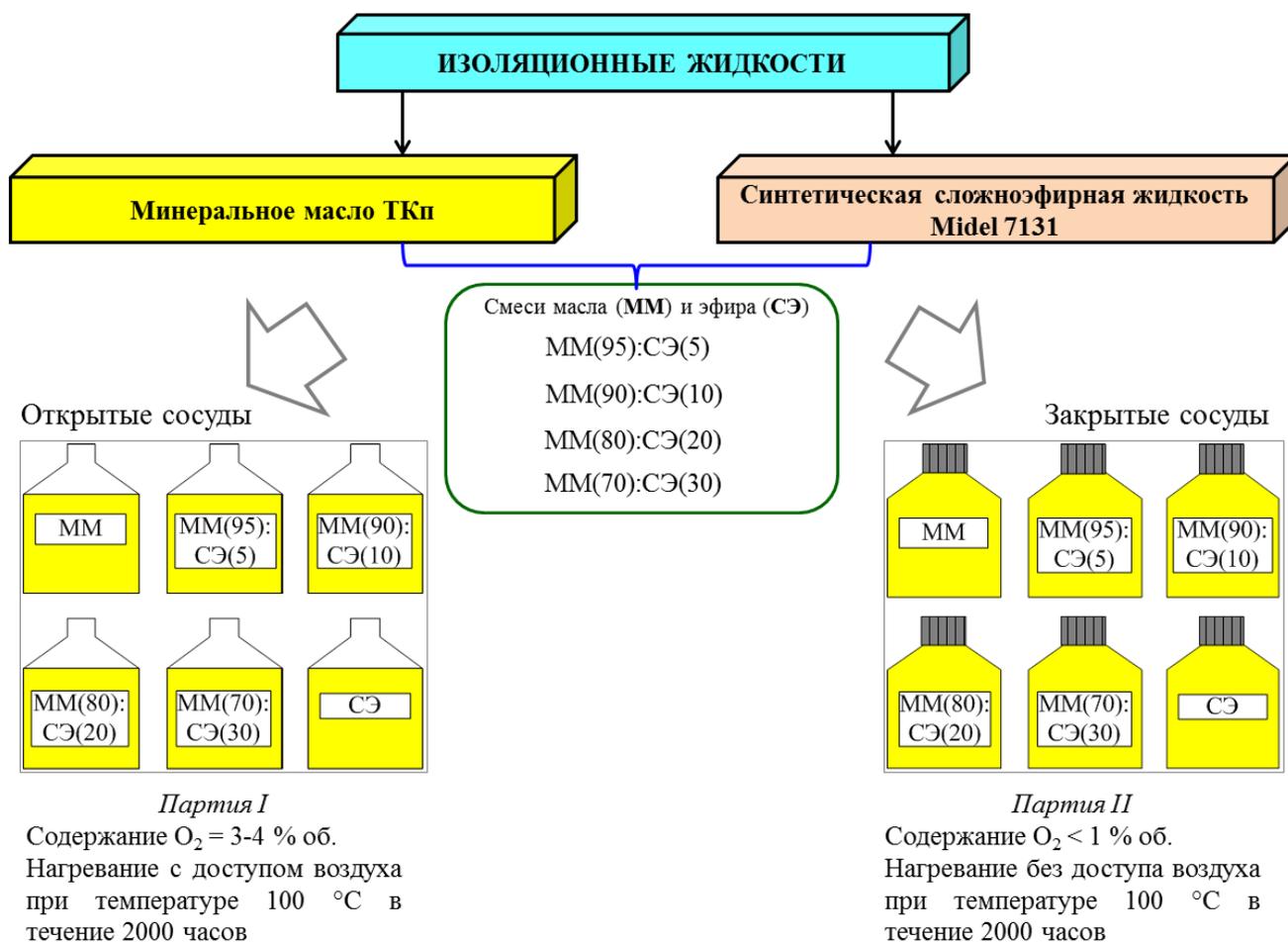


Рисунок 5.1 – Блок-схема проведения эксперимента

Определение стандартных показателей осуществлялось по общепринятым методикам испытаний (Таблица 5.2). Определение эфирного числа осуществлялось по методике, описание которой приведено в Приложении 3.

Таблица 5.2 - Определяемые показатели и методы испытаний

Показатель	Обозначение	Единица измерения	Метод испытаний
Пробивное напряжение	U_{np}	кВ	ГОСТ Р МЭК 60156-2013 [354]
Влагосодержание	W	г/г	ГОСТ Р МЭК 60814-2013 [356]
Тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С	TAN	%	ГОСТ Р МЭК 60247-2013 [355]
Содержание механических примесей по фракциям	$МП$	кол-во частиц в 100 мл	ГОСТ 17216-2001 [351]
Оптическая мутность	$МУТ$	$м^{-1}$	Методические указания [353]
Эфирное число	$ЭЧ$	мгКОН/г	Приложение А
Поверхностное натяжение на границе раздела фаз между водой и маслом	$ПН$	мН/м	ГОСТ Р 55413-2013 [352]

Результаты испытаний подвергались математико-статистической обработке по общепринятым методикам [347]. Проверку выборочной совокупности результатов анализа на наличие промахов проводили по критерию *Стьюдента* (формула 2.5). Стандартное отклонение и относительное стандартное отклонение, являющиеся мерой рассеяния (разброса) результатов измерений вокруг среднего, рассчитывали по формулам 3.1 и 3.2 соответственно. Доверительный интервал при имеющейся выборке n результатов с вероятностью $P_{дов} = 0.95$ рассчитывали по 3.3. В таблице 5.3 приведены метрологические характеристики результатов анализа.

Таблица 5.3 – Метрологические характеристики результатов анализа в условиях сходимости

Показатель	Количество результатов измерений	СКО
U_{np}	4 (серии по 6 пробоев)	Не более 15 %
W	4	Не более 10 %
TAN	4	Не более 10 %
$МП$	4	Не более 15 %
$МУТ$	4	Не более 5 %
$ЭЧ$	4	Не более 5 %
$ПН$	4	Не более 5 %

5.1.2 Результаты исследования и их обсуждение

Внешний вид. На рисунке 5.2 приведен внешний вид масла, эфира и их смесей до старения (Рисунок 5.2, а), после старения в течение 2000 часов при температуре 100 °С со свободным доступом воздуха к поверхности изоляционных жидкостей (Рисунок 5.2, б), а также после старения в течение 2000 часов при температуре 100 °С в герметичном состоянии (Рисунок 5.2, в).

Для упрощения изложения материала в данном исследовании примем два основных определения: *термоокисление* – это термическое старение жидкого диэлектрика при температуре 100 °С со свободным доступом воздуха к поверхности жидкости (партия I); *термическое старение* - это термическое старение изоляционных жидкостей при температуре 100 °С без доступа воздуха (партия II).

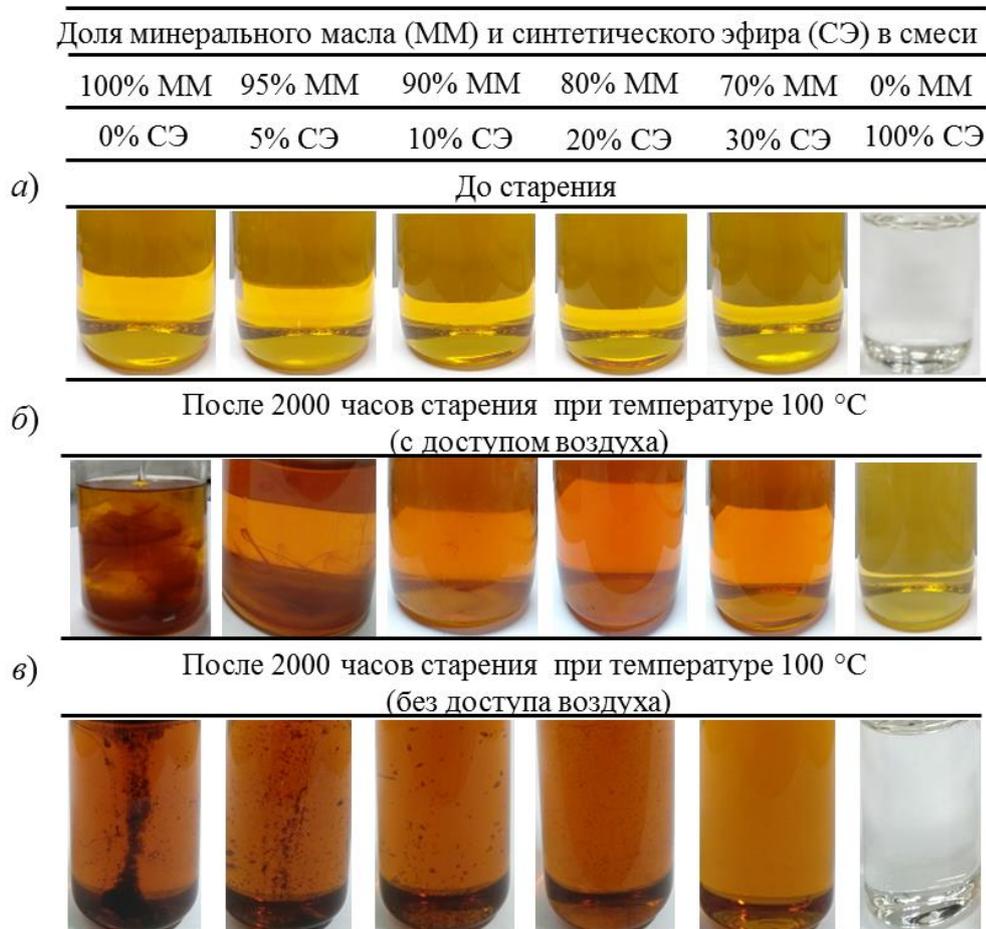
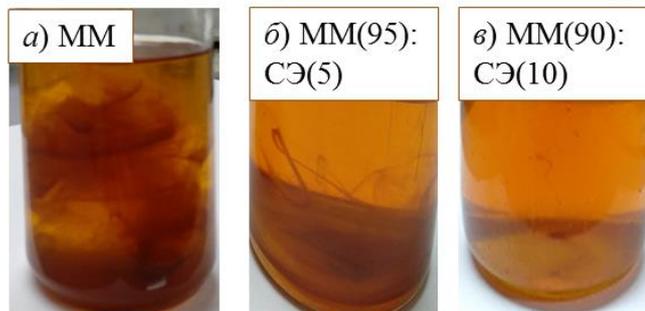


Рисунок 5.2 - Внешний вид смесей минерального масла и синтетического эфира в различных пропорциях: а) до старения; б) после 2000 ч старения с доступом воздуха при 100 °С (*партия I*); в) после 2000 ч старения без доступа воздуха при 100 °С (*партия II*)

На иллюстрациях (Рисунок 5.2 и 5.3) хорошо заметно, что внешний вид жидкостей состаренных при различных условиях сильно отличается. В случае термоокислительного

старения масла, синтетического эфира и смесей на их основе (партия I) после 2000 ч воздействия агрессивных факторов (высокая температура и воздух) мелкокристаллический осадок образуется в минеральном масле, а также смесях ММ(95):СЭ(5) и ММ(90):СЭ(10) (Рисунок 5.3, а, б, в). Смеси масла с долей эфира 20 % и 30 % по мере старения темнеют, но образование осадка не наблюдается (Рисунок 5.2, б).

В открытых сосудах (термоокислительное старение)



В герметичных сосудах (термическое старение)

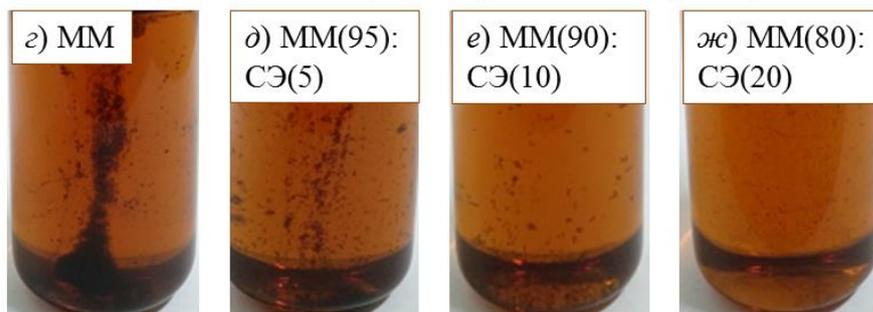


Рисунок 5.3 - Внешний вид смесей масла и смесей с синтетическим эфиром (увеличенный формат): а) ММ (Партия I); б) ММ(95):СЭ(5) (Партия I); в) ММ(90):СЭ(10) (Партия I)
г) ММ (Партия II); д) ММ(95):СЭ(5) (Партия II); е) ММ(90):СЭ(10) (Партия II);
ж) ММ(80):СЭ(20) (Партия II)

Продолжительное термическое старение исследуемых жидкостей без доступа воздуха при температуре 100 °С (партия II) приводит к формированию хлопьевидного осадка в пробах минерального масла, а также смесях ММ(95):СЭ(5) и ММ(90):СЭ(10) (Рисунок 5.3, а, б, в, г). В смеси масла с долей эфира 20 % образуются твердые мелкодисперсные включения (Рисунок 5.3, в). При добавлении эфира в количестве 30 % смесь ММ(70):СЭ(30) темнеет, без формирования осадка (Рисунок 5.2, в). Новый неиспользованный синтетический эфир имеет прозрачный вид и бесцветную окраску (Рисунок 5.2, а). В процессе термоокислительного старения (партия I, рисунок 5.2, б) цвет синтетического эфира меняется на светло-желтую окраску, а в случае термического старения (партия II, рисунок 5.2, в) цвет эфира практически не изменяется.

Окраска и внешний вид жидкостей в данном эксперименте указывает на то, что в основе термоокислительного и термического процесса лежат разные механизмы химических реакций, преобладающие в том или ином случае.

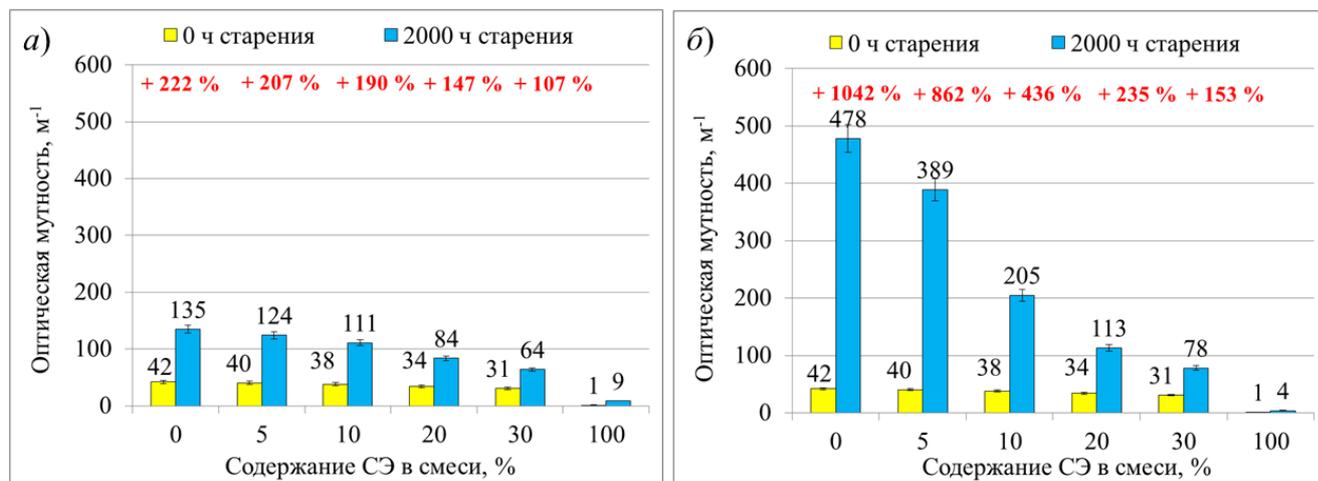


Рисунок 5.4 - Изменение оптической мутности после продолжительного старения диэлектрических жидкостей при температуре 100 °С: а) с доступом воздуха; б) без доступа воздуха

Об образовании гетерогенной системы в жидкостях по мере их старения свидетельствует не только визуальные наблюдения, но и существенное увеличение оптической мутности после 2000 ч старения (Рисунок 5.4). Интересно, что значение мутности ароматического масла и смесей на основе данного масла и синтетического эфира, состаренных без доступа воздуха (Рисунок 5.4, б), в несколько раз выше, чем при термоокислительном старении (Рисунок 5.4, а). Для синтетического эфира мутность после 2000 часов термического старения составила 3,9 м⁻¹, а с доступом воздуха 8,7 м⁻¹. Происходящие явления подтверждают тот факт, что ароматические углеводороды склонны к реакции поликонденсации в герметичных условиях, то есть термохимические реакции с участием большого количества ароматических углеводородов в условиях недостатка кислорода воздуха идут с образованием продуктов уплотнения.

По результатам, приведенным на диаграмме (Рисунок 5.4, б), а также иллюстрациям (Рисунок 5.2, в; Рисунок 5.3, г-ж) отмечается следующая тенденция: при добавлении эфира по объему 30 % и более не происходит образования продуктов уплотнения. Значение мутности после 2000 ч термического старения в герметичных условиях уменьшается в следующей последовательности (в скобках указано значение мутности): ММ (478 м⁻¹) > ММ(95):СЭ(5) (389 м⁻¹) > ММ(90):СЭ(10) (205 м⁻¹) > ММ(80):СЭ(20) (113 м⁻¹) > ММ(70):СЭ(30) (78 м⁻¹) > СЭ (3,9 м⁻¹). Значение мутности после 2000 ч термоокислительного старения изменяется в ряду: ММ(95):СЭ(5) (134 м⁻¹) > ММ (125 м⁻¹) > ММ(90):СЭ(10) (111 м⁻¹) > ММ(80):СЭ(20) (84 м⁻¹) >

ММ(70):СЭ(30) (64 м^{-1}) > СЭ ($8,7 \text{ м}^{-1}$). Иными словами, в герметичных условиях продолжительного старения добавление синтетического эфира в объеме более 30 % к маслу с высоким содержанием аренов существенно замедляет формирование продуктов поликонденсации ароматических углеводородов масла ТКп. При старении масла ТКп со свободным доступом воздуха для замедления процесса образования продуктов уплотнений в нем необходимо добавить не менее 20 % синтетического эфира по объему.

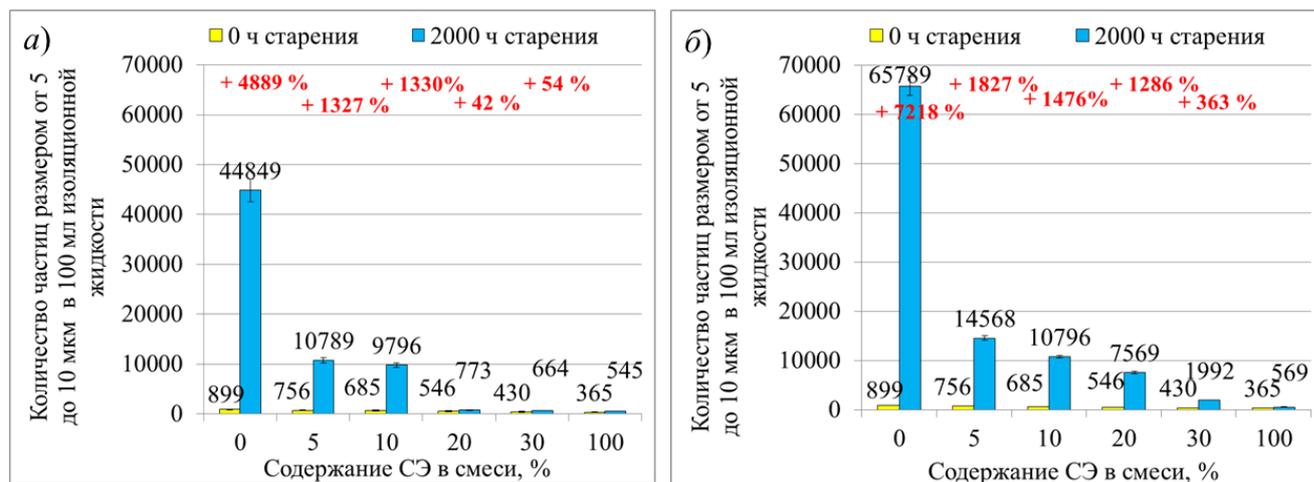


Рисунок 5.5 - Изменение содержания частиц размером 5-10 мкм после продолжительного старения диэлектрических жидкостей при температуре $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$: а) с доступом воздуха; б) без доступа воздуха

Анализируя тенденцию накопления частиц в опытных жидкостях размером от 5 до 100 мкм можно отметить, что трансформаторное масло ТКп особенно сильно подвержено осадкообразованию, как в герметичных условиях, так и в негерметичных (Рисунок 5.5). По мере добавления синтетического эфира Midel 7131 к ТКп, состояние масла заметно улучшается, особенно при содержании эфира более 20 %. Так, после 2000 ч термического старения в герметичных условиях концентрация самых мелких частиц (5-10 мкм) уменьшается в следующей последовательности: ММ (65789) > ММ(95):СЭ(5) (14568) > ММ(90):СЭ(10) (10796) > ММ(80):СЭ(20) (7569) > ММ(70):СЭ(30) (1992) > СЭ (569). Содержание частиц (размерной группы 5-10 мкм) в жидкостях после 2000 ч термического старения с доступом воздуха изменяется в ряду: ММ (44849) > ММ(95):СЭ(5) (10789) > ММ(90):СЭ(10) (9796) > ММ(80):СЭ(20) (773) > ММ(70):СЭ(30) (664) > СЭ (545).

Интересно, что в тот момент, когда в масле и смесях с долей эфира 5-10 % (старение с доступом воздуха) и 5-20 % (старение без доступа воздуха) визуально фиксируется образование твердых включений, количество частиц размером от 5 мкм до 10 мкм варьируется в пределах $6029 \div 9796$ ед. в 100 мл жидкости. Следует отметить, что 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.

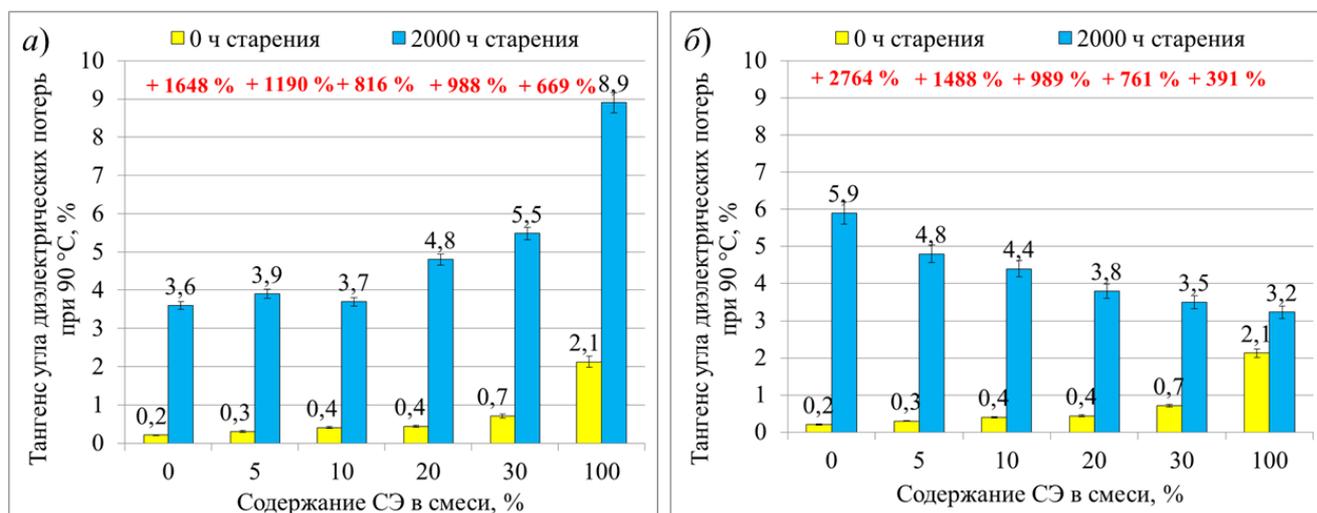


Рисунок 5.6 - Изменение тангенса угла диэлектрических потерь после продолжительного старения диэлектрических жидкостей при температуре 100 °С: а) с доступом воздуха; б) без доступа воздуха

Судя по значению диэлектрических потерь масла (Рисунок 5.6), в смесях масла с долей эфира 5 % и 10 %, сформированные продукты реакции поликонденсации ареносодержащих соединений, в совокупности с другими примесями проявляют коллоидный характер и обладают некоторой проводимостью. Значение диэлектрических потерь смесей ММ(95):СЭ(5) и ММ(90):СЭ(10), старение которых осуществлялось без доступа воздуха выше, чем в негерметичных условиях (Рисунок 5.6, б). Данный факт свидетельствует в пользу образования коллоидных соединений, ассоциированных с другими полярными примесями, в том числе, молекулами воды, в масле и смесях - ММ(95):СЭ(5) и ММ(90):СЭ(10).

На коллоидный характер в пробах ММ, ММ(95):СЭ(5) и ММ(90):СЭ(10) указывает также аномальное снижение TAN в интервале температур от 25 °С до 90 °С (Рисунок 5.7, а и б). Такое нетипичное изменение диэлектрических потерь обусловлено тем, что увеличение температуры до 90 °С способствует разрушению коллоидной системы и вклад коллоидных соединений в электрофоретическую проводимость снижается.

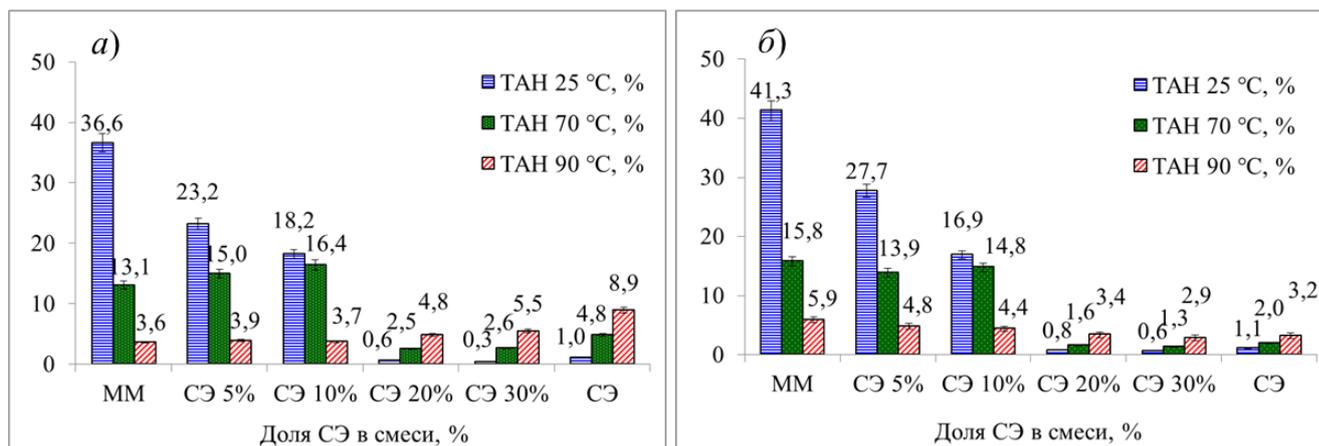


Рисунок 5.7 - Значение тангенса угла диэлектрических потерь диэлектрических жидкостей после 2000 часов старения при температуре 100 °С: а) с доступом воздуха; б) без доступа воздуха

В силу своей полярной природы диэлектрическая сложноэфирная жидкость уже в начальном состоянии имеет более высокий тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С (2,1 %) по сравнению с минеральным маслом (0,2 %). При старении сложного эфира в герметично закрытых сосудах после 2000 часов значение *TAN* увеличивается до 3,2 %. Данное значение почти в 2 раза меньше *TAN* масла ТКп (Рисунок 5.7, б). По мере продолжительного старения синтетического эфира в негерметичных условиях значение диэлектрических потерь существенно возрастает - до 8,9 % (Рисунок 5.7, а). В своей работе специалисты [74] предполагают одну из причин высокого значения диэлектрических потерь сложноэфирных жидкостей - разложение эфирных связей во время нагрева в измерительной ячейке прибора. Дело в том, что сложные эфиры характеризуются повышенной плотностью и вязкостью, поэтому контакт с поверхностью нагревателя во время измерения намного дольше, чем у минерального масла, несмотря на идентичный удельный поверхностный тепловой поток (2 Вт/см²). Высокая вязкость сложных эфиров способствует «прилипанию» слоев жидкости к поверхности нагревателя и их перегреву, вызывая распад и разрушение молекулярных связей сложноэфирных мостиков. В итоге, в объеме жидкости появляются полярные частицы, что приводит к росту диэлектрических потерь.

Основным составляющим синтетического сложного эфира является сложный эфир пентаэритрита и одноосновных карбоновых кислот C₉-C₁₈ [13]. По химической структуре молекула такого строения - типичный представитель пространственно-затрудненных эфиров. Пространственно-затрудненные пероксиэфиры термически более устойчивые соединения [329]. Поэтому процесс высокотемпературного термоокислительного старения сложноэфирной жидкости протекает медленно (Рисунок 5.8). По мере старения сам эфир и смеси с эфиром в

наибольшей степени подвержены гидролитическому распаду. В результате реакции гидролиза синтетический эфир распадается на многоатомный спирт - пентаэритрит и свободные карбоновые кислоты. На процесс гидролиза эфиров указывают результаты на диаграмме – Рисунок 5.8. Судя по результатам измеренных показателей ЭЧ, термическое старение сложного эфира и его смесей с маслом в герметичных условиях протекает гораздо медленнее (Рисунок 5.8, б), чем при термоокислительном старении. Кроме того, можно отметить положительную тенденцию - с увеличением доли синтетического эфира разложение компонентов смешанных жидкостей замедляется.

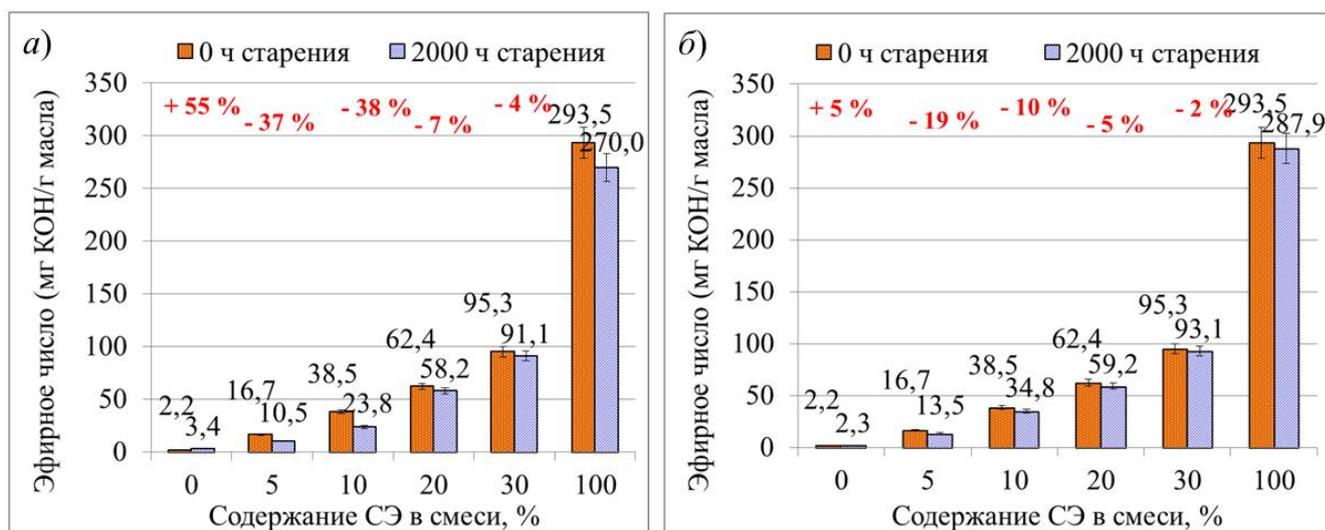


Рисунок 5.8 - Значение эфирного числа до и после продолжительного старения диэлектрических жидкостей при температуре 100 °С: а) с доступом воздуха; б) без доступа воздуха

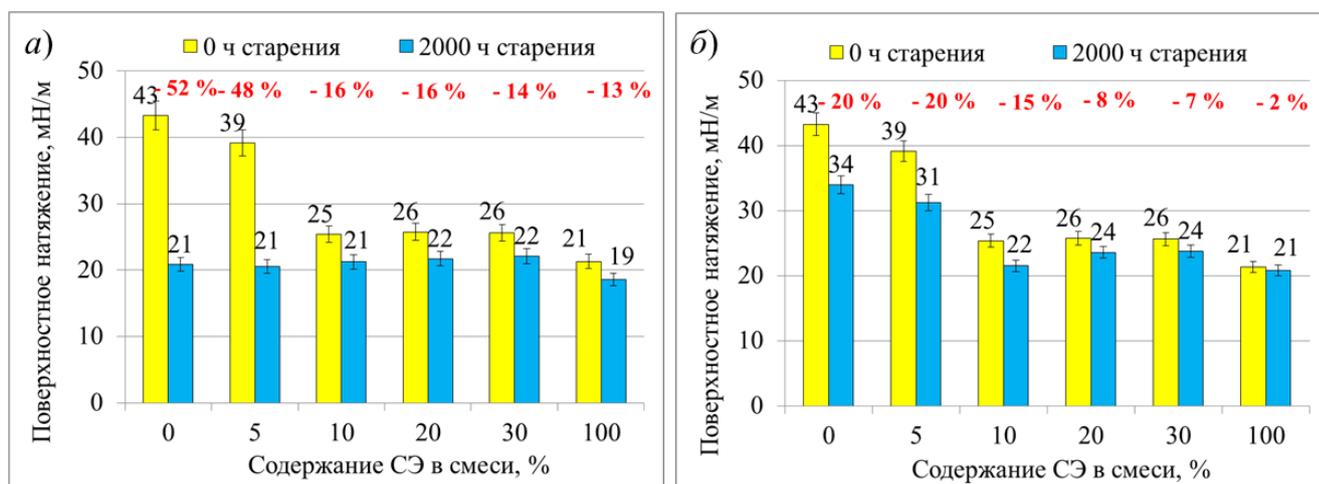


Рисунок 5.9 - Изменение поверхностного натяжения на границе раздела фаз между водой и изоляционной жидкостью после продолжительного старения диэлектриков при температуре 100 °С: а) с доступом воздуха; б) без доступа воздуха

Об интенсивности процесса старения жидкостей можно судить и по такому показателю, как поверхностное натяжения на границе раздела фаз между водой и маслом (далее – поверхностное натяжение или *ПН*). Данный показатель является интегральной величиной и, прежде всего, зависит от наличия полярных примесей. Наиболее существенно снижение поверхностного натяжения происходит в масле и смеси с долей эфира 5 % в двух режимах старения - термоокислительное и термическое (Рисунок 5.9, *а* и *б*). Однако при старении опытных жидкостей в герметичных условиях поверхностное натяжение изменяется в меньшей степени (Рисунок 5.9, *б*).

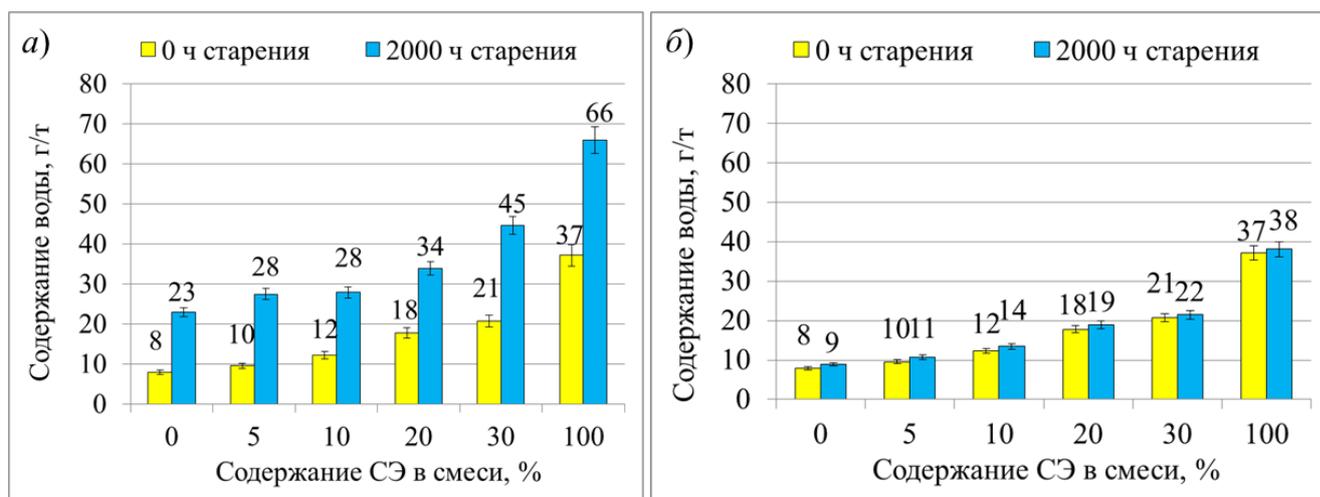


Рисунок 5.10 - Изменение влагосодержания после продолжительного старения диэлектрических жидкостей при температуре 100 °С: *а*) с доступом воздуха; *б*) без доступа воздуха

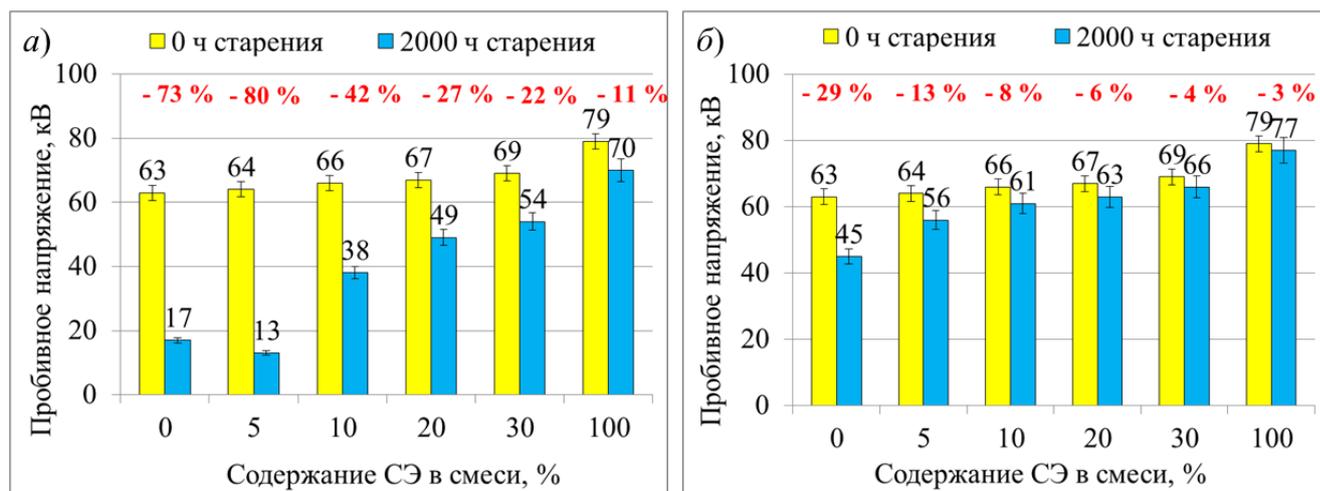


Рисунок 5.11 - Изменение пробивного напряжения после продолжительного старения диэлектрических жидкостей при температуре 100 °С: *а*) с доступом воздуха; *б*) без доступа воздуха

На рисунке 5.10 приведены значения влагосодержания до и после продолжительного старения жидкостей с доступом (Рисунок 5.10, а) и без доступа воздуха (Рисунок 5.10, б). При термоокислительном старении (Рисунок 5.10, а) наблюдается рост концентрации воды во всех жидкостях. Увеличение содержание воды может быть связано с двумя процессами: 1) образование воды в результате термохимического окисления компонентов масла, эфира или их смесей; 2) проникновение молекул воды из атмосферы вместе с воздухом. В герметичных условиях содержание воды во всех образцах после термического старения (Рисунок 5.10, б) практически не меняется.

Изменение концентрации воды в жидкостях сказывается и на снижении пробивного напряжения (Рисунок 5.10, а и б). Наиболее существенно падение пробивного напряжения происходит для образцов ароматического минерального масла, а также смеси масла с содержанием эфира 5 % и 10 %, состаренных при высокой температуре с доступом воздуха (Рисунок 5.10, а). Старение в герметичных условиях (Рисунок 5.10, б) аналогичным образом в наибольшей степени отрицательно отражается на значении пробивного напряжения для масла и эфиромасляной смеси ММ(95):СЭ(5). Остальные образцы - смеси с содержанием эфира 10, 20, 30 %, а также сам эфир, имеют относительно высокое пробивное напряжение.

В процессе продолжительного старения при температуре 100 °С в пробах исследованных жидкостей (ММ, смеси масла с эфиром и СЭ) значения показателей MVT , $T_{АН}$, $ЭЧ$, W и U_{np} изменяются со временем. В отличие от перечисленных показателей температура вспышки в закрытом тигле во всех жидкостях остается неизменным показателем (Рисунок 5.11). Впрочем, к такому же выводу мы пришли в разделе 2, где говорили об отсутствии корреляционной связи между $T_{всп}$ и сроком эксплуатации жидкой изоляции в высоковольтных трансформаторах.

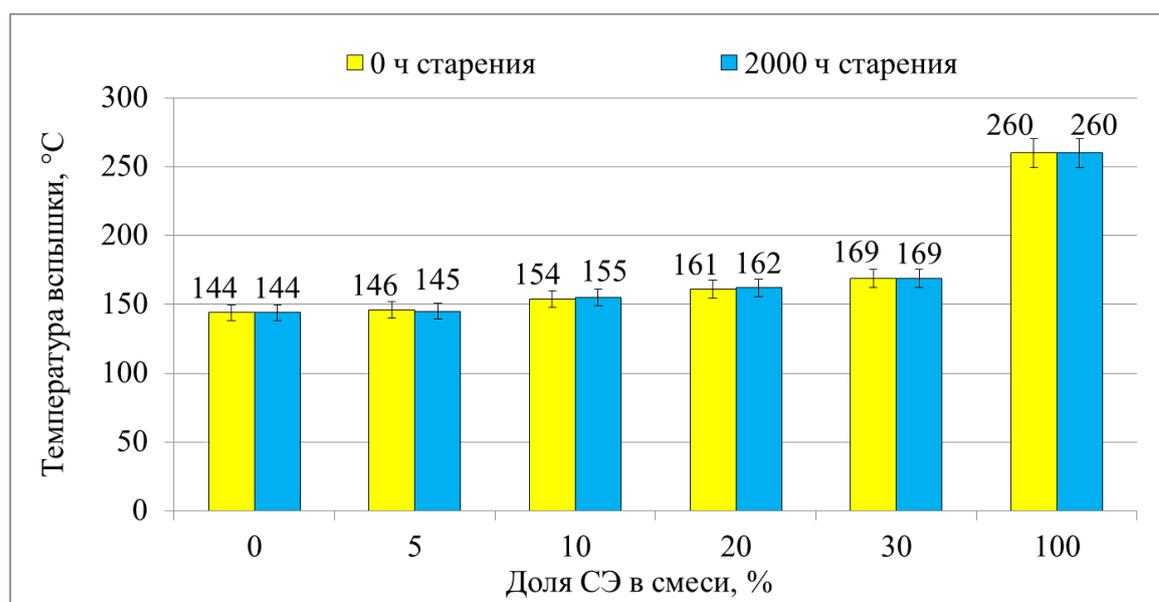


Рисунок 5.11 - Температура вспышки в закрытом тигле до и после продолжительного старения изоляционных жидкостей с доступом воздуха при температуре 100 °С

На рисунке 5.10 приведены значения $T_{всн}$ масла, смесей и синтетического эфира состаренные с доступом воздуха. Без доступа воздуха получены идентичные значения $T_{всн}$ диэлектрических жидкостей, поэтому представлять похожую иллюстрацию повторно не имеет смысла. С одной стороны, такая тенденция указывает на низкую концентрацию легких углеводородных соединений, образующихся при старении масла и смесей с долей эфира 5-30 %, а также самой сложноэфирной жидкости. С другой - на низкую диагностическую информативность данного показателя в целях оценки степени старения жидких диэлектриков в эксплуатации.

В целом существенные ухудшения показателей качества происходят при продолжительном нагревании (вне зависимости от условий - с доступом воздуха или без доступа воздуха) минерального масла, а также смесей с содержанием синтетического эфира 5 % и 10 %. Сравнивая изменения показателей качества (MUT , $СЧ(5-10)$, $ТАН$, $ЭЧ$, $ПН$, W , U_{np}), измеренные при продолжительном старении жидкостей в герметичных условиях и в открытых сосудах можно отметить, что термическое окисление смесей масла с долей эфира 20 % и 30 % протекает гораздо медленнее (Рисунок 5.4-5.11).

5.2 Исследование образования газов в эфиромасляных смесях под воздействием электрических разрядов

В действующем высоковольтном трансформаторе, основным фактором, определяющим износ изоляции под напряжением, является напряженность электрического поля. Под действием высокой напряженности электрического поля в изоляции в местах с пониженной электрической прочностью возникают частичные разряды (ЧР). Известно, что из всех видов диэлектриков (твердых, жидких и газообразных) газы обладают самой низкой диэлектрической проницаемостью и низким пробивным напряжением. Поэтому слабыми местами в бумажно-масляной изоляции являются пузырьки газов, которые всегда присутствуют в некоторой концентрации [115-120].

От действия ЧР страдает, прежде всего, жидкая изоляция. Частичные разряды инициируют образование радикалов и химические реакции с их участием. Длительное воздействие ЧР приводит к загрязнению изоляционной жидкости с увеличением проводимости и диэлектрических потерь за счет образования шлама и так называемого X-воска. Увеличение интенсивности ЧР приводит к образованию газовой фазы за счет быстрого выделения газообразных продуктов разложения жидкого диэлектрика. Возникновение газовых пузырей (которые не успели раствориться в жидкости) под действием ЧР или других более интенсивных электрических разрядов приведет к снижению напряженности возникновения ЧР и переходу ЧР

в критическую форму [4, 94, 97, 367-369]. Поскольку образование газов в изоляционной жидкости под воздействием ЧР представляет определенную опасность для нормальной эксплуатации высоковольтного оборудования, изучению процесса образования газов в жидкостях под воздействием разрядов различной интенсивности следует уделить особое внимание.

Данные о процессах газообразования под влиянием разрядов в эфиромасляных смесях в литературе отсутствует. Поэтому исследование процесса образования газов в эфиромасляных смесях под воздействием разрядов является весьма актуальным.

5.2.1 Методика проведения исследования

Условия воздействия на жидкости разрядами высокой энергии. Моделирование разрядов высокой энергии проводилось в ячейке стандартного пробойника с герметичной крышкой. Пробы масла или смесей помещались в подготовленную ячейку с грибовидными электродами из латуни. Расстояние между электродами $(2,50 \pm 0,05)$ мм. Скорость нарастания напряжения 2 кВ в секунду. В автоматическом режиме выполнялось 48 пробоя с пятиминутным перерывом между пробоями (8 серий по 6 последовательных пробоев в каждой).

Анализ газов, растворенных в изоляционных жидкостях. После проведения нескольких серий пробоев производился отбор изоляционных жидкостей в пробоотборные устройства «Elchrom» (Рисунок 5.12). Для анализа газов, растворенных в масле и эфиромасляных смесях, применяли разработанную нами методику (Приложение А).

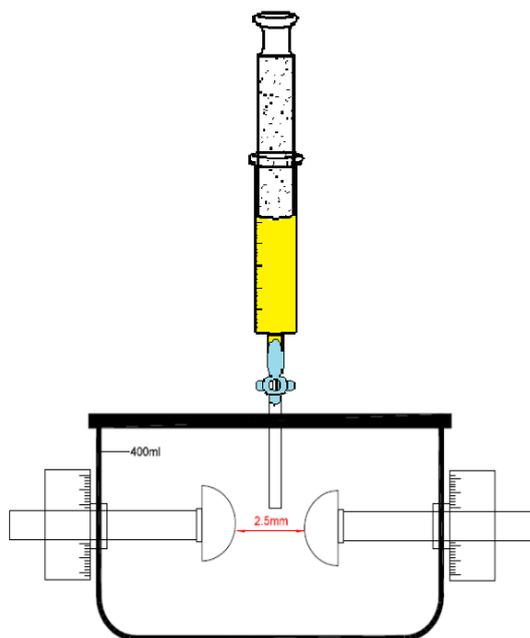


Рисунок 5.12 - Отбор жидкого диэлектрика на DGA

5.2.2 Результаты исследования и их обсуждение

На диаграммах (Рисунок 5.13 - 5.16) отражены результаты по хроматографическому анализу газов, растворенных в изоляционных жидкостях после электрического воздействия в разрезе: содержание водорода H_2 (Рисунок 5.13); сумма углеводородных газов (метан CH_4 , этан C_2H_6 , этилен C_2H_4 , ацетилен C_2H_2 , пропан C_3H_8 , пропилен C_3H_6 , метилацетилен C_3H_4 , бутан C_4H_{10} , бутен C_4H_8) (Рисунок 5.14); концентрация оксида углерода CO (Рисунок 5.15); концентрация диоксида углерода CO_2 (Рисунок 5.16).

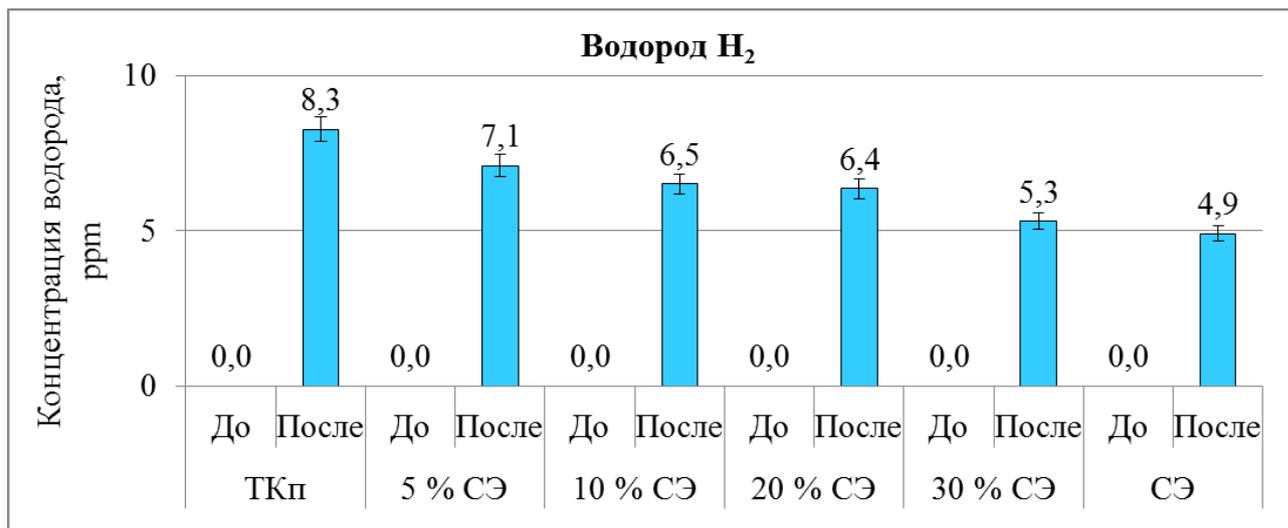


Рисунок 5.13 - Образование водорода (H_2) в жидкостях после разрядных процессов

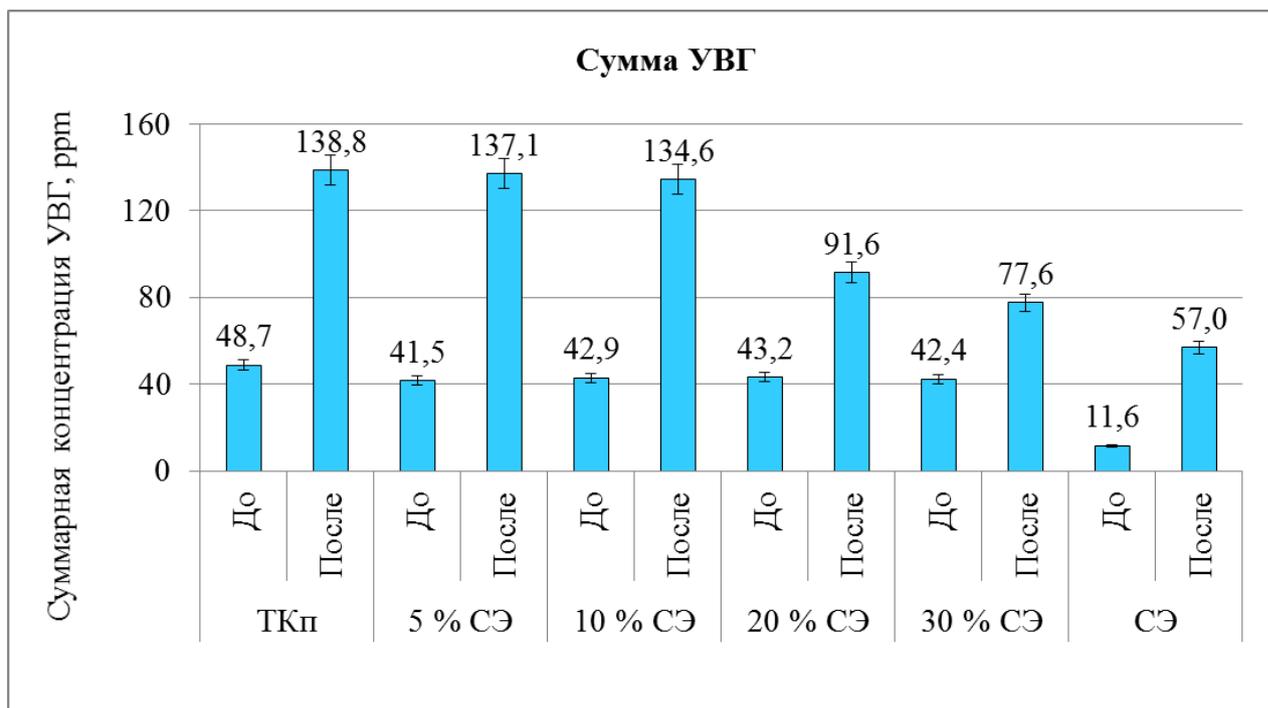


Рисунок 5.14 - Образование углеводородных газов (УВГ) в жидкостях после разрядных процессов

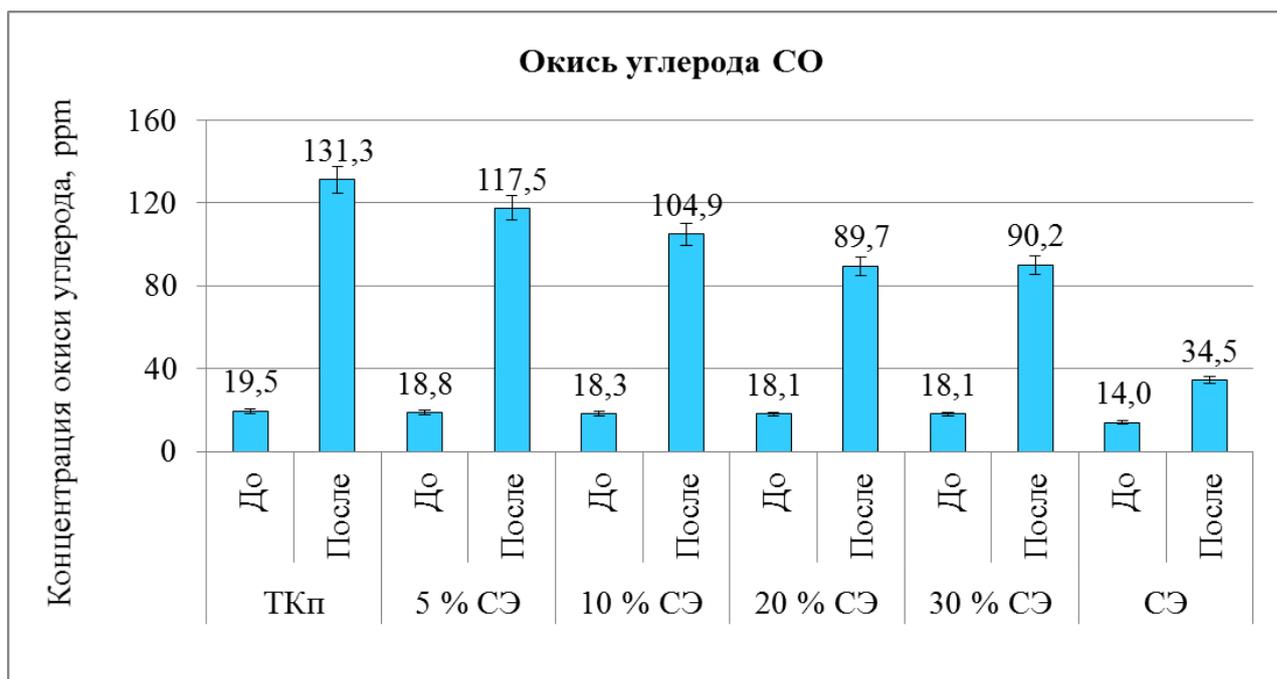


Рисунок 5.15 - Образование оксида углерода (CO) в жидкостях после разрядных процессов

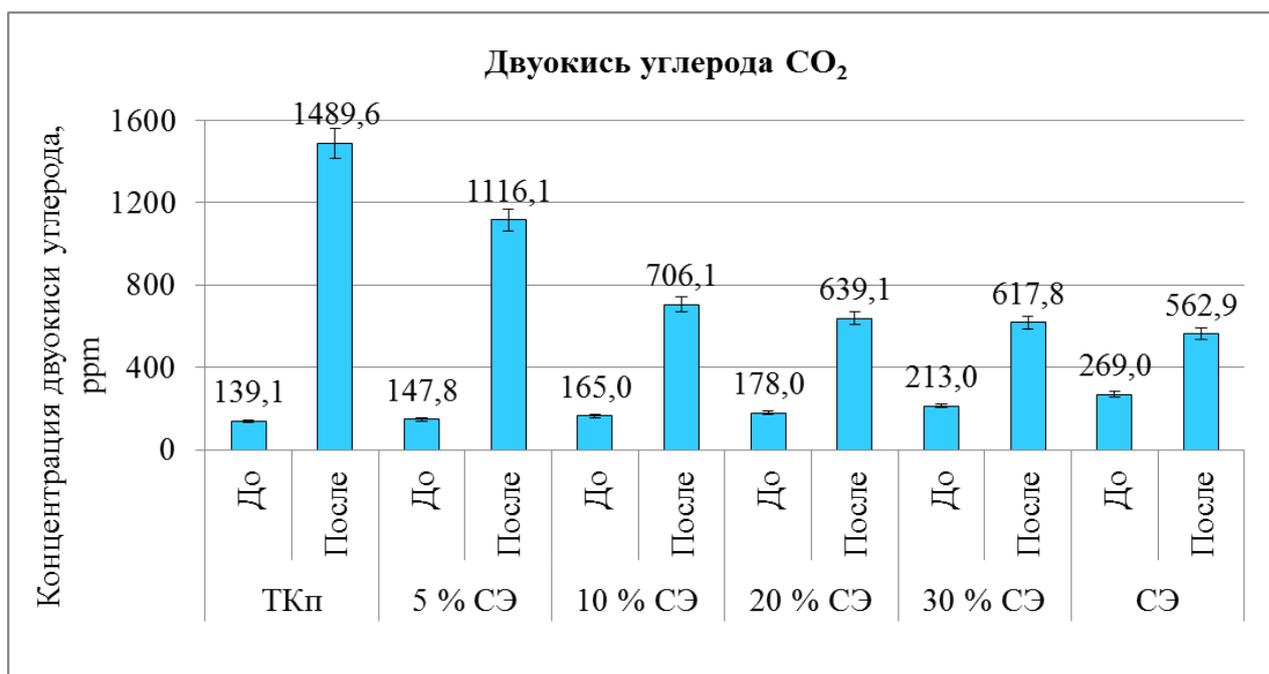


Рисунок 5.16 - Образование диоксида углерода (CO₂) в жидкостях после разрядных процессов

Воздействие разрядных процессов на масло, эфиромасляные смеси и сам синтетический эфир приводит к образованию небольшого количества водорода (от 4,9 до 8,3 ppm). Напомним, что 1 ppm = 10^{-4} % об. В наибольшем количестве генерируются углеводородные газы (от 57 до 139 ppm). В трансформаторном масле во время разрядных процессов в больших количествах синтезируется оксид (131 ppm) и диоксид углерода (1490 ppm). В целом тенденция газообразования, следующая: с увеличением доли синтетического эфира в смеси с

трансформаторным маслом под влиянием разрядных процессов образование газов заметно снижается. Так, общее содержание газов (водорода H_2 , метан CH_4 , этан C_2H_6 , этилен C_2H_4 , ацетилен C_2H_2 , пропан C_3H_8 , пропилен C_3H_6 , метилацетилен C_3H_4 , бутан C_4H_{10} , бутен C_4H_8 , оксида углерода CO , диоксида углерода CO_2) в трансформаторном масле после воздействия разрядов составила 1768 ppm. В смесях с объемной долей эфира 20 % (827 ppm) и 30 % (791 ppm) количество газов под влиянием разрядов образовалось почти на 50 % меньше, чем в масле. Вероятнее всего это связано с тем, что основными компонентами диэлектрической жидкости Midel 7131 являются эфиры пентаэритрита и жирных карбоновых кислот от C_5 . Молекулы синтетического эфира имеют пространственно-затрудненную структуру. Такой тип структуры молекул за счет образования внутри- и межмолекулярных водородных связей обеспечивает эфиру уникальные свойства - высокая термическая стабильность и низкая испаряемость.

Выводы по пятой главе

Полученные результаты в настоящей главе указывают на то, что при старении минерального масла (ТКп) с высоким содержанием ароматических углеводородов с доступом воздуха преимущественно образуются кислородсодержащие соединения. На данный факт указывает рост такого показателя, как эфирное число. Высокотемпературное продолжительное нагревание минерального масла без доступа воздуха приводит к преобладанию реакций поликонденсации ароматических углеводородов и, как следствие, к образованию продуктов уплотнения и других коллоидных соединений, о чем свидетельствует существенное увеличение оптической мутности, частиц размером 5-10 мкм и тангенса угла диэлектрических потерь.

Синтетическая сложноэфирная жидкость напротив демонстрирует высокую химическую стабильность, как в герметичных условиях продолжительного старения, так и со свободным доступом воздуха. Тем не менее, при старении в открытых сосудах преобладают реакции окисления и гидролиза, вследствие постоянного контакта с кислородом воздуха и влагой, о чем свидетельствует снижение эфирного числа. Кроме того, значительно повышаются диэлектрические потери. В герметичных условиях старения эфира при высокой температуре преимущественно протекают реакции гидролиза с молекулами воды, содержащейся в жидкости изначально. Судя по значениям физико-химических показателей (*МУТ*, *СЧ(5-10)*, *ТАН*, *ЭЧ*, *ПН*, *W*, *U_{np}*), изоляционные свойства синтетического эфира после 2000 ч высокотемпературного воздействия остаются на довольно высоком уровне.

Результаты испытаний жидкостей в настоящем исследовании указывают на то, что смешение синтетического эфира с ароматическим маслом в количестве 5 % и 10 % (по объему)

приводит к образованию смесей, проявляющих признаки коллоидной системы. Об этом свидетельствуют нетипичные тренды на диаграммах, отражающих изменение тангенса угла диэлектрических потерь после продолжительного старения (в герметичных условиях и со свободным доступом воздуха к поверхности смеси). Увеличение доли эфира в смеси более 20 % и выше положительно отражается на физико-химических показателях качества ароматического масла, поскольку приводит к стабилизации или замедлению химических реакций, протекающих вследствие термоокислительного воздействия. При термическом воздействии (без доступа воздуха) добавление синтетического эфира к ароматическому маслу в объеме 30 % и выше также позволяет переломить ситуацию с образованием осадка, обусловленного деструкцией и поликонденсацией ароматических углеводородов в минеральном масле.

С увеличением доли синтетического эфира в смеси с трансформаторным маслом под влиянием разрядных процессов образование газов снижается на 20 % и более по сравнению с газообразованием в трансформаторном масле.

ГЛАВА 6 ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ СМЕСЕЙ МИНЕРАЛЬНОГО МАСЛА И СИНТЕТИЧЕСКОГО ЭФИРА ПРИ ИЗМЕНЕНИИ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА

Поведение изоляционных жидкостей, в том числе смесей минерального масла и синтетического эфира в условиях низких отрицательных температурах – один из важных аспектов, который необходимо учитывать при их использовании в электрооборудовании.

Следует иметь в виду, что охлаждение любой диэлектрической жидкости сопровождается увеличением ее вязкости. Например, кинематическая вязкость трансформаторного масла при минус 30 °С составляет 800-1000 мм²/с, что практически в 80-100 раз больше, чем вязкость при температуре плюс 40 °С. Высокая кинематическая вязкость препятствует нормальной циркуляции трансформаторного масла и, соответственно, эффективной теплопередаче во время «холодного пуска» трансформатора [370, 371]. Следствием увеличения вязкости является потеря текучести, которая, в свою очередь будет влиять на нормальную работу элементов системы охлаждения силовых трансформаторов. Кроме того, необходимо учитывать, что при охлаждении масла происходит существенное снижение растворимости воды в нем. Предельная растворимость воды в диэлектриках, прежде всего, является функцией от температуры системы «вода-масло-целлюлоза», то есть растворимость воды в диэлектрической жидкости увеличивается экспоненциально с повышением температуры [126, 127]. Например, предел растворимости воды в свежем масле при 25 °С в зависимости от его химического состава составляет 50-70 г/т, а при минус 20 °С – от 3 до 8 г/т. В случае концентрации воды в масле выше предела растворимости при определенной температуре вода из молекулярно-растворенного состояния переходит в отдельную фазу. Иными словами, при снижении нагрузки или выводе оборудования из эксплуатации, а значит, остывании обмоток, в масле будет формироваться избыточная вода в виде эмульсии. При дальнейшем охлаждении масла существенно повышается вязкость и плотность, а из капелек эмульсионной воды формируются микрочастички льда [83]. Высокая плотность жидкости способствует нахождению частичек льда во взвешенном состоянии в объеме масла или на поверхности раздела фаз масло-надмасляное пространство (например, в расширительном баке). Опасность кристаллов льда заключается в их негативном влиянии на электрическую прочность изоляционной системы [83, 87].

Заслуживает особого внимания и обратный процесс - включение силового трансформатора с холодной изоляцией после длительного нахождения в отключенном состоянии. Представляет интерес и поведение жидкого диэлектрика при включении трансформаторов, находящихся в резерве или работающих с малыми нагрузками при

отрицательных температурах окружающей среды. В зимний период низкие температуры масла также характерны для высоковольтных выключателей, высоковольтных вводов, измерительных трансформаторов тока и напряжения, внутри которых выделяется значительно меньше тепла. В северных регионах в таком оборудовании практически на всем протяжении эксплуатации, за исключением летнего периода, масло остается холодным и может достигать отрицательных температур, а при установлении положительных температур окружающей среды масло нагревается с неизбежным переходом через ноль.

В процессе нагревания следует ожидать явления обратные процессу охлаждения. Но наиболее важным процессом, заслуживающим пристального внимания, является процесс оттаивания льдинок. Кроме проводящей природы частиц льда, опасность льдинок состоит в том, что при их таянии образуются капельки эмульсионной воды, которая существенно ухудшает электрическую прочность масла и твердой изоляции [82, 372, 373]. Учитывая то, что подавляющая масса воды сконцентрирована в бумажной изоляции (около 99 %), существует риск образования пузырей во время десорбции воды из целлюлозы при увеличении нагрузки, сопровождаемое повышением температуры обмотки трансформатора [151, 374, 375]. Капли эмульсионной воды в толще масла, а также места сильной увлажненности целлюлозной изоляции способствуют формированию областей высокой напряженности. В этих областях могут возникать электрические частичные разряды, интенсивность которых повышается вследствие смещения водяного равновесия. В конечном счете, физические и химические явления, происходящие в диэлектрике под влиянием высокого напряжения при «холодном пуске» трансформатора, помимо повышенного износа бумажной изоляции обмоток, могут привести к крайне опасной ситуации – пробоем изоляционной системы оборудования.

В целом при вынужденном отключении трансформатора в холодный период времени с последующим включением трансформатора под нагрузку с охлажденной изоляционной системой, длительно находившейся при температуре ниже 0 °С, необходимо учитывать вероятные отклонения: снижение текучести изоляционной жидкости, повышение вязкости, увеличение плотности, ухудшение теплопередачи, неисправности в системе охлаждения, возникновение локальных перегревов, увеличение внутреннего рабочего давления, образование эмульсионной воды и кристаллов льда в толще масла, увеличение интенсивности частичных разрядов, сокращение срока службы целлюлозной изоляции. И это далеко не полный список особенностей, которые необходимо принимать во внимание при использовании жидких диэлектриков в условиях отрицательных температур.

Для предотвращения опасных ситуаций необходимо понимать механизм формирования эмульсионной воды из увлажненного жидкого диэлектрика, а также последовательность изменения электрической прочности жидкого диэлектрика во время охлаждения и нагревания.

Имеющиеся в литературе данные по зависимости пробивного напряжения от температуры и влагосодержания, прежде всего, касаются трансформаторного масла [376-379]. Исследования, связанные с изучением поведения синтетического и натурального эфира в области отрицательных температур, основаны на измерении вязкости, плотности и температурного градиента в процессе «холодного пуска» трансформаторов [26, 64, 65, 85, 88, 91-93]. Анализ литературных источников показывает отсутствие данных о влиянии влагосодержания на пробивную прочность смесей минерального масла и синтетического эфира в условиях разных температур. Поэтому проведение ряда экспериментальных опытов по определению влияния низких температур на электрическую прочность смесей, состоящих из минерального масла и синтетического эфира с разным содержанием воды, является весьма актуальным. Исследование данного вопроса представляет практический интерес особенно для регионов с холодным климатом с характерными резкими перепадами температур в осенне-зимний период.

6.1 Объекты и условия проведения исследования

В настоящем исследовании опыту по охлаждению и нагреванию жидкостей подвергались само масло, синтетический эфир и смеси масла с содержанием эфира 10 %, 20 % и 30 %. Объяснение выбора таких смесей следующее. Выше было показано (глава 4, 5, 6), что 10 % и 20 % смеси масла и эфира являются наиболее подходящими для применения в качестве изолирующей среды для высоковольтного оборудования. Измеренные показатели этих смесей соответствуют требованиям, предъявляемым к изоляционному маслу на нефтяной основе. Смесь масла с 5 %-м содержанием синтетического сложного эфира не подходит как изолирующий агент в оборудовании. Такая субстанция имеет явно выраженный коллоидный характер, который особенно проявляется в процессе продолжительного старения смеси при температуре 100 °С. Поэтому состояние смеси масла с долей эфира 5 % при отрицательных температурах не исследовалось. Как показали результаты исследования в главе 4, смесь масла с содержанием эфира 30 % обладает повышенной вязкостью и плотностью, что может создавать некоторые трудности в применении для изоляции и отвода тепла в электрооборудовании, по крайней мере, без дополнительных опытов. Однако, с другой стороны, применение смеси масла с долей синтетического эфира 30 % существенно увеличивает стойкость жидкости к термоокислительному и термическому старению, а также увеличивает срок службы бумажной изоляции. Поэтому исследование поведения смеси масла с долей эфира 30 % при переходе через 0 °С в процессе её охлаждения и нагревания также имеет практический смысл.

Подготовка образцов. Пробы минерального масла ТКп, а также готовые смеси масла и эфира с содержанием последнего 10 %, 20 % и 30 % были очищены от воды, механических

примесей методом адсорбционной очистки в комплексе с фильтрованием через бумажный фильтр марки красная лента (размер пор - 5-8 мкм). Для удаления растворенных газов в подготовленных пробах использовали вакуумный шкаф и барботажную продувку аргоном. Несмотря на применение целого арсенала способов очистки жидкостей, общее газосодержание в жидкостях удалось снизить лишь до 0,1 % об. Под общим газосодержанием в данном случае стоит понимать сумму газов: кислород O_2 , азот N_2 , водород H_2 , метан CH_4 , этан C_2H_6 , ацетилен C_2H_2 , этилен C_2H_4 , пропан C_3H_8 , пропилен C_3H_6 , пропин C_3H_4 , бутан C_4H_{10} и бутен C_4H_8 . Измерение концентрации газов проводилось по новой методике анализа, разработанной коллективом авторов на базе Новосибирского государственного технического университета (Приложение А) [380].

Насыщение диэлектрических жидкостей влагой. На практике очень сложно насытить масло водой до предела растворимости, таким образом, чтобы оно оставалось прозрачным, то есть не изменяло внешнюю однородность, которую можно заметить невооруженным взглядом. Объясняется это тем, что основными компонентами трансформаторного масла являются неполярные углеводороды, которые проявляют гидрофобность по отношению к полярным молекулам воды. Иными словами, прямое введение некоторого количества воды или насыщение масла паром сразу приводит к образованию капель эмульсии, даже с использованием нагревания и перемешивания. Учитывая вышесказанное, был выбран естественный путь диспергирования воды в образцы масла. Для этого пробы масла и смесей помещались в обычные химические стаканы объемом 1 л. Стаканы ничем не герметизировались, поэтому поверхность жидкости постоянно в течение нескольких дней находилась в контакте с атмосферным воздухом. При этом было обеспечено постоянное перемешивание на магнитной мешалке, а также с помощью стеклянной палочки, на конце которой расположены лопасти, что обеспечивало эффективный контакт всех слоев жидкости с атмосферной влагой. Влажность атмосферного воздуха измеряли с определенной периодичностью при помощи метеометра МЭС-200А. Относительная влажность воздуха на протяжении всего эксперимента постоянно варьировалась естественным образом и составила 73-90 %.

Определение влагосодержания проводилось по общепринятой методике [356] на автоматическом титраторе, принцип работы которого основан на кулонометрии.

Охлаждение и нагревание жидкостей. Для охлаждения и нагревания использовался суховоздушный термостат. Охлаждение образцов масла проводилось в диапазоне от плюс 60 °С до минус 20 °С, а нагревание от минус 20 °С до плюс 60 °С. Нижняя граница (-20 °С) ограничена технической возможностью термостата, а верхняя (+60 °С) – обусловлена рабочей температурой изоляционного масла при нормальной нагрузке трансформатора.

Смеси масла ТКп с разным содержанием (10 %, 20 %, 30 %) синтетического эфира Midel 7131 охлаждались в ячейке пробойника. Для этого образцы масла помещались в измерительную ячейку пробойника и выдерживались в термостате при температуре от плюс 60 °С до минус 20 °С с шагом в 10 °С. При каждой заданной температуре проба масла в измерительной ячейке выдерживалась в течение 2 часов. После чего проводилось измерение пробивного напряжения.

Нагревание проводилось в диапазоне температур от минус 20 °С до плюс 60 °С. Первоначально пробы приготовленных смесей и измерительной ячейки стандартного пробойника охлаждались отдельно при температуре минус 20 °С в течение 18 часов. После чего охлажденное масло заливало в ячейку пробойника и проводилось измерение. Далее ячейку с жидким диэлектриком помещали в термостат для достижения требуемой температуры. Температурный шаг 10 °С. После достижения требуемой температуры проба масла выдерживалась при ней в течение 2 ч. Далее жидкий диэлектрик с заданной температурой подвергался испытанию на электрическую прочность.

Термостат оснащен автоматическим контролем и поддержанием температуры с погрешностью ($T \pm 1$) °С. Температура изоляционной жидкости во время испытания контролировалась с помощью контактного термометра с погрешностью ($T \pm 1$) °С.

Испытания диэлектрических смесей на пробивное напряжение проводились в ячейке стандартного пробойника с грибовидными электродами из латуни. Конструкция пробойника и измерительной ячейки с электродами отвечает требованиям нормативного документа ГОСТ Р МЭК 60156 [354].

Расстояние между электродами ($2,50 \pm 0,05$) мм. Скорость нарастания напряжения 2 кВ в секунду. При каждой заданной температуре производилось шесть пробоев с интервалом времени между каждым из них, равным 5 минут для масла и 10 минут для смесей масла с эфирами. С целью поддержания заданной температуры жидкости между последовательными пробоями (интервальные 5-10 минут) ячейка вместе с диэлектриком помещалась обратно в термостат. После 6-8 пробоев производилась замена пробы диэлектрической смеси и вся процедура охлаждения или нагревания повторялась. Для максимального приближения поведения микровключений воды, а также газов в диэлектрических жидкостях к условиям реальной ситуации в трансформаторе, перемешивание жидкости между электродами было исключено.

Перед проведением серии измерений (каждой новой пробой) электроды и сама ячейка очищались и полировались в соответствии с требованием стандарта [354].

Статистическая обработка результатов. Математическая обработка результатов измерения пробивного напряжения проводилась для 7-9 параллельных проб смеси масла с эфиром (всего 40-50 пробоев при каждом значении температуры).

Среднее квадратическое отклонение (СКО) σ , которое является мерой рассеяния (разброса) результатов измерений вокруг среднего, рассчитывалось по формуле 6.1:

$$\sigma_u = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (U_{np.i} - \overline{U_{np.}})^2}{n(n-1)}} \quad (6.1)$$

Для оценки степени неоднородности при большом числе пробоев n использовалась характеристика – коэффициент вариации V , который рассчитывается по формуле 6.2:

$$V = \frac{\sigma_u}{U_{np.}} \cdot 100\% \quad (6.2)$$

В статистике принято, что, если коэффициент вариации меньше 10 %, то степень рассеивания данных считается незначительной; от 10 % до 20 % - средней; от 20 % до 33 % - значительной. Если значение коэффициента вариации не превышает 33 %, то совокупность считается однородной; если больше 33 %, то – неоднородной.

6.2 Влияние температуры на электрическую прочность увлажненных диэлектрических жидкостей при охлаждении

В процессе насыщения изоляционных жидкостей атмосферной влагой были получены образцы с разным содержанием растворенной воды (Таблица 6.1). Пробы при комнатной температуре (22 ± 2) °С, как масла, так и смесей, оставались прозрачными, то есть сохраняли внешнюю однородность, которая обычно заметна невооруженным глазом. Иначе можно сказать, что были получены истинные растворы молекулярно-растворенной воды в сложнокомпонентной матрице жидких диэлектриков – трансформаторное масло, а также смеси масла с содержанием синтетического сложного эфира 10 %, 20 % и 30 %.

На рисунке 6.1, *a* графически показаны зависимости пробивного напряжения минерального масла с разным влагосодержанием (8 г/т, 18 г/т и 45 г/т) в процессе его охлаждения от плюс 60 °С до минус 20 °С. Как видно из рисунка, на характер зависимости $U_{np} = f(T)$ существенное влияние оказывает содержание воды в диэлектрике. Исследуемая зависимость для увлажненного масла (18 г/т и 45 г/т) резко отличается от аналогичной зависимости для масла с относительно низкой концентрацией воды (8 г/т).

Для влажного масла с содержанием воды 18 г/т зависимость $U_{np} = f(T)$ имеет минимум при температуре от плюс 5 °С до минус 10 °С. При этой температуре прочность масла почти в 3 раза ниже, чем при температуре плюс 20 °С и примерно в 4 раза ниже, чем при рабочей

температуре трансформатора плюс 60 °С. При дальнейшем охлаждении до минус 20 °С прочность масла незначительно возрастает.

Таблица 6.1 – Значение пробивного напряжения $U_{пр}$ минерального масла, а также смесей масла и синтетического эфира с разным содержанием воды в зависимости от температуры в процессе охлаждения от плюс 60 °С до минус 20 °С

Температура T (°С)	Среднее значение $U_{пр}$ (кВ)			Коэффициент вариации V (%)		
	Минеральное масло ТКП - ММ					
	$W=8$ г/м	$W=18$ г/м	$W=45$ г/м	$W=8$ г/м	$W=18$ г/м	$W=45$ г/м
60	77	70	65	3,0	2,3	1,8
50	76	73	60	3,3	2,5	3,5
40	74	70	58	5,1	4,0	3,3
30	71	68	51	4,9	2,4	4,3
20	72	64	47	3,5	3,3	6,8
10	69	47	32	3,0	4,9	11,9
0	65	25	14	2,8	11,2	17,9
-10	67	19	13	3,3	12,6	16,9
-20	68	21	16	3,9	9,1	11,4
Температура T (°С)	Смесь минерального масла ТКП с 10 %-ым содержанием синтетического эфира Midel 7131 - ММ(90):СЭ(10)					
	$W=10$ г/м	$W=19$ г/м	$W=45$ г/м	$W=10$ г/м	$W=19$ г/м	$W=45$ г/м
	60	75	70	65	2,5	2,3
50	73	69	61	3,0	3,6	4,1
40	74	70	59	4,1	5,9	3,1
30	71	68	56	4,5	3,4	5,7
20	70	59	48	2,6	4,9	4,0
10	69	48	35	3,3	4,6	9,4
0	69	44	24	5,4	5,9	10,4
-10	68	43	25	4,9	4,9	11,2
-20	70	46	28	3,0	3,7	6,3
Температура T (°С)	Смесь минерального масла ТКП с 20 %-ым содержанием синтетического эфира Midel 7131 - ММ(80):СЭ(20)					
	$W=9$ г/м	$W=21$ г/м	$W=84$ г/м	$W=9$ г/м	$W=21$ г/м	$W=84$ г/м
	60	81	72	63	3,1	2,6
50	79	74	62	3,5	3,4	5,2
40	80	71	65	2,9	3,0	3,8
30	78	70	63	3,1	3,1	3,3
20	80	69	57	3,5	4,6	5,3
10	79	66	44	4,1	3,8	9,3
0	77	63	35	4,3	4,9	8,0
-10	78	65	37	3,7	3,7	5,5
-20	80	67	39	2,5	3,4	4,9

Температура T (°C)	Смесь минерального масла ТКп с 30 %-ым содержанием синтетического эфира Midel 7131 - ММ(70):СЭ(30)					
	$W=11$ г/м	$W=23$ г/м	$W=80$ г/м	$W=11$ г/м	$W=23$ г/м	$W=80$ г/м
60	77	68	66	2,7	3,2	3,3
50	76	66	65	3,4	3,5	4,8
40	77	67	65	3,2	2,8	3,5
30	75	65	63	3,5	3,4	4,1
20	74	65	60	3,6	5,2	4,7
10	73	63	54	4,2	4,3	8,0
0	75	61	45	4,7	6,4	5,6
-10	76	64	46	3,3	4,4	5,1
-20	75	65	48	2,9	4,0	5,0

Характер зависимости пробивного напряжения для масла с содержанием воды 45 г/т практически аналогичен маслу с влагосодержанием 18 г/т (Рисунок 6.1, а). Однако значение пробивного напряжения в области от плюс 5 °С до минус 10 °С становится еще более критичным (порядка 13 кВ), то есть снижается на 80 % по сравнению с пробивным напряжением при 60 °С. Дальнейшее охлаждение масла приводит к небольшому увеличению его пробивной прочности до 16 кВ.

В относительно «сухом» масле, содержащем невысокую концентрацию воды - 8 г/т, наблюдается несколько иная зависимость (Рисунок 6.1, а). В диапазоне температур от +60 °С до +10 °С пробивное напряжение варьируется в небольших пределах или можно сказать снижение пробивного напряжения происходит монотонно. При переходе через 0 °С фиксируется не очень резкий минимум. При данной температуре значение пробивного напряжения остается достаточно высоким и составляет 65 кВ, то есть снижается всего лишь на 16 % по сравнению с пробивным напряжением при положительной температуре 60 °С.

Аналогичная зависимость $U_{np} = f(T)$ наблюдается и для смесей масла с разным содержанием эфира. Для смеси масла с долей эфира 10 % (Рисунок 6.1, б), в которой концентрация воды составляет 10 г/т профиль кривой похож на характер зависимости $U_{np} = f(T)$, описанный для масла с содержанием влаги 8 г/т. При переходе через 0 °С происходит снижение пробивного напряжения с 75 кВ (при плюс 60 °С) до 69 кВ (при 0 °С). В отличие от масла, пробивное напряжение смеси масла с 10 %-ым эфиром, содержащей влагу в количестве 19 г/т, остается высоким практически во всем диапазоне температур, включая критический - переход через 0 °С. Однако зависимость $U_{np} = f(T)$ смеси масла с долей эфира 10 %, в которой концентрация воды составляет 45 г/т воды, имеет явно выраженный минимум в диапазоне температур от плюс 5 °С до минус 10 °С. Значение электрической прочности при 0 °С составляет 44 кВ (с содержанием воды 19 г/т) и 24 кВ (с содержанием воды 45 г/т), то есть падение напряжения по сравнению со значением при плюс 60 °С происходит практически в 1,8

и 2,5 раз соответственно. При дальнейшем охлаждении смеси до минус 20 °С наблюдается подъем пробивного напряжения до 46 кВ для изоляционной смеси с концентрацией воды 19 г/т и до 28 кВ для смеси, содержащей 45 г/т растворенной воды.

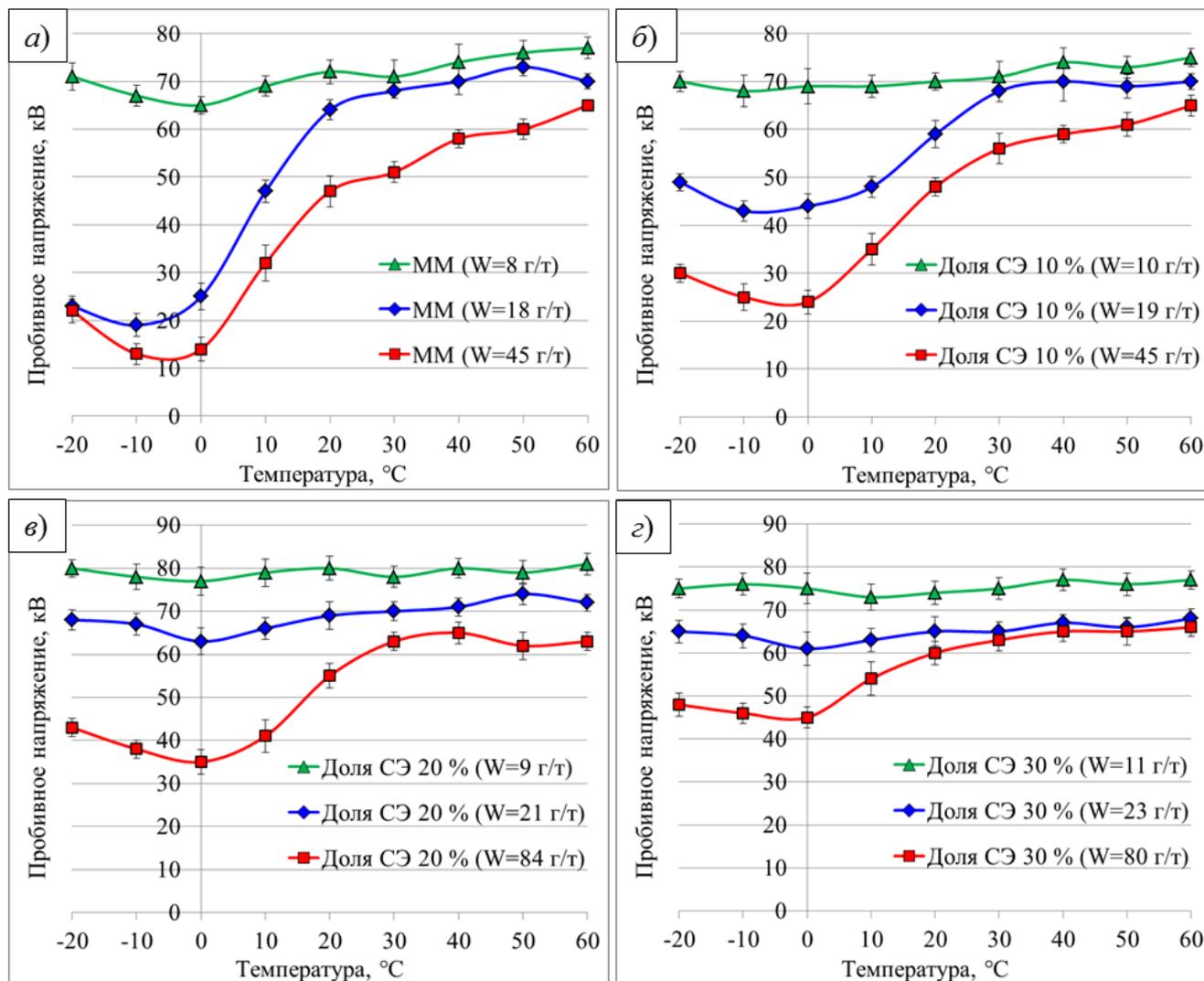


Рисунок 6.1 – Зависимость пробивного напряжения изоляционных жидкостей с разным содержанием воды от температуры в процессе охлаждения от плюс 60 °С до минус 20 °С: а) ММ; б) смесь ММ(90):СЭ(10); в) смесь ММ(80):СЭ(20); з) смесь ММ(70):СЭ(30)

Рассматривая характер изменения пробивного напряжения от температуры для смеси масла с долей эфира 20 %, можно отметить похожую ситуацию (Рисунок 6.1, в), как и в предыдущем случае – для смеси масла с эфиром 10 %. Пробивное напряжение смеси с содержанием влаги 9 г/т остается высоким во всем температурном диапазоне (от +60 °С до -20 °С). Тенденция снижения пробивного напряжения смеси с влагосодержанием 21 г/т происходит монотонно, с небольшим температурным минимумом при 0 °С. Значение пробивного напряжения при данной температуре остается довольно высоким (63 кВ). Наиболее критичное

снижение электрической прочности происходит для смеси с содержанием воды 84 г/т. Минимум пробивного напряжения наблюдается в диапазоне от плюс 5 °С до минус 10 °С. Для смеси, содержащей 84 г/т, пробивное напряжение при 0 °С имеет значение 35 кВ, что ниже в 1,8 раза, чем при рабочей температуре изоляции работающего трансформатора плюс 60 °С. Дальнейшее охлаждение изоляционной смеси с содержанием эфира 20 % сопровождается незначительным увеличением пробивного напряжения.

С изменением температуры от плюс 60 °С до минус 20 °С пробивное напряжение смеси масла с 30 % -м содержанием сложноэфирной жидкости наиболее существенно снижается для увлажненного образца с $W = 80$ г/т (Рисунок 6.1, *з*). Значение $U_{пр}$ в этом случае при переходе через 0 °С составляет 45 кВ. Тем не менее, $U_{пр}$ смеси масла с долей эфира 30 % и влагой 80 г/т выше на 10 кВ, чем $U_{пр}$ смеси масла с долей эфира 20 % и влагой 84 г/т (Рисунок 6.1, *в* и *з*). Содержание воды 23 г/т, а тем более 11 г/т практически не оказывает влияния на изменение пробивного напряжения в процессе охлаждения смеси ММ(70):СЭ(30) (Рисунок 6.1, *з*).

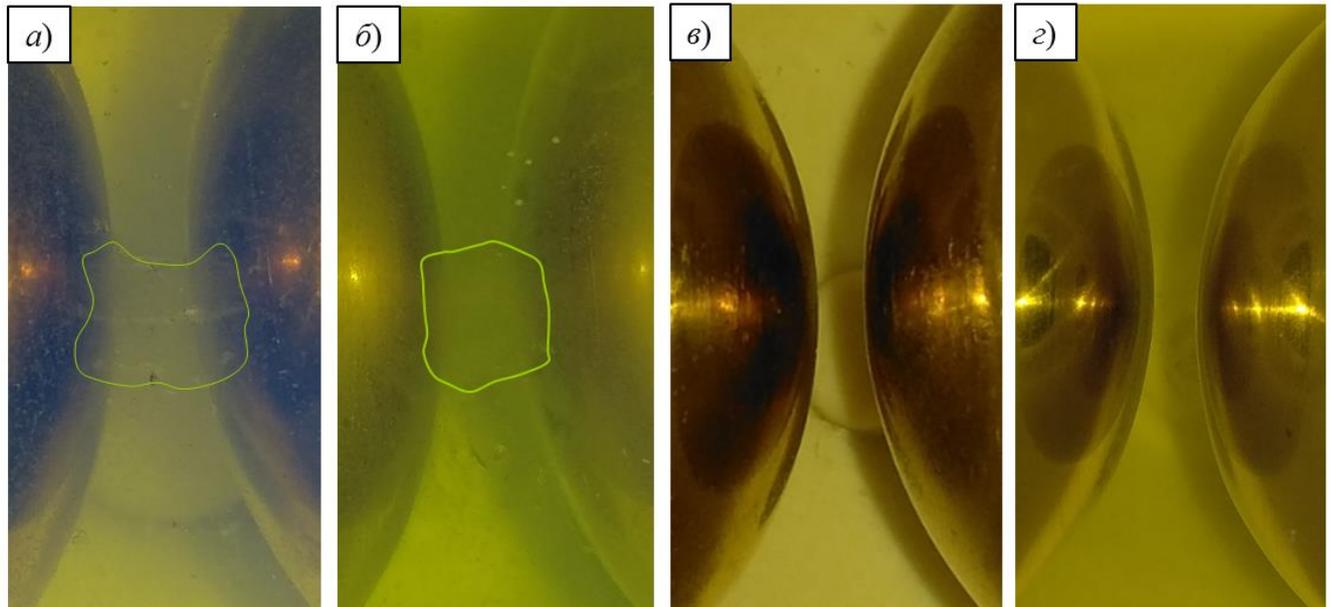


Рисунок 6.2 – Состояние изоляционных жидкостей при переходе через 0 °С в процессе охлаждения от плюс 60 °С до минус 20 °С: *а*) ММ с $W=45$ г/т; *б*) смесь ММ(90):СЭ(10) с $W=45$ г/т; *в*) смесь ММ(80):СЭ(20) с $W=84$ г/т; *з*) смесь ММ(70):СЭ(30) с $W=80$ г/т

Визуальные наблюдения показывают (Рисунок 6.2), что при переходе через 0 °С в процессе охлаждения жидкостей (от +60 °С до -20 °С) в области межэлектродного пространства для масла с концентрацией воды 45 г/т и смеси масла с долей эфира 10 %, в котором содержится 45 г/т воды, наблюдается формирование «ледяного облака». Такого эффекта в образцах смесей масла с 20 % и 30 % содержанием сложноэфирной жидкости, несмотря на большую концентрацию воды (84 г/т и 80 г/т соответственно) не было зафиксировано.

Для объяснения полученных закономерностей необходимо обратиться к такому понятию, как *предельная растворимость воды* в жидком диэлектрике. Под предельной растворимостью воды следует понимать такую концентрацию воды в изоляционной жидкости, которая в состоянии насыщения при данной температуре образует истинный раствор. Иными словами, в состоянии насыщения молекулы или ассоциаты воды равномерно распределены между молекулами жидкого диэлектрика, и выделение воды в отдельную фазу в виде эмульсии не происходит. Предельная растворимость воды зависит от многих факторов: температуры, химического состава изоляционной жидкости, наличия полярных примесей, количества механических примесей [104, 148, 149].

В настоящем исследовании на тенденцию снижения пробивного напряжения в процессе охлаждения в диапазоне температур от плюс 60 °С до минус 20 °С существенное влияние оказывает температура и химический состав изоляционных жидкостей.

С понижением температуры предельная растворимость воды в диэлектрических жидкостях значительно снижается. Значения, полученные расчетным путем с использованием уравнений 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7, подтверждают данный факт (Таблица 6.2).

Уравнения температурной зависимости истинной растворимости воды в изоляционных жидкостях следующие (заимствованы из [2]):

$$\text{ММ} \quad \lg C_{H_2O} = 7,6080 - 1603 / (T + 233,856) \quad (6.3)$$

$$90 \% \text{ ММ} + 10 \% \text{ СЭ} \quad \lg C_{H_2O} = 6,5489 - 1212,12 / (T + 233,856) \quad (6.4)$$

$$80 \% \text{ ММ} + 20 \% \text{ СЭ} \quad \lg C_{H_2O} = 5,3654 - 773,98 / (T + 233,856) \quad (6.5)$$

$$70 \% \text{ ММ} + 30 \% \text{ СЭ} \quad \lg C_{H_2O} = 5,2661 - 678,51 / (T + 233,856) \quad (6.6)$$

$$\text{СЭ} \quad \lg C_{H_2O} = 5,4986 - 589,15 / (T + 233,856) \quad (6.7)$$

Таблица 6.2 – Предельная растворимость воды в минеральном масле, синтетическом эфире и их смесях (рассчитанная по уравнениям 6.3, 6.4, 6.5, 6.6, 6.7)

Изоляционная жидкость	Температура T (°С)								
	60	50	40	30	20	10	0	-10	-20
ММ	142,2	91,4	56,8	34,1	19,7	10,8	5,7	2,8	1,3
ММ(90):СЭ(10)	265,5	190,0	132,7	90,2	59,4	37,9	23,2	13,6	7,6
ММ(80):СЭ(20)	538,9	435,3	346,1	270,4	207,3	155,4	113,7	80,9	55,8
ММ(70):СЭ(30)	905,8	751,1	614,4	494,9	391,9	304,5	231,5	171,8	124,0
СЭ	3116,8	2649,0	2224,8	1844,0	1505,9	1209,6	953,5	735,8	554,3

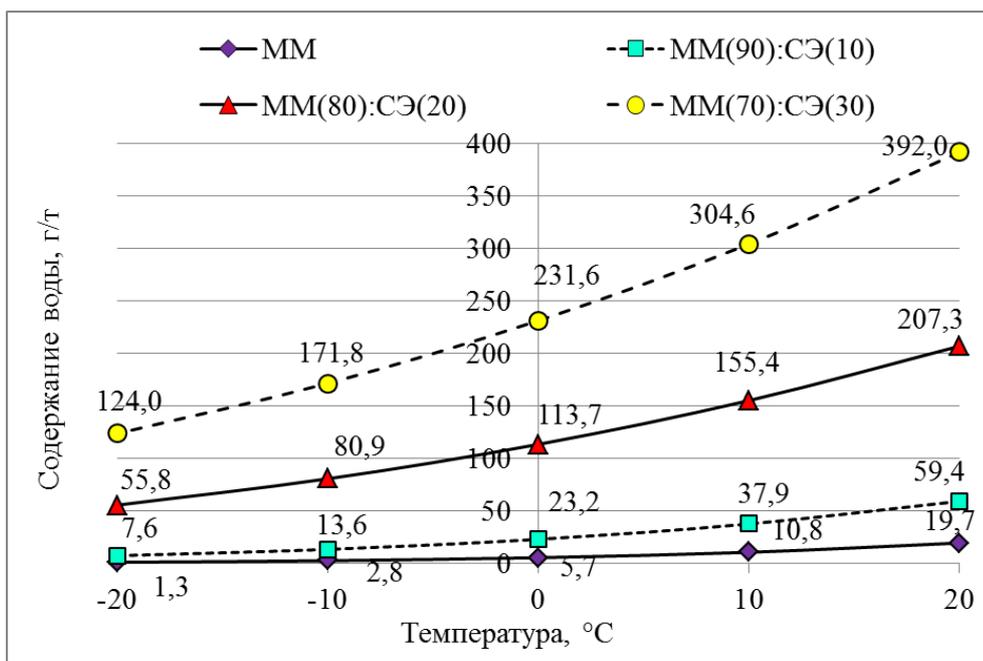


Рисунок 6.3 – Растворимость воды в изоляционных жидкостях в температурном диапазоне от плюс 20 °С до минус 20 °С, полученная расчетным способом

Принимая во внимание расчетные данные по предельной растворимости воды, становится понятным, что в случае охлаждения масла с плюс 60 °С до 0 °С будет происходить перераспределение растворенной и эмульсионной форм воды. Так, масло, содержащее 18 г/т при температуре 0 °С является пересыщенным, так как предельная растворимость воды в масле при данной температуре всего лишь 5,7 г/т. Следовательно, в эмульсионную фазу перейдет порядка 12 г/т воды. Аналогичная ситуация наблюдается и для смесей масла с разным содержанием сложноэфирной жидкости. Однако в случае смесей масла с эфирами, а также самого эфира следует учесть компонентный состав. Предельная растворимость воды в синтетическом сложном эфире гораздо выше, чем в трансформаторном масле (Таблица 6.2). Данное явление связано с полярной природой основных составляющих синтетического сложного эфира. Одна молекула эфира содержит 4 атома карбонильного кислорода, поэтому каждая молекула эфирной жидкости способна за счет водородных связей удерживать возле себя 4 молекулы воды (Рисунок 6.4). Иными словами, увеличивается доля связанной воды, что и приводит к существенному возрастанию предела растворимости воды в синтетическом диэлектрике. Соответственно, при добавлении эфирной жидкости к маслу увеличивается предельная растворимость воды в приготовленных смесях масла и эфира пропорционально увеличению его доли в смеси. Последнее положительно отражается на пробивной прочности умеренно увлажненных смесей масла с эфиром 10 %, 20 % и 30 % с влагосодержанием 19 г/т, 21 г/т и 23 г/т соответственно.

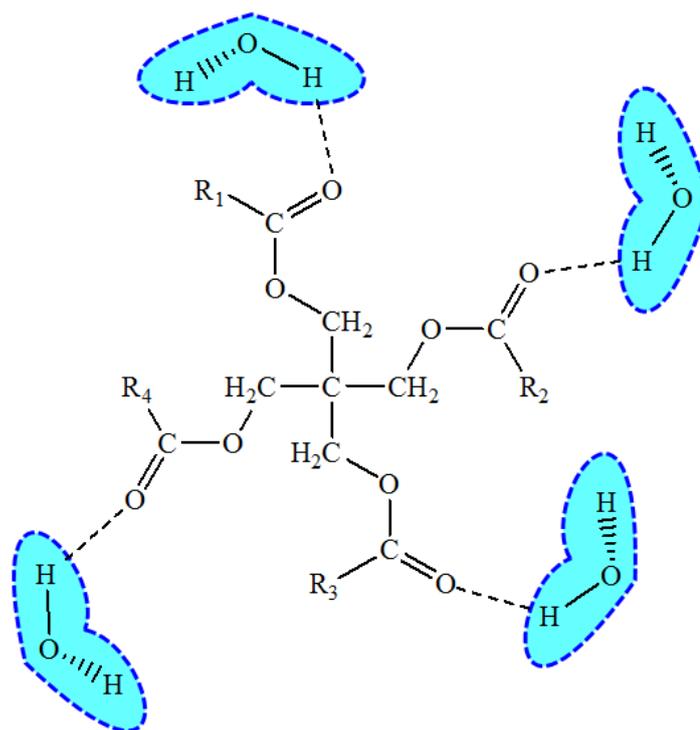


Рисунок 6.4 – Образование водородных связей между карбонильным кислородом синтетического эфира и молекулами воды (схематично)

Таблица 6.3 – Кинематическая вязкость и плотность минерального масла, синтетического эфира и их смесей

Температура, °С	Изоляционная жидкость				
	ММ	ММ(90): СЭ(10)	ММ(80): СЭ(20)	ММ(70): СЭ(30)	СЭ
Кинематическая вязкость ν (мм ² /с)					
50	7,7	8,3	8,5	9,1	12,5
40	10,9	11,1	11,6	12,1	25,3
20	19,5	22,9	23,8	26,8	72,5
10	31,7	42,8	51,8	61,8	130,5
0	72,3	88,4	107,4	124,5	232,8
-10	324,2	357,5	393,8	327,1	567,3
-30	991,9	1057,3	1122,6	1188	1445,4
Плотность ρ (кг/м ³)					
50	858	869	876	881	946
40	869	879	887	892	958
20	875	885	893	899	965
10	880	891	899	905	971
0	886	897	907	913	980
-10	895	906	918	924	990
-30	904	915	928	933	999

Снижение пробивного напряжения изученных образцов масла (с $W=18$ г/т и $W=45$ г/т), а также смешанных жидкостей (ММ(90):СЭ(10) с $W=19$ г/т и $W=45$ г/т; с ММ(80):СЭ(20) с $W=84$ г/т; ММ(70):СЭ(30) с $W=80$ г/т) при их охлаждении, а именно, в критическом диапазоне температур от плюс 5 °С до минус 10 °С объясняется переходом воды из растворенного состояния в эмульсионную форму, молекулы которой обладают электрофоретической проводимостью. Особенно в том случае, когда содержание воды в жидком диэлектрике достигло предельного значения растворимости при данной температуре.

Повышение пробивного напряжения при снижении температуры ниже минус 10 °С объясняется вымерзанием эмульгированной влаги и возрастанием вязкости. Так, например, кинематическая вязкость масла при минус 10 °С составляет 324,2 мм²/с, то есть в 42 раза больше, чем при положительной температуре 50 °С (Таблица 6.3). При этом затрудняется процесс перемещения проводящих примесей (кристаллов льда), а также образование мостиков и цепочек, что и приводит к возрастанию электрической прочности изоляционных жидкостей.

Зависимость электрической прочности исследованных жидкостей с небольшим содержанием влаги (8 г/т – для масла; 10 г/т – для смеси ММ(90):СЭ(10); 9 г/т и 21 г/т – для смеси ММ(80):СЭ(20); 11 г/т и 23 г/т – для смеси ММ(70):СЭ(30)) от температуры практически не выражена, поскольку в данном температурном диапазоне влагосодержание изученных диэлектрических жидкостей не достигает насыщенного состояния.

6.3 Влияние температуры на электрическую прочность увлажненных диэлектрических жидкостей при нагревании

В таблице 6.4 приведены значения пробивной прочности масла и смесей масла с эфирной жидкостью Midel 7131 в зависимости от температуры в процессе нагревания от минус 20 °С до плюс 60 °С. Для более наглядного восприятия результаты исследований отражены графически на рисунке 6.5.

В процессе нагревания проб изученных жидкостей от минус 20 °С до плюс 60 °С наблюдается похожая зависимость $U_{np} = f(T)$ как и в случае охлаждения жидкостей от плюс 60 °С до минус 20 °С (Рисунок 6.4 и 6.5). Однако есть одно существенное отличие. Если для кривых $U_{np} = f(T)$ при охлаждении проб жидкостей минимум пробивного напряжения наблюдается в диапазоне от плюс 5 °С до минус 10 °С, то при нагревании данных жидкостей с похожим содержанием воды минимальные значения пробивного напряжения находятся в более затяжном диапазоне от минус 10 °С до плюс 20 °С для масла и от минус 10 °С до плюс 10 °С для смесей масла с содержанием эфира 10 %, 20 % и 30 % (Рисунок 6.5). Данный факт указывает на то, что растворение микрокапель избыточной влаги в процессе нагревания

жидкостей происходит в несколько раз медленнее, чем выделение избыточной воды в отдельную фазу по мере охлаждения жидких диэлектриков. Об этом также сообщено в работе [105]. Медленное разрушение или растворение микрокапель воды отражается на значении пробивного напряжения. Так, пробивная прочность увлажненного масла с влагой 19 г/т и 47 г/т в указанном температурном диапазоне (от -10 °С до +20 °С) составляет 11-17 кВ и 8-12 кВ соответственно. Несмотря на сравнительно большое содержание влаги в образцах (19 г/т и 47 г/т - в ММ; 20 г/т и 48 г/т – в смеси ММ(90):СЭ(10); 21 г/т и 82 г/т – в смеси ММ(80):СЭ(20) и 79 г/т - в смеси ММ(70):СЭ(30)), пробивное напряжение диэлектрических жидкостей уже при температуре плюс 20 °С достигает значения 33 кВ и выше. То есть в увлажненных смесях масла с содержанием эфира 10 %, 20 % и 30 % по мере их нагревания растворение избыточной воды происходит чуть быстрее, чем в пробах масла.

Таблица 6.4 – Значение пробивного напряжения минерального масла, а также смесей масла и синтетического эфира с разным содержанием воды в зависимости от температуры в процессе нагревания от минус 20 °С до плюс 60 °С

Температура T (°С)	Среднее значение $U_{пр}$ (кВ)			Коэффициент вариации V (%)		
	Минеральное масло ТКп - ММ					
	$W=7$ г/т	$W=19$ г/т	$W=47$ г/т	$W=7$ г/т	$W=19$ г/т	$W=47$ г/т
-20	56	34	23	1,6	5,6	9,1
-10	51	11	8	4,3	12,7	15,0
0	54	10	7	4,6	19,0	25,7
10	57	15	5	5,6	14,0	30,0
20	59	17	12	5,6	14,1	15,8
30	58	35	21	4,1	5,4	10,5
40	56	40	38	4,6	4,5	5,0
50	57	47	43	3,2	1,5	5,1
60	60	56	41	3,5	2,1	5,6
Температура T (°С)	Смесь минерального масла ТКп с 10 %-ым содержанием синтетического эфира Midel 7131 - ММ(90):СЭ(10)					
	$W=9$ г/т	$W=20$ г/т	$W=48$ г/т	$W=9$ г/т	$W=20$ г/т	$W=48$ г/т
	-20	73	45	27	3,0	4,2
-10	74	33	10	3,8	4,5	22,0
0	71	25	4	3,0	10,0	17,5
10	71	26	5	2,1	13,5	18,0
20	75	45	33	2,5	5,3	6,7
30	77	59	45	2,7	4,7	5,6
40	78	68	49	3,2	2,8	6,5
50	77	67	53	2,2	3,6	2,6
60	80	68	59	1,1	4,1	3,7

Температура T (°C)	Смесь минерального масла ТКп с 20 %-ым содержанием синтетического эфира Midel 7131 - ММ(80):СЭ(20)					
	$W=11$ г/м	$W=21$ г/м	$W=82$ г/м	$W=11$ г/м	$W=21$ г/м	$W=82$ г/м
-20	69	45	25	3,9	5,6	8,4
-10	68	29	14	4,0	6,2	13,1
0	67	24	13	3,3	8,8	12,9
10	69	27	18	2,6	10,4	6,5
20	75	45	35	2,5	4,9	6,0
30	76	68	63	2,8	2,6	2,4
40	77	75	67	2,3	2,8	3,3
50	77	78	66	2,1	2,4	4,1
60	78	77	69	2,6	2,6	3,2
Температура T (°C)	Смесь минерального масла ТКп с 30 %-ым содержанием синтетического эфира Midel 7131 - ММ(70):СЭ(30)					
	$W=13$ г/м	$W=22$ г/м	$W=79$ г/м	$W=13$ г/м	$W=22$ г/м	$W=79$ г/м
-20	68	60	45	4,1	4,0	5,3
-10	69	56	43	3,8	4,1	4,2
0	68	54	39	3,2	4,1	4,9
10	70	58	40	3,3	5,0	5,8
20	72	69	56	2,9	3,6	5,3
30	73	75	64	3,4	3,1	2,8
40	75	77	67	2,5	3,5	3,4
50	74	76	69	2,8	2,4	3,8
60	76	77	74	3,2	3,1	3,1

При переходе через 0 °C в процессе нагревания масла с влагосодержанием 47 г/т в диапазоне температур от минус 10 °C до 0 °C между электродами в ячейке пробойника образуется ледяной мостик (Рисунок 6.6, б). Для сравнения на рисунке 6.6, а показано состояние относительно сухого масла ($W=7$ г/т), охлажденного до минус 20 °C. В межэлектродном пространстве чистого сухого масла никаких ледяных включений не наблюдается. При дальнейшем нагревании масла происходит постепенное плавление ледяного мостика и формируется мостик из воды, также соединяющий два латунных электрода между собой. Полное разрушение водяного мостика происходит лишь при температуре выше 20 °C спустя довольно продолжительное время выдерживания пробы масла (более 4 часов) при положительных температурах. Заметим, что именно в данном промежутке температур (от минус 10 °C до плюс 20 °C) пробивное напряжение увлажненного масла имеет критическое значение (5-12 кВ). В процессе нагревания масла с небольшим содержанием воды 19 г/т формирование ледяных включений между металлическими электродами не наблюдается, несмотря на довольно низкие значения электрической прочности в критическом диапазоне температур (от минус 10 °C до плюс 20 °C).

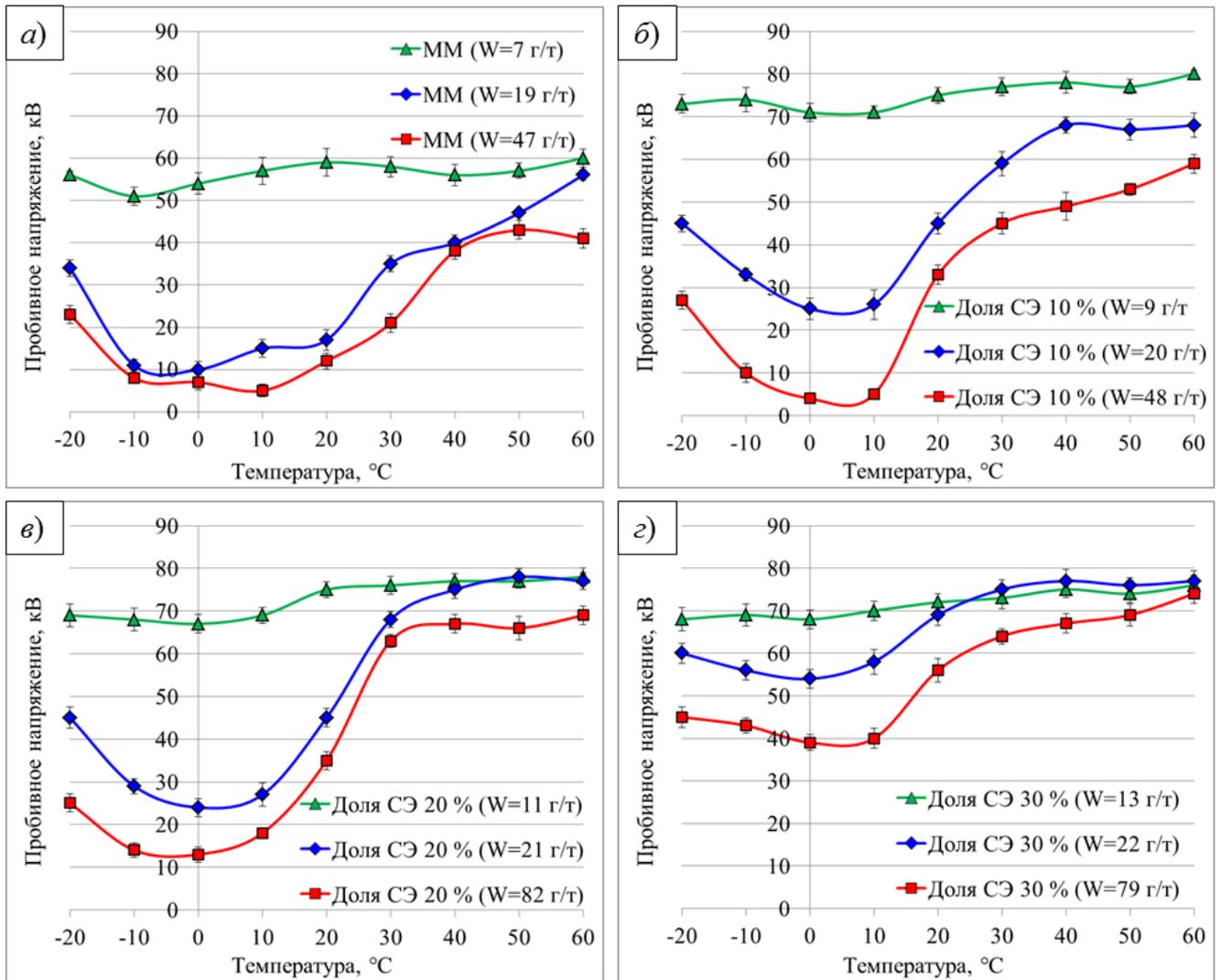


Рисунок 6.5 – Зависимость пробивного напряжения изоляционных жидкостей с разным содержанием воды от температуры в процессе нагревания от минус 20 °C до плюс 60 °C: а) MM; б) смесь MM(90):СЭ(10); в) смесь MM(80):СЭ(20); з) смесь MM(70):СЭ(30)

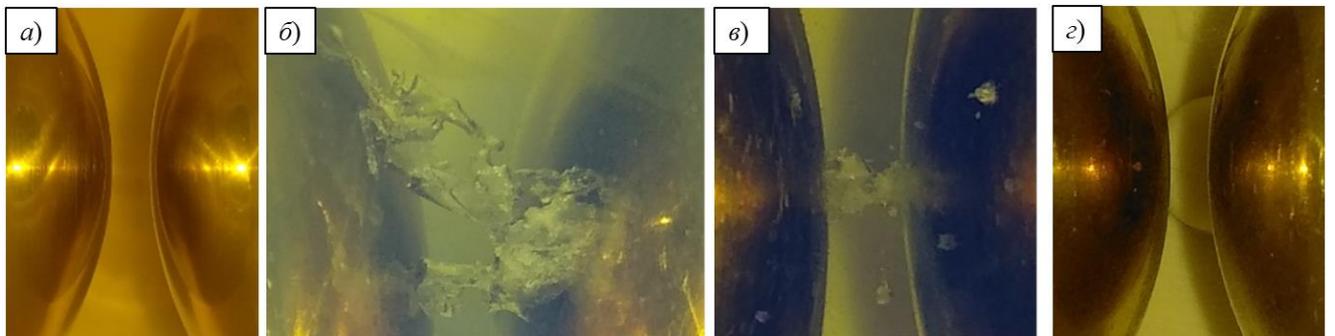


Рисунок 6.6 – Состояние изоляционных жидкостей при переходе через 0 °C в процессе нагревания от минус 20 °C до плюс 60 °C: а) MM (W=7 г/т); б) минеральное масло (W=47 г/т); в) смесь MM(90):СЭ(10) (W=48 г/т); з) смесь MM(80):СЭ(20) (W=82 г/т)

Аналогичные процессы образования ледяного мостика и последующего его разрушения происходят также в смеси ММ(90):СЭ(10) с содержанием воды 48 г/т (Рисунок 6.6, б). Формирование мостика из ледянистых образований происходит в области температур от минус 10 °С до 0 °С. После нескольких серий пробоев при положительной температуре 10 °С на электродах образуются мелкие капли, которые окончательно разрушаются при более высоких температурах. В относительно сухой смеси масла и эфира (10 %) с содержанием влаги 9 г/т и 20 г/т частицы льда не зафиксированы. Также во всех пробах масла с долей эфира 20 % и 30 % (Рисунок 6.6, з), включая смеси с высоким влагосодержанием (82 и 79 г/т соответственно), на протяжении всего эксперимента межэлектродное пространство между латунными электродами остается чистым (без видимых ледяных включений).

6.4 Анализ процессов, происходящих при охлаждении и нагревании диэлектрических смесей

Если сравнить характер ледянистых образований в межэлектродном пространстве в процессе охлаждения (от +60 °С до -20 °С) и нагревания (от -20 °С до +60 °С) изученных жидкостей, то можно заметить существенные отличия (Рисунок 6.2 и 6.6). При нагревании сильно увлажненных проб масла ($W=47$ г/т) и смесей масла с долей эфира 10 % ($W=48$ г/т) ледяной мостик имеет четкие очертания и сильно отличающиеся между собой формы. А в случае охлаждения влажного масла ($W=45$ г/т) и 10 %-й эфирно-масляной смеси с влагосодержанием 45 г/т между электродами формируется едва заметное «ледяное облако». Иными словами, формирование различных ледяных включений происходит и при охлаждении и при нагревании диэлектрических жидкостей в области температуры близкой к 0 °С.

Рассмотрим процесс образования кристаллических включений в диэлектрических жидкостях на примере минерального масла. В реальном представлении трансформаторное масло - это полидисперсная коллоидная система с размером частиц (углеводородных соединений, ультрамикроримесей и т.д.) менее 0,1 мкм. В этой системе дисперсионной средой является смесь углеводородов, а дисперсной фазой – плохо растворимые в углеводородной матрице вещества. К таким веществам в первую очередь относится вода, молекулы которой характеризуются большим электрическим дипольным моментом. Напомним, что относительная диэлектрическая проницаемость воды составляет 81, в то время как диэлектрическая проницаемость масла – около 2,2. Полярным молекулам воды, находящимся среди неполярных молекул углеводородов масла, энергетически выгодно образовывать ассоциаты друг с другом за счет водородных связей. Поэтому при наличии воды в масле, прежде всего, формируются кластеры ассоциированной воды. Такие ассоциаты могут включать несколько тысяч единичных

молекул. В свою очередь, ассоциаты являются источниками формирования глобул (мелких капель воды) диаметром, превышающим 0,1 мкм. Тем самым мелкие капли воды распределяются в гидрофобной углеводородной матрице и формируют типичную грубодисперсную лиофобную систему – эмульсию обратного типа (полярная жидкость в неполярной). В таких системах межмолекулярное взаимодействие «частица – среда» невелико. Лиофобные дисперсные системы обладают большим избытком поверхностной энергии, что обуславливает их термодинамическую неустойчивость. На поверхности раздела двух взаимно нерастворимых жидкостей – капелек воды и масла – существует поверхностное межфазовое натяжение. Поверхностное натяжение чистой воды при 20 °С ($72,75 \text{ мДж/м}^2$) гораздо больше поверхностного натяжения трансформаторного масла (33 мДж/м^2). Следовательно, в граничных фазах (частицы воды – масло) возникает сильное различие межмолекулярного взаимодействия, что приводит к большому внутреннему давлению (для воды оно составляет 14 800 атм). Поэтому результирующая сила межмолекулярного взаимодействия будет направлена внутрь более плотной фазы – частичек воды. При понижении температуры масла увеличивается вязкость (Таблица 6.3) и броуновское движение микрокапель воды внутри углеводородной среды затрудняется. Одновременно с этим увеличивается поверхностное натяжение, межмолекулярные силы притяжения молекул или глобул воды становятся сильнее. При достаточно близком расстоянии частичек воды друг от друга происходит самопроизвольное их слияние (коалесценция), что сопровождается сокращением межфазной поверхности и убылью свободной энергии системы. Тогда формируется форма с минимальной поверхностью фазы (форма сферы) при заданном объеме в виде капель.

Образование эмульсии по типу вода в масле особенно характерно при охлаждении масла (от +60 °С до -20 °С), когда содержание воды в диэлектрике становится выше предела растворимости при данной температуре. Под влиянием внешнего электрического поля коалесценция капель воды усиливается [381-386]. Объяснение этому следующее. Под действием электрического поля сферическая капелька поляризуется и вытягивается в эллипсоид вращения, внутри которого также возникает электрическое поле. На противоположных участках поверхности капельки возникает скопление избыточных зарядов: отрицательных – на входе силовых линий, положительных – на выходе. В целом капельку воды можно рассматривать как большой упругий диполь, момент которого увеличивается с повышением напряженности электрического поля. При этом молекулы воды стремятся повернуться таким образом, чтобы векторы их дипольных моментов совпадали по направлению с силовыми линиями. Эта ориентация тем более полная, чем сильнее электрическое поле и чем слабее тепловое движение молекул, то есть чем ниже температура. Установлено, что при расстоянии между центрами капелек, превышающем их диаметр на 2,5 % и напряженности

внешнего электрического поля 0,2-0,3 кВ/мм, напряженность поля вблизи смежных поверхностей капелек составляет 8-12 кВ/мм. Под воздействием таких напряженностей поля тонкий слой, разграничивающий две смежные капли, разрушается, и капли мгновенно сливаются [381]. Чем меньше расстояние между капельками и чем больше их размеры, тем интенсивнее идет их слияние.

В нашем случае охлаждение происходит ступенчато, а, следовательно, постепенно выделяется избыточная вода в виде отдельных глобул, хаотично расположенных во всем объеме масла, в том числе в межэлектродном пространстве. В момент подачи напряжения на электроды близко расположенные капельки воды поляризуются и ориентируются вдоль силовых линий поля, образуя цепочки. Под влиянием сил поля капельки вытягиваются, а некоторые смежные капли сливаются в более крупные. К крупным каплям притягиваются рядом расположенные мелкие капельки и сливаются с ними. Таким образом, происходит выстраивание цепочки из капель воды вплоть до образования водяного мостика, замыкающего два полусферических латунных электрода в ячейке пробойника. Данный процесс особенно четко проявляется при температуре близкой к 0 °С, а именно в диапазоне от плюс 5 °С до минус 10 °С. Катастрофическое снижение электрической прочности масла в этом температурном диапазоне объясняется высокой электропроводностью водяного мостика, который служит каналом, проводящий электрический ток. Напомним, что электропроводность чистой воды равна $10^{-7} \div 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а электропроводность сухого чистого масла порядка $10^{-13} \div 10^{-15} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. При увеличении содержания воды, а также других полярных примесей, электрическая проводимость масла значительно повышается (на 2-3 порядка и выше) [387]. Дальнейшее снижение температуры масла приводит к увеличению его вязкости. Из-за повышения вязкости масла снижается скорость перемещения носителей заряда, что ведет к увеличению удельного сопротивления диэлектрической жидкости и, соответственно, к возрастанию электрической прочности. Возрастанию электрической прочности также способствует и разрушение данного мостика в момент пробоя масляного промежутка. Например, для увлажненного масла с влажностью 45 г/т пробой происходит при напряженности внешнего переменного электрического поля 5,6 кВ/мм (14 кВ/2,5 мм). При этом эмульсионные капли воды распадаются на микрокапли, которые вследствие снижения температуры (ниже -10 °С) и увеличения вязкости, остаются на месте. Иными словами, при понижении температуры движение микрокапель в толще изоляционных жидкостей затруднено, и слияния капель не происходит. А вместо них образуются мелкокристаллические включения, сконцентрированные в виде облака между электродами (Рисунок 6.2, а и 6.2, б).

Напряженность внешнего электрического поля, которое вызывает диспергирование капель воды на более мелкие, называется *критической напряженностью*. Согласно расчетам

[388], критическая напряженность внешнего электрического поля $E_{кр}$, при которой капелька разрывается, равна:

$$E_{кр} = A \sqrt{\frac{\sigma}{\varepsilon \cdot r}} \quad (6.8)$$

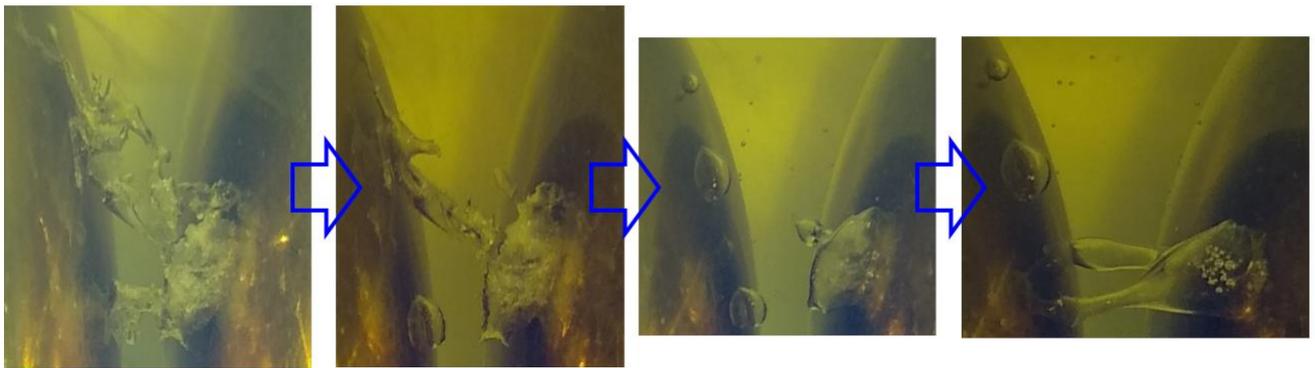
где A – постоянная, равная для одиночной капельки воды 0,38; σ – поверхностное натяжение на границе раздела фаз; ε – усредненная диэлектрическая проницаемость; r – радиус капельки воды.

Из формулы 6.8 следует, что критическая напряженность поля повышается с увеличением межфазного поверхностного натяжения и уменьшением радиуса капельки. Или можно сказать другими словами, чем больше силы поверхностного натяжения и чем меньше размер капельки, тем она устойчивее, и тем большая требуется напряженность внешнего электрического поля для ее разрушения.

При нагревании диэлектрических жидкостей (масла или смесей с эфиром) от минус 20 °С до плюс 60 °С протекают обратные явления. Наиболее наглядно эти явления наблюдаются при нагревании масла с содержанием воды 47 г/т. При температуре минус 20 °С в объеме масла капельки воды существуют в виде мелких кристаллов льда. Из-за высокой вязкости при данной температуре приложенное к электродам напряжение не вызывает поляризацию и движение кристаллических включений. По мере охлаждения масла мелко суспендированные льдинки оттаивают и превращаются в капельки воды. Судя по наблюдениям, скорость их оттаивания выше в канале разряда между латунными электродами ячейки. С повышением температуры масла тепловое движение молекул увеличивается, и создаются благоприятные условия для поляризации капелек воды, особенно в температурном диапазоне от минус 10 °С до 0 °С. Под влиянием слабонеоднородного электрического поля, возникающего между двумя металлическими электродами полусферической формы, полярные капельки воды ориентируются по направлению с силовыми линиями поля. Собираясь в цепочки вдоль силовых линий поля, заряженные капельки воды втягивают в них как одиночные капли, так и мелкие кристаллические включения, расположенные рядом. Тем самым между электродами формируется обводненный ледяной мостик, то есть смесь кристаллов льда и капелек воды. При этом формирование такого мостика происходит непосредственно перед пробоем жидкости практически мгновенно в области температур (-10 ÷ 0) °С. При температуре выше 0 °С ледяной мостик постепенно тает и переходит в водяной мостик, который по-прежнему «замыкает» два электрода (Рисунок 6.7, а). Как выше было сказано, такой мостик является проводящим, что обуславливает критическое падение электрической прочности минерального масла при температуре близкой к 0 °С. С каждым последующим пробоем в условиях положительных

температур происходит электродиспергирование больших капель воды на более мелкие. Водяной мостик постепенно разрушается. Полное разрушение водяного мостика между электродами визуализируется лишь при температуре выше 20 °С после нескольких серий пробоев. Тем самым, происходит переход воды из эмульсионного состояния в молекулярно-растворенное, что приводит к увеличению электрической прочности масла. Наиболее полно механизм деформации и поведения капель воды под действием внешнего электрического поля напряженностью E_{amp} от 0,5 кВ/мм до 0,9 кВ/мм описан в работе [368].

а) Минеральное масло



б) Смесь масла с долей синтетического эфира 10 %

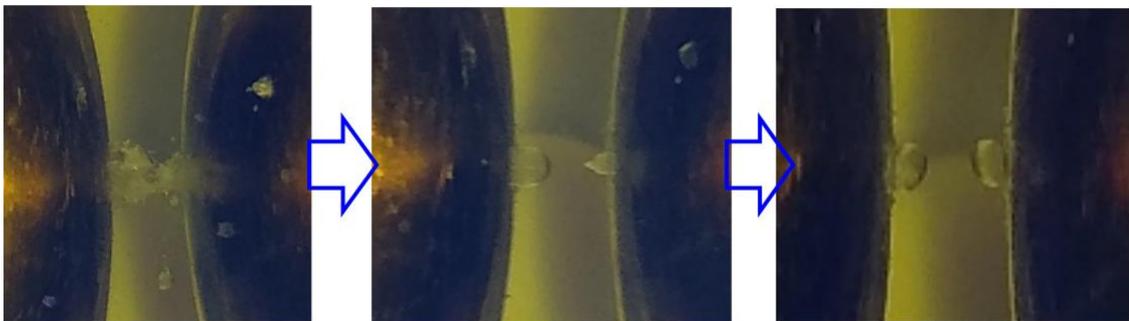


Рисунок 7.7 - Этапы разрушения ледяного мостика в процессе нагревания от минус 10 °С до плюс 20 °С под влиянием переменного напряжения между электродами: а) в ММ с $W=47$ г/т; б) в смеси ММ(90):СЭ(10) с $W=48$ г/т

Аналогичные процессы протекают и при нагревании увлажненной смеси масла с долей эфира 10 % ($W=48$ г/т). Однако иллюстрации на рисунке 6.7, б демонстрируют заметную разницу в поведении ледяного, а затем и водяного мостика в смеси. *Во-первых*, ледяной мостик, замыкающий электроды, имеет гораздо меньшие размеры. *Во-вторых*, он намного быстрее разрушается и, соответственно, размыкает электроды. Капли воды, примкнувшие к электродам, полностью электродиспергируются при температуре около 10 °С после нескольких серий пробоев.

В изученных смесях масла с 20 %-м и 30 %-м содержанием синтетического эфира, вне зависимости от концентрации воды, образование ледяного и водяного мостика визуально не наблюдается.

В целом, как при охлаждении изоляционных жидкостей (от плюс 60 °С до минус 20 °С), так и при их нагревании (от минус 20 °С до плюс 60 °С), можно выделить следующие моменты. В процессе охлаждения увлажненных жидкостей молекулярно-растворенная вода выделяется в эмульсионную форму, вследствие снижения растворимости. С подачей напряжения к электродам микрокапельки эмульсионной воды, расположенные рядом друг с другом, мгновенно сливаются (коалесценция) непосредственно перед пробоем. В то же время высокое напряжение, которое возникает на электродах в момент пробоя масла, приводит к электродиспергированию водяных капелек. В условиях отрицательных температур микрокапельки воды превращаются в мелко суспендированные кристаллы льда, которые концентрируются в виде облака в зоне между электродами (Рисунок 6.2, а и 6.2, б). Критическим диапазоном температур, где пробивная прочность масла и эфиромасляных смесей снижается до очень низких значений, является промежуток от плюс 10 °С до минус 10 °С.

В процессе нагревания сначала в объеме масла формируются микрокристаллы льда, которые с повышением температуры постепенно оттаивают и превращаются в микрокапельки воды. При подаче напряжения капельки воды направляются в наиболее напряженный межэлектродный промежуток, сливаются между собой и одновременно с этим увлекают за собой оставшиеся в жидкости кристаллические включения. В зоне между электродами формируется мостик, состоящий из смеси капелек воды и кристаллов льда. При достижении положительных температур мостик постепенно оттаивает и после нескольких серий пробоев практически полностью разрушается. Пробивное напряжение в этом случае имеет критическое значение в области температур от минус 10 °С до плюс 20 °С (для масла) и от минус 10 °С до плюс 10 °С (для смесей масла с эфиром 10-30 %).

6.5 Математическая модель процесса охлаждения и нагревания увлажненных диэлектрических жидкостей

Напомним, что содержание воды в увлажненных образцах диэлектрических жидкостей при охлаждении составило от 45 до 84 г/т (ММ – 45 г/т; ММ(90):СЭ(10) – 45 г/т; ММ(80):СЭ(20) – 84 г/т; ММ(70):СЭ(30) – 80 г/т), а при нагревании – от 47 до 82 г/т (ММ – 47 г/т; ММ(90):СЭ(10) – 48 г/т; ММ(80):СЭ(20) – 82 г/т; ММ(70):СЭ(30) – 79 г/т). При температурах, близких к $T \approx 0$ °С начинается выход воды из растворенного состояния в эмульсионное, так как растворимость воды уменьшается и становится близка к ее предельной

концентрации при данной температуре. Однако мы предполагаем, что образующаяся водная эмульсия находится не в объеме воды, а конденсируется в наиболее быстро охлаждаемых местах, в нашем случае - на поверхности электродов. Выше было сказано, что охлаждение проб перед измерением производилось в суховоздушном термостате. Измерительная ячейка и диэлектрическая жидкость, которая в нее заливалась, имели одинаковую комнатную температуру перед помещением в холодильную установку. Конструкция же ячейки предполагает прямую связь металлических электродов с окружающей средой (Рисунок 6.8).

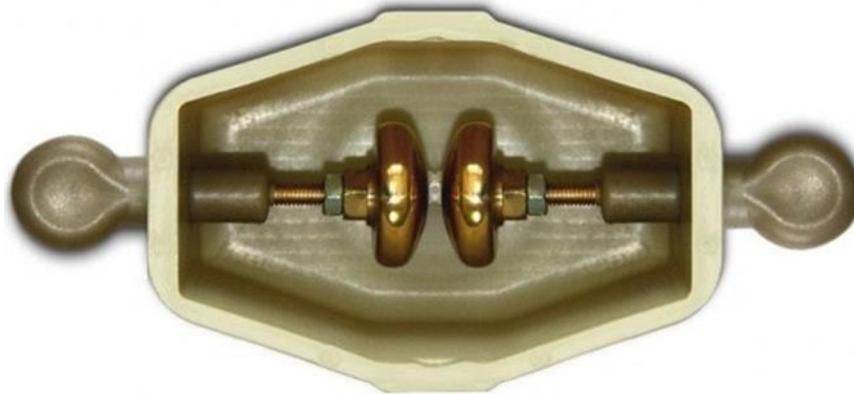


Рисунок 6.8 - Измерительная ячейка стандартного аппарата испытания диэлектрических жидкостей на пробивное напряжение

Из-за различной теплопроводности λ трансформаторного масла (0,1106 Вт/(м·К)) и латунных электродов (244 Вт/(м·К)) охлаждение электродов происходило быстрее, чем охлаждение масла. В результате этого вода конденсировалась на поверхности более холодных металлических электродов и ее количество зависело от отношения скоростей охлаждения. Чем больше разница между начальной температурой и температурой в шкафу, тем выше это отношение и больше капелек воды конденсируется. Соответственно и при охлаждении электродов ниже нуля градусов, кристаллизация начинается на поверхности. Как известно, лед обладает высокой диэлектрической проницаемостью и повышенной электропроводностью по сравнению с маслом. Поэтому на кончиках кристаллов льда, если включать установку под напряжение в холодном состоянии, формируется область с резким усилением поля, которая может вызвать пробой. Подтвердим это математическим моделированием.

Распределение температуры внутри ячейки без учёта конвекции в масле описывается нестационарным уравнением теплопроводности:

$$-\operatorname{div} \lambda \operatorname{grad} T + \rho c_p \frac{dT}{dt} = 0 \quad (6.9)$$

где λ – это коэффициент теплопроводности [Вт/(м·К)]; ρ – плотность [кг/м³]; c_p – удельная теплоёмкость [Дж/(кг·К)].

На всей внешней границе ячейки, обдуваемой охлаждённым воздухом, задаём теплоотдачу по закону Ньютона:

$$\lambda \frac{dT}{dn} = \alpha(\tilde{T} - T) \quad (6.10)$$

Коэффициент теплоотдачи полагаем равным $\alpha=10$ Вт/(м²·К). \tilde{T} – температура воздуха в термостате [К]. Используемые для расчёта теплофизические характеристики материалов, представлены в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – Теплофизические характеристики некоторых материалов

Название материала	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Плотность, кг/м ³	Теплоёмкость, Дж/(кг·К)
Сталь	50	7800	460
Эбонит	0,16	1700	1500
Трансформаторное масло	0,11	880	1666
Латунь	200	8700	380

Для численного решения задачи использовался метод конечных элементов (МКЭ) в пакете прикладных программ TELMA [382, 383]. Для простоты трехмерная картина не рассматривалась, ячейка считалась осесимметричной.

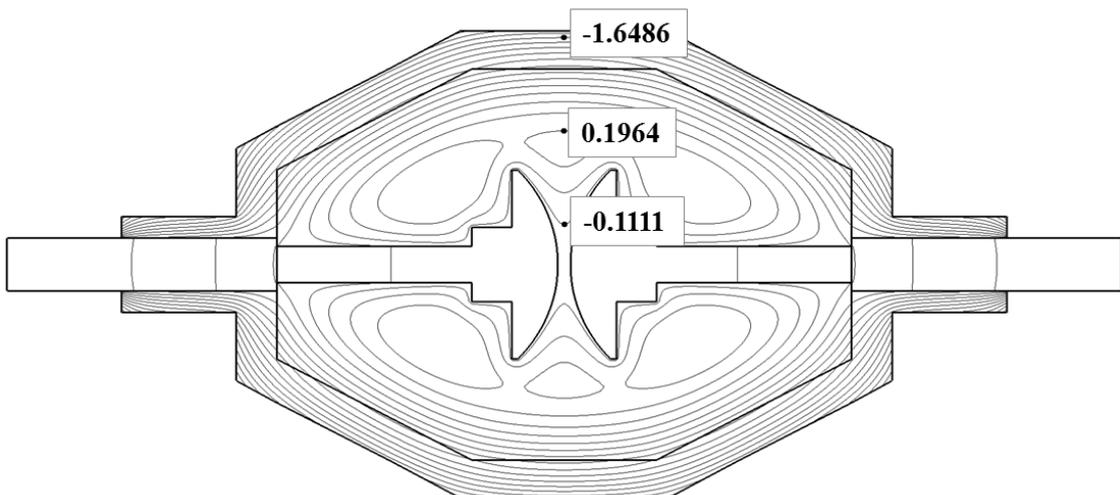


Рисунок 6.9 - Модель измерительной ячейки для измерения пробивного напряжения жидких диэлектриков

На рисунке 6.9 приведены изолинии температур при температуре минус 5 °С в термостате через два часа охлаждения при этой температуре, в соответствии с описанной выше технологией. Видно, что минимальная температура должна достигаться у стенки ячейки. Однако у электродов имеется свой локальный минимум. Температура у электродов всегда меньше температуры в центре ячейки. Для подтверждения этого приводятся результаты расчетов разности температур между этой точкой и поверхностью электрода (Рисунок 6.10) в течение всего процесса охлаждения и проведения измерений электрической прочности.

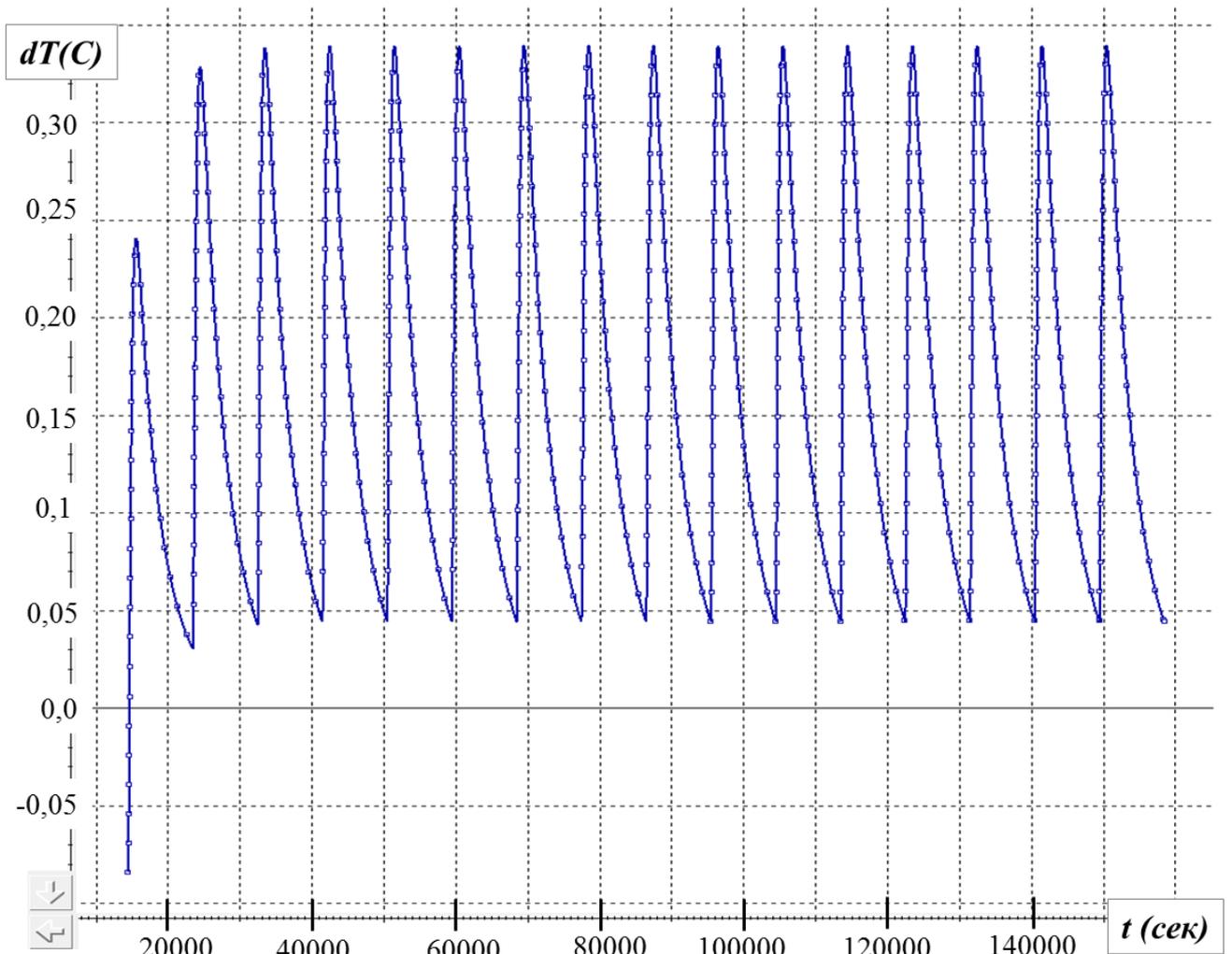


Рисунок 6.10 - Разность температур на поверхности электродов и в центре ячейки

Из рисунка видно, что температура электрода всегда ниже температуры окружающей жидкости на долю градуса. Что это означает с позиций влияния на электрическую прочность? Известно, что выделение новой фазы происходит после достижения линии равновесия между отдельной выделившейся фазой и растворенными молекулами этой фазы. Причем выделение фазы может быть гетерогенным, то есть фаза может начать расти на каких-то зародышах. Или зародиться непосредственно в объеме жидкости — гомогенное выделение фазы. Последнее требует перенасыщенного состояния, тогда как гетерогенное образование фазы может

происходить непосредственно при достижении линии равновесия. Какое отношение имеют эти рассуждения к нашему случаю? Ясно, что электрод может служить тем самым центром формирования влаги. Капелька, образовавшаяся на электроде, начинает втягивать в себя избыточную влагу из окружающего масла, тем самым увеличиваясь в размере. Размер области Δx , из которой успевает уйти избыток влажности определяется скоростью диффузии молекул воды в масле. $\Delta x \sim (Dt)^{0.5}$, где $\sim D$ – коэффициент диффузии $D \sim 10^{-8} \text{ [м}^2 \text{ / (В с)]}$, t - длительность каждого цикла охлаждения [с]. Оценки дают значения размера области порядка нескольких миллиметров. Это означает, что зародыши, образовавшиеся на электродах, постоянно растут, обедняя окружающую среду. Поэтому на поверхности электрода образуются капли воды, при отрицательных температурах превращающиеся в кристаллы льда. Капли воды, как это рассматривалось ранее, способствуют иницированию пробоя. Причем капли воды, находящиеся на электродах, являются самыми опасными, напряженность поля на кончике деформированной капли, находящейся на электроде, намного выше, чем у капли в объеме жидкости, при одинаковой деформации. В области отрицательных температур капли воды замерзают, образуя кристаллы льда. Поскольку лед имеет высокую диэлектрическую проницаемость, даже выше чем у воды, на кончике ледяного образования возникает повышенная напряженность электрического поля.

Кроме того, поскольку при пробоях промежутка разрушаются кристаллы льда, при каждом последующем воздействии напряжения образовавшиеся осколки втягиваются в область сильного поля, формируя ледяные кластеры. Сделаем оценки сил, действующих на ледяную частицу в неоднородном поле. Сила, которая втягивает в область сильного поля F_1

$$F_1 = (p \cdot \nabla) E \quad (6.11)$$

где p – дипольный момент, возникающий под действием электрического поля напряженностью E . Скорость движения частицы определится из равенства этой силы и силы сопротивления F_2 вследствие вязкости.

Если приблизительно считать частичку сферической, то

$$p = \frac{4\pi\epsilon_0 E r^3 (\epsilon_0 - \epsilon_i)}{(\epsilon_0 + 2\epsilon_i)} \quad (6.12)$$

где r – радиус частицы, ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость масла, ϵ_i - диэлектрическая проницаемость льда.

Вязкая сила трения определяется формулой Стокса:

$$F_2 = 6\pi\eta rV \quad (6.13)$$

где η - динамическая вязкость масла, V - скорость движения. Приравнявая силы, получим оценку скорости, а умножив скорость на характерное время до каждого пробоя, можно оценить расстояние, с которого частицы соберутся в межэлектродном промежутке. Оценки показывают, что при напряженности несколько киловольт на сантиметр (в оценке использовали 4 кВ/см), вязкости 20-30 мПа·с, частицы радиусом 100 мкм соберутся из области в несколько миллиметров примерно за время подъема напряжения до пробоя. Возникающий ледяной или водяной мостик значительно уменьшает электрическую прочность масла. Если охлаждать ещё ниже, то рост вязкости примерно на порядок предотвратит появление мостика и приведет к росту электрической прочности.

Таким образом, согласно математической модели, особенности поведения электрической прочности увлажненных диэлектрических жидкостей при их охлаждении могут быть объяснены преимущественным образованием воды на электродах, а также втягиванием частиц воды и/или льда в межэлектродный промежуток.

Похожая ситуация возникает и в случае нагревания, но при недостаточной выдержке при положительных температурах, пока вода не успевает раствориться в масле или смеси масла с эфиром. При последующем постепенном нагревании лед расплавлялся, а при подаче напряжения на измерительную ячейку, под действием электрического поля капли воды втягивались в область наиболее сильного поля, а именно, вода скапливалась на кончиках полусферы в местах повышенной напряженности. В результате, по мере увеличения напряжения наступали условия, при которых происходило вытягивание капли в направлении электрического поля и происходило перекрытие изоляционного промежутка. Так как воду вследствие аккумуляирования и ионизации примесей в ней можно в нашем случае считать проводником, то по водяному мостику начинал течь ток. Для наглядной демонстрации механизма перекрытия разрядного промежутка были проведены дополнительные исследования на установке, подробно описанной ранее [115, 367].

В экспериментальную ячейку с плоскопараллельными электродами, заполненную трансформаторным маслом, подавались капли дистиллированной воды. Видеорегистрация поведения этих капель (Рисунок 6.11) под действием переменного электрического поля велась с помощью камеры со скоростью записи 1200 к/с. Диаметр капли $D = 2.6$ мм, межэлектродный зазор 10 мм. Напряженность электрического поля $E_{cp} = 1,4$ кВ/мм.

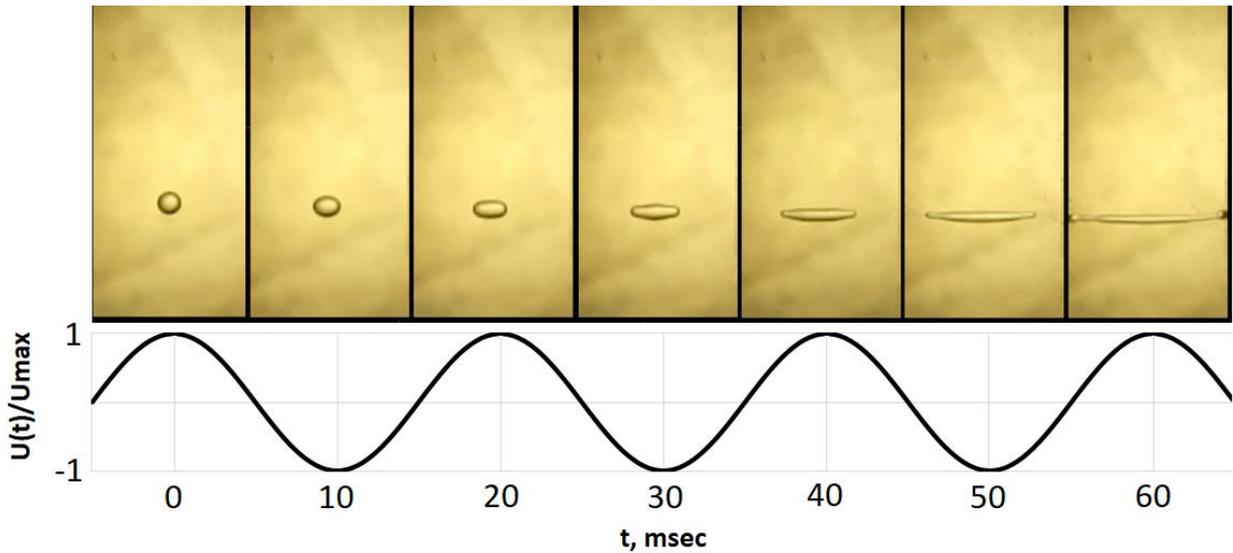


Рисунок 6.11 - Деформация капли воды под действием переменного напряжения

На рисунке 6.11 показано, как капля начинает деформироваться в области повышенной напряженности электрического поля. При этом из всей кинограммы представлены лишь кадры, снятые на амплитудных значениях напряжений. Для более наглядной демонстрации кадры дополнены графиком поведения напряжения на ячейке. Мы видим, что деформация каждый раз усиливается при смене полюсов напряжения и в конечном итоге капля, исходный диаметр которой составлял $D \approx 2.6$ мм, удлинится до $L = 10$ мм. При этом ее поперечный размер составляет $d \approx 1$ мм. Механизм пробоя увлажненного масла в малых зазорах при переменном напряжении заключается, по нашему мнению, в создании водяных мостиков, протекании тока в них, образованию пузырьков за счет перегрева, их пробоем и формировании канала разряда. Ранее подобный механизм для случая постоянного напряжения был предложен и убедительно доказан в работе [368].

Выводы по шестой главе

В рамках проведенных исследований изучено влияние температуры на пробивное напряжение увлажненных изоляционных смесей масла и синтетического эфира в процессе охлаждения в диапазоне температур от плюс 60 °С до минус 20 °С, а также в процессе нагревания от минус 20 °С до плюс 60 °С. Установлено, что наиболее критическое значение пробивного напряжения достигается при переходе через ноль во время нагревания диэлектрических жидкостей. Такая ситуация характерна при включении трансформатора под нагрузку в холодное время года после длительного простоя в условиях отрицательных температур.

Выявлено, что в процессе охлаждения масла и эфиромасляных смесей критическим диапазоном температур, где пробивная прочность масла и эфиромасляных смесей снижается до очень низких значений, является промежуток от плюс 10 °С до минус 10 °С. Пробивное напряжение в случае нагревания жидкостей имеет критическое значение в области температур от минус 10 °С до плюс 20 °С (для масла) и от минус 10 °С до плюс 10 °С (для смесей масла с эфиром 10-30 %).

На основе эмпирического уравнения Антуана, приведены расчетные значения предельного влагосодержания масла ТКп и его смесей с разным содержанием сложноэфирной синтетической жидкости Midel 7131 (10 %, 20 и 30 %) в диапазоне температур от плюс 60 °С до минус 20 °С.

Установлено, что в увлажненных смесях масла с содержанием эфира 10 %, 20 % и 30 % по мере их нагревания растворение избыточной воды происходит чуть быстрее, чем в пробах трансформаторного масла.

Впервые показано, что в процессе нагревания увлажненного масла, а также масла с содержанием эфира ниже меньше 10 % при переходе через ноль между электродами формируется сначала ледяной, а затем водяной мостик, снижая пробивное напряжение изоляции до критических значений. Напротив, образование мостиков из частиц льда или капелек воды не наблюдается при добавлении синтетического эфира к трансформаторному маслу в количестве более 20 % по объему.

В целом, рассмотрено поведение наиболее перспективных смесей минерального масла с синтетическим эфиром, экспериментально проверены механизмы возникновения пробоя в них и выполнено математическое подтверждение корректности выдвинутых предположений. Результаты исследований, представленных в настоящей главе, свидетельствуют, что добавление синтетического эфира (от 10 % по объему) к неполярному трансформаторному маслу значительно увеличивают растворимость воды и, как следствие, позволят значительно снизить риски внутренних перекрытий в маслonaполненном оборудовании в случае неконтролируемого увлажнения масла и эфиромасляных смесей в процессе эксплуатации.

Заключение

Итогом проведенных исследований являются следующие основные результаты:

1. На основе базы данных осуществлен корреляционно-регрессионный анализ результатов испытаний масла по традиционным физико-химическим показателям за многолетний период работы высоковольтных трансформаторов (1990-2021 гг.) в зависимости от вида высоковольтного электрооборудования, класса напряжения, марки масла. Выявлено, что изменение физико-химических показателей (*ТАН*, *КЧ*, *И*) масла разных марок (ТКп и ГК) в процессе эксплуатации в силовых трансформаторах с пленочной защитой описывается уравнением линейной регрессии, а в измерительных трансформаторах со «свободным дыханием» - уравнением экспоненциальной регрессии. Последнее обуславливает возможность применения этих показателей для определения скорости старения и прогнозирования состояния изоляционного масла высоковольтного маслонаполненного оборудования в процессе его эксплуатации.

2. Предложен алгоритм получения кинетических кривых «ФХ параметр - срок эксплуатации ЭО». При этом выявлена наиболее практически значимая кинетическая модель «содержание ионола - срок эксплуатации», позволяющая с высокой достоверностью определять степень износа (старения) изоляции и прогнозировать остаточный срок службы изоляции в зависимости от вида электрооборудования, класса напряжения, марки масла.

3. С помощью разработанных диссертантом методик проведен расширенный анализ продуктов старения трансформаторного масла из баков силовых трансформаторов и измерительных трансформаторов тока. Применение высокоселективного метода хромато-масс спектрометрии позволило установить наличие в эксплуатационном масле продуктов окислительного разложения ингибитора окисления – ионола, а именно 2,6-ди-*трет*-бутилфенол; 2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-бензохинон, обладающих антиокислительными свойствами и продолжающие выполнять функции ионола. При этом наибольшее их количество содержится в ароматическом масле ТКп.

4. По адаптированной методике определено перекисное число в рабочих пробах масла ТКп и ГК из баков силовых и измерительных трансформаторов тока. Анализ полученных результатов выявил, что значение *ПЧ* в пробах масла с низким содержанием ионола (менее 0,1 % масс.) в 2-4 раза выше, чем в масле с концентрацией присадки более 0,1 % масс. При этом наибольшее количество перекисных соединений обнаружено в масле ГК (в 3-4 раза больше, чем в масле ТКп). Экспериментально показано негативное влияние перекисных соединений на электрическую прочность трансформаторного масла, а именно, на масло с относительно высоким *ПЧ* (более 8 ммоль(1/2O/кг масла) и влагосодержанием (более 40 г/т), которое имеет

пробивное напряжение в 1,5 раза ниже, чем только увлажненное масло. Кроме того, в увлажненном масле с высоким *ПЧ* при подаче высокого переменного напряжения между электродами фиксируется очень интенсивная и затяжная дуга.

5. Проведено исследование восковых отложений, взятых из разных частей демонтированных высоковольтных вводов. По адаптированной методике в осадках определено перекисное число. Специальный эксперимент показал, что электрическая прочность электрокартона с воскообразными отложениями снижается на 31-62 % по сравнению с чистым электрокартоном.

6. Предложены эффективные способы усиления химической стабильности трансформаторного масла в эксплуатации, и, как следствие, улучшению электроизоляционных свойств и увеличению срока службы изоляционных материалов в высоковольтном оборудовании. В частности, химическую стабильность изоляционного парафинового масла, содержащего пероксидированные углеводороды, предложено усилить путем одновременного ингибирования его двумя присадками - ионолом (концентрация 0,2 % масс) и 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом (концентрация 0,2 % масс). В этом случае проявляется эффект синергизма и индукционный период увеличивается почти в 4 раза по сравнению с периодом окисления масла, ингибированного только ионолом.

7. С целью поиска оптимального способа усиления химической стабильности трансформаторного масла ТКп, характеризующегося повышенным осадкообразованием, проведены опыты по смешению масла с синтетической сложноэфирной жидкостью Midel 7131. Показано, что добавление синтетической сложноэфирной жидкости Midel 7131 к трансформаторному маслу ТКп в количестве 10-30 % способствует улучшению ряда физико-химических показателей трансформаторного масла (растворимость воды; пробивное напряжение; диэлектрическая проницаемость; температура вспышки; стабильность против окисления, оптическая мутность, класс промышленной чистоты; коррозионная активность).

8. В опытах по продолжительному старению эфиромасляных смесей выяснено, что химическая стабильность склонного в высокой степени к осадкообразованию трансформаторного масла ТКп, заметно улучшается при смешении его с синтетическим эфиром в соотношении ММ : СЭ равном 80 % : 20 % по объему (в открытых системах) и 70 % : 30 % по объему (в герметичных условиях).

9. С увеличением доли синтетического эфира в смеси с трансформаторным маслом под влиянием разрядных процессов образование газов снижается более чем на 20 % по сравнению с газообразованием в трансформаторном масле.

10. Изучено влияние температуры на пробивное напряжение увлажненных изоляционных смесей масла и синтетического эфира в процессе охлаждения в диапазоне

температур от плюс 60 °С до минус 20 °С, а также в процессе нагревания от минус 20 °С до плюс 60 °С. Установлено, что низкая электрическая прочность масла и эфиромасляных смесей в процессе охлаждения регистрируется в промежутке от плюс 10 °С до минус 10 °С. В случае нагревания электрическая прочность жидкостей имеет минимальное значение в области температур от минус 10 °С до плюс 20 °С (для масла) и от минус 10 °С до плюс 10 °С (для смесей масла с эфиром 10-30 %).

Практические рекомендации. На основе результатов исследований можно сформулировать следующие рекомендации:

1. Показатели физико-химического контроля состояния трансформаторного масла, такие как оптическая мутность и поверхностное натяжение следует вывести из статуса рекомендуемых дополнительных методов испытаний качества трансформаторного масла (согласно п. 31.6.2 СТО 34.01-23.1-001-2017) перевести в статус обязательные (Таблица 31.2, 31.3, 31.4). В этом случае наряду с обязательными показателями будет получена более полноценная информация о степени деструкции жидкого диэлектрика, как регенерированного, так и эксплуатационного.

2. Класс промышленной чистоты (по ГОСТ 17216-2001), следует измерять в изоляционных жидкостях в разбивке по фракциям: 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 чувствительным параметром при фиксировании начала образования коллоидных включений в жидких диэлектриках в процессе их эксплуатации. Никаких дополнительных затрат в этом случае не требуется, так как многие электросетевые лаборатории оборудованы фотометрическим анализатором механических примесей ГРАН-152 (или другой его модификацией), позволяющий определять механические примеси в изоляционных жидкостях по пяти размерным группам.

3. Согласно п. 10.1.7 СТО 34.01-23.1-001-2017 обязательное определение антиокислительной присадки ионол регламентировано для эксплуатационного масла из баков измерительных трансформаторов 35 кВ и выше лишь в случае получения неудовлетворительных результатов по п. 1-4 Таблицы 31.4 СТО (пробивное напряжение, кислотное число, температура вспышки, влагосодержание). Между тем, полученные результаты в настоящем исследовании показали, что существует большое количество измерительных ТТ масло из которых имеет удовлетворительное состояние по обязательным показателям (п. 1-4 Таблицы 31.4 СТО), но при этом очень низкую концентрацию ионола (менее 0,1 % масс.) и высокое содержание перекисных соединений. В этом случае сдерживающим фактором лавинообразного окисления трансформаторного масла являются продукты деструкции самого

ионола и низкая температура эксплуатации масла в ТТ. Однако высокое содержание перекисей в масле представляет потенциальную опасность для лавинообразного окисления масла, образования восковых отложений, а также усиления разрядных процессов в изоляции и, как следствие, возникновения аварийных ситуаций. Таким образом, низкая концентрация ионола и продуктов его деструкции следует рассматривать как индикатор наличия большого количества пероксидированных углеводов. Соответственно, следует ввести определение содержания антиокислительной присадки ионол в разряд обязательных вне зависимости от значений обязательных ФХ показателей (п. 1-4 Таблицы 31.4 СТО - пробивное напряжение, кислотное число, температура вспышки, влагосодержание).

4. Эксплуатационное парафиновое масло, содержащее низкую концентрацию ингибитора окисления ионол и высокое содержание перекисных соединений, предлагается одновременно ингибировать двумя присадками - ионолом (концентрация 0,2 % масс) и 2,6-ди-*трет*-бутилфенолом (концентрация 0,2 % масс). В этом случае проявляется эффект синергизма и индукционный период увеличивается почти в 4 раза по сравнению с периодом окисления масла, ингибированного только ионолом.

5. В качестве эффективного способа химической стабильности склонного в высокой степени к осадкообразованию трансформаторного масла ТКп, и, как следствие, улучшения электроизоляционных свойств, а также увеличения срока службы изоляции предлагается смешивание масла ТКп с синтетическим эфиром в соотношении ММ:СЭ равном 80 % к 20 % по объему (в открытых системах) и 70 % к 30 % по объему (в герметичных условиях).

6. При эксплуатации эфиромасляных смесей (с содержанием эфира 20 % и 30 %) в высоковольтном оборудовании рекомендуется применять методики для мониторинга состояния жидкостей, приведенные в главе 5 настоящей диссертации.

Перспективы дальнейшего исследования. Задачи, поставленные в диссертационной работе, решены, однако исследуемое направление, особенно в части альтернативных биожидкостей (синтетические сложные эфиры), а также смесей минерального масла на их основе имеет большие перспективы дальнейшего научно-технического развития. В частности, следует изучить и проработать вопросы, связанные с механизмом предпробивных явлений; возникновением и распространением стримеров; установлением характеристик стримеров и частичных разрядов; образованием горючих и негорючих газов в зависимости от температуры воздействия, мощности искровых и дуговых разрядов; влиянием различных продуктов старения на инициирование частичных разрядов; совместимостью изоляционных смесей с другими составляющими трансформатора (лаки, краски, металлы, твердая изоляция, резиновые уплотнения и т.д.); определением мероприятий по поддержанию эксплуатационных свойств

изоляционной системы на высоком работоспособном уровне (эффективность работы сорбентов в адсорбционных и термосифонных фильтрах, регенерация, замена, доливка и т.д.) и пр.

Потенциальными организациями для использования в качестве изоляции и теплоотводящей среды, как сложноэфирных жидкостей, так и эфиромасляных смесей, являются производители электротехнического оборудования с бумажно-масляной изоляцией, а также предприятия генерации, магистральных и распределительных сетей. Основными организациями, изготавливающими маслonaполненное высоковольтное оборудование на территории России, являются: АО «Электрозавод» (силовые трансформаторы, автотрансформаторы и реакторы всех типов напряжением 6-750 кВ); АО «Группа СВЭЛ» (силовые трансформаторы и автотрансформаторы 35-500 кВ); ООО «СМТТ Высоковольтные решения» (силовые трансформаторы и автотрансформаторы 110-500 кВ); УЭТМ (силовые трансформаторы и автотрансформаторы 6-220 кВ, реакторы 10-35 кВ); ООО «Сименс Трансформаторы» (силовые трансформаторы и автотрансформаторы 6-330 кВ); ООО «Тольяттинский трансформатор» (силовые трансформаторы, автотрансформаторы и реакторы всех типов напряжением 6-500 кВ); АО «РЭТЗ Энергия» (измерительные трансформаторы тока 35-220 кВ; измерительные трансформаторы напряжения 10-750 кВ; дугогасящие реакторы 6-10 кВ); ОАО «Алтайский трансформаторный завод» (силовые трансформаторы 6-10 кВ); ОАО «СЗТТ» (силовые трансформаторы 6-10 кВ; измерительные трансформаторы тока 110 кВ) и др.

Список сокращений и условных обозначений

АФ - адсорбционный фильтр

В - высоковольтный выключатель

ВВ - высоковольтный ввод

ВКЩ - водорастворимые кислоты и щелочи

ВМНЭО - высоковольтное маслонаполненное электрооборудование

ВМС - высокомолекулярные соединения

ВОФ - воздухоосушительный фильтр

Выс - высокая

ГЖХ - газо-жидкостная хроматография

ГЗ - граничные значения

ГХ - газовая хроматография

ГХ/МС - газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектированием

И - концентрация ионола, [% масс.]

КПЧ - класс промышленной чистоты

КЧ - кислотное число, [мгКОН/г]

ММ - минеральное изоляционное масло на нефтяной основе

ММ(95):СЭ(5) - эфиромасляная смесь, смесь, состоящая из минерального масла (95 % по объему) и синтетического эфира (5 % по объему)

ММ(90):СЭ(10) - эфиромасляная смесь, состоящая из минерального масла (90 % по объему) и синтетического эфира (10 % по объему)

ММ(80):СЭ(20) - эфиромасляная смесь, состоящая из минерального масла (80 % по объему) и синтетического эфира (20 % по объему)

ММ(70):СЭ(30) - эфиромасляная смесь, состоящая из минерального масла (70 % по объему) и синтетического эфира (30 % по объему)

МУТ - оптическая мутность, [м⁻¹]

НМК - низкомолекулярные кислоты

НЭ - натуральный сложный эфир

ОчВыс - очень высокая

ОчСл - очень слабая

ПАВ - поверхностно-активные вещества

ПДЗ - предельно-допустимое значение

ПН - поверхностное натяжение на границе раздела фаз между водой и маслом, [мН/м]

ПЧ - перекисное число, [ммоль (1/2O)/кг масла]

Р - реактор

СЖ - силиконовая жидкость (кремнийорганическая или полидиметилсилоксан)

СИИ_{ТАН} - степень износа масляной изоляции по ТАН, [%]

СИИ_{КЧ} - степень износа масляной изоляции по КЧ, [%]

СИИ_И - степень износа масляной изоляции по И, [%]

СКО - среднеквадратическое отклонение

Сл - слабая

СП - степень полимеризации

Ср - средняя

СТ - силовой трансформатор

СЧ(5-10) - содержание частиц размером 5-10 мкм в 100 мл жидкости

СЭ - синтетический сложный эфир

ТАН - тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С, [%]

ТМ - трансформаторное масло (синоним ММ)

ТН - трансформатор напряжения

ТСФ - термосифонный фильтр

ТТ - трансформатор тока

УВ - углеводород(ы)

ФС - фенольные соединения

ФХП - физико-химический показатель

ФУР - фурановые соединения, [% масс.]

ХМС - хромато-масс спектрометрия

ЭО - электрооборудование

ЭЧ - эфирное число, [мгКОН/г]

$U_{пр}$ - пробивное напряжение, [кВ]

$tg\delta$ - тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С, [%]

W - влагосодержание, [г/г]

$T_{всп}$ - температура вспышки в закрытом тигле, [°С]

$W_{ФХП}$ - средняя скорость изменения значений ФХ показателя

$W_{ТАН}$ - скорость роста значения тангенса угла диэлектрических потерь масла, [% в год]

$W_{КЧ}$ - скорость роста значения кислотного числа, [мгКОН/г в год]

$W_{И}$ - скорость расходования антиокислительной присадки ионол, % масс. в год

H - срок эксплуатации ЭО, [год]

S_x - среднеквадратическое отклонение

\bar{X} - среднее значение показателя

$t_{расч}$ - расчетное значение коэффициента Стьюдента

$t_{табл}$ - табличное значение коэффициента Стьюдента

f - число степеней свободы

V_j - коэффициент вариации определенного показателя j , [%]

σ_j - стандартное отклонение

a и b - эмпирические коэффициенты в уравнениях линейной или экспоненциальной регрессии

$k_{ТАН}$ - константа скорости увеличения значения тангенса угла масла при его старении, [%/год - для масла из СТ; год⁻¹ - для масла из ТТ]

$k_{КЧ}$ - константа скорости увеличения значения кислотного числа масла при его старении, [мгКОН/г в год – для масла из СТ; год⁻¹ – для масла из ТТ]

k_I - константа скорости расходования присадки ионов в процессе окислительного старения масла, [% масс/год – для масла из СТ; год⁻¹ – для масла из ТТ]

δ - отклонение прогнозного значения ФХП от фактически измеренного, [%]

$\Delta H_{ТАН}$ - остаточный ресурс срока службы масляной изоляции по $ТАН$, [год]

$\Delta H_{КЧ}$ - остаточный ресурс срока службы масляной изоляции по $КЧ$, [год]

ΔH_I - остаточный ресурс срока службы масляной изоляции по I , [год]

Список литературы

1. Лизунов С.Д., Лоханин А.К. Силовые трансформаторы. Справочная книга. - М.: Энергоиздат, 2004. – 616 с.
2. Аракелян В.Г. Физико-химические основы эксплуатации маслонеполненного электротехнического оборудования. Справочные данные, анализ, исследования, диагностика, мониторинг. - М.: Тетрапринт, 2012. - 768 с.
3. Rafiq, M. Sustainable, Renewable and Environmental-Friendly Insulation Systems for High Voltages Applications / M. Rafiq, M. Shafique, A. Azam, M. Ateeq, I.A. Khan, A. Hussain // *Molecules*. - 2020. - Vol. 25 (3901). - P. 1-43.
4. Липштейн Р.А., Шахнович М.И. Трансформаторное масло. - М.: Энергоатомиздат, 1983. - 296 с.
5. Чалая, О.Н., Особенности состава дистиллятных масляных фракций нефти Иреляхского месторождения / О.Н. Чалая, С.Х. Лифшиц, О.С. Карелина // *Наука и образование*. - 2013. - № 4. - С. 57-61.
6. Liu, F.L. Characteristic Comparison between paraffine-Base and naphthene-Base transformer oils / F.L. Liu, W. Xu // *Transformer Application*. - 2004. - № 41. - P. 6–8.
7. Ma, S.J. Application of naphthenic base oil to transformer / S.J. Ma, L.J. Zhang, J.J. Yang // *Transformer Application*. - 2005. - № 42. - P. 28–31.
8. Homg, S. Gassing tendency of dielectric liquids / S. Homg, J. Koh, Y. Yu // *Applied Chemistry*. - 2008. - Vol. 12 (2) - P. 301-304.
9. Arakellian, V.G. Physicochemical aspects of gassing of insulating liquids under electrical stress / V.G. Arakellian, I. Fofana // *IEEE Electrical Insulation Magazine*. - 2009. - Vol. 25 (3). - P. 43–51.
10. Стойкие органические загрязнители: обзор ситуации в России // Международный проект по ликвидации СОЗ. - [Электронный ресурс] - Режим доступа: https://ipen.org/sites/default/files/documents/4rus_russia_country_situation_report-ru.pdf. (Дата обращения: 12.02.2021).
11. Fofana, I. 50 years in the development to insulating liquids / I. Fofana // *IEEE Electrical Insulation Magazine*. - 2013. - Vol. 29 (5). - P. 13–25.
12. Борин, В.Н. О применении силиконовых жидкостей в силовых трансформаторах / В.Н. Борин, В.Д. Ковалев, С.Ю. Чуйков // *Электротехника*. - 2016. - № 6. - С. 58-61.
13. CIRGE Brochure 436. Experiences in Service with New Insulating Liquids. Working Group A2.35. 2010. 95 p.

14. MIDEL 7131. Синтетическая диэлектрическая трансформаторная жидкость. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.midel.com/app/uploads/2018/05/MIDEL-7131-Product-Brochure.pdf> (Дата обращения: 11.11.2020).
15. IEC 61099:2010 Insulating liquids – Specifications for unused synthetic organic esters for electrical purposes.
16. Rozga, P. A Review on Synthetic Ester Liquids for Transformer Applications / P. Rozga, A. Beroual, P. Przybylek, M. Jaroszewski, K. Strzelecki // *Energies*. - 2020. - Vol. 13. - Article 6429.
17. Perrier C., Ryadi M., Bertrand Y., Tran Duy C. Comparison between mineral and ester oils // *Proc. of 43rd CIGRE Session, Paris, 2010*. – [Электронный ресурс]. – Paper D1 – 102.
18. Li, J. Characteristics of moisture diffusion in vegetable oil-paper insulation / J. Li, Z. Zhang, S. Grzybowski, Y. Liu // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* - 2012. - Vol. 19 (5). - P. 1650–1656.
19. Martins, M.A.G. Vegetable oils, an alternative to mineral oil for power transformers- experimental study of paper aging in vegetable oil versus mineral oil / M.A.G. Martins // *IEEE Electrical Insulation Magazine*. - 2010. - Vol. 26 (6). - P. 7–13.
20. Wu, J. Research and Development of Natural Vegetable Insulating Oil Based on *Jatropha curcas* Seed Oil / J. Wu, J. Zhang // *Energies*. - 2020. - Vol. 13. - Article 4319.
21. Martin, D., Wang, Z.D., Darwin, A.W., James, I.A. Comparative Study of the Chemical Stability of Esters for Use in Large Power Transformers. In *Proceedings of the 2006 IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Kansas City, MO, USA, 2006*. - P. 493–496.
22. Gomez, N. Dissolved gas analysis (DGA) of natural ester insulating fluids with different chemical compositions / N. Gomez, H.M. Wilhelm, C.C. Santos, G.B. Stocco // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* - 2014. - Vol. 21 (3). - P. 1071–1078.
23. Абуова А.Б., Зайткалиева А.А. Показатели качества рапсового масла, полученного в условиях Западного Казахстана // *Молодой ученый*. - 2015. - № 6.3 (86.3). - С. 5-7.
24. Abdelmalik A.A. The feasibility of using a vegetable oil-based fluid as electrical insulating oil // *Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy at the University of Leicester, 2012*. - 188 p.
25. Аникеева М.А. Исследование характеристик растительных масел для высоковольтного маслонаполненного электрооборудования: Автореф. дис. канд. техн. наук. - Новосибирск, 2016. - 23 с.
26. Livesey P.M., Malde J. Investigation into the effect of cold temperature on the physical properties of dielectric liquids // *Proc. of 48th CIGRE Session, Paris, 2020*. – [Электронный ресурс]. - Paper D1-204.

27. Mohan Rao, U. Alternative Dielectric Fluids for Transformer Insulation System: Progress, Challenges, and Future Prospects / U. Mohan Rao, I. Fofana, T. Jaya, E.M. Rodriguez-Celis, J. Jalbert, P. Picher // *IEEE Access*. - 2019. - Vol. 7. - P. 184552 – 184571.
28. Suleiman, A.A. Feasibility Study on the Use of Vegetable Oil (Natural Ester) in Malaysia Power System Transformers / A.A. Suleiman, N.A. Muhamad // *Transactions on Electrical and Electronic Materials*. - 2014. - Vol. 15 (3). - P. 113-116.
29. Sitorus, H.B. Jatropha Curcas Methyl Ester Oil Obtaining as Vegetable Insulating Oil / H.B. Sitorus, R. Setiabudy, S. Bismo, A. Beroual // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* - 2016. - Vol. 23 (4). - P. 2021-2028.
30. Ghani, S. Methods for improving the workability of natural ester insulating oils in power transformer applications: A review / S. Ghani, N.A. Muhamad, Z.A. Noorden, H. Zainuddin, N.A. Bakar, M.A. Talib // *Electric Power Systems Research*. - 2018. - Vol. 163. - P. 655-667.
31. Трансформаторное масло фирмы Nynas. - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://www.nynas.com/en/product-areas/transformer-oils/>. (Дата обращения: 06.12.2020).
32. Chandrasekar, S. Analysis of partial discharge characteristics of natural esters as dielectric fluid for electric power apparatus applications / S. Chandrasekar, G.C. Montanari // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* - 2014. - Vol. 21 (3). - P. 1251–1259.
33. Ruijin, L. A comparative study of physicochemical, dielectric and thermal properties of pressboard insulation impregnated with natural ester and mineral oil / L. Ruijin, H. Jian, G. Chen, M. Zhiqin, and Y. Lijun // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* - 2011. - Vol. 18 (5). - P. 1626-1637.
34. Lau, K.Y. Nanodielectrics: Opportunities and challenges / K.Y. Lau, A.S. Vaughan, G. Chen // *IEEE Electrical Insulation Magazine*. - 2015. - Vol. 31 (4). - P. 45–54.
35. Lv, Y. Study of Dielectric Breakdown Performance of Transformer Oil Based Magnetic Nanofluids / Y. Lv, M. Rafiq, C. Li, B. Shan // *Energies*. - 2017. - Vol. 10 (7). - Article 1025.
36. Wang, Q. Preparation of Three Types of Transformer Oil-Based Nanofluids and Comparative Study on the Effect of Nanoparticle Concentrations on Insulating Property of Transformer Oil / Q. Wang, M. Rafiq, Y. Lv, C. Li, K. Yi // *International Journal of Nanotechnology*. - 2016. - Vol. 3. - Article 5802753.
37. Shafique, M. Nanotechnology in transportation vehicles: An overview of its applications, environmental, health and safety concerns / M. Shafique, X. Luo // *Materials*. - 2019. - Vol. 12 (15). - Article 2493.
38. Yang, Q. Effect of electrode materials on the space charge distribution of an Al₂O₃ nanomodified transformer oil under impulse voltage conditions / Q. Yang, M.N. Liu, W.X. Sima, Y. Jin // *Journal of Physics D: Applied Physics*. - 2017. - Vol. 50. - P. 46–48.

39. Ma, J. Oxidation Resistance Study of Nano-Particles Modified Mineral Transformer / J. Ma, Y.M. Zhou, Z.G. Zhu // *Oil. Electrotech. Electr.* - 2016. - Vol. 10. - P. 47–51.
40. Peppas, G.D. Statistical investigation of AC breakdown voltage of nanofluids compared with mineral and natural ester oil / G.D. Peppas, V.P. Charalampakos, E.C. Pyrgioti // *IET Science, Measurement & Technology.* - 2016. - Vol. 10. - P. 644–652.
41. Saenkhumwong, W. Investigation on Voltage Breakdown of Natural Ester Oils Based-On ZnO Nanofluids / W. Saenkhumwong, A. Suksri // *Advanced Materials Research.* - 2015. - Vol. 1119. - P. 175–178.
42. Srinivasan, C. Nano-oil with high thermal conductivity and excellent electrical insulation properties for transformers / C. Srinivasan, R. Saraswathi // *Current Science.* - 2012. - Vol. 102. - P. 1361–1363.
43. Saidur R. A review on applications and challenges of nanofluids / R. Saidur, K.Y. Leong, H.A. Mohammad // *Renewable & Sustainable Energy Reviews.* - 2011. - Vol. 15. - P. 1646–1668.
44. Zmarz, Y.D. Analysis of properties of aged mineral oil doped with C60 fullerenes / Y.D. Zmarz, D. Dobry // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* - 2014. - Vol. 21 (3). - P. 1119–1126.
45. Lv, Y. Effect of TiO₂ nanoparticles on the ion mobilities in transformer oil-based nanofluid / Y. Lv, Q. Du, L. Wang // *AIP Advances.* - 2017. - Vol. 7 (10). - Article 105022.
46. You Z. Influence Mechanism of Nanoparticles on the Insulating Properties of Nanofluid/Pressboard under Lightning Impulse Voltage. Ph.D. Thesis, North China Electric Power University, Hebei, China, 2015.
47. Chen, J. A Promising Nano-Insulating-Oil for Industrial Application: Electrical Properties and Modification Mechanism / J. Chen, P. Sun, W. Sima, Q. Shao, L. Ye, Ch. Li // *Nanomaterials.* - 2019. - Vol. 9. - Article 788.
48. Wang, X. Review of Research Progress on the Electrical Properties and Modification of Mineral Insulating Oils Used in Power Transformers / X. Wang, C. Tang, B. Huang, H. Hao, G. Chen // *Energies.* - 2018. - Vol. 11. - Article 487.
49. IEC 60296. Fluids for electrotechnical application – Unused mineral insulating oils for transformers and switchgear. –Edition 5.0. – Geneva, IEC Central Office. – 2020. – 82 p.
50. IEC 62770. Fluids for electrotechnical applications - Unused natural esters for transformers and similar electrical equipment – Edition 1.0. – Geneva, IEC Central Office. – 2013. – 34 p.
51. Лютикова, М.Н. Новые изоляционные жидкости и методы диагностики оборудования с бумажно-масляной изоляцией / М.Н. Лютикова, А.А. Коновалов, С.М. Коробейников // *Электрические станции.* - 2020. - № 11 (1072). - С. 35-42.

52. Dombek G., Goscinski P., Nadolny Z. Comparison of mineral oil and esters as cooling liquids in high voltage transformer in aspect of environment protection // E3S Web of Conferences «Energy and Fuels». 2017. - Article 01053. - DOI: 10.1051/e3sconf/20171401053.
53. Girgis R., Bernesjo M., Frimpong G. K. Detailed performance of a 50 MVA transformer filled with a natural ester fluid versus mineral oil // Proc. of 43rd CIGRE Session, Paris, 2010. – [Электронный ресурс]. – Paper A2 – 107.
54. Parmar D., Mishra P.K. Design and test experiences for the development of 15 MVA, 66/11.55 kV power transformers filled with natural ester oil // TRANSFORMATOR 2019. Conference Paper.
55. Santisteban, A. Thermal Modelling of a Power Transformer Disc Type Winding Immersed in Mineral and Ester-Based Oils Using Network Models and CFD / A. Santisteban, A. Piquero, F. Ortiz, F. Delgado, A. Ortiz // IEEE Access. - 2019. - Vol. 7. - P. 174651-174661.
56. Dombek, G. Thermal properties of natural ester and low viscosity natural ester in the aspect of the reliable operation of the transformer cooling system / G. Dombek, Z. Nadolny, A. Marcinkowska // Maintenance and reliability. - 2019. - Vol. 21 (3). - P. 384–391.
57. Salama, M.M. Thermal performance of transformers filled with environmentally friendly oils under various loading conditions / M.M. Salama, A.E. Mansour, M. Daghrah, S.M. Abdelkasoud, A.A. Abbas // Electrical Power and Energy Systems. - 2020. - Vol. 118. - Article 105743.
58. Fernández, I. Thermal degradation assessment of Kraft paper in power transformers insulated with natural esters / I. Fernández, F. Delgado, F. Ortiz, A. Ortiz, C. Fernández, C.J. Renedo, A. Santisteban // Applied Thermal Engineering. - 2016. - Vol. 104. - P. 129–138.
59. Tenbohlen S., Koch M., Vukovic D., Weinsläder A. Application of vegetable oil-based insulating fluids to hermetically sealed power transformers // Proc. of 42nd CIGRE Session, Paris, 2008. – [Электронный ресурс]. – Paper A2 – 102.
60. Dai, J. A Comparison of the Impregnation of Cellulose Insulation by Ester and Mineral oil / J. Dai, Z.D. Wang // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 2008. - Vol. 15 (2). - P. 374–381.
61. Rozga P. Impregnation Efficiency of Selected Dielectric Liquids Assessed on the Basis of Capillary Effect // IEEE international Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE), 2018. - DOI: 10.1109/ICHVE.2018.8642202.
62. IEC 60836. Specifications for unused silicone insulating liquids for electrotechnical purposes. – Edition 3.0. – Geneva, IEC Central Office. – 2015. – 21 p.
63. Sindhuja, K. Natural esters as an alternative to mineral oil in transformer applications / K. Sindhuja, M. Srinivasan, N. Niveditha // International Journal of Pure and Applied Mathematics. - 2018. - Vol. 118. - P. 723–731.

64. Fritsche R., Trautmann F., Wittemann S., Christian J., Adamietz G., Wenger D. Power Transformers using Esters next generation – ready to cope with all grid operation challenges // Proc. of 48th CIGRE Session, Paris, 2020. – [Электронный ресурс]. - Paper A2-304.
65. Talegaonkar R.V., Kolambkar O.C., Govindan T.P. Reliability evaluation of ester oil filled onload tap changers through critical tests // Proc. of 48th CIGRE Session, Paris, 2020. – [Электронный ресурс]. - Paper A2-306.
66. IEC 61039. Classification of insulating liquids. –Edition 2.0. – Geneva, IEC Central Office. – 2008. – 24 с.
67. Cai, S. Fire resistance test of transformers filled with natural ester insulating liquid / S. Cai, C. Chen, H. Guo, S. Chen, Z. Zhou, Z. Guo // The Journal of Engineering. - 2019. - Vol. 2019 (16). - P. 1560–1564.
68. Przybylek, P. Application of Synthetic Ester for Drying Distribution Transformer Insulation - The Influence of Cellulose Thickness on Drying Efficiency / P. Przybylek, H. Moranda, H. Moscicka-Grzesiak, D. Szczesniak // Energies. - 2019. Vol. 12. - Article 3874.
69. Przybylek, P. Water saturation limit of insulating liquids and hygroscopicity of cellulose in aspect of moisture determination in oil-paper insulation / P. Przybylek // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 2016. - Vol. 23 (3). - P. 1886–1893.
70. Лютикова, М.Н. Выяснение причины стабильности электрофизических показателей трансформаторного масла из баков измерительных трансформаторов тока / М.Н. Лютикова // Промышленная энергетика. - 2020. - № 11. - С. 2-9.
71. Matharage, S.Y. Aging Assessment of Synthetic Ester Impregnated Thermally Non-upgraded Kraft Paper through Chemical Markers in Oil / S.Y. Matharage, Q. Liu, Z.D. Wang, G. Wilson, Ch. Krause // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. - 2018. - Vol. 25 (2). - P. 507-515.
72. Wang, K. Thermal Aging Characteristics of Newly Synthesized Triester Insulation Oil / K. Wang, F. Wang, Q. Zhao, J. Li, Z. Lou, Q. Han, K. Hu // IEEE Access. - 2017. - Vol. 20. - P. 1-8.
73. Choi S.-H., Huh C.-S. Analysis of the chemical and electrical characteristic of vegetable insulating oils exposed to accelerated aging // In Proceedings of the 2nd International Conference on Innovations in Electrical and Civil Engineering (ICIECE'2013), Pattaya, Thailand, 2013. - P. 17–18.
74. Bandara, K. Performance of natural ester as a transformer oil in moisture-rich environments / K. Bandara, C. Ekanayake, T. Saha, H. Ma // Energies. - 2016. - Vol. 9. - Article 258.
75. Bandara, K. Understanding the ageing aspects of natural ester based insulation liquid in power transformer / K. Bandara, C. Ekanayake, T. Saha, P.K. Annamalai // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 2016. - Vol. 23 (1). - P. 246–257.

76. Bandara, K. Analysis of frequency domain dielectric response of pressboard insulation impregnated with different insulating liquids / K. Bandara, C. Ekanayake, T. Saha // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 2016. - Vol. 23 (4). - P. 2042–2050.
77. Arroyo, O. Aging characterization of electrical insulation papers impregnated with synthetic ester and mineral oil: Correlations between mechanical properties, depolymerization and some chemical markers / O. Arroyo, I. Fofana, J. Jalbert, S. Gagnon, E. Rodriguez-Celis, S. Duchesne, M. Ryadi // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 2018. - Vol. 25 (1). - P. 217–227.
78. EN 14112. Fat and oil derivatives. Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test). – BSI. – AW/307. - 2016. – 24 p.
79. IEC 61125. Insulating liquids - Test methods for oxidation stability - Test method for evaluating the oxidation stability of insulating liquids in the delivered state. – Edition 2.0. – Geneva, IEC Central Office. – 2018. – 54 p.
80. ASTM D2440-13. Standard Test Method for Oxidation Stability of Mineral Insulating Oil. - ASTM International, West Conshohocken, PA. – 2013. – 5 p.
81. Martins A.C.P., Chaves L., Wilhelm H. Proposal of test method for evaluating the induction time (IT) of natural ester insulating oils // Proc. of 48th CIGRE Session, Paris, 2020. – [Электронный ресурс]. - Paper D1-202.
82. Лютикова, М.Н. Анализ образования капель воды в трансформаторном масле и влияние на пробивную прочность жидкого диэлектрика / М.Н. Лютикова, С.М. Коробейников, А.В. Ридель // Промышленная энергетика. - 2020. - № 5. - С. 18-24.
83. Лютикова, М.Н. Состояние изоляционного масла при его охлаждении / Лютикова М.Н., Коробейников С.М., Ридель А.В. // Энергетик. - 2020. - № 10. - С. 16-20.
84. Choi, S.H. The lightning impulse properties and breakdown voltage of natural ester fluids near the pour point / S.H. Choi, C.S. Huh // Journal of Electrical Engineering and Technology. - 2013. - Vol. 8. - P. 524–529.
85. Cold Start Recommendations for Envirotemp FR3 Fluid Filled Transformers, document Reference data R2120, Cargill, Dielectric Fluids, 2017. - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://www.cargill.com/doc/1432076502450/r2120-cold-start-recommendations-tds.pdf>. (Дата обращения 12.02.2021).
86. Moore, S.P. Cold start of a 240-MVA generator step-up transformer filled with natural ester fluid / S.P. Moore, W. Wangard, K.J. Rapp, D.L. Woods, R.M. Del Vecchio // IEEE Transactions on Power Delivery. - 2015. - Vol. 30 (1). - P. 256–263.
87. Jordaens, P.J. Cold start of a 5.5MVA offshore transformer / P.J. Jordaens, B. Cloet, J. Nuri, R. Van Schevensteen // Transformers Magazine. - 2015. - Vol. 2 (2). - P. 28–35.

88. Bachinger, F. Thermal measurement of an ester-filled power transformer at ultra-low temperatures: Steady state / F. Bachinger, P. Hamberger // *Procedia Engineering*. - 2017. - Vol. 202. - P. 130–137.
89. Bachinger F., Hamberger P. Measurement of thermal behavior of an ester-filled power transformer at ultralow temperatures // *Proc. of 47th CIGRE Session, Paris, 2018*. – [Электронный ресурс]. - Paper A2-111.
90. Radakovic Z., Radoman U., Klasnic G., Matic R. Cold start-up and loading of oil immersed power transformers at extreme ambient temperatures // *Proc. of 47th CIGRE Session, Paris, 2018*. – [Электронный ресурс]. - Paper A2-116.
91. Madsen C., Korbutiak B., Benoit L., Neumann L., Mielke M., Thompson T., Walker K. Converter Transformer Cold Starts: Specification Nuances and Operational Impacts // *CIGRE Canada Conference CIGRE-191*. - 2019. - P. 1-9.
92. Knuts N. Cold startup behavior of natural ester based transformer dielectric liquids. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: www.core.ac.uk. (Дата обращения: 23.02.2021).
93. Tanguy A., Patelli J.P., Devaux F., Taisne J.P., Ngnegueu T. Thermal performance of power transformers: thermal calculation tools focused on new operating requirements // *Proc. of 40th CIGRE Session, Paris, 2004*. – [Электронный ресурс]. – Paper A2-105.
94. Son E.E., Tyuftyaev A.S., Gadzhiev M.Kh., Kulikov Y.M., Panov V.A., Akimov P.L. Electrical Breakdown Voltage of Transformer Oil with Gas Bubbles // *High Temperature*. - 2014. - Vol. 52. - № 5. - P. 770-773.
95. Гаджиев М.Х., Исакаев Э.Х., Тюфтяев А.С., Акимов П.Л., Юсупов Д.И., Куликов Ю.М., Панов В.А. Электрический пробой трансформаторного масла с пузырьками элегаза и воздуха // *ЖТФ*. - 2015. - №7. - С. 156-158.
96. Недоспасов А.В., Исакаев Э.Х., Тюфтяев А.С., Гаджиев М.Х. О влиянии одиночных пузырьков газа на электрический пробой трансформаторного масла // *ЖТФ*. - 2015. - №7. - С. 142-143.
97. Гаджиев М.Х., Тюфтяев А.С., Акимов П.Л., Саргсян М.А., Демиров Н.А. Исследование электрического пробоя двухфазной смеси трансформаторного масла с пузырьками газа // *Прикладная Физика*. - 2016. - № 5. - С. 10-15.
98. Sargsyan M.A., Gadzhiev M.Kh., Tyuftyaev A.S., Akimov P.L., Demirov N.A. The effect of gas bubbles on electrical breakdown in transformer oil // *Journal of Physics: Conference Series 774*. - 2016. - Article 012202.
99. Гаджиев М.Х., Тюфтяев А.С., Ильичев М.В. Одиночный пузырек электроотрицательного газа в трансформаторном масле под действием электрического поля // *ЖТФ*. - 2017. - Том.87. - Вып.10. - С. 1493-1497.

100. Isakaev E.Kh., Tyuftyaev A.S., Gadzhiev M.Kh., Demirov N.A., Akimov P.L. Influence of ultrasound on the electrical breakdown of transformer oil // *Journal of Physics: Conference Series*. 946. - 2018. - Article 012175.
101. Гаджиев М.Х., Тюфтяев А.С., Исакаев Э.Х., Сон Э.Е., Акимов П.Л. Влияние ультразвукового излучения на напряжение пробоя трансформаторного масла // *Известия РАН. Энергетика*. - 2018. - № 2. - С. 36-40.
102. Apfelbaum M.S., Gadzhiev M.H., Doludenko A.N., Khromov M.A. Numerical and experimental study of a weakly conducting fluid motion, driven by a strong inhomogeneous electric field // *Journal of Physics: Conference Series*. 1385. - 2019. - Article 012030.
103. Gadzhiev M.Kh., Tyuftyaev A.S., Demirov N.A., Akimov P.L. Damping properties of a two-phase mixture of transformer oil with gas bubbles // *Journal of Physics: Conference Series*. 1556. - 2020. - Article 012040.
104. Мельникова, О.С. Исследование влияния волокон целлюлозы на электрическую прочность трансформаторного масла / О.С. Мельникова, М.В. Прусаков, А.А. Жолобов // *Вестник ИГЭУ*. - 2020. - Вып. 4. - С. 23–33.
105. Wang Z.D., Liu Q., Wang X., Yi X., Jarman P., Wilson G., Dyer P., Perrot F., Perrier C., Walker D., Lashbrook M., Noakhes J. Ester Insulating Liquids for Power Transformers // *Proc. of 44th CIGRE Session, Paris, 2012*. – [Электронный ресурс]. - Paper A2-209.
106. Frotscher R., Vucovic D., Jovalekic M., Tenbohlen S., Harthun J., Perrier C., Schafer M. Behaviour of Ester Liquids under Dielectric and Thermal Stress – From Laboratory Testing to Practical Use // *Proc. of 44th CIGRE Session, Paris, 2012*. – [Электронный ресурс]. - Paper D1-105.
107. Lashbrook, M. A review of the fundamental dielectric characteristics of ester-based dielectric liquids / M. Lashbrook, A. Gyore, R. Martin // *Procedia Engineering*. - 2017. - Vol. 202. - P. 121-129.
108. Rozga, P. Characteristics of Negative Streamer Development in Ester Liquids and Mineral Oil in a Point-To-Sphere Electrode System with a Pressboard Barrier / P. Rozga, M. Stanek, B. Pasternak // *Energies*. - 2018. - Vol. 11. - Article 1088.
109. Ngoc, M.N.; Lesaint, O.; Bonifaci, N.; Denat, A.; Hassanzadeh, M. A comparison of breakdown properties of natural and synthetic esters at high voltage. In *Proceedings of the 2010 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, USA, 2010*.
110. Liu, Q. Streamer characteristic and breakdown in synthetic and natural ester transformer liquids under standard lightning impulse voltage / Q. Liu, Z.D. Wang // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* - 2011. - Vol. 18 (1). - P. 285-294.
111. Rozga, P. Characteristics of streamers developing at inception voltage in small gaps of natural ester, synthetic ester and mineral oil under lightning impulse / P. Rozga, M. Stanek // *IET Science, Measurement & Technology*. - 2016. - Vol. 10 (1). - P. 50–57.

112. Beroual, A. Comparative study of breakdown voltage of mineral, synthetic and natural oils and based mineral oil mixtures under AC and DC voltages / A. Beroual, U. Khaled, P. Seraphine, H. Sitorus // *Energies*. - 2017. - Vol. 10 (4) - Article 511.
113. Dang, V.H. Investigations on streamers phenomena in mineral, synthetic and natural ester oils under lightning impulse voltage / V.H. Dang, A. Beroual, C. Perrier // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* - 2012. - Vol. 19 (5). - P. 1521–1527.
114. Rozga P., Stanek M., Cieslinski D. Comparison of properties of electrical discharges developing in natural and synthetic ester at inception voltage. In *Proceedings of the 2013 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, China, 2013*. - P. 891–894.
115. Korobeynikov, S.M. Study of partial discharges in liquids / S.M. Korobeynikov, A.G. Ovsyannikov, A.V. Ridel, D.I. Karpov, M.N. Lyutikova, Yu.A. Kuznetsova, V.B. Yassinskiy // *Journal of Electrostatics*. - 2020. - Vol. 103. - Article 103412.
116. Korobeynikov S.M., Ridel A.V., Karpov D.I., Meredova M.B., Ovsyannikov A.G. Partial discharges in free helium bubbles in transformer oil // *ICHVE 2018 - 2018 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application, 2019*. - Paper 8642061.
117. Korobeynikov S., Ridel A., Lyutikova M. Experimental studies of partial discharges in bubbles exposed to X-ray radiation // *IEEE 22nd International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials, EDM 2021 – Proceedings, 2021*. - P. 251-254.
118. Ушаков В.Я., Клишкин В.Ф., Коробейников С.М., Лопатин В.В. Пробой жидкостей при импульсном напряжении / Под ред. проф. Д.Т.н. В.Я. Ушакова. - Томск: Изд-во НТЛ, 2005. - 488 с.
119. Ushakov V.Y. Impulse breakdown of liquids // *Power Systems*. - 2007. - Т. 22.
120. Ушаков В.Я. Физика пробоя жидких диэлектриков (История и современное состояние, вклад советских и российских ученых) // *Известия Томского политехнического университета*. - 2004. - Т. 307. - № 2. - С. 80-87.
121. Korobeynikov S., Ridel A., Lyutikova M. Water droplet behavior at alternating electric field action // *Interfacial Phenomena and Heat Transfer*. - 2021. - Vol. 9 (2). - P. 73-81.
122. Zdanowski, M. Streaming electrification of insulating liquids mixtures / M. Zdanowski, M. Maleska // *Archives of Electrical Engineering*. - 2019. - Vol. 68 (2). - P. 387-397.
123. Zdanowski, M. Streaming Electrification of Nycodiel 1255 Synthetic Ester and Trafo EN Mineral Oil Mixtures by Using Rotating Disc Method / M. Zdanowski // *Energies*. - 2020. - Vol. 13 (23). - Article 6159.
124. Korobeinikov S.M., Lyutikova M.N. Influence of water on liquid insulation electrical strength of large power transformers // *XI International Symposium on Electrohydrodynamics (ISEHD 2019), 2019*. - P. 248-253.

125. Lyutikova M.N., Korobeinikov S.M., Buzaev V.V. Determination of water content in liquid insulation of high-voltage equipment by different methods // *Power Technology and Engineering*. – 2020. - Vol. 53 (5). - P. 623-630.
126. Arakelian, V.G. Water in Oil-Filled High-Voltage Equipment Part I: States, Solubility and Equilibrium in Insulating Materials / V.G. Arakelian, I. Fofana // *IEEE Electrical Insulation Magazine*. - 2007. - Vol. 6 (4). - P. 15-27.
127. Бузаев, В.В. Связь между равновесием различных форм присутствующей в масле воды и состоянием изоляции высоковольтного маслонаполненного электрооборудования [Текст] / В.В. Бузаев, Ю.М. Сапожников // *Вестник ВНИИЭ-2004. Сборник научных трудов*. – М.: НЦ ЭНАС, 2004. – 248 с.
128. Колушев Д.Н., Широков А.В., Ротберт И.Л., Козлов В.К. Контроль влагосодержания изоляции силовых трансформаторов // Доклад. - [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://os.x-pdf.ru/20fizika/19434-1-izvestno-chto-processe-ekspluatacii-moschnih-transformatorov-proish.php> (Дата обращения: 13.05.2021).
129. Fofana I., N'cho J.S. Comparative Studies of the Stabilities to Oxidation and Electrical Discharge between Ester Fluids and Transformer Oils // *IEEE International Symposium on Electrical Insulation*, 2012. - [Электронный ресурс]. - <https://www.researchgate.net/publication/295403772>.
130. Mohan Rao, U. Performance Analysis of Transformer Oil/Paper Insulation with Ester and Mixed Dielectric Fluids / U. Mohan Rao, H. Pulluri, N.G. Kumar // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* - 2018. - Vol. 25 (5). - P. 1853-1862.
131. Ушаков В. Я. Основные проблемы энергетики и возможные способы их решения / В. Я. Ушаков // *Известия ТПУ. Энергетика*. - 2011. - Т. 319. - № 4 - С. 5-13.
132. Ушаков, В.Я. Возобновляемая и альтернативная энергетика: ресурсосбережение и защита окружающей среды. - Томск: СПБ Графикс, 2011. - 137 с.
133. Ушаков В.Я. Современные проблемы электроэнергетики // Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. - 448 с.
134. Scatiggio F., Breda E., Calcara L., Campi G., Parodi L., Pedriali R., Pompili M. LCA and Smoke Test of Dielectric Fluids based on Natural Esters // *Proc. of 48th CIGRE Session, Paris, 2020*. – [Электронный ресурс]. - Paper D1-203.
135. Kang, B.P. Stability of Electrical-Insulating Oils / B.P. Kang // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* - 1970. - Vol. 5 (2). - P. 41-46.
136. IEC 60599:2015 Mineral oil-impregnated electrical equipment in service - Guide to the interpretation of dissolved and free gases analysis, 2015. - 78 p.
137. IEEE Standard C57.104-2008 IEEE Guide for the Interpretation of Gases Generated in Oil-Immersed Transformers, 2009. - 36 p.

138. РД 153-34.0-46.302-00. Методические указания по диагностике развивающихся дефектов трансформаторного оборудования по результатам хроматографического анализа газов, растворенных в масле // РАО "ЕЭС РОССИИ", Москва, Технорматив, 2011. - 30 с.
139. 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", Москва, 2019. - 63 с.
140. Лютикова М.Н., Коробейников С.М., Сотников С.И., Коновалов А.А. Обзор устройств для отбора проб газа из газового реле силовых трансформаторов. Испытание пробоотборника EL-PACK G с модифицированным клапаном // Новое в российской электроэнергетике: науч.-техн. электрон. журн. – 2018. – № 10. – С. 52–62.
141. Koreglu S. A case study on fault detection in power transformers using dissolved gas analysis and electrical test method / S. Koreglu // Journal of Electrical Systems. - 2016. - Vol. 12 (3). - P. 442-459.
142. Chen, W. Canonical correlation between partial discharges and gas formation in transformer oil paper insulation / W. Chen, X. Chen, S. Peng, J. Li // Energies. - 2012. - No. 5. - P. 1081-1097.
143. IEEE Standard C57.155-2014—IEEE Guide for Interpretation of Gases Generated in Natural Ester and Synthetic Ester-Immersed Transformers.
144. Давиденко, И.В. Идентификация дефектов трансформаторов по анализу газов, растворенных в масле / И.В. Давиденко, К.В. Овчинников // Электротехника. - 2019. - № 4. - С. 48-54.
145. Давиденко И.В. Разработка многоаспектной оценки технического состояния и обслуживания высоковольтного маслонаполненного электрооборудования: Автореф. дис. доктора техн. наук. - Екатеринбург, 2009. - 45 с.
146. Przybylek, P. Analysis of Gas Generated in Mineral Oil, Synthetic Ester, and Natural Ester as a Consequence of Thermal Faults / P. Przybylek, J. Gielniak // IEEE Access. - 2019. - Vol. 7. - P. 65040-65051.
147. Loiselle, L. Gassing Tendency of Fresh and Aged Mineral Oil and Ester Fluids under Electrical and Thermal Fault Conditions / L. Loiselle, U. Mohan Rao, I. Fofana // Energies. - 2020. - Vol. 13. - Article 3472.
148. Loiselle, L. Influence of Aging on Oil Degradation and Gassing Tendency for Mineral oil and Synthetic Ester under Low Energy Discharge Electrical Faults / L. Loiselle, U. Mohan Rao, I. Fofana // Energies. - 2020. - Vol. 13. - Article 595.

149. Przybylek, P. Concentration analysis of gases formed in mineral oil, natural ester and synthetic ester by discharges of high energy / P. Przybylek, J. Gielniak // *Eksploatacja Niezawodnosc-Maintenance Rel.* - 2018. - Vol. 20 (3). - P. 435-442.
150. Лютикова, М.Н. Диагностирование состояния внутренней изоляции высоковольтного оборудования методом хромато-масс спектрометрии / М.Н. Лютикова, С.В. Нехорошев, М.Г. Кульков // *Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки.* - 2018. - Т. 24. - № 4. - С. 118-131.
151. Arakelian, V.G. Water in Oil-Filled High-Voltage Equipment Part II: Water Content as Physicochemical Tools for Insulation Condition Diagnostic / V.G. Arakelian, I. Fofana // *IEEE Electrical Insulation Magazine.* - 2007. - Vol. 23 (5). - P. 15-24.
152. Лютикова М.Н. Примесные соединения в масле – индикаторы состояния внутренней изоляции высоковольтного аппарата // XVIII Международный симпозиум «Энергоресурсоэффективность и энергосбережение». - 2018. - С. 328-332.
153. Li, Y. Influence of moisture content on cellulose structure and breakdown strength of vegetable oil-impregnated paper / Y. Li, L. Zhong, Q. Yu, C. Zhang, S. Jiang, F. Xue, H. Li, Y. Zhao // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* - 2019. - Vol. 26 (4). - P. 1245–1252.
154. Abdul Raof, N. Effects of molecular structure on the physical, chemical, and electrical properties of ester-based transformer insulating liquids / N. Abdul Raof, R. Yunus, U. Rashid, N. Azis, Z. Yaakub // *Journal of the American Oil Chemists' Society.* - 2019. - Vol. 96. - P. 607–616.
155. Abdul Raof, A. Effect of molecular structure on oxidative degradation of ester based transformer oil / A. Abdul Raof, R. Yunus, U. Rashid, N. Azis, Z. Yaakub // *Tribology International.* - 2019. - Vol. 140. - Article 105852.
156. Chinmay V. Evaluation of High Temperature Operation of Natural Ester Filled Distribution Transformers: A Techno-economic Analysis // A Thesis for the Degree Master of Science, 2018. - 89 p.
157. Karthik R., Sree Renga Raja T., Shunmugam S.S., Sudhakar T. Performance Evaluation of Ester Oil and Mixed Insulating Fluids // *J. Inst. Eng. India Ser. B.*, 2012. - DOI 10.1007/s40031-012-0027-7.
158. Unge M., Singha S., Van Dung N., Linhjell D., Ingebrigtsen S., Lundgaard L.E. Enhancements in the lightning impulse breakdown characteristics of natural ester dielectric liquids // *Appl. Phys. Lett.* 2013. - Vol. 102. - Paper 172905.
159. Schneider T., Malde J. What it takes to design, manufacture and operate power transformers under arctic temperature conditions // *CIGRE 2020 Canada Conference, Toronto, 2020.* - Paper 296.

160. Szewczyk R., Duart J.-C., Malley A.O., Kaineder K., Schweiger E. Replacement of area substation transformers with flexible units of reduced footprint and increased overloadability // Proc. of 48th CIGRE Session, Paris, 2020. – [Электронный ресурс]. - D1-302.
161. Zukowski, P. Cellulose Ester Insulation of Power Transformers: Researching the Influence of Moisture on the Phase Shift Angle and Admittance / P. Zukowski, P. Rogalski, T.N. Koltunowicz, K. Kierczynski, J. Subocz, M. Zenker // *Energies*. - 2020. - Vol. 13. - Article 5511.
162. Jing, Y. Dielectric properties of natural ester, synthetic ester Midel 7131 and mineral oil Diala D / Y. Jing, I. Timoshkin, M. Wilson, M. Given, S. MacGregor, T. Wang // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* - 2014. Vol. 21 (2). - P. 644-652.
163. Fofana, I. Challenge of mixed insulating liquids for use in high-voltage transformers Part 1: Investigation of mixed liquids / I. Fofana, V. Wasserberg, H. Borsi, E. Gockenbach // *IEEE Electrical Insulation Magazine*. - 2002. - Vol. 18 (3). - P. 18-31.
164. Mohan Rao, U. Oxidation Stability Enhancement of a Blend of Mineral and Synthetic Ester Oils / U. Mohan Rao, Y.R. Sood, R.K. Jarial // *IEEE Electrical Insulation Magazine*. - 2016. - Vol. 32 (2). - P. 43-47.
165. Duval, M. The Duval triangle for load tap changers, non-mineral oils and low temperature faults in transformers / M. Duval // *IEEE Electrical Insulation Magazine*. - 2008. - Vol. 24 (6). - P. 22–29.
166. Wilhelm H.M. Aging markers for in-service natura ester-based insulating fluids / H.M. Wilhelm, L. Tulio // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* - 2011 - Vol. 18 (3). - P. 714–719.
167. N’Cho, J.S. The gassing tendency of various insulating fluids under electrical discharge / J.S. N’Cho, I. Fofana, A. Beroual, T. Aka-Ngnui, J. Sabau // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* - 2011. - Vol. 18 (5). - P. 1616–1625.
168. Perrier C., Coulibaly M.-L., Marugan M. Compatibility tests between solid and liquid materials for reliable transformers // Proc. of 48th CIGRE Session, Paris, 2020. – [Электронный ресурс]. - Paper A2-305.
169. Lashbrook, M. Ester Fluids for Power Transformers at > 100kV / Lashbrook M. // *Transformers Magazine*. - 2014. - Vol. 1. - P. 14–19.
170. Daghray, M. Experimental Study of the Influence of Different Liquids on the Transformer Cooling Performance / M. Daghray, Z. Wang, Q. Liu, A. Hilker, A. Gyore // *IEEE Transaction on Power Delivery*. - 2019. - Vol. 34 (2). - P. 588-595.
171. Rapp, K.; Sbravati, A.; Development of IEC 62975 – Use and maintenance guide for natural ester liquids in transformers. In Proceeding of the Trafotech 2018 - Tenth International Conference on Transformers, New Dheli, India, 2018.

172. Martin, D. Condition monitoring of vegetable oil insulation in in-service power transformers: Some data spanning 10 years / D. Martin, T. Saha, L. McPherson // IEEE Electrical Insulation Magazine. - 2017. - Vol. 33 (2). - P. 44–51.
173. Da Silva R.I., Arantes I.P., Capinos I., De Oliveira L., De Lima M.A., Nicola G.L. Ten Years of Experience with Natural Ester in 245 kV: Shunt Reactor of Vilhena Substation // Proc. of 48th CIGRE Session, Paris, 2020. – [Электронный ресурс]. - Paper A2-301.
174. Martin D., Khan I., Dai J., Wang, Z.D. An overview of the suitability of vegetable oil dielectrics for use in large power transformers // In Proceedings of the 5th Annual Euro TechCon Chester, UK, 2006. - P. 28–30.
175. Segovic D., Oreskovic A., Janic Z. Synthetic Ester Impact on Power Transformer Design, Manufacturing and Testing // 5th International Colloquium "Transformer Research and Asset Management", 2019.
176. Lupandina I., Gawlik W., Schrammel M., Ilgevicus A., Kurten M., Viereck K. Evaluation of dynamic loading capability for optimal loading strategies of power transformers // Proc. of 48th CIGRE Session, Paris, 2020. – [Электронный ресурс]. - D1-108.
177. Rapp K., Luksich J., Sbravati A. Application of Natural Ester Insulating Liquids in Power Transformers // Engineering, 2014. - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://www.semanticscholar.org/>. (Дата обращения: 22.03.2021).
178. Fofana I. Retrofilling conditions of high voltage transformers / I. Fofana, V. Wasserberg, H. Borsil, E. Gockenbach // IEEE Electrical Insulation Magazine. - 2001. - Vol. 17 (2). - P. 17–30.
179. Chani, S.A. Dielectric Strength Improvement of Natural Ester Insulation Oil via Mixed Antioxidants: Taguchi Approach / S.A. Chani, Z.A. Noorden, N.A. Muhamad, H. Zainuddin, M. Abdullah, I. Chairul // International Journal of Electrical and Computer Engineering (IJECE). - 2017. - Vol. 7 (2). - P. 650-658.
180. Chani, S.A. Oxidation stability enhancement of natural ester insulation oil: optimizing the antioxidants mixtures by two-level factorial design / S.A. Chani, N.A. Muhamad, Z.A. Noorden, H. Zainuddin, M.A. Talib // ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences. - 2017. - Vol. 12 (6). - P. 1694-1700.
181. Fofana, I. Challenge of mixed insulating liquids for use in high-voltage transformers Part 2: Investigations of mixed liquid impregnated paper insulation / I. Fofana, V. Wasserberg, H. Borsi, E. Gockenbach // IEEE Electrical Insulation Magazine. - 2002. - Vol. 18 (4). - P. 5-16.
182. Perrier, C. Improvement of power transformers by using mixtures of mineral oil with synthetic esters / C. Perrier, A. Beroual, J.L. Bessede // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 2006. - Vol. 13 (3). - P. 556-564.

183. Dombek G., Gielniak J., Wroblewski R. Fire Safety and Electrical Properties of Mineral Oils/Synthetic Ester Mixtures // Conference Proceeding of ISEIM 2017. - Paper V1-10.
184. Transformer Oil Market by Oil Type (Mineral (Naphthenic, Paraffinic), Silicone, Bio-based), Application (Transformer, Switchgear, Reactor), End User (Transmission & Distribution, Power Generation, Railways & Metros), and Region - Global Forecast to 2030. – [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/transformer-oil-market-967.html>. (Дата обращения: 31.08.2021).
185. Huang Y., Wei J., Yi J. Combustion behavior of mineral insulating oil with addition of flame retardants // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science, 2020. - DOI:10.1088/1755-1315/508/1/012155.
186. Ranga, C. Performance Analysis of Alternative Solid Dielectrics of Power Transformers with a Blend of Mineral and Silicon Oils / C. Ranga, A. Kumar, R. Chandel // IETE Technical Review. - 2017. - Vol. 35 (4). - P. 1-11.
187. Beroual, A. Comparative study of AC and DC breakdown voltages in Jatropha methyl ester oil, mineral oil, and their mixtures / A. Beroual, H.B.H. Sitorus, R. Setiabudy, S. Bismo // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 2018. - Vol. 25 (5). - P. 1831–1836.
188. Rouabeh, J. Studies of different types of insulating oils and their mixtures as an alternative to mineral oil for cooling power transformers / J. Rouabeh, L. M'Barki, A. Hammami, I. Jallouli, A. Driss // Heliyon. - 2019. - Vol. 5. - Article e01159.
189. Nadolny Z., Dombek G. Thermal properties of mixture of mineral oil and natural ester in terms of their application in the transformer // E3S Web of Conferences 19 01040, 2017. - DOI: 10.1051/e3sconf/20171901040.
190. Drabik, J. The comparative analysis of prepared mixtures of Crambe Abyssinica seed oil with mineral and synthetic oil / J. Drabik, R. Kozdrach, M. Wolszczak, J. Ilowska, G. Duszynsky, M. Piatkowski // Tribologia. - 2020. - № 3. - P. 15-21.
191. Hamdi, A. Stability of mineral oil and oil-ester mixtures under thermal ageing and electrical discharges / A. Hamdi, I. Fofana, D. Mahi // IET Generation, Transmission & Distribution. - 2017. - Vol. 11 (9). - P. 2384-2392.
192. Mohan Rao, U. Understanding the Aging Behaviour of Transformer Oil-Paper Insulation with Ester and Mixed Dielectric Fluids / U. Mohan Rao, Y. N. Kumar, R. K. Jarial // IET Science, Measurement & Technology. - 2018. - Vol. 12 (7). - P. 851 – 857.
193. Mohan Rao, U. Physiometric and FTIR analysis of cellulose insulation in blend of mineral and synthetic ester oils for transformers / U. Mohan Rao, Y.R. Sood, R.K. Jarial // IET Science, Measurement & Technology. - 2017. - Vol. 11 (3). - P. 297-304.

194. Mohan Rao, U. Performance analysis of alternate liquid dielectrics for power transformers / U. Mohan Rao, Y.R. Sood, R.K. Jarial // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 2016. - Vol. 23 (4). - P. 2475-2484.
195. Musil, R. Testing practices for the AC breakdown voltage testing of insulation liquids / R. Musil, M. Baur, W. Pfister // IEEE Electrical Insulation Magazine. - 1995. - Vol. 11 (1). - P. 21-25.
196. Yeole, K. Investigation of Electrical Characteristics of Mixed Insulating Liquids for their use in Electrical Power Equipment / K. Yeole, S.S. Hadpe // IJSRD – International Journal for Scientific Research & Development. - 2017. - Vol. 5 (4). - Article 2321-0613.
197. Dombek, G. Fire safety and electrical properties of mixtures of synthetic ester/mineral oil and synthetic ester/natural ester / Dombek G., Gielniak J. // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 2018. - Vol. 25 (5). - P. 1846-1852.
198. Nadolny Z., Dombek G., Przybylek P. Thermal Properties of a Mixture of Mineral Oil and Synthetic Ester in Terms of Its Application in the Transformer // IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena (CEIDP), 2016. - P. 857-860. - DOI: 10.1109/CEIDP.2016.7785457.
199. Ismail A.R., Kamis A. Performance of the Mineral Blended Ester Oil-Based Drilling Fluid Systems // Canadian International Petroleum Conference, 2017. - Paper 2001-044.
200. Oommen, T.V. Electrostatic charging tendency of transformer oils / T.V. Oommen, E.M. Petrie // IEEE Power Engineering Review. - 1984. - Vol. 103. - P. 1923-1931.
201. Peyraque, L. Electrification phenomenon on insulating materials for power transformers (French) / L. Peyraque, A. Bérroual, C. Boisdon, F. Buret // Journal of Physics. - 1994. - Vol. 3. - P. 1295-1304.
202. Okubo H., Ikeda M., Honda M., Yanari T. Charging tendency measurement of transformer oil // IEEE PES Winter Meeting A 79 051-4, New York, 1979.
203. Kumar M., Ranga C., Chandel A.K., Mishra K. Thermal Evaluation and Oxidation Stability of High Temperature Alternative Solid Dielectrics of Power Transformers in Mixed Oil // Lecture Notes in Electrical Engineering, 2018. - 8 p.
204. Metwally, I.A. Failures, Monitoring and New Trends of Power Transformers / I.A. Metwally // IEEE Potentials Magazine. - 2011. - Vol. 30 (3). - P. 36-43.
205. Львов, М.Ю. Анализ повреждаемости силовых трансформаторов напряжением 110 кВ и выше / М.Ю. Львов // Электричество. - 2010. - № 2. - С. 27-31.
206. Дарьян, Л.А. Современные источники рентгеновского излучения для контроля технического состояния высоковольтного оборудования / Л.А. Дарьян // Энергоэксперт. - 2019. - № 2(70). - С. 48-55.

207. Пат. № RU 2647224 C1, Способ оценки состояния бумажной изоляции маслонаполненных электрических аппаратов / Дарьян Л.А., Максимченко А.В., Образцов Р.М., Гончарова Е.А. // Заявка № 2016141619 от 24.10.2016.
208. Гарипова, А.М. Оптический метод определения степени полимеризации в маслонаполненном электрооборудовании / А.М. Гарипова, В.К. Козлов, А.Х. Сабитов // Электрооборудование: эксплуатация и ремонт. 2020. - № 2. - С. 18-21.
209. Пат. № RU 2645433 C2, Устройство для определения степени полимеризации бумажной изоляции трансформатора / Козлов В.К., Сабитов А.Х. // Патент на изобретение, 21.02.2018. Заявка № 2015139679 от 17.09.2015.
210. Гарифуллин М.Ш. Контроль технического состояния маслонаполненного трансформаторного электрооборудования методами оптической спектроскопии: автореф. дисс. д-ра техн. наук: 05.11.13. - Казанский гос. энергетич. ун-т. - Казань, 2014. - 288 с.
211. Высогорец, С.П. Метод экспериментального определения ресурса жидкого диэлектрика и мер по его восстановлению / С.П. Высогорец, А.Н. Назарычев, А.А. Пугачев // Контроль. Диагностика. - 2019. - № 8. - С. 36-41.
212. Михеев, Г.М. Новый способ диагностирования переключающего устройства / Г.М. Михеев, Т.Г. Иванова, Х.У. Каландаров, Б.Х. Зайнидинов, А.Х. Турдиев // Главный энергетик. - 2017. - № 5-6. - С. 34-42.
213. Ермаков, Е.Г. О критериях идентификации дефектов силовых трансформаторов по электрическим характеристикам частичных разрядов / Е.Г. Ермаков, А.Е. Монастырский, С.В. Шавловский // Энергобезопасность и энергосбережение. - 2010. - № 5. - С. 35-40.
214. Левин, В.М. О применении экспресс-оценки технического состояния маслонаполненного трансформаторного оборудования / В.М. Левин, Н.Н. Керимкулов // Известия Кыргызского государственного технического университета им. И. Раззакова. - 2017. - № 4 (44). - С. 184-191.
215. Овсянников, А.Г. Ультрафиолетовая инспекция оборудования: желаемые и реальные возможности / А.Г. Овсянников, Р.С. Арбузов // Энергоэксперт. - 2020. - № 2 (74). - С. 20-27.
216. Орехов, Э.А. Методы неразрушающего контроля электротехнического оборудования / Э.А. Орехов, В.В. Абрамов // Энергоэксперт. - 2020. - № 2 (74). - С. 16-19.
217. Lyutikova M., Korobeinikov S., Konovalov A. New Insulating Fluids and Diagnostic Techniques for Paper-Oil Insulated Equipment // Power Technology and Engineering. –2021. – Vol. 55 – P. 136-142.
218. Korobeinikov S.M., Lyutikova M.N., Konovalov A.A. High-voltage equipment insulation oils moisture content evaluation using the method of gas chromatography under various temperature conditions // Актуальные проблемы электронного приборостроения (АПЭП–2018) = Actual

problems of electronic instrument engineering (APEIE–2018): тр. 14 междунар. науч.-техн. конф. - 2018. – Т. 1. - Ч. 5. – С.168-172.

219. Гарифуллин М.Ш., Лютикова М.Н., Бикзинуров А.Р., Слободина Ю.Н., Кучкарова А.Р. Использование ИК спектроскопии для контроля концентрации ингибитора окисления (ионола) в минеральных трансформаторных маслах // 92-е заседание международного научного семинара им. Ю.Н. Руденко «Методические вопросы исследования надежности больших систем энергетики. Надежность энергоснабжения потребителей в условиях их цифровизации». - 2020. - С. 409-418.

220. Дарьян, Л.А. Особенности разрушения изоляционных жидкостей под действием частичных разрядов / Л.А. Дарьян, В.Г. Аракелян // Электротехника. - 1994. - № 5. - С. 58.

221. Дарьян, Л.А. Маркеры состояния бумажно-масляной изоляции / Л.А. Дарьян, А.М. Быкова, В.Н. Сазонов // Электро. Электротехника, электроэнергетика, электротехническая промышленность. - 2016. - № 4. - С. 45-51.

222. Дарьян, Л. Исследование образования метанола при проведении ускоренных испытаний бумажной изоляции в трансформаторном масле / Л. Дарьян, А. Максимченко, Х.Л. Ле // Электроэнергия. Передача и распределение. - 2016. - № 6(39). - С. 126-131.

223. CIGRE Brochure 323, "Ageing of cellulose in mineral-oil insulated transformers," Task Force D1.01.10, 2007, 87 p.

224. I. Fofana, A. Bouaicha, M. Farzaneh, and J. Sabau, "Ageing Behaviour of Mineral Oil and Ester Liquids: a Comparative Study," in Annual report of IEEE conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Quebec, 2008. - P. 87-90.

225. Fofana, I. Decay products in the liquid insulation of power transformers / I. Fofana, A. Bouaicha, M. Farzaneh, J. Sabau, D. Bussieres, E.B. Robertson // IET Electric Power Applications. - 2010. - Vol. 4 (3). - P. 177-184.

226. Heathcote M.J. Basic Materials // J and P Transformer Book - A Practical Technology of the Power Transformer, 13th Edition, Elsevier, 2007.

227. Bakunin, V.N. A mechanism of thermo-oxidative degradation of polyol ester lubricants / V.N. Bakunin, O.P. Parenago // Journal of Synthetic Lubrication. - 1992. - Vol. 9. - P. 127-143.

228. Wu, Ya. Oxidative degradation of synthetic ester and its influence on tribological behavior / Ya. Wu, W. Li, M. Zhang, X. Wang // Tribology International. - 2013. - № 64. - P. 16-23.

229. Oommen, T.V. Vegetable oils for liquid-filled transformers / T.V. Oommen // IEEE Electrical Insulation Magazine. - 2001. - Vol. 18 (1). - P. 6-11.

230. Smith F.H. Vegetable oil refining // Journal of the American Oil Chemists' Society. - 1956. - Vol. 33. - P. 473-476.

231. Fox N.J. Vegetable oil-based lubricants - A review of oxidation / N.J. Fox, G.W. Stachowiak // *Tribology International*. - 2007. - Vol. 40. - P. 1035-1046.
232. Tenbohlen, S. Aging Performance and Moisture Solubility of Vegetable Oils for Power Transformers / S. Tenbohlen, M. Koch // *IEEE Transactions on Power Delivery*. - 2010. - Vol. 25. - P. 825-830.
233. Jalbert, J. Kinetics of the production of chain-end groups and methanol from the depolymerization of cellulose during the ageing of paper/oil systems. Part 3: extension of the study under temperature conditions over 120 °C / J. Jalbert, E. Rodriguez-Celis, S. Duchesne, B. Morin, M. Ryadi, R. Gilbert // *Journal of Cellulose*. - 2015. - Vol. 22. - P. 829-848.
234. Стишков Ю.К. Электрофизические процессы в жидкостях при воздействии сильных электрических полей. - М.: Юстицинформ, 2019. - 262 с.
235. Роговин З.А. Химия целлюлозы. - М.: Химия, 1972. - 520 с.
236. Hill, D.J.T. A study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer. Part 2: tensile strength of cellulose insulation paper / D.J.T. Hill, T.T. Le, M. Darveniza, T. Saha // *Journal of Polymer Degradation and Stability*. - 1995. - Vol. 49. - P. 429-435.
237. ГОСТ 14209-85. Трансформаторы силовые масляные общего назначения. Допустимые нагрузки. - М.: Стандартинформ, 2009. - 38 с.
238. Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей (утв. Приказом Минэнерго России от 13.01.2003 № 6).
239. Lundgaard, L.E. Ageing of Mineral Oil Impregnated Cellulose by Acid Catalysis / L.E. Lundgaard, W. Hansen, S. Ingebrigtsen // *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* - 2008. - Vol. 15 (2). - P. 540-546.
240. Lundgaard, L.E. Aging of oil-impregnated paper in power transformers / L.E. Lundgaard, W. Hansen, D. Linhjell, T. J. Painter // *IEEE Transactions on Power Delivery*. - 2004. - Vol. 19 (1). - P. 230-239.
241. Emsley, A.M. Degradation of cellulosic insulation in power transformers. Part 3: effects of oxygen and water on ageing in oil / A.M. Emsley, X. Xiao, R.J. Heywood, M. Ali // *IET Science, Measurement & Technology*. - 2000. - Vol. 147. - P. 115-119.
242. Ванин, Б.В. Эксплуатация силовых трансформаторов при достижении предельно допустимых показателей износа изоляции обмоток / Б.В. Ванин, Ю.Н. Львов, М.Ю. Львов, Л.Н. Шифрин // *Электрические станции*. - 2004. - № 2. - С. 63 - 65.
243. СТО 34.01-23.1-001-2017. Объем и нормы испытания электрооборудования. - М.: ПАО "Россети". - 262 с.
244. Комаров, В.Б. О регенерации целлюлозной изоляции обмоток силовых трансформаторов с длительными сроками эксплуатации / В.Б. Комаров, М.Ю. Львов, Ю.Н. Львов, Б.Г. Ершов,

- В.Н. Бондарева, А.В. Рубцов, А.Ф. Селиверстов // Электрические станции. - 2004. - № 6. - С. 63-67.
245. Kawamura T., Fushimi Y., Shimato T., Amano N., Ebisawa Y., Hosokawa N. Improvement in maintenance and inspection and pursuit of economical effectiveness of transformers in Japan. CIGRE-2002. - Paper 12-107.
246. Львов М.Ю., Медведев Ю.И., Львов Ю.Н., Ланкау Я.В., Комаров В.Б., Ершов Б.Г., Селиверстов А.Ф., Бондарева В.Н. Методические указания по оценке состояния бумажной изоляции обмоток силовых трансформаторов и шунтирующих реакторов по степени полимеризации. - М.: ЗАО «Энерготехнологии», 2008. - 20 с.
247. Jalbert, J. Cellulose chemical markers in transformer oil insulation. Part 1: Temperature correction factors / J. Jalbert, M.-C. Lessard, M. Ryadi // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 2013. - Vol. 20 (6). - P. 2287-2291.
248. Жальбер, Дж. Корреляция между маркерами деградации целлюлозы и результатами "посмертного" исследования трансформаторов / Дж. Жальбер, М.-К. Лессар // Энергоэксперт. - 2019. - № 3. - С. 66-70.
249. Arroyo O.H., Fofana I., Jalbert J. Relationship between some Chemical Markers and the Mechanical Properties of the Solid Insulation used in Power Transformers // IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), USA, 2014. - DOI: 10.1109/EIC.2014.6869407.
250. Miyazaki S., Nakai M., Yoshida M., Aoki K. Rationalization and high precision of transformer lifetime evaluation method // Proc. of 48th CIGRE Session, Paris, 2020. – [Электронный ресурс]. - Paper A2-315.
251. Jalbert, J.; Gilbert, R.; Denos, Y.; Gervais, P. Methanol: A Novel Approach to Power Transformer Asset Management. IEEE Trans. Power Deliv., 2012. - P. 514–520.
252. Ghoneim, S.S.M. The Degree of Polymerization in a Prediction Model of Insulating Paper and the Remaining Life of Power Transformers // Energies. - 2021. - Vol. 14. - Article 670.
253. Jalbert, J. Methanol Marker for the Detection of Insulating Paper Degradation in Transformer Insulating Oil / J. Jalbert, E.M. Rodriguez-Celis, O.H. Arroyo-Fernández, S. Duchesne, B. Morin // Energies. - 2019. - Vol. 12. - Article 3969.
254. Дарьян, Л.А. Измерение коэффициента диффузии "диагностических" газов и метанола в бумажно-масляной изоляции / Л.А. Дарьян, В.П. Полищук, А.В. Пилюгин, А.М. Осипов // Энергия единой сети. - 2018. - № 5 (41). - С. 20-28.
255. Arroyo-Fernandez, O.H. Relationships between methanol marker and mechanical performance of electrical insulation papers for power transformers under accelerated thermal aging / O.H. Arroyo-Fernandez, I. Fofana, J. Jalbert, M. Ryadi // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 2015. - Vol. 22. - P. 3625–3632.

256. Jalbert, J. Identification of a chemical indicator of the rupture of 1,4- β -glycosidic bonds of cellulose in an oil-impregnated insulating paper system / J. Jalbert, R. Gilbert, P. Tétreault, B. Morin, D. Lessard-Déziel // *Cellulose*. - 2007. - Vol. 14. - P. 295–309.
257. Ле Х.Л. Разработка и обоснование применения критерия оценки состояния бумажно-масляной изоляции трансформаторов по содержанию метанола в трансформаторном масле: дис. ... канд. технич. наук: 05.14.12. – М., 2018. – 100 с.
258. Дарьян Л.А. Маркеры старения бумажной изоляции. Корреляция степени полимеризации бумажной изоляции с концентрацией метанола в трансформаторном масле. - [Электронный ресурс] - Режим доступа: <https://docplayer.ru/32072904-Markery-stareniya-bumazhnoy-izolyacii-korrelyaciya-stepeni-polimerizacii-bumazhnoy-izolyacii-s-koncentraciey-metanola-v-transformatornom-masle.html>. (Дата обращения: 26.06.2021).
259. ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. М.: Стандартинформ, 2007.
260. Бондарева В.Н. Деструкция бумажной изоляции силовых трансформаторов в эксплуатации: дис. ... канд. технич. наук: 03.00.16, 05.14.02. – М., 2006. – 110 с.
261. Song J.H., Lee K.H., Kim J.T., Lee J.W., Kim D.H. Analysis of stray gas according to oil characteristics and vacuum process conditions of insulation oil in power transformer // Proc. of 48th CIGRE Session, Paris, 2020. – [Электронный ресурс]. - D1-210.
262. 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.
263. ASTM D3487-16. Standard Specification for Mineral Insulating Oil Used in Electrical Apparatus.
264. СТО 56947007-29.180.01.116-2012. Инструкция по эксплуатации трансформаторов. - М.: СТО ОАО "ФСК ЕЭС", 2012. - 52 с.
265. IEC 60422. Mineral Insulating Oils in Electrical Equipment—Supervision and Maintenance Guidance; International Electrotechnical Commission (IEC): Geneva, Switzerland, 2013.
266. IEEE Standard C57.106. IEEE Guide for Acceptance and Maintenance of Insulating Mineral Oil in Electrical Equipment, 2015.
267. IEEE Standard C57.637. IEEE Guide for the Reclamation of Mineral Insulating Oil and Criteria for Its Use, 2015.
268. IEEE Standard C57.152™, IEEE Guide for Diagnostic Field Testing of Fluid-Filled Power Transformers, Regulators, and Reactors.
269. СО 34.43.105-89. Методические указания по эксплуатации трансформаторных масел.

270. Aciu, A.-M. Complementary Analysis for DGA Based on Duval Methods and Furan Compounds Using Artificial Neural Networks / A.-M. Aciu, C.-I. Nicola, M. Nicola, M.-C. Nitu // Energies. - 2021. - Vol. 14 (3). - Article 588.
271. Давиденко И.В. Разработка системы многоаспектной оценки технического состояния и обслуживания высоковольтного маслонаполненного электрооборудования // дис. ... доктора технич. наук: 05.14.12. – Екатеринбург, 2009. – 462 с.
272. Высокорец С.П. Совершенствование методологии физико-химического диагностирования маслонаполненного трансформаторного оборудования: дис. ... доктора технич. наук: 05.14.12. – С.-Петербург, 2020. – 423 с.
273. ASTM D117-18 Standard Guide for Sampling, Test Methods, and Specifications for Electrical Insulating Oils of Petroleum Origin.
274. IEC 61203. Synthetic Organic Esters for Electrical Purposes—Guide for Maintenance of Transformer Esters in Equipment; International Electrotechnical Commission (IEC): Geneva, Switzerland, 1992.
275. IEEE C57.147-2018—Guide for Acceptance and Maintenance of Natural Ester Fluids in Transformers.
276. ASTM D6871:2008—Standard Specification for Natural (Vegetable Oil) Ester Fluids Used in Electrical Apparatus.
277. СТ-ИА-30.2-2.1-27-02-2016. Область применения и порядок смешения трансформаторных масел. АО «Тюменьэнерго». 2016. - 28 с.
278. CIGRE Brochure 625, “Copper sulphide long term mitigation and risk assessment,” WG A2.40, 2015. - 98 p.
279. CIGRE Brochure 228, “Service aged insulation guidelines on managing the ageing process,” WG D1.11 (TF D1.11.01), 2003. - 44 p.
280. CIGRE Brochure 445, “Guide for transformer maintenance,” WG A2.34, 2011. - 123 p.
281. Лютикова, М.Н. Контроль содержания антиокислительной присадки (ионол) в жидкой изоляции высоковольтного оборудования электросетевых предприятий современными инструментальными методами / М.Н. Лютикова, С.М. Коробейников, А.А. Коновалов, В.К. Козлов, М.Ш. Гарифуллин // Электрические станции. - 2018. - № 12. - С. 43-51.
282. Лютикова, М.Н. Идентификация примесей неизвестного состава в изоляционном масле методом хромато-масс-спектрометрии / М.Н. Лютикова, С.В. Нехорошев, В.М. Куклина, М.Г. Кульков // Электрические станции. - 2020. - № 6 (1067). - С. 47-53.
283. Коробейников, С.М. Методы контроля влагосодержания жидких диэлектриков. Состояние и проблемы / С.М. Коробейников, М.Н. Лютикова // ИВУЗ. Проблемы энергетики. - 2017. - № 9-10. - С. 32-49.

284. Коробейников, С.М. Исследование технологических операций, влияющих на определение концентрации присадки Ионол в изоляционном масле высоковольтного оборудования / С.М. Коробейников, М.Н. Лютикова // Проблемы региональной энергетики. - 2018. - № 1 (36). - С. 97-105.
285. Лютикова, М.Н. Контроль содержания воды в жидкой изоляции высоковольтного оборудования разными методами / М.Н. Лютикова, С.М. Коробейников, В.В. Бузаев // Электрические станции. - 2019. - № 6. - С. 45-53.
286. Lyutikova, M. An Improved Electrochemical Method for Moisture Determination in Mineral Oil / M. Lyutikova // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 2020. - Vol. 27 (6). - P. 2172-2178.
287. Lyutikova M.N., Korobeinikov S.M., Konovalov A.A., Kozlov V.K., Garifullin M.Sh. Control of the Antioxidant Additive (Ionol) Content in Liquid Insulation of High-Voltage Equipment in Electric Grid Companies Using Modern Instrumental Methods // Power Technology and Engineering. - 2019. - Vol. 53 - Iss. 1. - Pp. 118–125.
288. РД 34.46.303-98 Методические указания по подготовке и проведению хроматографического анализа газов, растворенных в масле силовых трансформаторов.
289. СТО 56947007-29.180.010.094-2011 Методические указания по определению содержания газов, растворенных в трансформаторном масле.
290. IEC 60567 Oil-filled electrical equipment – Sampling of gases and of oil for analysis of free and dissolved gases – Guidance.
291. ASTM D3612-02(2017) Standard Test Method for Analysis of Gases Dissolved in Electrical Insulating Oil by Gas Chromatography.
292. СТО 56947007-29.180.010.008-2008 Методические указания по определению содержания ионола в трансформаторных маслах методом газовой хроматографии.
293. СТО 56947007-29.180.010.009-2008 Методические указания по определению содержания фурановых производных в трансформаторных маслах методом газовой хроматографии.
294. ГОСТ Р МЭК 60666-2013 Масла изоляционные нефтяные. Обнаружение и определение установленных присадок.
295. ГОСТ Р МЭК 61198-2013 Масла изоляционные нефтяные. Методы определения 2-фурфурола и родственных соединений.
296. ASTM D5837-15 Standard Test Method for Furanic Compounds in Electrical Insulating Liquids by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC).
297. ASTM D3635-13 Standard Test Method for Dissolved Copper In Electrical Insulating Oil By Atomic Absorption Spectrophotometry.
298. Лютикова, М.Н. Разработка и опробование методики идентификации элементного состава осадков, образующихся в изоляционных минеральных маслах при эксплуатации

- высоковольтного оборудования / М.Н. Лютикова, А.А. Коновалов, Н.Н. Фефилов, А.В. Загоруйко // Системы. Методы. Технологии. - 2018. - № 4(40). - С. 76-84.
299. Лютикова, М.Н. Внедрение спектральных методов в диагностику маслonaполненного высоковольтного оборудования / М.Н. Лютикова, С.М. Коробейников, А.А. Коновалов // Надежность и безопасность энергетики. - 2020. - Т.13. - № 2. - С. 110-118.
300. ASTM D7151-15 Standard Test Method for Determination of Elements in Insulating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES).
301. ASTM D2668-07(2013) Standard Test Method for 2,6-di-tert-Butyl-p-Cresol and 2,6-di-tert-Butyl Phenol in Electrical Insulating Oil by Infrared Absorption.
302. Гарифуллин М.Ш. Контроль технического состояния маслonaполненного трансформаторного электрооборудования методами оптической спектроскопии: дис. ... доктора. технич. наук: 05.11.13. – Казань, 2014. – 290 с.
303. ГОСТ 28640-90 (МЭК 590-77) «Масла минеральные электроизоляционные. Метод определения ароматических углеводородов».
304. ASTM D2144-07(2013) Standard Practices for Examination of Electrical Insulating Oils by Infrared Absorption.
305. Куракина, О.Е. Исследование изменения структурно-группового состава трансформаторного масла в процессе эксплуатации / О.Е. Куракина, В.К. Козлов, О.А. Туранова, А.Н. Туранов // Проблемы региональной энергетики. - 2018. - № 2 (37). - С. 39-45.
306. Валиуллина Д.М. Спектроскопические методы измерения и контроля кислотного числа изоляционных масел в видимом и ультрафиолетовом диапазоне спектра: дис. ... канд. технич. наук: 05.11.13. – Казань, 2003. – 146 с.
307. Гарифуллин, М.Ш. Диагностические исследования изоляционных масел различными методами оптической спектроскопии / М.Ш. Гарифуллин // Энергетика Татарстана. - 2013. - № 1 (29). - С. 53-59.
308. Wanga, K. Synthesis of trimethylolpropane fatty acid triester as a high performance electrical insulating oil / K. Wanga, F. Wanga, J. Lia, Z. Huanga, Z. Loua, O. Hana, Q. Zhaoa, K. Hua // Industrial Crops & Products. - 2019. - № 142. - Article 111834.
309. Feng, D. Comparative Study on the Thermal-Aging Characteristics of Cellulose Insulation Polymer Immersed in New Three-Element Mixed Oil and Mineral Oil / D. Feng, J. Hao, R. Liao, X. Chen, L. Cheng, M. Liu // Polymers. - 2019. - Vol. 11. - Article 1292.
310. Валиуллина, Д.М. Координаты цвета и цветности изоляционных масел и их связь с кислотным числом масел / Д.М. Валиуллина, М.Ш. Гарифуллин, В.К. Козлов // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. - 2003. - № 7-8. - С. 107-110.

311. Гиниатуллин Р.А. Метод и аппаратура спектрального экспресс анализа показателей качества изоляционных масел: дис. ... канд. технич. наук: 05.11.13. – Казань, 2009. – 141 с.
312. Loisel, L. Influence of Ageing on Oil Degradation and Gassing Tendency under High-energy Electrical Discharge Faults for Mineral Oil and Synthetic Ester / L. Loisel, U. Mohan Rao, I. Fofana // High Voltage. - 2020. - Vol. 5 (5). - P. 731-738.
313. Козлов, В.К. Люминесцентные свойства бумажной изоляции маслонаполненных трансформаторов / В.К. Козлов, М.Ш. Гарифуллин, А.Х. Сабитов, Р.А. Гиниатуллин // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. - 2018. - Т. 20. № 11-12. - С. 144-151.
314. Козлов, В.К. Люминесценция трансформаторного масла марки ГК / В.К. Козлов, М.Ш. Гарифуллин, А.Н. Туранов // Химия и технология топлив и масел. - 2012. - № 6 (574). - С. 54-56.
315. Blue, R. The determination of FFA concentration in transformer oil by fluorescence measurements / R. Blue, D. Uttamchandani, O. Farish // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 1998. - Vol. 5 (6). - P. 892-895.
316. Суханов, А.А. ЭПР- и ЯМР-спектроскопия трансформаторного масла / А.А. Суханов, О.И. Гнездилов, О.А. Туранова, Д.М. Валиуллина, В.К. Козлов, А.Н. Туранов // Химия и технология топлив и масел. - 2013. - № 3 (577). - С. 47-51.
317. Куракина О.Е. Контроль качества трансформаторного масла в процессе эксплуатации методами спектроскопии: дис. ... канд. технич. наук: 05.11.13. – Казань, 2019. – 116 с.
318. Лютикова, М.Н. Определение ионола в трансформаторном масле из высоковольтного маслонаполненного оборудования методом газовой хроматографии с масс-селективным детектором / М.Н. Лютикова, С.М. Коробейников, Н.Ю. Третьяков, О.Я. Марченко // Промышленный сервис. - 2017. - № 4. - С. 33-41.
319. Lyutikova, M.N. Identification of Impurities of Unknown Composition in Insulating Oil by Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS) / M.N. Lyutikova, S.V. Nekhoroshev, V.M. Kuklina, M.G. Kulkov // Power Technology and Engineering. - 2020. - Vol. 54(4). - P. 594-599.
320. Сабитов А.Х. Метод и устройство контроля состояния бумажной изоляции маслонаполненных трансформаторов: дис. ... канд. технич. наук: 05.11.13. – Казань, 2019. – 144 с.
321. CIGRE Brochure 409, “Report on gas monitors for oil-filled electrical equipment,” WG D1.01 (TF 15), 2010. - 35 p.
322. Черножуков Н.И., Крейн С.Э., Лосиков Б.В. Химия минеральных масел. – М.: ГНТИНГТЛ, 1959. – 417 с.
323. Грейсх М.А., Кучинский Г.С., Каплан Д.А., Мессерман Г.Т. Бумажно-масляная изоляция в высоковольтных конструкциях. - М.: Гос. энергетическое изд-во, 1963. - 302 с.

324. Лютикова М.Н. Показатели, характеризующие состояние процесса «старения» жидкого диэлектрика // Научно-практическая конференция «Масла в электроэнергетике: актуальные вопросы применения и контроля качества-2018». - 2018.
325. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа: Учеб. пособие для вузов. - Л.: Химия, 1984. - 168 с.
326. Рогинский В.А. Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность. - М.: Наука, 1988. - 247 с.
327. Липштейн Р.А. О механизме действия ингибиторов окисления / Присадки к маслам. Труды второго всесоюзного научно-технического совещания. - М.: Изд-во «Химия», 1968. - С. 169-177.
328. Браткова А.А. Теоретические основы химмотологии. - М.: Химия, 1985. - 320 с.
329. Карножицкий В. Органические перекиси. - М.: «Изд-во иностранной литературы», 1961. - 155 с.
330. Осотов В.Н. О влиянии масла марки ГК на надёжность электрооборудования. – [Электронный ресурс] - Режим доступа: <http://www.uraldia.ru/UPLOAD/user/doklad-o-masle-gk.pdf>. (Дата обращения 12.08.2021).
331. L'vov S.Yu., Lyut'ko E.O., Bondareva V.N., Komarov V.B., L'vov Yu.N. The development of coil short circuits when transformer windings become contaminated with metal-containing colloidal particles // Power Technology and Engineering. - 2012. - № 45(5). - P. 385-391.
332. Фомина И.А. Исследование воздействия коммутационных перенапряжений на измерительные трансформаторы тока сверхвысокого напряжения и результаты химического анализа трансформаторного масла // Сборник научных трудов НГТУ, 2010. - № 4(62). - С. 155-160.
333. Фомина И.А. Исследование коммутационных перенапряжений и старения изоляции в измерительных трансформаторах тока сверхвысокого напряжения: дис. ... канд. технич. наук: 05.14.12. – Новосибирск, 2017. – 159 с.
334. Кандалинцева Н.В. Гидрофильные халькогенсодержащие производные алкилированных фенолов: синтез, свойства, антиокислительная и биологическая активность: дисс. ... доктора хим. наук: 02.00.03 - Органическая химия. - Новосибирск, 2020. - 401 с.
335. Зенков, Н. К., Кандалинцева, Н. В., Ланкин, В. З., Меньщикова, Е. Б., Просенко, А. Е. Фенольные биоантиоксиданты. – Новосибирск: СО РАМН, 2003. – 328 с.
336. Меньщикова, Е. Б., Ланкин, В. З., Кандалинцева, Н. В. Фенольные антиоксиданты в биологии и медицине. – Saarbrücken, 2012. – 488 с.
337. Кандалинцева, Н. В., Просенко, О. И., Ахметгареева, А. Р., Ягунов, С. Е., Просенко, А. Е. Окисление некоторых сера-, азотсодержащих алкилфенолов под действием гидропероксидов //

Вестник Новосибирского государственного педагогического университета. – 2015. – № 4 – Т. 26. – С. 59-67.

338. Просенко, А. Е., Терах, Е. И., Кандалинцева, Н. В., Пинко, П. И., Горох, Е. А., Толстиков, Г. А. Синтез и исследование антиокислительных свойств новых серосодержащих производных пространственно-затрудненных фенолов // Журн. прикл. химии. – 2001. – Т. 74. – № 11. – С. 1839-1842.

339. Зенков Н. К., Чечушков А.В., Кожин П.М., Кандалинцева Н. В., Мартинович Г.Г., Меньщикова Е.Б. Растительные фенолы и аутофагия (обзор) // Биохимия. - 2016. - Т. 81. - № 4. - С. 429-447.

340. Черемных М.С., Кандалинцева Н.В., Трубникова Ю.Н., Ершова В.Ю. Исследование автоокисления майонеза методом потенциометрического титрования // В сборнике: Химия и жизнь. Сборник XVIII Международной научно-практической студенческой конференции. 2019. - С. 164-166.

341. Кандалинцева Н.В. Гидрофильные халькогенсодержащие производные алкилированных фенолов: синтез, свойства, антиокислительная и биологическая активность: автореф. дисс. ... доктора хим. наук: 02.00.03 - Органическая химия. - Новосибирск, 2020. - 48 с.

342. Lyutikova M., Korobeinikov S., Mohan Rao U., Fofana I. Mixed Insulating Liquids with Mineral Oil for High Voltage Transformer Applications: A Review // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 2022. - Vol. 29 (2). - P. 1-10. - Paper number TDEI-9938-2022.

343. Сборник распорядительных материалов по эксплуатации энергосистем. Электротехническая часть. - Ч.2. РАО ЕЭС России. - М.: ОРГРЭС, 2002. - 160 с.

344. Лютикова М.Н., Коробейников С.М. О проблемах смешения разных марок минеральных изоляционных масел // Сборник докладов XII Международной научной конференции «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики» (СПЭФЭГД 2019). - 2019. - С. 100-103.

345. Лютикова М.Н., Коробейников С.М., Коновалов А.А. Электрофизические свойства смесей минерального масла и синтетической сложноэфирной диэлектрической жидкости // Надежность и безопасность энергетики. - 2021. - Т.14. - № 2. - С. 132-141.

346. Lyutikova M.N., Korobeinikov S.M., Konovalov A.A. Evaluation of the Properties of Mixture of Aromatic Mineral Oil and Synthetic Ester for High-Voltage Equipment // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 2021. - Vol. 28 (4). - P. 1282-1290.

347. РМГ 76-2014. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. – М.: Стандартинформ, 2015. - 114 с.

348. ГОСТ 3900-85. Нефть и нефтепродукты. Методы определения плотности. – М.: Издательство стандартов, 1985. - 36 с.

349. ГОСТ 33-2000. Нефтепродукты. Прозрачные и непрозрачные жидкости. Определение кинематической вязкости и расчет динамической вязкости. – М.: Издательство стандартов, 2000. - 23 с.
350. ГОСТ 6356-75. Нефтепродукты. Метод определения температуры вспышки в закрытом тигле (с Изменениями N 1, 2, 3). – М.: Стандартиформ, 2006. - 5 с.
351. ГОСТ 17216-2001. Чистота промышленная. Классы чистоты жидкостей. – М.: Стандартиформ, 2008. - 11 с.
352. ГОСТ Р 55413-2013. Масла нефтяные изоляционные. Определение межфазного натяжения масло-вода методом кольца. - М.: Стандартиформ, 2014. - 11 с.
353. 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.
354. ГОСТ Р МЭК 60156-2013. Жидкости изоляционные. Определение напряжения пробоя на промышленной частоте. – М.: Стандартиформ, 2014. - 12 с.
355. ГОСТ Р МЭК 60247-2013. Жидкости изоляционные. Определение относительной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg } \delta$) и удельного сопротивления при постоянном токе. - М.: Стандартиформ, 2014. - 24 с.
356. ГОСТ Р МЭК 60814-2013. Жидкости изоляционные. Бумага и прессованный картон, пропитанные маслом. Определение содержания воды автоматическим кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру. – М.: Стандартиформ, 2014. - 20 с.
357. ГОСТ 5985-79. Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа (с Изменениями N 1, 2). – М.: Издательство стандартов, 1994. 8 с.
358. ГОСТ Р МЭК 61125-2013. Жидкости изоляционные неиспользованные на основе углеводов. Методы определения стойкости к окислению. – М.: Стандартиформ, 2014. - 23 с.
359. ГОСТ Р 55494-2013. Масла изоляционные. Обнаружение коррозионной серы. Испытание на серебряной полоске. – М.: Стандартиформ, 2014. - 8 с.
360. ГОСТ Р 54331-2011. Неиспользованные нефтяные изоляционные масла для трансформаторов и выключателей. – М.: Стандартиформ, 2011. - 20 с.
361. Львов М.Ю. Коллоидно-дисперсные процессы в высоковольтных герметичных вводах трансформаторов // Электрические станции. - 2000. - № 4. - С. 49-52.
362. Вилданов Р.Р., Тутубалина В.П. Зависимость эксплуатационных свойств трансформаторного масла от способа его получения // Энергетика Татарстана. - 2011. - № 3. - С. 47-50.

363. Korobeynikov S., Lyutikova M., Konovalov A. Spectral measurement of the precipitations composition in OIP insulation of the high-voltage bushings // Proc. of 48th CIGRE Session, Paris, 2020. – [Электронный ресурс]. - Paper D1-110.
364. Lyutikova M., Konovalov A., Korobeynikov S. Changing of the insulating characteristics of mixtures (mineral oil and synthetic ester) during prolonged exposure of elevated temperature // 49th session CIGRE. - 2022. - Paper D1-110.
365. Vita A., Patrocínio P.R.T., Godinho S.A., Peres E.G., Baudalf J. The effect of passivator additive used in transformers and reactors mineral oil to neutralize the sulfur corrosion and its influence on low thermal defect // Proc. of 42nd CIGRE Session, Paris, 2008. – [Электронный ресурс]. - Paper A2-215.
366. Каменчук Я.А. Отработанные нефтяные масла и их регенерация: на примере трансформаторных и промышленных масел: автореф.... дис. кан. хим. наук. – Томск: 2007. – 25 с.
367. Korobeynikov S.M., Ridel A.V., Karpov D.I., Ovsyannikov A.G. Mechanism of partial discharges in free helium bubbles in transformer oil // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 2019. - Vol. 26 (5). - P. 1605-1611.
368. Ридель А.В. Исследование электрофизических процессов в жидкой электрической изоляции с микровключениями: дисс. ... канд. технич. наук: 05.14.12. – Новосибирск, 2021. – 136 с.
369. Коробейников С.М., Ридель А.В. Сравнение коэффициентов газообразования при частичных разрядах в системе «острие–плоскость» в рапсовом и трансформаторном маслах // Прикладная физика = Applied Physics. - 2018. - Vol. 6. - P. 25-28.
370. Daisuke S., Xiang B., Liu Z., Satoru Y.. Thermal degradation phenomena of flame resistance insulating paper and oils // IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul. - 2013. - Vol. 20 (1). - P. 122-127.
371. Saha T.K. Purkait P. Investigations of Temperature Effects on the Dielectric Response Measurements of Transformer Oil - Paper Insulation System // IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul. - 2008. - Vol. 23 (1). - P. 252-260.
372. Li H., Zhong L., Yu Q., Mori S., Yamada S. The resistivity of oil and oil-impregnated pressboard varies with temperature and electric field strength. IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul. - 2014. - Vol. 21 (4). - P. 1851-1856.
373. Beroual A. Dynamics of Water Droplets Immersed in Dielectric Liquids Submitted to Electric Stress // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 2015. - Vol. 22 (1). - P. 359–365.
374. Martin D., Krause O., Saha T. Measuring the Pressboard Water Content of Transformers Using Cellulose Isotherms and the Frequency Components of Water Migration // IEEE Transactions on Power Delivery. - 2017. - Vol. 32. - P. 1314 – 1320.

375. Oommen T.V. Lindgren S.R. Bubble evolution from transformer overload // IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exposition. - 2001. - Vol. 1. - DOI: 10.1109/TDC.2001.971223.
376. Белецкий З.М., Рыженко В.И., Тополянский Е.Л. Зависимость проводимости трансформаторного масла от напряженности электрического поля и температуры // Электротехника. - 1974. - № 4. - С. 46-48.
377. Белецкий З.М., Рыженко В.И., Тополянский Е.Л. Зависимость пробивного напряжения трансформаторного масла от температуры // Электротехника. - 1975. - № 4. - С. 7-9.
378. Hussain S.A. Study the Effect of some Influences on the Properties of Transformer Oil Used in the Electricity System. - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.researchgate.net/publication/315297402>. (Дата обращения: 23.02.2021).
379. Lewand L. Understanding water in transformer systems. The relationship between relative saturation and parts per million (ppm). - [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.dryoutsystems.com/> (Дата обращения: 23.02.2021).
380. Патент № RU2751460С1. 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.
381. Левченко Д.Н., Бергштейн Н.В., Николаева Н.М. Технология обессоливания нефтей на нефтеперерабатывающих предприятиях. - М.: Химия, 1985. - 168 с.
382. Denat, A., Gosse, J. P., Gosse, B. Electrical Conduction of Purified Cyclohexane in a Divergent Electric Field // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 1988. - Vol. 23 (4). - P. 545-554.
383. Borsi H., Schröder U. Initiation and formation of partial discharges in mineral-based insulating oil // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 1994. - Vol. 1 (3). - P. 419-425.
384. Sakoda T., Arita T., Nieda H., Ando K., Otsu M., Honda C. Studies of elastic waves caused by corona discharges in oil // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 1994. - Vol. 6 (6). - P. 825-830.
385. Pompili M., Mazzetti C., Bartnikas R. Phase relationship of PD pulses in dielectric liquids under ac conditions // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. - 2000. - Vol. 7 (1). - P. 113-117.
386. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № RU2020613716. Программа для моделирования импульсной электрической прочности жидкостей / Коробейников С.М., Лютикова М.Н., Ридель А.В. // Заявка № 2020613716 от 16.03.2020. Опубликовано 23.03.2020 Бюл. № 4.
387. Адамчевский И. Электрическая проводимость жидких диэлектриков. - Л.: Энергия, 1972. - 296 с.

388. Соловейчик, Ю.Г. Метод конечных элементов для решения скалярных и векторных задач: учеб. пособие / Ю.Г. Соловейчик, М.Э. Рояк, М.Г. Персова - Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2007. – 896 с.

Приложение А. Комплекс методик по контролю качества и диагностированию состояния изоляции высоковольтного маслонаполненного оборудования

ПАО «ФСК ЕЭС»

**ФИЛИАЛ ПАО «ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЕТЕВАЯ КОМПАНИЯ ЕДИНОЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ» -
ЯМАЛО-НЕНЕЦКОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ МАГИСТРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЕТЕЙ**

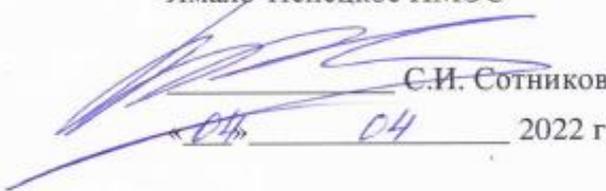
УТВЕРЖДАЮ:

Заместитель директора

– главный инженер

Филиала ПАО «ФСК ЕЭС» -

Ямало-Ненецкое ПМЭС


С.И. Сотников

«04» 04 2022 г.

**КОМПЛЕКС МЕТОДИК ПО КОНТРОЛЮ КАЧЕСТВА И
ДИАГНОСТИРОВАНИЮ СОСТОЯНИЯ ИЗОЛЯЦИИ
ВЫСОКОВОЛЬТНОГО МАСЛОНАПОЛНЕННОГО ОБОРУДОВАНИЯ**

№ МВА-НХЛ-22-2022

РАЗРАБОТАНО:

Ведущий инженер-химик –

руководитель лаборатории Филиала

ПАО «ФСК ЕЭС» - Ямало-Ненецкое

ПМЭС


М.Н. Лютикова

«04» 04 2022 г.

г. Ноябрьск

МВА № 1 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ 14-ТИ ГАЗОВ, РАСТВОРЕННЫХ В ИЗОЛЯЦИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

1.1 Назначение методики

Настоящая методика позволяет производить идентификацию и количественный анализ диагностических газов (водород - H_2 , кислород - O_2 , азот - N_2 , метан - CH_4 , ацетилен - C_2H_2 , этилен - C_2H_4 , этан - C_2H_6 , пропилен - C_3H_6 , пропан - C_3H_8 , метилацетилен - C_3H_4 , бутен - C_4H_8 , бутан - C_4H_{10} , окись углерода - CO , двуокись углерода - CO_2) в изоляционных жидкостях из высоковольтного электрооборудования.

Методика распространяется на трансформаторные масла любой марки, альтернативные изоляционные жидкости (натуральные и синтетические сложные эфиры), а также эфиромасляные смеси.

1.2 Условия проведения анализа

Анализ проводится в лабораторных условиях. Рекомендуемая температура в помещении, в котором проводится испытание 20–25 °С, относительная влажность воздуха 50-80 %. Напряжение сети - (220±22) В.

1.3 Сущность метода

Методика включает процедуру извлечения газов из масла методом равновесного пара в газоплотных шприцах, отбор газовой фазы из надмасленного пространства, хроматографирование газовой фазы в режиме программирования температур термостата, на двух параллельно соединенных колонках, одна из которых последовательно соединена с колонкой, заполненная неполярной фазой, и регистрации выходного сигнала (электрическое сопротивление) на детекторах ПИД (пламенно-ионизационный детектор) и ДТП (детектор по теплопроводности). Индивидуальные компоненты газовой фазы идентифицируются по временам удерживания. Количественный расчет концентраций индивидуальных газов проводится методом абсолютной градуировки, учитывая линейный диапазон зависимости отклика выходного сигнала детекторов (ПИД, ДТП) от концентрации газов в стандартной поверочной газовой смеси (ПГС). Техническим результатом является сравнительно быстрая пробоподготовка и хроматографический анализ; относительно низкая себестоимость анализа; идентичность условий хроматографического анализа для всех типов трансформаторных масел и других жидких диэлектриков, что уменьшает время подготовки системы между анализами; возможность применения результатов анализа ХАРГ для более детального диагностирования дефектов маслонаполненного электрооборудования.

1.4 Метрологические характеристики методики

Таблица А.1.1 - Диапазон определения концентраций газов в изоляционных жидкостях

Компонент	Формула	Диапазон концентраций, % об.
Водород	H_2	0,0005 - 1
Метан	CH_4	0,0001 - 1
Этилен	C_2H_4	0,0001 - 1
Ацетилен	C_2H_2	0,00005 - 1
Этан	C_2H_6	0,0001 - 1
Пропилен	C_3H_6	0,0001 - 1
Пропан	C_3H_8	0,0001 - 1
Метилацетилен	C_3H_4	0,0001 - 1

Бутен	C_4H_8	0,0001 - 1
Бутан	C_4H_{10}	0,0001 - 1
Оксид углерода	CO	0,002 - 5
Диоксид углерода	CO ₂	0,002 - 5
Кислород	O ₂	0,05 - 50
Азот	N ₂	0,05 - 50

Предел обнаружения определяемых в масле газов должен быть не выше:

для водорода - 0,0005 % об.

для метана, этилена, этана, пропилена, пропана, бутена, бутана - 0,0001 % об.

для ацетилена, метилацетилена - 0,00005 % об.

для оксида и диоксида углерода - 0,002 % об.

для кислорода и азота - 0,05 % об.

Суммарная погрешность выполнения измерений содержания газов в масле:

Таблица А.1.2 - Суммарная погрешность определения

Область измеряемых концентраций, % об.	Суммарная погрешность измерения, % отн.
$H_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, C_3H_8, C_3H_4, C_4H_8, C_4H_{10}, CO, CO_2$	
менее 0,001	более 50
0,001 - 0,005	не более 50
0,005 - 0,05	не более 20
более 0,05	не более 10
N_2, O_2	
менее 0,1	более 50
0,1-10,0	не более 10

1.5 Аппаратура, реактивы и материалы

При проведении анализа используются аппаратура, реактивы и материалы, приведенные в таблице А.1.3 и А.1.4.

Таблица А.1.3 - Аппаратура

Наименование	Тип	Примечание
Аппаратно-программный комплекс, состоящий из газового хроматографа с пламенно-ионизационным детектором (ПИД) и детектором по теплопроводности (ДТП)	«Хроматэк-Кристалл 5000.2»	
Детектор ПИД с метанатором		Определение метана, ацетилена, этилена, этана, пропана, пропилена, метилацетилена, бутена, бутана, оксида углерода и диоксида углерода
Детектор ДТП		Определение водорода, кислорода, азота

Программа сбора и обработки хроматографических данных	Серия «Хроматэк Аналитик»	Сбор и обработка полученных данных
Колонка насадочная М 2 м*3 мм СаА 0,2/0,4 мм	Размер частиц 0,2-0,4 мм	
Насадочная колонка М 3 м*2 мм HayeSep или Rogarak	Размер частиц 80-100 mesh	
Генератор водорода 6.140		Питание детектора ПИД водородом
Компрессор		Питание детектора ПИД воздухом
Натекатель Н-12		Используется в составе аттестованной газовой смеси
Кран для заполнения шприцев газом носителем		
Прибор для получения особо чистой воды	«Водолей»	Очистка воды для заливки в генератор водорода
Орбитальный шейкер	OS-20	Перемешивание проб

Таблица А.1.4 - Реактивы и материалы

Наименование	Тип
Аргон газообразный высокой чистоты марки «5.0»	Объемная доля аргона не менее 99,9995%
Баллон с поверочной газовой смесью	Состав смеси: Н ₂ , СН ₄ , С ₂ Н ₂ , С ₂ Н ₄ , С ₂ Н ₆ , С ₃ Н ₆ , С ₃ Н ₈ , С ₃ Н ₄ , С ₄ Н ₈ , С ₄ Н ₁₀ , СО, СО ₂ , О ₂ , N ₂
Дистиллированная вода	Деионизированная
Пробоотборники с трехходовым краном (20 см ³ , 50 см ³ , 100 см ³)	«ELCHROM-G»
Шприцы стеклянные, объемом 20 мл с заглушками, металлическим штоком и резиновыми уплотнениями	214.4.056.011 (ЗАО СКБ «Хроматэк»)
Контейнер для переноски шприцев	

Допускается замена указанных средств измерений, реактивов, материалов на аналогичные, не уступающие им по метрологическим и техническим характеристикам.

1.6 Подготовка к испытанию

1.6.1. Отбор проб жидкого диэлектрика осуществляется в стеклянные шприцы. Равновесное извлечение газов из объема изоляционной жидкости производится в пробоотборниках типа ELCHROM-G объемом 20 см³, 50 см³, 100 см³ или в стеклянных шприцах вместимостью 20 см³.

1.6.2. Подготовка генератора водорода 6.140.

Периодически один раз в неделю заменять воду в генераторе на свежую деионизированную (с удельным сопротивлением менее 1×10^6 Ом·см), полученную перегонкой дистиллированной воды через прибор для получения особо чистой воды «Водолей» (или аналог).

1.6.3. Градуировка хроматографического комплекса

Градуировка хроматографического комплекса производится при:

- вводе прибора в эксплуатацию;

- проведении оперативного контроля точности, повторяемости или внутрилабораторной прецизионности;
- снятии поверочных хроматограмм во время процедуры поверки хроматографического комплекса;
 - установке нового баллона с газом-носителем (аргон);
 - получении и использовании нового баллона с поверочной газовой смесью;
 - высоком уровне флуктуационных шумов и дрейфа;
 - кондиционировании хроматографической колонки;
 - смене или временном снятии насадочной колонки;
 - замене конструкционных элементов хроматографа (например, детектор, горелка, мембрана, испаритель, промывка лайнера и т.д.);
 - техническом обслуживании генератора водорода и компрессора.

Таблица А.1.5 - Рекомендуемые концентрации газов, % об.

Определяемый газ	Название газа	Двухуровневая градуировка		Одноуровневая градуировка
		1 уровень	2 уровень	
H ₂	Водород	0,005	0,150	0,050
CO	Окись углерода	0,005	0,500	0,100
CH ₄	Метан	0,005	0,150	0,030
O ₂	Кислород	0,005	1,000	0,100
CO ₂	Двуокись углерода	0,010	1,000	0,500
N ₂	Азот	0,010	3,000	1,000
C ₂ H ₄	Этилен	0,005	0,015	0,008
C ₂ H ₆	Этан	0,005	0,050	0,020
C ₂ H ₂	Ацетилен	0,001	0,010	0,005
C ₃ H ₆	Пропилен	0,005	0,050	0,030
C ₃ H ₈	Пропан	0,005	0,020	0,010
C ₃ H ₄	Метилацетилен	0,005	0,700	0,200
C ₄ H ₈	Бутен	0,005	0,300	0,150
C ₄ H ₁₀	Бутан	0,005	0,300	0,150

Для градуировки использовать аттестованные газовые смеси всех анализируемых газов, приготовленных в газе-носителе, имеющих два уровня концентраций (поверочные газовые смеси – ПГС). Уровни концентраций соответствующих компонентов смесей 1 и 2 должны отличаться друг от друга не менее чем в 5 раз. При этом фактически измеренные концентрации могут отличаться от приведённых в таблице 5 в 1,2-1,5 раза. Допускается проводить одноточечное построение градуировочной зависимости «площадь пика» - «концентрация компонента» с использованием баллона ПГС с одним уровнем концентрации. При этом фактически измеренное значение концентрации каждого газа, растворенного в масле, должна находиться в диапазоне $\pm 30\%$ от его значения в паспорте на ПГС. Рекомендуемые значения концентраций приведены в таблице А.1.5.

Расчет и создание методики с применением ПГС (одноуровневой или двухуровневой) проводят по 5-ти последовательно снятым хроматограммам. Количество последовательных измерений может быть и больше, но не менее 5-ти. Относительное СКО значений концентраций по каждому компоненту смеси не должно превышать 2 %. В случае двухточечной градуировки сначала снимают 5 и более хроматограмм пробы газа из ПГС с наименьшей из двух уровней концентраций компонентов, затем последовательно хроматографируют 5 и более проб газа из баллона ПГС с наибольшей концентраций.

Порядок проведения градуировки:

- газовый кран-дозатор установить в положение «ОТБОР»;

- баллон подключить к газовому крану-дозатору хроматографа;
- установить расход градуировочной смеси через дозирующую петлю равной 25-30 мл/мин;
- продуть дозирующую петлю при первом анализе не менее 5 минут, а при каждом последующем - не менее 2 минут;
- баллон закрыть и перевести ручку газового крана-дозатора в положение «АНАЛИЗ».

Таблица А.1.6 - Коэффициент растворимости Оствальда газов в трансформаторном масле

Компонент	Формула	Коэффициент растворимости Оствальда газов в трансформаторном масле при температуре 20 °С и давлении 1×10 ⁴ Па (760 мм рт.ст.) V _i
Водород	H ₂	0,05
Кислород	O ₂	0,17
Азот	N ₂	0,09
Окись углерода	CO	0,12
Двуокись углерода	CO ₂	1,08
Метан	CH ₄	0,43
Ацетилен	C ₂ H ₂	1,20
Этилен	C ₂ H ₄	1,70
Этан	C ₂ H ₆	2,40
Пропилен	C ₃ H ₆	8,98
Пропан	C ₃ H ₈	10,39
Метилацетилен	C ₃ H ₄	12,15
Бутен	C ₄ H ₈	32,52
н-Бутан	C ₄ H ₁₀	39,71

Пересчет концентраций компонентов аттестованной газовой смеси:

В таблицу компонентов при градуировке вводятся концентрации, рассчитанные по формуле с учетом коэффициентов растворимости Оствальда:

$$C_m = C_r \times (V + V_r / V_m) \quad (\text{A.1.1})$$

C_m – концентрация растворенного в масле газа, % об.

C_r – концентрация газа в надмасляном пространстве, % об.

V – коэффициент растворимости Оствальда (Таблица 1.7)

V_r – объем газовой фазы в шприце при извлечении газов из трансформаторного масла, мл (10 мл);

V_m – объем масла в шприце при извлечении газов из трансформаторного масла, мл (10 мл).

Коэффициент растворимости Оствальда газов в трансформаторном масле при температуре 20 °С и давлении 1×10⁴ Па (760 мм.рт.ст.) приведены в таблице А.1.6.

Например, концентрация в баллоне с ПГС ацетилена 0,005% об. В таблице «Компоненты» в столбце «Концентрация» вводят концентрацию, рассчитанную по формуле:

$$C_m = C_r \times (V + V_r / V_m) = 0,005 \times (1,2 + 10 / 10) = 0,011\% \text{ об.} \quad (\text{A.1.2})$$

1.7 Подготовка проб масла

Перед испытанием пробоотборники с пробой масла должны быть выдержаны в условиях лаборатории не менее двух часов.

Если в шприце с отобранной пробой масла имеется пузырек газа, его необходимо удалить из шприца, причем, в зависимости от его размера потерей анализируемого газа в нем можно либо пренебречь, либо учитывать при расчетах. Если объем пузырька газа не превышает 0,25 %

от объема масла, то потерю газов в нем можно не учитывать. Например, для объема масла 20 мл допустим пузырек газа диаметром менее 5 мм.

Со шприца с отобранной пробой масла снять заглушку. Вытеснить из шприца масло до объема 10 мл.

Установить шприц с маслом в штуцер для заполнения газом-носителем. При установке в шприце не должно быть воздуха.

С целью предотвращения попадания масла в петлю хроматографа в канюлю шприца положить немного ватки, подключить к крану-дозатору, продуть петлю аргоном.

Придерживая шток шприца рукой, открыть запорный вентиль поворотом ручки против часовой стрелки. Заполнить шприц газом-носителем до объема газовой фазы 10 мл и закрыть вентиль по часовой стрелке.

Отсоединить шприц от штуцера газа-носителя и установить на шприц заглушку. Установить шприц шейкер для достижения равновесного распределения растворенных газов в масле и надмасляном пространстве, в котором шприцы будут перемешиваться в течение 7 минут (скорость перемешивания 100 об/мин).

После окончания перемешивания, поставить шприц вертикально на несколько минут.

1.8 Проведение анализа

Условия хроматографирования приведены в Таблице А.1.7. Типичная хроматограмма газов, определяемых в изоляционных жидкостях приведена на рисунке А.1.1.

Таблица А.1.7 - Условия проведения газохроматографического анализа

Газовый хроматограф	Хроматэк Кристалл 5000.2 или аналог
Характеристики колонок	Насадочная колонка М ss316 3м*2мм Hayesep N 80/100mesh удлиненная колонкой ss316 1м*2мм Hayesep Q 60/80mesh ¹⁾ Насадочная колонка М 2м*3мм СаА 0,2-0,44 мм
Газ-носитель	Аргон (Ar) газообразный высокой чистоты марки 5.5 (Объёмная доля аргона не менее 99,9995 %)
Объем вводимой пробы газового экстракта	1 мкл
Температура 10-ти портового крана, °С	Комнатная
Температура детектора, °С	200,0±0,1
Температура термостата колонок (программируемый режим), °С	Начальная 45 °С (выдержка 6 мин), нагрев до 120 °С со скоростью 20 °С/мин (выдержка 4 мин), нагрев до 140 °С со скоростью 20 °С/мин (выдержка до конца анализа). Общее время анализа 40 мин.
Температура метанатора, С	325,0±0,1
Расход газов	Газ-носитель: 15 мл/мин Водород: 25 мл/мин Воздух: 500 мл/мин
Метод градуировки	Абсолютная
Аттестованная газовая смесь	Стандартный образец представляет собой искусственную газовую смесь, состоящую из определяемых компонентов в аргоне. Смесь находится под давлением (0.1-5) МПа, в баллонах с вентилями в соответствии с требованиями ГОСТ Р 8.776-2011 "Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава газовых смесей. Общие метрологические и технические требования"

Примечание: 1) возможна настройка режима хроматографирования без удлинения колонки.

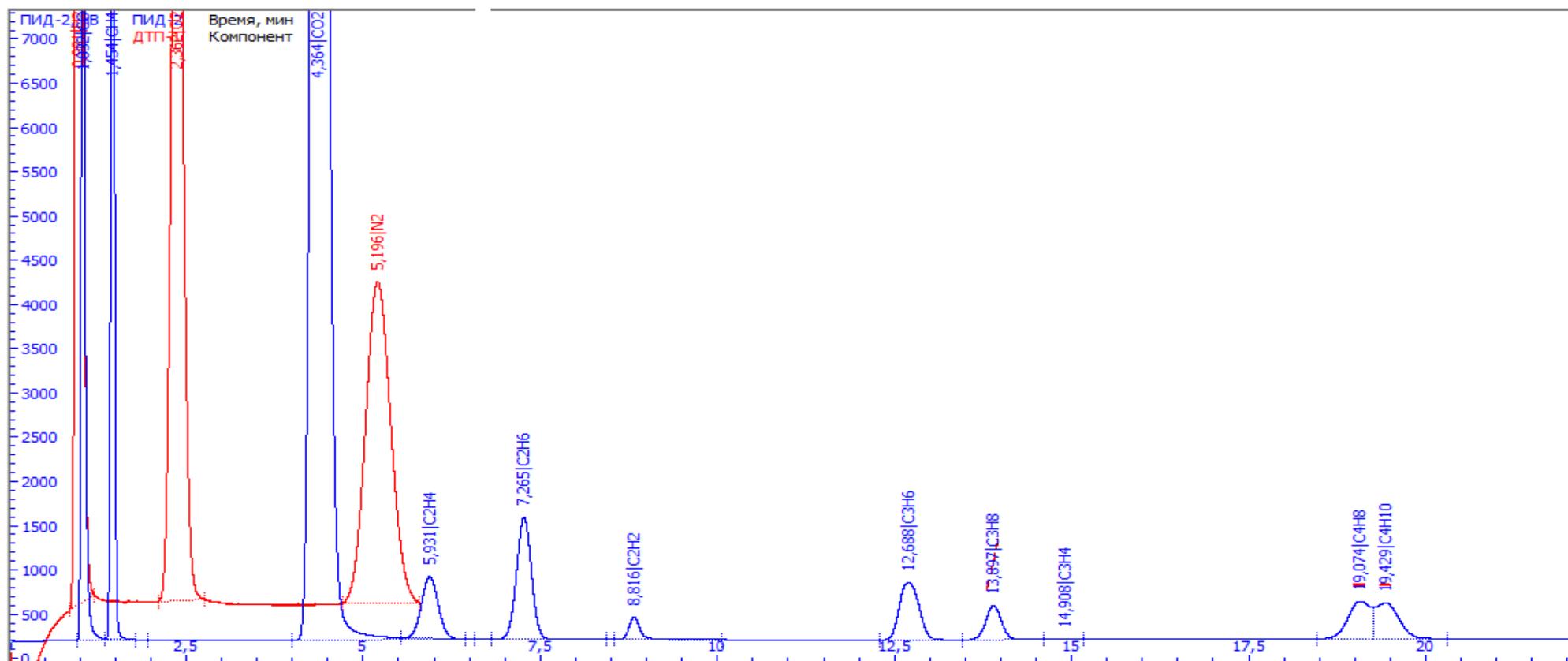


Рисунок А.1.1 - Типичная хроматограмма газов, идентифицируемые в изоляционных жидкостях

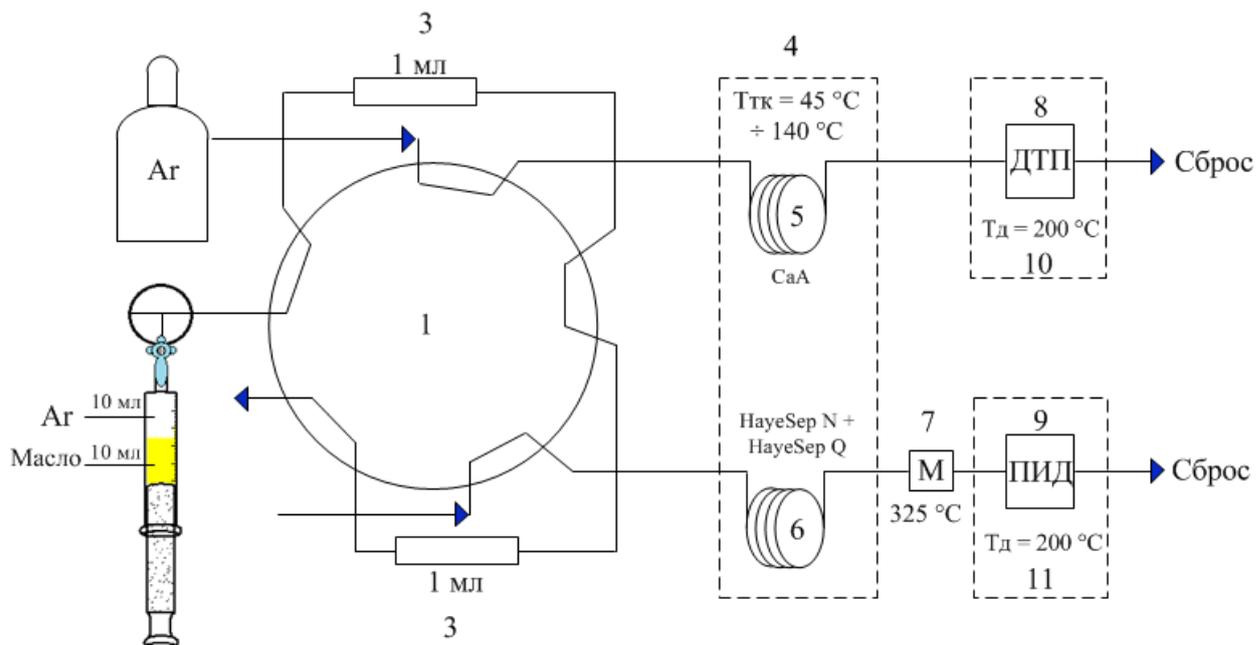


Рисунок А.1.2 - Газовая схема хроматографа для анализа газов, растворенных в изоляционных жидкостях

Режим работы термостата колонок

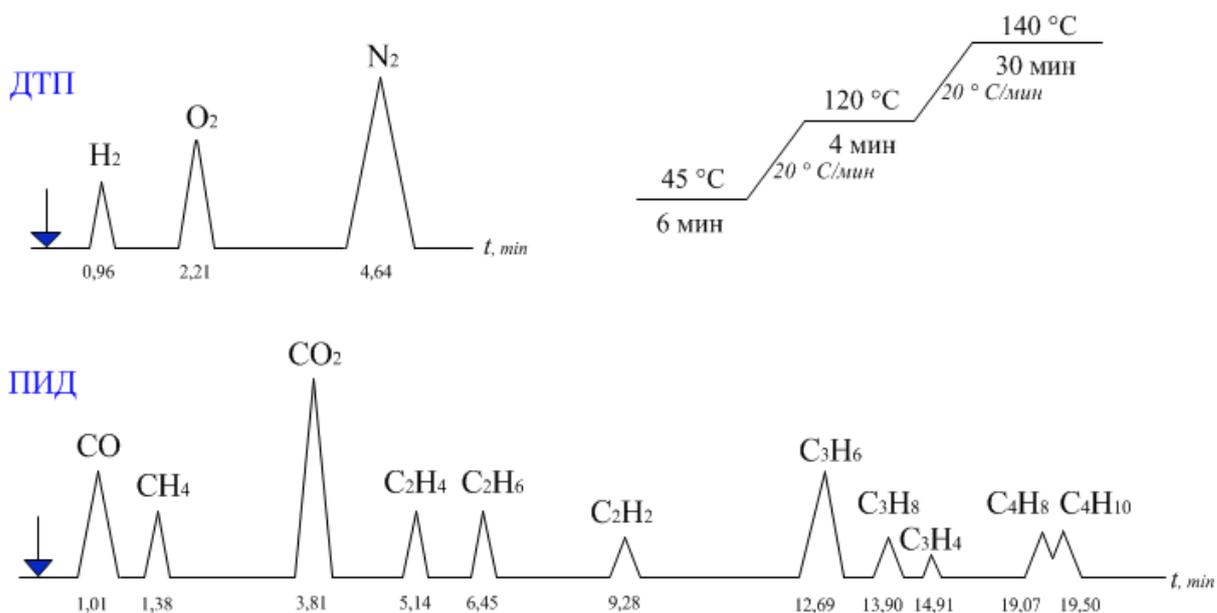


Рисунок А.1.3 - Схема выхода компонентов на хроматограмме

Подать питание газа-носителя в хроматограф. Для этого открыть вентиль баллона с газом-носителем (против часовой стрелки). Поворотом вентиля редуктора по часовой стрелке установить давление газа-носителя в диапазоне 0,4-0,44 МПа.

Включить генератор водорода и компрессор. Включить компьютер (ПК), затем включить хроматограф.

На рабочем столе ПК дважды щелкнуть по ярлыку соединения с прибором, созданного для проведения данного анализа.

В диалоговом окне «Метод» нажать «Запустить метод», далее выбираем нужную градуировку и нажимаем ОК.

После выхода хроматографа на готовность на передней панели хроматографа загорается индикатор «ГОТОВ».

Запуск Холостой пробы:

Соединить дозирующую петлю с узлом подачи аргона, повернуть кран-дозатор в положение «ОТБОР»;

Продуть петлю аргоном в течение 1 минуты;

Повернуть кран-дозатор в положение «АНАЛИЗ» и нажать на кнопку «СТАРТ» на панели хроматографа.

Ввести пробу в хроматограф, выполняя следующие действия:

Снять заглушку со шприца и установить его в штуцер для ввода пробы на кронштейне, канюлю шприца положить немного ватки, присоединить газовый кран-дозатор, хорошо продуть петлю аргоном.

Прибор должен находиться на этапе «ГОТОВ», кран-дозатор – в положении «ОТБОР».

Перемещая шток шприца ввести газовую фазу в дозирующие петли крана-дозатора. Необходимо следить, чтобы при перемещении штока шприца масло не попадало в газовые линии.

Перевести кран-дозатор в положение «АНАЛИЗ» и нажать кнопку «СТАРТ» на панели хроматографа.

Шприц снять с крана.

1.8.8 Произвести работу на ПК:

В паспорте на закладке «Проба» указать название пробы, тип оборудования, причина отбора.

Поле «Название метода» должно соответствовать используемому методу. В опции «Назначение хроматограммы» установить признак «Количественный анализ».

Во вкладке «Дополнительные данные» написать дату отбора и фамилию производящего отбор.

После заполнения нажать ОК.

По окончании анализа провести обработку хроматограммы. Нажать кнопки «Расчет», «Выполнить».

При необходимости поправить разметку пиков вручную. После ручной корректировки пиков повторно нажать кнопки «Расчет», «Выполнить».

Результат расчета данной пробы выводится в окне «Расчет хроматограммы».

Анализ параллельной пробы проводится аналогично первой. При заполнении паспорта номер хроматограммы должен быть на единицу больше.

Результат расчета двух параллельных проб выводится в окне «Расчет анализа» автоматически.

Для вывода результатов на печать в меню «Обработка» выбрать команду «Отчет анализа», затем нажать кнопку «Выполнить».

По окончании работы нужно охладить хроматограф, нажав на кнопку с изображением снежинки и ОК. После того как температура метанатора достигнет 50 -100 °С можно выключить хроматограф, затем генератор, компрессор и закрыть газовый баллон.

Выполнить слив воздуха с компрессора, открыв кран слив.

Если в процессе работы для контроля скорости выхода газа фторопластовая трубка была опущена в стакан с водой, то перед охлаждением хроматографа необходимо ее оттуда вынуть.

1.9 Обработка результатов

Результат расчета двух параллельных проб выводится в окне «Результат расчета средних» автоматически, если номер анализа в паспортах этих проб совпадает.

В столбце сходимости выводится результат относительного расхождения показаний двух параллельных измерений.

Относительное расхождение двух параллельных измерений не должно превышать 2%.

МВА № 2 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК В ИЗОЛЯЦИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ МЕТОДОМ ХРОМАТО-МАСС СПЕКТРОМЕТРИИ

2.1 Назначение методики

Настоящая методика является практическим руководством по проведению количественного анализа антиокислительной присадки - ионол (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол) и его родственных соединений (2,6-ди-*трет*-бутилфенол; 2,6-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзальдегид) в пробах трансформаторного масла. Методика применяется для определения присадки в товарном, свежем, регенерированном, очищенном трансформаторном масле, а также в масле из эксплуатируемого электрооборудования. Кроме того, методика может использоваться для определения содержания фенольных соединений (ионол; 2,6-ди-*трет*-бутилфенол; 2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-бензохинон) в других изоляционных жидкостях (синтетические и натуральные сложные эфиры), в том числе эфиромасляных смесях.

2.2 Нормативные ссылки

В настоящем Методическом указании использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

- СТО 34.01-23.1-001-2017 Объем и нормы испытания электрооборудования. Стандарт ПАО «Россети».
- ГОСТ Р 8.563-2009 Методика выполнения измерений.
- ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

2.3 Условия проведения анализа

Анализ проводится в стационарных лабораторных условиях. Рекомендуемая температура в помещении, в котором проводится испытание 20–25°C, относительная влажность воздуха 50-80 %. Напряжение сети – (220±22) В.

2.4 Сущность метода

Сущность метода заключается в равновесном извлечении (экстракции) ионола и других фенольных соединений (2,6-ди-*трет*-бутилфенол; 2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-бензохинон) из пробы трансформаторного масла или иной изоляционной жидкости этиловым спиртом и последующим анализом спиртового экстракта на газовом хроматографе с масс-селективным детектором.

2.5 Метрологические характеристики методики

2.5.1 Диапазон определяемых концентраций

Чувствительность метода позволяет определять концентрации ионола и других фенольных соединений в изоляционных жидкостях в диапазоне от 0,001 до 0,400 % масс.

2.5.2 Характеристика погрешности измерений

Граница относительной погрешности результатов измерения при доверительной вероятности 0.95 составляет не более 15 %.

2.6 Аппаратура, реактивы и материалы

При проведении анализа используются аппаратура, реактивы и материалы, приведенные в таблицах А.2.1 и А.2.2.

Таблица А.2.1 - Аппаратура

Наименование	Тип	Диапазон измерений	Примечание
Газовый хроматограф	Trace 1310 (Thermo Fisher Scientific)	от 0,001 до 0,400 % масс.	
Трехкврупольный масс-спектрометрический детектор, электронноударная ионизация, энергия 70 эВ	TSQ 8000 EVO (Thermo Fisher Scientific)		Определение ионола и родственных ему соединений
Программа сбора и обработки данных хромато-спектрометрического анализа	XCALIBUR версия 4.0 и выше		Сбор и обработка полученных данных
Библиотека масс-спектров	NIST, AMDIS		
Капиллярная колонка elite-5MS Perkin Elmer (30 м*0,25 мм*0,25 мкм; НЖФ – 5 % фенил + 95 % диметилполисилоксан)	Размер частиц 0,16-0,20 мм		Или аналог
Прибор для получения особо чистой воды	«Водолей»		Очистка воды для заливки в генератор водорода
Орбитальный шейкер	OS-20		Перемешивание проб

Таблица А.2.2 - Реактивы и материалы

Наименование	Тип
Гелий газообразный высокой чистоты марки «5.0»	Объемная доля аргона не менее 99,9995%
Виалы в комплекте с герметичными крышками объемом 10 см ³	
Виалы в комплекте с герметичными крышками объемом 2 см ³	
Дозаторы или пипетки на 0,5 и 1,0 мл	
Шприцы стеклянные для транспортировки и хранения проб масла объемом 20 мл с заглушками	ТУ 64-1-378
Контейнер для переноски шприцев	
Метанол	осч
Микрошприц 1 мкл	
Стандартные растворы фенольных соединений (ионол; 2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенол; 2,6-ди- <i>трет</i> -бутил- <i>p</i> -бензохинон) в трансформаторном масле с концентрацией 0,1; 0,2; 0,4 % масс.	

Допускается замена указанных аппаратуры, реактивов, материалов на аналогичные, не уступающие по метрологическим и техническим характеристикам, указанных в таблице А.2.1 и А.2.2.

2.7 Подготовка пробы к испытанию

2.7.1 Подготовка пробы масла/изоляционной жидкости заключается в следующем:

Дозатором (до первого упора) отобрать 1 мл пробы масла и перенести в стеклянную виалу объемом 10 мл с плотно закрывающейся крышкой.

С помощью дозатора на 1 мл ввести в виалу с пробой масла 1 мл метилового спирта, закрыть крышкой, перемешивать на шейкере в течение 3 минут со скоростью 180 об/мин.

Дождаться полного разделения слоев масла и спирта. Для увеличения скорости

разделения масла и экстракта можно использовать центрифугу.

Слой экстракта после расслоения аккуратно отобрать дозатором на 500 мкл в вials объемом 2 мл. При отделении необходимо следить, чтобы масло не попало в экстракт. Проба готова.

2.7.2 Градуировка хроматографа

При проведении градуировки используются стандартные растворы фенольных соединений (ионол; 2,6-ди-*трет*-бутилфенол; 2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-бензохинон) в масле с концентрациями 0,1; 0,2; 0,4 % масс. Для этого взвешивают необходимое количество указанных фенольных соединений, добавляют к точной навеске трансформаторного масла и хорошо перемешивают. Для лучшего растворения веществ масло подогревают до 40 °С. Затем отбирают 1 мл приготовленного стандартного образца. Добавляют 1 мл метилового спирта. Проводят экстракцию в течение 2 минут (скорость перемешивания 140 об/мин) и оставляют в покое на 2 часа в темном месте. Приготовленный градуировочный раствор фенольных соединений в метиловом спирте может храниться в темном месте до 6 месяцев.

Микрошприц, объемом 1 мкл предварительно промыть 5-10 раз метиловым спиртом, а затем анализируемым экстрактом.

Отобрать 0,5 мкл экстракта, оттянуть шток до 0,7 мкл для создания воздушной прослойки в игле микрошприца.

Проколоть иглой шприца мембрану испарителя и опустить шток шприца, одновременно нажимая кнопку «СТАРТ» на панели хроматографа.

Заполнить данные о пробе в программе к хромато-массу.

По окончании измерений проверяют градуировочный график: значения СКО и погрешности компонентов.

2.8 Проведение анализа и обработка результатов

Все операции с ГХ/МС (включение, подготовка, вывод на режим, охлаждение, выключение и т.д.) проводят согласно инструкции завода-изготовителя. Рекомендуемые условия проведения хромато-масс-спектрометрического анализа приведены в приложении А.

Готовый экстракт по п.2.7.1 подвергают хромато-масс спектрометрическому исследованию на газовом хроматографе с масс-селективным детектором (ГХ/МС).

Идентификацию и подтверждение соединений, обнаруженных в анализируемых образцах, проводят по временам удерживания, а также с использованием программ NIST или AMDIS, содержащие атлас спектров многих органических соединений.

Расчет результата количественного анализа проводится по 3 параллельным измерениям в каждой пробе. Среднеквадратическое отклонение и относительное среднеквадратическое отклонение, которое являются мерой рассеяния (разброса) результатов измерений вокруг среднего, рассчитывались по формулам 1 и 2.

$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (\text{A.2.1})$$

$$S_r = \frac{S_x}{\bar{X}} \quad (\text{A.2.2})$$

Доверительный интервал при имеющейся выборке n результатов с вероятностью $P_{\text{дов}} = 0,95$ рассчитывали по следующему уравнению:

$$\mu = \bar{X} \pm \frac{t_{\alpha,k} \times S_x}{\sqrt{n}} \quad (\text{A.2.3})$$

Относительная погрешность хромато-масс-спектрометрического определения веществ (ионол; 2,6-ди-*трет*-бутилфенол; 2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-бензохинон) в пробах в условиях сходимости не превышает 8 % ($P = 0,95$), в условиях воспроизводимости – не более 15 %.

Таблица А.2.3 - Условия проведения хромато-масс-спектрометрического анализа

Газовый хроматограф/Детектор	Газовый хроматограф Trace 1310 (Thermo Fisher Scientific, Россия) / трехквадрупольный масс-спектрометрический детектор TSQ 8000 EVO (Thermo Fisher Scientific, США), электронноударная ионизация, энергия 70 эВ
Характеристики колонки	Капиллярная колонка elite-5MS Perkin Elmer (30 м*0,25 мм*0,25 мкм; НЖФ – 5 % фенил + 95 % диметилполисилоксан)
Газ-носитель	Гелий (в режиме постоянного потока 1 мл/мин)
Коэффициент деления потока	1/10
Температура инжектора	250 °С
Объем вводимой пробы экстракта	0,5 мкл
Температура детектора	200 °С
Температура термостата колонок (программируемый режим)	Начальная 40 °С (выдержка 5 мин), нагрев до 240 °С (со скоростью 5,5 °С/мин, выдержка 20 мин). Общее время анализа 42 мин.
Температура трансфер-лайна	250 °С
Режим записи масс-спектров	Диапазон сканирования масс от 30 до 550 а.е.м., задержка включения филамента 5 мин (в режиме полного ионного тока), 0,2 сек / 1 скан
Программа библиотечного поиска	AMDIS, XCALIBUR 4.0
Библиотека масс-спектров	NIST 2017
Метод расчета концентрации	Абсолютная калибровка с применением градуировочных растворов ионола, 2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенола, 2,6-ди- <i>трет</i> -бутил- <i>p</i> -бензохинона и 4,4 – Этилен-bis[2,6-ди- <i>трет</i> -бутилфенола] в масле

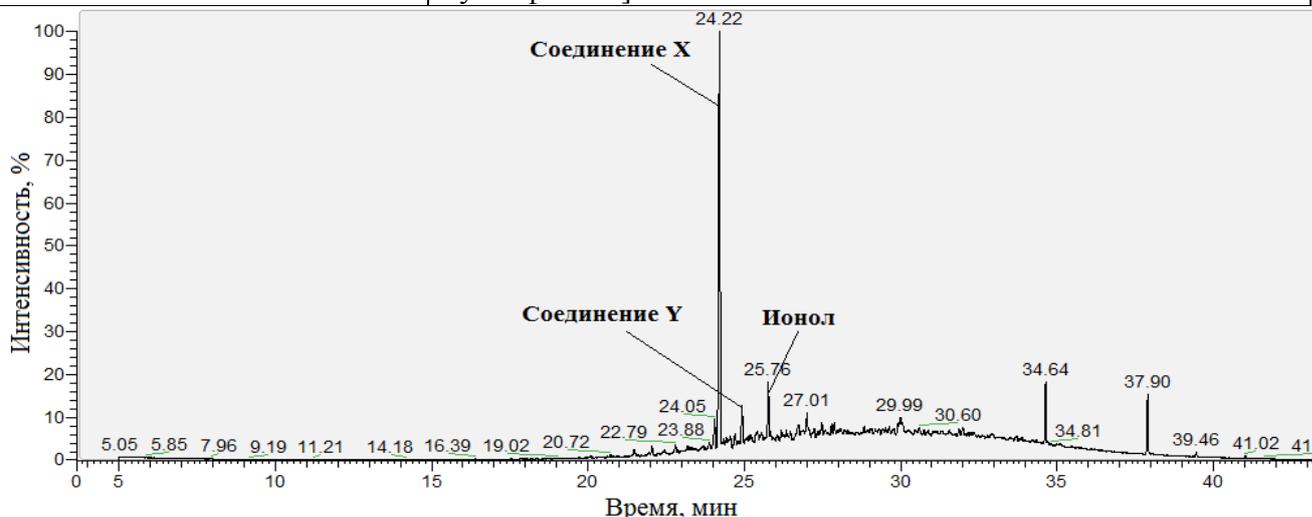


Рисунок А.2.1 – ГХ/МС-хроматограмма соединений в масле из высоковольтного оборудования, полученная на газовом хроматографе с масс-селективным детектором (МСД) в режиме полного ионного тока (ТИС)

Таблица А.2.4 - Время выхода компонентов и характеристики соединений, обнаруженных в масле из высоковольтных трансформаторов напряжением 110-500 кВ

Соединение	X	Y	Ионол
Время выхода компонента на масс-хроматограмме (Рисунок А.2.1), мин	24,22	24,92	25,76
Масс-спектр соединения	Рисунок А.3, а	Рисунок А.3, б	Рисунок А.3, в
Значение m/z основных ионов (относительная интенсивность, %) в масс-спектре	206 (19); 191 (100) ; 175 (4); 91 (12); 57 (26); 41 (20); 29 (14)	220 (89); 205 (36); 177 (100) ; 163 (34); 149 (39); 135 (39); 121 (16); 107 (12); 91 (19); 77 (13); 67 (39); 57 (30); 41 (48); 29 (10)	220 (24); 205 (100) ; 189 (7); 177 (14); 161 (5); 145 (17); 128 (10); 115 (11); 105 (14); 91 (15); 77 (11); 67 (11); 57 (38)
Химическая формула (молекулярная масса, а.е.м.)	$C_{14}H_{22}O$ (206)	$C_{14}H_{20}O_2$ (220)	$C_{15}H_{24}O$ (220)
Время выхода компонента на хроматограмме (Рисунок А.2.1), мин	3,23	4,05	4,48

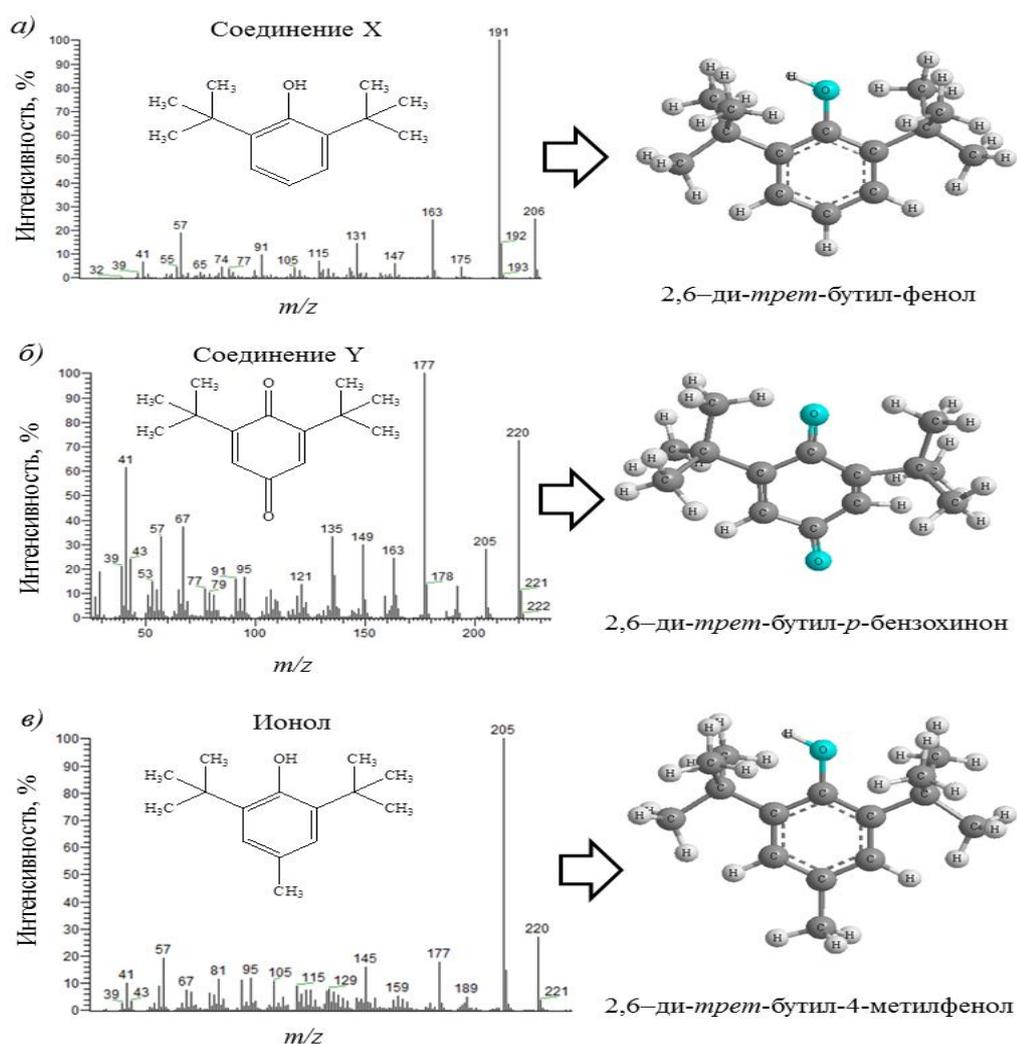


Рисунок А.2.2 – Масс-спектры и структурные формулы соединений, идентифицированные в масле из высоковольтных трансформаторов: а) соединение X; б) соединение Y; в) ионол

МВА № 3 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНЫХ ПРИСАДОК В ИЗОЛЯЦИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ МЕТОДОМ ГАЗОВОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

3.1 Назначение методики

Настоящая методика является практическим руководством по проведению количественного анализа антиокислительной присадки - ионол (2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол) и его родственных соединений (2,6-ди-*трет*-бутилфенол; 2,6-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзальдегид) в пробах трансформаторного масла. Методика применяется для определения присадки в товарном, свежем, регенерированном, очищенном трансформаторном масле, а также в масле из эксплуатируемого электрооборудования. Кроме того, методика может использоваться для определения содержания фенольных соединений (ионол; 2,6-ди-*трет*-бутилфенол; 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзальдегид) в других изоляционных жидкостях (синтетические и натуральные сложные эфиры), в том числе эфиромасляных смесях.

3.2 Нормативные ссылки

В настоящем Методическом указании использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

- СТО 34.01-23.1-001-2017 Объем и нормы испытания электрооборудования. Стандарт ПАО «Россети».
- ГОСТ Р 8.563-2009 Методика выполнения измерений.
- ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.

3.3 Условия проведения анализа

Анализ проводится в стационарных лабораторных условиях. Рекомендуемая температура в помещении, в котором проводится испытание 20–25 °С, относительная влажность воздуха 50-80 %. Напряжение сети – (220±22) В.

3.4 Сущность метода

Сущность метода заключается в равновесном извлечении (экстракции) ионола и других фенольных соединений (2,6-ди-*трет*-бутилфенол; 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзальдегид) из пробы трансформаторного масла или иной изоляционной жидкости этиловым спиртом и последующим анализом спиртового экстракта на газовом хроматографе с пламенно-ионизационным детектором.

3.5 Метрологические характеристики методики

3.5.1 Диапазон определяемых концентраций

Чувствительность метода позволяет определять концентрации ионола и других фенольных соединений в изоляционных жидкостях в диапазоне от 0,001 до 0,400 % масс.

3.5.2 Характеристика погрешности измерений

Граница относительной погрешности результатов измерения при доверительной вероятности 0.95 составляет 15 %.

Допускаемое расхождение результатов измерений относительно среднего, полученных на идентичных пробах в одной лаборатории, при доверительной вероятности 0.95 составляет 12 %.

3.6 Аппаратура, реактивы и материала

При проведении анализа используются аппаратура, реактивы и материалы, приведенные в таблицах А.3.1 и А.3.2.

Таблица А.3.1 - Аппаратура

Наименование	Тип	Диапазон измерений	Примечание
Аппаратно-программный комплекс, состоящий из газового хроматографа	«Хроматэк-Кристалл 5000.2»	от 0,001 до 0,400 % масс.	
Модуль (или детектор) ПИД с испарителем насадочным			Определение иона и родственных ему соединений
Программа сбора и обработки хроматографических данных	Серия «Хроматэк Аналитик»		Сбор и обработка полученных данных
Колонка М 1,5*3 мм 5% SE-30 на Хроматоне N-AW 0.16-0.20 мм. Допустимо использование аналогичных неполярных или слабополярных фаз, стабильных при указанной температуре анализа. Возможно использование других диатомитовых носителей, сходных по свойствам с Хроматоном N (например: Хромосорб Р или Хромосорб W).	Размер частиц 0,16-0,20 мм		
Генератор водорода 6.140			Питание детектора ПИД водородом
Компрессор			Питание детектора ПИД воздухом
Прибор для получения особо чистой воды	«Водолей»		Очистка воды для заливки в генератор водорода
Орбитальный шейкер	OS-20		Перемешивание проб

Таблица А.3.2 - Реактивы и материалы

Наименование	Тип
Аргон газообразный высокой чистоты марки «5.0»	Объемная доля аргона не менее 99,9995%
Виалы в комплекте с герметичными крышками объемом 10 см ³	
Виалы в комплекте с герметичными крышками объемом 2 см ³	
Дозаторы или пипетки на 1,0 и 2,0 мл	
Шприцы стеклянные объемом 20 мл с заглушками	ТУ 64-1-378
Контейнер для переноски шприцев	
Этиловый спирт	96 %-ный
Дистиллированная вода	pH 6-7
Микрошприц 10 мкл	МШ-10
Стандартные растворы фенольных соединений (ионол; 2,6-ди-трет-бутилфенол; 3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксibenзальдегид) в трансформаторном масле с концентрацией 0,1; 0,2; 0,4 % масс.	ГСО 10203-2013

Допускается замена указанных средств измерений, реактивов, материалов на аналогичные, не уступающие им по метрологическим и техническим характеристикам.

3.7 Подготовка к испытанию

3.7.1 Подготовка пробы масла/изоляционной жидкости:

Дозатором (до первого упора) отобрать 2 мл пробы масла и перенести в стеклянную вialу объемом 10 мл с плотно закрывающейся крышкой.

С помощью дозатора на 2 мл ввести в пробирку с пробой масла 2 мл этилового спирта, закрыть крышкой, перемешивать на шейкере в течение 2 минут со скоростью 140 об./мин.

Дождаться полного разделения слоев масла и спирта. Для увеличения скорости разделения масла и экстракта можно использовать центрифугу.

Слой экстракта после расслоения аккуратно отобрать дозатором на 2 мкл в вialу объемом 2 мл. При отделении необходимо следить, чтобы масло не попало в экстракт. Проба готова.

3.7.2 Градуировка хроматографа

При проведении градуировки используются стандартные растворы фенольных соединений (ионол; 2,6-ди-*трет*-бутилфенол; 3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксibenзальдегид) в масле с концентрациями 0,1; 0,2; 0,4 % масс. Для этого взвешивают необходимое количество указанных фенольных соединений, добавляют к точной навеске трансформаторного масла и хорошо перемешивают. Для лучшего растворения веществ масло подогревают до 40 °С. Затем отбирают 2 мл приготовленного стандартного образца. Добавляют 2 мл этилового спирта. Проводят экстракцию в течение 2 минут (скорость перемешивания 140 об./мин) и оставляют в покое на 2 часа в темном месте. Приготовленный градуировочный раствор фенольных соединений в этиловом спирте может храниться в темном месте до 6 месяцев.

Микрошприц, объемом 10 мкл предварительно промыть 5-10 раз этиловым спиртом, а затем анализируемым экстрактом.

Отобрать 2 мкл экстракта, а затем оттянуть шток до 4 мкл для создания воздушной прослойки в игле микрошприца.

Проколоть иглой шприца мембрану испарителя и опустить шток шприца, одновременно нажимая кнопку «СТАРТ» на панели хроматографа.

Заполнить паспорт, на закладке общее указать: назначение хроматограммы «Градуировка», фамилию оператора. На закладке «Проба» ввести название пробы (контрольный образец), объем пробы (1).

Первую хроматограмму обрабатывают по предыдущему методу.

Вторую хроматограмму при появлении паспорта нажать клавишу «Предыдущий», это позволит скопировать паспорт с предыдущей хроматограммы. По окончании второго анализа обрабатывают хроматограмму как предыдущую: «Хроматограмма/Обработать как предыдущую». При этом в обрабатываемую хроматограмму будут перенесены список компонентов, последовательность операций обработки с предыдущей хроматограммы.

По окончании измерений проверяют градуировочный график и значения СКО и погрешности компонентов. Для этого на панели инструментов выбирают кнопку  (Градуировка). Значение СКО отображаются на закладке «Статистика».

При проверке градуировочного графика при необходимости корректируют разметку пиков, бракуют выпавшую точку, поставив галочку в столбце «Брак» и нажать «Выполнить Расчет», или повторяют измерения.

После проверки правильности градуировочной зависимости, корректируют метод по результатам ее построения. Для этого в меню «Метод» выбирают команду «Корректировка метода». Помечают галочками переносимые части метода («Расчет хроматограммы» и «Компоненты») и нажимают «ОК». создание метода завершено.

3.8 Проведение анализа

Подать питание газа-носителя в хроматограф. Для этого открыть вентиль баллона с газом-носителем (против часовой стрелки). Поворотом вентиля редуктора по часовой стрелке установить давление газа-носителя в диапазоне 0,4-0,44 МПа.

Включить генератор водорода и компрессор. Включить компьютер (ПК), затем включить хроматограф.

На рабочем столе ПК дважды щелкнуть по ярлыку соединения с прибором, созданного для проведения данного анализа.

В меню «Метод» выбрать команду «Запустить метод». В окне «Выбор метода» выбрать нужный метод из списка и нажать «ОК».

После выхода хроматографа на готовность на передней панели хроматографа загорается индикатор «ГОТОВ».

Проверить герметичность мембраны испарителя каплей воды.

Пробу экстракта анализируемого масла объемом 2 мкл отобрать микрошприцем, предварительно промыв 5-10 раз этиловым спиртом, а затем анализируемым экстрактом (в шприце не должно быть пузырьков воздуха).

Оттянуть шток до 4 мкл.

Проколоть иглой шприца мембрану испарителя, опустить шток шприца, одновременно нажимая кнопку «СТАРТ» (старт/стоп) на панели хроматографа. Извлечь иглу из испарителя через 30 секунд после начала анализа.

В появившемся паспорте хроматограммы на закладке «Проба» указать название пробы. Номер хроматограммы должен быть равен 1. Поле «Название» метода должно соответствовать используемому методу количественного определения ионола. В опции «Назначение хроматограммы» установить признак «Количественный анализ». После заполнения нажать «ОК».

По окончании произвести ручную корректировку разметки пика. Выполнить операцию «Расчет хроматограммы».

Параллельную пробу подготовить и ввести аналогично. При заполнении паспорта номер анализа должен совпадать с номером текущей пробы первого повтора номер хроматограммы - на единицу больше.

По результатам анализа обработка проводится аналогично первой пробе. Результат расчета данной пробы выводится на закладке «Результат расчета».

Результат расчета двух параллельных проб выводится на закладке Результат расчета средних автоматически, если номер анализа в паспортах этих проб совпадает.

По значению в столбце сходимости контролируют точность проведенных измерений. Если значение сходимости более чем на 12 %, провести третье измерение.

Для третьего измерения взять новую пробу и повторить с ней все операции.

Из трех измерений выбрать два наиболее близких. Отличающийся анализ исключить из расчета хроматограммы. Для этого в меню «Метод» выбрать команду «Расчет средних». В открытом окне убрать галочку у забракованного анализа.

По окончании работы нужно охладить хроматограф, нажав на кнопку с изображением снежинки и ОК.

После того как температура метанатора достигнет 50-100 °С можно выключить хроматограф, затем генератор, компрессор и закрыть газовый баллон.

Спустить воздух с компрессора, открыв кран слив.

Режим анализа и порядок выхода компонентов

РЕЖИМ АНАЛИЗА

Продолжительность анализа: 40 мин

Колонка, °С: 140,00

Температура, °С Длительность Скорость, °С/мин

140,00 00:05:00 2,00

179,00

Температура испарителя, °С: 200,00

Температура детектора (ПВД), °С: 200,00

Расход газа (Аргон), мл/мин: 15,00
 Расход газа (Водород), мл/мин: 25,00
 Расход газа (Воздух), мл/мин: 500,00

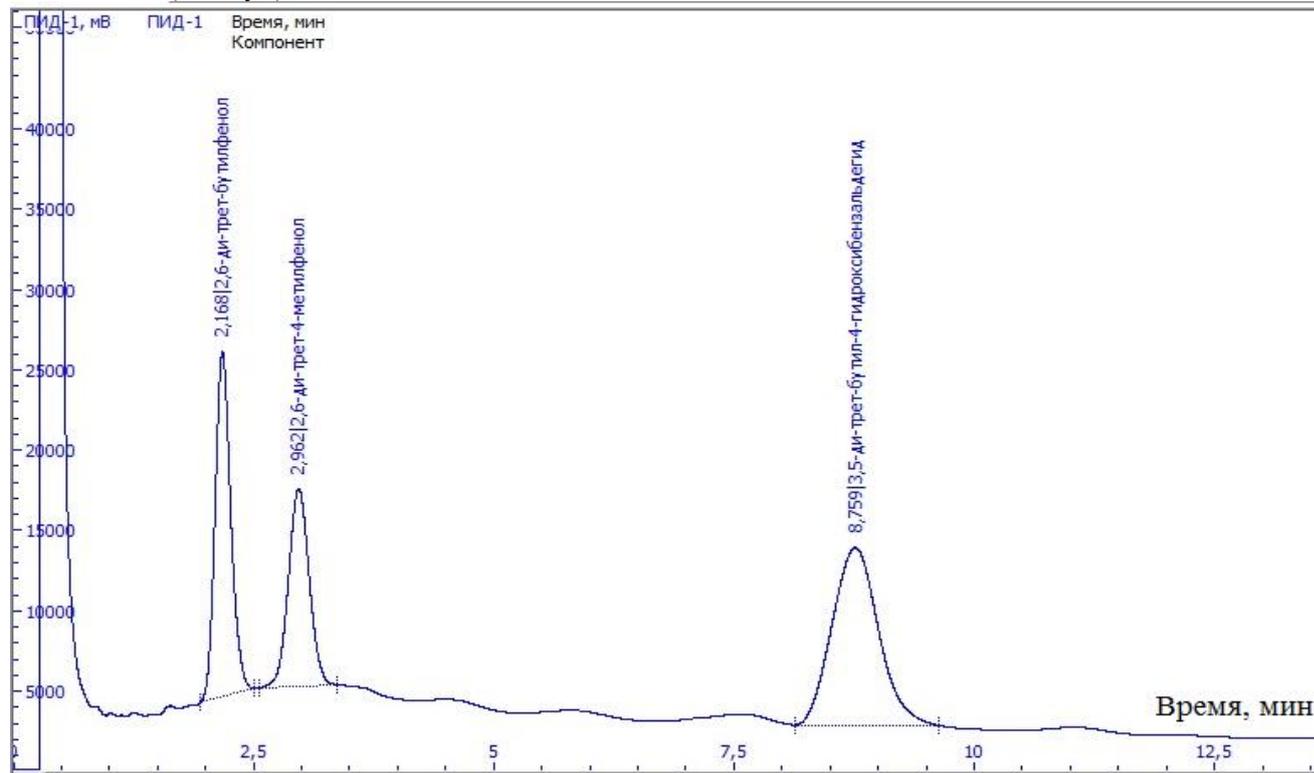


Рисунок А.3.1 – Типичная хроматограмма фенольных соединений в трансформаторном масле

Таблица А.3.3 - Порядок выхода компонентов

Соединение	Структурная формула	Время выхода t, мин	Окно, %	Колонка	Детектор
2,6-ди-трет-бутилфенол	<chem>CC(C)(C)c1cc(O)c(C(C)(C)C)c1</chem>	2,17	5	М 1,5*3 мм 5% SE-30 на Хроматоне N- AW 0.16-0.20 мм	ПИД-1
Ионол	<chem>CC(C)(C)c1cc(O)c(C(C)(C)C)c1C</chem>	2,96			
3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксибензальдегид	<chem>CC(C)(C)c1cc(O)c(C(C)(C)C)cc1C=O</chem>	8,76			

МВА № 4 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЕРЕКИСНОГО ЧИСЛА ИЗОЛЯЦИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

4.1 Назначение методики

Значение перекисного числа (далее - ПЧ) является индикатором наличия первичных продуктов окисления органических соединений изоляционной жидкости (трансформаторное масло, синтетический сложный эфир, натуральный сложный эфир, эфиромасляные смеси). ПЧ может использоваться для оценки состояния изоляционной системы высоковольтного электрооборудования при его эксплуатации, служить критерием для усиления противокислительных свойств диэлектрика, замены адсорбента в термосифонных фильтрах трансформаторов или эффективности регенерации диэлектрической жидкости при помощи специальных методов.

4.2 Нормативные ссылки

В настоящем Методическом указании использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия.
- ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.
- ГОСТ 23932-90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные.
- ГОСТ 29228-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные.
- РМГ-79-2014 Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.
- ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
- ГОСТ 12.4.034-2017 Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Классификация и маркировка.

4.3 Условия проведения анализа

Анализ проводится в лабораторных условиях. Рекомендуемая температура в помещении, в котором проводится испытание $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, относительная влажность воздуха 45-75%.

4.4 Сущность метода

Перекисное число (ПЧ) характеризует содержание перекисей и гидроперекисей, образующихся в процессе окисления диэлектрической жидкости. Выражается в ммоль активного кислорода, содержащегося в 1 кг жидкости [ммоль $(1/2\text{O})/\text{кг}$].

Метод основан на реакции взаимодействия продуктов окисления жидкого диэлектрика (перекисей и гидроперекисей) с йодистым калием в растворе уксусной кислоты и хлороформа (схема реакции 4.1p) и последующем количественном определении выделившегося йода раствором тиосульфата натрия (схема реакции 4.2p) титриметрическим методом.



4.5 Аппаратура, материалы и реактивы

При проведении анализа используются аппаратура, материалы и реактивы, указанные в таблице А.4.1 и А.4.2 соответственно.

Таблица А.4.1 – Перечень аппаратуры и материалов

Наименование	Тип
Весы лабораторные по ГОСТ 24104	2 класс точности с пределом взвешивания 200 г
Колбы конические по ГОСТ 25336	Кн-1-250-29/32 ТСХ
Колба мерная по ГОСТ 1770	1(2)-1000-2
Стаканчики стеклянные цилиндрические для испытуемой пробы необходимой вместимости	По массе пробы
Бюретки по ГОСТ 29251	1-1(2,3)-1(2)-5-0,02 1-1(2,3)-1(2)-10-0,05
Пипетки по ГОСТ 29227	2-2-1(2)-1
Цилиндры по ГОСТ 1770	1(3)-25 1(3)-100
Секундомер	
Часы песочные на 1 и 5 мин	

Допускается использование другой аппаратуры и материалов, по качеству и метрологическим характеристикам не уступающих перечисленным выше.

Таблица А.4.2 – Перечень реактивов

Наименование	Тип
Кислота уксусная, ледяная, не содержащая кислорода	ГОСТ 61, х.ч.
Хлороформ, свежеперегнанный, не содержащий кислорода	ГОСТ 20015
Смесь уксусная кислота с хлороформом 60:40 объемная доля, приготовленная смешиванием 3 объемов уксусной кислоты и 2 объемов хлороформа	
Калий йодистый, раствор насыщенный, свежеприготовленный и раствор массовой долей 50-55 %, свежеприготовленный	ГОСТ 4232, х.ч.
Натрий серноватисто-кислый (тиосульфат натрия) 5-водный, водный раствор молярных концентраций $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - 0,1$ моль/дм ³ , $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - 0,01$ моль/дм ³ и $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) - 0,002$ моль/дм ³	ГОСТ 27068
Стандарт-титры тиосульфата натрия массой вещества в ампуле 0,1 г-экв. (0,1 г-моль)	
Крахмал растворимый, раствор массовой долей 0,5 %	ГОСТ 10163
Вода дистиллированная	pH 5-7

Допускается использование других реактивов, по качеству и метрологическим характеристикам не уступающих перечисленным выше.

4.6 Подготовка к испытанию

4.6.1 Подготовка пробы масла

Отбор проб масла проводят по ГОСТ 2517-2012.

Перед испытанием пробу масла хорошо перемешивают.

4.6.2 Приготовление и проверка растворов

Приготовление 50-55% - го раствора йодистого калия

50 - 55 г йодистого калия взвешивают с записью результата до второго десятичного знака в колбе вместимостью 100 см³ и растворяют в 100 см³ дистиллированной воды. Раствор хранят

в сосуде из темного стекла в темном месте. Раствор йодистого калия концентрацией 50-55 % перед использованием проверяют. Для этого добавляют 2 капли раствора крахмала к 0,5 см³ раствора йодистого калия и 30 см³ смеси уксусной кислоты и хлороформа. Если образуется голубая окраска, для обесцвечивания которой требуется более 1 капли раствора тиосульфата натрия молярной концентрации 0,01 моль/дм³, то раствор йодистого калия не используют и готовят свежий.

Приготовление 0,5 %-го раствора крахмала

5 г растворимого крахмала смешивают с 30 см³ воды, добавляют эту смесь к 1000 см³ кипящей воды и кипятят в течение 3 мин.

Приготовление раствора тиосульфата натрия молярной концентрации $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1$ моль/дм³

Из серноватистокислото натрия-реактива готовят по ГОСТ 25794.2.

Из стандарт-титров (фиксаналов) серноватистокислото натрия готовят следующим образом. Теплой водой смывают надпись на ампуле и хорошо ее обтирают. В мерную колбу вместимостью 1 дм³ вставляют специальную воронку с вложенным в нее стеклянным бойком, острый конец которого должен быть обращен вверх. Если специальной воронки нет, можно пользоваться химической воронкой, вставив в нее стеклянный боек. Когда боек будет правильно уложен в воронку, ампуле с веществом дают свободно падать так, чтобы тонкое дно ампулы разбилось при ударе об острый конец бойка. После этого пробивают верхнее углубление ампулы и все содержимое ее осторожным встряхиванием высыпают в колбу. Ампулу, не изменяя ее положения, промывают дистиллированной водой из промывалки. Промыв ампулу, ее удаляют, а раствор доливают дистиллированной водой до метки, закрывают колбу пробкой и тщательно встряхивают до полного растворения вещества. Раствор годен к применению через 10-14 суток. Раствор хранят в склянке из темного стекла.

Определение поправки к номинальной концентрации раствора тиосульфата натрия $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1$ моль/дм³ определяют по ГОСТ 25794.2 (п. 2.11.3).

Срок хранения раствора тиосульфата натрия молярной концентрации $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,1$ моль/дм³ без дополнительного контроля концентрации – 1 мес. По истечении срока хранения необходимо определить поправку к номинальной концентрации раствора тиосульфата натрия. Если величина поправки составляет не менее 0,9, раствор может быть использован. Если при хранении появляются хлопья или осадок, раствор не применяют.

Приготовление раствора тиосульфата натрия молярных концентраций $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01$ моль/дм³ и $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,002$ моль/дм³ раствор, приготовленный по п. 5.2.3, разбавляют соответственно в 10 и 50 раз. Разбавление проводят непосредственно перед использованием.

4.7 Проведение анализа

Точную навеску (2,00±0,05) г изоляционной жидкости помещают в коническую колбу с притертой пробкой вместимостью 250 мл.

Прибавляют 30 мл смеси ледяной уксусной кислоты и хлороформа в соотношении 3:2, хорошо перемешивают до растворения изоляционной жидкости, прибавляют 0,5 мл насыщенного раствора йодида калия и закрывают колбу пробкой.

Встряхивают в течение 1 мин, прибавляют 30 мл дистиллированной воды.

Полученную смесь титруют 0,002 М раствором тиосульфата натрия, медленно прибавляя титрант из бюретки при постоянном энергичном встряхивании до тех пор, пока желтый цвет йода полностью не исчезнет.

Затем прибавляют 5 мл раствора крахмала и продолжают титрование при постоянном встряхивании до обесцвечивания раствора (окраска меняется из синей в бесцветную).

Если на титрование расходуют менее 0,5 см³ раствора тиосульфата натрия концентрации 0,01 моль/дм³, определение повторяют, используя раствор тиосульфата натрия молярной концентрации 0,002 моль/дм³.

Для ПЧ равного 6 ммоль (1/2O)/кг и более рекомендуется использовать раствор тиосульфата натрия молярной концентрации $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,01$ моль/дм³, для ПЧ менее 6 ммоль

(1/2O)/кг – раствор тиосульфата натрия молярной концентрации $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0,002$ моль/дм³. Проводят контрольный опыт в тех же условиях. Если количество титранта в контрольном опыте превышает 0,1 мл, определение проводят со свежеприготовленным насыщенным раствором йодида калия.

4.8 Обработка результатов

ПЧ вычисляют по формуле (А.4.1):

$$ПЧ = \frac{1000 \cdot (V - V_0) \cdot C}{m_{ИЖ}} \quad (\text{А.4.1})$$

где V – объем 0,002 М раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование в основном опыте [мл]; V_0 – объем 0,002 М раствора тиосульфата натрия, израсходованный на титрование в контрольном опыте [мл]; $m_{ИЖ}$ – навеска изоляционной жидкости [г]; C – молярная концентрация раствора тиосульфата натрия [М или моль/л].

Результат определения рассчитывали по среднеарифметическому значению результатов двух параллельных определений ПЧ в пробах масла.

Два результата определений, полученные одним специалистом химической лаборатории, признаются достоверными при доверительной вероятности 0,95, если расхождение между ними не превышает значений, указанных в таблице А.4.3.

Таблица А.4.3 – Метрологические характеристики методики в условиях сходимости

ПЧ, ммоль (1/2O)/кг	Допускаемые расхождения, ммоль (1/2O)/кг
	Сходимость, %
до 2,0	10
от 3,0 до 5,0	5
более 5,0	3

МВА № 5 МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭФИРНОГО ЧИСЛА ИЗОЛЯЦИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

5.1 Назначение методики

Эфирное число (далее - ЭЧ) является индикатором наличия эфирных соединений в изоляционной жидкости (трансформаторное масло, синтетический сложный эфир, натуральный сложный эфир, эфиромасляные смеси).

Настоящая методика распространяется на изоляционные жидкости (трансформаторное масло, синтетический сложный эфир, натуральный сложный эфир, эфиромасляные смеси) и устанавливает метод определения эфирного числа жидких диэлектриков в процессе их эксплуатации в высоковольтном электрооборудовании. Может использоваться для оценки степени деструкции изоляционной жидкости, а также для прогнозирования образования количества свободных кислот в случае постепенного гидролиза эфирных соединений при определенных условиях эксплуатации высоковольтных трансформаторов.

5.2 Нормативные ссылки

В настоящем Методическом указании использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

- ГОСТ 25794.1-83 Методы приготовления титрованных растворов.
- ГОСТ 4919.2-2016 Методы приготовления индикаторов и буферных растворов.
- ГОСТ 5962-2013 Спирт этиловый ректификованный.

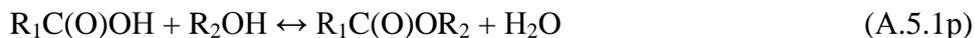
- ГОСТ Р 53228-2008 Весы неавтоматического действия.
- ГОСТ 1770-74 Посуда мерная лабораторная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Технические условия.
- ГОСТ 23932-90 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные.
- ГОСТ 29228-91 Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные.
- РМГ-79-2014 Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа.
- ГОСТ 12.1.007-76 Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
- ГОСТ 12.4.034-2017 Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты органов дыхания. Классификация и маркировка.

5.3 Условия проведения анализа

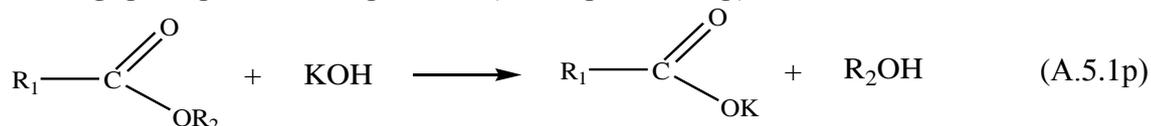
Анализ проводится в лабораторных условиях. Рекомендуемая температура в помещении, в котором проводится испытание $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$, относительная влажность воздуха 45-75%. Напряжение сети – (220 ± 22) В.

5.4 Сущность метода

В процессе старения трансформаторного масла часть кислот вступает в реакцию этерификации со спиртами (схема реакции 5.1p), которые также образуются при окислительной деструкции масла. Данная реакция при определенных условиях обратима. В частности, под влиянием воды в кислой среде (протонов водорода H^+) протекает гидролиз сложных эфиров с образованием органических кислот и спиртов (схема реакции 5.1p в обратном направлении). Иными словами, сложноэфирные соединения являются дополнительным резервом генерирования свободных органических кислот.



Омыление эфиров протекает по реакции (схема реакции 2p):



5.5 Аппаратура, реактивы и материалы

При проведении анализа используются аппаратура, материалы и реактивы, указанные в таблице А.5.1 и А.5.2 соответственно.

Таблица А.5.1 – Перечень аппаратуры и материалов

Наименование	Тип
Весы лабораторные по ГОСТ 24104	2 класс точности с пределом взвешивания 200 г
Электроплитка с закрытой спиралью любого типа	
Колбы конические по ГОСТ 25336	Кн-1-250-29/32 ТСХ
Колба мерная по ГОСТ 1770	1(2)-1000-2
Холодильник по ГОСТ 25336-82	ХПТ - 1-400-14/23
Дефлегматор елочный длиной не менее 400 мм	
Стаканчики стеклянные цилиндрические для испытуемой пробы необходимой вместимости	По массе пробы

Бюретки по ГОСТ 29251	1-1(2,3)-1(2)-5-0,02 1-1(2,3)-1(2)-10-0,05
Пипетки по ГОСТ 29227	2-2-1(2)-1
Цилиндры по ГОСТ 1770	1(3)-25 1(3)-100
Секундомер	
Часы	

Допускается использование другой аппаратуры и материалов, по качеству и метрологическим характеристикам не уступающих перечисленным выше.

Таблица А.5.2 – Перечень реактивов

Наименование	Тип
Калия гидроокись	ГОСТ 24363, х.ч. или ч.д.а.
Кислота соляная	
Спирт этиловый ректификованный 96 %	ГОСТ 5962-2013
Индикатор фенолфталеин по ТУ 6-09-5360 по ГОСТ 4919.1	ч.д.а.
Вода дистиллированная	pH 5-7

Допускается использование других реактивов, по качеству и метрологическим характеристикам не уступающих перечисленным выше.

5.6 Подготовка к испытанию

5.6.1 Подготовка пробы масла

Отбор проб масла проводят по ГОСТ 2517-2012.

Перед испытанием пробу масла тщательно перемешивают.

Для приготовления титрованных растворов применяют свежеперегнанный этиловый спирт. Перегонку осуществляют в колбе вместимостью 1000 см³ с дефлегматором.

5.6.2 Приготовление растворов и реактивов

Приготовление раствора гидроксида калия КОН молярной концентрацией 0,5 М (моль/дм³)

28,05 г кристаллической гидроокиси калия взвешивают с погрешностью не более 0,01 г, помещают в мерную колбу объемом 1 дм³ и добавляют 96 %-го этилового спирта. Раствор тщательно перемешивают и выдерживают в темном месте не менее 24 часов.

Отстоявшийся прозрачный раствор отделяют от осадка декантацией в склянку из темного стекла.

Приготовление раствора соляной кислоты HCl молярной концентрации 0,5 М

В мерную колбу объемом 1 дм³ наливают примерно 500 мл дистиллированной воды. Отмеряют 45 мл концентрированной соляной кислоты плотностью 1,174 г/см³. Отмеренный объем кислоты осторожно вливают в воду при перемешивании и доводят объем раствора водой до метки.

Приготовление индикатора фенолфталеина

Для приготовления 1 %-го раствора индикатора фенолфталеина 1 г индикатора растворяют в 80 см³ 96 %-го этилового спирта и доводят объем раствора водой до 100 см³.

5.7 Проведение анализа

Точную навеску изоляционной жидкости (2,00±0,05) г помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл, прибавляют 30 мл спирта 96 % и встряхивают.

Добавляют 1 мл 1 %-ого раствора фенолфталеина и титруют 0,5 М спиртовым раствором гидроксида калия до появления бледно-розового окрашивания, не исчезающего в течение 30 с.

Прибавляют 25 мл 0,5 М спиртового раствора гидроксида калия и несколько стеклянных бусин.

Присоединяют обратный холодильник и нагревают колбу на водяной бане при кипении раствора в течение 60 мин.

Избыток гидроксида калия оттитровывают 0,5 М раствором хлористоводородной кислоты. Проводят контрольный опыт в тех же условиях.

5.8 Обработка результатов

Эфирное число вычисляют по формуле (5.1):

$$ЭЧ = \frac{28,05 \cdot (V_2 - V_1)}{m_{ИЖ}} \quad (A.5.1)$$

где V_1 – объем 0,5 М раствора хлористоводородной кислоты израсходованный на титрование в основном опыте (мл); V_2 – объем 0,5 М раствора хлористоводородной кислоты израсходованный на титрование в контрольном опыте (мл); $m_{ИЖ}$ – навеска изоляционной жидкости (г); 28,05 – количество калия гидроксида, содержащегося в 1 мл 0,5 М спиртового раствора гидроксида калия (мг).

Результат определения рассчитывали по среднеарифметическому значению результатов двух параллельных определений ЭЧ в пробах масла.

Два результата определений, полученные одним специалистом химической лаборатории, признаются достоверными при доверительной вероятности 0,95, если расхождение между ними не превышает значений, указанных в таблице 3.

Таблица А.5.3 – Метрологические характеристики методики в условиях сходимости

ЭЧ, мгКОН/г жидкости	Допускаемые расхождения, мгКОН/г жидкости
	Сходимость, %
до 5,0	10
от 5,0 до 10,0	5
более 10,0	3

Приложение Б. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2020613716

**Программа для моделирования импульсной электрической
прочности жидкостей**

Правообладатель: **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» (RU)**

Авторы: **Коробейников Сергей Миронович (RU), Лютикова Марина
Николаевна (RU), Ридель Александр Викторович (RU)**

Заявка № **2020612861**
Дата поступления **16 марта 2020 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **23 марта 2020 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 **Г.П. Ивлиев**



Приложение В. Патент РФ на изобретение

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2751460

**Способ хроматографического анализа газов,
растворенных в трансформаторном масле**

Патентообладатель: **ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ
БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ «НОВОСИБИРСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(RU)**

Авторы: **Коробейников Сергей Миронович (RU), Лютикова
Марина Николаевна (RU), Ридель Александр Викторович
(RU)**

Заявка № 2020140031

Приоритет изобретения 07 декабря 2020 г.

Дата государственной регистрации

в Государственном реестре изобретений

Российской Федерации 14 июля 2021 г.

Срок действия исключительного права

на изобретение истекает 07 декабря 2040 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ
Сертификат 0x02A5CF8C00B1ACF89A40A2F08092E9A118
Владелец Ивлиев Григорий Петрович
Действителен с 15.01.2021 по 15.01.2035

Г.П. Ивлиев

Приложение Г. Акты внедрения результатов диссертационного исследования

УТВЕРЖДАЮ

Директор филиала ПАО «ФСК
Ямало-Ненецкое ПМЭС



А.М. Артемов

2022 г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы
Лютиковой Марины Николаевны на тему

«Научные основы улучшения эксплуатационных свойств трансформаторных масел»

Настоящий акт подтверждает внедрение результатов диссертационного исследования Лютиковой Марины Николаевны. В частности, для оценки степени старения трансформаторного масла используются методы и алгоритмы прогнозирования остаточного ресурса жидкой изоляции на основе текущих показателей.

С целью наиболее эффективной оценки состояния изоляционной системы высоковольтного оборудования, находящегося в ведении филиала ПАО «ФСК ЕЭС» - Ямало-Ненецкого ПМЭС, применяются новые методы физико-химического контроля, позволяющие определять такие характеристики, как:

- перекисное число (содержание перекисных соединений);
- эфирное число (содержание эфирных соединений);
- соединения фенольного характера, обладающие антиоксидантными свойствами (ионол и продуктов его окислительного разложения - 2,6-ди-*трет*-бутилфенол; 2,6-ди-*трет*-бутил-*p*-бензохинон; 4,4 - Этилен-*bis*[2,6-ди-*трет*-бутилфенол]) методом газовой хроматографии с масс-селективным и пламенно-ионизационным детектором;
- соединения кислотного характера в разрезе низкомолекулярные и высокомолекулярные кислоты, фенольные соединения;
- определение степени деструкции изоляционных жидкостей по оптической плотности на основе ИК-спектрометрии;
- расширенный анализ газов (водород - H₂, кислород - O₂, азот - N₂, метан - CH₄, ацетилен - C₂H₂, этилен - C₂H₄, этан - C₂H₆, пропилен - C₃H₆, пропан - C₃H₈, метилацетилен - C₃H₄, бутен - C₄H₈, бутан - C₄H₁₀, окись углерода - CO, двуокись углерода - CO₂), растворенных в трансформаторном масле (Патент РФ № RU2751460C1 - Способ хроматографического анализа газов, растворенных в трансформаторном масле).

Используется способы улучшения изоляционных свойств минерального масла путем одновременного ингибирования его двумя присадками (ионол и 2,6-ди-*трет*-бутилфенол), а также добавления в масло синтетического эфира Midel 7131 в количестве 10 % - 30 % по объему, что способствует продлению ресурса изоляции высоковольтных трансформаторов.

Заместитель директора - главный инженер

С.И. Сетников

Начальник Службы диагностики

А.В. Сидоркин

УТВЕРЖДАЮ



Директор НТЦ
Группа компаний «Изолятор»

К.Г. Сипилкин

20 04 2022 г.

АКТ

внедрения результатов диссертационной работы
Лютиковой Марины Николаевны на заводе «Изолятор» на тему
«Научные основы улучшения эксплуатационных свойств трансформаторных
масел»

Настоящий акт подтверждает внедрение на заводе «Изолятор» результатов диссертационного исследования Лютиковой Марины Николаевны, в части новых использования методик инструментального контроля состояния изоляционных масел в высоковольтном оборудовании:

- определение продуктов деструкции жидких диэлектриков методом хромато-масс спектрометрии, газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором (фенольные и кислотные соединения);
- определение степени деструкции изоляционных жидкостей по ИК-спектрам;
- расширенный хроматографический анализ газов, растворенных в диэлектрических жидкостях, позволяющий определять 14 компонентов: водород - H_2 , кислород - O_2 , азот - N_2 , метан - CH_4 , ацетилен - C_2H_2 , этилен - C_2H_4 , этан - C_2H_6 , пропилен - C_3H_6 , пропан - C_3H_8 , метилацетилен - C_3H_4 , бутен - C_4H_8 , бутан - C_4H_{10} , окись углерода - CO , двуокись углерода - CO_2 (Патент РФ № RU2751460C1 - Способ хроматографического анализа газов, растворенных в трансформаторном масле).

Применяется способ усиления изоляционных свойств парафинового масла и продление его ресурса путем добавления двух присадок фенольного типа (ионол и 2,6-ди-трет-бутилфенол).

Главный технолог

С.Е. Крючкова

Начальник отдела «СВН-Сервис»

А.В. Пилюгин