

## Механизмы деградации трансформаторных масел

- **Козлов В. К.**<sup>1</sup>, доктор физ.-мат. наук, ФГБОУ ВО “Казанский государственный энергетический университет”, Республика Татарстан, Казань
- **Валиуллина Д. М.**, канд. техн. наук, ФГБОУ ВО “Казанский государственный энергетический университет”, Республика Татарстан, Казань
- **Туранова О. А.**, канд. хим. наук, Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Республика Татарстан, Казань
- **Туранов А. Н.**, канд. физ.-мат. наук, Казанский физико-технический институт им. Е. К. Завойского ФИЦ Казанский научный центр РАН, Республика Татарстан, Казань

Впервые широкий ряд современных физико-химических методов использован для систематического изучения процессов деградации трансформаторных масел. Продемонстрировано образование в масле ароматических соединений, с последующей их агрегацией и формированием осадка.

**Ключевые слова:** трансформаторное масло, ароматические соединения (арены), старение, деградация.

Для стабильной работы высоковольтных силовых трансформаторов важно оценивать состояние и свойства трансформаторного масла (ТМ), поскольку его деградация оказывает значительное влияние на сроки и условия эксплуатации силового маслонаполненного оборудования. На сегодняшний день можно перечислить ряд общепризнанных механизмов старения ТМ [1, 2]:

доминирующим фактором считаются процессы окисления компонентов масла – цепная реакция с образованием свободных радикалов, продуктами которой являются пероксиды, оксиды, продукты глубокого окисления, асфальтены, что приводит к формированию в ТМ неоднородных структур – супрамолекулярных ассоциатов, которые со временем увеличиваются в размерах, агрегируют, агломерируют и коагулируют;

полимеризация, т.е. удлинение углеводородных цепей (хоть и незначительное) и образование Х-воска;

обменные процессы с изоляционными материалами (лак на поверхности обмоток, электро-технический картон и бумажная изоляция) и с металлическими элементами конструкции трансформатора;

увеличение влагосодержания в ходе эксплуатации ТМ.

Полагаем, что не менее важен ещё один канал деградации ТМ – увеличение доли ароматических углеводородов (аренов). На сегодняшний день нет однозначного ответа на вопрос о том, каково оптимальное содержание данного компонента в масле. Диапазон мнений широк – от “приемлемая кон-

центрация ароматических соединений в ТМ может достигать примерно 10%” до “долю ароматических молекул следует сводить к минимальной (менее 0,1%) ещё при производстве ТМ”.

Важность указанного момента трудно переоценить. Некоторые свойства аренов весьма полезны для ТМ: замедляют реакции окисления, повышают стабильность ТМ; обладают высокой по сравнению с парафинами и нафтенами диэлектрической проницаемостью, что снижает риск последствий от импульсных перенапряжений; демонстрируют хорошие газопоглощающие свойства и теплопроводность. К сожалению, другие свойства аренов неприемлемы для ТМ: очень высокая гидрофильность приводит к поглощению воды и резкому снижению напряжения пробоя масла; ароматические углеводороды повышают тангенс угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ). Кроме того, высокая плотность ароматических соединений приводит к сепарированию водяного льда в условиях низких температур и изменения нагрузки трансформатора. Значительные изменения вязкости ароматики при изменении температуры следует учитывать при запуске маслонаполненного оборудования в холодную погоду.

Экономические расчёты показали, что замедлять процессы окисления ТМ и решать проблемы газовойделения выгоднее с помощью специальных присадок [2].

Сам факт роста доли ароматического компонента в ходе деградации ТМ давно известен [1, 2], однако обычно механизм этого процесса либо не обсуждается, либо предполагается обмен с другими изоляционными материалами – лаком, электро-техническим картоном и т.п. Свой вклад вносит и

<sup>1</sup> Козлов Владимир Константинович: kozlov\_vk@bk.ru

регулярное добавление антиокислительных присадок, содержащих в своём составе ароматические кольца, например ионола. Также в литературе констатируется увеличение осадкообразования в присутствии аренов.

На примере углеводородов с шестью атомами углерода в составе молекулы перечислим продукты хрестоматийных термодинамически возможных (в них энергия Гиббса убывает) химических реакций, в результате которых выделяются непредельные ароматические углеводороды:

парафиновые углеводороды ( $C_6H_{14}$ ) при  $T > 630$  К образуют  $C_6H_6$  и  $4H_2$ ;

циклопарафиновые углеводороды (цикло- $C_6H_{12}$ ) при  $T > 660$  К образуют  $C_6H_6$  и  $3H_2$ ;

олефиновые углеводороды ( $C_6H_{12}$ -1, в чистом ТМ таких соединений немного, однако они образуются как в процессе естественного старения, так и в результате реакций при появлении дефектов в трансформаторах) при  $T > 450$  К образуют  $C_6H_6$  и  $3H_2$ .

В работах [3 – 20] приведены результаты исследования состава масла: свежего ТМ марки ГК; масел, отработанных в силовых трансформаторах и выключателях напряжением 110 кВ ОАО “Сетевая компания” Республики Татарстан; образцов масел, искусственно состаренных термообработкой со свободным доступом воздуха с добавлением кусков меди и электротехнической стали и без них. Исследования проводились современными экспериментальными методами:  $^1H$ ,  $^{13}C$  и  $^{17}O$  ядерного магнитного резонанса (ЯМР), ультрафиолетовой и видимой (УФ-Vis), инфракрасной (ИК) спектроскопии, Рамановского и динамического светорассеяния, сканирующей электронной микроскопии, Z-сканирования.

Доказано, что в ходе деградации ТМ во время эксплуатации растёт доля ароматических соединений в результате физико-химических процессов, происходящих в нём. Затем арены группируются, образуя пачечные (столбчатые) структуры, которые со временем уплотняются, формируя твёрдые частицы. Поскольку доля неоднородных (твёрдых, коллоидных) структур, находящихся во взвешенном состоянии в жидкой фазе масла, в ходе его эксплуатации остаётся практически неизменной в узком интервале нескольких процентов, то продолжающийся процесс роста количества аренов неизбежно приводит к формированию осадка. Фильтры трансформаторов удаляют продукты, в основном образующиеся за счёт окислительных процессов. В то же время продукты с ароматическими группами накапливаются в ТМ, ускоряя процессы осадкообразования, т.е. снижают изоляционные и теплоотводные характеристики системы.

Анализ структурно-группового состава ТМ (методами ЯМР [4 – 7], УФ-Vis [3, 8 – 11], ИК-спектроскопии и Рамановского рассеяния [7, 12, 13], люминесценции [14]), а также изменения его состава в ходе деградации даже в модельных усло-

виях (т.е. в отсутствии обмена аренами с другими изоляционными материалами) доказал существование в изоляционных жидкостях химических реакций, продуктом которых являются ароматические соединения.

Методом УФ-Vis определено, что спектры ТМ содержат сигналы от ароматических соединений, концентрация которых значительно уменьшается с увеличением количества конденсированных ароматических колец в молекулах [4, 8, 15]. Цвет ТМ определяется концентрацией и составом именно ароматических групп [3].

Сравнение процессов деградации ТМ и вазелинового масла (ВМ) [13], в котором изначально практически отсутствуют ароматические группы, позволило сделать выводы:

концентрация аренов в изученных маслах значительно уменьшается с увеличением количества конденсированных ароматических колец в молекуле;

доля ароматических углеводородов в ходе старения ТМ увеличивается преимущественно в результате химических реакций;

количество аренов в свежем ВМ на 2 – 3 порядка ниже, чем в ТМ (хотя процессы образования ароматических групп идут и в ВМ, количество циклических молекулярных структур в нём так и осталось значительно меньше, чем в свежем ТМ);

старение как ТМ, так и ВМ приводит к образованию неоднородных структур (малых частиц) в них, однако процессы выпадения осадка идут значительно активнее в масле с большим содержанием ароматических циклов, т.е. в ТМ;

процесс осадкообразования в ТМ определяется главным образом не окисленными, а ароматическими соединениями.

В наших работах [7, 12] методом ИК-спектроскопии подтверждено увеличение концентрации продуктов окисления в процессе эксплуатации ТМ, при этом ароматические и окисленные соединения, достигнув некоторой концентрации, группируются (арены самоорганизуются в столбчатые “пачечные” надмолекулярные структуры за счёт межмолекулярных взаимодействий  $\pi$ -электронов ароматических колец), формируют твёрдые частицы и выпадают в осадок. Метод Z-сканирования [17] продемонстрировал увеличение доли крупных частиц, часть из которых остаётся во взвешенном состоянии и не выпадает в осадок.

В работах [4, 17] методами ЯМР-релаксации и Z-сканирования исследованы неоднородные структуры, всегда присутствующие в ТМ, которые укрупняются в размерах и агломерируются в ходе эксплуатации ТМ. Однако их доля в жидкой фазе остаётся практически неизменной – несколько процентов, а избыток твёрдых частиц выпадает в осадок.

Методы динамического светорассеяния, малоуглового рассеяния света, сканирующей электронной микроскопии [18, 20] показали, что размеры большинства твёрдых и коллоидных структур в

ТМ лежат в интервале 2 – 10 нм. После длительной эксплуатации в силовом трансформаторе появляются частицы размером 100 – 200 нм, а в масле из выключателя после воздействия мощной электрической дуги частицы размером 75 – 100 нм агломерировались в крупные структуры до 1000 нм.

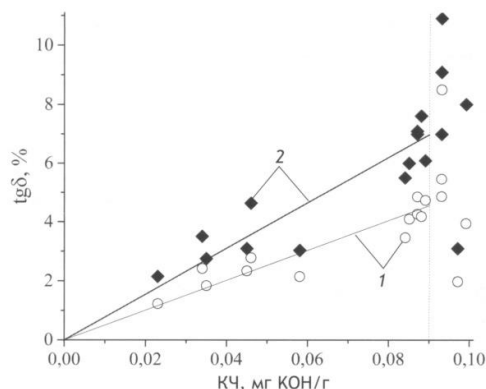
По элементному составу [20] почти все исследуемые твёрдые частицы состаренного ТМ можно разделить на два типа: одни состоят преимущественно из углерода, водорода и кислорода (асфальтены), другие – из углерода и водорода в виде плотноупакованных “пачек” ароматических колец, формирующихся в результате межмолекулярных взаимодействий.

Концентрация частиц, образующихся в результате окисления, пропорциональна концентрации парамагнитных центров в ТМ и составляет для масла марки ГК  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  [21]. Концентрация частиц из аренов в ТМ пропорциональна концентрации ароматических молекул  $10^{19} - 21 \text{ см}^{-3}$  для масел с разной степенью деградации, что выше первого числа на несколько порядков.

Установленные процессы важны как с практической точки зрения (для обеспечения стабильности и надёжности работы силового маслонаполненного электрооборудования), так и для понимания фундаментальных процессов, протекающих в нефтепродуктах при их старении. Ценность любой новой теории, методики, идеи определяется двумя путями: правильным объяснением известных фактов и точностью её предсказаний.

Образование аренов в ТМ и их последующая агрегация логично объясняют усиление осадкообразования, изменение цвета ТМ и др. Кроме того, возникли сомнения в обоснованности методических указаний [22] по определению оптической мутности трансформаторного масла на основе определения оптической плотности. В этой методике выбрана длина волны 490 нм, но, как следует из изложенного, основной вклад в этой области обусловлен молекулярным поглощением соединениями, содержащими несколько конденсированных ароматических циклов в своём составе, а не рассеянием на коллоидных частицах [3, 4, 8]. Рассеяние на коллоидных частицах преобладает в области более длинных волн.

На основе сделанных утверждений можно выстроить следующую логическую цепочку. На начальном этапе деградации образуются как продукты окисления, так и ароматизации. Образовавшиеся частицы, плавающие в жидком ТМ, будут покрываться поверхностно-активными веществами, продуктами процессов окисления, повышая кислотное число ТМ. Так как твёрдые частички, а также коллоидные, например, капли воды [1, 2], ухудшают электрические свойства ТМ, то можно предсказать взаимосвязь между кислотным числом (КЧ) и электрическими параметрами масла, например  $\text{tg}\delta$ . При дальнейшем укрупнении час-



Графики зависимости  $\text{tg}\delta_{70^\circ\text{C}} - \text{КЧ}$  (1) и  $\text{tg}\delta_{90^\circ\text{C}} - \text{КЧ}$  (2) для образцов ТМ, отработанных в силовых трансформаторах и выключателях напряжением 110 кВ ОАО “Сетевая компания” Республики Татарстан

тиц значения  $\text{tg}\delta$  могут значительно различаться при одном и том же КЧ, так как процессы роста частиц зависят от большого числа факторов.

Опираясь, пусть и на неочевидные предпосылки, нам удалось обнаружить следующую корреляцию [23]. Были рассчитаны значения скорректированного коэффициента детерминации (квадрат обычного коэффициента корреляции между  $y$  и  $x$ )  $R^2$ . Его значение оказалось равным 0,98 как для пары  $\text{tg}\delta_{70^\circ\text{C}} - \text{КЧ}$ , так и для пары  $\text{tg}\delta_{90^\circ\text{C}} - \text{КЧ}$  в интервале  $0 < \text{КЧ} < 0,09$  мг КОН/г, т.е. взаимозависимость весьма высока. При  $0,09 < \text{КЧ} < 0,10$  мг КОН/г значения  $\text{tg}\delta$  имеют большой разброс. На рисунке приведены графики обнаруженных зависимостей.

Согласно нормативному документу [24], значение КЧ, ограничивающее область нормального состояния ТМ, равно 0,10 мг КОН/г (при предельно допустимом 0,25 мг КОН/г), значение же  $\text{tg}\delta$  масла при температурах  $70^\circ\text{C}/90^\circ\text{C}$  для трансформаторов напряжением 110 – 150 кВ, ограничивающее область нормального состояния ТМ, должно быть 8%/12% (при предельно допустимом значении 10%/15%).

Таким образом, образование ароматических соединений в результате химических процессов в ходе деградации ТМ, последующее формирование частиц и осадка не только объясняют известные факты, но и обладают предсказательной ценностью. Доминирование негативных последствий роста доли аренов в ТМ приводит к выводу о необходимости минимизации их количества в нём.

## Выводы

Систематизированы и проанализированы результаты по описанному авторами статьи в научно-технической литературе механизму деградации трансформаторных масел:

изначально малая доля ароматических групп в трансформаторном масле увеличивается в ходе эксплуатации за счет физико-химических процессов;

затем арены группируются, образуя пачечные (столбчатые) структуры, которые со временем уплотняются, формируя твердые частицы;

доля твердых частиц, находящихся во взвешенном состоянии в масле невелика, но продолжающийся процесс увеличения их количества и размеров приводит к выпадению их в осадок.

Фильтры трансформаторов удаляют продукты, образующиеся за счет окислительных процессов, тогда как продукты ароматизации накапливаются в трансформаторном масле, ускоряя процессы осадкообразования, т.е. снижают изоляционные и теплоотводные характеристики системы и повышают гигроскопичность масла.

### Список литературы

1. *Литумейн, Р. А.* Трансформаторное масло [Текст] / Р. А. Литумейн, М. И. Шахнович. – М.: – Энергоатомиздат, 1983. – 296 с.
2. *Wilson, A. C. M.* Insulating liquids: their uses, manufacture and properties [Text] / A. C. M. Wilson. – London, New York: Peter Peregrinus LTD, 1980. – 221 p.
3. *Козлов, В. К.* Основы анализа состава трансформаторного масла спектральным методом [Текст] / В. К. Козлов, Ю. К. Ильясова, Д. М. Валиуллина, Э. М. Садыков, А. Н. Туранов // Электрические станции. – 2020. – № 8. – С. 38 – 42.
4. *Kozlov, V.* Transformer oil and modern physics [Text] / V. Kozlov, A. Turanov // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 2012. – Vol. 19. – Is. 5. – P. 1485 – 1497.
5. *Туранова, О. А.* Исследование трансформаторного масла марки ГК методами ЭПР и ЯМР [Текст] / О. А. Туранова, А. Р. Шарипова, А. А. Суханов, О. И. Гнездилов, В. К. Козлов, А. Н. Туранов // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50. – № 6. – С. 480 – 483.
6. *Туранова, О. А.* Изучение окисления трансформаторного масла методом  $^{17}\text{O}$  ЯМР [Текст] / О. А. Туранова, О. И. Гнездилов, В. К. Козлов, А. Н. Туранов // Известия вузов. Проблемы энергетики. – 2012. – № 9 – 10. – С. 150 – 157.
7. *Куракина, О. Е.* Анализ структурно-группового состава трансформаторного масла марки ГК по данным ИК, Рамановского рассеяния и ЯМР-спектроскопии [Текст] / О. Е. Куракина, О. А. Туранова, В. К. Козлов, А. Н. Туранов // Известия вузов. Проблемы энергетики. – 2011. – № 11 – 12. – С. 92 – 97.
8. *Гафиятуллин, Л. Г.* УФ-спектроскопия трансформаторного масла ГК [Текст] / Л. Г. Гафиятуллин, О. А. Туранова, В. К. Козлов, А. Н. Туранов // Оптика и спектроскопия. – 2010. – № 1. – С. 102 – 105.
9. *Ризванова, Г. И.* Особенности старения трансформаторного масла в реальных условиях эксплуатации [Текст] / Г. И. Ризванова, Л. Г. Гафиятуллин, М. Ш. Гарифуллин, В. К. Козлов, А. Н. Туранов // Известия вузов. Проблемы энергетики. – 2015. – Т. 9 – 10. – С. 91 – 94.
10. *Kurakina, O. E.* Research of the Changes in the Structural Group Composition of Transformer Oil During Operation [Text] / O. E. Kurakina, V. K. Kozlov, O. A. Turanova, A. N. Turanov // Problemele Energeticii Regionale. – 2018. – Vol. 2. – No. 37. – P. 39 – 45.
11. *Гафиятуллин, Л. Г.* Особенности деградации оливкового масла по данным УФ-спектроскопии [Текст] / Л. Г. Гафиятуллин, В. К. Козлов, Ю. К. Биккиняева, А. Н. Туранов // Известия вузов. Проблемы энергетики. – 2013. – Т. 9 – 10. – С. 138 – 140.
12. *Биккиняева, Ю. К.* Анализ оптических спектров трансформаторных масел в области 850 – 1000 нм [Текст] / Ю. К. Биккиняева, В. К. Козлов, О. А. Туранова, А. Н. Туранов // Известия вузов. Проблемы энергетики. – 2015. – № 7 – 8. – С. 13 – 17.
13. *Туранова, О. А.* Роль ароматических соединений в образовании осадка в трансформаторном масле [Текст] / О. А. Туранова, Ю. К. Биккиняева, Л. Г. Гафиятуллин, О. И. Гнездилов, В. К. Козлов, А. Н. Туранов // Химия и технология топлив и масел. – 2013. – Т. 6. – С. 37 – 39.
14. *Козлов, В. К.* Люминесценция трансформаторного масла марки ГК [Текст] / В. К. Козлов, М. Ш. Гарифуллин, А. Н. Туранов // Химия и технология топлив и масел. – 2012. – Т. 6. – С. 54 – 56.
15. *Туранова, О. А.* Механизмы деградации трансформаторных масел и их диагностика [Текст] / О. А. Туранова, В. К. Козлов, А. Н. Туранов. (Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2019. (102 с.
16. *Куракина, О. Е.* Определение влагосодержания трансформаторного масла по спектрам ядерного магнитного резонанса на протонах [Текст] / О. Е. Куракина, В. К. Козлов, А. Н. Туранов // Известия вузов. Проблемы энергетики. – 2011. – № 5 – 6. – С. 125 – 129.
17. *Архипов, Р. В.* Исследование трансформаторных масел методами ядерной магнитной релаксации и Z-сканирования [Текст] / Р. В. Архипов, Б. И. Гизатуллин, А. В. Шкалик, О. Е. Куракина, О. А. Туранова, В. К. Козлов, А. Н. Туранов // Химия и технология топлив и масел. – 2013. – Т. 1. – С. 37 – 40.
18. *Шкалик, А. В.* О рассеянии света в трансформаторном масле [Текст] / А. В. Шкалик, Е. А. Юшкова, Л. Г. Гафиятуллин, Ю. Н. Осин, О. А. Туранова, В. К. Козлов, А. Н. Туранов // Оптика и спектроскопия. – 2011. – № 5. – С. 750 – 754.
19. *Volkov, M.* Determination of Moisture Content of Insulating Oil by NMR Method with Selective Pulses [Text] / M. Volkov, O. Turanova, A. Turanov // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. – 2018. – V. 25. – No. 5. – P. 1989 – 1991.
20. *Лядов, Н. М.* Изучение продуктов старения трансформаторного масла методом сканирующей электронной микроскопии [Текст] / Н. М. Лядов, О. А. Туранова, В. К. Козлов, А. Н. Туранов // Химия и технология топлив и масел. – 2013. – Т. 4. – С. 53 – 56.
21. *Каменчук, Я. А.* Отработанные нефтяные масла и их регенерация (на примере трансформаторных и промышленных масел) [Текст]: автореф. ... канд. хим. наук: 02.00.13 / Каменчук Яна Александровна. – Томск, 2007. – 23 с.
22. *Методические указания по определению оптической мутности трансформаторного масла герметичных вводов 110 кВ и выше силовых трансформаторов и шунтирующих реакторов [Текст].* – М.: Филиал ОАО “НТЦ электроэнергетики” – ВНИИЭ, Департамент технического аудита и генеральной инспекции Корпоративного центра ОАО РАО “ЕЭС России”, 2007. – 2 с.
23. *Валиуллина, Д. М.* Исследование взаимных корреляций параметров трансформаторного масла [Текст] / Д. М. Валиуллина, Ю. К. Ильясова, В. К. Козлов, Э. М. Садыков // Сборник научных статей по материалам V Международной научно-практической конференции “Перспективные научные исследования: опыт, проблемы и перспективы развития”. – Уфа, 2021. – С. 24 – 32.
24. *Объем и нормы испытаний электрооборудования [Текст]: РД 34.45-51.300-97.* – Введ. 1997-05-08. – М.: “Издательство НЦ ЭНАС”, 2001. – 31с.
25. *Эмануэль, Н. М.* Цепные реакции окисления в жидкой фазе [Текст] / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, З. К. Майзус. – М.: Наука, – 1965. – 375 с.