

Р. А. Липштейн, М. И. Шахнович

ТРАНСФОРМАТОРНОЕ МАСЛО

ЭНЕРГОАТОМИЗДАТ

Р. А. ЛИПШТЕЙН, М. И. ШАХНОВИЧ

ТРАНСФОРМАТОРНОЕ МАСЛО

ИЗДАНИЕ ТРЕТЬЕ,
ПЕРЕРАБОТАННОЕ И ДОПОЛНЕННОЕ



МОСКВА
ЭНЕРГОАТОМИЗДАТ 1983

ББК 31.234
Л61
УДК 621.315.615.2

Рецензент Б. В. Ванин

Липштейн Р. А., Шахнович М. И.

Л61 Трансформаторное масло. — 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Энергоатомиздат, 1983. — 296 с., ил.
В пер.: 1 р. 10 к.

Приводятся данные о составе, способах очистки и производства и об эксплуатационных свойствах трансформаторных масел. Описываются присадки к маслам, повышающие их долговечность и электрофизические показатели, рассмотрены вопросы взаимного влияния масла и твердых материалов, применяемых в трансформаторостроении, а также методы защиты масла от окисления и увлажнения. Приводятся сведения об отечественных и некоторых зарубежных трансформаторных маслах, об их старении в эксплуатации, порядке смешения, контроля качества и смены. Второе издание вышло в 1968 г. Третье издание переработано с учетом новейших достижений.

Для инженерно-технических работников.

Л $\frac{2302020000-475}{051(01)-82}$ 158-83

ББК 31.234
6П2.1.06

РАФАИЛ АЛЕКСАНДРОВИЧ ЛИПШТЕЙН,

МИХАИЛ ИСАКОВИЧ ШАХНОВИЧ

ТРАНСФОРМАТОРНОЕ МАСЛО

Редактор издательства Н. Б. Фомичева

Технический редактор А. С. Давыдова

Корректор З. Б. Драновская

ИБ № 1213

Сдано в набор 16.03.83	Подписано в печать 21.06.83	T-14251	
Формат 84×108 ^{1/32}	Бумага типографская № 2	Гарнитура литературная	
Печать высокая	Усл. печ. л. 15,54	Усл. кр.-отт. 15,75	Уч.-изд. л. 18,16
Тираж 15 000 экз.	Заказ 3093	Цена 1р. 10к.	

Энергоатомиздат, 113114, Москва, М-114, Шлюзовая наб., 10

Ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени Первая Образцовая типография имени А. А. Жданова Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. Москва, М-54, Валовая, 28

© Энергоатомиздат, 1983.

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ

Прошло около 15 лет со времени выхода второго издания книги. За эти годы существенно пополнились знания по химическому составу масел, механизму их окисления и действию антиокислительных присадок и электрического поля на процесс окислительного старения. Много сделано в области диагностики повреждаемости трансформаторов по составу растворенных в масле газов и др. Все новое в известной степени отражено в третьем издании.

Авторы благодарят читателей за замечания, присланные по второму изданию книги и надеются, что новое издание книги поможет специалистам по электроизоляционным маслам разобраться в сложных вопросах физики, химии и технологии применения жидких диэлектриков.

Авторы

**ФИЗИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ
ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ**

1.1. ФИЗИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ МАСЕЛ

Плотностью ρ называется величина, определяемая отношением массы вещества к занимаемому им объему. Относительная плотность жидкости ρ_4 определяется как отношение плотности жидкости при заданной температуре к плотности воды при 4 °С.

Обычно для масел используется показатель относительной плотности жидкости ρ_4^{20} , т. е. отношение плотности масла при 20 °С к плотности воды при 4 °С.

Поскольку масса эталонного килограмма практически равна массе 1 дм³ воды при 4 °С, значения плотности и относительной плотности практически совпадают.

С повышением температуры плотность масла снижается. Температурный коэффициент объемного расширения равен примерно 0,0006 °С⁻¹.

Изменения плотности и относительной плотности рассчитываются по формуле Д. И. Менделеева

$$\rho_t = \rho_0 (1 - \beta t),$$

где β —температурный коэффициент объемного расширения; ρ_t и ρ_0 —плотности при температурах t и 0 °С.

Плотность обычных трансформаторных масел колеблется в пределах 800—890 кг/м³ и зависит от его химического состава.

Чем больше в масле полициклических ароматических и нафтеновых углеводородов, тем выше его плотность.

Молекулярная масса M трансформаторных масел колеблется в пределах 230—330 и зависит от их фракционного и химического состава.

При близком фракционном составе чем больше в масле ароматических углеводородов, тем меньше молекулярная масса и больше плотность, т. е. по мере углубления очист-

ки масла (удаления полициклических ароматических углеводородов) снижается плотность и увеличивается его молекулярная масса.

Молекулярная масса масел определяется эбуллиоскопическим или криоскопическим методами. Оба метода основаны на законах о разбавленных растворах: первый—на измерении повышения температуры кипения чистого растворителя, а второй—на измерении понижения температуры кристаллизации чистого растворителя [1.1]. Поскольку полициклические ароматические и нафтенароматические углеводороды склонны к ассоциации, молекулярную массу определяют при разной концентрации масла в растворителе и истинную молекулярную массу рассчитывают экстраполяцией к нулевой концентрации.

Показатель преломления характеризует изменение скорости света при переходе из одной среды в другую и измеряется отношением синуса угла падения света к синусу угла его преломления.

Показатель преломления зависит от длины волны света и температуры и при заданных значениях этих параметров является характеристикой вещества.

Обычно показатель преломления для масел определяют при длине волны света $\lambda=689,3$ нм (линия *D* натрия) и температуре 20 °С и обозначают n_D^{20} .

Кроме показателя преломления для характеристики масла используют показатель удельной дисперсии

$$\delta_{FC} = \frac{n_F - n_C}{\rho} 10^3,$$

где n_F —показатель преломления для линии спектра *F* водорода (голубой) ($\lambda=486,1$ нм); n_C —то же для линии *C* (красной) ($\lambda=656,3$ нм); ρ —плотность масла при температуре определения n_F и n_C .

Удельная дисперсия у насыщенных—парафиновых и нафтенных—углеводородов около 98—100, а у ароматических достигает 250.

Подобно плотности значение показателя преломления снижается при углублении очистки—снижении концентрации ароматических углеводородов. При близких фракционном составе и вязкости масел показатель преломления удовлетворительно характеризует содержание ароматических углеводородов.

Вязкость любой жидкости, в том числе масла, характеризует свойство ее оказывать сопротивление при перемещении одной части жидкости относительно другой.

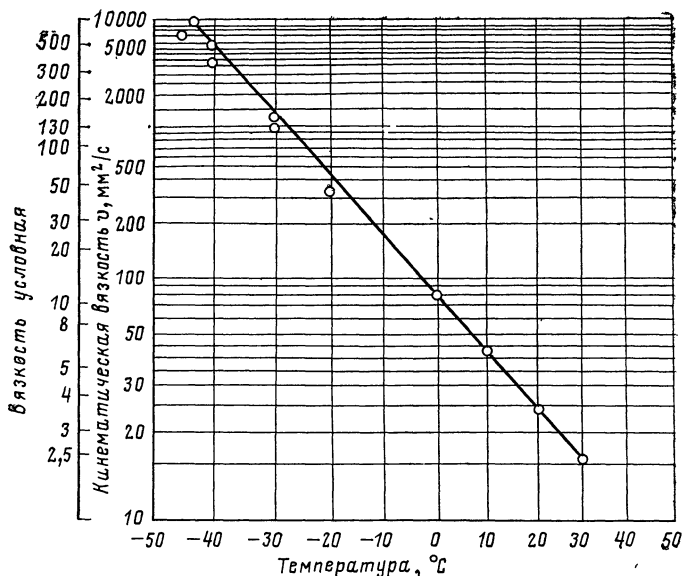


Рис. 1.1. Номограмма для определения вязкости трансформаторных масел

В системе СИ за единицу динамической вязкости принимается Па·с (1 Па·с=10 пз).

Обычно пользуются понятием кинематической вязкости, представляющей собой отношение динамической вязкости к плотности; за единицу ее принимают в системе СИ 1 м²/с (1 м²/с=10⁶ сСт; 1 мм²/с=1 сСт).

Вязкость иногда выражают в других единицах—градусах Энглера (условная вязкость, ВУ). За рубежом пользуются градусами Сейболта и Редвуда.

В практике часто важно знать вязкость масла при низких температурах, экспериментальное определение которой сложно. С этой целью определяют вязкость при двух положительных температурах, соединяют значения их прямой на номограмме (рис. 1.1) и экстраполируют до искомой температуры. Следует учитывать, что номограмма построена исходя из предположения, что в принятом интервале температур масло проявляет себя как ньютоновская жидкость.

При температурах, близких к температуре застывания, проявляется аномалия вязкости. Поэтому пользоваться номограммой можно до температур на 10—15 °С выше температур застывания.

На практике широкое применение нашел «индекс вязкости» по Дину и Девису [1.6]. Эти авторы предложили сравнивать вязкость испытуемого масла с вязкостью масляных дистиллятов, полученных из американских нефтей Пенсильванского и Мексиканского заливов. Индекс вязкости первого масла принимается за 100, а второго—за 0. Индекс вязкости *ИВ* рассчитывают по формуле

$$ИВ = \frac{v_{эт1} - v_x}{v_{эт1} - v_{эт2}} 100,$$

где $v_{эт1}$ и $v_{эт2}$ —вязкости при 37,8 °С эталонных масел, у которых *ИВ* равен соответственно 100 и 0, а v_x —вязкость при 37,8 °С исследуемого масла.

Все масла при 98,9 °С должны иметь одинаковую вязкость.

Плотность, показатель преломления и вязкость масел находятся в зависимости от химического и в первую очередь углеводородного состава масел при близком фракционном составе.

Таблица 1.1. Физические показатели насыщенной и ароматических частей погонов анастасиевской нефти

Параметр	Углеводороды			
	насыщенные	ароматические		
		ЛА	СА	ТА

Погон 300—350 °С

Плотность ρ_4^{20}	0,8578	0,9005	0,9995	1,0492
Показатель преломления n_D^{20}	1,4695	1,4943	1,5648	1,6120
Вязкость, мм ² /с (сСт)				
при 50 °С	6,59	6,18	8,49	—
при 100 °С	2,39	2,18	2,43	—
Индекс вязкости	91	58	—85	—
Молекулярная масса	279	267	236	206

Погон 350—400 °С

Плотность ρ_4^{20}	0,8734	0,9155	1,0073	1,0656
Показатель преломления n_D^{20}	1,4763	1,4990	1,5677	1,6273
Вязкость, мм ² /с (сСт):				
при 50 °С	17,60	14,3	29,70	20,5
при 100 °С	4,46	3,86	4,85	3,87
Индекс вязкости	75	68	—125	—175
Молекулярная масса	351	306	277	237

Примечание: ЛА—„легкие“, СА—„средние“, ТА—„тяжелые“ ароматические углеводороды.

В этом отношении представляют интерес данные К. И. Зиминой и А. А. Симионова, приведенные в табл. 1.1 [1.2].

Дистиллят анastasиевской нефти разогнали на фракции 300—350 и 350—400 °С, разделили их хроматографией на силикагеле на насыщенную и ароматическую части и определили указанные показатели их.

Из этих данных следует, что насыщенная часть масла (сумма парафиновых и нафтеновых углеводородов) характеризуется по сравнению с ароматической дистиллята меньшими значениями плотности, показателя преломления, вязкости (за исключением легких ароматических углеводородов) и большими значениями индекса вязкости и молекулярной массы.

С «утяжелением» ароматических углеводородов монотонно повышаются плотность и показатель преломления, снижаются молекулярная масса и индекс вязкости.

Представляет интерес вопрос, отличаются ли по физическим параметрам углеводороды, входящие в состав каждой части—насыщенной и ароматической. Для решения этого вопроса эти части дистиллята анastasиевской нефти разделили каждую методом термической диффузии на 10 фракций [1.2].

Физические параметры крайних первой и десятой фракций термодиффузионного разделения (ТДР) погонов 350—400 °С насыщенной и ароматической частей приведены в табл. 1.2.

Прежде всего следует отметить, что каждая часть хроматографического разделения, содержащая как насыщен-

Таблица 1.2. Физические показатели фракций термодиффузионного разделения насыщенной и ароматических частей погона 350—400 °С анastasиевской нефти [1.2]

Показатель	Углеводороды							
	насыщенные для фракций ТДР		ароматические для фракций ТДР					
			ЛА		СА		ТА	
	1	10	1	10	1	10	1	10
Плотность ρ_4^{20}	0,8325	0,9429	0,8590	0,9575	0,9594	1,0293	1,0500	1,0694
Показатель преломления n_D^{20}	1,4568	1,5002	1,4755	1,5241	1,5450	1,5759	0,6238	1,6246
Вязкость, мм ² /с (сСт): при 50 °С	8,40	161,00	7,03	69,70	11,00	146,80	13,20	43,3
при 100 °С	3,05	13,10	2,56	8,08	3,04	9,74	3,11	5,41
Индекс вязкости	+160	-110	+115	-88	-20	-281	-110	-210
Молекулярная масса	345	358	311	314	249	293	235	253

ные (парафиновые и нафтеновые), так и ароматические углеводороды, состоит из соединений, резко отличающихся по физическим параметрам.

Оказалось, что в части, состоящей только из парафиновых и нафтеновых углеводородов (насыщенная часть), содержатся полициклические нафтеновые углеводороды, которые по своим физическим показателям мало отличаются от ароматических углеводородов.

Так, десятая фракция ТДР насыщенной части характеризуется большими плотностью, показателем преломления, вязкостью и меньшим индексом вязкости, чем первая фракция ТДР «легких» ароматических углеводородов. Индексы вязкости фракций первой (+160) и десятой (—110) ТДР насыщенных частей различаются на 270 единиц.

Таким образом, масло состоит из взаимного раствора очень большого числа углеводородов, резко различающихся по физическим показателям. Даже насыщенные углеводороды, выделенные из масла, содержат фракции, существенно различающиеся по плотности, показателю преломления, вязкости и индексу вязкости.

Температура вспышки трансформаторных масел определяется в закрытом тигле в аппарате Мартенс—Пенского.

Температурой вспышки называется температура, при которой пары масла, нагреваемого в стандартных условиях, вспыхивают при поднесении к ним пламени.

Температура вспышки для обычных товарных масел колеблется в пределах 130—170, а для арктического масла—от 90 до 115 °С и зависит от фракционного состава, наличия относительно низкокипящих фракций и в меньшей степени от химического состава.

Температуры вспышки масел находятся в зависимости от упругости их насыщенных паров. Чем ниже упругость паров, чем выше температура вспышки, тем лучше можно дегазировать и осушать масло перед заливом в высоковольтное оборудование. Минимальная температура вспышки масел регламентируется не столько по противопожарным соображениям, сколько с точки зрения возможности глубокой их дегазации.

В отношении пожарной безопасности большую роль играет температура самовоспламенения; это температура, при которой масло при наличии воздуха загорается самопроизвольно без поднесения пламени. У трансформаторных масел эта температура около 350—400 °С.

У отечественных трансформаторных масел упругость насыщенных паров при 60 °С колеблется от 8 до 0,4 Па

(от $6 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст.). У зарубежных масел, как правило, упругость паров ниже и составляет от 1,3 до 0,07 Па (от $1 \cdot 10^{-2}$ до $5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.).

Вопросы растворимости газов и воды в маслах рассмотрены в гл. 7.

1.2. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ

Трансформаторное масло является продуктом переработки нефти. Нефти различаются по химическому составу. Кроме того, химический состав масла зависит от способа его получения.

Практикой установлено, что эксплуатационные качества масел, различающихся происхождением и технологией получения, неодинаковы. Установлено, что между химическим составом масел и их поведением в эксплуатации существует определенная зависимость.

Изучению химического состава масел посвящен ряд работ советских ученых: Л. Г. Гурвича, Б. А. Казанского, А. Ф. Плате, Ал. А. Петрова, Л. Г. Жердевой, Н. И. Черножукова, С. Э. Крейна, Б. В. Лосикова, А. С. Великовского, С. Р. Сергиенко, П. А. Санина, Г. О. Гальперна, К. И. Зиминой, А. А. Поляковой, И. А. Михайлова и других, а также известные работы зарубежных исследователей: Ватермана, Ван-Неса, Вак-Вестена, Россини, Мэйера, Стрейфа, Липкина, Мартина, Куртца и многих других.

Масла состоят в основном из сложной смеси углеводородов различного строения, сернистых соединений (от 0,5 до 5 % в зависимости от содержания серы), небольшого количества кислород- и азотосодержащих соединений, а также следов металлоорганических соединений [1.2—1.7]. Химический состав масел характеризуется обычно по элементному, групповому и структурно-групповому составам.

Для низкомолекулярных углеводородных фракций (газы, бензины и др.) возможно определение индивидуального состава и строения молекул (в том числе стереоизомеров).

Для высококипящих углеводородных фракций, к которым должны быть отнесены трансформаторные масла, определение индивидуального состава (за исключением н-парафиновых и некоторых других углеводородов) невозможно в настоящее время и в обозримом будущем.

1.2.1. Углеводородная часть масла

Поскольку состав углеводородов масел весьма сложен, принято условно считать молекулу:

олефиновой, если она содержит хотя бы одну непредельную связь (масла олефиновые углеводороды не содержат);

ароматической, если она содержит хотя бы одно ароматическое кольцо независимо от наличия нафтеновых колец и алкильных цепей при отсутствии непредельных;

нафтеновой, если она содержит хотя бы одно нафтеновое кольцо независимо от наличия алкильных цепей при отсутствии ароматических циклов и непредельных связей;

парафиновой, если она не содержит ни ароматических, ни нафтеновых колец, ни непредельных связей.

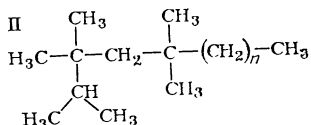
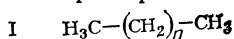
Ароматические углеводороды в свою очередь подразделяются на чисто ароматические с алкильными цепями, не содержащими нафтеновых циклов, и на нафтено-ароматические, содержащие кроме ароматических и нафтеновые циклы с алкильными цепями при ароматических и (или) нафтеновых циклах.

Насыщенные углеводороды масел, составляющие основную его часть по массе до 95 %, подразделяются на парафиновые (алканы) и нафтеновые (циклопарафины) углеводороды.

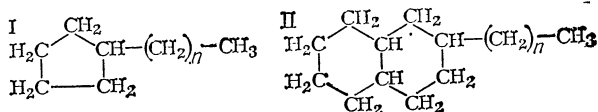
1. Парафины—насыщенные углеводороды с прямой (нормальные парафины) (I) или разветвленной (изопарафины) цепью (II) без кольчатых структур.

2. Нафтены (или циклопарафины) — насыщенные углеводороды, содержащие одно или более колец пяти- или шестичленных), каждое из которых может иметь одну или несколько прямых или разветвленных алкильных боковых цепей. В зависимости от числа колец в молекуле различают моноциклические (I), бициклические (II), трициклические нафтены и т. д.

Например:

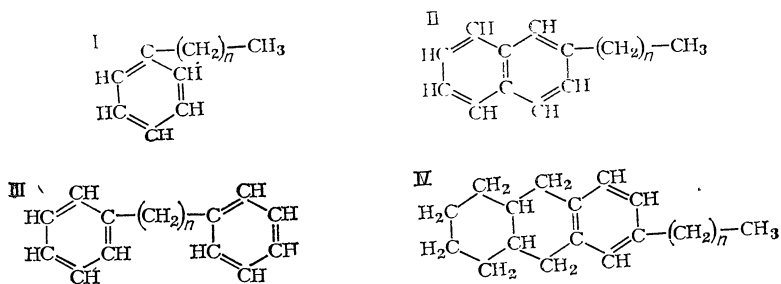


Например:



3. Ароматические углеводороды, содержащие одно (I) или несколько ароматических ядер, которые могут быть соединены с нафтеновыми кольцами (последние могут иметь или не иметь алкильные цепи и (или) боковыми парафиновыми цепями. Ароматические ядра могут быть конденсированными, как у нафталина или фенантрена (II), или же изолированными (III). Смешанные нафтено-ароматические углеводороды представлены структурой IV).

Например:



Непредельные углеводороды, т. е. углеводороды, имеющие одну или более олефиновых (ненасыщенных) связей в молекуле, обычно отсутствуют в продуктах прямой перегонки нефти и полностью отсутствуют в трансформаторных маслах.

Кроме упомянутых углеводородных компонентов в составе масла содержатся неуглеводородные соединения. Последние могут иметь соответствующий углеводородный скелет с одним, двумя, тремя и т. д. атомами серы, кислорода, азота.

Трансформаторное масло представляет собой соответствующим образом очищенную нефтяную фракцию, выкипающую при температурах около 300—400 °С. В некоторых случаях фракционный состав масла может быть более узким или же, наоборот, расширенным.

Химический состав масел характеризуется по элементному, групповому и структурно-групповому составам.

Элементный состав. Молекулы трансформаторных масел в основном состоят из углерода и водорода. Кроме них содержатся от следов до 0,3% серы, 0,1% кислорода плюс азота и следы (10^{-3} — 10^{-5} %) металлов. Зная молекулярную массу и содержание углерода и водорода, рассчитывают среднюю эмпирическую и общую формулы.

Например, насыщенные углеводороды погона 350—400 °С молдавской нефти характеризуются молекулярной массой 330, содержат 86,23% углерода и 13,64% водорода. Расчет дает среднюю эмпирическую формулу $C_{23,69}H_{44,65}$ и общую формулу $C_nH_{2n-2,73}$. Все парафиновые углеводороды характеризуются общей формулой C_nH_{2n+2} .

Общая формула характеризует водородную недостаточность.

Таблица 1.3

Углеводороды	Молекулярная масса	Массовое содержание, %		Средняя эмпирическая	Общая формула
		С	Н		
Насыщенные	351	86,40	13,53	$C_{25,25}H_{47,11}$	$C_nH_{2n-3,39}$
Ароматические:					
ЛА	306	87,31	12,69	$C_{22,3}H_{38,5}$	$C_nH_{2n-6,0}$
СА	277	89,27	10,10	$C_{20,6}H_{27,8}$	$C_nH_{2n-13,5}$
ТА	237	91,33	8,08	$C_{18,0}H_{18,8}$	$C_nH_{2n-17,2}$

Для примера в табл. 1.3 приводятся данные для насыщенных и ароматических частей погона 350—400 °С анастасиевской нефти [1.2].

Групповой состав масел характеризует их по содержанию насыщенных (парафиновых и нафтеновых) и ароматических углеводородов.

Разделение масел на указанные группы производится с помощью жидкостей колоночной хроматографии на силикагеле при соотношении по массе масла к силикагелю 1 : 10. Навеска масла фильтруется через силикагель марки АСК в колонне диаметром 50 мм и высотой 6 м. Фракцию отбирают по показателям преломления. Десорбция масла с силикагеля производится последовательно алкилатом, затем бензолом и спиртобензолом.

Из полученных растворов отгоняют растворители, и во фракциях определяется показатель преломления. Полученные отогнанные фракции объединяются по соответствующим значениям показателей преломления: насыщенные углеводороды, а далее ароматические углеводороды, которые условно подразделяются на «легкие» (от 1,48 до

1,53), «средние» (от 1,53 до 1,59) и «тяжелые» (выше 1,59) [1.2].

Насыщенные (парафино-нафтеновые) углеводороды не должны содержать ароматических, что подтверждается инфракрасными (ИК) спектрами—отсутствием в них полосы 1610 см^{-1} , удельной дисперсией меньше 100 и отрицательной формолитовой реакцией по Настюкову [1.6].

Групповой состав дает общее представление о содержании в масле насыщенных и ароматических углеводородов и самое предварительное представление о составе этих групп углеводородов.

Выше указывалось, что глубина химической характеристики масла зависит от применяемых средств разделения его и методов исследования продуктов разделения.

К методам разделения относятся адсорбционное разделение на насыщенную и ароматические части, разгонка на относительно узкие погоны, удаление n-парафиновых углеводородов методом депарафинизации, термодиффузионное разделение на фракции, отличающиеся по геометрии, компактности молекул и др.

К методам исследования продуктов разделения кроме обычных для определения физико-химических показателей относятся методы масс- и молекулярной спектроскопии.

С помощью масс-спектров можно количественно определить типы углеводородов по водородной недостаточности—общим формулам и распределению по молекулярным массам. Исследование масс-спектров масел ведут по методам, разработанным для насыщенных и ароматических углеводородов [1.7]. Например, для насыщенных углеводородов с помощью масс-спектрометрии удается количественно определить содержание парафиновых углеводородов, раздельно нормального и изостроения, нафтенных углеводородов раздельно моно-, би-, три-, тетра-, пента- и гексациклических нафтенных.

По ИК-спектрам удается определять концентрацию боковых цепей в зависимости от их длины, судить о степени разветвленности парафиновых цепей, оценивать содержа-

ние изолированных и геминальных $-\text{C} \begin{matrix} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \text{CH}_3 \end{matrix}$ метильных

групп и устанавливать общее содержание ароматических колец [1.8].

Ультрафиолетовые (УФ) спектры поглощения характеризуют ароматические углеводороды, отличающиеся по

структуре и типам ядер (бензолные, нафталиновые, антраценовые, фенантроновые, хризеновые). Для количественного их анализа используют метод, описанный в [1.9].

Спектральные исследования в ИК- и УФ-областях поглощения и масс-спектры позволяют в настоящее время определить состав и дать наиболее исчерпывающую информацию о структуре изучаемых трансформаторных масел. Этот комплекс данных в сочетании с физико-химическими параметрами помогает разобраться и определить зависимость свойств той или иной смеси от содержания тех или иных групп углеводов.

Рассмотрим на примере погонов 300—350 и 350—400 °С анастасиевской нефти, из которых вырабатывается большая часть трансформаторных масел, состав насыщенных и ароматических углеводов, определенный методами масс-, ИК- и УФ-спектроскопии.

В табл. 1.4 приведены результаты масс-спектрального анализа насыщенной части погонов 300—350 и 350—400 °С этой нефти — первой и десятой фракций термодиффузионного разделения этих погонов [1.2].

Результаты анализа этих же продуктов по ИК-спектрам приведены в табл. 1.5. Содержание —CH₂— и —CH₃ групп дано в парафиновых углеводородах и алкильных цепях нафтеновых углеводородов.

Изопарафиновые углеводороды содержат метильные или диметильные и изопропильные заместители. Как правило, в изопарафиновых углеводородах присутствуют изопреноидные [1.10].

С увеличением молекулярной массы фракции и повышением их температуры кипения количество нафтеновых углеводов растет, а изопарафиновых убывает.

Таблица 1.4. Состав (в молярных долях) насыщенных углеводов по масс-спектрам, %

Фракция ТДР	Изопарафи- новые	Нафтеновые (по степени цикличности)					
		Моно-	Би-	Три-	Тетра-	Пента-	Гекса-
<i>Погон 300—350 °С</i>							
Первая	51,4	22,3	14,1	5,2	5,0	2,0	—
Десятая	3,3	1,4	10,9	20,9	42,5	21,0	—
<i>Погон 350—400 °С</i>							
Первая	70,5	10,5	11,8	4,7	2,5	—	—
Десятая	1,9	—	8,7	20,0	34,8	19,7	14,9

Таблица 1.5. Анализ насыщенных углеводородов ИК-спектрам (в массовых долях, %)

Характеристика цепей	Погон 300—350°C			Погон 350—400 °C		
	Исходный продукт	Фракция ТДР		Исходный продукт	Фракция ТДР	
		1	10		1	10
Содержание—CH ₃ -групп	23,7	24,0	24,0	22,0	19,1	25,4
Содержание—(CH ₂) _n групп в открытых цепях различной длины:						
n ≥ 6	10,1	24,6	2,8	13,4	27,0	4,2
Σn=4,5,6	18,4	32,8	4,4	20,7	37,4	5,6
n=3	4,0	7,0	2,7	5,3	5,7	3,0
n=2	3,1	2,7	1,8	3,4	2,1	1,7
n=1	1,8	1,2	1,9	1,5	3,5	1,7
Сумма—CH ₂ -групп	27,3	43,7	10,8	30,9	48,7	12,0
Сумма—CH ₂ +CH ₃ -групп	51,0	67,7	34,8	52,9	67,8	37,4

Среди нафтеновых углеводородов (нафтенов) трансформаторных масел преобладают нафтены с 1, 2, 3 и 4 циклами. С повышением температуры кипения цикличность нафтеновых углеводородов повышается. Нафтены с 5 и 6 циклами концентрируются во фракциях, кипящих выше 350 °C.

В [1.10] имеются указания, что среди нафтеновых циклов трансформаторных масел преобладают шестичленные. Нафтеновые ядра, как правило, имеют не более одной длинной цепи. Среди других заместителей преобладают метильные радикалы.

Исследование ароматических фракций ведется методами УФ- и масс-спектропии. По масс-спектрам ароматической части удается определить количество ароматических углеводородов, характеризующихся одинаковой водородной недостаточностью, т. е. количество углеводородов, имеющих общие формулы C_nH_{2n-6}, C_nH_{2n-8}, ..., C_nH_{2n-24}, и распределение их по молекулярным массам. Поскольку алкилнафталиновые углеводороды характеризуются формулами, где коэффициент водородной недостаточности от —12 до —24, можно, используя только результаты масс-спектрального анализа, определить количество алкилбензолов (C_nH_{2n-6}), бензольных углеводородов с одним нафтеновым кольцом—тетралины и инданы (C_nH_{2n-8}) и бензольных углеводородов с двумя нафтеновыми циклами (C_nH_{2n-10}) —динафтобензолы.

По УФ-спектрам удается определить количественно, сколько во фракции бензольных, нафталиновых, фенантре-

новых и других ароматических углеводородов. При этом если говорят о центральных бензольных углеводородах, то в их число включают все углеводороды, содержащие бензольное кольцо, т. е. собственно бензольные углеводороды, содержащие алкильные цепи, но не содержащие нафтеновые циклы, называемые алкилбензолами, а также нафтенно-ароматические углеводороды с бензольным кольцом независимо от числа нафтеновых циклов.

Сочетание результатов масс- и УФ-спектроскопии позволяет определить содержание алкилароматических и нафтенно-ароматических углеводородов с определенным числом ароматических и нафтеновых циклов, например количество алкилбензолов и бензольных углеводородов с 1—4 нафтеновыми циклами.

Характеристика ароматических фракций погонов 300—350 и 350—400 °С анastasиевской нефти по данным УФ-спектроскопии приведена в табл. 1.6.

«Легкие» ароматические углеводороды содержали от 35 до 66 % насыщенных углеводородов, поэтому они не подвергались масс-спектральному анализу.

Таблица 1.6. Показатели ароматических углеводородов (в массовых долях, %) ароматической части погонов 300—350 и 350—400 °С анastasиевской нефти [1.2]

Погон, °С	по УФ-спектрам				по масс-спектрам						
	Бензольные	Нафталиновые	Фенантроновые	Насыщенные	$C_n H_{2n-x}$ где x						
					-6	-8	-10	-12	-14	-16	-18
«Легкие»											
300—350	33	1	—	66	—	—	—	—	—	—	—
350—400	64	1	—	35	—	—	—	—	—	—	—
«Средние»											
300—350	50	45	5	—	10,0	9,3	9,9	22,7	28,2	15,0	2,7
350—400	47	46	7	—	7,7	7,5	7,4	17,3	24,4	16,3	19,5
«Тяжелые»											
300—350	43	37	20	—	5,6	1,6	1,7	10,7	23,8	27,4	29,2
350—400	30	20	50	—	5,7	2,3	2,2	3,6	11,9	23,6	50,7

Ароматические углеводороды трансформаторных масел состоят из углеводородов, содержащих бензольные, нафталиновые и фенантроновые структуры. Антраценовые, пиреновые и хризеновые углеводороды практически отсутствуют—3093

Таблица 1.7. Содержание алкилароматических и нафтено-ароматических соединений 300—350°C анастасиевской нефти и во фракциях термодиффузии

Общая формула	Исходный продукт							
	Углеводороды							
	бензольные		нафталиновые		фенантреновые		бензольные	
	Число нафтеновых колец	Массовая доля, %	Число нафтеновых колец	Массовая доля, %	Число нафтеновых колец	Массовая доля, %	Число нафтеновых колец	Массовая доля, %
C_nH_{2n-6}	0	10,0 ¹	—	—	—	—	0	19,8 ¹
C_nH_{2n-8}	1	9,3 ²	—	—	—	—	1	13,1 ²
C_nH_{2n-10}	2	9,9 ³	—	—	—	—	2	6,8
C_nH_{2n-12}	3	8,8	0	13,9 ⁴	—	—	3	3,0
C_nH_{2n-14}	4	6,2	1	22,0	—	—	4	1,0
C_nH_{2n-16}	5	2,8	2	12,2	—	—	5	0,3
C_nH_{2n-18}	6	0,5	3	1,1	0	3,5 ⁵	6	—
C_nH_{2n-20}	—	—	4	2,0	1	—	—	—

¹Алкилбензольные углеводороды.
²Тетралины+инданы.
³Динафтобензолы.
⁴Алкилнафталиновые углеводороды.
⁵Алкилфенантреновые углеводороды.

входят в трансформаторных маслах и содержатся во фракциях, выкипающих выше 400 °С.

Кроме алкилбензолов в маслах имеются в большом количестве бензольные углеводороды, содержащие от одного до четырех нафтеновых циклов. Такие бензольные углеводороды содержатся в большом количестве даже во фракции «тяжелых» ароматических углеводородов.

Ароматические углеводороды представлены в значительной части смешанными структурами, содержащими около половины нафтеновых колец и алкильных цепей, роль которых возрастает с повышением температуры их кипения.

Наибольшее количество ароматических углеводородов представлено углеводородами, содержащими бензольное кольцо, меньшее—содержащими нафталиновую структуру. Фенантреновых углеводородов в маслах мало.

Для иллюстрации сказанного в табл. 1.7 приведено содержание алкилароматических и нафтено-ароматических углеводородов в «средней ароматике» погона 300—350 °С анастасиевской нефти и термодиффузионных фракциях разделения этого продукта. Значения получены путем расчета на основании данных анализа по масс- и УФ-спектрам [1.2].

тических углеводородов в средней ароматической части
фузионного ее разделения

Вторая фракция ТДР				Десятая фракция ТДР					
Углеводороды				Углеводороды					
нафталиновые		фенантреновые		бензольные		нафталиновые		фенантреновые	
Число нафтеновых колец	Массовая доля, %	Число нафтеновых колец	Массовая доля, %	Число нафтеновых колец	Массовая доля, %	Число нафтеновых колец	Массовая доля, %	Число нафтеновых колец	Массовая доля, %
—	—	—	—	0	3,9 ¹	—	—	—	—
—	—	—	—	1	6,4 ²	—	—	—	—
—	—	—	—	2	12,0	—	—	—	—
0	26,5 ⁴	—	—	3	14,7	0	—	—	—
1	20,3	—	—	4	9,5	1	18,6	—	—
2	8,1	—	—	5	5,0	2	16,2	—	—
3	1,1	0	3,9 ⁵	6	1,0	3	1,2	0	2,8 ⁵
4	—	1	—	—	—	—	—	1	5,0

Прежде всего обращает на себя внимание большое количество в «средней ароматике» нафтенно-ароматических углеводородов. Так, доля их в числе бензольных составляет около 80 %, а в числе нафталиновых—около 60 %, при этом число нафтеновых колец в бензольных углеводородах от 1 до 6, а в нафталиновых—от 1 до 4.

При термодиффузионном разделении этого продукта в последней, наиболее тяжелой десятой фракции ТДР неожиданно концентрируются бензольные углеводороды, при этом состав бензольных углеводородов меняется; повышение содержания их происходит за счет бензольных углеводородов с большим числом нафтеновых колец.

Структурно-групповой состав характеризует нефтепродукт по среднему отношению структурных групп—ароматических и нафтеновых колец и парафиновых цепей [1.6].

Структурно-групповой состав дает предварительное представление о составе масла, поскольку не указывает, каким образом эти структурные группы соединяются в молекулах.

Существуют два метода интерпретации результатов структурно-группового анализа. Первый состоит в определении числа колец (или цепей) в гипотетической «средней» молекуле образца, т. е. молекуле, содержащей струк-

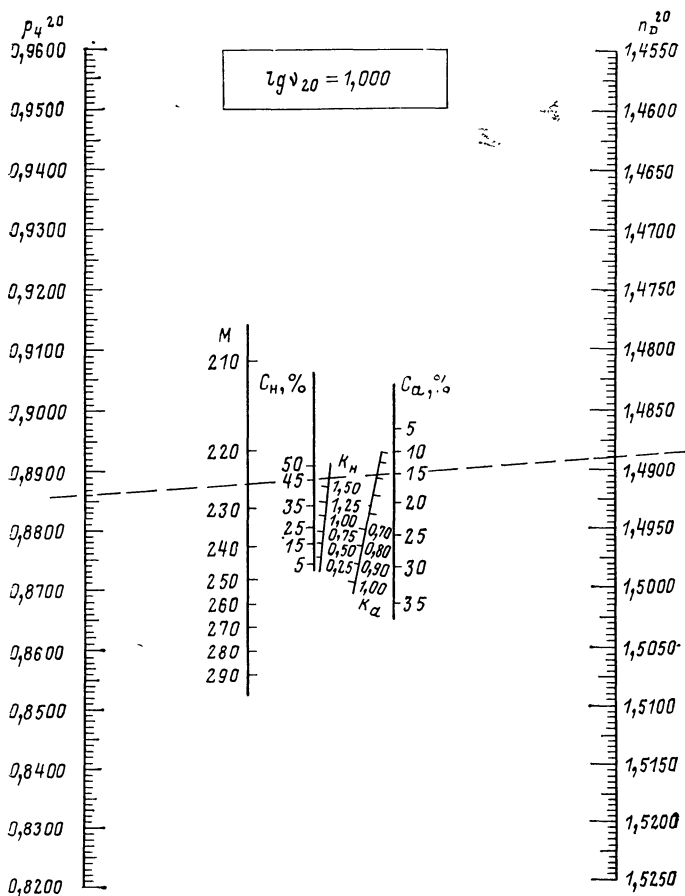


Рис. 1.2. Номограмма для определения структурно-группового состава трансформаторных масел ($\lg \nu_{20}=1$)

турные группы в количествах, найденных структурно-групповым анализом. Обычно обозначают через K_a количество ароматических колец, через K_n —количество нафтеновых циклов, через $K_o=K_a+K_n$ —общее число колец.

Другой метод интерпретации заключается в определении процентного содержания углеродных атомов в ароматической (C_a), нафтеновой (C_n) и парафиновой (C_p) структурах.

Данные о структурно-групповом составе получаются на основании легко определяемых физических констант масел, таких, как плотность ρ_4^{20} , коэффициент преломления

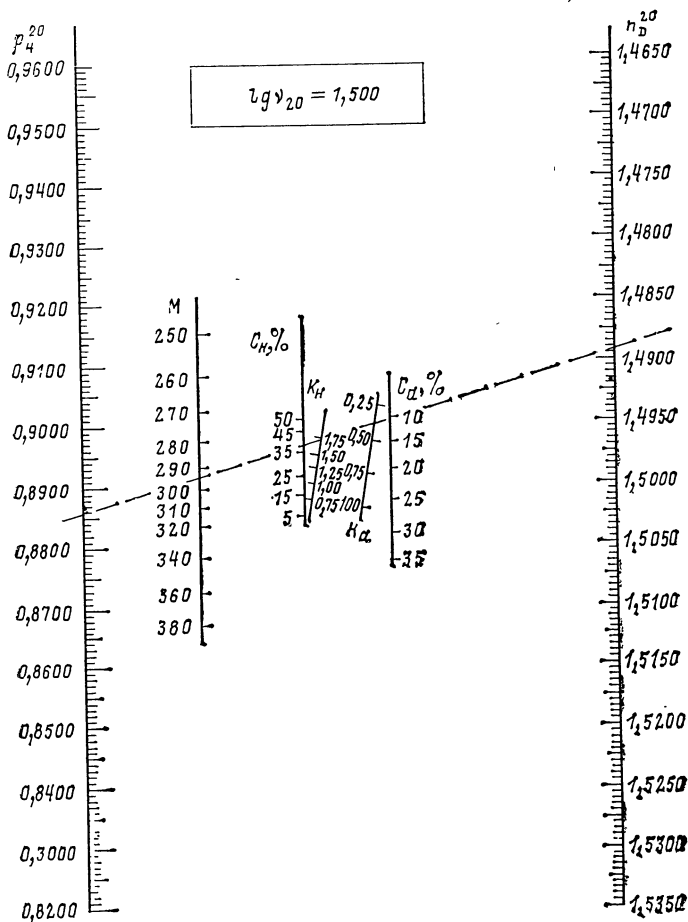


Рис. 1.3. Номограмма для определения структурно-группового состава трансформаторных масел ($\lg \nu_{20} = 1,5$)

n_D^{20} , молекулярная масса M , кинематическая вязкость ν , содержание углерода C и водорода H .

Известны различные модификации структурно-группового анализа, методы СНМ, ρM , $\rho \nu$ и др. подробно описаны в [1.6]. Для трансформаторных масел весьма удобен метод, основанный на экспериментально определяемых значениях ρ_4^{20} , n_D^{20} , ν_{20} .

На рис. 1.2 и 1.3 приведены номограммы, позволяющие сравнительно просто осуществить структурно-групповой

анализ масел на основании известных физических показателей. Порядок пользования номограммами иллюстрируем следующим примером.

Требуется определить содержание структурных элементов в масле, характеризующемся следующими показателями:

1) кинематическая вязкость при температуре $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ $\nu_{20}=26,8\text{ мм}^2/\text{с}$;

2) показатель преломления $n_D^{20}=1,4890$;

3) плотность $\rho_4^{20}=0,8860$.

Сначала вычисляют значение десятичного логарифма вязкости, которое составляет 1,428. По номограмме на рис. 1.2 находим для $\rho_4^{20}=0,8860$ и $n_D^{20}=1,4890$, $C'_a=15\%$; $C'_n=45\%$; $K'_a=0,40$; $K'_n=1,62$; $M'=226$. По номограмме на рис. 1.3 находим для $\rho_4^{20}=0,8860$ и $n_D^{20}=1,4890$ $C''_a=12\%$; $C''_n=39\%$; $K''_a=0,38$; $K''_n=1,75$; $M''=295$. Поскольку значение логарифма вязкости исследуемого масла 1,428 находится в промежутке между значениями $\lg \nu_{20}=1,000$ и $\lg \nu_{20}=1,500$, то и значения, характеризующие количество структурных элементов, находятся в промежутке между значениями, которые были определены из номограмм. По правилу линейной экстраполяции вычисляют искомые значения:

$$C_a = C'_a - \frac{\lg \nu_{20} - \lg 10}{\lg 10} (C'_a - C''_a);$$

$$C_a = 5 - \frac{1,428 - 1,000}{1,000} (15 - 12) = 14,0.$$

Аналогично вычисляют:

$$C_n = 45 - \frac{1,428 - 1,000}{1,000} (45 - 39) = 42,0;$$

C_n получают из соотношения

$$C_n = 100 - (C_a + C_n);$$

$$C_n = 100 - (14,0 + 42,0) = 44,0;$$

$$K_a = 0,40 - \frac{1,428 - 1,000}{1,000} (0,40 - 0,38) = 0,39;$$

$$K_n = 1,62 + \frac{1,428 - 1,000}{1,000} (1,75 - 1,62) = 1,67;$$

$$M = 226 + \frac{1,428 - 1,000}{1,000} (295 - 226) = 246.$$

Таблица 1.8. Характеристики отечественных и зарубежных трансформаторных масел по физическим показателям и структурно-групповому составу

№ п/п.	Характеристика масел	Вязкость, мм ² /с (сСт), при		Плотность ρ_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Молекулярная масса	Структурно-групповой массовый состав, %					
		20°C	50°C				Массовая доля углерода в структурах, %			Количество колец в усредненной молекуле		
							в ароматических кольцах C_a	нафтеновых циклах C_H	в парафиновых цепях C_P	ароматических K_a	нафтеновых K_H	всего K_0
<i>Отечественные</i>												
1	Из сибирских нефтей ТСп (селективной очистки)	24,8	8,4	0,8567	1,4750	277	9,25	31,56	59,20	0,32	1,18	1,50
2	Из сахалинских нефтей ТКп (кислотной очистки)	17,4	6,1	0,8934	1,4902	235	11,69	52,35	35,93	0,33	1,91	2,24
3	Из анастасиевской нефти ТКп (кислотной очистки)	15,4	5,5	0,8942	1,4960	248	18,88	37,36	43,87	0,56	1,51	2,07
4	Из анастасиевской нефти Т-750 (кислотной очистки)	24,6	7,9	0,8937	1,4945	254	17,11	35,59	43,36	0,53	1,61	2,13
5	Из туркменских нефтей ТСп (гидроочистки)	24,0	8,2	0,8604	1,4760	276	8,65	34,40	59,96	0,29	1,38	1,67
6	Из бакинских нефтей Т-1500 (кислотной очистки)	20,4	6,9	0,8785	1,4860	260	14,23	36,80	49,10	0,44	1,47	1,91
7	Из анастасиевской нефти ТАп (адсорбционной очистки)	27,0	8,5	0,8979	1,5040	253	25,62	26,26	42,12	0,80	1,07	1,87
<i>Зарубежные</i>												
8	„Шелл“, Англия	27,6	8,9	0,8793	1,4810	251	8,00	45,00	47,00	0,24	1,85	2,09
9	Диала ДХ, „Шелл“	20,6	6,9	0,8680	1,4750	251	2,92	51,18	45,89	0,09	1,88	1,97
10	В, „Шелл“	34,5	10,0	0,8803	1,4809	264	4,15	52,43	43,43	0,13	2,08	2,21
11	Диала С, „Шелл“, Египет	33,1	9,8	0,8701	1,4757	273	1,88	49,67	48,45	0,06	1,99	2,06
12	„Детройт Эдисон компани“, США	21,1	7,2	0,8883	1,4885	248	12,48	46,95	40,57	0,37	1,77	2,14
13	ЭССО, юнивольт-84, Франция	33,3	11,1	0,8700	1,4820	275	14,24	31,30	54,46	0,41	1,37	1,78
14	ВТS, UCH-65-68-45, СССР	36,8	10,6	0,8954	1,4955	255	17,35	39,42	42,23	0,34	1,80	2,14
15	TGR 17580 TREG, ГДР	23,4	8,1	0,8972	1,4972	290	16,40	38,90	44,70	0,43	1,65	2,08

Результаты структурно-группового анализа, полученные с помощью упомянутых номограмм, хорошо согласуются с данными, полученными по методам *нрМ* [1.12].

В случае анализа масел из сернистых нефтей вносится поправка ΔK , которая вычитается из значения K_H :

$$\Delta K = 0,0008 MS,$$

где M —молекулярная масса масла; S —массовое содержание серы в масле, %.

Для значения K_a поправка не вычисляется.

Большинство опубликованных данных о химическом составе трансформаторных масел получено методами структурно-группового анализа.

В табл. 1.8 сведены данные лаборатории нефти ВТИ по физическим показателям и структурно-групповому составу товарных отечественных и зарубежных масел. В табл. 1.9 приведены данные той же лаборатории по груп-

Таблица 1.9. Групповой массовый состав, %, отечественных и зарубежных трансформаторных масел

№ по табл. 1.8	Масло	Углеводороды				
		насыщен- ные	ароматические			
			всего	бензолъ- ные	нафталино- вые	фенантре- новые
1	ТСп	85,5	14,5	13	1	0,5
3	ТКп	59	41	26	12	3
6	Т-1500	77	23	16	5	2
7	ТАп	67	33	25	5	3
8	„Шелл“, Англия	91,5	8,5	7	1,5	—
12	„Детройт Эдисон компа- ни“.	78	22	17	4	1
13	ЭССО, Юнивольт-84	79	21	15	3	3
14	ВТСУСН-65-68-45	85	15	9	4	2

повому составу этих масел с дифференциацией ароматических углеводородов на бензолъные, нафталиновые и фенантренные.

Из данных табл. 1.8 и 1.9 следует, что масла из анатасиевской нефти (№ 3, 4, 7) характеризуются высокими значениями плотности и показателя преломления, содержат много ароматических углеводородов (30—40 %); среди них преобладают углеводороды с бензолъным кольцом, значительная часть их согласно дополнительным исследо-

ваниям содержит нафтеновые циклы. На большое количество ароматических углеводородов в маслах из анастасиевской нефти также указывают данные табл. 1.6. У этих масел 17—26 % углерода находится в ароматических циклах; в «усредненной» молекуле масла содержится 0,5—0,8 ароматических колец.

Существенно меньшее количество ароматических углеводородов содержится в маслах селективной очистки из сибирских (№ 1) и из туркменских нефтей, полученных с применением метода гидроочистки (№ 5).

В масле № 5 содержится всего лишь 14,5 % ароматических углеводородов, в том числе 13 % бензолных.

Еще меньшее количество ароматических углеводородов содержится в большинстве зарубежных масел (6—10 %). Масло из США (№ 12) по своим физическим показателям и по структурно-групповому и групповому составам близко к отечественному маслу Т-1500 (№ 6), и они оба содержат несколько больше ароматических углеводородов (21—23 %), чем масла фирмы «Шелл».

Составы насыщенных углеводородов масел существенно различаются в зависимости от происхождения используемой для переработки нефти.

В табл. 1.10 приведен состав насыщенной части трансформаторных масел, полученных из дистиллятов, выкипающих при 300—400 °С из различных нефтей. Все масла по Таблица 1.10. Состав парафиновых и нафтеновых углеводородов в трансформаторных маслах адсорбционной очистки различного происхождения (данные масс-спектрометрии) [1.7]

Тип углеводородов	Содержание углеводородов в масле из нефти, %			
	месторождения „Нефтяные камни“	сиазанской	туймазинской	ромашкинской
<i>Парафиновые</i>				
С прямой связью	1,6	1,2	Следы	Следы
Разветвленного строения	11,9	13,7	21,0	26,4
<i>Нафтеновые</i>				
Моно-циклические	12,3	10,8	11,9	15,8
Би-циклические	14,3	12,5	11,0	12,6
Три-циклические	12,9	10,8	7,4	7,8
Тетра-циклические	12,0	12,5	5,0	4,5
Пента-циклические	7,2	5,2	1,8	0,5
Всего	72,2	66,7	58,1	67,6

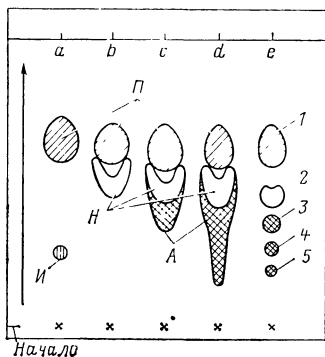


Рис. 1.4. Хроматограмма в тонком слое различных электроизоляционных масел:

a — чисто парафинистое масло; **b** — масло, не содержащее ароматических соединений (содержит парафиновые и нафтеновые структуры); **c** — масло, содержащее парафиновые, нафтеновые и небольшое количество бициклических ароматических углеводородов; **d** — масло, содержащее парафино-нафтеновые, би- и трициклические (ряда фенантрена) ароматические углеводороды; **e** — искусственная смесь различных индивидуальных углеводородов: **1** — октадекан; **2** — фенилциклогексан; **3** — 2,6-диметилнафталин; **4** — фенантрен; **5** — 1,4-дифенилбутadiен; **П** — парафиновые углеводороды (желто-коричневый цвет); **Н** — нафтеновые углеводороды (коричнево-синий цвет); **А** — ароматические углеводороды (желто-зеленый цвет); **И** — ингибитор (сине-фиолетовый цвет); 2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол

ароматических соединений, продуктов окисления, а также различных ингибирующих добавок. С помощью такого метода можно дифференцировать масла, различающиеся происхождением, проследить изменения состава масел в процессе очистки и т. д.

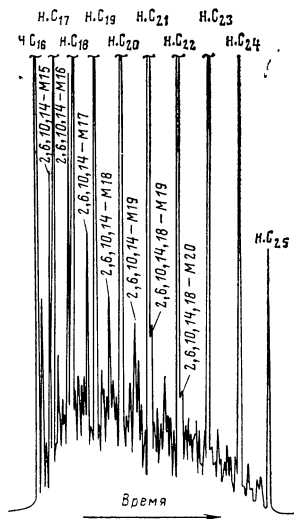
Хроматография в тонком слое представляет собой адсорбционный микрометод. Работа проводится на тонких слоях специально приготовленного силикагеля, наносимых на стеклянные пластинки. Последние вместе с каплями анализируемого продукта погружаются в растворитель, который сравнительно быстро перемещается вверх по слою силикагеля, при этом вследствие различных скоростей передвижения отдельных групп углеводородов масла, которые разделяются на структурные компоненты. Обработка хроматограммы специальными реактивами позволяет выя-

лучены методом адсорбционной очистки в близких условиях.

Так, насыщенные углеводороды масел из бакинских нефтей (месторождения «Нефтяные камни», сиазанской) содержат относительно мало изопарафиновых углеводородов и относительно много нафтеновых, в том числе три-, тетра- и пентациклических, по сравнению с насыщенными углеводородами масел, полученных из восточных сернистых нефтей (туймазинской и ромашкинской).

Интересные данные по углеводородному составу трансформаторных масел получены методом хроматографии в тонком слое [1.12]. Этот метод привлекает точностью, быстротой, простотой применяемой аппаратуры и позволяет определять содержание в маслах аро-

Рис. 1.5. Хроматограмма насыщенных углеводородов C_{16} — C_{25} фракции 300—400 °С сургутской нефти. Показаны пики нормальных парафиновых и изопреноидных углеводородов. Капиллярная колонка 50 м; фаза — апиезон L; линейное программирование температуры 200 °С, скорость 2 °С/мин



вить различно окрашенные пятна, соответствующие определенным компонентам (рис. 1.4).

В последние годы делают попытки использовать метод газожидкостной хроматографии.

В методе газожидкостной хроматографии используется различная растворимость разделяемых углеводородных компонентов в жидком растворителе, который наносят на твердый адсорбент-носитель. При промывании колонки каким-либо инертным газом происходит распределение компонентов по зонам по длине колонки и их разделение.

При прохождении смеси газа-носителя и паров испытуемых жидкостей мимо детектора, в качестве которого используют высокочувствительный катарометр, фиксируется изменение теплопроводности газовой смеси.

Известны и другие виды детекторов, например ионизационного типа и т. д. Сигналы детектора регистрируются с помощью электронного самопишущего потенциометра в виде хроматограммы, пики которой соответствуют наличию в газе-носителе компонентов, заставляющих детектор реагировать. По местоположению отдельных пиков можно определить качественный состав смеси; количественные определения производят путем вычисления площадей и измерения высоты пиков с введением коэффициентов чувствительности.

Большая работа в области газожидкостной капиллярной хроматографии парафиновых и нафтеновых углеводородов проведена А. А. Петровым [1.11].

Поскольку газожидкостная хроматография является методом определения индивидуальных соединений, естественно, что наибольший успех она получила в тех областях, где применение этого метода наиболее возможно.

Парафиновые углеводороды в этом отношении представляют более удачный объект, чем нафтеновые. Парафиновые углеводороды нефтей представлены сравнительно небольшим количеством структур (среди изомеров), в то время как нафтеновые углеводороды (в особенности в высококипящих фракциях порядка 300—400 °С) присутствуют в виде большого числа структур, концентрация каждой из которых весьма незначительна.

Поэтому при газожидкостном хроматографическом анализе высококипящих фракций, даже при использовании высокоэффективной капиллярной колонки, хроматограмма фракции 300—400 °С (рис. 1.5) представляет собой неразделенный «горб» нафтеновых углеводородов, на фоне которого вырисовываются отдельными пиками нормальные парафиновые углеводороды (благодаря большему концентрации отдельным соединениям). Кроме нормальных парафиновых углеводородов н. С₁₆—н. С₂₅ довольно четко представлены углеводороды изопреноидного строения, например 2-, 6-, 10-, 14- тетраметилпентадексан (2, 6, 10, 14—М15) и др.

1.2.2. Неуглеводородные компоненты трансформаторных масел

В число неуглеводородных компонентов трансформаторного масла входят асфальто-смолистые вещества, серо- и азотсодержащие органические соединения, нафтеновые кислоты, эфиры, спирты и соединения, содержащие металлы.

а) Асфальто-смолистые вещества

В процессе очистки трансформаторных дистиллятов из них обычно удаляется большая часть асфальто-смолистых веществ. Содержание последних в готовом трансформаторном масле, как правило, не превышает 1,0—2,5%. Несмотря на такую сравнительно невысокую концентрацию, некоторые из соединений этого типа оказывают существенное влияние на эксплуатационные свойства трансформаторных масел. Асфальто-смолистые соединения придают трансформаторному маслу характерный цвет; некоторые из них обладают ингибирующим действием, другие, наоборот, угнетают, пассивируют антиокислительные присадки; наконец, смолы при окислении переходят в состав осадка.

В [1.12] дана следующая классификация асфальто-смолистых веществ:

1. Нейтральные смолы — соединения, растворимые в петролейном эфире¹ и нефтяных фракциях, обладающие жидкой или полужидкой консистенцией; плотность их около 1,0.

2. Асфальтены — твердые вещества, нерастворимые в петролейном эфире, но растворимые в бензоле и соединениях ряда бензола, хлороформе, сероуглероде; плотность их более 1.

3. Карбены — вещества, нерастворимые в обычных растворителях и лишь частично растворимые в пиридине и сероуглероде.

Таблица 1.11. Элементный состав (в процентах) смол и асфальтенов [1.12]

Характер смол, асфальтенов	С	Н	О	S	N
<i>Смолы (молекулярная масса 450—900)</i>					
Из грозненской парафинистой нефти:					
нерастворимые в феноле	86,60	11,50	1,52	0,38	—
растворимые в феноле	86,83	10,52	2,23	0,42	—
Из карачухурской нефти:					
нерастворимые в феноле	87,24	12,08	0,41	0,27	—
растворимые в феноле	87,58	10,62	1,54	0,35	—
Из грозненской беспарафиновой нефти:					
десорбированные из силикагеля	84,62	10,21	3,42	0,58	1,17
четырёххлористым углеродом					
то же бензолом	83,86	10,10	4,22	0,65	1,17
то же смесью ацетона и бензола	81,25	10,00	5,41	1,16	2,18
Из ставропольской нефти (выделены на силикагеле)	82,97	9,56	3,13	3,47	0,87
Из палванташской нефти (выделены на силикагеле)	86,32	9,40	2,35	0,94	0,99
Из эмбенских масляных нефтей (нерастворимые в феноле)	84,18	11,21	2,80	1,31	0,50
Из туймазинской нефти (нерастворимые в феноле)	79,84	11,50	—	2,84	0,14
<i>Асфальтены (молекулярная масса около 1900)</i>					
Из ставропольской нефти	80,16	8,08	6,64	3,90	1,22
Из палванташской нефти	87,17	8,30	1,75	1,68	1,10

¹ Легкая нефтяная фракция, выкипающая при температурах в пределах от 45 до 95 °С, обычно не содержит ароматических и нафтеновых углеводородов, а также сернистых соединений.

4. Асфальтогеновые кислоты и их ангидриды — отличаются от нейтральных смол кислым характером, нерастворимостью в петролейном эфире и растворимостью в спирте.

Асфальтены и нейтральные смолы представляют собой кислородсодержащие полициклические соединения, имеющие не более одной двойной связи. Специфические реакции позволили определить в составе смол ароматические ядра, серу и азот, на основании чего их относят к нейтральным полициклическим гетеросоединениям.

В табл. 1.11 приведен элементный состав смол различных нефтей, дающий представление о соотношении между углеводородной частью, серой, азотом и кислородом в этих соединениях [1.12].

Структурно-групповой анализ смол (табл. 1.12) свидетельствует о наличии в их составе полициклических структур, главным образом ароматических. В некоторых случаях количество ароматических и нафтеновых структур примерно одинаково.

Таблица 1.12. Структурно-групповой состав смол [1.12]

Смола	Число колец (на среднюю молекулу)		
	общих	ароматических	нафтеновых
Растворимая в пропане, из туймазинской нефти	5	3,4	1,6
Растворимая в пропане, из эмбенских масляных нефтей	5	2,7	2,3
Из дистиллята эмбенских смолистых нефтей	4,5	3,7	0,8
Из мухановского масляного дистиллята	5—6	3,3—3,8	2—2,2
Из небитдагского масла серно-кислотной очистки	4—5	2,6—3,3	1,4—1

б) Сернистые соединения

Сернистые соединения содержатся во всех нефтях, однако количество их варьирует от десятых долей процента до 20% (по массе) и это оказывает существенное влияние на свойства нефтей и определяет особенности их переработки.

Достаточно подробные данные по химии сернистых соединений, содержащихся в нефтях, приведены в [1.4—1.6, 1.12].

Если в низкокипящих фракциях нефти (бензине, керосине и др.) установлено наличие почти всех типов сернистых соединений, то фракции, выкипающие при температурах выше 200 °С, характеризуются сернистыми соединениями циклической структуры, главным образом ароматического характера.

При фракционной разгонке нефти значительная часть сернистых соединений концентрируется в масляных фракциях и остаточных продуктах.

Характеристика отдельных масляных фракций сернистой нефти [1.12]

	ν , при 50 °С мм ² /с (сСт)	Сера, %
Маловязкий дистиллят	7,4—8,0	1,4—1,7
Дистиллят средней вязкости	12,5—14,0	1,5—1,7
Вязкий дистиллят	—	1,5—1,7
Гудрон после отбора масляных фракций	—	2,4—2,6

В дистиллятах из сернистых нефтей восточных районов СССР, соответствующих трансформаторному маслу, содержится 1,4—1,7% серы. В товарных трансформаторных маслах из этих нефтей содержание серы благодаря очистке ниже — как правило, не более 0,4%. В трансформаторных дистиллятах из нефтей бакинских месторождений содержание серы незначительно (менее 0,2%).

Идентификация сернистых соединений нефти связана с концентрированием и выделением их из различных нефтяных фракций. Выделение сернистых соединений можно осуществлять физическими и химическими методами. Одним из наиболее рациональных методов концентрирования сернистых соединений признан адсорбционный [1.6, 1.12].

Учитывая значительные трудности, связанные с выделением и идентификацией содержащихся в масле сераорганических соединений, предприняты удачные попытки определения структурно-группового состава высокосернистых масел (содержание серы порядка 3%) и сераароматических концентратов.

В [1.6] описана методика, с помощью которой можно определить среднюю молекулярную массу и кольцевой состав сераорганических соединений без выделения их для анализа. Указывается, что методика применима при значительном содержании серы в нефтяном продукте.

Основными классами сернистых соединений нефти являются следующие:

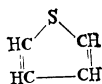
Меркаптаны (тиолы). Соединения этого класса харак-

теризуются химической формулой RSH , где R — радикал соответствующего парафинового углеводорода с прямой или разветвленной цепью или радикал циклического углеводорода (ароматического или нафтенowego).

Сульфиды (тиаалканы). Эти соединения характеризуются формулой $R-S-R_1$, где R и R_1 — радикалы соответствующих углеводородов.

Дисульфиды (дитиаалканы). Строение этих соединений отвечает химической формуле $R-S-S-R_1$.

Тиофены. В основе строения этих соединений лежит пятичленное кольцо, в состав которого входит атом серы. Например:



Некоторые из названных выше классов сернистых соединений найдены в трансформаторном дистилляте (предельные температуры кипения 300—400 °С) туймазинской нефти.

Среди сернистых соединений, содержащихся в товарных трансформаторных маслах, могут находиться коррозионно-активные соединения. К числу последних относят все сераорганические соединения, которые при взаимодействии со ртутью образуют сульфиды. Методика предусматривает восстановление сульфидов в токе водорода до сероводорода, который затем растворяют в воде и количественно определяют путем титрования обычными методами. Результаты выражают в виде количества «коррозионной» серы.

Содержание „общей“ и „коррозионной“ серы в различных образцах трансформаторного масла [1.12]

№ образца	„Коррозионная“ сера, %	„Общая“ сера, %
1	0,00030	0,50
2	0,00060	0,20
3	0,00005	0,09
4	0,00010	0,03
5	0,00020	0,90

Исследования в области влияния сернистых соединений на эксплуатационные свойства трансформаторных масел в настоящее время еще нельзя считать законченными. Следует подчеркнуть, что эта проблема имеет важное значение с точки зрения как установления обоснован-

ных норм по содержанию серы в готовом трансформаторном масле, так и использования полезных свойств сернистых соединений.

в) Азотистые соединения [1.5]

Количество азотистых соединений в нефтях невелико (до 0,8%). Около половины азота в дистиллятных фракциях приходится на азотистые основания, представляющие производные пиридина и хинолина. Встречаются соединения, относящиеся к пирролам, индолам, карбазолам. Есть сведения о присутствии в нефтях азотистых соединений иных типов. Следует подчеркнуть, что, несмотря на относительно невысокое содержание азотистых соединений в нефтепродуктах, они играют всегда существенную роль в процессах окисления их. Так, гетероциклические азотистые соединения (типа пиридина и хинолина) являются катализаторами окисления и, следовательно, нежелательными компонентами трансформаторных масел. Некоторые соединения, содержащие аминную группу наряду с фенольной, являются активными антиокислителями (подробно об этих соединениях см. в гл. 4).

г) Нафтеновые кислоты и другие кислородсодержащие соединения

Нафтеновые кислоты содержатся в масляных дистиллятах, в том числе трансформаторных, в заметных количествах.

Содержание нафтеновых кислот в трансформаторном дистилляте (350—400 °С) различных нефтей [1.12]

Нефть	Содержание нафтеновых кислот, %
Грозненская парафинистая	0,02
Сураханская парафинистая	0,15
Балаханская легкая	1,5
Калужская	2,6
Биби-эйбатская	0,8
Доссорская	0,8

Установлено, что существенная роль в образовании нерастворимых в нефтепродуктах осадков принадлежит нафтеновым кислотам, которые взаимодействуют с различными металлами.

Многочисленными исследованиями доказано, что нафтеновые кислоты представляют собой циклические (цик-

лопентановые или циклогексановые, в том числе бициклические) одноосновные кислоты. Карбоксильная группа нафтеновых кислот чаще всего присоединена не непосредственно к циклу, а соединена с ним через одну или более метиленовых групп.

В процессе очистки трансформаторных дистиллятов нафтеновые кислоты в значительной степени удаляются, поэтому содержание их в товарных маслах, как правило, невелико (до 0,02%, что соответствует кислотному числу масла не более 0,05 мг КОН на 1 г масла). Тем не менее, учитывая способность нафтеновых кислот легко взаимодействовать со спиртами, аминами, щелочами и рядом металлов (медью, свинцом и др.), с их присутствием в маслах нельзя не считаться.

Следует также иметь в виду, что соединения, подобные нафтеновым кислотам, могут образовываться при окислении нафтеновых углеводородов масла.

Кроме нафтеновых кислот в маслах могут содержаться, правда в очень небольших количествах, кислоты жирно-ароматического ряда. Часть кислорода находится в фенольных соединениях. Могут присутствовать сложные эфиры, спирты и кетоны [1.4], а также, очевидно, перекисные соединения. Наконец, как уже упоминалось, некоторое количество кислорода входит в состав смол и асфальтенов.

д) Металлосодержащие соединения

В трансформаторных маслах всегда содержатся соли органических кислот и комплексные соединения металлов. В процессе нейтрализации дистиллятов щелочью образуются натриевые мыла нафтеновых кислот. Последние в значительной степени удаляются при промывке водой и почти полностью путем адсорбционной доочистки. В тех случаях, когда такая обработка в трансформаторных маслах, полученных кислотнo-щелочной очисткой, не осуществляется, остается некоторое количество мыл (массовая доля до 0,005%). «Вакуумные» (масляные) дистилляты содержат металлы, например ванадий. Это обусловлено летучестью некоторых производных ванадия, обладающих относительно низкой молекулярной массой.

Установлено, что соединения германия встречаются во всех нефтяных фракциях; в частности, в легких маслах типа трансформаторного концентрация их составляет до $0,19 \text{ млн}^{-1}$ [1.12].

В свежих маслах в незначительных количествах находятся железо и медь. Вполне вероятно наличие в масле и других металлов — алюминия, титана, кальция, молибдена, свинца, магния, хрома, серебра. Концентрация этих металлических производных очень невелика, присутствие их может быть обнаружено лишь специальными методами. В тех случаях, когда металлы образуют соли с кислыми компонентами масел, они могут быть выявлены по более высокому значению $\text{tg } \delta$.

ГЛАВА ВТОРАЯ

ПРОИЗВОДСТВО ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ

Трансформаторные масла получают путем очистки дистиллятов нефти, выкипающих при атмосферном давлении в пределах около 300—400 °С. В ряде случаев используется более широкая фракция, выкипающая в более широких пределах — 280—430 °С.

Нефтяные трансформаторные масла классифицируются по способу очистки дистиллята:

1) серной кислотой с последующей нейтрализацией щелочью;

2) селективными (избирательными) растворителями (фенолом, фурфуролом и др.);

3) гидрированием под давлением (гидрокрекинг);

4) адсорбентами.

При очистке кислотно-щелочной или селективными растворителями в качестве заключительной операции используется доочистка («шлифовка») масел путем обработки отбеливающими глинами или водородом под давлением (гидроочистка).

2.1. СПОСОБЫ ОЧИСТКИ МАСЕЛ

Целью очистки является удаление из дистиллята нежелательных компонентов, ухудшающих стабильность масла против воздействия молекулярного кислорода, его электроизоляционные свойства, а также подвижность при низких температурах. К таким «нежелательным» компонентам относятся непредельные углеводороды, азотистые и ряд сернистых соединений, асфальто-смолистые вещества, полициклические углеводороды с короткими боковыми цепями (нафтеновые, ароматические и нафтено-ароматические),

а также твердые углеводороды, в первую очередь парафины и церезины [2.1—2.3].

Твердые углеводороды, повышающие температуру застывания масла, удаляют путем депарафинизации масла селективными растворителями (метилэтилкетон, ацетоном и др.) при пониженной температуре или карбамидом.

Рассмотрим кратко используемые промышленностью методы очистки.

Кислотно-щелочная очистка сводится к обработке дистиллята серной кислотой концентрацией 93—98%. Расход кислоты в зависимости от химического состава сырья и задаваемой глубины очистки колеблется от 5 до 20% по отношению к очищаемому дистилляту.

Непредельные соединения, образовавшиеся в процессе перегонки нефти, полимеризуются под действием кислоты и удаляются с кислым гудроном. Асфальто-смолистые вещества частично растворяются в кислоте без изменений, частично уплотняются за счет реакций конденсации и полимеризации и осаждаются с кислым гудроном. Азотистые соединения почти полностью переходят в кислый гудрон в виде сульфатов. Сернистые соединения извлекаются в незначительных количествах. Нафтеновые кислоты растворяются и сульфатируются. Из углеводородной части дистиллята в большей степени удаляются полициклические ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями [2.1, 2.2]. Увеличивая концентрацию и количество кислоты, можно добиться почти полного удаления смолистых веществ и ароматических углеводородов. Однако такое бесцветное и переочищенное масло будет нестабильным [2.3].

Кислое масло нейтрализуют 3—10%-ным водным раствором едкого натра до щелочной реакции. В процессе обработки щелочью происходит нейтрализация остатков серной кислоты, нафтеновых кислот, фенолов, сульфокислот и эфиров серной кислоты. По окончании нейтрализации масло нагревают, промывают водой до нейтральной реакции и подсушивают продувкой воздуха при температуре около 70—95 °С.

Сернокислотной очистке присущ ряд недостатков [2.1]:

а) недостаточно избирательное действие кислоты, приводящее к тому, что наряду с удалением некоторой части «нежелательных» компонентов происходит унос в кислый гудрон ценных компонентов масла, а некоторые сернистые соединения и нафтенно-ароматические углеводороды удаляются не полностью;

б) образование кислого гудрона, не находящего применения, осложняющего и удорожающего производство и требующего специальной территории для его хранения (так называемые «пруды»).

В промышленности трансформаторные масла сернокислотной очистки получают из низкозастывающих дистиллятов анастасиевской и сахалинских нефтей, не требующих депарафинизации, и из парафинистых бакинских нефтей, подвергающихся карбамидной депарафинизации.

Указанные недостатки сернокислотной очистки и необходимость увеличения объема производства трансформаторных масел за счет менее качественного сырья — сернистых нефтей заставили искать новые способы очистки. Такими оказались: 1) очистка селективными (избирательными) растворителями, 2) адсорбционная очистка; 3) гидрогенизация (обработка водородом).

Селективная очистка заключается в избирательном извлечении растворителем из дистиллята нежелательных компонентов. Действие селективных растворителей основано на различной растворимости в них отдельных групп химических соединений, составляющих дистиллят.

Селективный растворитель должен прежде всего обладать большой избирательностью, т. е. растворять только «нежелательные» компоненты, и одновременно высокой растворяющей способностью. Высокая селективность растворителя обеспечивает большой выход целевого продукта. Однако если растворитель будет обладать большой избирательностью, но малой растворяющей силой, расход его на очистку дистиллята будет велик. Таким образом, высокая избирательность растворителя определяет качество продукта и его выход, а растворяющая способность — главным образом, экономичность процесса (размер аппаратуры, эксплуатационные расходы).

Для повышения растворяющей способности к растворителю обычно добавляют бензол или толуол, способные растворять любые компоненты нефтепродуктов. В том случае, когда нужно снизить растворяющую способность, используют следующие приемы: уменьшают концентрацию компонента, обладающего высокой растворяющей способностью; добавляют воду к растворителю.

Из большого числа предложенных для очистки нефтепродуктов растворителей в производстве трансформаторных масел нашли применение фенол и фурфурол [2.4, 2.5].

В Советском Союзе в настоящее время для получения масла из сернистых нефтей используется в основном фенол. По убывающей растворимости в феноле компоненты транс-

форматорного масла можно расположить в следующий ряд: смолы, сернистые и азотистые соединения, полициклические ароматические углеводороды и близкие к ним по строению сернистые соединения, ароматические углеводороды и, наконец, нафтеновые и парафиновые углеводороды.

Для повышения селективности фенола к нему добавляется 3—7 % воды.

Выход рафината зависит от качества сырья и глубины очистки (расхода фенола) и в среднем составляет около 70 %.

В промышленности очистка проводится в экстракционной колонне, где дистиллят и селективный растворитель контактируются на специальных тарелках. Растворитель подается в верх колонны, а дистиллят — в ее низ. Фенол, опускаясь и контактируясь с дистиллятом, извлекает из него нежелательные компоненты.

При очистке дистиллята восточных сернистых нефтей фенолом обычно придерживаются следующих условий: температуры верха и низа колонны около 50 и 40 °С соответственно; кратность фенола к сырью 2,5 : 1; содержание воды в феноле — до 7 %; выход рафината — около 62 %. В этих условиях очистки рафинат содержит менее 0,4 % серы и содержит лишь следы азота [2.5].

При фенольной очистке, так же как и при кислотнo-щелочной, адсорбционной и гидрогенизационной, не удаляются твердые углеводороды. Более того, в результате удаления около 30 % смол и ароматических углеводородов концентрация твердых, в основном парафиновых углеводородов увеличивается.

Рафинат трансформаторного масла после фенольной очистки дистиллята сернистых нефтей характеризуется температурой застывания порядка 20 °С при норме по ГОСТ 982-80 -- 45 °С. Путем добавления присадок не удается снизить температуру застывания этого рафината. Поэтому для удаления твердых углеводородов масла подвергают депарафинизации.

Депарафинизация масел может быть осуществлена различными способами: путем выделения твердых кристаллов углеводородов (в основном n-парафиновых) из раствора при охлаждении; путем образования комплекса n-парафиновых углеводородов с карбамидом и отделения его и др.

Депарафинизация включает обработку масла растворителем, состоящим из смеси метилэтилкетона, бензола и толуола (метилэтилкетон может быть заменен ацетоном), термическую обработку при 50—70 °С (на 25—30 °С выше

температуры помутнения масла), охлаждение до требуемой температуры (до $-55 \div -60^\circ\text{C}$), отделение твердых углеводов на вакуум-фильтрах или центрифугах [2.6, 2.7].

Ацетон и метилэтилкетон практически не растворяют парафина, но в то же время они слабо растворяют масло. Для повышения растворяющей способности добавляют бензол.

При смешении ацетона (или метилэтилкетона) с бензолом в соответствующей пропорции получается смесь, слабо растворяющая парафины при низких температурах и полностью растворяющая жидкие компоненты масла.

При депарафинизации рафината фенольной очистки трансформаторного масла обычно используют смесь, содержащую около 30 % ацетона и 70 % ароматических углеводов (смесь бензола и толуола) [2.7]. Расход растворителя составляет от 100 до 150 % по отношению к сырью.

Выход депарафинизата составляет около 70 %, считая на рафинат, или около 50 %, считая на дистиллят.

В качестве завершающей операции депарафинизированный рафинат подвергается контактной доочистке отбеливающей землей.

В последнее время вместо депарафинизации в растворе ацетона (или метилэтилкетона), толуола и бензола широко развиваются процессы удаления парафиновых углеводов нормального строения с помощью мочевины (карбамида), образующей с ними твердый комплекс. Последний отфильтровывается от масла, и при обработке горячей водой из него регенерируется мочевина. Фильтрат также обрабатывается горячей водой для удаления из масла следов мочевины [2.3, 2.7].

Основное преимущество карбамидной депарафинизации — проведение процесса при температуре окружающего воздуха, т. е. исключение установок глубокого охлаждения.

Процесс карбамидной депарафинизации имеет ограничения. Комплекс образуется преимущественно с *n*-парафинами. Известно, что изопарафиновые углеводороды, содержащие в разветвлении небольшое число метильных или этильных групп, характеризуются высокой температурой плавления. Кроме того, некоторые нафтеновые и ароматические углеводороды также плавятся при относительно высокой температуре [2.3].

В то же время при карбамидной депарафинизации трансформаторных масел могут удаляться *n*-парафиновые углеводороды и изопарафиновые, содержащие не более одной метильной или одной этильной боковых цепей.

Поэтому метод карбамидной депарафинизации имеет ограничение.

В настоящее время карбамидной депарафинизации подвергаются трансформаторные масла кислотно-щелочной очистки из бакинских нефтей.

Холодной депарафинизации в смеси ацетона или метилэтилкетона подвергаются масла фенольной очистки из нефтей Татарии и Западной Сибири.

В отличие от силикагеля, алюмогеля и отбеливающих земель активированный уголь способен адсорбировать на своей поверхности углеводороды с длинными, мало разветвленными цепями (в основном твердые парафины нормального строения). Это свойство угля предлагалось использовать для депарафинизации масел [2.3]. Практического применения этот метод не нашел.

Адсорбционная очистка нашла применение как основной процесс очистки трансформаторных дистиллятов и как заключительная операция по доочистке масел, получаемых другими способами.

Для доочистки масел, как правило, применяется контактная обработка.

Контактная очистка заключается в том, что масло смешивается с отбеливающей землей (глиной), подвергается нагреву в течение времени, необходимого для завершения процесса адсорбции, и фильтруется для отделения глины от масла.

Обычно в состав отбеливающих земель (зикеевская, гумбрин, глуховская, балашевская) входят гидросиликаты алюминия. Адсорбционные свойства глины зависят не только от химического состава, но и от строения частиц, диаметра пор, влажности и размера частиц.

Наибольшую активность имеет глина, содержащая оптимальное количество влаги (10—15 %). Чем мельче помол глины, тем она активнее, так как скорость диффузии адсорбируемого вещества во внутренние поры зависит от степени измельчения. При слишком большом измельчении глины могут возникнуть затруднения с отделением глины на фильтре.

Обычно используют глину с помолом до 200 меш. (через сито с 200 отверстиями на дюйм проходит 90 % глины) [2.6].

В процессе контактной очистки масло окончательно «шлифуется»: из него удаляются наиболее полярные примеси — смолы, мыла, низкомолекулярные кислоты и др., в результате чего улучшается цвет масла, повышаются его электроизоляционные свойства (уменьшается $\text{tg } \delta$) и пр.

Адсорбционная очистка с движущимся слоем адсорбента используется в промышленности для получения трансформаторных масел [2.8, 2.9].

Сущность процесса заключается в адсорбции движущимся алюмосиликатным катализатором (0,25—0,5 мм) из раствора дистиллята в бензине (с заданным количеством ароматических углеводородов) нежелательных компонентов, испарении из масла бензина и регенерации адсорбента.

В настоящее время масло адсорбционной очистки получают из дистиллята анастасиевской нефти, не требующего депарафинизации.

Гидроочистка (обработка водородом) в отличие от указанных выше способов очистки позволяет произвести химические преобразования углеводородов и сернистых соединений, составляющих трансформаторный дистиллят. В этом принципиальное отличие и преимущество этого метода.

Получение трансформаторного масла осуществляется по следующей схеме: гидрирование дистиллята, разгонка гидрогенизата, депарафинизация, контактная или перколяционная доочистка адсорбентом или гидроочистка [2.10, 2.11].

Гидрирование ведут в реакторах при избыточном давлении около $40 \cdot 10^5$ Па на алюмокобальтмолибденовом катализаторе при температуре 400—425 °С, объемной скорости 0,5—1,0 ч⁻¹ (объемная скорость — это объем сырья, прошедшего через объем катализатора за 1 ч) при расходе водорода около 20 кг на 1 т сырья.

В последние годы широкое распространение нашли процессы гидрокрекинга под давлением с целью получения малосернистых нефтепродуктов, в том числе котельного топлива.

Трансформаторная фракция, получаемая в этом процессе, после доочистки и депарафинизации, в случае необходимости, является превосходным трансформаторным маслом.

В процессе гидрокрекинга протекают следующие реакции.

Парафиновые углеводороды расщепляются по С—С-связям, насыщаются водородом и гидроизомеризуются. Это приводит к образованию изопарафиновых углеводородов.

Непредельные углеводороды в основном гидрируются.

Нафтеновые углеводороды подвергаются дециклизации, деалкилированию, изомеризации циклов и гидрогенолизу моноциклических нафтеновых углеводородов, т. е. децик-

лизации с образованием в основном изопарафиновых углеводородов.

Ароматические углеводороды подвергаются ряду превращений, в результате которых увеличивается концентрация нафтеновых и парафиновых углеводородов.

Сернистые, кислородные и азотистые соединения в условиях гидрокрекинга преобразуются с образованием сероводорода, воды и аммиака. Углеводородная часть претерпевает значительные превращения с образованием в основном насыщенных углеводородов.

Готовое масло содержит следы серы, азота и кислородных соединений.

2.2. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ НА ТРАНСФОРМАТОРНЫЕ МАСЛА

2.2.1. Основные технические требования

За последние 15 лет качество отечественных товарных трансформаторных масел заметно улучшилось.

Основной причиной недостаточно хорошего качества масел, в том числе низкой восприимчивости к антиокислительному действию присадки ионол, является использование трудного для выработки трансформаторных масел сырья — высокоароматизированного дистиллята анастасиевской нефти, а в некоторых случаях устаревшей несовершенной технологии их получения.

В настоящее время за рубежом выпускаются как ингибированные, так и неингибированные масла. В Советском Союзе все товарные трансформаторные масла содержат антиокислительную присадку 2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол (ионол, ДБПК) в массовой концентрации 0,2—0,5 %.

Известно, что в эксплуатационных условиях эффективность действия антиокислительных присадок, в том числе ионола, намного ниже, чем при испытаниях в лабораторных условиях, поскольку старение масла в трансформаторах происходит при относительно низкой температуре, кислородном голодании, отсутствии перемешивания и воздействия электрического поля, наличии большой поверхности твердых материалов, на которой обрываются окислительные цепи.

Однако более 20-летний опыт эксплуатации масел, ингибированных ионолом, показывает, что его эффективность все же достаточно высока, особенно для масел глубокой очистки, содержащих относительно мало ароматических

углеводородов. Никакого отрицательного воздействия ДБПК на электрические и другие характеристики трансформаторов в процессе эксплуатации не обнаружено.

Таким образом, широкое применение присадки ионол (ДБПК) к трансформаторным маслам оправдано.

Известно также (см. гл. 4), что при смешении неингибированного и ингибированного ионолом масел при концентрации в смеси присадки ниже 0,05 % она проявляет себя как проокислитель. В практике масла смешиваются, поэтому следует рекомендовать выпускать все отечественные масла, ингибированные присадкой ионол.

При применении других антиокислительных присадок требуется тщательная проверка их влияния на качество масел как в лабораторных, так и эксплуатационных условиях, особенно при воздействии на оборудование постоянного тока.

Поскольку показатели, указанные в отечественных ГОСТ и зарубежных стандартах, недостаточно характеризуют поведение масел при эксплуатации и подготовке перед заливкой в электрооборудование, представляется целесообразным иметь два типа технических требований:

первый, основной, по которому составляется ГОСТ на соответствующий сорт масла; по этим показателям осуществляется контроль качества товарной продукции;

второй, назначение которого — всестороннее исследование и испытание масла по дополнительным методам, в том числе стендовым. Такие всесторонние исследования необходимо проводить при изменении сырья, технологии изготовления, применении новых присадок и т. д.

Приводимые ниже технические требования рассматриваются как ориентировочные и как соображения авторов по этому вопросу.

Плотность. Вязкость. Плотность целесообразно определять, исходя из следующих соображений:

она необходима для расчета массы прибывшего масла;

з какой-то степени характеризует содержание ароматических углеводородов в масле;

в практике наблюдались случаи выделения капелек воды и образующихся из них кристаллов льда при охлаждении масла, насыщенного растворенной водой; если плотность кристаллов льда больше плотности охлажденного масла, то они опускаются на дно; если же плотность кристаллов близка к плотности охлажденного масла, они находятся во взвешенном состоянии и могут вызвать электрический пробой.

Международная электротехническая комиссия (МЭК) рекомендует:

плотность масел при 20 °С не более 0,895;

вязкость для обычных масел при 40 °С не более 11 мм²/с (сСт), при —30 °С не более 1500 мм²/с (сСт); при температуре застывания не выше —45 °С;

для масляных выключателей вязкость при 40 °С не более 3,5 мм²/с (сСт); при —40 °С не более 150 мм²/с (сСт); при температуре застывания не выше —65 °С и температуре вспышки в закрытом тигле не ниже 100 °С.

Для определения вязкости при повышенной температуре принята в соответствии с рекомендацией МЭК температура 40 °С.

Температура вспышки в закрытом тигле. Нижний предел температуры вспышки регламентируется в основном не противопожарными соображениями, а возможность получения масел с достаточно низкой упругостью паров, позволяющей эффективно дегазировать и осушать их.

Учитывая, что метод определения упругости паров довольно сложен, в основных требованиях ГОСТ регламентируется температура вспышки, в дополнительных — упругость насыщенных паров.

Предлагается установить для обычных масел норму по температуре вспышки не ниже 140 °С, а для арктического масла не ниже 100 °С.

Такая низкая температура вспышки для арктического масла, предназначенного для баковых масляных выключателей (где масло не дегазируется) и работающего при низких температурах, определяется необходимостью получения нефтяного жидкого диэлектрика с вязкостью при —40 °С не более 150 мм²/с (сСт). Такая вязкость обеспечивает надежную работу выключателей при этой температуре без предварительного подогрева масла в баковых выключателях, на что расходуется большое количество энергии.

Положительный зарубежный опыт применения подобного масла с температурой вспышки около 100 °С и низкой вязкостью при —40 °С подтверждает целесообразность указанных норм.

Температура застывания. МЭК рекомендует для масел I класса норму по температуре застывания не выше —30 °С, а для арктического масла — не выше —60 °С. Исходя из климатических условий Советского Союза для обычных товарных масел нормируется не выше —45 °С, а для арктического — не выше —65 °С.

Показатель преломления регламентируется с целью ограничения содержания в масле ароматических и нафтоароматических углеводородов.

Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta$ масла характеризует его электроизоляционные свойства. У лучших отечественных и зарубежных масел $\text{tg } \delta$ при 90°C менее 0,5 %.

Пробивное напряжение не регламентируется в отечественных ГОСТ на масла, выпускаемые промышленностью. В зарубежных спецификациях и рекомендациях МЭК установлена норма не менее 30 кВ в свежих необработанных маслах в состоянии поставки (в стандартном разряднике).

Масло с таким пробивным напряжением (30 кВ) может быть залито в ряд трансформаторов без специальной подготовки. При необходимости повышения пробивного напряжения условия его осушки облегчаются по сравнению с условиями осушки товарных масел, выпускаемых в настоящее время.

Реализация этого решения потребует осушки масла на нефтеперерабатывающих заводах и транспортировки его в герметичной таре, в том числе цистернах.

Стабильность против окисления. Этот показатель является одним из основных и характеризует стабильность химических и электрофизических показателей в процессе эксплуатации. Методы определения стабильности против окисления подразделяются на методы испытания, предназначенные для контроля качества товарной продукции (включаемые в ГОСТ), и методы испытания, предназначенные для оценки качества новых масел.

Рассмотрим методы и нормы для оценки товарных масел, вырабатываемых по установившейся технологии изготовления. Этот метод должен быть непродолжительным. Принятые в настоящих ГОСТ на масла условия окисления по ГОСТ 981-80 (120°C , расход кислорода 12 л/ч, 14 ч) оказались недостаточно жесткими и не позволяют дифференцировать масла по их стабильности против окисления.

При повышении температуры испытания до 130°C и увеличении продолжительности испытания до 30 ч удается дифференцировать выпускаемые в настоящее время масла по стабильности.

В этих условиях хорошие масла не должны образовывать осадка, кислотное число и выход летучих кислот не должны превышать 0,05 мг КОН на 1 г масла.

При проверке расхода ионала при окислении масел в указанных условиях показано, что индукционный период окисления (ИПО), установленный по моменту полного из-

Таблица 2.1 Технические требования на товарные трансформаторные масла

Показатель	Действующие нормы по ГОСТ	Фактические данные		Рекомендации МЭК			Предлагаемые технические требования	
				Классы				
		Отечественных масел	Зарубежных масел	I	II	III	Обычные масла	Арктические масла
Плотность ρ_4^{20}	—	0,8750—0,8930	0,87—0,88	0,895	0,895	0,895	0,875	0,895
Вязкость ν , мм ² /с (сСт), не более, при:				Не более			Не более	Не более
+20°C	28	15,4—24,8	20—35	40	25	6,0	25	6,0
+40°C	—	—	—	16,5	11,0	3,5	11	3,5
+50°C	9,0	5,3—8,4	6,9—10,7	—	—	—	9	—
—30°C	1500	—	—	—	1800	—	1500	—
—10°C	—	—	—	—	—	150	—	150
Показатель преломления n_D^{20} , не более	1,4950	1,470—1,500	1,47—1,49	—	—	—	1,4850	1,4850
Температуры, °C:								
вспышки, не ниже	135—150	135—170	145—160	140	130	100	140	100
застывание, не выше	—45—	—45—	—32—	—30	—45	—60	—45	—65
Кислотное число, мг КОН на 1 г масла, не более	0,02	0,005—0,010	0,02	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02
Тангенс угла диэлектрических потерь tg δ , не более, $\times 10^{-4}$:								
при 70°C	1,5	—	—	—	—	—	—	—
при 90°C	0,5 для T-750 и T-1500	0,4—1,5	0,2—0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Стабильность по ГОСТ 981-80 (130 °C, 30 ч, 12 л/ч кислорода) через 30 ч:								
кислотное число, мг, КОН на 1 г масла, не более	—	0,01—0,2	0,01—0,02	—	—	—	0,05	0,05
летучесть кислот, мг КОН на 1 г масла, не более	—	0,01—0,25	0,02	—	—	—	0,05	0,05
осадок, % (в массовых долях)	—	Нет	Нет	—	—	—	Нет	Нет
время полного израсходования понола, ч, не менее	—	6—27	30	—	—	—	25	25

расходования ионола или перелому в кривой выхода летучих кислот, колеблется от 6 до 30 ч. Масло на уровне лучших зарубежных образцов должно характеризоваться ИПО в указанных условиях не менее 25 ч.

В табл. 2.1 приведены технические требования на товарные трансформаторные масла. В ней же приведены нормы по действующим ГОСТ, фактические данные, рекомендации МЭК, а также некоторые уточнения норм, предлагаемые авторами.

2.2.2. Дополнительные технические требования на трансформаторные масла, изготавливаемые по новой технологии или из нового сырья

Поверхностное натяжение на границе с водой характеризует тщательность удаления из масла поверхностно-активных полярных веществ, способных к образованию связанной воды. Для отечественных товарных масел поверхностное натяжение на границе с водой составляет $(30-43) \cdot 10^{-3}$ н/м (30—43 дин/см), для зарубежных масел — более $40 \cdot 10^{-3}$ н/м (40 дин/см); МЭК рекомендует не менее $40 \cdot 10^{-3}$ н/м (40 дин/см).

Упругость насыщенных паров характеризует возможную степень дегазации масла. Рекомендуется установить норму по этому показателю не более 5,3 Па ($4 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст.) при 60 °С.

Содержание ароматических углеводородов в известной степени определяет гигроскопичность масел и их восприимчивость к антиокислительному действию присадок, в том числе ионола. В первом приближении восприимчивость масла к ионолу обратно пропорциональна концентрации ароматических углеводородов.

Оптимальное содержание ароматических углеводородов в зависимости от их состава колеблется в пределах 8—20 %. Указанное относится к ароматическим и нафтено-ароматическим углеводородам, содержащимся в нефтяных маслах. Некоторые синтетические ароматические углеводороды, например алкилбензолы с неразветвленной алкильной цепью, обладают высокой восприимчивостью к антиокислительному действию ионола.

Чрезмерное содержание ароматических углеводородов в некоторых образцах отечественных масел (адсорбционной очистки из анастасиевской нефти) приводит к тому, что они обладают недостаточной стабильностью даже при наличии 0,3 % ионола (в массовых долях) и высокой гигроскопичностью.

Полагаем, что содержание ароматических углеводов в маслах в массовых долях должно быть в пределах от 8 до 20 %. Оптимальное содержание ароматических углеводов определяется экспериментально и зависит от состава перерабатываемого сырья и принятой технологии очистки.

Стабильность против окисления статическим методом по ГОСТ 11257-65. Условия окисления: температура 120 °С, продолжительность испытания 300 ч и более без барботажа кислорода, перемешивание — за счет термодиффузии.

Этот метод в большей степени, чем метод по ГОСТ 981-80, моделирует окислительное старение масла в реальных условиях эксплуатации. Однако в нем в отличие от эксплуатационных условий в трансформаторах отсутствуют электрическое поле и твердые изоляционные материалы, на которых обрываются окислительные цепи и адсорбируются низкомолекулярные продукты окисления. Кроме того, в условиях метода используется относительно большое количество меди, изменяющей условия окисления, особенно в присутствии деактивирующих и пассивирующих антиокислительных присадок.

Предлагаются следующие нормы после 300 ч окисления: кислотное число не более 0,03 мг КОН, содержание водорастворимых кислот не более 0,02 мг КОН, отсутствие осадка, расход ионола не более 50 % в случае, если в свежем масле 0,25 % ионола.

Стабильность против окисления по методу МЭК для ингибированных масел. Условия окисления: 120 °С, 230 ч, 600 мл/ч кислорода (барботаж), определение продолжительности индукционного периода окисления при выходе летучих кислот в количестве 0,028 кг КОН на 1 г масла.

Этот метод рекомендован МЭК как международный и включен в ГОСТ 982-80 для сравнительной оценки качества отечественных и зарубежных масел.

Стабильность против окисления в стендовых условиях в трансформаторах. Известно, что возможности эксплуатационных испытаний весьма ограничены, поскольку хорошие масла в нормальных условиях эксплуатации работают 20—25 лет.

В то же время лабораторные исследования стабильности масел различными методами не могут быть полностью обоснованными, так как условия их старения далеки от реальных. Поэтому предлагается вести испытания в реальных небольших трансформаторах в стендовых условиях по специальному методу (см. гл. 12).

В табл. 2.2 приведены дополнительные требования к качеству новых масел, а также фактические данные по этим показателям для отечественных и зарубежных масел.

Таблица 2.2. **Дополнительные технические требования на трансформаторные масла, приготовленные по новой технологии или из нового сырья**

Показатель	Фактические данные		Предлагаемые технические требования
	Отечественные масла	Зарубежные масла	
Поверхностное натяжение на границе с водой, 10^{-3} н/м (дин/см)	30—43	37—45	Не менее 40
Упругость насыщенных паров при 60°C, $1,33 \times 10^3$ Па, (мм рт. ст.)	$6 \cdot 10^{-2} - 3 \times 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2} - 2,0 \cdot 10^{-3}$	Не более $4 \cdot 10^{-2}$
Содержание ароматических углеводородов, %	14—41	8—20	8—20
Массовое содержание серы, %	0,1—0,4	Не более 0,2	Не более 0,2
Стабильность по статическому методу, ГОСТ 11257-65 (300 ч, 120°C):			
кислотное число, мг КОН на 1 г масла	0,06—0,3	0,01—0,03	Не более 0,03
водорастворимость кислот, мг КОН на 1 г масла	0,04—0,17	0,007—0,016	Не более 0,02
осадов в массовых долях, %	0—0,03	0—0,01	0

2.3. СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В СОВЕРШЕНСТВОВАНИИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА МАСЕЛ

Учитывая технические требования к качеству трансформаторных масел, возможны следующие направления в производстве их из нефти.

Получение неингибированных масел с оптимальным химическим составом, обеспечивающим высокую стабильность. В связи с ужесточением технических требований по противоокислительной стабильности и малой изменчивости электроизоляционных показателей в процессе эксплуатации задача получения неингибированных качественных масел становится весьма трудной.

Такие масла могут быть получены из особо отборного сырья путем относительно неглубокой очистки, в резуль-

тате которой масло содержит достаточное количество ароматических углеводородов, способных эффективно тормозить окисление насыщенных углеводородов. Но нефти, из которых можно получить масла таким путем (масляная балаханская, беспарафинистая доссорская), добываются в недостаточном количестве и не могут быть использованы для этой цели.

Стабильные неингибированные масла могут быть получены путем компаундирования достаточно глубоко очищенного масла и фракции ароматических, в основном фенантроновых углеводородов в количестве от 1 до 5 % (по массе).

По существу эти ароматические углеводороды играют роль особых естественных ингибиторов окисления. В связи с указанными трудностями в получении высококачественных неингибированных масел в настоящее время, как было указано выше, все трансформаторные масла ингибируются присадкой ионол.

По-видимому, эта тенденция в получении ингибированных масел сохранится долго, по крайней мере на ближайшее пятилетие.

Получение ингибированных масел глубокой очистки. Выше было указано, что восприимчивость масел к присадкам, в том числе ионолу повышается по мере снижения концентрации ароматических углеводородов. Состав насыщенной части масла в значительно меньшей степени влияет на восприимчивость к присадке. Отсюда следует, что практически из любого нефтяного сырья можно получить высококачественное масло путем глубокой очистки, позволяющей оставить в масле 8—20 % ароматических углеводородов, и добавления к базовому маслу 0,2—0,5 % (масс.) ионола.

Этот путь лег в основу получения масел Т-750 и Т-1500 (ГОСТ 982-80). Но выработка этих масел ограничена, поскольку они получают методом кислотно-контактной очистки, отходом которого являются трудно используемые кислый гудрон и отработанная отбеливающая глина. Значительная часть трансформаторных масел получается из уникального сырья дистиллята антастасиевской нефти. Этот дистиллят практически не содержит твердых кристаллизующихся углеводородов, и поэтому масло из него без депарафинизации характеризуется низкой температурой застывания (ниже -50°C). Этот дистиллят содержит более 40 % ароматических и нафтено-ароматических углеводородов.

Применение методов кислотно-контактной и в особенности непрерывно-адсорбционной очисток для получения трансформаторных масел из высокоароматизированного дистиллята анастасьевской нефти является необоснованным, вынужденным.

Применение селективной очистки этого дистиллята вполне оправдано, поскольку при этом удается глубоко очистить дистиллят и получить высококачественное ингибированное ионолом масло, отвечающее указанным выше техническим требованиям, и одновременно получить в качестве экстракта селективной очистки сырье для нефтехимии.

Для малоароматизированного сырья типа некоторых бакинских нефтей оправдано получение ингибированных масел методом адсорбционной очистки.

Высококачественные уникальные масла можно получить термодиффузионным методом. Но он не нашел до сих пор промышленного применения.

Перспективным является производство масел методами, позволяющими преобразовывать по своему усмотрению химическую структуру молекул их составляющих. К этому направлению переработки относятся процессы гидрокрекинга — деструктивной гидрогенизации.

Трансформаторные масла, полученные гидрокрекингом из сибирских нефтей и ингибированные ионолом, по своим качественным показателям, в том числе по противоокислительной стабильности, превосходят лучшие зарубежные образцы. Получение таких масел из сибирских нефтей по схеме, включающей гидрокрекинг и депарафинизацию, является перспективным.

Особо стоит вопрос о допустимой концентрации серы в трансформаторных маслах.

Известно, что некоторые сернистые соединения являются ингибиторами окисления и пассиваторами металлов [2.12].

В [2.13] показано, что выделенный из дистиллята концентрат сернистых соединений, содержащий сульфиды, обладает ингибирующим действием. Фракции сераорганических соединений, не содержащих сульфиды, не являются ингибиторами.

Экспериментально доказано, что при фенольной очистке дистиллята сернистых нефтей наибольшей стабильностью обладает масло, содержащее 0,3—0,4 % серы.

При селективной очистке дистиллята сернистых нефтей одновременно с удалением смолистых веществ и ароматических углеводов идет экстракция сернистых соедине-

ний. Поэтому содержание серы в масле в первую очередь говорит о глубине его очистки. Исходя из этого, оптимальная глубина очистки неингибированного масла косвенно определяется содержанием серы в нем; повышенная восприимчивость масла к действию антиокислителей достигается более глубокой очисткой, т. е. при меньшем содержании серы.

По [2.14] масло фенольной очистки, содержащее 1 % серы, нестабильно как в чистом виде, так и при наличии присадки ионол в концентрации до 0,7 % (результаты испытаний в трансформаторах в стендовых условиях).

В мировой практике массовое содержание серы в маслах ограничивается 0,2 %.

ГЛАВА ТРЕТЬЯ

ОКИСЛЯЕМОСТЬ ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ

В процессе эксплуатации трансформаторов залитые в них масла претерпевают глубокие изменения, которые обычно называют старением. Под старением понимают изменения химических и электрофизических показателей, которые характеризуют работоспособность масла в аппаратуре высокого напряжения.

В результате старения трансформаторного масла ухудшаются его электроизоляционные свойства, происходит накопление осадка на активных частях трансформатора (обмотках, магнитопроводе), что затрудняет отвод от них теплоты, ускоряется старение целлюлозной изоляции и ухудшаются ее электроизоляционные свойства.

В трансформаторах обычного типа старение масла происходит при повышенной рабочей температуре за счет совместного воздействия на масло молекулярного кислорода воздуха и электрического поля при наличии различных материалов, из которых изготовлен трансформатор. Доминирующим фактором старения трансформаторного масла являются окислительные превращения входящих в его состав углеводов, смолистых и сернистых продуктов.

3.1. МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ

Современные представления о механизме процессов окисления углеводов основаны на перекисной теории автоокисления А. Н. Баха и К. Энглера и теории цепных реакций, разработанных Н. Н. Семеновым и его школой [3.1].

Вопросы окисления углеводов, смесей их и нефтяных изоляционных масел подробно освещены в фундаментальных трудах советских исследователей Н. И. Черножукова и С. Э. Крейна [3.2], К. И. Иванова [3.3], Н. М. Эмануэля [3.4], Г. С. Шимонаева [3.5], а также в исследованиях зарубежных ученых Ларсена, Торпе и Армфильда [3.6], Мортонна [3.7], Бовна и Морана [3.8], Пасса, Поля и Шрама [3.9] и многих других.

Экспериментально доказано, что первичными устойчивыми продуктами окисления углеводов являются гидроперекиси [3.3].

Органические перекиси можно рассматривать как продукты замещения одного или двух водородных атомов перекиси водорода (H—OO—H) на органические радикалы. Если один водородный атом перекиси водорода замещен радикалом, образуются гидроперекиси R—OO—H , при замещении двух водородных атомов — перекиси $\text{R}_1\text{—OO—R}_2$. При окислении углеводов важное значение принадлежит перекисным соединениям, углеводородным и перекисным радикалам.

По Н. Н. Семенову [3.1] цепной разветвленный процесс порождает в веществе активные частицы — свободные радикалы¹, количество которых вследствие разветвления цепи быстро возрастает во времени.

Таким образом, достаточно появиться одному свободному радикалу (в результате, например, теплового движения, фотохимического эффекта и т. д.), чтобы был возможен процесс размножения радикалов.

Возможны три основных направления течения цепных реакций:

1) В результате реакции радикала с молекулой образуется одиночный радикал, что приводит к развитию неразветвленной цепи.

2) В результате реакции возникают два или более одиночных свободных радикалов, каждый из которых начинает свою цепь. Это приводит к быстрому развитию разветвленной цепной реакции.

В разветвленных цепных реакциях возможны два случая:

а) скорость разветвления больше, чем скорость обрыва, что приводит к очень быстрому развитию цепной лавины;

б) скорость обрыва больше скорости разветвления, в связи с чем лавина не может развиваться.

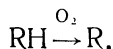
¹ Свободные радикалы представляют собой либо осколки молекул, либо молекулы, находящиеся в электронно-возбужденном состоянии. Они содержат неспаренный электрон и обладают свободной валентностью, большой химической активностью и электронейтральны. Реакции зарождения свободных радикалов в окисляющемся углеводороде протекают очень медленно [10^{-9} — 10^{-7} моль/(л·с)].

3) Если основная цепь реакции является неразветвленной, но продукт реакции (например, перекиси) легко образует свободные радикалы и, следовательно, новые цепи, то, хотя реакция идет медленно, она приобретает характер разветвленной цепной. Такие реакции называют реакциями с вырожденными разветвлениями, они имеют большое значение для окисления углеводов.

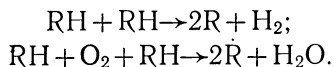
В настоящее время твердо установлено, что жидкофазное окисление углеводов ($R-H$) протекает по цепному механизму, который осуществляется при помощи свободных радикалов: углеводородного R (осколок молекулы углеводорода, лишенный водородного атома) или перекисного $R-O-O$ (осколок молекулы, соответствующий перекиси, лишенной водородного атома).

Вещества, легко распадающиеся с образованием свободных радикалов (например, перекиси и др.), ускоряют окисление. Соединения, захватывающие радикалы, тормозят окисление (на этом принципе основано действие присадок к маслам, замедляющих их окисление).

Как и всякий цепной процесс, окисление углеводов начинается с образования в системе свободных радикалов



Реакция зарождения цепей — иницирования радикалов — протекает по би- и тримолекулярным реакциям [3.4]:



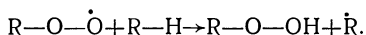
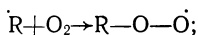
В [3.5] показано, что в условиях термического разложения при отсутствии кислорода образование свободных радикалов идет в основном по мономолекулярной реакции. Там же предложена новая теория зарождения свободных радикалов при окислении в объеме жидких углеводов.

В основе теории лежит экспериментально установленный факт снижения энергии активации реакции зарождения свободных радикалов в жидком углеводороде по сравнению с энергией активации той же реакции в том же газообразном углеводороде. Данный эффект объяснен свойством жидкости образовывать локальные псевдокристаллические ядра, передачей выделившейся при этом энергии внутренним степеням свободы молекулы и возбуждением одного из атомов молекулы. Автором на основании предложенной модели возбуждения и диссоциации молекул углеводов в жидком состоянии выведено уравне-

ние константы скорости реакции зарождения свободных радикалов. Экспериментальные данные по скорости зарождения свободных радикалов удовлетворительно совпадают с вычисленными по этому уравнению. Тем самым был объяснено, почему не имеется корреляции между скоростью зарождения свободных радикалов (устойчивостью углеводородов против окисления) и энергией разрываемой в углеводороде СН-связи (прочностью разрываемой связи).

Образование первичных радикалов может происходить за счет энергии термического или фотохимического воздействия или при наличии металлов с переменной валентностью.

В [3.2—3.4] отмечается, что образовавшийся радикал \dot{R} , продолжая цепь, присоединяется к молекуле кислорода, образуя перекисной радикал $R-O-\dot{O}$, который в свою очередь реагирует с молекулой углеводорода, давая гидроперекись и возрождая радикал:

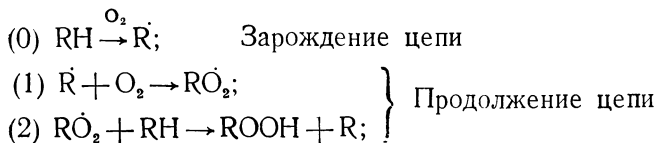


Радикал \dot{R} снова реагирует с кислородом с образованием перекисного радикала и т. д. Так возникает более или менее длинная цепь окисления.

При отсутствии в системе примесей гибель свободных радикалов происходит главным образом в результате их взаимодействия (рекомбинации), приводящего к образованию соединений нерадикального типа. Обрыв цепей возможен также на стенке реакционного сосуда. В зависимости от условий реакции возможно как существование смешанного механизма обрыва цепей, так и преобладание того или иного из них.

Накопление в системе гидроперекиси $R-O-O-H$, которая является главным промежуточным продуктом окисления, обуславливает автоускорение процесса, так как она распадается с образованием свободных радикалов.

В целом механизм цепного окисления углеводородов может быть представлен следующим образом [3.4]:



(3) $\text{ROOH} \rightarrow \text{R}\dot{\text{O}} + \dot{\text{O}}\text{H}$; Вырожденное разветвление

(4) $\dot{\text{R}} + \dot{\text{R}} \rightarrow \text{R} - \text{R}$;

(5) $\dot{\text{R}} + \text{R}\dot{\text{O}}_2 \rightarrow \text{ROOR}$;

(6) $\text{R}\dot{\text{O}}_2 + \text{R}\dot{\text{O}}_2 \rightarrow$ неактивные продукты

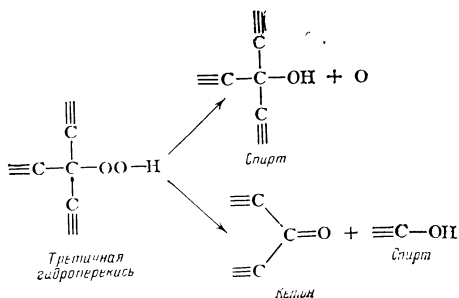
} Обрыв цепи

В [3.7, 3.12] установлено, что по окончании индукционного периода окисления скорость реакции вырожденно-го разветвления (3) намного превышает скорость реакции зарождения (0). Поэтому реакция распада перекисей в развивающейся реакции (3) является практически главным источником свободных радикалов в системе. Вслед за образованием гидроперекисей появляются продукты глубокого окисления.

В современной теории окисления углеводов получил распространение термин «макроскопическая стадия» и противоположный ему — «элементарная стадия». Элементарные реакции — это непосредственные реакции присутствующих в системе частиц — молекул, радикалов, атомов и т. д. Макроскопическая стадия — это совокупность элементарных реакций, приводящих к образованию каких-либо устойчивых промежуточных или конечных веществ.

Считают [3.4], что процесс окисления складывается из большого числа параллельных и последовательных, независимых и сопряженных макроскопических стадий. Выше нами рассмотрена одна такая стадия накопления первичных гидроперекисей.

Многочисленные экспериментальные данные свидетельствуют, что непосредственно следующей макроскопической стадией являются реакции разрушения гидроперекисей с образованием конечных продуктов окисления согласно схемам [3.3]

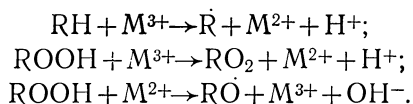


ления в основном определяется концентрацией перекисных радикалов $R-O-\dot{O}$. Последняя зависит от соотношения скоростей образования и гибели свободных радикалов. Следовательно, для управления процессом окисления следует научиться уменьшать концентрацию перекисных радикалов. На этом основан механизм действия различных добавок, приводящих в итоге к замедлению окисления, о чем будет указано ниже.

Каталитическое действие различных металлов на окисление углеводов и нефтяных масел изучено широко [3.2—3.4, 3.7]. Наиболее активным катализатором окисления является медь.

Полагают, что основное каталитическое действие оказывают растворенные в масле соли металлов. Ускоряющее действие катализаторов обуславливается образованием свободных радикалов.

В ряде работ предполагают, что реакции образования радикалов идут с участием ионов [3.10].

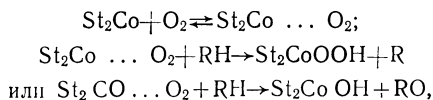


По нашим данным соли меди и железа в масле не диссоциированы на ионы и поэтому реакции подобного рода с участием ионов не должны иметь места.

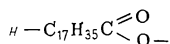
В [3.4] указывается, что в отличие от водных растворов или растворов в полярных растворителях при окислении углеводов катализ осуществляется не ионами, а молекулами солей переменной валентности.

Предполагают, что соли участвуют (с изменением их валентного состояния) как в иницировании цепей в начальной стадии реакции окисления, так и в разложении гидроперекисей на свободные радикалы.

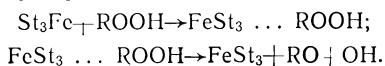
Иницирование цепей:



где St — стеарат —

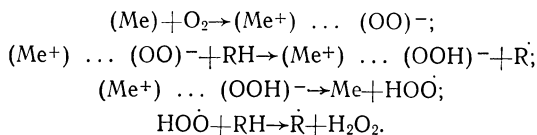


Разложение гидроперекисей



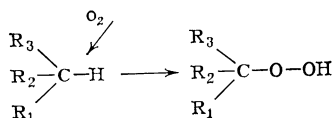
Соли меди образуют с гидроперекисью комплекс, распадающийся с образованием свободных радикалов.

Чистые металлы (а не образующие из них соли) также катализируют процесс окисления. Автокатализ объясняется [3.4] образованием неустойчивого металлокислородного комплекса вследствие хемосорбции кислорода на металле.

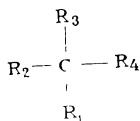


В результате специальных исследований [3.3] выявлено, что внедрение кислорода в молекулы углеводородов парафиновых, нафтеновых, нафтено-ароматических, ароматических и непредельных при их окислении в жидкой фазе происходит между С—Н-связью (а не между С—С, С=С и С—Н-связями ароматического кольца) с образованием гидроперекиси.

У парафиновых и нафтеновых углеводородов легче всего окисляется третичная СН-группа:

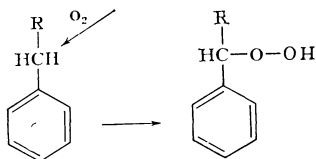


Группа четвертичного углерода



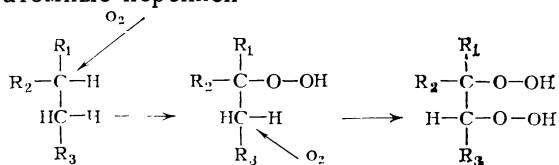
не окисляется сама и препятствует окислению ближайших к ней С—Н-группы (даже третичных).

Пероксидации способствует присутствие ароматического кольца, двойной связи, эфирного кислорода, при этом она направлена на ближайшую к ним алифатическую или алициклическую С—Н-связь.



Связи С—Н в ароматическом кольце не пероксидируются.

При жидкофазном окислении углеводородов образуются многоатомные перекиси



Рассмотрим факторы, влияющие на окисление углеводородов в жидкой фазе.

3.2. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ КИСЛОРОДА

Установлено [3.4], что описанный выше цепной процесс окисления углеводородов должен пойти со скоростью

$$\omega = K_1 [R] [O_2],$$

где ω — скорость поглощения кислорода; K_1 — константа скорости реакции; $[R]$ — концентрация углеводородных радикалов; $[O_2]$ — концентрация кислорода O_2 в жидкой фазе, пропорциональная парциальному давлению кислорода в газовой фазе.

Данное соотношение, установленное для индивидуальных углеводородов, указывает, что с увеличением концентрации кислорода скорость окисления возрастает. Опытные данные подтверждают это положение. В случае окисления углеводородных смесей, подобных трансформаторным маслам, очевидно, могут иметь место более сложные закономерности.

Следует отметить, что с изменением концентрации кислорода может измениться и состав продуктов окисления. Имеются данные, что при низкой концентрации кислорода в случае окисления трансформаторных масел преобладают реакции окислительной конденсации, что приводит к накоплению продуктов уплотнения.

Имеет место ускорение окисления нефтяных масел с уменьшением толщины его слоя [3.2]. При достижении некоторого предельного количества продуваемого кислорода дальнейшее его увеличение перестает сказываться на скорости окисления.

Легко представить, что если добиться практически полного удаления из масла растворенного в нем кислорода и исключить возможность соприкосновения масла с кислородом, можно предотвратить процесс окисления масла.

На этом принципе основано применение герметичных трансформаторов, в которых масло тем или иным способом защищено от контакта с окружающим воздухом.

Многочисленные наблюдения позволили установить, что окислительные реакции протекают как на поверхности раздела масло — кислород, так и в объеме масла.

В случае окисления в условиях доступа воздуха к поверхности масла, когда низкомолекулярные продукты окисления остаются в основном в масле, идут вторичные реакции конденсации продуктов окисления с образованием осадка.

Окисление глубокоочищенного трансформаторного масла [3.2]

	При продувании воздуха	При доступе воздуха с поверхности
Кислотное число, мг КОН на 1 г масла	4,31	0,4
Осадок, % по объему	0,0	0,5

Примечание В обоих случаях температура окисления 120°С, продолжительность 70 ч.

Особенностью работы трансформаторных масел в аппаратуре является отсутствие барботирования его воздухом и интенсивного перемешивания масла. Циркуляция масла в работающих трансформаторах обычно не вызывает быстрого перемешивания масла из расширителя, где оно соприкасается с кислородом воздуха, с остальным объемом. Таким образом, при окислении трансформаторного масла в реальных условиях преобладающее значение приобретают реакции, протекающие в объеме масла за счет растворенного в нем кислорода (часто при кислородном голодании) без принудительного удаления летучих продуктов.

Этим в некоторой степени можно объяснить известный факт несоответствия между результатами окисления масел, полученными с помощью динамических лабораторных методов (основанных на интенсивном перемешивании масла кислородом), и данными поведения масел в эксплуатационных условиях. При использовании статических лабораторных методов окисления масел, как правило, в значительно большей степени приближаются к тому, что имеет место в эксплуатационных условиях.

В последние годы в трансформаторах бумажная изоляция не покрывается лаком. В этих условиях окисление масла протекает с меньшей скоростью: радикалы деактивируются на поверхности бумаги, а активные полярные продукты реакции окисления перекиси, низкомолекулярные кислоты и другие адсорбируются бумагой. Зато бумага в этих условиях намного быстрее стареет.

3.3. ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ОКИСЛЕНИЯ

В зависимости от состава масел и условий окисления кинетические кривые, характеризующие окисление масел во времени, различаются (рис. 3.1). Для трансформаторных масел нормальной очистки наиболее характерна кривая 4. Для этого типа кривой можно четко дифференцировать следующие периоды процесса. Начальная стадия, в течение которой не наблюдается видимых изменений масла, — это так называемый индукционный период. В зависимости от особенностей химического состава масла и условий его применения продолжительность индукционного периода можно варьировать в довольно широких пределах.

Вслед за периодом индукции процесс вступает в автокаталитическую стадию — в период самоускорения реакции, вызванной в основном распадом образовавшихся гидроперекисей на радикалы, ведущих вырожденное разветвление. Затем наступает период постоянной скорости процесса, в котором скорости реакций образования и гибели свободных радикалов равны. В этот период образуются продукты окисления (фенольного типа), способные тормозить процесс. Когда концентрация этих продуктов оказывается достаточной, наступает последний период процесса — период самоторможения.

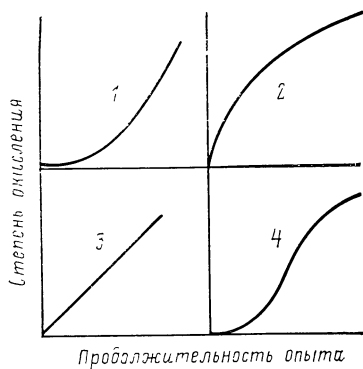


Рис. 3.1. Кинетические кривые окисляемости масел.

1 — автокаталитическая реакция, 2 — самотормозящаяся реакция, 3 — реакция, протекающая с линейной скоростью, 4 — в начале окисления автокаталитическая реакция, в конце — самотормозящаяся.

В начальной стадии окисления трансформаторных масел вскоре после индукционного периода в результате превращения одноатомных и многоатомных гидроперекисей образуются в первую очередь низкомолекулярные кислоты и фенолы [3.3].

Обычно в маслах, работавших в трансформаторах, содержание водорастворимых низкомолекулярных кислот составляет 30—50% общего количества кислот.

По мере накопления в масле кислых соединений образуются продукты глубокого окисления — осадки, не растворимые в мас-

ле. В зависимости от углеводородного состава трансформаторного масла количество осадков может быть различным. Масла неглубокой очистки, содержащие смолы и много ароматических углеводородов, окисляются с образованием осадка. В эксплуатационных условиях в трансформаторах осадок начинает образовываться в обычных товарных маслах, как правило, когда кислотное число в них не превышает 0,2—0,3 мг КОН на 1 г масла.

Поскольку в окисленном трансформаторном масле далеко не вся масса углеводородов вступила во взаимодействие с кислородом, то после удаления из масла продуктов окисления (тем или иным способом) масло вновь можно использовать по прямому назначению. На этом принципе основана регенерация — восстановление трансформаторного масла.

3.4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ОКИСЛЕНИЯ

Температура окисления оказывает определяющее влияние на скорость и направление окислительных реакций. Нагревостойкость трансформатора и, следовательно, срок его службы прежде всего определяются способностью масла противостоять окислительному старению с изменением физико-химических и электроизоляционных показателей при повышении температуры его, т. е. при повышении нагрузки трансформатора при заданной конструкции.

Поэтому весьма важно установить связь между температурой и скоростью окисления масла. Обычно эта зависимость условно выражается температурным коэффициентом скорости окисления, определяющим, во сколько раз увеличится скорость окисления при повышении температуры на 10°C.

Этот коэффициент не постоянен, а зависит от выбранного температурного интервала, состава масла, условий окисления и параметра, характеризующего степень (скорость) окисления (количество поглощенного кислорода, индукционный период окисления, выход летучих кислот, кислотное число, осадок и др.). Найдено, что для различных углеводородов и различных температурных пределов окисления

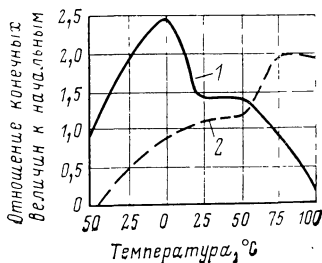


Рис. 3.2. Влияние температуры на характер окисления трансформаторного масла:

1 — содержание перекиси,
2 — кислотное число, мг КОН
на 1 г масла

коэффициент увеличения скорости окисления при изменении температуры на 10 °С изменяется в пределах 1,3—2,3 [3.11].

	Температурные пределы, в которых осуществлялось окисление, °С	Температурный коэффициент окисления
Гексадекан	130—150	2,3
Дис-декалин	110—130	1,9
1-метил-4-изопропилбензол	110—130	2,2
1-метилнафталин	170—190	1,7

Температурный коэффициент масел также близок к 2. По нашим данным он выше у нафтеновых углеводородов масла (1,8—1,9) и ниже у ароматических углеводородов (1,4 для тяжелой ароматики).

Изучение окисления трансформаторного масла в тонком слое при температурах от —50 до +100 °С [3.12] показало, что окисление имеет место при самых низких температурах, с повышением температуры оно ускоряется.

Отношение кислотного числа окисленного масла к массовому содержанию перекиси возрастает с повышением температуры (рис. 3.2).

При низких температурах накапливаются первичные продукты окисления — перекиси, при более высоких — вторичные продукты превращения перекисей — спирты и кислоты, наконец, при высоких — продукты диссоциативного окисления, в том числе вода, СО и СО₂ и др. [3.2].

При повышении температуры окисления (в пределах 130—160 °С) легких масел типа трансформаторного изменяется выход отдельных групп кислот [3.2], при этом в образующихся при окислении масла осадках все больше накапливаются нерастворимые в масле продукты глубокой окислительной конденсации.

С точки зрения цепного механизма окисления ускорение окисления углеводородов при высоких температурах можно отнести в основном за счет увеличения скорости реакций зарождения цепей (0) и распада гидроперекисей (3) с вырожденным разветвлением, при этом температурные коэффициенты этих реакций у различных углеводородов различаются.

Кроме того, последующие сложные, последовательные и параллельные текущие реакции окислительного старения протекают у масел различного состава с разной скоростью. Поэтому составы конечных продуктов окисления различных масел при том же количестве поглощенного кислорода различаются.

Так, по нашим данным при одной степени окисления (по количеству поглощенного кислорода) повышение температуры вызывает у насыщенных углеводородов масла увеличение выхода летучих кислот, а у ароматических — осадка, продуктов глубокого уплотнения.

Влияние температуры на состав конечных продуктов окисления является одной из причин несоответствия между результатами окисления масел отдельными лабораторными методами и в эксплуатации, температурные условия которых значительно отличаются друг от друга.

Поскольку максимально допустимая рабочая температура масла в силовом трансформаторе установлена равной $+95^{\circ}\text{C}$, то наиболее объективные данные могут быть получены при использовании такого лабораторного метода, в котором температура окисления масла не превышает 95°C *

3.5. ВЛИЯНИЕ СВЕТА

Световая энергия является активным фактором инициирования окислительных цепей в углеводородных смесях.

Для образования свободных радикалов под действием квантов света необходимо, чтобы кванты поглощаемого света обладали достаточной энергией [3.4]. Кванту света с длиной волны 300 нм соответствует энергия около $400 \text{ кДж}/N$ (N — число Авогадро). Облучение светом длиной 250—400 нм может вызвать диссоциации связей С—С или С—Н в углеводородах.

Углеводороды слабо поглощают свет в этой области. Некоторые вещества — сенсibilизаторы — интенсивно поглощают свет в этой области и передают энергию окисляемому субстрату, распадаясь на свободные радикалы.

Окрашенные масла быстрее темнеют и окисляются на свету, чем слабоокрашенные или бесцветные. По-видимому, вещества, окрашивающие масла, — смолы — являются сенсibilизаторами.

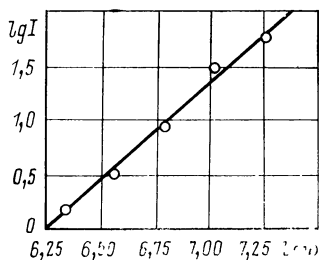


Рис. 3.3. Зависимость скорости фотохимического окисления тетралина ω , моль/(л·с), от интенсивности света

* При номинальной нагрузке средняя температура масла в силовых трансформаторах, работающих в обычных условиях, не превышает $75\text{--}80^{\circ}\text{C}$.

Используя действие ультрафиолетового облучения (длина волны света меньше 300 нм), К. И. Иванову впервые удалось при относительно невысоких температурах (около 70°C) вызвать образование перекисных соединений при окислении молекулярным кислородом некоторых индивидуальных углеводов [3.3].

Скорость фотохимического окисления углеводов пропорциональна интенсивности света (рис. 3.3).

Действие света используется для ускорения окисления масел при умеренных температурах в некоторых лабораторных методах.

При эксплуатации крупных силовых трансформаторов наружной установки наблюдается быстрое потемнение масла (а следовательно, и его окисление) в стеклянных расширителях маслонаполненных вводов. В связи с этим в последнее время такие расширители стали изготавливать из непрозрачных материалов.

3.6. ВЛИЯНИЕ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ СОПРИКОСНОВЕНИЯ МАСЛА С КИСЛОРОДОМ

Скорость окисления масла зависит, при прочих равных условиях, от концентрации растворенного в нем кислорода.

Процесс доставки кислорода в масло зависит от скорости растворения масла в поверхностном слое и диффузии растворенного кислорода в жидкости, т. е. определяется поверхностью соприкосновения масла с кислородом. Кроме того, на поверхности масла частично протекает окисление. Поэтому легко представить, что увеличение площади поверхности соприкосновения масла с кислородом ведет к повышению скорости и окисления трансформаторного масла. Барботирование кислорода через масло ускоряет его окисление благодаря более интенсивному растворению в масле кислорода ввиду увеличения поверхности соприкосновения масла с кислородом в многочисленных пузырьках. Чем мельче образующиеся пузырьки (при постоянной скорости газа), тем больше скорость поглощения кислорода маслом.

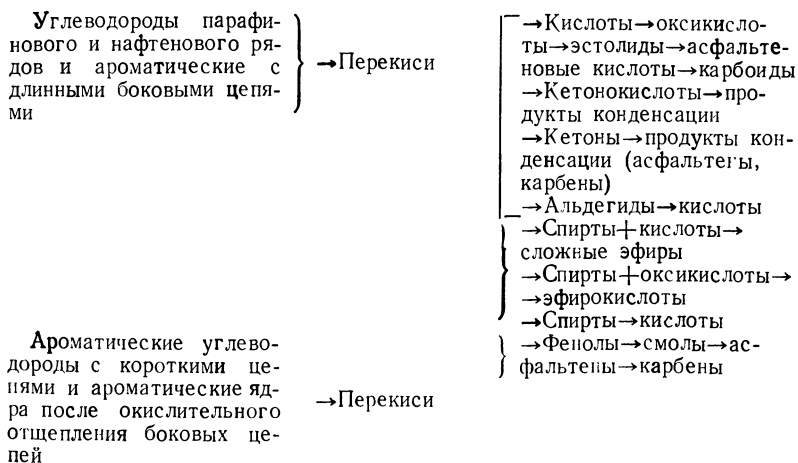
Действие факторов, являющихся специфическими для условий применения трансформаторного масла, — влияние электрического поля, твердых изоляционных и конструкционных материалов — будет описано ниже.

3.7. СОСТАВ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ

При изучении состава продуктов окисления большого количества индивидуальных углеводов [3.6] экспериментально установлено наличие у них функциональных групп, соответствующих перекисным соединениям, свободным кислотам, спиртам, фенолам, соединениям с карбонильной группой (альдегиды и кетоны). Кроме того, были выделены H_2O , CO_2 и летучие кислоты (табл. 3.1).

Но подобного рода данные для трансформаторных масел очень скудны, хотя для нефтяных масел других типов (моторных) их довольно много.

Черножуков Н. И. и Крейн С. Э. [3.2] дают следующую общую схему основных превращений углеводов при окислении их молекулярным кислородом:



Характеризуя свойства отдельных групп продуктов окисления, авторы указывают, что спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, сложные эфиры и смолы растворяются в окисляемых углеводородах. Остальные соединения или малорастворимы или вообще нерастворимы в углеводородах и выпадают в осадок при растворении в петролейном эфире. Оксикислоты, лактоны, кетонокислоты растворимы в спирте, асфальтены — в спиртобензольной смеси, эстолиды и продукты конденсации кетонокислот — в спиртовом растворе щелочи и, наконец, продукты глубокой конденсации оксикислот и кетонокислот — в водном растворе едкого натра.

Таблица 3.1 Продукты окисления различных углеводородных групп [3.6]

Углеводороды	Свободные кислоты	Связанные кислоты (эфир)	Перекиси	Спирты и фенолы	Карбонильные соединения	H ₂ O	CO ₂	Летучие кислоты
Парафиновые	14,3	16,3	4,1	1,9	46,0	43,0	4,7	См. примечание 4
Нафтеновые и нафтеновые с боковыми цепями	11,2	17,0	13,5	8,9	51,4	21,9	3,8	0,6
Нафтно-ароматические	6,1	23,1	4,3	8,5	27,2	16,7	1,2	0,4 Следы
Ароматические (производные бензола) с боковыми цепями	9,5	12,7	6,7	3,3	36,3	18,2	6,5	
Ароматические (производные нафталина) с боковыми цепями	6,9	16,3	1,4	9,4	9,6	51,3	7,8	1,6

Примечания: 1. Все данные выражены в процентах от общего количества связанного кислорода.

2. Условия опытов: температура окисления 110°C, для некоторых углеводородов 150°C, давление кислорода 1000 гПа.

3. Общее количество адсорбированного кислорода варьируется от 100 до 10 000 мг/моль углеводорода.

4. При окислении гидропероксида получено значительное количество летучих кислот (6% общего количества связанного кислорода).

На этих особенностях растворимости отдельных групп продуктов окисления основаны методы их отделения друг от друга. Следует подчеркнуть, что разделение и идентификация продуктов окисления — задача более сложная, чем изучение строения углеводородов. Дополнительные трудности на этом пути обусловлены относительно малой устойчивостью некоторых продуктов окисления, которые, являясь, превращаются в соединения других типов. Кроме того, большинство конечных продуктов окисления углеводородов относится к числу достаточно сложных высокомолекулярных соединений, носящих часто полимерный характер, изучить строение которых пока еще не представляется возможным. Известные успехи в области изучения состава продуктов окисления достигнуты при применении комбинированных методов исследования: хроматография в сочетании с перегонкой, спектроскопией и т. д. Хроматографическим путем в последнее время удалось установить состав низкомолекулярных кислот; образующихся в начальный период окисления трансформаторных масел [3.13] (табл. 3.2).

Таблица 32 Состав водорастворимых летучих с водяным паром органических кислот, образующихся при старении масел в трансформаторах [3.13]

Показатель	Происхождение трансформаторного масла			
	товарные		Из бакинских нефтей	Из восточных сернистых нефтей
	Образец 1	Образец 2		
Продолжительность работы масла, мес	—	18	50	21
Кислотное число, мг КОН на 1 г масла	0,35	0,70	0,045	0,128
Общее содержание водорастворимых кислот, мг КОН на 1 г масла	0,15	0,047	0,017	0,035
Содержание водорастворимых кислот, летучих с водяным паром, мг на КОН на 100 г масла	0,364	1,456	0,647	0,369
В том числе, % (по массе):				
муравьиной	67,6	63,4	55,9	78,6
уксусной	10,0	8,2	11,5	10,2
пропионовой	5,2	7,4	5,2	6,8
масляной	5,6	3,0	2,2	4,1
изовалериановой	12,7	18,4	24,8	—

Представляет интерес исследование кислородсодержащих соединений из дистиллятных фракций 200—300 °С нефти месторождения «Нефтяные камни» [3.14]. Кислородные соединения выделяли хроматографией на активированном алюмосиликатном адсорбенте. Из полученных соединений выделили кислоты и спирты. Масс-спектральными методами установлено, что спирты представлены алифатическими, насыщенными и ненасыщенными алициклическими и ароматическими структурами с алкил- и алкенильными заместителями.

В заключение отметим, что среди продуктов окисления трансформаторных масел всегда находятся органические соли (мыла) меди и железа, которые образуются в результате коррозии этих металлов. В зависимости от особенностей химического состава масла и продолжительности его эксплуатации в трансформаторах в масле может содержаться до 0,002% меди и до 0,001% железа в виде соответствующих солей.

Описание метода определения содержания меди в окисленных трансформаторных маслах приводится в [3.15]. В последнее время для этой цели используют ме-

тод атомной абсорбции. Более подробные сведения о современных методах анализа продуктов окисления масел можно почерпнуть из работ [3.2, 3.3].

3.8. ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ, ОКИСЛЯЕМОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ, ИХ СМЕСЕЙ И МАСЕЛ

Согласно принятым представлениям углеводороды масел при отсутствии кислорода при относительно низких температурах не должны подвергаться изменениям. Наблюдавшиеся случаи потемнения легких нефтепродуктов относили на счет недостаточной полноты удаления кислорода.

В герметичных трансформаторах, в которые залито дегазированное масло, кислорода мало. Представлялось важным выяснить, идут ли при отсутствии кислорода или при наличии следов его реакции диссоциации углеводородов с образованием газов и уплотнения с образованием окрашенных продуктов. Для выяснения этого проведена следующая работа.

Трансформаторный дистиллят анатасиевской нефти путем хроматографии на силикагеле делили на насыщенную и ароматическую части.

Фракции насыщенных углеводородов и «тяжелых» ароматических углеводородов очищали перед испытанием и помещали в ампулы. В первой серии опытов ампулы мно-

Таблица 3.3. Выделение водорода и изменение цвета углеводородных фракций после выдерживания их в течение 1500 ч при 100 °С в среде разных газов

Характеристика углеводородов во фракции	Газовая среда над продуктом		
	Азот (кислорода 0,45%)	Аргон (кислорода 0,005%)	Вакуум (кислорода 0,00001%)
<i>Количество выделившегося водорода на 1 г продукта</i>			
„Тяжелые“ ароматические	0,080	0,038	—
Насыщенные (парафиновые+нафтеновые)	0,060	Отсут- ствие	—
Смесь „тяжелых“ ароматических и насы- щенных (1:1)	0,070	0,030	—
<i>Изменение оптической плотности</i>			
„Тяжелые“ ароматические	0,12	0,08	0,07
Насыщенные	0	0	0
Смесь „тяжелых“ ароматических и на- сыщенных (1:1)	0,08	0,06	0,06

гократно дегазировали и продували аргоном, после этих операций масло содержало менее $1 \cdot 10^{-6}\%$ кислорода, т. е. фактически его не содержало. Во второй серии опытов газовая среда содержала по объему 0,005 и 0,45% кислорода.

Запаянные ампулы выдерживали 1500 ч в жидкостной бане при 100°C . После испытания определяли оптическую плотность продуктов по сравнению с эталонным и содержание водорода в ампуле над маслом.

Результаты испытания (табл. 3.3) показали следующее.

а) При отсутствии кислорода:

парафиновые и нафтеновые углеводороды не выделяют водород и остаются бесцветными;

«тяжелые» ароматические углеводороды темнеют и выделяют водород.

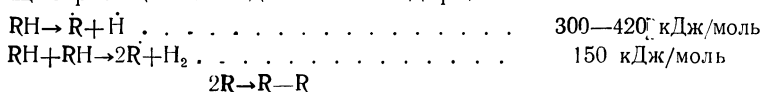
б) При наличии следов кислорода:

парафиновые и нафтеновые углеводороды не изменяются по цвету, но выделяют водород;

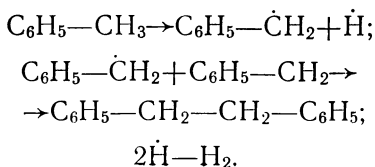
«тяжелые» ароматические углеводороды темнеют и выделяют водород.

Отсюда следует, что на стадии инициирования при отсутствии кислорода или при наличии следов его «тяжелые» ароматические углеводороды легче образуют водород и, следовательно, свободные радикалы, чем насыщенные углеводороды. «Тяжелые» ароматические углеводороды в отличие от насыщенных склонны даже при отсутствии кислорода к реакциям уплотнения, ведущим к образованию окрашенных продуктов, которые могут вызвать увеличение проводимости.

При отсутствии кислорода можно представить следующие реакции с выделением водорода:



Г. С. Шимонаев [3.5] доказал справедливость этих реакций на примере термической диссоциации толуола при отсутствии кислорода. Им также найдены водород и дибензил:



В полициклических ароматических и нафтено-ароматических углеводородах возможен переход в радикальное состояние без диссоциации, образующиеся бирадикалы могут конденсироваться с выделением водорода.

Таким образом, в герметичном трансформаторе при отсутствии кислорода или при наличии следов его при использовании масел, содержащих много ароматических углеводородов, может идти старение с выделением водорода и образованием окрашенных продуктов, повышающих $\text{tg } \delta$.

Подробные сведения по вопросам окисления углеводородов различного строения, их смесей, а также отдельных нефтяных фракций и масел молекулярным кислородом приведены в фундаментальной работе Н. И. Черножукова и С. Э. Крейна [3.2].

Наибольшей стабильностью обладают ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями; они окисляются с образованием продуктов уплотнения. При увеличении длины цепей, как правило, снижается стабильность. Нафтено-ароматические углеводороды окисляются активно с образованием ряда продуктов, в том числе смол.

Нафтеновые и парафиновые углеводороды масел при значительной продолжительности испытания менее стабильны, чем ароматические, и образуют в основном кислоты и оксикислоты и мало продуктов уплотнения.

В [3.2] впервые показано, что стабильность смеси насыщенных и ароматических углеводородов не аддитивна стабильности составляющих смесь компонентов. Стабильность масел в основном определяется количеством и особенно строением содержащихся в них ароматических углеводородов.

При введении во фракцию насыщенных углеводородов 1—10% ароматических без боковых цепей или с короткими боковыми цепями, а также углеводородов, содержащих фенильные радикалы, резко тормозится окисление смеси.

Фракции ароматических углеводородов с длинными боковыми цепями эффективны лишь в концентрации более 20%.

Фракции нафтено-ароматических углеводородов, добавляемые к насыщенным, направляют процесс окисления в сторону образования продуктов глубокого уплотнения и снижают выход кислых продуктов.

При искусственном старении смеси насыщенных и ароматических углеводородов в первую очередь окисляются

стабильные ароматические углеводороды и мало окисляются нестабильные насыщенные.

Антиокислительное действие ароматических углеводородов и некоторых смол в смеси с насыщенными углеводородами в [3.2] объясняется образованием в процессе окисления продуктов фенольного типа, обладающих ингибирующим действием.

В [3.4] высказывается предположение, что ингибирующее действие полициклических ароматических углеводородов может быть следствием взаимодействия между π -электронами ароматического ядра молекулы и перекисным радикалом ROO с образованием малоактивного комплекса.

В развитие работ Н. И. Черножукова и С. Э. Крейна экспериментально показано следующее [3.17]. Индукционный период окисления у насыщенных углеводородов масел более продолжителен, чем у ароматических углеводородов (особенно у «тяжелых»), потому что у первых существенно меньше скорость реакции инициирования. Это находится в согласии с изложенными выше опытами по термической устойчивости при 100°C , из которых следует, что насыщенные углеводороды масел с меньшей скоростью зарождают радикалы, чем ароматические, и подтверждается прямыми опытами по скорости расхода ингибитора при окислении ингибированных насыщенных и ароматических углеводородов (см. гл. 3).

После индукционного периода окисления, когда концентрация свободных радикалов и гидроперекисей становится выше критической, насыщенные углеводороды бурно окисляются в связи с отсутствием в окисляющемся продукте заметного количества ингибиторов окисления (ароматические углеводороды и продукты их окисления в состарившейся фракции насыщенных углеводородов не обнаружены ни по инфракрасным, ни по ультрафиолетовым спектрам).

Самотормозящий характер процесса окисления фракции ароматических углеводородов указывает на непрерывное образование в соответствии с теорией Н. И. Черножукова и С. Э. Крейна естественных ингибиторов окисления.

Изложенное объясняет установленный в [3.2] факт, что в смеси насыщенных и ароматических углеводородов преимущественно окисляются ароматические углеводороды, поскольку у последних скорость реакций инициирования выше.

Более того, нами установлено, что при некоторых условиях смесь фракций насыщенных и ароматических углеводородов окисляется медленнее, чем ее составляющие.

Таким образом, ароматические углеводороды формально можно отнести в основном к потенциальным антиокислительным присадкам, т. е. к продуктам, приобретающим свойства антиокислителя в результате преобразования в процессе окисления, а также к слабым ингибиторам, поскольку сами молекулы «тяжелых» ароматических углеводородов способны по (3.4) в какой-то степени деактивировать радикалы.

Важно с практической точки зрения выяснить, нужно ли в маслах оставлять определенное количество смол.

По мере чрезмерного удаления из трансформаторного масла некоторых смол стабильность его против окисления снижается, что указывает на ингибирующее действие таких смол.

Однако превышение содержания смол в масле выше оптимального значения приводит к увеличению выхода кислых продуктов, а также асфальтенов и карбенов. Существует определенная зависимость между структурой смолистых соединений и их антиокислительными свойствами.

По данным [3.16] смолистые вещества, выделенные из трансформаторных дистиллятов балаханской масляной и бузовнинской нефтей, при малых концентрациях обладают хорошим стабилизирующим действием по отношению к парафино-нафтеновым углеводородам. Смолистые вещества из дистиллята нефти месторождения «Нефтяные камни» и балаханской тяжелой нефти в чистом виде при любой концентрации не стабилизируют парафино-нафтеновые углеводороды.

Смолистые вещества по [3.16] при добавлении их одновременно с ароматическими углеводородами к парафино-нафтеновым пассивируют стабилизирующее действие ароматических углеводородов. Поэтому, по мнению авторов [3.15], дополнение недостающей части ароматических углеводородов в масле смолистыми веществами с целью улучшения его стабильности нецелесообразно.

Кроме того, по нашим данным смолы пассивируют действие ингибиторов окисления, таких, как параоксидифениламин, ионол и др.

Для трансформаторных масел, которые по своему назначению являются электроизоляционной средой, не меньший интерес представляет электрофизическая характеристика окислительного процесса, т. е. изучение изменений

электроизоляционных свойств масел при этом (см. гл. 6).

В гл. 6 показано, что наличие смолистых веществ нежелательно в изоляционных маслах, поскольку они повышают диэлектрические потери в жидком диэлектрике. Присутствие в масле смолистых веществ и большого количества ароматических углеводородов, и в первую очередь полициклических, склонных к реакциям окислительной конденсации, также нежелательно, так как в процессе старения такого масла существенно повышается его проводимость.

Большой практический и теоретический интерес представляет изучение закономерностей окисления углеводородов, их смесей и нефтяных фракций в условиях, воспроизводящих особенности работы масла в трансформаторах*, и сравнение их с приведенными выше данными.

В этих условиях старения (низкая температура, «кислородное голодание», наличие большой поверхности твердых изоляционных и конструкционных материалов, на которых происходит обрыв окислительных цепей и адсорбция активных продуктов окисления, очень большая продолжительность испытания — 10—15 лет и др.) отрицательное действие смолистых веществ и полициклических ароматических углеводородов сказывается наиболее остро: их способность ингибировать процесс окисления недостаточна, а склонность их вызывать образование осадка и ухудшать $\tau_{\text{гд}}$ проявляется в значительной степени.

По нашим данным в зависимости от условий окисления оптимум глубины очистки масел различен. В жестких условиях окисления (высокая температура, достаточное количество кислорода) масло будет стабильным, если оно будет содержать относительно много ароматических углеводородов определенного строения и некоторое количество смолистых веществ. В мягких условиях окисления (относительно низкая температура, «кислородное голодание») масло будет стабильным, если оно содержит меньше ароматических углеводородов и минимальное количество смол.

* Напомним, что в трансформаторах окисление масла осуществляется в объеме при относительно низких температурах (в пределах от 70 до 95 °С). Характерными являются отсутствие интенсивного перемешивания масла и недостаток кислорода, поскольку устанавливаемые на большинстве трансформаторов расширители затрудняют доступ кислорода воздуха к основному объему масла

Существенное влияние на окисление оказывают электрическое поле и присутствующие различные материалы, в первую очередь бумага

Таким образом, электроизоляционные масла, обладающие высокой стабильностью химических и электрофизических показателей, в процессе эксплуатации должны очищаться более глубоко, чем обычные смазочные масла, работающие в других, более жестких условиях. Это все относится к маслам, не содержащим антиокислительные присадки, и еще более справедливо, как это будет показано в следующей главе, к ингибированным маслам.

ГЛАВА ЧЕТВЕРТАЯ

ПРИСАДКИ, ПОВЫШАЮЩИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ

Явление отрицательного катализа при реакции окисления углеводородов и масел открыто более 50 лет назад почти одновременно и независимо Б. Г. Тычинным и Н. А. Бутковым, Муре и Дюфресом. Антиокислительные присадки с тех пор нашли широкое применение для защиты нефтяных и других органических продуктов от окисления.

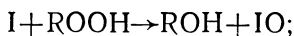
Антиокислители подразделяются на обрывающие окислительные цепи (ингибиторы — истинные антиокислители) и предотвращающие проокислительное действие положительных катализаторов окисления (деактиваторы, пассиваторы).

Ингибиторы окисления, т. е. вещества, обрывающие окислительные цепи, действуют как деактиваторы свободных радикалов (\dot{R} , RO , ROO и др.) и как вещества, взаимодействующие с гидроперекисями ($ROOH$) с образованием неактивных продуктов [4.1].

Одно вещество может одновременно деактивировать свободные радикалы и разлагать гидроперекиси, а другое только разлагать гидроперекиси или деактивировать только радикалы и даже селективно отдельные типы свободных радикалов (R , RO , ROO).

Разложение гидроперекиси с образованием свободных радикалов, ведущих к вырожденному разветвлению, определяет в основном скорость реакции по окончании индукционного периода окисления масла. Деактивация — разложение гидроперекисей — не только удлиняет индукционный период, но и уменьшает скорость развившейся реакции.

Разложение гидроперекисей может протекать по реакциям [4.1]



где I и Z — ингибиторы по обозначению Ингольда.

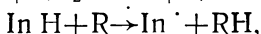
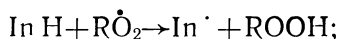
Первая реакция является стехиометрической и изучена впервые для сульфидов [4.2].

Вторая реакция представляет наибольший для практики интерес, поскольку ингибитор в ней регенерируется.

В [4.3] показано, что молекула фентиазина (ингибитора для синтетических масел) способна связать более 43 молекул гидроперекиси. Это значительно превосходит количество кислорода, необходимое для полного окисления фентиазина до CO_2 , H_2O , SO_3 и $'NO_2$.

Рассмотрим схемы действия ингибиторов, деактивирующих свободные радикалы.

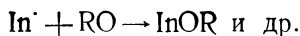
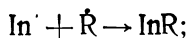
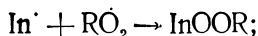
Н. Н. Семенов, творец цепной теории, считает, что такого рода ингибиторами могут быть только такие вещества, которые, реагируя с радикалом цепи, образуют малоактивный радикал, успевающий исчезнуть раньше, путем рекомбинации, чем войти в реакцию с исходным веществом и возродить цепь [4.4]:



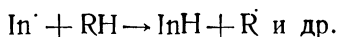
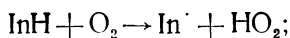
где $In\ H$ — ингибитор; $In\ \dot{I}$ — малоактивный радикал ингибитора; H в $In\ H$ — активный водород.

Радикал ингибитора недостаточно активен, чтобы начать цепь окисления, особенно в тех случаях, когда функциональная группа в молекуле присадки окружена заместителями большого объема [4.1].

Радикал ингибитора может прекратить свое существование в результате реакций рекомбинации



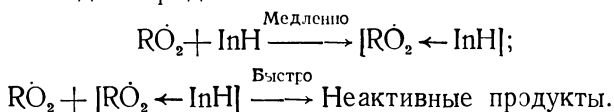
Неэффективные ингибиторы и их радикалы в некоторых условиях могут инициировать новые цепи и проявлять себя как проокислители:



Подразделяют ингибиторы радикалов на «эффективные» и «неэффективные», «сильные» и «слабые» [4.5]. Эффективные ингибиторы, — это вещества, у которых скорость последних реакций очень мала, сильные ингибиторы, — это вещества, у которых скорость реакции деактивации радикалов ($\text{InH} + \text{RO}_2 \rightarrow \text{In} + \text{ROOH}$ и др.) намного больше скорости реакции продолжения цепи ($\text{RO}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \dot{\text{R}}$).

Указанный механизм отрыва активного водорода ингибитора при взаимодействии со свободным радикалом является недостаточным для объяснения действия ингибиторов, у которых при функциональной группе отсутствует активный водород (третичные амины и многие другие) [4.6].

В [4.6] предложен механизм, в котором исключена стадия отрыва водорода — механизм «слипания», включающий медленное обратимое образование комплекса и вслед за этим быстрое взаимодействие комплекса со вторым свободным радикалом:



По Ингольду [4.1] сильные ингибиторы — это вещества, деактивирующие свободные радикалы и разрушающие гидроперекиси; эти сильные ингибиторы способны предотвращать окисление свежего масла и дальнейшее окисление уже окисленного масла. Слабые ингибиторы — это вещества, у которых скорость реакции деактивации радикалов соизмерима со скоростью реакции продолжения цепи; они не разрушают гидроперекиси и действуют лишь при их добавлении до начала окисления.

К. И. Иванов и Е. Д. Вилянская [4.7] предложили схему, основанную на селективном действии различных ингибиторов: ингибиторы I группы (In_IH) деактивируют только свободные радикалы $\dot{\text{R}}$, ингибиторы II группы (In_{II}H) деактивируют свободные радикалы RO_2 и разрушают гидроперекиси, ингибиторы III группы деактивируют радикалы $\dot{\text{R}}$, RO_2 и умеренно разрушают гидроперекиси. В соответствии с этим ингибиторы I группы эффективны при добавлении их в масло до окисления, ингибиторы II группы эффективны практически в любой стадии окисления, а ингибиторы промежуточной III группы тормозят окисление при добавлении их в индукционном периоде

окисления или в самом начале автокаталитической стадии окисления.

Исходя из этого ими предложена следующая схема действия ингибиторов различных групп (табл. 4.1).

Таблица 4.1

Неингибированное автоокисление углеводородов (RH) в жидкой фазе	Изменения, вносимые ингибиторами (InH) I—III групп
<i>Иницирование</i>	
$\begin{array}{l} \text{RH} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}^\cdot + \text{H}^\cdot \\ \xrightarrow{+\text{O}_2} \\ \searrow \text{ROOH} \longrightarrow \text{R}^\cdot \end{array} \\ \text{и другие активные радикалы} \\ \text{активные радикалы} \end{array}$	$\begin{array}{l} \text{R} + \text{In}_I\text{H} \rightarrow \text{RH} + \dot{\text{In}}_I; \\ \text{R} + \text{In}_{II}\text{H} \rightarrow \text{RH} + \dot{\text{In}}_{II}; \\ \text{ROOH} + \text{In}_{II}\text{H} \rightarrow \text{Стабильные продукты.} \end{array}$
<i>Распространение цепей</i>	
$\begin{array}{l} \dot{\text{R}} + \text{O}_2 \rightarrow \dot{\text{R}}\text{O}_2; \\ \dot{\text{R}}\text{O}_2 + \text{RH} \rightarrow \text{ROOH} + \dot{\text{R}} \\ \text{т. д.} \end{array}$	$\begin{array}{l} \dot{\text{R}}\text{O}_2 + \text{In}_{II}\text{H} \rightarrow \text{ROOH} + \dot{\text{In}}_{II}; \\ \text{ROOH} + \text{In}_{II}\text{H} \rightarrow \text{Стабильные продукты}; \\ \dot{\text{R}}\text{O}_2 + \text{In}_{III}\text{H} \rightarrow \text{ROOH} + \dot{\text{In}}_{III}; \\ \dot{\text{In}}_{III} + \dot{\text{R}}\text{O}_2 \rightarrow \text{ROOIn}_{III}. \end{array}$
<p>Примечание. $\dot{\text{In}}_I, \dot{\text{In}}_{II}, \dot{\text{In}}_{III}$—неактивные радикалы.</p>	

Основы этой классификации и схемы были подвергнуты критике Ингольдом [4.1]. Он полагает, что отнесение антиокислителей к той или иной группе зависит от окисляющего субстрата (т. е. от состава масла) и от условий окисления и классификация ингибиторов отражает главным образом различие в скоростях реакций разложения гидроперекисей и их радикалов.

В [4.7] разработана указанная классификация ингибиторов в условиях гомогенного окисления насыщенных углеводородов масла растворенным в нем кислородом в кинетическом режиме. Использовать ее для принципиально иных условий окисления нельзя. Поэтому в [4.8, 3.17] в принципиально иных условиях, характерных для старения нефтепродуктов в резервуарах и масел в трансформаторах, указанная классификация не могла найти и не нашла подтверждения.

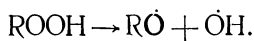
В [4.9] был сделан вывод, что различное направление действия ингибиторов цепных реакций зависит от их влияния на макроскопические стадии этой реакции.

Если ингибитор введен в начальной стадии окисления до того, как накопились конечные продукты этой макроскопической стадии, он затормозит развитие последующей стадии процесса. Если же он введен, когда эта стадия процесса завершена и конечные продукты ее образованы, то этот ингибитор, пригодный только для начальной стадии окисления, окажется неэффективным и потребуются иной отрицательный катализатор, способный влиять на последующую макроскопическую стадию процесса.

Рассмотрим вопрос эффективности действия ингибиторов.

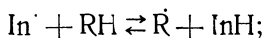
Ингибирующее действие присадки зависит от следующих факторов:

а) скорости взаимодействия \dot{R} или RO_2 , а также $ROOH$ с ингибитором с образованием неактивных веществ. Если скорость этих реакций мала, то часть радикалов вступит во взаимодействие с углеводородом или кислородом с продолжением цепи, а также пойдут реакции с вырожденным разветвлением:



В таком случае скорость образования инициаторов окисления ω_i будет повышенной и будет также большей скорость расхода ингибитора ω_{InH} ;

б) активности радикала ингибитора — способности его не реагировать с кислородом или молекулой углеводорода по обратной реакции



в) коэффициента обрыва цепи, т. е. сколько свободных радикалов способна деактивировать молекула ингибитора.

По данным [4.1] некоторые ингибиторы способны многократно регенерироваться. По данным [4.6] 2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол и дифенилфенилендиамин реагируют с двумя перекисными радикалами.

Следовательно, эффективность присадки также определяется количеством радикалов, которое ингибитор может перевести в неактивное состояние, сам регенерируясь или превращаясь в другие соединения, обладающие антиокислительными свойствами.

На эффективность действия ингибитора значительное влияние оказывают химический состав масла — его угле-

водородный состав, наличие смолистых и сернистых продуктов, естественных ингибиторов окисления, продуктов, превращающихся в процессе старения в ингибиторы, и, наконец, положительные катализаторы окисления.

Парафино-нафтеновые углеводороды обладают наибольшей восприимчивостью к действию присадок. Ароматические углеводороды с длинными алкильными цепями близки в этом отношении к нафтеновым.

При наличии в масле полициклических углеводородов с короткими цепями, смолистых и сернистых веществ снижается активность ингибитора [4.10].

При наличии положительных катализаторов (мыла и др.) еще в большей степени ухудшается восприимчивость масла к ингибиторам.

Причины пассивирующего действия всех этих веществ на ингибиторы окисления изучены недостаточно.

Мало изучено действие ингибиторов на вторичные реакции — разложения перекисей с образованием стабильных продуктов окисления, конденсации, окислительной полимеризации и т. п. и всей гаммы конечных продуктов окисления — кислот, в том числе низкомолекулярных, альдегидов, кетонов, спиртов, эфиров, смолистых продуктов и осадка.

В связи с этим указанные выше теории и схемы не позволяют пока в должной степени заранее предсказать силу ингибирующего действия присадок и восприимчивости к ним различных масел.

Прежде чем перейти к описанию механизма и эффективности действия синтетических антиокислительных присадок, рассмотрим действие естественных антиокислителей, содержащихся в маслах.

Выше указывалось, что вещества, содержащие полициклические структуры, — ароматические, нафтенно-ароматические и некоторые смолы — сами деактивируют свободные радикалы путем взаимодействия π -электронов ароматического ядра молекулы с радикалом с образованием малоактивного комплекса [4.11] или эти вещества, окисляясь, образуют продукты окисления (фенолы), обладающие антиокислительным действием [4.10].

Эти вещества, являясь естественными ингибиторами окисления, пассивируют действие антиокислительных присадок. По этой причине, а главным образом из-за необходимости улучшения электроизоляционных свойств масел (в состоянии поставки и стабильности этих свойств в процессе эксплуатации) эти вещества из масла стараются удалять. Лучшие образцы зарубежных и отечественных

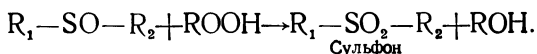
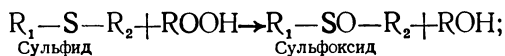
масел содержат минимальное количество веществ, содержащих полициклические структуры.

Однако, некоторые зарубежные фирмы, выпускающие неингибированные масла высокой степени очистки, содержат 1—3%, по-видимому, специально добавленных углеводородов с тремя ароматическими циклами (типа фенантроновых).

Рассмотрим антиокислительное действие сернистых соединений.

Из всех неуглеводородных компонентов наибольший удельный вес занимают сераорганические соединения. Даже масла глубокой очистки, полученные из малосернистых нефтей, содержат до 2% сернистых соединений (до 0,2% серы).

По Денисону и Конди [4.2] сульфиды сернистых соединений разлагают гидроперекиси углеводородов с образованием неактивных соединений по реакциям



Наибольшим ингибирующим действием по данным этих авторов обладает сульфид, меньшим — сульфоксид и практически не тормозит окисления сульфон.

Сернистые соединения, выделенные из масла, содержащие сульфидную серу, являются эффективными антиокислителями. В больших концентрациях сернистые соединения проявляют себя как проокислители.

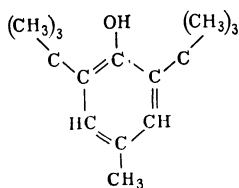
В [3.17] установлено, что в процессе окисления сульфидов образуются продукты, содержащие сульфогруппу. Эти продукты являются более эффективными антиокислителями, чем сульфиды и сульфоксиды, и в отличие от них деактивируют свободные радикалы и не деактивируют гидроперекиси.

В [4.12] приводится более 500 патентов США на ингибиторы окисления масел. Промышленное применение для стабилизации трансформаторных масел за рубежом нашли следующие присадки: фенил-β-нафтиламин, 2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол, 2,4-диметил-6-третичный бутилфенол. Эти присадки добавляются к маслам в концентрациях от 0,1 до 0,5%. Для регенерированных масел концентрация присадок может быть повышена до 1%.

В Советском Союзе все товарные трансформаторные масла ингибируются присадкой 2,6-дитретичный бутил-4-

метилфенол (ДВРС); иное название этой присадки 2,6-дитретичный бутил паракрезол (ДБПК); фирменные названия присадки — ионол, топанол-О, керобит и др.

Формула присадки ионол



Механизм действия этой присадки исследован в лабораторных и эксплуатационных условиях.

Причины широкого применения ионола почти во всех странах заключаются в ряде его положительных особенностей.

В отличие от большинства известных присадок ионол практически полностью предотвращает образование осадка хорошо очищенных масел, дает четко выраженный индукционный период окисления, в течение которого масло практически не изменяет своих физико-химических и электроизоляционных показателей.

Нами показано, что ионол не извлекается такими адсорбентами, как силикагель и алюмогель, и поэтому ингибированные ионолом масла могут использоваться в трансформаторах, оборудованных термосифонными фильтрами. Отработанные масла, содержащие ионол, можно регенерировать обработкой щелочью и отбеливающими глинами. При обработке серной кислотой ионол удаляется. Присадка легко растворяется в масле в значительной концентрации.

Ингибированные ионолом масла с успехом используются в маслonaполненных вводах со стеклянными расширителями, поскольку ионол эффективно ингибирует масло при облучении его ультрафиолетовыми лучами.

Известно, что в эксплуатационных условиях эффективность действия присадок, в том числе ионола, существенно ниже, чем при испытании в лабораторных условиях ускоренного искусственного окисления.

Дело в том, что малая скорость расхода ингибитора при старении масел в трансформаторах связана с низкой скоростью реакций иницирования (низкая температура), диффузионными затруднениями контакта молекул ингибитора со свободными радикалами и гидроперекисями и ча-

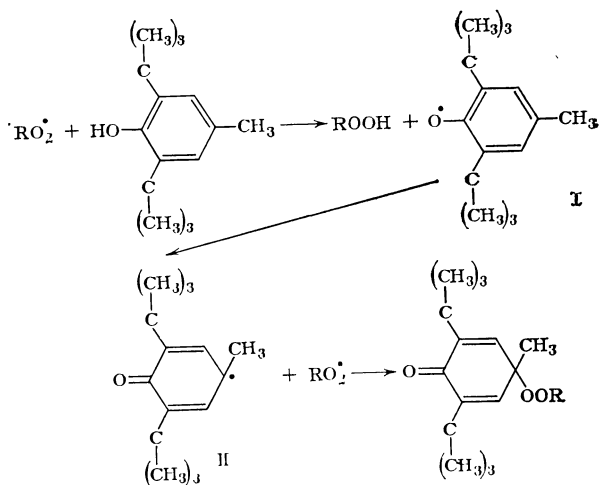
стичной гибелью последних на поверхности твердых материалов, главным образом на бумаге. Разная длина окислительных цепей является одной из причин различий в ходе кинетических кривых окисления жидких диэлектриков в лабораторных и эксплуатационных условиях.

Однако более чем 20-летний опыт показывает, что применение ингибированных ионолом масел оправдано. Никаких осложнений, связанных с использованием этой присадки, в эксплуатации не было. Присадка не влияет на газостойкость масел в электрическом поле и интенсивность частичных разрядов, не изменяет свойств твердых изоляционных материалов и т. д.

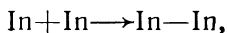
В то же время присадка даже в эксплуатационных условиях существенно продлевает срок службы масла и эффективно тормозит образование осадка и рост $\text{tg } \delta$.

Недостатками ионола являются малая восприимчивость его к маслам, содержащим большое количество ароматических углеводородов и сернистых соединений, и к составившимся маслам. В отличие от большинства антиокислителей ионол добавляют в масло в больших количествах (в массовых долях 0,2—0,5%).

Химические превращения ионола при взаимодействии его с перекисным радикалом изучены в [4.6, 4.11] и протекают по реакциям



Если пренебречь побочными реакциями и, в частности, реакцией



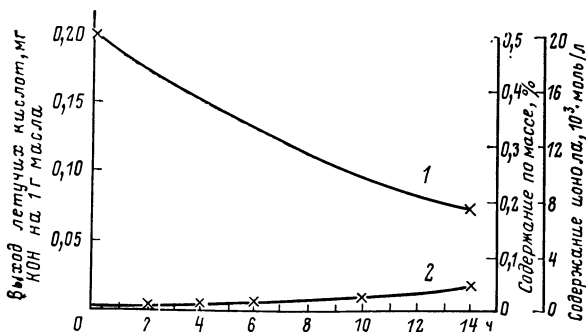


Рис. 4.1. Окисление вазелинового масла, содержащего ионол:
1 — содержание присадки; 2 — выход летучих кислот, мг КОН на 1 г масла

то каждая молекула ионла реагирует с двумя свободными радикалами, т. е. коэффициент обрыва цепи ионла равен 2 [4.6].

В кинетическом режиме окисления при избытке кислорода (например, в условиях окисления масел по ГОСТ 981-80) и достаточном количестве ингибитора (когда рекомбинацией I_n можно пренебречь) скорость образования инициаторов цепи [4.11]

$$\omega_i \approx 2\omega_{InH}.$$

При линейной скорости расхода ингибитора

$$\omega_{InH} \approx [InH]_0/t_n;$$

$$\omega_i = 2 [InH]_0/t_n; \quad t_n = 2 [InH]_0/\omega_i = [InH]_0/\omega_{InH},$$

где ω_i — скорость образования инициатора; ω_{InH} — скорость расхода ингибитора; $[InH]_0$ — исходная концентрация присадки; t_n — продолжительность индукционного периода окисления.

На рис. 4.1 по данным [3.17] приведена кинетика окисления белого вазелинового масла по ГОСТ 981-80, а на рис. 4.2 — трансформаторного масла кислотно-щелочной очистки от сахалинских нефтей, не содержащего присадки с добавкой 0,45 и 0,80% ионла, а также кинетика расхода ингибитора.

Если пренебречь некоторой нелинейностью в расходе присадки, то скорость расхода ингибитора в молях на 1 л при окислении вазелинового масла составит:

$$\omega_{InH} = \frac{[InH]_0 - [InH]}{\tau} = \frac{20 - 8}{12,5 \cdot 3600} = 2,66 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

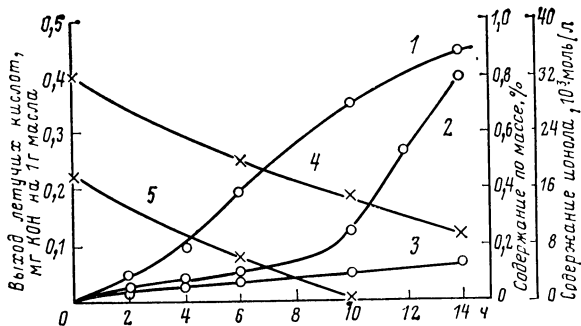


Рис. 4.2. Окисление трансформаторного масла из сахалинских нефтей содержащего различное количество ионола:

1 — выход летучих кислот при окислении масла без присадки; 2 — то же при массовом содержании 0,4% ионола; 3 — то же при массовом содержании 0,80% ионола; 4 — содержание присадки в масле в процессе окисления при начальной массовой концентрации ионола 0,80%; 5 — то же при начальной массовой концентрации ионола 0,45%

Скорость образования инициаторов окисления

$$\omega_i \equiv 2\omega_{\text{InH}} = 2 \cdot 2,66 \cdot 10^{-7} = 5,32 \cdot 10^{-7} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Если исходить, что продолжительность индукционного периода окисления

$$t_{\text{и}} = \frac{2 [\text{InH}]_0}{\omega_i} = \frac{[\text{InH}]_0}{\omega_{\text{InH}}},$$

то

$$t_{\text{и}} = \frac{20 \cdot 10^{-3}}{2,66 \cdot 10^{-7} \cdot 3600} = 21 \text{ ч.}$$

Однако фактически $t_{\text{и}}$ обычно меньше, так как при малой концентрации ионола его эффективность значительно снижается. В нашем примере фактически $t_{\text{и}} = 14 \div 16$ ч.

В аналогичных условиях окислялась насыщенная часть трансформаторного дистиллята анастасиевской нефти с 0,5% ионола. За 45 ч концентрация ионола снизилась до 0,40%.

Скорость расхода ингибитора составляет:

$$\omega_{\text{InH}} \equiv \frac{20 - 16}{45 \cdot 3600} 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-8} \text{ моль}/(\text{л} \cdot \text{с}).$$

Важно отметить, что за этот период окисления (45 ч), при котором ионол израсходовался лишь на 20%, продукт практически не изменился: внешний вид, физико-химиче-

ские показатели и инфракрасные спектры (в области 800—3400 см⁻¹) не претерпели заметных изменений.

Из данных рис. 4.2 следует, что скорость расхода ингибитора при окислении товарного масла, содержащего 0,45 и 0,80% ионола, равна около $5,0 \cdot 10^{-7}$ моль/(л·с).

Таким образом, скорость расхода ингибитора и, следовательно, скорость образования инициаторов окисления зависят от состава окисляемого продукта и при окислении трансформаторного масла почти в 2 раза больше, чем при окислении вазелинового масла, и в 20 раз больше, чем при окислении насыщенной части трансформаторного дистиллята анастасиевской нефти.

Ионол в указанном примере эффективно тормозил окисление трансформаторного масла (рис. 4.2) при концентрации присадки до 0,1%.

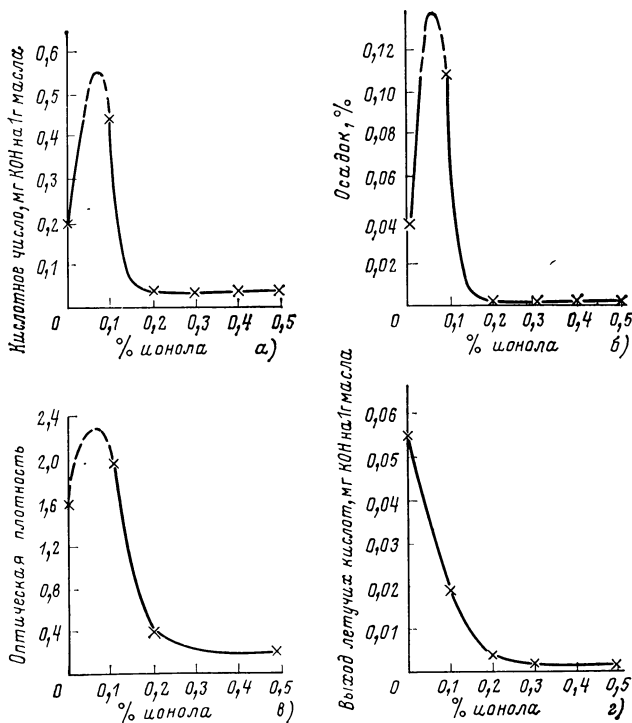


Рис. 4.3. Зависимость стабильности трансформаторного масла из сахалинских нефтей от концентрации ионола:

а — по кислотному числу; б — по осадку; в — по цвету; г — по выходу летучих кислот

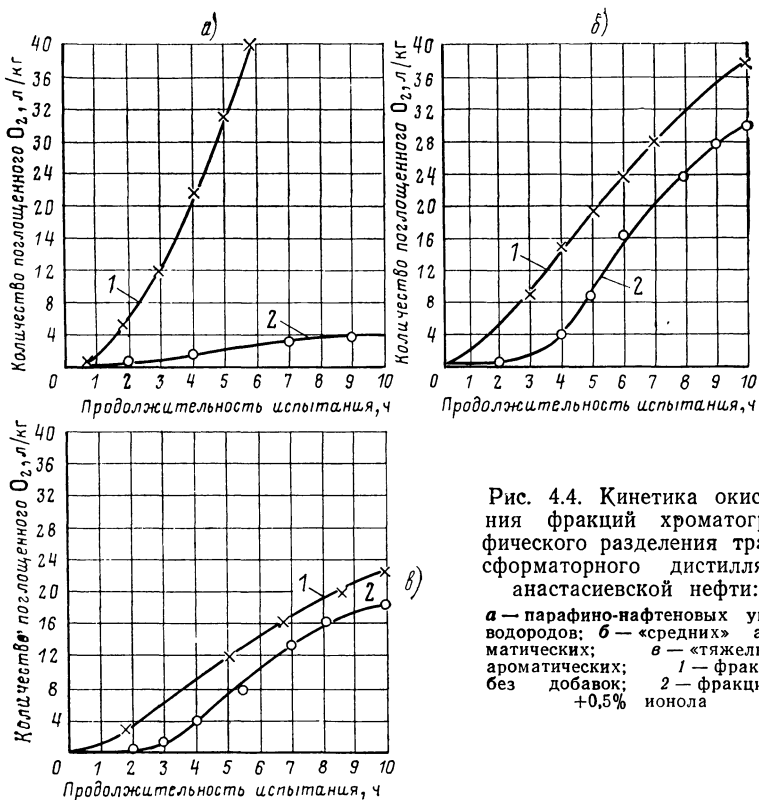


Рис. 4.4. Кинетика окисления фракций хроматографического разделения трансформаторного дистиллята анастасиевской нефти:

а — парафино-нафтеновых углеводородов; **б** — «средних» ароматических; **в** — «тяжелых» ароматических; **1** — фракция без добавок; **2** — фракция + 0,5% ионола

Отсюда следует, что точная продолжительность индукционного периода окисления равна:

$$t_{и} \approx \frac{[InH]_0 - [InH]_{min}}{w_{InH}}$$

Сравнение кривых **1** и **2** на рис. 4.2 показывает, что масло после израсходования ионола быстрее окисляется, чем масло, не содержащее присадки. Это подтверждается данными, приведенными на рис. 4.3.

Представляется важным установить, связана ли плохая восприимчивость ароматизированных масел с тем, что промежуточные продукты автоокисления ароматических углеводородов и смол, в том числе свободные радикалы, совсем не реагируют или слабо реагируют с ионолом, или с тем, что в начальный период окисления эти активные продукты окисления образуются с большей скоростью и ингибитор интенсивно расходуется на их деактивацию.

Для того чтобы осветить этот вопрос, ингибированные и неингибированные ионолом фракции хроматографического разделения трансформаторного дистиллята анастасиевской нефти испытывали по поглощению кислорода при 120°C в заданные промежутки времени [3.17]. В пробах определяли ионол по интенсивности поглощения валентных

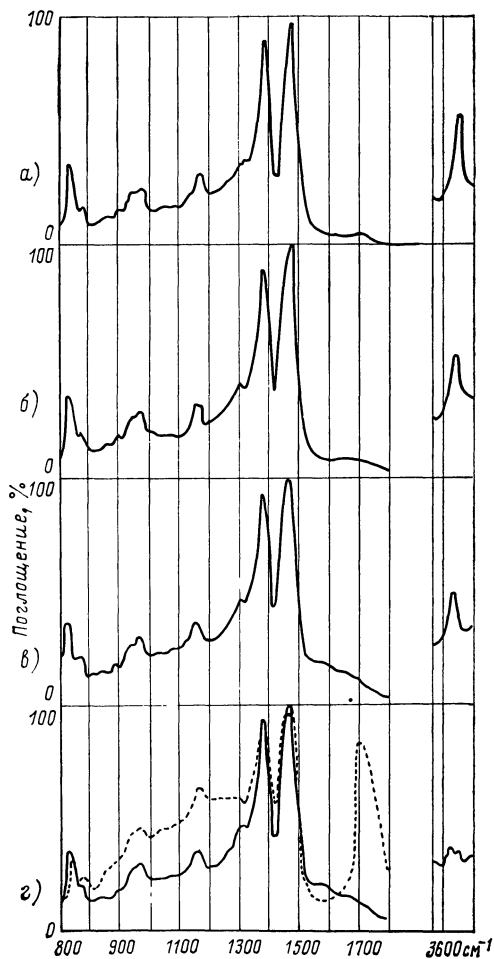


Рис. 4.5. Инфракрасные спектры поглощения фракции насыщенных углеводородов, содержащей 0,5% ионола, в исходном состоянии (а) и после окисления в течение 3, 6 и 10 ч (б—г—соответственно). Пунктиром дан спектр фракции насыщенных углеводородов без ионола после окисления в течение 10 ч

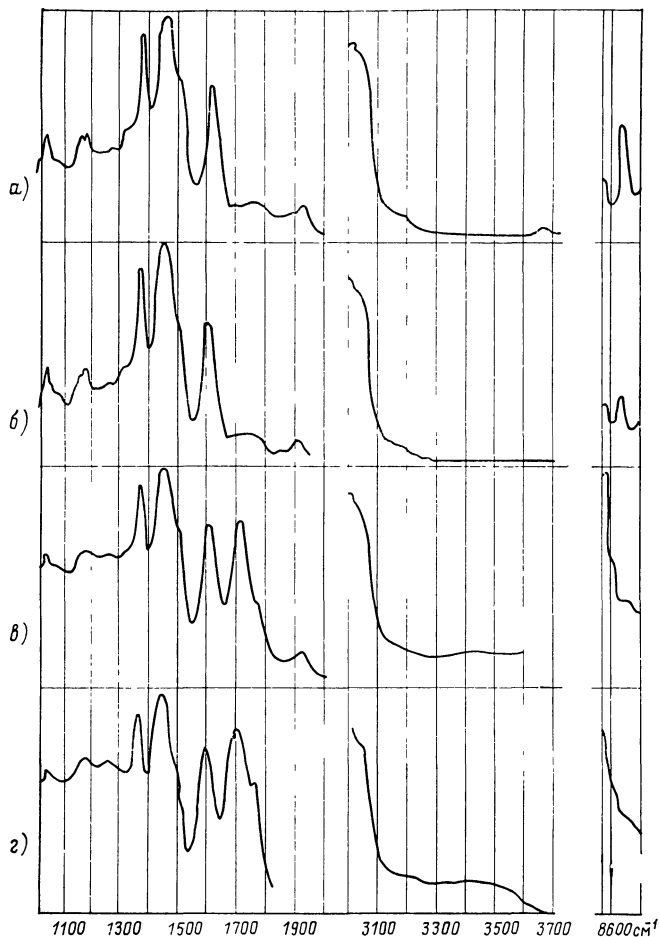


Рис. 4.6. Инфракрасные спектры поглощения фракции «средних» ароматических углеводородов, содержащей 0,5% ионола, в исходном состоянии и после окисления в течение 3, 5 и 10 ч:
а — г — то же, что на рис. 4.5

колебаний группы ОН ионола в области 3640 см^{-1} [4.13]. Образование кислородсодержащих соединений оценивали по изменению инфракрасных спектров поглощения в областях $1200\text{—}1300$, 1700 , $3200\text{—}3600 \text{ см}^{-1}$.

Кинетика поглощения кислорода испытуемыми фракциями приведена на рис. 4.4. Для примера на рис. 4.5 и 4.6 приведены инфракрасные спектры поглощения фракции

насыщенных и «средних» ароматических углеводородов, содержащих 0,5% ионола, в исходном состоянии и в процессе испытания.

Ионол в концентрации 0,5% эффективно тормозил окисление фракции насыщенных углеводородов (рис. 4.4). Физико-химические показатели фракции и ее инфракрасный спектр оставались без изменения (рис. 4.5). Исключение составляет область 3640 см^{-1} . Изменение спектра в этой области указывает на снижение концентрации ионола в процессе испытания. Однако концентрация ионола оставалась достаточной для торможения процесса автоокисления. Без ионола эта фракция насыщенных углеводородов окисляется весьма интенсивно с образованием разнообразных кислородсодержащих продуктов (рис. 4.5, пунктирная линия).

Иная картина наблюдается при окислении фракции ароматических углеводородов. Рассмотрим данные по испытанию фракции «средних» ароматических углеводородов.

Через 3 ч окисления концентрация ионола во фракции уменьшилась, но оставалась достаточно большой, при этом ИК-спектр поглощения практически оставался без изменения (рис. 4.6). После 5 ч испытания ионол полностью израсходовался и, судя по ИК-спектру, фракция заметно окислилась (это особенно видно на рис. 4.6 по полосе поглощения в области около 1700 см^{-1}). Отметим удовлетворительное совпадение времени начала изменения ИК-спектра поглощения фракции (рис. 4.6), расхода основной части ионола (рис. 4.6) и индукционного периода окисления (рис. 4.5).

При углублении очистки по мере удаления ароматических углеводородов и смолистых продуктов восприимчивость масел к антиокислительному действию ионола возрастает, что проявляется в снижении скорости расхода присадки (рис. 4.7).

Полученные данные позволяют предположить в общих чертах следующие причины различной восприимчивости масел к ингибирующему действию ионола.

Неингибированная фракция насыщенных (парафинонафтеновых) углеводородов характеризуется наибольшим индукционным периодом окисления. Бурное окисление этой неингибированной фракции по прошествии индукционного периода является в основном следствием вырожденного разветвления ($\text{ROOH} \rightarrow \dot{\text{R}}\text{O} + \dot{\text{O}}\text{H}$ и т. д.) при практическом отсутствии естественных ингибиторов окисления.

Способность ионола эффективно тормозить окисление этой фракции (а также глубоочищенных масел) объясняется тем, что ионол почти полностью деактивирует образующиеся с малой скоростью радикалы и тем самым весьма активно обрывает окислительные цепи в начале зарождения их и поэтому намного продлевает индукционный период окисления фракции. После израсходования основной массы ионола, т. е. по прошествии у ингибированной фракции насыщенных углеводородов индукционного периода она окисляется с большей скоростью, чем ингибированная фракция, в связи с проокислительным действием ионола в малой концентрации.

Ароматические углеводороды масла (содержащие, как правило, большое количество нестабильных нафтенно-ароматических углеводородов) обладают малым индукционным периодом окисления, при этом чем «тяжелее» ароматические углеводороды, тем меньше этот период. При наличии смол он еще в большей степени уменьшается.

В соответствии с этим чем «тяжелее» фракция ароматических углеводородов, тем менее восприимчива она к действию ионола и тем быстрее ионол расходуется в процессе автоокисления. Отсюда можно предположить, что малый индукционный период окисления ароматических углеводородов обуславливается высокой скоростью реакций иницирования — зарождения свободных радикалов. Чем больше скорость реакций иницирования, тем, естественно, больше скорость расхода ингибитора, менее эф-

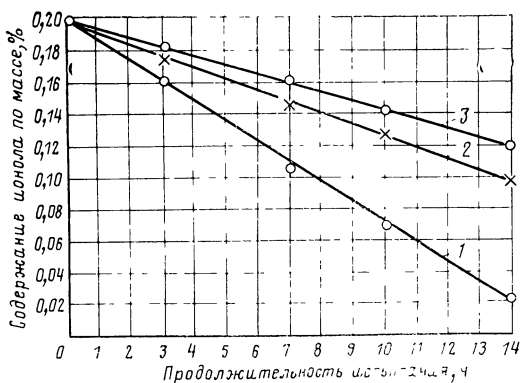


Рис. 47. Расход ионола при окислении по ГОСТ 981-80 масел различной глубины очистки:

1, 2, 3 — масла, очищенные кислотой в количестве соответственно 5, 10 и 15%

фактивно действие присадки и, следовательно, меньше восприимчивость масла к действию ингибитора.

Отсутствие стадии бурного окисления фракций ароматических углеводов и ароматизированных масел и, наоборот, даже торможение скорости окисления их объясняются согласно теории Черножукова и Крейна действием образующихся в процессе их старения естественных ингибиторов.

Таким образом, одними из основных причин малой восприимчивости фракций ароматических углеводов, а также масел, содержащих чрезмерное количество ароматических углеводов, к антиокислительному действию ингибиторов являются высокая скорость реакций инициирования у этих продуктов и в связи с этим быстрый расход присадки на деактивацию свободных радикалов и гидроперекисей. Предположение, что свободные ароматические радикалы, ароматические гидроперекиси и их свободные радикалы не взаимодействуют с ингибитором и поэтому ингибитор не расходуется и не тормозит окисление, не подтвердилось.

Важно отметить, что скорость реакции образования радикалов и гидроперекисей и, следовательно, восприимчивость масел к присадкам зависят не только от углеводородного состава масел, но и от присутствия в них положительных и отрицательных катализаторов окисления, могущих остаться в процессе очистки (смолы, сернистые соединения, мыла, продукты взаимодействия с серной кислотой — эфиры, кислород- и азотсодержащие соединения и др.).

Следует учесть, что существенное влияние на восприимчивость масел к присадке имеют синергетическое и антогонистическое действия вводимой присадки с отрицательными и положительными катализаторами окисления, имеющимися в масле и образующимися в процессе окисления, главным образом, после индукционного периода окисления.

Исходя из развитых представлений легко понять (независимо от условий окисления), почему с углублением очистки увеличивается восприимчивость масел к антиокислительному действию ингибиторов, в том числе к ионулу.

Однако чрезмерная очистка, при которой удаляется основная масса ароматических углеводов, не оправдана и в этом случае, так как, во-первых, после израсходования присадки ингибированное масло будет окисляться с очень большой скоростью, характерной для неингибированного переочищенного масла, и в некоторых случаях даже с боль-

шей скоростью, чем неингибированное масло, в связи с проокислительным действием ингибитора в малой концентрации и, во-вторых, как это будет показано ниже, такое масло будет обладать пониженной газостойкостью в электрическом поле. Как часто бывает в технике, следует искать компромиссных решений. В зависимости от сырья, способа очистки, применяемой присадки и условий применения следует находить оптимальную глубину очистки.

Выше было указано, что растворимые в свежих и работающих трансформаторных маслах соли меди, железа и других металлов существенно увеличивают скорость окисления и ухудшают восприимчивость к действию ингибиторов. Механизм проокислительного действия металлов и их солей, растворимых в масле, рассмотрен в гл. 3.

В свежих маслах содержание меди колеблется от 0,03 до 0,20 млн⁻¹ (PPM), в окисленных по методу МЭК — от 0,14 до 4,0 млн⁻¹. Очень большое количество металлов обнаружено в осадках при работе неингибированных масел в трансформаторах: содержание меди в зависимости от происхождения масла колебалось от 2000 до 5000, а железа — от 2000 до 1400 млн⁻¹ (от 0,2 до 1,4%). Медь и железо находятся в эксплуатационных трансформаторных маслах в количестве до 10 млн⁻¹ (PPM).

При наличии в масле растворенных меди или железа в количестве 10 млн⁻¹ увеличивается по нашим данным глубина окисления (по ГОСТ 981-80) в 10—20 раз и во много раз повышаются диэлектрические потери.

В связи с проокислительным действием растворимых в масле металлов развилось новое многообещающее в практическом отношении направление — применение антиокислительных присадок, предотвращающих каталитическое действие металлов.

По современным представлениям присадки, предохраняющие углеводороды нефтепродуктов от окисления, в зависимости от механизма их действия подразделяются на следующие группы.

1. Ингибиторы (собственно антиокислители) взаимодействуют со свободными углеводородными, перекисными и другими радикалами, а также с гидроперекисями, т. е. с продуктами, инициирующими и развивающими окислительные цепи, и тем самым обрывают их.

2. Деактиваторы предотвращают или уменьшают каталитическое действие растворимых в нефтепродуктах соединений, содержащих металлы, за счет образования комплексов, в которых атом металла экранирован.

Механизм действия деактивирующих присадок объяс-

няется химическим взаимодействием в стехиометрическом соотношении солей металлов (находящихся в масле, как правило, в виде коллоидного раствора) и молекул деактиватора с образованием свободной кислоты и комплексного клешневидного соединения (хелатного типа). Последнее в отличие от солей не обладает проокислительным действием. В гл. 6 показано, что деактиватор снижает диэлектрические потери в масле, обусловленные наличием в нем солей металлов.

3. Пассиваторы образуют на металле хемисорбированную пленку, предохраняющую масло от каталитического действия металлов. Прочность пленки определяется способностью ее не разрушаться под воздействием масла и продуктов ее окисления [4.14].

4. Потенциальные присадки — неактивные вещества, превращающиеся в процессе окисления в соединения, обладающие действием одной из этих групп.

Присадки могут одновременно обладать свойствами различных групп.

Наиболее широко изучены применительно к энергетическим маслам ингибирующие присадки. Деактивирующие и пассивирующие добавки к маслам изучены не в такой степени, хотя их применение в чистом виде и в смеси друг с другом и с ингибиторами может иметь практическое значение.

Подбору веществ, способных деактивировать проокислительное действие мыл при старении топлив, посвящен ряд работ [4.15].

В [4.16] исследована эффективность действия 40 соединений в качестве деактиваторов и показано, что хорошими деактиваторами является ряд веществ (дихинолил, хинизарин, антраниловая кислота, дисалицилиден-пропилендиамин и др.) и наибольший синергетический эффект проявляется у смеси антиокислителей, действующих по разному механизму (ингибитора с деактиватором или пассиватором и т. п.). Авторы этой работы наблюдали высокий синергетический эффект при совместном действии фенил-β-нафтиламина и антраниловой кислоты.

Эффективность этой пары подтверждена применительно к отечественным маслам. Исследованы 32 вещества в качестве деактивирующих пассивирующих присадок. Лучшими деактиваторами оказались антраниловая кислота и дисалицилиденэтилендиамин [1.12].

В современных трансформаторах почти все металлические конструкционные детали покрыты лаками, а медные провода обмотаны несколькими слоями бумаги. В этих

условиях действие деактивирующих и пассивирующих присадок сильно ослаблено. Диффузия масла через слой бумаги к медному проводнику затруднена; небольшое количество масла, достигнувшее поверхности меди, окисляется **на ней с образованием продуктов окисления и медных солей, которые тут же адсорбируются на бумаге и практически не достигают основного объема масла.**

Лабораторные исследования по окисляемости масел показывают, что при отсутствии меди чистые деактиваторы не повышают стабильности современных трансформаторных масел. Так, присадка хинизорин повышает стабильность товарных трансформаторных масел в присутствии меди, а в отсутствие ее проявляет себя (в условиях окисления статическим методом по ГОСТ 11257-65) даже как слабый проокислитель и увеличивает $\text{tg } \delta$ масел в большей степени, чем масла без присадки.

В эксплуатации находится много трансформаторов старой конструкции, в которых имеются оголенные медные провода. В них эксплуатационные масла содержат растворимые медные и железные соли. Применительно к этим эксплуатационным маслам добавление деактивирующих присадок оправдано и позволяет продлить срок службы отработавших масел.

Исходя из различия в механизме действия присадок было предложено для их классификации использовать ряд кинетических приемов. Целесообразность их применения будет рассмотрена на примере наиболее типичных с рассматриваемой точки зрения присадок-2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол (ионол), 8-оксихинолин и о-аминобензойная (антраниловая) кислота и некоторые другие [3.17].

Ингибирующие свойства присадок. В отсутствие каких-либо катализаторов окисления или при наличии добавок (радикалы, перекиси), иницирующих и развивающих цепные реакции автоокисления углеводородов масла, деактиваторы (Д) и пассиваторы (П) не должны влиять на процесс окисления, а ингибаторы (И) должны увеличивать индукционный период окисления (ИПО) (рис. 4.8,а).

При использовании этого кинетического приема и других, описанных ниже, может быть применен любой метод окисления масла (по поглощению кислорода или по изменению физико-химических показателей). Нами использовался следующий метод.

Белое масло ($\rho_4^{20}=0,8820$; $n_D^{20}=1,4812$), доочищенное непосредственно перед опытом 10% силикагеля, подвергалось окислению в условиях, предусмотренных ГОСТ 981-80

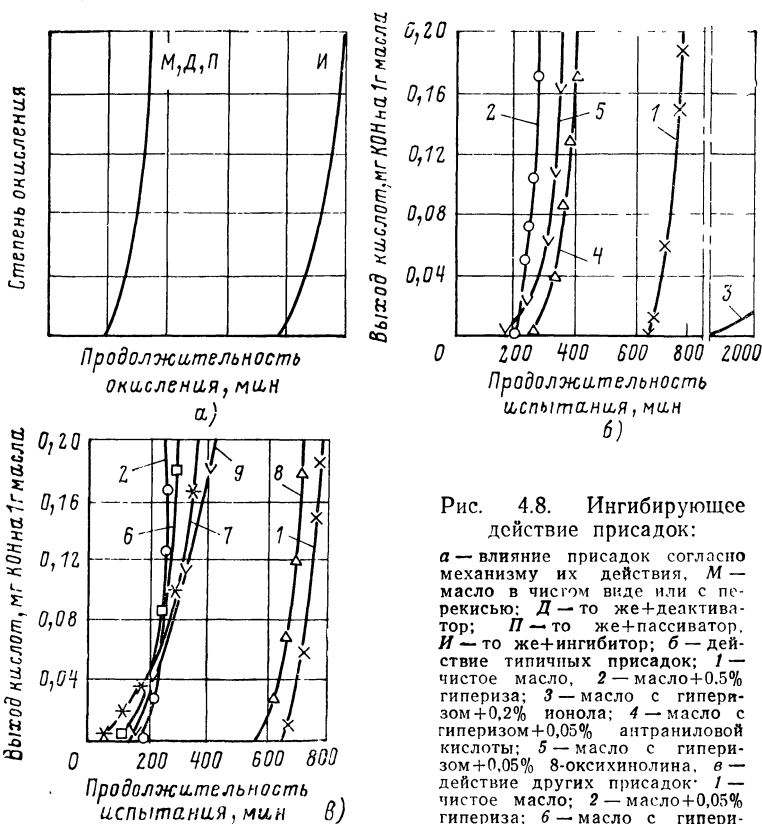


Рис. 4.8. Ингибирующее действие присадок:

а — влияние присадок согласно механизму их действия. **М** — масло в чистом виде или с перекисью; **Д** — то же + деактиватор; **П** — то же + пассиватор; **И** — то же + ингибитор; **б** — действие типичных присадок: **1** — чистое масло; **2** — масло + 0,5% гипериза; **3** — масло с гиперизом + 0,2% ионола; **4** — масло с гиперизом + 0,05% антралиновой кислоты; **5** — масло с гиперизом + 0,05% 8-оксихинолина; **в** — действие других присадок: **1** — чистое масло; **2** — масло + 0,05% гипериза; **6** — масло с гиперизом + 0,05% никотиновой кислоты; **7** — масло с гиперизом + 0,05% 5,7-дибром-8-оксихинолина; **8** — масло с гиперизом + 0,05% салицилденаминофенола; **9** — масло с гиперизом + 0,05% пивамидона

(30 г масла, барботирование кислорода в реакционном сосуде через масло со скоростью 200 мл/мин при температуре 120°C в термостате); непрореагировавший кислород и летучие продукты окисления пропускались через дрексель с дистиллированной водой, подкрашенной индикатором метиловым — оранжевым. Время, за которое цвет воды из желтого изменялся до розового, принималось за индукционный период окисления. За это время кислотность самого масла совершенно не изменялась.

Через заданные промежутки времени: а) заменялся дрексель с водой на новый и определялось количество (вы-

ход) низкомолекулярных летучих кислот (в мг КОН на 1 г масла) титрованием воды 0,025 N раствором едкого калия с индикатором фенолфталеином и б) отбиралась в процессе реакции проба масла из реакционного сосуда (около 1 г), кислотное число которой определялось титрованием ее в растворе спиртобензола (1:4) спиртовой щелочью (0,05 N КОН) с индикатором щелочным — голубым.

Кинетические кривые окисления во всех опытах, построенные по выходу летучих низкомолекулярных кислот или по количеству образующейся суммы кислот, имеют аналогичный характер. Поэтому для краткости приводится только выход суммы кислот.

Результаты окисления белого масла по описанным методам в присутствии 0,05% (по массе) гидроперекиси изопропилбензола (гипериз) с тремя типичными присадками показаны на рис. 4.8,б, а с другими присадками — на рис. 4.8,в и в нижеприводимых данных.

Типичным ингибитором является присадка 2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол, которая увеличила ИПО с 180 до 1890 мин (в 10 раз). Это добавка в отличие от других не только ликвидировала катализирующее действие перекиси, но и увеличила ИПО самого масла без перекиси (770 мин).

8-оксихинолин практически не обладает ингибирующим действием. Антраниловая кислота является относительно слабым ингибитором и увеличила ИПО в 1,4 раза.

Из других испытанных веществ (рис. 4.8,в) салицилденаминофенол обладает ингибирующим действием, никотиновая кислота практически не влияет на ход окисления. Присадка 5,7-дибром-8-оксихинолин даже уменьшила ИПО (в 3 раза), но в последующие стадии задерживала в какой-то степени развитие процесса окисления. По-видимому, это вещество можно частично отнести к группе потенциальных присадок, которые превращаются в условиях окисления в соединения, обладающие ингибирующим действием.

Ингибирующее действие присадок может быть выражено следующими значениями:

Добавка	ИПО, мин
+0,05% гипериза	180
+0,02% ионола	1890
+0,03% параоксидифениламина	900
+0,03% 4,4-диаминодифенилсульфида	900
+0,05% салицилденаминофенола	570
+0,05% антраниловой кислоты	255
+0,05% 8-оксихинолина	170
+0,05% никотиновой кислоты	145

Деактивирующие свойства присадок можно оценить, исследуя кинетику окисления белого масла в присутствии гомогенного положительного катализатора автоокисления, содержащего металл. В этих условиях (рис. 4.9,а) присадок *П* не должен изменять картины окисления, *Д* должен ликвидировать действие положительного катализатора, а *И* должен увеличивать ИПО.

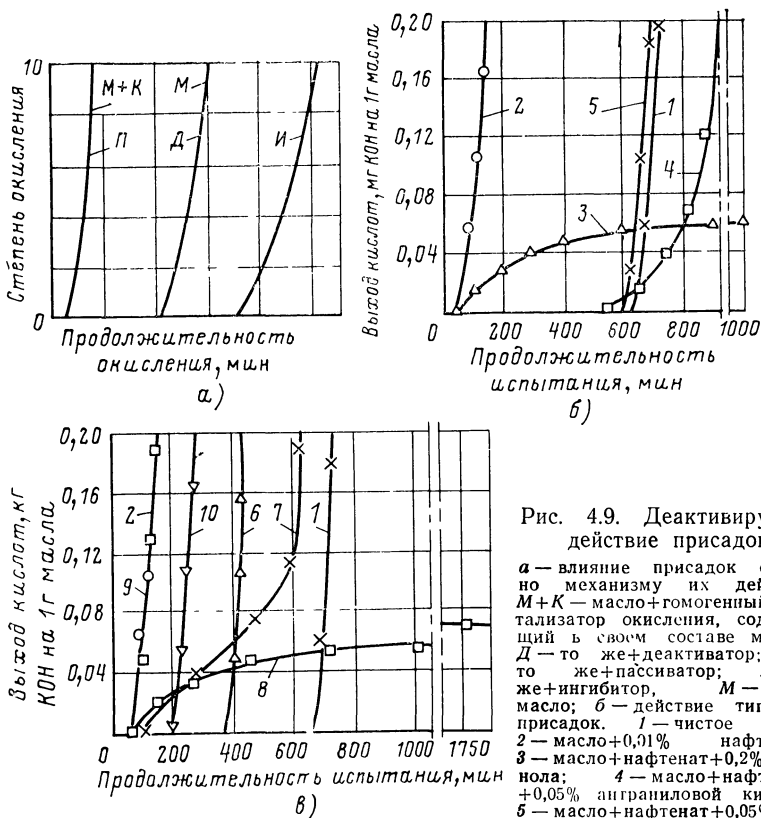


Рис. 4.9. Деактивирующее действие присадок:

а — влияние присадок согласно механизму их действия; **М+К** — масло+гомогенный катализатор окисления, содержащий в своем составе металл; **Д** — то же+деактиватор; **П** — то же+ингибитор; **И** — то же+пассиватор; **М** — чистое масло; **б** — действие типичных присадок. 1 — чистое масло; 2 — масло+0,01% нафтената, 3 — масло+нафтенат+0,2% ионола; 4 — масло+нафтенат+0,05% антрахиноновой кислоты, 5 — масло+нафтенат+0,05% 8-оксихинолина, 6 — действие других присадок: 1 — чистое масло, 2 — масло+0,01% нафтената; 6 — масло+нафтенат+0,05% салицилиденэтилендиамина, 7 — масло+нафтенат+0,03% параоксидифениламина, 8 — масло+нафтенат+0,03% пирамидона; 9 — масло+нафтенат+0,05% никогниновой кислоты; 10 — масло+нафтенат+0,05% никогниновой кислоты

Результаты окисления белого масла, содержащего 0,01% (по массе) нафтената меди в присутствии трех типичных присадок, приведены на рис. 4.9,б, а с другими присадками — на рис. 4.9,в.

По способности увеличивать ИПО масла с нафтенатом меди (50 мин) присадки могут быть расположены в следующий нисходящий ряд:

	ИПО, мин
5,7-дибром-8-оксихинолин	Не менее 900
8-оксихинолин	600 (в 12 раз)
Антраниловая кислота	550 (в 11 раз)
Силицилиденэтилендиамин	380 (в 7,6 раза)

Поскольку, как было показано выше, оксихинолин и никотиновая кислота не обладают ингибирующими свойствами, их антиокислительное действие в данном случае можно объяснить только деактивирующим эффектом. Антраниловой кислоте следует, по-видимому, приписать также деактивирующие свойства, так как ее способность повышать ИПО масла в присутствии нафтената меди значительно выше, чем при наличии перекиси (в 11 раз по сравнению 1,4 раза).

Практически полностью ликвидировали проокислительное действие нафтената меди 5,6-дибром-8-оксихинолин, 8-оксихинолин и антраниловая кислота.

Особняком стоят присадки 2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол и 4,4'-диаминодифенилдисульфид (рис. 4.9,б и в). Они не увеличили ИПО масла при наличии нафтената меди и позволили ему в начальный период окисляться с образованием кислот, в том числе низкомолекулярных, но зато затем на долгий срок (более 2000 мин) практически полностью затормозили процесс окисления.

Отметим, что аномальное действие этих ингибиторов проявляется только в присутствии гомогенного катализатора — растворимой в масле соли меди.

Пассивирующие свойства присадок. Для выявления этих свойств присадок использовался ряд приемов.

1. Согласно представлению о механизме действия присадок при окислении масла в присутствии металла в качестве гетерогенного положительного катализатора, присадок *П* должен полностью ликвидировать действие катализатора, *Д* — в начальной стадии не влиять на окисление, а затем задерживать его по мере образования гомогенного катализатора, а *И* — увеличивать ИПО (рис. 4.10,а).

Результаты окисления белого масла в присутствии меди, железа (в количестве, указанном в ГОСТ 981-80) и

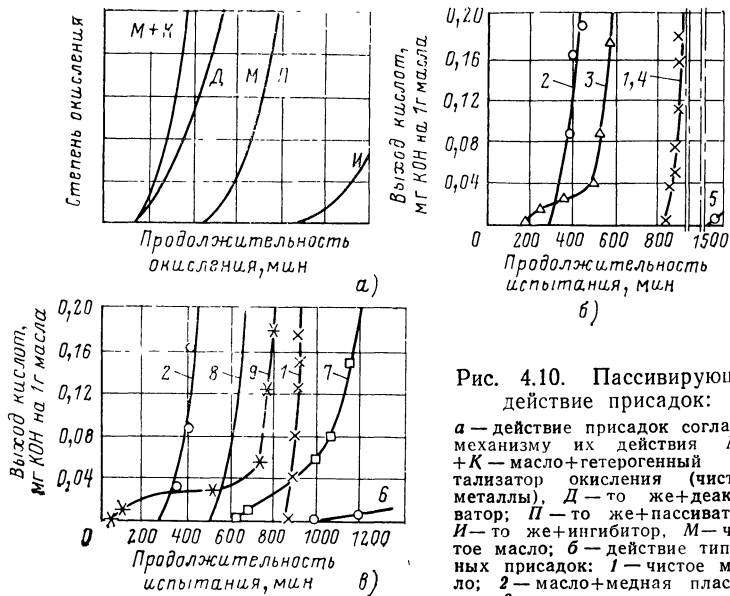


Рис. 4.10. Пассивирующее действие присадок:

а — действие присадок согласно механизму их действия $M+K$ — масло+гетерогенный катализатор окисления (чистые металлы), D — то же+деактиватор; Π — то же+пассиватор; И — то же+ингибитор. M — чистое масло; **б** — действие типичных присадок: 1 — чистое масло; 2 — масло+медная пластина; 3 — масло с металлом+0,05% 8-оксихинолина; 4 — то же+0,05% 5,7-дибром-8-оксихинолина; 5 — то же+0,2% нонола (ИПО 1500 мин), **в** — действие других присадок: 1 — чистое масло; 2 — масло+медная пластина; 6 — масло с металлом+0,03% $\text{p-оксидифениламина}$; 7 — масло с металлом+0,03% $\text{п-оксидифениламина}$; 8 — масло с металлом+0,05% никотиновой кислоты; 9 — масло с металлом+0,5% 5,7-дибром-8-оксихинолина

же+0,05% антралиловой кислоты; 5 — то же+0,2% нонола (ИПО 1500 мин), **в** — действие других присадок: 1 — чистое масло; 2 — масло+медная пластина; 6 — масло с металлом+0,03% $\text{p-оксидифениламина}$; 7 — масло с металлом+0,03% $\text{п-оксидифениламина}$; 8 — масло с металлом+0,05% никотиновой кислоты; 9 — масло с металлом+0,5% 5,7-дибром-8-оксихинолина

трех типичных присадок приведены на рис. 4.10,б, а с другими присадками — на рис. 4.10,в.

Антралиловая кислота проявила себя эффективным пассиватором. В ее присутствии масло окислялось так, как будто бы металлов нет.

Своеобразна кинетика окисления масла с металлом в присутствии деактиватора 8-оксихинолин. Эта добавка даже уменьшила ИПО с 285 до 170 мин. Однако в первый, относительно длинный период скорость окисления была мала и лишь по прошествии этого периода (450 мин) масло с присадкой начало окисляться с обычной для масла относительно большой скоростью.

Повышенная растворимость меди в присутствии деактиваторов обнаруживается по потере в весе медной пластины и по наличию меди в масле. Так, при окислении трансформаторного масла без присадок и при наличии пассивирующих и ингибирующих присадок коррозия составила 0,5—5 г/м², а при наличии 8-оксихинолина — 100 г/м².

В присутствии металлической меди (в отличие от растворенной) ингибитор ионов не допустил окисления в начальный период и сильно увеличил ИПО (с 285 до более 1500 мин).

Влияние остальных присадок можно охарактеризовать следующим образом: 4,4'-диаминодифенилдисульфид, *n*-оксидифениламин, никотиновая кислота увеличили ИПО соответственно до 1005, 630 и 510 мин. Пиридон не влиял на ход окисления.

2. Для проверки стойкости пленок, образуемых пассивирующими присадками, использовался такой прием.

Свежевосстановленная медная пластина (размером по ГОСТ 981-80) обрабатывалась в 30 г белого масла, содержащего испытуемую добавку в принятых выше концентрациях в течение 45 мин при 120°C. Пластина вынималась, промывалась в бензине, высушивалась и затем опускалась в белое масло без каких-либо добавок, залитое в реакционный прибор (ГОСТ 981-80). Затем велось окисление по изложенному выше методу. В этих условиях *Д* и *И* не образуют защитных пленок и не должны поэтому увеличивать ИПО, а пассиваторы в зависимости от способности образуемых ими пленок не должны растворяться в продуктах окисления — удлинять в различной степени ИПО.

Результаты окисления белого масла с медной пластиной, предварительно обработанной в белом масле с различными присадками (при 120°C, 45 мин), могут быть охарактеризованы следующими цифрами:

ИПО, мин

Без присадки	200
0,5% ионола	180
0,05% антраниловой кислоты	200
0,05% 8-оксихинолина	50
0,05% никотиновой кислоты	500
0,05% салицилденаминофенола	80
0,05% дибром-8-оксихинолина	50
0,03% 4,4'-ди-аминодифенилдисульфида	305
0,03% <i>p</i> -оксидифениламина	200

В принятых условиях стойкость пленок, образуемых антраниловой кислотой и ионолом (видимых невооруженным глазом), минимальна. Только никотиновая кислота и 4,4'-диаминодифенилдисульфид образовали относительно стойкие пленки и позволили увеличить ИПО масла с 200

до 500 и 305 мин. По-видимому, антралиловая кислота может проявлять себя эффективным пассиватором только в условиях, когда пленка непрерывно восстанавливается за счет кислоты, растворимой в масле.

Весьма характерно проявили себя деактиваторы 8-оксихинолин, 5,7-дибром — 8-оксихинолин и салицилиденаминофенол. Они уменьшили ИПО в 3—4 раза. Это могло произойти только в результате обнажения особо чистого металла.

Исследованные присадки на основе оценки с помощью используемых кинетических приемов могут быть классифицированы следующим образом (табл. 4.2).

1) Ионол является типичным ингибитором, не обладает деактивирующими свойствами.

2) Присадки 8-оксихинолин и 5,7-дибром-8-оксихинолин ликвидируют проокислительное действие мыл. В присутствии металлической меди эти присадки снижают ИПО за счет взаимодействия с поверхностью металла с образованием неактивного нерастворимого в масле вещества, в результате чего обнажается особо чистый активный металл. Медь, обработанная маслом с этими присадками, обладает большей способностью ускорять процесс окисления, чем свежевосстановленная медь. В присутствии этих присадок идет усиленная коррозия меди с растворением ее в масле.

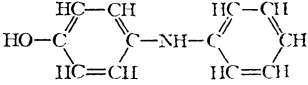
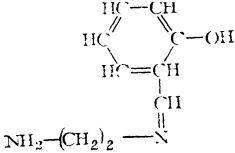
3) Присадки салицилиденэтилендиамин и дисалицилиденэтилендиамин обладают высокими деактивирующими свойствами и практически полностью ликвидируют проокислительное действие масла по отношению к меди, но в значительно меньшей степени, чем 8-оксихинолин.

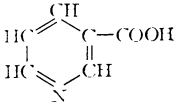
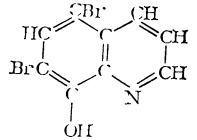
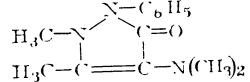
4) Присадка 4,4'-диаминодифенилдисульфид (дитиоанилин) является многофункциональной и обладает очень сильными ингибирующими, слабыми деактивирующими и сильными пассивирующими свойствами. Кроме того, она взаимодействует с продуктами окисления и некоторыми компонентами масла с образованием коллоидных частиц, повышающих электрическую проводимость масла. Поэтому она не может быть использована для изоляционных масел.

5) Особое место занимает антралиловая кислота. Она обладает уникальным многофункциональным действием, являясь одновременно сильным деактиватором и пассиватором и слабым ингибитором. В ее присутствии коррозия меди и железа минимальна и металлы не обнаруживаются в масле.

104 Таблица 4.2

Присадка	Формула	Свойства присадок		
		ингибирующих	деактивирующих	пассивирующих
2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол (ионол)		Очень сильные	Отсутствуют	Слабые
Антралиловая (о-аминобензойная кислота)		Слабые	Очень сильные	Сильные (пленка неустойчивая)
8-оксихинолин		Отсутствуют	Очень сильные	Отсутствуют (усиливает каталитическое действие металлической меди)

Присадка	Формула	Свойства присадок		
		ингибирующих	деактивирующих	пассивирующих
Параоксидифениламин		Сильные	Имеется	Отсутствуют
4,4'-диаминодифенилди-сульфид	$\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{S} - \text{S} - \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$	Очень сильные	Отсутствуют	Сильные (пленка устойчивая)
Салицилиденэтиленди-амин		—	Очень сильные	Отсутствуют

Присадка	Формула	Свойства присадок		
		ингибирующих	деактивирующих	пассивирующих
Никотиновая (метапириндикарбоновая кислота)		Отсутствуют	Сильные	Сильные (пленка устойчивая)
5, 7-дибром-8-оксихинолин		Отсутствуют (потенциальные)	Имеются	Отсутствуют (усиливает каталитическое действие металлической меди)
Пирамидон (1-фенил-2,3-диметил-4-диметил-амин-5-пиразолон)		Очень слабые	Отсутствуют	Отсутствуют

Антралиловая кислота (о-аминобензойная кислота) содержит как аминную (основную), так и карбоксильную (кислотную) группы. В кислой среде масла она проявляет себя как основание. В ее присутствии задерживаются старение целлюлозной изоляции и рост тангенса угла диэлектрических потерь бумаги.

Таблица 4.3

Масло	Параметры до окисления		Параметры после окисления			
	Кислотное число, мг КОН	Содержание водорастворимых кислот, мг КОН	Кислотное число, мг КОН на 1 г масла		Выход летучих кислот, мг КОН на 1 г масла	Осадок, %
			Абсолютное значение	Прирост (+), убыль (-)		
Регенерированное	0,02	Отсутствие	0,26	+0,24	0,14	0,04
То же с добавкой:						
0,02% антралиловой кислоты	0,10	0,08	0,07	-0,03	Отсутствие	Следы
0,3% ионола	0,02	Отсутствие	0,02	0	0,017	Отсутствие
Свежее из бакинских нефтей по ГОСТ 982-80	0,02	Отсутствие	0,13	+0,11	0,10	0,03
То же с добавкой:						
0,02% антралиловой кислоты	0,09	0,08	0,09	0	Отсутствие	Следы
0,5% ионола	0,02	Отсутствие	0,02	0	0,013	Отсутствие
Эксплуатационное масло из трансформатора	0,09	0,02	0,45	+0,36	0,29	0,09
То же с добавкой:						
0,02% антралиловой кислоты	0,17	0,10	0,19	+0,02	0,02	0,01
0,2% ионола	0,09	0,02	0,29	+0,20	0,18	0,03
Эксплуатационное масло из трансформатора	0,07	0,04	0,13	+0,06	0,10	0,07
То же с добавкой:						
0,02% антралиловой кислоты	0,15	0,11	0,08	-0,07	0,01	0,02
0,2% ионола	0,07	0,04	0,10	+0,03	0,05	0,02
0,5% дисалициденэтилендиамида	0,07	0,04	0,09	+0,02	0,01	0,005

Исследование восприимчивости большого числа масел (около 100 образцов) к антиокислительному действию антралиловой кислоты проверялось нами с помощью различ-

ных методов определения стабильности. В табл. 4.3 приведены в качестве типичных примеров данные окисления по ГОСТ 981-80 свежего, регенерированного и работавших масел в чистом виде с антралиновой кислотой и ионолом.

В маслах свежих и регенерированных обе присадки эффективны. В работавших маслах антралиновая кислота существенно затормозила реакции диссоциативного окисления, снизив выход летучих кислот в 10 раз и более и существенно уменьшила образование осадка (в 3—9 раз).

Важно отметить, что в отличие от ионола, недостаточно стабилизовавшего работавшие масла, антралиновая кислота, являющаяся многофункциональным антиокислителем, удовлетворительно стабилизировала эксплуатационные масла, содержащие относительно много водорастворимых кислот (до 0,10 мг КОН).

Товарные масла, содержащие антралиновую кислоту в концентрации до 0,05%, не мутнеют при охлаждении до —50 °С. При дегазации нагретого до 60 °С масла, содержащего 0,05% антралиновой кислоты, при остаточном давлении 665 Па (5 мм рт. ст.) в течение 30 мин концентрация присадки практически не изменяется. Присадка легко, за несколько минут растворяется в масле при 120 °С. При комнатной температуре антралиновая кислота растворяется в масле, но медленно.

Все это послужило основанием для внедрения в промышленность антралиновой кислоты в качестве присадки к работавшим маслам. В настоящее время в системе кабельной сети Мосэнерго около 1000 трансформаторов различной мощности с успехом эксплуатируются на свежих, регенерированных и, главным образом, работавших маслах, стабилизированных антралиновой кислотой (от 0,02 до 0,05%). Срок службы работавших масел, подлежащих замене (с кислотным числом до 0,25 мг КОН), удалось продлить еще на 5—10 лет благодаря добавлению антралиновой кислоты. При добавлении антралиновой кислоты в масло трансформатора вначале кислотное число его повышается (0,02% присадки повышает кислотное число на 0,08 мг КОН), а затем в течение нескольких лет эксплуатации постепенно снижается до исходного уровня кислотного числа и остается около 2 лет на этом уровне, после израсходования присадки кислотное число масла начинает повышаться.

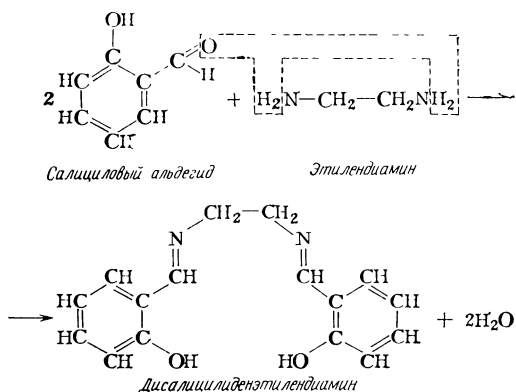
Широкому повсеместному внедрению антралиновой кислоты мешает запись в правилах технической эксплуатации,

по которой не допускается работа трансформаторов на маслах, содержащих водорастворимые кислоты (более 0,014 мг КОН на 1 г масла). Однако эта запись является чисто формальной, поскольку антрапиловая кислота в отличие от водорастворимых кислот, образующихся при окислении масел (муравьиная, уксусная и др.), проявляет себя в кислой среде масла как основание (амин) и не только не увеличивает (как кислоты из масла), а даже уменьшает коррозионную агрессивность масла по отношению к металлам и твердым изоляционным материалам.

За рубежом в качестве деактиватора металлов предложен ряд веществ [7.10], однако промышленное применение нашли салицилиденны, и в первую очередь дисалицилиденэтилендиамин (Napoxol-СД) и дисалицилиденпропилендиамин (Тепатепе).

Салицилиденны представляют собой узкую группу класса шиффовых оснований, получаемых конденсацией аминов с ароматическими альдегидами.

Дисалицилиденэтилендиамин соответственно получается при конденсации салицилового альдегида с этилендиамином по реакции



Наибольшей эффективностью обладают комплексы с пяти- или шестичленными циклами. В них один гстероатом соединяется с металлом ионной связью, а другой замыкает внутрикомплексное кольцо координационной связью. Соединения такого типа называются «клешневидными» [4.15].

карбонил, карбоксил, окиси и др.) в ортоположении, а ингибиторы — предпочтительно в пароположении.

Деактиваторы дисалицилиденэтилендиамин, 8-оксихинолин и антраниловая кислота были испытаны в лабораторных условиях и в трансформаторах на стенде ВТИ с положительным результатом.

Для примера приводим (табл. 4.4) данные испытания базового масла фенольной очистки из сернистых нефтей (серы 0,4%) в чистом виде и с присадками — ингибитором 2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол (ионол) и деактиватором дисалицилиденэтилендиамин в трансформаторах на стенде [7.10].

Деактиватор задержал образование водорастворимых (наиболее агрессивных) кислот почти в течение всего периода испытания (не менее 650 ч). В этих же условиях применительно к тому же маслу после добавления 0,3% ингибитора практически не изменилась склонность его образовывать водорастворимые кислоты (45 ч для базового масла, 50 ч для ингибированного).

Подобным же образом наличие деактиватора сказалось на росте кислотного числа масла. За 650 ч испытания кислотность базового масла выросла с 0,02 до 0,18 мг КОН, т. е. на 0,16 мг КОН, а при наличии деактиватора — с 0,02 до 0,05, т. е. всего лишь на 0,03 мг КОН.

По истечении 650 ч, за которые деактиватор израсходовался, масло начинает окисляться так, как будто оно не содержало никаких добавок, или даже быстрее.

Деактиватор имеет преимущество перед ингибитором (ионолом) и по способности предотвращать разрушение твердой изоляции. Так, потеря прочности киперной ленты в расчете на исходную за время испытания составила для базового масла в чистом виде 64%, с 0,3% ингибитора — 61% и с 0,05% деактиватора — всего лишь 14%. В то же время ингибитор ионол превосходит деактиватор по способности тормозить реакции конденсации и окислительной полимеризации, ведущие к образованию осадка (у масла без присадок 0,025%, а с ингибитором 0,004% и деактиватором 0,009%).

Существенным недостатком деактиватора является повышенная склонность его способствовать растворению металлической меди. Так, растворяющая способность чистого масла по отношению к меди составляет 4 г/м², в присутствии ионола — 6 г/м², при наличии 0,05% дисалицилиденэтилендиамина — 23 г/м², 8-оксихинолина — 100 г/м², однако значение этого показателя в практике не слишком велико, так как, во-первых, медь в ранее изготовленных трансфор-

маторах почти полностью защищена лаком, а в современных покрыта несколькими слоями бумаги, и, во-вторых, указанные величины коррозии малы. Так, при коррозии 23 г/м^2 уменьшение толщины медной пластины за весь период эксплуатации масла составляет всего лишь $0,01 \text{ мм}$. Полной противоположностью им в этом отношении является деактиватор-пассиватор и слабый ингибитор антраниловая кислота. Она не только не увеличивает коррозионную агрессивность масла по отношению к меди, но даже уменьшает ее.

Особенно перспективно применение деактиваторов, в частности антраниловой кислоты, в смеси с ингибиторами — фенил- β -нафтиламином и др. [4.16].

Деактиватор дисалицилиденэтилендиамина испытан в качестве антиокислителя к свежему трансформаторному маслу в нескольких трансформаторах. В течение более 10 лет испытания в трансформаторах с открытым дыханием без термосифонных фильтров масла с деактиватором претерпели несущественные изменения.

Но производство дисалицилиденэтилендиамина не организовано в нашей стране до сих пор в промышленном масштабе.

Таким образом, хорошими антиокислителями к свежим маслам являются ионол (все отечественные товарные масла содержат $0,2$ — $0,5\%$ ионола) и ионол в паре с деактивирующими присадками, а к работавшим маслам — антраниловая кислота, дисалицилиденэтилендиамина и другие деактивирующие и пассивирующие присадки.

ГЛАВА ПЯТАЯ

УСТОЙЧИВОСТЬ ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Отличительной особенностью применения трансформаторных масел по сравнению с другими видами масел является воздействие на них электрического поля при относительно невысокой температуре.

Для оценки работоспособности трансформаторных масел в аппаратуре еще недостаточно располагать данными в отношении их диэлектрических показателей. Так, например, значения кратковременной электрической прочности масел не могут быть непосредственно использованы при конструировании аппаратуры, так как не всегда можно

оценить, в какой мере электрическая прочность масла влияет на электрическую прочность всей изоляции трансформатора.

Данные о $\operatorname{tg} \delta$ и ϵ_r масла с точки зрения конструктора представляют косвенный интерес и могут быть полезными лишь при рассмотрении характера изменения этих показателей в зависимости от напряжения, температуры и других условий.

В связи с этим при разработке требований к трансформаторным маслам очень существенно, чтобы были приняты во внимание те виды воздействия на масло, которые имеют место на практике. С этой точки зрения представляет интерес информация о поведении масел при длительном воздействии электрического поля такой напряженности, которая характерна для трансформаторов.

Для современного трансформаторостроения вполне очевидна тенденция к росту рабочих напряжений до 500, 750 кВ и выше [5.1], что приводит к необходимости обеспечить усиление продольной и главной катушечной и межвитковой изоляции. Ограничения в массе и габаритных размерах трансформаторов, накладываемые возможностями их транспортировки, приводят к уменьшению изоляционных промежутков. Последнее связано с сужением масляных каналов и, следовательно, с повышением в них напряженности электрического поля. Таким образом, электрическое поле становится важным фактором старения масла, действие которого может проявляться в различных формах.

По характеру вызываемых изменений воздействия электрического поля могут быть как физического, так и химического порядка. К первым относятся такие, которые в конечном счете характеризуются отсутствием последствия, т. е. при снятии электрического поля полностью восстанавливаются первоначальные свойства масла. В других условиях под влиянием поля происходят необратимые преобразования углеводородных и других молекул трансформаторного масла, которые можно рассматривать как результат воздействий химического характера.

5.1. ВЛИЯНИЕ ПЕРЕМЕННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ОТНОСИТЕЛЬНО НЕВЫСОКОЙ НАПРЯЖЕННОСТИ НА ОКИСЛЕНИЕ МАСЛА

Электрическое поле относительно невысокой напряженности (до 5 МВ/м), воздействие которого длительное время проявляется в жидкой фазе, т. е. непосредственно в сре-

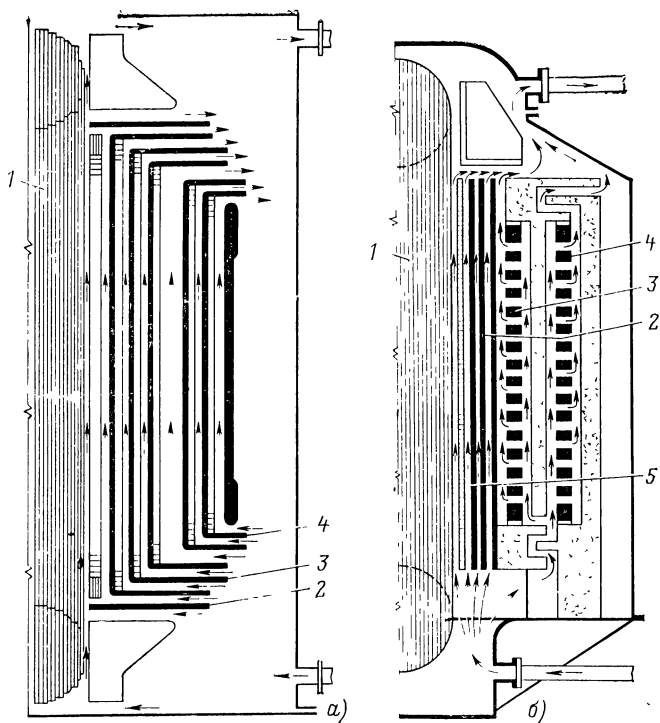


Рис. 5.1. Схема расположения масляных каналов в обмотке и магнитопроводе трансформатора:

a — при многослойной цилиндрической обмотке; *б* — при дисковой петлевой обмотке; 1 — магнитопровод; 2 — обмотка регулировочная; 3 — обмотка 220 кВ; 4 — обмотка 380 кВ; 5 — охладитель

де масла, особым образом направляет процесс окисления масла при рабочих температурах трансформатора.

При работе трансформаторов поле такой напряженности создается в горизонтальных масляных каналах обмоток, в масляных промежутках главной изоляции, а также в пространстве между токоведущими частями (обмотки, шины, вводы высокого напряжения) и баком трансформатора (рис. 5.1 и 5.2). В момент испытаний напряженность поля в масляном канале у обмотки высшего напряжения в некоторых трансформаторах достигает 7 МВ/м. При эксплуатации трансформаторных маслонаполненных вводов, которые применяются в аппаратах на классы напряжения 35 кВ и выше, масляных выключателей и устройств для переключения трансформаторов под нагрузкой, жидкий диэлектрик также находится в зоне действия электрического поля.

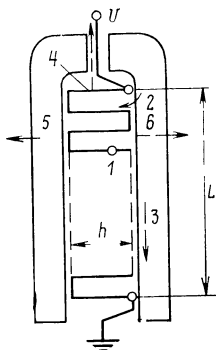


Рис. 5.2. Схема распределения напряженностей электрического поля в изоляции (напряженности в изоляции дисковой обмотки):

1 — межвитковые напряжения; 2 — напряжения между катушками; 3 — градиенты напряжения вдоль обмотки (воздействия на главную изоляцию); 4 — воздействия на концевую изоляцию; 5 — на изоляцию в каналах рассеяния; 6 — на изоляцию относительно соседних обмоток, отводов, бака и т. д.; h — диаметр обмотки; L — высота обмотки; U — напряжение

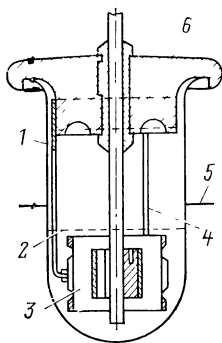


Рис. 5.3. Прибор для окисления трансформаторного масла в электрическом поле (ASEA-Anderson):

1 — стеклянный сосуд; 2 — уровень испытуемого масла; 3 — электрод высокого напряжения; 4 — заземленный электрод (из меди и малоуглеродистой стали); 5 — уровень теплоносителя в термостате, 6 — крышка прибора

Долгое время существовало мнение, что электрическое поле не является фактором, оказывающим влияние на окисляемость трансформаторных масел. Исследования, выполненные в этой области в более поздний период, позволяют сделать иные выводы.

В [5.2] на основании анализа большого статистического материала показано, что при окислении трансформаторного масла в поле напряженностью 1 МВ/м в лабораторном приборе (рис. 5.3) количество образовавшегося осадка оказалось на 18—20%, а кислотное число на 6—10% больше, чем в опытах без поля.

Для изучения характера воздействия переменного поля на окисление нефтяного трансформаторного масла авторами были разработаны лабораторный метод и соответствующая аппаратура [5.4]. Форма прибора для окисления (рис. 5.4) и размещение его в термостате обеспечивают перемешивание масла в процессе окисления за счет конвекции, как это имеет место в трансформаторах. Объем прибора позволяет размещать в нем металлические катализаторы, твердые изоляционные материалы и масло (300 мл)

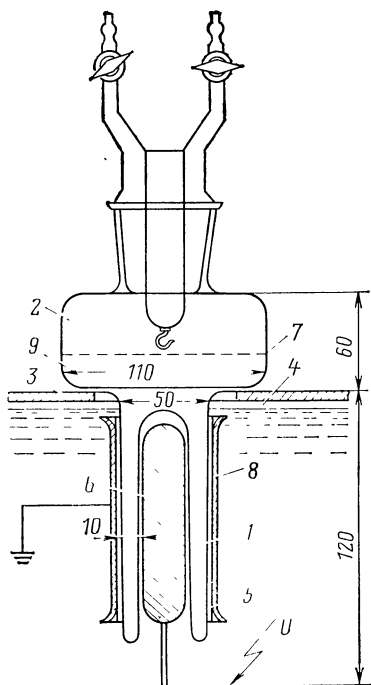


Рис. 5.4. Прибор для окисления трансформаторного масла в электрическом поле:

1 — нижняя рабочая часть прибора (стекло); 2 — верхняя часть прибора (стекло); 3 — крышка термостата; 4 — уровень теплоносителя в термостате; 5 — наружный электрод (медь); 6 — внутренний электрод (медь); 7 — уровень испытуемого масла при окислении его в электрическом поле; 8 — уровень испытуемого масла в случае опытов по оценке воздействия на масло нонизированной газовой среды; 9 — место размещения катализатора

В количествах, достаточных для анализа их обычными методами. Метод позволяет оценить кинетику поглощения маслом кислорода, а также изменения основных — химических и электрофизических — показателей масла (количества кислот, осадка, воды, $\text{tg } \delta$ и др.).

Окисление осуществляется непрерывно в течение 44 ч в присутствии катализаторов — листовой электролитической

меди ($0,2 \text{ см}^2$ на 1 г масла) и спирали из низкоуглеродистой стальной проволоки ($0,3 \text{ см}^2$ на 1 г масла). Температура окисления равна 100°C ; она поддерживается в результате погружения прибора до уровня его расширенной части в жидкостный термостат с постоянной температурой теплоносителя, несколько превышающей 100°C . При применении этого метода учитывается улучшение теплопроводящих свойств трансформаторного масла в электрическом поле. Температура теплоносителя регулируется таким образом, чтобы после подачи высокого напряжения на электроды температура верхнего слоя масла в приборе составляла точно 100°C .

Электрическое поле в приборе создается парой медных электродов, которые не соприкасаются с испытуемым маслом и имеют закругленные края, что позволяет избежать местных перенапряжений. Максимальная напряженность электрического поля в слое масла у стенки, смежной с высоковольтным электродом, составляет $4,9 \text{ МВ/м}$ при усло-

Таблица 5.1. Физико-химические показатели трансформаторных масел

Показатель	Из смеси бакинских беспарафинистых нефтей		Из смеси эмбенских нефтей	Импортиро-
	Образец 1	Образец 2		
Кислотное число, мг КОН на 1 г масла	0,01	0,01	0,01	0,01
Вязкость кинематическая при 20°C, мм ² /с (сСт)	26,6	26,6	26,8	27,6
tg δ масла при 70°, %	3,90	2,23	2,77	0,15
Плотность ρ_4^{20}	0,8861	0,8846	0,8761	0,8793
Коэффициент преломления n_D^{20}	1,4891	1,4865	1,4790	1,4810
Структурно-групповой анализ, % (в массовых долях):				
C _a	13,8	10,0	2,6	8,0
C _н	37,9	46,0	51,0	50,0

вии приложения к электродам действующего напряжения, равного 4,0 МВ/м. Во избежание ионизации газа, находящегося над поверхностью масла в приборе, на крышке термостата установлен круговой заземленный экран.

В первом приближении можно считать, что прибор представляет собой модель высоковольтной обмотки трансформатора, окруженную масляной изоляцией.

Сравнительное изучение характера окислительных процессов при наличии электрического поля и без него, проведенное по описанному выше методу на образцах типичных товарных трансформаторных масел, позволило обнаружить ряд интересных особенностей. Основные параметры этих масел приводятся в табл. 5.1.

При воздействии на окисляющееся масло электрического поля наблюдается не только ускорение этого процесса, но и изменение характера и соотношения конечных продуктов окисления (рис. 5.5, табл. 5.2). В частности, обнаружено более интенсивное образование воды в масле, превышающее в 4—5 раз соответствующие значения, полученные в опытах без поля.

По современным представлениям образование воды может происходить, с одной стороны, при превращениях первоначально образующихся одно- и двухосновных гидроперекисей, а также при их распаде [5.3], а с другой — при реакциях конденсации и окислительной полимеризации ряда продуктов окисления [5.5]. По-видимому, оба названных направления реакций интенсифицируются электрическим полем,

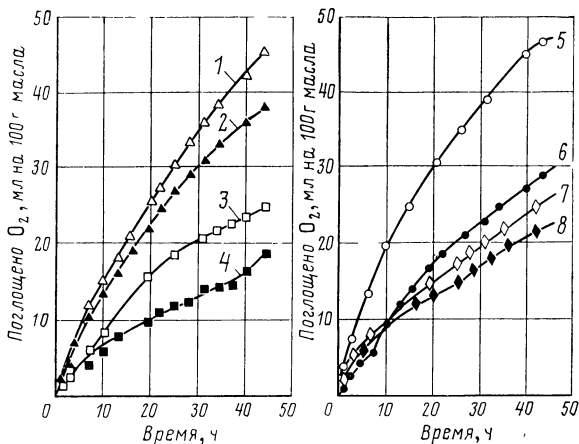


Рис. 5.5. Влияние электрического поля на окисляемость трансформаторных масел различного происхождения:

1 — масло из эмбенских нефтей (окисление в электрическом поле); 2 — то же, но без поля; 3 — импортное масло (окисление в электрическом поле); 4 — то же, без поля; 5 — масло из смеси бакинских нефтей, образец 1 (окисление в электрическом поле); 6 — то же без поля; 7 — масло из смеси бакинских нефтей, образец 2 (окисление в электрическом поле); 8 — то же без поля

Таблица 5.2. Окисляемость трансформаторных масел в электрическом поле

Показатель	Из смеси бакинских беспарафинистых нефтей				Из смеси эмбенских нефтей		Импортное	
	Образец 2		Образец 1					
	Напряженность поля, МВ/м							
	0	4,9	0	4,9	0	4,9	0	4,9
Кислотное число, мг КОН на 1 г масла	0,10	0,13	0,04	0,08	0,20	0,25	0,04	0,05
Содержание водорастворимых кислот, мг КОН на 1 г масла	0,032	0,049	0,018	0,028	0,025	0,048	0,008	0,006
Осадок, % (в массовых долях)	0,02	0,04	0,04	0,05	0,06	0,07	0,02	0,01
Массовое содержание воды, %	0,003	0,017	0,004	0,009	0,004	—	0,003	0,005
$tg \delta$ при 70 °С	5,5	10,7	2,9	6,0	7,2	9,0	0,8	1,2
Поглощение кислорода, л на 1 кг масла	28,5	48,5	21,0	25,0	38,0	45,0	19,0	25,0

однако какие из них приобретают в этих условиях преобладающее значение, пока не выяснено.

Образование воды в результате окисления углеводов масла, ускоряемое при наличии электрического поля, является одной из причин увлажнения масла при эксплуатации трансформаторов. Это, конечно, не исключает других источников увлажнения масла, находящегося в работающем трансформаторе, — из окружающего воздуха при соответствующих колебаниях температуры, из целлюлозной изоляции за счет ее подсушки или же в результате глубокого старения целлюлозы. При окислении масла в электрическом поле заметна тенденция к изменению состава осадка в сторону уменьшения относительного содержания оксикислот и увеличения количества асфальтенов.

Характеристика осадка, образовавшегося при окислении трансформаторного масла

Массовое содержание фракций в осадке, %, при напряженности электрического поля, МВ/м

	0	4,9
Оксикислоты	54,0	37,0
Асфальтены	27,0	41,0
Карбены и карбониды	28,0	30,0
Минеральная часть	3,6	1,3

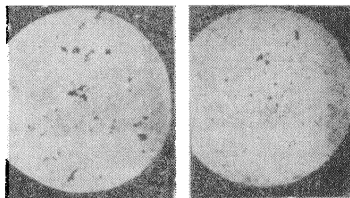
Анализ показывает, что при окислении в контакте с медью в составе осадка появляются кристаллические компоненты, образующиеся параллельно с аморфной частью. Кристаллическая часть состоит из карбонатов меди и медных (солей) карбоновых кислот. Можно представить, что образование карбонатов происходит за счет взаимодействия меди с углекислым газом и водой, а солей карбоновых кислот — при взаимодействии окислов меди с гидроперекисями и карбоновыми кислотами.

В масле, которое подвергалось взаимодействию поля, видимые частицы осадка имеют значительно большие размеры (рис. 5.6).

Характерно накопление осадка в зоне максимальной напряженности поля (рис. 5.7), при этом осадок не рас-

Рис. 5.6. Микрофотография трансформаторного масла из бакинских беспарафинистых нефтей (К) после его окисления (в поле зрения видны частицы осадка):

а — в электрическом поле напряженностью 4,9 МВ/м; б — без электрического поля



полагается равномерным слоем, а образует отдельные участки продолговатой формы, которые близко отстоят друг от друга и ориентированы в направлении силовых линий поля. При окислении без электрического поля этого не наблюдалось. Локализация осадка на электродах прибора обусловлена движением частиц осадка под воздействием электрического поля [5.6].

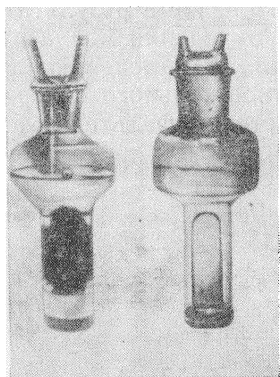


Рис. 5.7. Внешний вид приборов после окисления в них трансформаторного масла из бакинских парафинистых нефтей (К) (масло из приборов слито):
а — в электрическом поле напряженностью 4,9 МВ/м; б — без электрического поля

Основным источником образования осадков при окислении нефтяных трансформаторных масел являются ароматические углеводороды. Таким образом, можно полагать, что продукты окисления алканов и цикланов в образовании твердой фазы не участвуют, а если участвуют, то в очень незначительной степени. Однако алканы и цикланы, при окислении которых образуются свободные радикалы, инициируют окисление ароматических углеводородов.

Укрупнение частиц осадка, очевидно, можно связать с тем, что поскольку частицы заряжены, как и всякие коллоидные частицы, то под действием поля они приобретают индуцированный дипольный момент. Другие подобные им частицы, а также дипольные молекулы поворачиваются к первой частице полюсом обратного с ней знака, постепенно образуя вокруг нее оболочку. Таким образом, возникают сравнительно крупные сольватированные комплексы.

Явления, подобные описанным, наблюдаются при эксплуатации трансформаторов и являются нежелательными. Так, например, осадок, накопившийся на поверхности обмоток, отводах, шинах, в маслянных каналах трансформатора, ухудшает процессы теплоотдачи и, соприкасаясь

с целлюлозной изоляцией, интенсифицирует ее старение. Вполне реальна опасность образования из частиц осадка проводящих мостиков в изоляции трансформаторов, что связано с уменьшением ее электрической прочности.

Заслуживает внимания и такое обстоятельство, что среди газообразных продуктов окисления нами были обнаружены в относительно значительных количествах водород и метан.

Состав газа, взятого из прибора после окисления в нем трансформаторного масла

	Объемное содержание газа в смеси, %, при напряженности электрического поля, МВ/м	
	0	4,9
Водород	0	0,38
Метан	0	0,22
Непредельные углеводороды . . .	Не обнаружены	
Окись углерода	0,80	1,06
Углекислый газ и летучие продукты окисления	0,57	1,13

До последнего времени считалось, что выделение водорода и легких углеводородов с числом углеродных атомов $C_1—C_4$ из трансформаторных масел, находящихся в электрических аппаратах, возможно лишь под влиянием дуги, сильных полей с напряженностью в масле около 15,0—20,0 МВ/м, при воздействии на масло ионизированного газа или же при термическом разложении масла под действием локальных перегревов. Конечно, при номинальных значениях напряженности поля в трансформаторе процессы газообразования в масле протекают менее интенсивно, чем в описанных случаях, тем не менее игнорировать их нельзя. Опубликованные в последние годы [5.8] данные о составе газа в масле из нормально работающих трансформаторов подтверждают это.

Образование газа в масле при определенных неблагоприятных условиях приводит к снижению электрической прочности всей изоляции трансформатора, вдобавок наличие газовых включений в среде масла создает благоприятные условия для развития в них ионизационных процессов, которые активно воздействуют на старение твердой и жидкой изоляции.

В качестве одного из вероятных объяснений газовыделения можно предложить следующее. В масле трансформатора всегда содержится некоторое количество растворенного воздуха, который при наложении поля в результате электрострикции (изменения объема под воздействием поля) переходит в нерастворимое состояние и находится в масле

в виде микроскопических пузырьков ионизированного газа. В результате бомбардировки ионами молекул углеводов на границе поверхности пузырек — масло может происходить разрыв связей С—Н и С—С с образованием водородного и алкильного свободных радикалов. Расчеты [5.9] свидетельствуют об энергетической возможности подобных реакций при наличии электрического поля напряженностью 40 кВ/см. Образовавшиеся при разложении углеводов свободные радикалы в свою очередь интенсифицируют окислительный процесс.

Молекулярный водород и углеводородные газы, образуемые в результате рекомбинации атомов водорода между собой и углеводородными радикалами, в дальнейшем можно рассматривать как вторичный источник образования микроскопических пузырьков газа, в которых протекают описанные процессы ионизации и разложения масла.

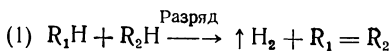
Данные [5.10], относящиеся к исследованию кавитации жидкостей и образованию в них газовых пузырьков, свидетельствуют, что частицы газа в качестве первичных центров развития ионизационных процессов могут находиться в масле еще до того, как в нем обнаруживаются явления газовой выделения.

Могут быть и другие центры, стимулирующие газообразование, например пузырьки воды. В трансформаторах, где кроме жидкого диэлектрика используются твердые изоляционные материалы на основе целлюлозы, первичное образование газа под воздействием высокого напряжения может происходить также за счет содержащейся в целлюлозе воды [5.11].

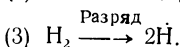
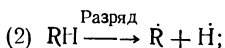
Наконец, в эксплуатационных условиях под действием локальных высоких напряженностей поля в масле возникают частичные разряды (ЧР). Последние сообщают свою энергию жидкости в момент образования канала разряда. Рассмотрение энергетического баланса в канале ЧР [5.12] показывает, что на разрушение связей молекул жидкости тратится небольшая часть общей энергии ЧР. В таких условиях происходит образование различных газов [5.13]. Сопоставление этих результатов с нашими данными по составу газа, образующегося при воздействии на масло ионизированной среды, а также излучений высоких энергий [5.14], указывает на подобие механизмов процессов ионизационного и радиационного разложений. (Проникающее излучение отличается более высоким энергетическим уровнем по сравнению с воздействием электрического поля.) Основными в том и другом случаях являются реакции, связанные с образованием водорода при разрыве С—Н-связей. Характерно, что в обоих случаях скорости газовой выделения из углеводов и их смесей подчиняются одним и тем же кинетическим зависимостям, а конечные изменения жидкостей характеризуются одними и теми же тенденциями. Однако энергия активации для радиолитических реакций в несколько раз меньше, чем энергия активации для сходных реакций в электрическом поле.

На основании анализа данных большого числа работ по газовой выделению представляются возможными следующие реакции в атмосфере

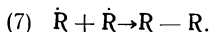
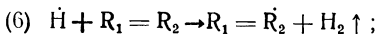
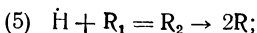
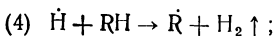
водорода [5.15]:



или



В дальнейшем можно представить такие виды взаимодействия радикалов \dot{H} и \dot{R} с углеводородами RH в жидкой фазе:



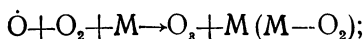
Под действием электрического разряда возможны реакции диспропорционирования: $(1a) R_nH \xrightarrow{\text{Разряд}} R_1H + R_2 = R_3$, что связано с разрывом цепи и образованием ненасыщенных структур.

Таким образом, реакции (1), (4), (6) приводят к образованию газа (водорода), (3), (5) — к связыванию водорода, (1a) — к образованию низкомолекулярных углеводородов, (7) — к образованию димеров, полимеров, X-воска.

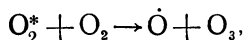
Рассмотрим возможные причины ускоренного окисления нефтяных трансформаторных масел в электрическом поле. Первичный механизм воздействия энергии поля на углеводородные жидкости, содержащие растворенный кислород, можно в общих чертах представить следующим образом. Элементарная частица (электрон, ионизированная газовая частица) с достаточно высокой энергией, определяемой напряженностью воздействующего электрического поля, при столкновении с углеводородными молекулами вызывает образование положительно заряженных ионов RH^+ и электронов \bar{e} . Часть электронов при этом захватывается молекулами кислорода с образованием ионов O^{-2} . Положительно заряженные ионы соединяются с электронами или отрицательно заряженными ионами, образуя возбужденные молекулы. Последние могут диссоциировать на свободные радикалы. Таким образом, влияние достаточно сильного электрического поля сводится к инициированию образования свободных радикалов и возбужденных молекул.

Под воздействием частичных электрических разрядов (ЧР) может происходить конверсия растворенного кислорода в озон. В настоящее время полагают [5.16], что к образованию озона в разряде ведут три процесса:

а) связывание кислородных атомов и молекул

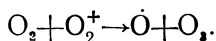


б) реакция ударной дезактивации



где * символ возбужденной молекулы;

в) диссоциативная рекомбинация ионов



Известно [5.17], что при атмосферном давлении атомарный кислород может совершить 10^6 взаимодействий в секунду и конверсия O_2 в O_3 завершится за 10^{-4} с.

Таким образом, весьма быстро осуществляется замена O_2 на O_3 в масле. Благоприятным фактором является более высокая (в 10^3 раз) по сравнению с O_2 растворимость O_3 в углеводородах. Озон весьма активно взаимодействует с углеводородом.

Наконец, возможны реакции атомарного ионизированного кислорода с углеводородами масла, что также ускоряет окисление. Можно представить, что эти процессы протекают в основном в локальных областях вдоль пути по-

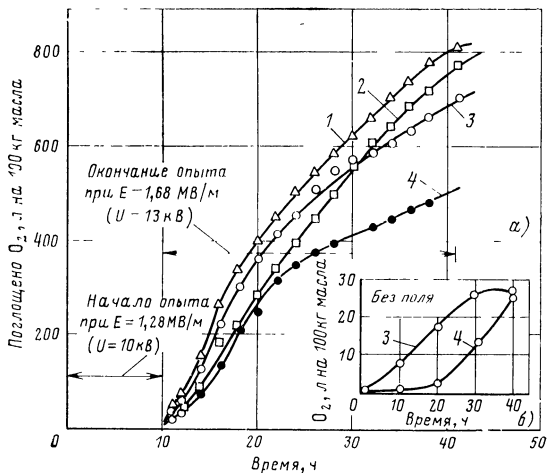


Рис. 5.8. Окисляемость трансформаторных масел различного происхождения:

а — в среде ионизированного кислорода при 100°C без медного катализатора (в приборе по рис. 5.4); б — то же, но без воздействия электрического поля; 1 — масло из эмбенских нефтей; 2 — масло импортное, 3 — масло из смеси эмбенских и арчединской нефтей; 4 — масло из смеси бакинских беспарафинистых нефтей

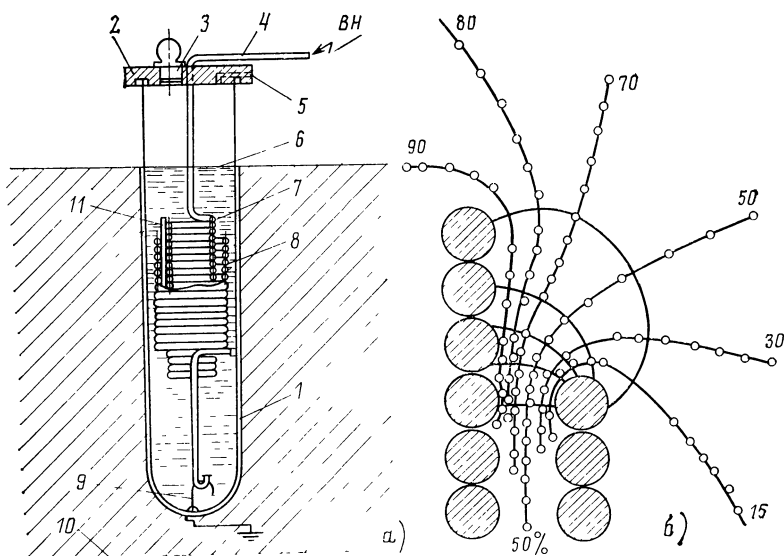


Рис. 5.9. Прибор для окисления в электрическом поле:

а — ячейка для длительного окисления трансформаторного масла в электрическом поле: 1 — стеклянный сосуд; 2 — крышка из фторопласта-4; 3 — отверстие для взятия проб масла в процессе окисления; 4 — ввод высокого напряжения; 5 — угловой канал для сообщения воздушного пространства ячейки с атмосферой; 6 — уровень испытываемого масла; 7 — высоковольтный электрод; 8 — заземленный электрод; 9 — молибденовый стержень для соединения заземленного электрода с землей; 10 — термостат; 11 — изоляционная прокладка из фторопласта-4; *б* — картина распределения напряженности электрического поля между электродами испытательной ячейки по рис. 5.9, *а* (снята с помощью полупроводящей бумаги). Цифры на кривых характеризуют распределение напряженности поля (МВ/м) по эквипотенциалам

низированных частиц и в газовых микропузырьках. В зависимости от напряженности поля локальные области вдоль пути частиц могут располагаться на меньших и больших расстояниях друг от друга. В совокупности характер рассмотренных процессов определяет влияние электрического поля на скорость и глубину окисления. Опыты подтвердили факт весьма интенсивного окисления трансформаторного масла в атмосфере ионизированного кислорода (рис. 5.8). Характерно, что за 30 ч окисления в приборе (см. рис. 5.4), в котором уровень масла соответствовал метке 8, а напряженность поля в масле и кислороде составляла 15,6 и 16,8 МВ/м (при этом в кислороде наблюдалось голубое свечение — признак ионизации), испытанные масла поглотили в 25—30 раз больше кислорода, чем в аналогичных условиях, но без поля, при этом кислотные числа масел достигали 4,3—5,4 мг КОН на 1 г (без поля не бо-

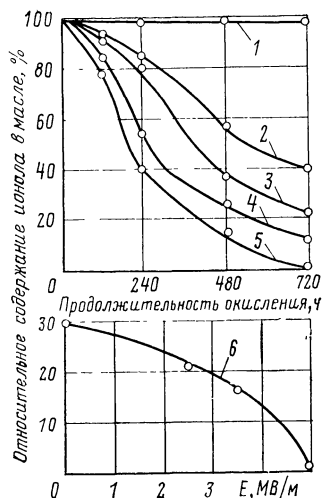


Рис. 5.10. Влияние напряженности электрического поля E на скорость окисления трансформаторного масла из смеси бакланских парафинистых нефтей (марки Т-1500) при 95°C в приборе по рис. 5.9:

1 — $E=2,5$ МВ/м (опыт в герметичном сосуде без воздуха), 2 — $E=0$, 3 — $E=2,5$ МВ/м; 4 — $E=3,5$ МВ/м, 5 — $E=5,0$ МВ/м; 6 — содержание ионола в масле после 720 ч окисления

маслом (в приборе по рис. 5.9) выявлена явная тенденция к ускорению окисления по мере роста напряженности действующего электрического поля (рис. 5.10).

Сказанное свидетельствует, что переменное электрическое поле напряженностью, характерной для трансформаторов (до 4,9 МВ/м), ускоряет окисление трансформаторных масел, при этом изменяется соотношение конечных продуктов окисления: образуется много воды и в заметных количествах выделяются водород и метан. Одновременно происходят коагуляция осадка и накопление его в зоне максимальной напряженности поля, что способствует ухудшению условий охлаждения трансформатора и снижению электрической (и механической) прочности изоляции.

Эти особенности окисления масла в присутствии электрического поля заставляют принимать во внимание его действие при проведении лабораторных испытаний масел с целью более близкого моделирования основных условий

лее 0,15 мг КОН на 1 г масла), 25% всех кислот приходилось на долю низкомолекулярных.

За время опыта в маслах образовалось 0,13—0,21% воды и 0,29—0,39% осадка (без поля соответственно не более 0,03 и 0,07% в массовых долях). Осадок располагался в виде мостиков между цилиндрическими стенками прибора.

В соответствии с предложенной концепцией можно ожидать, что чем больше напряженность поля и, следовательно, выше энергия, которую поле сообщает различным частицам (ионам, ион-радикалам, электронам), тем интенсивнее воздействие поля на нейтральные молекулы (углеводородные и др.). В наших опытах по окислению ингибированного ионолом трансформаторного масла при температуре 95°C в условиях отсутствия ионизации газа над

их работы в трансформаторе. Такая точка зрения поддерживается рядом исследователей, которые считают, что при оценке срока службы изоляционных материалов и конструкций следует учитывать эффект длительного воздействия напряжения при старении [5.18].

5.2. ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ОКИСЛЕНИЕ МАСЛА

В некоторых случаях, например в оборудовании ЛЭП постоянного тока [5.19], изоляция трансформаторов испытывает одновременное воздействие переменного напряжения и постоянной составляющей. Отсутствие известных данных об особенностях поведения масла при продолжительном воздействии такого рода обуславливает интерес к этому вопросу.

Для изучения характера окислительного старения трансформаторного масла при длительном воздействии постоянного тока была разработана лабораторная установка, включающая источники питания высокого напряжения и прибор для окисления масла.

Прибор (см. рис. 5.9) представляет собой цилиндрическую ячейку из стекла марки ЗС-5, вмещающую 140 мл испытуемого масла. Размеры ячейки выбраны такими, что соотношение между размером свободной поверхности масла и высотой его столба примерно такое, как в реальных трансформаторах. Извилистая форма канала на крышке прибора (при его диаметре 3 мм) позволяет снизить скорость поступления воздуха к поверхности масла, а также затрудняет выход летучих продуктов окисления из реакционной зоны. Электрическое поле в ячейке создается двумя цилиндрическими электродами, выполненными из медного провода в виде спирали с плотно прилегающими друг к другу витками. Расстояние между электродами составляет 2 мм. Установлено (см. рис. 5.9,б), что в средней части масляного канала электрическое поле носит равномерный характер, в областях, прилегающих к концам электродов, наблюдается концентрация силовых линий поля. Такая картина поля в общем характерна для области первого масляного канала главной изоляции трансформатора. Медь электродов служит также катализатором окисления масла. Удельная поверхность медных электродов (по отношению к массе масла) выбрана близкой к реальным условиям и составляет $0,15 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Расположение вводов высокого напряжения и заземленного в приборе позволяет избежать ионизации воздушной фазы над поверхностью масла в приборе (максималь-

198 Таблица 5.3. Физико-химические параметры трансформаторных масел, результаты окисления которых приведены на рис. 5.12—5.14

Масло	Характеристика образцов						Структурно-групповой анализ в массовых долях, %		
	Условный индекс	Способ очистки	Глубина очистки	ρ_4^{20}	n_D^{20}	$\text{tg } \delta$ при 70°C , $\times 10^{-4}$	C_a	$C_H + C_{II}$	K_a

Из малосернистых нефтей

Из анастасевской нефти	A-1	Сернокислотная	Углубленная	0,8972	1,4943	0,30	10,2	89,8	0,30
	A-2	Адсорбционная	Обычная	0,8923	1,4930	0,80	14,5	85,5	0,40
Из бакинских парафинистых нефтей	B-1	Сернокислотная	Углубленная, контактная доочистка	0,8739	1,4823	0,25	9,6	90,4	0,31
	B-2	Адсорбционная	Углубленная	0,8638	1,4780	0,25	7,2	92,8	0,28
Из бакинских беспарафинистых нефтей	B-3	Сернокислотная	Обычная	0,8840	1,4894	1,31	12,6	87,4	0,39
		Адсорбционная	Углубленная	0,8827	1,4878	0,13	11,6	88,4	0

Из смеси сернистых нефтей

Из сернистых нефтей	C-1	Фенольная	Обычная	0,8632	1,4750	1,00	4,1	95,9	0,10
---------------------	-----	-----------	---------	--------	--------	------	-----	------	------

Примечания: 1. Вязкость масел при 20°C находится в пределах 17—30 мм²/с (сСт).

2. Содержание серы в образцах с индексами А и Б менее 0,1%, в образце С-1—0,5%.

3. Масла В 2, В 3, В 4 не содержат антиокислительной присадки, остальные содержат 0,2% присадки ионол.

ная напряженность поля в воздухе у поверхности ввода не превышает 0,3 МВ/м). Таким образом, в первом приближении прибор можно рассматривать как модель масляного канала главной изоляции трансформатора.

Геометрические размеры электродов, определяющие электрическую емкость ячейки, наличие изоляционных деталей, выполненных из материала, удельное сопротивление которого на два порядка выше, чем технически чистого масла, позволяют определять $\text{tg } \delta$ масла непосредственно в ячейке, используя обычный (стандартный) мост переменного тока.

Окисление масла осуществлялось при 95 °С. Средняя напряженность электрического поля в ячейке составляла 2,5, максимальная 3,1 МВ/м. Периодически (через 120, 240, 480 и 720 ч) определялись основные показатели масла: цвет, кислотное число, а также $\text{tg } \delta$ масла непосредственно в ячейке. После 720 ч окисления оценивалась масса осадка на электродах ячейки.

Используя такой метод, на примере масел из различного нефтяного сырья (табл. 5.3) удалось выявить некоторые закономерности, характерные для окисления масел при воздействии электрического поля постоянного тока. Так, например, при воздействии постоянного поля (в отличие от переменного) осадок распределяется толь-

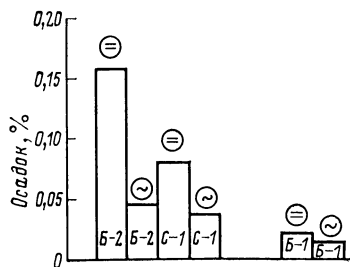


Рис. 5.11. Осадок на электродах ячейки по рис. 5.9 после 720 ч окисления трансформаторных масел в электрическом поле:

⊖ — постоянном; ⊘ — переменном (значения индексов масел указаны в табл. 5.5)

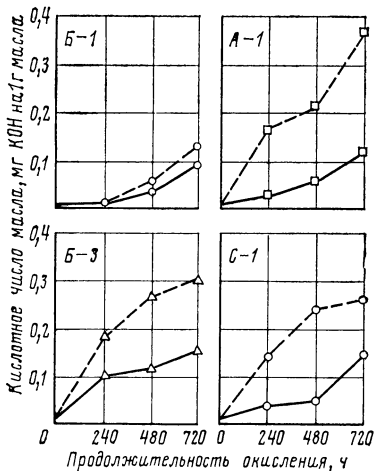


Рис. 5.12. Влияние электрического поля постоянного (—) и переменного (---) на изменение кислотных чисел трансформаторных масел в процессе их окисления в ячейке по рис. 5.9 (значения индексов масел указаны в табл. 5.5)

ко на внутренней поверхности электрода с положительной полярностью. Это позволяет считать, что коллоидные частицы осадка являются носителями отрицательных зарядов. В сравнимых условиях в постоянном поле наблюдается большее количество осадка на электродах, чем в переменном (рис. 5.11).

Объяснить это можно, рассматривая частицы осадка в масле как диполи, время релаксации τ которых зависит от размера частиц. Средняя энергия взаимодействия U_{AB} между двумя диполями A и B определяется соотношением $U_{AB} = A\tau^2 E^2 / (1 + \omega^2 \tau^2)$, где A — постоянная; ω — частота изменения электрического поля; E — напряженность поля.

Исследование этой функции показывает, что максимум энергии, при котором наиболее вероятно образование мостика из диполей, имеет место при $\omega = 0$, т. е. в поле постоянного тока.

Существенных различий в составе компонентов осадка при окислении в переменном и постоянном полях не обнаружено.

Характерно, что кислотные числа масел, окислившихся под воздействием постоянного электрического поля, возрастают медленнее, чем в аналогичных условиях при переменном поле (рис. 5.12). Это можно объяснить тем, что в постоянном поле процесс электроочистки масла в ячейке от коллоидных частиц осадка, которые характеризуются высокой кислотностью, протекает более направленно, чем в переменном. По этой же причине при окислении в

постоянном поле значения $tg \delta$ масел оказались ниже, чем в опытах при переменном напряжении (рис. 5.13).

Заслуживает внимания факт, наблюдаемый при окислении трансформаторного масла (при $95^\circ C$, в течение 24 ч), в которое искусственно вводились добавки органических жирных кислот: а) валериановой — $CH_3(CH_2)_7COOH$ или б) пеларгоновой — $CH_3(CH_2)_7COOH$ (температура кипения этих кислот соответственно 186 и $254^\circ C$). С целью торможения окисления в маслах была раст-

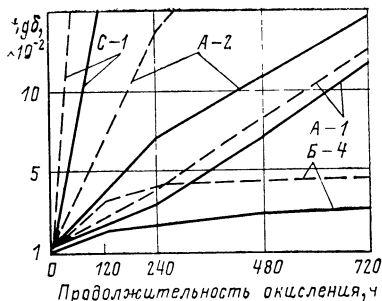


Рис. 5.13. Влияние электрического поля постоянного (—) и переменного (---) на $tg \delta$ масел в процессе их окисления в ячейке по рис. 5.9 при $70^\circ C$ (значения индексов масел указаны в табл. 5.5)

ворена антиокислительная присадка: 2,6-дитретичный бутил 4-метил-фенил (ионол). При наличии постоянного поля первоначальная концентрация кислот снижается быстрее, чем в опытах в переменном поле или без поля. Такие результаты свидетельствуют, что при воздействии постоянного поля в среде масла возможен процесс электролиза некоторых органических кислот.

Отмеченные особенности воздействия постоянного электрического поля следует принимать во внимание при разработке требований на трансформаторные масла для таких условий работы.

5.3. ГАЗОСТОЙКОСТЬ МАСЕЛ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Еще в начале нашего столетия было замечено, что в кабелях в процессе эксплуатации заметно ухудшается сопротивление изоляции и в масле появляются нерастворимые воскообразные продукты (X-воск). Было установлено, что эти процессы связаны с возникновением в масле разрядов.

В работающих кабелях наблюдали тихий и коронный разряды, сопровождающиеся выделением газа с образованием все увеличивающихся в объеме газовых пузырей, приводящих к пробоям. Такие же процессы являются причиной пробоя в конденсаторах.

Для современных трансформаторов характерна высокая напряженность электрического поля; в ряде конструкций трансформаторов высокого напряжения используют изоляцию кабельного типа, что позволяет говорить о сближении условий работы масла в трансформаторах, кабелях и конденсаторах. В связи с этим к трансформаторному маслу предъявляется новое требование — поглощать, а не выделять газы под воздействием электрического поля. В связи с повышением газостойкости масел может снизиться опасность газового пробоя.

Воздействие разрядов на углеводороды. Приложение к газу или пару соответствующей разности потенциалов приводит к возникновению в них самостоятельного разряда независимо от наличия внешних источников ионизации (космических, рентгеновских и радиоактивных лучей, эмиссии с электродов, воздействия света и др.). Регулируя давление газа и напряженность поля, можно получать различные формы разряда.

Тихий и темный разряды характеризуются малой плотностью тока и отсутствием искажения поля пространственными зарядами. Эти типы разрядов можно получить в озонаторе, состоящем из двух коаксиально установленных трубок электродов. Если внутренний стеклянный элект-

род заменить металлической проволокой, радиус которой меньше внешнего электрода по крайней мере в 3 раза, то будет наблюдаться полукоронный разряд. Если внешний стеклянный электрод заменить металлическим, будет иметь место коронный разряд. Эти два типа разрядов характеризуются неоднородностью поля и свечением разряда у поверхности внутреннего электрода — в коронирующем слое. Для тихого, полукоронного и коронного разрядов характерны малая плотность тока и невысокая температура газа в зоне разряда (меньше 150 °С). Кроме того, различают тлеющий, кистевой и дуговой разряды.

В условиях, имеющих место в кабелях, конденсаторах и трансформаторах, развиваются в начальной стадии (до пробоя) преимущественно полукоронный и тихий разряды.

Химические реакции, протекающие под воздействием электрического поля, имеют сложный характер. Полагают, что они осуществляются в две стадии. Первая сводится к элементарным процессам образования разнообразных активных газовых частиц (электронов, ионов, радикалов, возбужденных атомов и молекул). Во второй стадии проходят реакции взаимодействия этих частиц между собой и нейтральными молекулами.

В условиях разрядов даже с малой плотностью тока (коронный или полукоронный и тихий) вследствие высокой активности образующихся частиц, характеризующихся большими запасами энергии и отсутствием селективности в действии разряда, одновременно текут многие реакции, ведущие к образованию сложной смеси соединений.

Поскольку в эксплуатационных условиях продукты реакции не выводятся из зоны действия разряда, идут вторичные реакции, еще более усложняющие состав образующихся веществ. Кроме того, воздействие заряда может осложняться при наличии двух фаз—газообразной и жидкой.

Полагают, что к химическим реакциям в электрических разрядах неприменимы ни закон действия масс, как его трактуют в термодинамике, ни электрохимический закон Фарадея, ни закон Ома. Специфическим является отсутствие теплового равновесия между отдельными частицами реагирующих веществ. Заряженные частицы газа, в особенности электроны, могут обладать энергиями, во много раз большими, чем энергия нейтральных частиц.

Ионизация и возбуждение молекул происходят в результате удара в них электронов и ионов, обладающих достаточной энергией. Число соударений, ведущих к ионизации, растет с увеличением напряженности поля и уменьшением давления газа.

Кроме электронов, ионов и возбужденных молекул в результате диссоциаций молекул при элементарных актах образуются атомы, а также нейтральные и заряженные свободные радикалы.

При соударении молекулы с электроном или ионом она возбуждается (предельный случай возбуждения — ионизация). Если возбужденная молекула (или ион) менее устойчива, чем продукты ее распада, она диссоциирует на свободные радикалы. В случае диссоциации молекулярного иона образуются ионный свободный радикал и нейтральный свободный радикал.

Имеется много работ, посвященных образованию свободных радикалов под воздействием поля. При низких давлениях в разрядах двух- и многоатомных газов получено до нескольких десятков процентов свободных атомов и радикалов. В атмосфере кислорода образуются атомарный кислород и озон [5.20].

Образование ионов свободных атомов и радикалов в электрических разрядах изучалось, как правило, при низких давлениях [5.20]. При атмосферном давлении проведение таких исследований затруднено, так как период жизни радикала уменьшается с повышением давления.

Предложено несколько теорий химического действия электроразрядов, из которых наибольшее распространение нашла радикальная теория, согласно которой носителями химического действия разрядов являются промежуточно образующиеся нейтральные и заряженные, весьма химически активные свободные радикалы, а не ионы или активация нейтральных молекул за счет соударений второго рода. Справедливость этой теории подтверждается наличием в продуктах реакций в разрядах свободных радикалов, экспериментально обнаруженных многими исследователями методами масс-спектрометрии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Крекинг углеводородов в коронном и темном (тихом) разрядах происходит в основном вследствие электрического воздействия, так как температура паров в зоне разрядов не превышает 60—150 °С. Возбуждение и последующая диссоциация молекул происходят не только в результате соударения с обладающими высокими энергиями электронами и ионами, но и под влиянием воздействия на молекулы углеводородов свободных радикалов и атомарного водорода.

По стойкости к разложению под воздействием тлеющего разряда углеводороды можно расположить в следующий нисходящий ряд: ароматические, нафтеновые, парафиновые, олефиновые, циклоолефиновые.

Полимеризация насыщенных углеводородов в разряде должны предшествовать реакции с разрывом связей С—С или С—Н с образованием свободных радикалов.

Непредельные углеводороды легко полимеризуются под действием разряда по радикально-цепному механизму и,

так же как и насыщенные парафины, диссоциируют с разрывом связей С—С и С—Н с образованием свободных радикалов.

Ацетилен чрезвычайно энергично полимеризуется под действием разряда. При наличии соединений более чем с двумя атомами углерода может произойти циклизация.

При воздействии разрядов на углеводороды основным продуктом реакции является водород, в том числе атомарный, который может не только присоединяться по двойным связям, но и вызывать диссоциацию углеводородов по С—С-связям.

Атомарный водород может частично гидрировать ацетилен и этилен.

Действие электрического поля на масла. Методы испытания масел на газостойкость можно разбить на две группы. В первой к предварительно дегазированному маслу прилагается поле высокой напряженности; в газовом пространстве над маслом поле не создается. В этих условиях реакции, связанные с действием поля, протекают внутри и на поверхности пузырьков ионизированного газа, находящихся в масле. Во второй, наиболее широко применяемой группе методов электрическое поле (как правило, переменное) меньшей напряженности, чем в методах, относящихся к первой группе, прилагается как к маслу, так и к газовому пространству над ним.

В табл. 5.4 [5.21] сведены данные по конструкциям отдельных узлов приборов, используемых в настоящее время в ряде стран для определения газостойкости масел.

Таблица 5.4

Тип прибора	Внутренний электрод		Внешний электрод		Измеряемый параметр	Характер разряда
	Материал	Диаметр, мм	Внутренний диаметр, мм	Проводник		
Pirelli	Сталь	2,5	13,0	Фольга	Давление и объем	Коронный
BPM-Shell TRC-1954	Нержавеющая сталь	3,2 или 1,58	15,0	Вода	Объем при постоянном давлении	Полукокоронный
Dusseck	Платина	1,73	10,0	»	Объем и давление	»
Evers	Стекло	9,0	15,0	»	Давление и объем	Темный
BICC	Стекло или металл	10,0	14,0	»	Объем при постоянном давлении	»

Таблица 5.5

Тип прибора	Максимальная напряженность, МВ/м	
	в газовой среде	в масле
Dussek (электрод из платины)	7,0	6,4
TRC-1954	4,0	—
BICC:		
стеклянный электрод	5,8	4,8
медный электрод	6,5	6,0

Расчет максимальной напряженности поля в приборах различных конструкций дан в табл. 5.5 [5.21].

Все указанные методы широко используются для испытаний газостойкости кабельных и конденсаторных, а в последнее время и трансформаторных масел.

Наиболее распространены в настоящее время методы фирм Dussek [5.22] и BICC (British Insulated Cables, Лондон) [5.23]. В первом осуществляется полукоронный разряд, а во втором тихий.

Плотность тока и неравномерность поля выше при полукоронном разряде. Поэтому влияние электрического поля здесь проявляется сильнее. Кроме того, сильное вспенивание масла при полукоронном разряде и пронизывание пены масла электрическими разрядами приводят к большему участию жидкой фазы, т. е. масла в реакциях, осуществляемых под влиянием поля.

Можно предположить, что в промышленных электрических аппаратах в зависимости от конструкции и условий эксплуатации в газовых пузырях могут превалировать как тихие, так и полукоронные и коронные разряды. По-видимому, это явилось причиной использования двух типов приборов. Во всех методах опыты ведутся при давлении, близком к атмосферному, в качестве газовой фазы, как правило, используется водород, а иногда азот и воздух.

Для оценки газостойкости трансформаторных масел для международной стандартизации предлагается метод [5.24], в котором масло на границе раздела воздух—жидкость подвергается ионизационному воздействию. Испытание проводят в атмосфере осушенного воздуха в приборе (рис. 5.14) при следующих условиях: напряжение 12 кВ, частота 50—60 Гц, температура 80 °С, продолжительность испытания при частоте 50 Гц—18 ч, зазор между электродами 2 мм. Газостойкость испытуемого масла оценивают по количеству (поглотившегося) выделившегося газа.

Отличия в методах испытания, принятых разными исследователями, и неполная характеристика испытуемых масел затрудняют сравнение и, следовательно, обобщение материала.

Для исследования газостойкости масел был выбран несколько измененный прибор типа прибора Беннета [5.22]

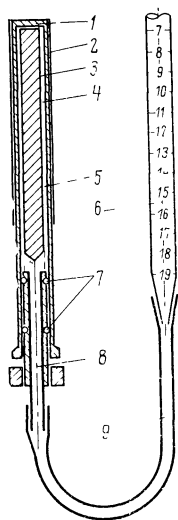


Рис. 5.14. Прибор для оценки газостойкости трансформаторных масел:

1 — трубка из боросиликатного стекла, предназначена для крепления наружного электрода; 2 — наружный электрод (высоковольтный) из алюминиевой фольги, 3 — внутренний электрод (заземленный) из стали, 4 — газовое пространство грибора; 5 — испытуемое масло; 6 — газовая бюретка, 7 — уплотняющие кольца; 8 — масляный канал; 9 — трубка для соединения испытательной ячейки с газовой бюреткой

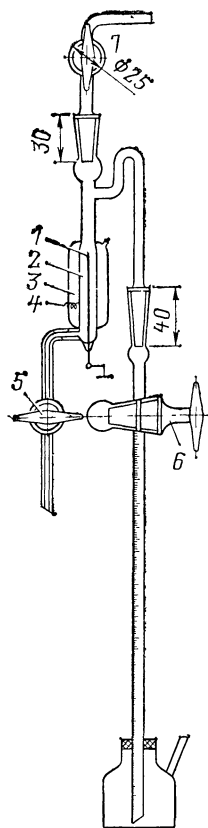


Рис. 5.15. Прибор типа Беннета в собранном виде для определения газостойкости масел в электрическом поле:

1 — платиновый электрод; 2 — реакционная камера; 3 — муфта с водным раствором хлористого кальция, 4 — заземленный электрод; 5 — кран для удаления масла из реакционной камеры; 6 — манометрическая бюретка с краном; 7 — соединение, связывающее реакционную камеру с газовым баллоном

(рис. 5.15). При этом были приняты во внимание следующие соображения: полукоронный разряд активнее воздействует на масла, чем темный, и при использовании прибора Беннета наблюдаются постоянная скорость выделения или поглощения газа маслом, хорошая воспроизводимость получаемых результатов и удовлетворительная дифференциация масел по газостойкости.

Кроме того, большинство зарубежных фирм, выпускающих изоляционные масла, пользуются прибором Беннета, что позволяет при использовании такого прибора сравнивать масла различных стран и результаты исследования других авторов.

Наконец, некоторые изменения, внесенные в конструкцию прибора, позволили проводить испытания с небольшим количеством масла (1 мл) при сохранении высокой чувствительности и точности испытания.

В качестве газовой среды над маслом можно использовать водород, азот, воздух и кислород. Большинство исследователей применяется водород.

Для обоснования выбора газовой среды и изучения изменения объема самого газа в процессе испытания были проведены специальные опыты при напряжении 10 кВ, частоте 50 Гц и температуре 40 °С в течение 100 мин под воздействием поля и в течение 30 мин без поля.

Некоторые испытываемые газы (водород, азот) подвергались очистке при пропускании через очистительные системы.

Результаты испытаний водорода, азота, кислорода, воздуха, углекислого газа, пропана, ацетилена и паров воды в атмосфере водорода приведены на рис. 5.16. В ряде газов под воздействием поля наблюдается существенное изменение объема в течение первых 30—50 мин, после чего наступает стабилизация. Исключение составляют воздух, пропан, ацетилен и пары воды.

В воздухе наряду с реакциями, характерными для чистых газов — азота и кислорода (диссоциация, ионизация молекулярная и диссоциативная, образование озона), имеет место образование окислов азота [5.19], что проявляется в необратимом уменьшении объема газа.

Некоторое небольшое конечное уменьшение объема кислорода объясняется, по-видимому, наличием в нем около 0,3 % неудаляемого азота.

В соответствии с полученными данными наличие в водороде или азоте примесей газообразных метановых углеводородов и углекислоты приводит к увеличению объема газа, а кислорода (воздуха), паров воды и в особенности непредельных углеводородов (ацетилена) — к уменьшению его.

Основное внимание исследователей привлекали изучение действия внешних факторов (состав газовой среды, на-

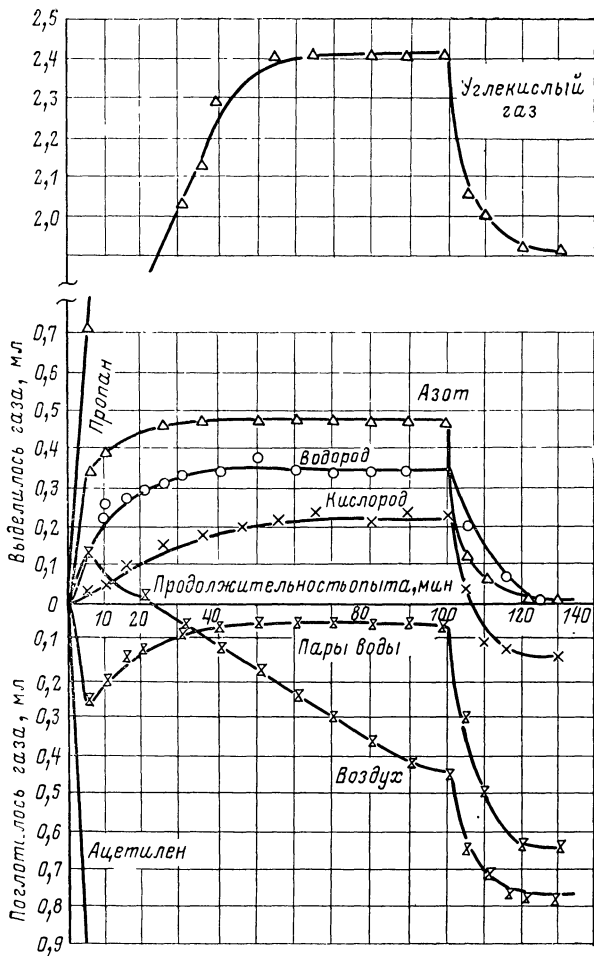


Рис. 5.16. Поведение газов в электрическом поле (первые 100 мин — под воздействием электрического поля, последующие 30 мин — без поля)

пряжение, температура, частота тока и др.) на газостойкость масел, влияние на это свойство их химического состава, а также подбор присадок, повышающих газостойкость масел [5.21, 5.25]. Некоторые работы посвящены изучению реакций, протекающих под влиянием поля и химического механизма действия присадок [5.21].

Влияние напряженности поля и температуры. По данным [5.25] скорость газовыделения (газопоглощения) ли-

нейно возрастает с увеличением рабочего напряжения, начиная с минимального значения, ниже которого не происходит изменения давления газа, и повышением температуры (рис. 5.17). Скорость газовыделения оценивается изменением высоты масляного столба, мм, через 100 мин испытаний.

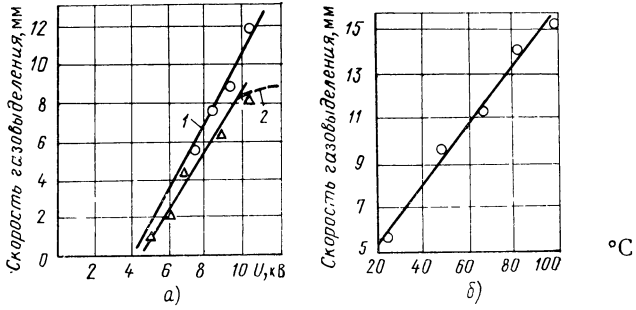


Рис. 5.17. Влияние напряжения (а) и температуры (б) на скорость газовыделения из трансформаторного масла:

1 — кривая получена при диаметре электрода высокого напряжения 0,16 см; 2 — кривая получена при диаметре электрода 0,079 см

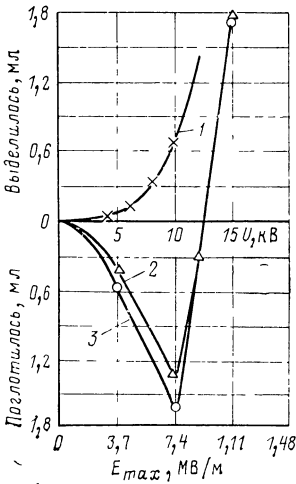


Рис. 5.18. Влияние напряжения на газостойкость масел:

1 — белое масло, 2 — масло ароматизированное, гидроочищенное из сернистых нефтей, 3 — масло из анастасневской нефти

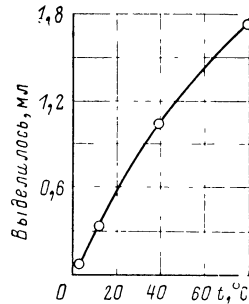


Рис. 5.19. Влияние температуры на газостойкость белого масла

В наших опытах при проверке влияния напряженности электрического поля на газообразование деароматизированного белого масла (в среде водорода при температуре 40 °С) наблюдалась экспоненциальная зависимость газовой выделенности от напряженности поля (рис. 5.18). В этих же условиях ароматизированные масла (гидроочищенное из сернистых нефтей и кислотно-щелочной очистки из анастасиевской нефти) ведут себя иначе. При повышении напряжения до 10 кВ (расчетная максимальная напряженность электрического поля при этом напряжении на поверхности платинового электрода по формуле, приведенной в [5.21], равна 7,4 МВ/м) возрастает газопоглощение, а при дальнейшем повышении напряжения ароматизированные масла подобно деароматизированному выделяют газ (рис. 5.18). Отсюда следует, что при напряженности поля выше критической для данных условий любое нефтяное масло выделяет газ. Это объясняется, видимо, тем, что при повышении напряженности поля объем газообразных продуктов, образующихся в результате реакций диссоциации с разрывом ковалентных связей С—С и С—Н, становится больше, чем уменьшение объема газа за счет реакций гидрирования и полимеризации.

С целью лучшей дифференциации масел по газостойкости выбрано напряжение 10 кВ, при котором масла в наибольшей степени отличаются одно от другого.

Влияние температуры проверялось на деароматизированном белом масле в среде водорода при напряжении 10 кВ. С увеличением температуры пропорционально повышается способность масла выделять газы (рис. 5.19). Нами показано, что для каждого масла имеется критическая температура, выше которой при заданном напряжении оно из газопоглощающего становится газовыделяющим.

Еще одним фактором, влияющим на газостойкость масла в ионизированной среде, является частота изменений знака электрического поля.

Имеются данные [5.21], свидетельствующие о том, что с повышением частоты газостойкость масел падает. Например, в атмосфере воздуха при частоте 500 Гц газовой выделенности маслом ускоряется в 4—6 раз по сравнению с опытами при частоте 50 Гц. Это обстоятельство предлагается использовать для сокращения продолжительности испытаний масел на газостойкость.

Однако следует указать, что как большинство исследований, так и стандартные испытания масел на газостойкость в ряде стран проводятся при 50 Гц.

Влияние газовой среды на газостойкость масел изучалось в приборе типа Беннета. Опыты проводились как в

среде чистых газов—водорода или азота, так и в воздухе в течение 100 мин при напряжении 10 кВ и 30 мин без электрического поля (рис. 5.20).

В среде водорода деароматизированные масла (белое—медицинское вазелиновое и трансформаторное из эмбенских нефтей, очищенное серным ангидридом) выделяли, а высокоароматизированные (трансформаторные масла из анастасиевской нефти и гидроочищенное из сернистых нефтей) поглощали газ.

В атмосфере чистого азота (в отличие от водорода) масла обеих групп независимо от состава выделяли газ, причем деароматизированные масла — в большей степени.

В [5.2] указывается на возможность реакций ионизированного азота с углеводородами с образованием аминов. Скорость взаимодействия «активного» азота с углеводородами зависит от строения последних: нефтяное масло слабее реагирует с ионизированным азотом, чем полибутилены. Обильное образование аминов при этих процессах

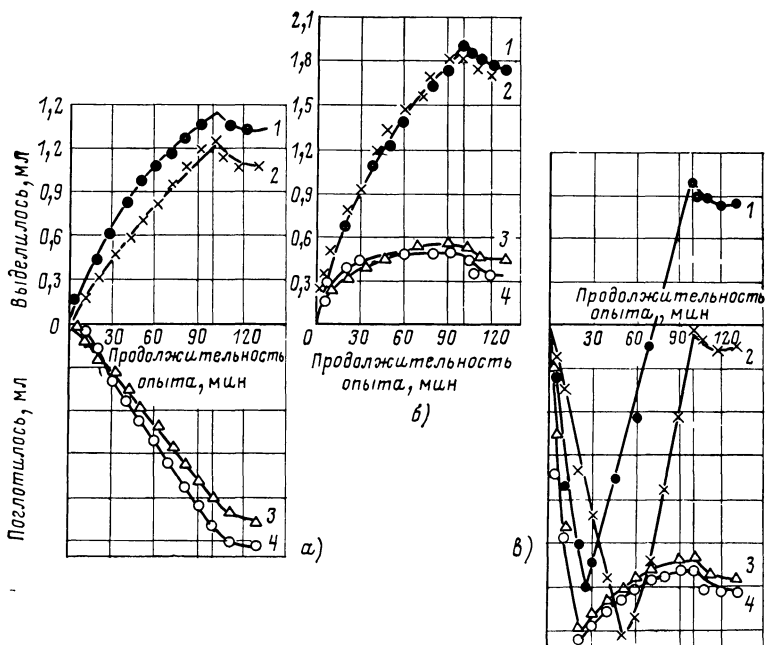


Рис. 5.20. Газостойкость масел в атмосфере различных газов:

а — водорода; б — азота; в — воздуха; 1 — белое масло; 2 — деароматизированное масло из эмбенских нефтей + 0,2% присадки ионол; 3 — масло из сернистых нефтей гидроочищенное; 4 — масло из анастасиевской нефти кислотно-щелочной очистки

подтверждается анализом газа в газовом пространстве трансформаторов, работающих с азотной подушкой.

В [5.21] указывается, что при молярной концентрации нафталина 0,06 и 0,15 % и тетралина 0,15 % сильно повышается газостойкость масла. Предполагают, что эти углеводороды взаимодействуют с «активным» азотом.

При воздействии ионизированного воздуха [3.17] в начале опыта все масла поглощали газ, а потом выделяли его, причем у деароматизированных масел скорость поглощения была меньшей, а скорость выделения большей, чем у ароматизированных.

В атмосфере воздуха одновременно протекают реакции окисления масла кислородом и процессы, характерные для азотной среды. Скорость реакций окисления в этих условиях велика, и поэтому вначале масла поглощают кислород, а затем по мере израсходования его протекают процессы в среде азота. Однако скорость поглощения в этом случае (в окисленном масле) существенно больше, чем скорость поглощения в чистом азоте. В [5.21] это объясняется большей неустойчивостью к разложению окисленного масла или способностью окисленного масла развивать процессы разложения в незатронутых молекулах углеводородов масла.

По ряду соображений большинство исследователей в качестве газовой среды чаще всего используют чистый водород (99,95 %).

5.4. СОСТАВ ПРОДУКТОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ РАЗРЯДОВ НА МАСЛА

При воздействии разрядов на масла различного происхождения независимо от газовой атмосферы (водород, азот, воздух) основным образующимся газом является водород [5.24]. Кроме того, в атмосфере водорода образуется метан, этан, этилен, ацетилен, пропан, пропилен и другие углеводородные газы [5.25]. В среде азота помимо этих газов возможно присутствие аминов [5.21] и аммиака [5.23]. Состав соединений, содержащих азот в газовой и жидкой фазах, изучен слабо. В атмосфере кислорода кроме водорода и углеводородных газов могут присутствовать летучие продукты окисления (пары воды, низкомолекулярные перекиси, альдегиды, спирты, кислоты, CO_2 , CO) и озон.

Наконец, при опытах в воздушной среде газ будет содержать, очевидно, всю гамму названных выше продуктов. Все эти сведения носят, однако, отрывочный, не всегда связанный с составом жидкой фазы, а иногда предположительный характер.

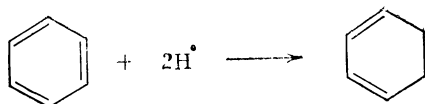
В [5.26] установлено, что в приборе типа Пирелли в атмосфере водорода при напряженности поля 7,0 МВ/м и температуре 90 °С после

испытания в течение 32 ч масла, различающиеся по вязкости и происхождению, а также фракции нафтенно-парафиновые и ароматические, выделенные из этих масел, претерпевают необратимые превращения, проявляющиеся в увеличении молекулярной массы, вязкости, йодного числа и $\text{tg } \delta$ масел и фракций (табл. 5.6).

Таблица 5.6. Свойства трансформаторного масла из бакинской нефти до и после испытания в среде ионизированного водорода [5.26]

Фракция	Молекулярная масса		Вязкость при 50 °С, мм ² /с (сСт)		Кислотное число, мг КОН на 1 г масла		Йодное число		$\text{tg } \delta$ при 100 °С, $\times 10^{-2}$	
	До	После	До	После	До	После	До	После	До	После
Сураханская отборная	279	290	8,7	14,2	0,004	0,05	0	0,77	0,99	Более 100
То же нафтенно-парафиновая	300	300	8,0	9,27	0	0,01	0	0,31	0,95	То же
То же ароматическая	—	—	16,8	17,6	0	0,02	0,06	0,60	2,24	„ „
Балаханская масляная	275	284	9	10	0,005	0,02	0	0,95	0,76	1,92
То же нафтенно-парафиновая фракция	275	291	8,1	9,1	0	0,06	0	0,27	0,72	72,0
То же ароматическая	241	258	15,6	16,8	0,01	0,04	0,03	0,93	3,6	4,1

Характерно, что изменения указанных показателей, в том числе йодного числа, происходят независимо от того, имеет место в масле газовыделение или газопоглощение. Предполагается, что образование непредельных углеводородов при поглощении водорода может идти по схеме [5.26]



Ряд исследователей [5.25 и др.] указывают, что в среде ионизированного водорода образуется X-воск.

Влияние химического состава масел на их газостойкость. В [5.25] в приборе типа Пирелли (7,0 МВ/м, 90 °С) изучалась в течение 32 ч газостойкость масел различного

происхождения и различного углеводородного состава. В результате показано:

1. Нафтено-парафиновые фракции углеводородов склонны к газовыделению в большей степени, чем масла, из которых они выделены. Углубление очистки приводит к увеличению газовыделения.

2. При добавлении ароматических углеводородов к нафтено-парафиновым уменьшается склонность последних к газовыделению.

3. Склонность масел и их нафтено-парафиновых фракций к газовыделению увеличивается при снижении вязкости.

4. Нафтено-парафиновые фракции, выделенные из масел разных нефтей, но близких по вязкости, оказываются близкими по газовыделению.

По данным [5.26] имеется прямая зависимость между газостойкостью масел и содержанием в них ароматических углеводородов, когда содержание ароматических углеводородов достигает 20 %, масло становится газопоглощающим. Однако по другим данным [5.21] такой простой зависимости между содержанием ароматических углеводородов и газостойкостью масел как в среде водорода, так и в атмосферах азота и воздуха нет.

В [5.21] исследовалась газостойкость деароматизированных углеводородов и товарных масел, а также смесей масла с ароматизированным экстрактом по методу фирмы ВСС в атмосферах водорода, азота и воздуха.

В среде водорода цетан и декалин в одинаковой степени выделяют газ. Деароматизированные масла с различным соотношением парафиновых цепей и нафтеновых циклов в атмосфере азота обладают одинаковой газостойкостью.

Для масел различного происхождения не обнаружено соответствия между содержанием ароматических углеводородов в них и их газостойкостью. Хорошая корреляция между газостойкостью и содержанием ароматических углеводородов наблюдается у смесей, содержащих различное количество ароматизированного экстракта.

В этой же работе [5.21] изучалось в среде водорода действие на газостойкость деароматизированного масла добавки конденсированных углеводородов различных типов. Показано, что по способности повышать газостойкость исследуемые углеводороды можно расположить в следующий нисходящий ряд: нафталин, тетралин, фенантрен.

Среди ароматических фракций, выделенных из масел, фракция, состоящая в основном из бициклических ароматических углеводородов, сильнее повышает газостойкость деароматизированного масла, чем

Таблица 5.7. Газостойкость трансформаторных масел и хроматографических фракций, выделенных из них

Масло	ρ_4^{20}	n_D^{20}	Содержание углерода в ароматических кольцах, %	Содержание углерода в нефтяных кольцах, %	Газостойкость	
					Выделилось, мл	Поглотилось, мл
Из эмбенских нефтей:						
очищенные серным ангидридом с присадкой ионол 0,2% по массе	0,8627	1,4705	0	50,79	1,36	—
кислотно-щелочной очистки с депрессором	0,8772	1,4810	6,17	40,83	—	0,02
Английское	0,8794	1,4831	8,50	45,40	0,00	0,00
Французское	0,8735	1,4820	9,90	35,60	—	0,10
Из сернистых нефтей фенольной очистки, базовое	0,8597	1,4750	5,90	32,70	—	0,30
Из смеси балаханской (80%) и романинской (20%) нефтей кислотно-щелочной очистки	0,8793	1,4850	11,30	51,30	—	0,28
Из бузовнинской нефти кислотно-щелочной очистки	0,8866	1,4900	13,10	39,84	—	0,32
Из сернистых нефтей гидроочищенное	0,8898	1,5000	23,47	23,36	—	1,52
Из анастасиевской нефти кислотно-щелочной очистки	0,9008	1,5005	21,57	29,40	—	1—36
Насыщенные углеводороды, выделенные из бакинського масла	0,8495	1,4760	0	33,27	0,60	—
Трансформаторный дистиллят анастасиевской нефти, фракция 2—15 (парафиновые+нафтеновые углеводороды)	0,8629	1,4720	0	49,65	1,47	—
Трансформаторный дистиллят анастасиевской нефти, фракция 1 (парафиновые+нафтеновые углеводороды)	0,8474	1,4662	0	42,14	1,47	—
Трансформаторный дистиллят анастасиевской нефти, фракция 16—22 ароматические углеводороды)	0,8977	1,4978	18,83	15,33	0,15	—

Масло	ρ_4^{20}	n_D^{20}	Содержание углерода в ароматических кольцах, %	Содержание углерода в нафтеновых кольцах, %	Газостойкость	
					Выделилось, мл	Поглотилось, мл
Трансформаторный дистилят анастасиевской нефти, фракция 23—29 (ароматические углеводороды)	0,9456	1,5281	31,76	9,56	—	1,31

фракция, содержащая в основном один ароматический цикл (при одинаковой молярной концентрации).

По способности повышать газостойкость масел фракция, содержащая в среднем два ароматических цикла, близка к фенантрону (при одинаковой молярной концентрации). Это дало основание авторам сделать вывод, что газостойкость масел определяется в основном наличием алкилнафталинов. Производные фенантрена, а также многоядерные конденсированные ароматические углеводороды, по их мнению, неактивны в отношении повышения газостойкости масел, не говоря уже об их малой стабильности против окисления.

Данные по газостойкости большого числа отечественных и импортных трансформаторных масел и фракций, выделенных хроматографическим методом из трансформаторного дистилята анастасиевской нефти и бакинского масла, приведены в табл. 5.7 [3.17].

Все отечественные товарные трансформаторные масла можно оценить по принятому методу как газостойкие в электрическом поле. Опытные трансформаторные деароматизированные масла из эмбенских нефтей с этой точки зрения являются неудовлетворительными.

Приведенные в табл. 5.7 данные подтверждают повышение газостойкости масел с увеличением содержания ароматических углеводородов. Масла, лишённые ароматических углеводородов, выделяют газ, а масла, содержащие их в необходимом количестве, поглощают его. Соответственно парафино-нафтеновые фракции выделяют, а ароматические поглощают газ. Новым в этих данных является то, что не все фракции ароматических углеводородов поглощают водород в электрическом поле. Так, фракция 16—22 моноциклических ароматических углеводородов

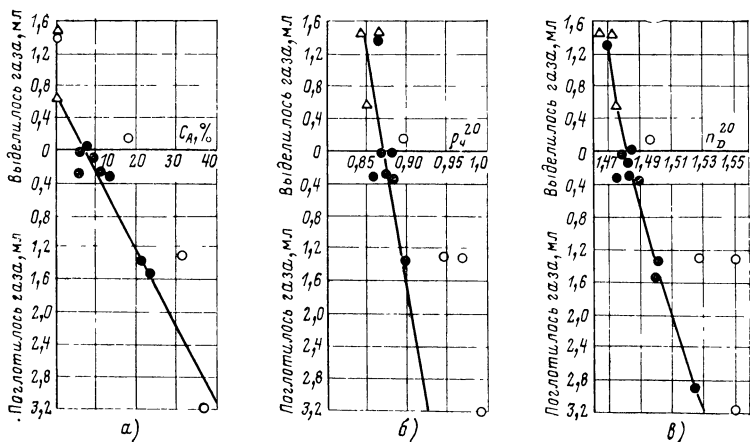


Рис. 5.21. Зависимости газостойкости масел и фракций:

а — от процентного содержания углерода в ароматических кольцах усредненной молекулы; б — от плотности; в — от показателя преломления; ● — масла; △ — парафино-нафтеновые фракции; ○ — ароматические фракции

(образец 13), выделенная из трансформаторного дистиллята анастасиевской нефти, не поглощает, а выделяет газ (0,15 мл).

На рис. 5.21,а представлены данные, характеризующие способность указанных продуктов выделять или поглощать газы под воздействием поля в зависимости от содержания углерода в ароматических циклах усредненной молекулы.

Для товарных масел экспериментальные точки более или менее удовлетворительно укладываются на общую кривую. Однако для выделенных фракций не обнаружено никакой связи между газостойкостью и содержанием углерода в ароматических циклах ароматических углеводородов. Отсутствует явная связь между газостойкостью и плотностью масел и фракций углеводородов, выделенных из них (рис. 5.21,б). Если исключить из рассмотрения фракции ароматических и парафиновых углеводородов, то можно отметить общую тенденцию повышения газостойкости масел с ростом их плотности. Более явная зависимость наблюдается для показателя преломления (рис. 5.21,в). Для товарных масел, а также парафино-нафтеновых фракций экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на общую кривую, мало отличающуюся от прямой. Масла, характеризующиеся показателями преломления меньше 1,475, в принятых условиях выделяют газ, а больше 1,485 — поглощают его.

5.5. ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ТРАНСФОРМАТОРНОЕ МАСЛО РАЗРЯДОВ ВЫСОКОГО НАПРЯЖЕНИЯ

С воздействием на трансформаторное масло разрядов высокого напряжения или дуги приходится встречаться при работе масляных выключателей, контакторов устройств для переключения трансформаторов под нагрузкой, а также в случае аварийных режимов, которые могут иметь место при эксплуатации маслонеполненного оборудования высокого напряжения (кратковременный пробой, более или менее длительное горение дуги и т. д.). Рассмотрим поведение трансформаторных масел в таких условиях.

Электрическая дуга, возникающая в масле, как известно, представляет собой один из видов газового разряда. Она отличается высокой температурой, большой плотностью тока и сравнительно низким падением напряжения. По данным [5.27] для дуги в масле, т. е. для газового пузыря, образованного продуктами разложения масла, напряжение на единицу длины дугового столба составляет 5—10 кВ/м. Принципиально для гашения дуги надо создать условия интенсивной деионизации промежутка. При этом проводимость дуги падает, что приводит к ее погашению. После угасания дуги пространство между электродами должно быстро восстанавливать свои изоляционные свойства, чтобы не произошло пробоя промежутка и повторного зажигания дуги.

При горении в масле в нем образуются продукты глубокого разложения углеводов. Прежде всего это газы, большинство из которых могут образовывать с воздухом горючие и взрывоопасные смеси. В [5.28] приводят-

Таблица 5.8. Состав газа, выделяющегося при работе масляных выключателей [5.28]

Газ	Состав, % объемных	Температура самозоспламе- нения, °С (при 0,1 МПа в воздухе)	Процентное содержание газа в смеси с воздухом (по объему при 0,1 МПа и 20 °С), соответ- ствующее	
			пределу горючести	максимальной скорости рас- пространения пламени
Водород	70	510	4,0—75,2	38,5
Ацетилен	10—25	336	2,5—80,0	10,0
Метан	3—10	695	5,0—15,0	9,8
Этилен	2—3	540	2,7—28,6	6,5
Высшие олефины	Следы	—	—	—

ся следующие данные по составу газа, образующегося при работе масляных выключателей (табл. 5.8).

Кроме газа в результате разложения масла образуются низкокипящие жидкие углеводороды. Эти продукты, а также газ, выделяющийся при горении дуги в масле и частично в нем растворенный, приводят к снижению температуры вспышки масла, например, со 145 до 50—80°C [5.28].

Образование газов при эксплуатации трансформаторов может происходить в результате разрушения электроизоляционных материалов под действием локального выделения теплоты, дуги, частичных разрядов и т. д.

В этих случаях, если трансформатор оборудован газовым реле, последнее срабатывает за счет повышения давления и отключает связанные с ним выключатели. Повышение давления в газовом реле может также происходить и по другим причинам, например за счет подсоса в трансформатор воздуха или его выделения из масла. В связи с этим важно знать состав этого газа. Наличие

Таблица 5.9. Состав газа, выделяющегося из масла в моделях герметичных трансформаторов при искусственно созданных повреждениях [5.29]

Газ	Химическая формула	Вид аварии						
		Дуга в масле или ряд с остроногого электрода на границе масло — газ	Образование местных перегревов, перегрев проводов и соединений	Тепловое или электрическое разрушение				
				фенольных смол	пропанганаго маслом пресшпана	пресшпана из сульфатной целлюлозы	изоляция проводов из ма- нильских волокон	из проводов из сульфатной целлюлозы
Водород	H ₂	100	89	33	19	11	42	45
Метан	CH ₄	2	100	77	21	17	37	19
Ацетилен	C ₂ H ₂	23	2	2	4	4	—	1
Этилен	C ₂ H ₄	3	100	4	4	4	—	—
Окись углерода	CO	—	—	83	54	48	—	64
Этан	C ₂ H ₆	—	12	9	9	13	26	8
Кислород	O ₂	27	42	34	9	15	42	—
Метанол	CH ₃ OH	—	—	3	—	—	—	—
Аргон	Ar	8	8	3	7	9	21	5
Пропилен	C ₃ H ₆	—	13	2	6	7	11	4
Пропан	C ₃ H ₈	—	—	—	20	22	—	3
Углекислый газ	CO ₂	4	2	100	100	100	100	100
Бутилен	C ₄ H ₈	—	—	2	3	4	—	—

Примечание. Наибольшее содержание того или иного газа в пробе принято за 100 (азот не учитывался).

в пробе газа из реле водорода, ненасыщенных углеводородов, метана и этана указывает на развитие повреждений внутри трансформатора.

В период 1940—1965 гг. данные о составе газа из реле использовали для обнаружения зарождающихся повреждений в трансформаторе. Своевременное отключение и устранение дефекта в ряде случаев позволяли предотвратить крупную аварию трансформатора.

Для практики весьма важно на основании данных о составе газа из газового реле составить представление о характере повреждений внутри трансформатора. При оценке состава газа из реле трансформатора следует учитывать растворимость газа при его прохождении через слой масла (см. табл. 7.2). Сопоставление большого числа наблюдений за составом газа, взятого из газовых реле трансформаторов, поврежденных при эксплуатации, с данными по составу газа, выделяющегося в моделях с искусственно созданными повреждениями (табл. 5.9), позволило установить определенные закономерности.

Так, при горении дуги в масле, когда процесс не затрагивает твердую изоляцию, в основном образуются водород (60—80 %) и ацетилен (10—25 % по объему). Объемное содержание метана 1,5—3,5, этилена 1—2 %. В случае если горение дуги затрагивает пропитанную маслом твердую изоляцию на основе целлюлозы, также наблюдается большой выход водорода и ацетилена. Однако наряду с этим в значительном количестве образуется окись углерода и повышается содержание метана в смеси газов.

При воздействии частичных разрядов на масло и пропитанную им изоляцию в основном образуется водород, затем метан, окись углерода и углекислый газ.

Процесс термического разложения масла начинается с температуры 350—450 °С, и скорость разложения возрастает по мере повышения температуры. Основные газообразные продукты — легкие углеводороды (метан, этан, этилен) и водород. При температуре свыше 600 °С газовая смесь в основном состоит из метана и водорода. При термическом разложении пропитанной маслом целлюлозной изоляции в основном образуется углекислый газ, в меньшей степени — окись углерода, и при температуре свыше 500 °С накапливается водород.

Приведенные данные свидетельствуют, что всякое повреждение токоведущих частей трансформатора, а также возникновение сильных местных перегревов вызывают выделение газа определенного состава. Повреждения трансформатора могут быть выявлены задолго до момента возникновения серьезных аварий на основании анализа газа из реле (табл. 5.10). Для этого важно в полевых услови-

Таблица 5.10. Состав газа из газового реле (ГР), а также извлеченного из масла (М) при различных повреждениях трансформаторов

Газ	Состав газа, % (по объему от общего состава)					
	Из ГР герметичных трансформаторов мощностью [5.30]				Из негерметичных трансформаторов для образцов	
	125 МВ·А	50 МВ·А	9 МВ·А	15 МВ·А	I	
					ГР	М
Метан	0,14	0,12	0,69	0,84	0,4	0,9
Этан	—	0,06	0,15	0,09	0	0
Этилен	0,05	0,02	0,47	0,30	0	0,9
Ацетилен	0,41	0,09	0,01	0,01	0,2	1,2
Пропан	—	—	—	0,01	—	—
Пропилен	—	—	0,10	0,09	—	—
Бутан	—	0,06	0,04	—	—	—
Водород	4,60	1,36	0,17	0,65	46,0	3,2
Окись углерода	—	0,08	—	0,09	1,2	0,3
Кислород	0,05	—	—	0,07	10,9	27,6
Углекислый газ	0,22	0,05	0,06	0,33	0	0,2
Аргон	0,19	0,50	0,10	0,12	—	—
Азот	94,33	89,27	96,20	97,40	41,3	65,7
Общее количество газа в масле, % (по объему)	Не определялось				9,6	
Характер повреждений, выявленных при осмотре трансформатора	Искрение между выводом катушки и заземленной деталью. В промежутке между деталями горела дуга	В камере переключающего устройства обгорание деталей из гетинакса	Перегрев шпильек	Местный нагрев, затрагивающий твердую изоляцию	Пробой между двумя изолированными бумагой витками	
Особенности состава газа	Высокое содержание водорода, метана, ацетилена, углекислого газа	В основном водород, метан, углекислый газ	Углекислый газ, метан, этан, этилен; ацетилена, водорода мало	Углекислый газ, окись углерода, метан, этан; ацетилена, водорода мало	Высокое содержание водорода, метана, ацетилена, углекислого газа и окиси углерода	

Газ	Состав газа, % (по объему от общего состава)							
	Из негерметичных трансформаторов для образцов							
	2		3		4			
	ГР	М	ГР	М	Первая проба		Вторая проба через 6 мес	
М					ГР	М		
Метан	0,1	0,2	0,1	0,2	9,1	4,7	9,0	
Этан	—	—	—	—	2,9	0,2	2,7	
Этилен	—	—	—	—	24,1	3,3	23,4	
Ацетилен	0	0	0	0	0,5	0,1	0,5	
Пропан	—	—	—	—	—	—	—	
Пропилен	—	—	—	—	14,3	0,5	14,4	
Бутан	—	—	—	—	—	—	—	
Водород	11,4	6,2	16,6	7,2	3,7	24,3	3,8	
Оксид углерода	0,1	0,1	0	0,3	0,2	0,5	0,2	
Кислород	13,4	23,0	6,7	16,5	7,2	4,3	7,6	
Углекислый газ	0,2	0,5	0,3	2,0	0,3	0,1	0,3	
Аргон	—	—	—	—	—	—	—	
Азот	74,8	73,0	76,3	73,8	37,7	62,0	38,1	
Общее количество газа в масле, % (по объему)	9,5		9,2		31,0	31,1		
Характер повреждений, выявленных при осмотре трансформатора	Интенсивные ЧР в изоляции, обусловленные ростом газовых пузырей в результате кавитации масляного насоса		Перегревы металлических деталей в нижней части бака с выделением газа. Слабые ЧР в газовых включениях. Разложение твердой изоляции		Длительная работа трансформатора с перегрузкой сопровождается разложением масла и целлюлозной изоляции, что привело к короткому замыканию		Длительная работа трансформатора с перегрузкой сопровождается разложением масла и целлюлозной изоляции, что привело к короткому замыканию	
Особенности состава газа	В основном водород и метан. Нет ацетилена. Углекислый газ		Повышенное содержание углекислого газа по сравнению с содержанием окиси углерода. Нет ацетилена		Повышенное содержание метана, этана и других легких газов. Ацетилена мало		Повышенное содержание метана, этана и других легких газов. Ацетилена мало	

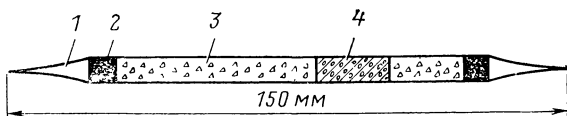


Рис. 5.22. Полевой прибор для определения горючести газа из реле трансформатора:

1 — стеклянная трубка, заплавленная с концов; 2 — уплотнение из стеклоткани, 3 — силикагель; 4 — силикагель, обработанный марганцовокислым калием (индикатор)

ях быстро оценить степень горючести газов из реле. Широко применяемые в лабораторной практике установки для газового анализа в большинстве случаев достаточно сложны, и ими можно пользоваться лишь в стационарных условиях.

Применяется полевой метод качественного определения ненасыщенных углеводородов в газе из реле. Для этого газ пропускают через стеклянную трубку, наполненную силикагелем, предварительно обработанную марганцовокислым калием (рис. 5.22). Изменение цвета индикатора от пурпурного к коричневому указывает на присутствие ненасыщенных углеводородов. Для этого испытания достаточно 60 мл газа. Метод довольно чувствителен. Положительный результат получается уже через 1 мин при содержании в газовой смеси 0,1% ненасыщенных компонентов.

Примерно с конца 60-х годов начались интенсивные исследования по установлению состава газа, растворенного в масле трансформатора. На основании данных такого Таблица 5.11. Минимальные концентрации различных газов, растворенных в масле, которые можно с достоверностью обнаружить методом газохроматографического анализа [5.31]

Газ	Тип детектора	Стационарная фаза	Газ-носитель	Температура, °С	Минимальная определяемая концентрация газа в масле	
					ммоль/л	% · 10 ⁻³
Водород	ТП	МС 5А	Аргон	35	0,2	0,50
Углеводородные газы	ПИ	Порапак N	"	35	0,04	0,10
Оксид углерода	ТП	МС 5А	Гелий	55	1,0	2,50
Азот	ТП	МС 5А	"	25	2,0	5,00
Кислород	ТП	МС 5А	Аргон	25	2,0	5,00

Примечание ТП — детектор по теплопроводности; ПИ — детектор пламенно-ионизационный; МС 5А — молекулярное сито марки 5А.

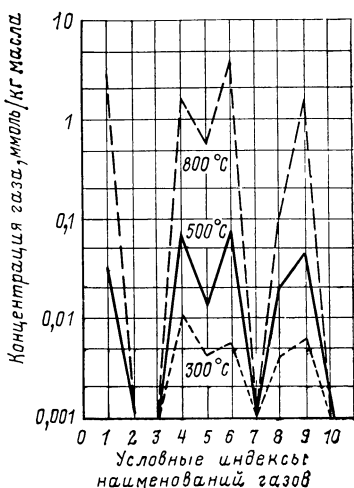


Рис. 5.23. Состав газообразных продуктов, которые образуются при термической деструкции трансформаторного масла при температурах 300, 500, 800 °C [5.33]:

Условные индексы наименования газов: 1 — водород; 2 — окись углерода; 3 — углекислый газ; 4 — метан; 5 — этан; 6 — этилен; 7 — ацетилен; 8, 9, 10 — бутан, бутен-1, бутен-2

масле газов Международной электротехнической комиссией (МЭК) внесена рекомендация по методу испытания [5.31]. Этот метод учитывает положительный опыт, накопленный исследованиями разных стран в данном направлении. Использование газохроматографического анализа позволило уточнить известные ранее закономерности о зависимости состава газа, образующегося в трансформаторном масле, от различных воздействующих факторов (рис. 5.23—5.25 и приложение).

Установлено, что для обычной целлюлозной бумаги в диапазоне 60—130 °C справедлива линейная зависимость логарифма скорости образования газов от обратного значения абсолютной температуры. При температурах свыше 130 °C процесс старения (деструкции) такой бумаги существенно ускоряется [5.32].

Для количественных оценок предложена [5.34] схема по Dognenburg, основанная на использовании следующих отношений концентраций газов: $K_1 = \text{метан/водород}$; $K_2 = \text{ацетилен/этилен}$; $K_3 = \text{этан/ацетилен}$; $K_4 = \text{ацетилен/метан}$.

анализа можно гораздо раньше, чем по составу газовой смеси из реле трансформатора, обнаружить зарождающиеся повреждения в трансформаторе. Развитию этого направления способствовало появление высокочувствительных приборов для газового анализа — газохроматографов (табл. 5.11). Метод хроматографического анализа растворенного в масле газа включает следующие этапы: а) отбор пробы масла, содержащего растворенные газы; б) извлечение газов из масла; в) собственно анализ газовой смеси с помощью газохроматографа.

С целью обеспечения сопоставимости результатов газохроматографического анализа растворенных в трансформаторном

Состав газообразных продуктов, образующихся при различных воздействиях на композиционную изоляцию трансформаторное масло—бумага на основе обычной целлюлозы [5.33]

Вид воздействия на масло (бумагу)

Состав газообразных продуктов разложения
в масле

Продукты разложения содержат ацетилен

Кратковременный дуговой разряд в масле	Водород, метан, <i>ацетилен</i>
Кратковременный дуговой разряд в пропитанной маслом бумаге	Водород, метан, этан, <i>ацетилен</i> , этилен, углекислый газ, окись углерода
Интенсивные ЧР в масле; прерывистые дуговые разряды	Водород, метан, этан, <i>ацетилен</i> , этилен, пропан, пропилен
Очень интенсивные ЧР в пропитанной маслом бумаге	Водород, метан, этан, <i>ацетилен</i> , этилен, пропан, пропилен, углекислый газ, окись углерода

Продукты разложения содержат этилен

Нагрев масла до температуры 500 °С и выше	<i>Этилен</i> , пропан, водород, метан, этан
Нагрев пропитанной маслом бумаги до температуры 150 °С	Углекислый газ, окись углерода, метан, водород, <i>этилен</i> (интенсивное выделение газа)
Слабые ЧР в пропитанной маслом бумаге	Углекислый газ, окись углерода, метан, водород, <i>этилен</i> (медленное выделение газа с повышенным содержанием водорода)

Продукты разложения содержат углекислый газ

Старение бумаги при температуре 95 °С	<i>Углекислый газ</i> , окись углерода (примерно 10% количества предыдущего газа)
Слабые ЧР в пропитанной маслом бумаге	<i>Углекислый газ</i> , окись углерода, водород
Слабые ЧР в пропитанной маслом бумаге	<i>Углекислый газ</i> , окись углерода, водород (повышенное содержание), метан, этан
Нагрев бумаги до температуры 130 °С и выше	<i>Углекислый газ</i> , окись углерода, водород (сниженное содержание), метан, этан

Продукты разложения состоят из водорода

Очень слабые ЧР в масле	<i>Водород</i>
-------------------------	----------------

Примечание. Газы перечислены в порядке их убывающей концентрации.

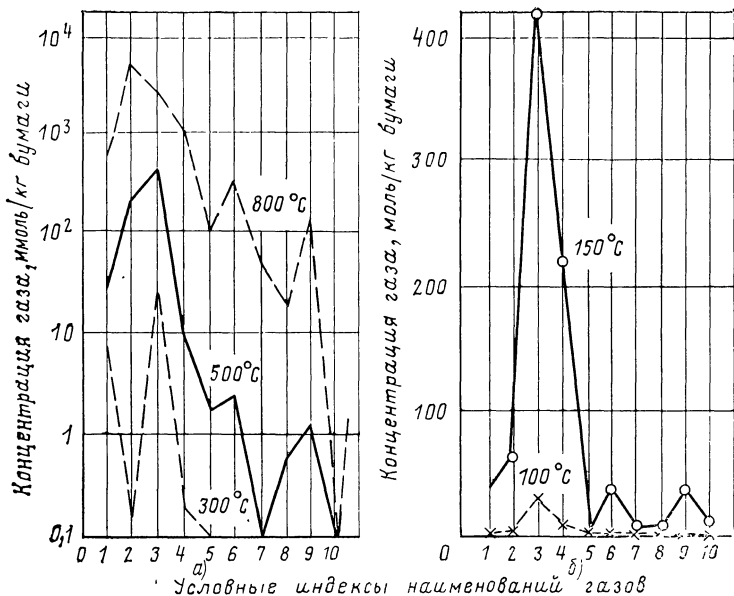


Рис. 5.24. Состав газобразных продуктов, которые образуются при деструкции целлюлозной бумаги:

а — при температурах 300, 500 и 800 °С; б — после 936 ч старения при температурах 100 и 150 °С (условные индексы наименований газов 1—10 — те же, что и на рис. 5.23)

При этом K_1 и K_2 считают основными коэффициентами, а K_3 и K_4 — вспомогательными.

Для выявления характера воздействующих факторов принимаются следующие значения K_1 — K_4 . В случае местных перегревов $K_1 > 0,1$; $K_2 < 0,7$; $K_3 > 0,4$; $K_4 < 0,3$. Появление слабых ЧР характеризуется значениями $K_1 > 0,1$; $K_3 > 0,4$; $K_4 < 0,3$. Наконец, различные типы внутренних электрических разрядов в изоляции оцениваются по значениям $1,0 > K_1 > 0,1$; $K_2 > 0,7$; $K_3 < 0,4$; $K_4 > 0,3$.

Параметры K_1 — K_4 могут использоваться только в случае, если объемная концентрация одного из газов не менее чем в 2 раза превышает следующие минимальные значения: $200 \cdot 10^{-4}\%$ для водорода, $50 \cdot 10^{-4}\%$ для метана, $15 \cdot 10^{-4}\%$ для этана и ацетилена, $60 \cdot 10^{-4}\%$ для этилена. Заключение можно считать достоверным, если по крайней мере два коэффициента указывают на один и тот же дефект.

Близкой к только что описанной предложена схема для оценки характера повреждения на основании определенных соотношений компонентов газовой смеси в [5.34].

Известен положительный опыт использования схемы, предложенной в [5.34] (табл. 5.12) для выявления по составу газа характера воздействия на масло (и пропитанную маслом изоляцию) различных факторов.

Но в упомянутых схемах, очевидно, что соображениям обеспечения их простоты не принимается во внимание образование низкомолекулярных углеводородов (C_3-C_4), а также углекислого газа, а это помогло бы в конечном счете уточнить интерпретацию результатов анализа газа.

Применительно к трансформаторному оборудованию в настоящее время предложена следующая последовательность для выявления характера повреждений по составу газа [5.34]. Газохроматографическим анализом определяется количественный состав газа в масле трансформатора. В случае если количество газа превосходит вдвое указанные в табл. 5.13 пределы достоверных значений определяемых газов, то вычисляют характеристические соотношения концентраций найденных газов (по схеме Dornenburg или Rogers или по табл. 5.14).

По этим данным ориентировочно оценивают возможный характер повреждения в трансформаторе. В аппаратах, которые долгое время находились в эксплуатации, масло обычно содержит заметное количество газов, которые накопились в результате естественного старения масла и твердой изоляции. В первом приближении принимают, что концентрация газа в масле линейно зависит от продолжительности эксплуатации трансформатора (ближе к действительности будет зависимость типа $\lg C = A + Bt$,

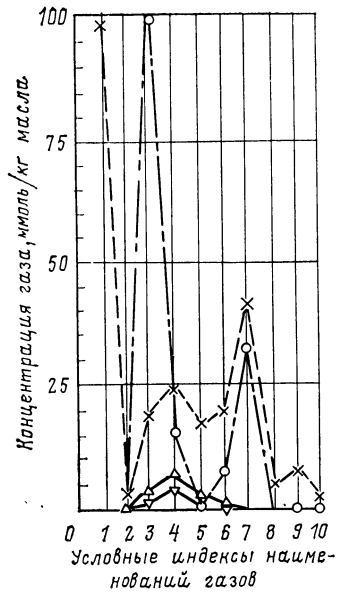


Рис. 5.25. Состав газообразных продуктов, которые образуются при воздействии частичных разрядов (ЧР):

× — на масло; ○ — на масло в главном канале; Δ — на увлажненную бумагу; ▽ — на пропитанную маслом бумагу (условные индексы наименьших газов 1—10 — те же, что на рис. 5.23)

Таблица 5.12. Схема для установления характера повреждений по составу газа в масле [5.34]

Объемная концентрация газа, млн ⁻¹					Условный индекс
Водород	Сумма газов (метан, этан, ацетилен)	Метан/водород	Ацетилен	Окись углерода	
<i>Индекс повреждения А</i>					
≤200	<300	—	—	≤400	—
<i>Индекс повреждения В</i>					
201—300	≤300	≤0,15 0,16—1,0 0,16—1,0	— ≤20 >20	— — —	1 2 3
≤200	301—400	≥0,61 ≥0,61 ≤0,60 ≤0,60	— — ≤20 >20	≤400 ≤400 ≤400 ≥400	4 5 6 7
201—300	301—400	— —	≥20 ≤20	— —	3 4
≤200	≤300	—	—	>400	9
<i>Индекс повреждения С</i>					
301—600	≤400	≤0,15 0,16—1,0 0,16—1,0	— ≤50 >50	— — —	1 2 3
≤300	401—800	≥0,61 ≥0,61 ≤0,60 ≤0,60	— — ≥50 >50	≤500 >500 ≤500 >500	4 5 6 7
301—600	401—800	— — —	≥50 ≤50 ≤50	— ≤500 >500	8 4 5
<i>Индекс повреждения D</i>					
≥601	≥800	≤0,15 0,16—1,0 0,16—1,0	— ≤50 >50	— — —	1 2 3
≤600	≥801	≥0,61 ≥0,61 ≤0,60 ≤0,60	— — ≥50 >50	≤700 >700 ≤700 >700	4 5 6 7

Объемная концентрация газа, млн ⁻¹					Условный индекс
Водород	Сумма газов (метан, этан, этилен, ацетилен)	Метан/водород	Ацетилен	Оксид углерода	
≥601	≥801	—	>100	—	8
		—	≤100	≤700	4
		—	≤100	>700	5

Примечание. I. Индексы, характеризующие степень повреждения внутри трансформатора: А—нормальное старение; В—среднее; С—серьезное; D—очень серьезное повреждение. II. Индексы, характеризующие тип повреждения: 1—ЧР в масле; 2—разряды в масле; 3—разряды в масле и (или) газ проник в бак из контактора РПН; 4—термическое разложение масла; 5—термическое разложение масла и бумаги; 6—термическое разложение масла и (или) газ проник в бак из контактора РПН; 6—термическое разложение масла и бумаги и (или) газ проник в бак из контактора РПН; 8—дуга в масле или газ проник в бак контактора РПН; 9—термическое разложение бумаги.

где C — концентрация газа, t — продолжительность старения, A и B — эмпирические коэффициенты). В случае если концентрация газов превышает «норму», т. е. то количество, которое можно ожидать за счет естественного старения, то через некоторое время (5—10 дней) повторно отбирают пробу газа и анализируют.

В случае увеличения концентрации газа в масле более чем на 10%¹ в течение месяца (по сравнению с первоначальной) считается, что положение становится опасным. При этом надо участить (по времени) анализы состава газа, а также привлечь другие методы испытания для установления причины зарождающегося повреждения внутри трансформатора.

В некоторых случаях газ, выделяющийся из масла, может накапливаться в пространстве над маслом в трансформаторе и находиться в состоянии динамического равновесия с растворенным в масле газом под давлением p (p равно сумме атмосферного давления и гидростатического давления столба масла в расширителе трансформатора). При этом важно оценить, достигнуто ли равновесие между газом в масле и над маслом (если состояние равновесия еще не достигнуто, то создаются условия для образования в масле пузырей, наличие которых приводит к развитию ионизационных процессов и даже пробоя).

Пользуясь соотношением из [5.34], можно сделать такую оценку:

$$C_{\text{выч}}/C_{\text{изм}} = p/KC_{\text{изм}},$$

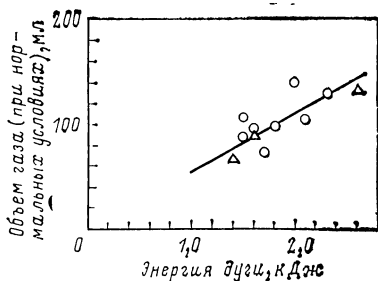


Рис. 5.26. Зависимость объема газа, выделяющегося при горении дуги из различных фракций трансформаторного масла, от энергии дуги:

О — нафтеновая фракция, Δ — ароматическая фракция (среднее значение объема газа равно $55 \cdot 10^{-6}$ л/Дж; среднее отклонение $7,2 \cdot 10^{-6}$ л/Дж; максимальное отклонение $15 \cdot 10^{-6}$ л/Дж; среднеквадратичное отклонение $9,4 \cdot 10^{-6}$ л/Дж)

где $C_{\text{выч}}$ — концентрация данного газа, соответствующая равновесному состоянию; $C_{\text{изм}}$ — концентрация данного газа по результатам анализа; p — давление в газовой подушке над маслом (см. выше); K — коэффициент Генри (см. гл. 7).

Как уже упоминалось, выделение газа из масла происходит и при нормальной работе некоторых высоковольтных аппаратов, таких, как масляные выключатели и контакторы устройств для регулирования напряжения под нагрузкой (РПН) трансформаторов.

При конструировании этой аппаратуры, так же как и при ее эксплуатации, важно знать закономерность разложения масла в таких условиях.

Объем газа, образующегося при горении дуги в масле, зависит от ее энергии [5.35]. Этот параметр не связан с химическим составом масла. Например, объем газа, выделяющегося из ароматической фракции трансформаторного масла, практически не отличался от объема газа из нафтеновой фракции (рис. 5.26).

Характерно, что под действием дуги в ароматической фракции масла образуется примерно в 3 раза больше углерода в расчете на 1 кДж, чем в нафтеновой части. Точно оценить количественное соотношение между энергией дуги и твердыми продуктами разложения довольно сложно. В связи с этим для расчетных целей рекомендуется [5.36] квадратичная зависимость количества продуктов разложения масла от тока дуги (с введением коэффициента надежности 1,5). В предложенной формуле не учитывается влияние напряжения. Интересно, что не удалось обнаружить различия в поведении ингибированных и неингибированных масел под действием дуги. Отмечается, что в таких условиях сам ингибитор подвергается разложению [5.35].

Основной реакцией любых углеводородов при дуговом электрическом разряде следует считать деструктивное разложение (крекинг) с выделением углерода, водорода,

углеводородных газов и жидких продуктов разложения. Наиболее вероятными вторичными реакциями для нефтяных углеводородов являются дегидрирование и частичный отрыв боковых цепей. Возможно раскрытие незначительной части колец, а также конденсация их. Для ароматической части масла в качестве вторичных реакций наиболее характерна конденсация с выделением водорода и снижением длины боковых цепей [5.35].

В контакторах РПН трансформаторов с увеличением количества переключений резко падает электрическая прочность масла, снижается температура его вспышки, растет количество осадка. Преобладающую часть осадка составляют продукты глубокого уплотнения углеводородов масла, и лишь небольшая часть приходится на долю минеральных примесей. В состав последних входят металлы, образующиеся при износе контактов переключателя (табл. 5.13). Незначительное увеличение кислотности мас-

Таблица 5.13. Изменение качества масла при работе его в контакторе РПН трансформатора

Число переключений	Показатели масла						
	Температура вспышки (закрытый сосуд), °С	Пробное напряжение, кВ (зазор 2,5 мм)	Количество осадка, % (в расчете на масло)	Состав осадка, % (в расчете на масло)			
				Органическая часть	Минеральная часть	Состав минеральной части (в расчете на масло)	
						Вольфрам	Медь
0	143	32	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует	Отсутствует
5000	—	19	0,12	0,09	0,03	0,004	0,015
10 000	132	—	0,39	0,33	0,06	0,017	0,035
13 000	—	17	2,42	2,29	0,13	0,023	0,073
20 000	132	14	1,80	1,7	0,10	0,014	0,097
30 000	130	13	1,30	1,23	0,07	0,019	0,073

ла, зафиксированное после окончания испытаний, свидетельствует, что накопление осадка в масле происходит главным образом за счет термического разложения масла (крекинга его) в зоне горения дуги. В этих условиях роль окислительных процессов в среде углеводородов масла, по-видимому, незначительна. Результаты аналогичного характера получены при испытаниях опытного переключющего устройства, работавшего при токе 200 А и напряжении ступени 500 В (рис. 5.27).

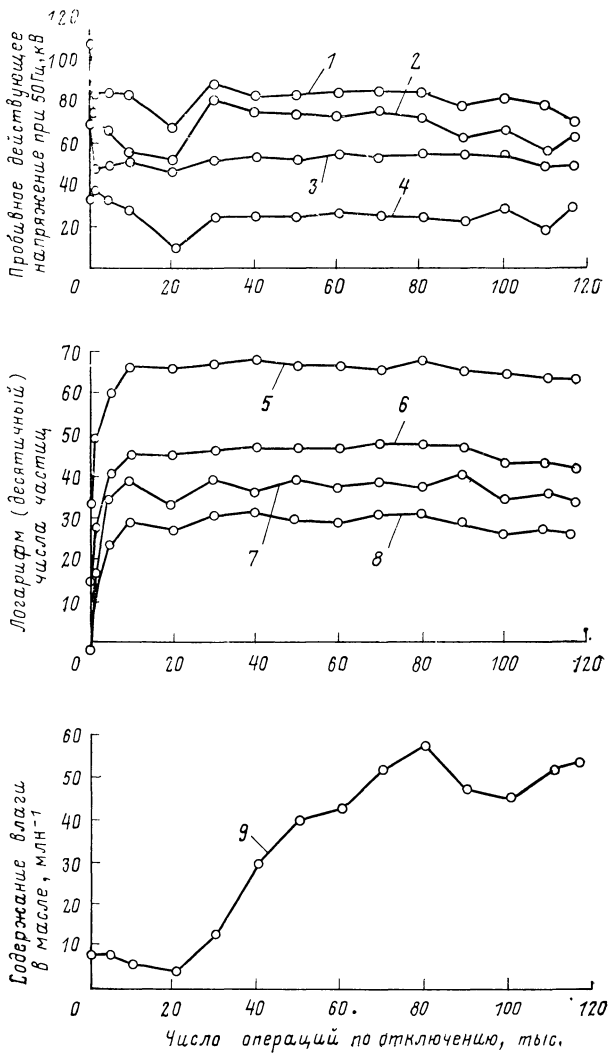


Рис. 5.27. Изменение пробивного напряжения трансформаторного масла, содержания в нем углеродистых частиц и воды в зависимости от числа переключений:

Определение пробивного напряжения масла производилось между сферическими электродами диаметром 12,7 мм при следующих зазорах между ними. 1—4 мм, 2—3 мм; 3—2 мм; 4—1 мм. Скорость подъема напряжения—кривые 1 и 2—3 кВ/с, кривые 3—4—1 кВ/с. Размеры углеродистых частиц в масле; 5—от 1 до 5 мкм; 6—от 6 до 10 мкм; 7—от 11 до 15 мкм; 8—от 16 до 25 мкм. Содержание влаги в масле—кривая 9

Данные относительно износа контактов в зависимости от мощности отключения приводятся в [5.36]. Поддержание необходимой электрической прочности масла в контакторах РПН трансформаторов, не говоря уже о масляных выключателях, имеет важное значение.

Ниже показано, что электрическая прочность масла в масляных выключателях снижается до минимально допустимых по нормам значений уже после 8—10 отключений тока короткого замыкания.

Изменение электрической прочности масла при эксплуатации масляного выключателя ВМП-35

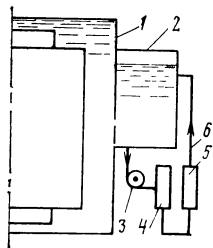
Количество отключений короткого замыкания	Пробивное действующее напряжение в стандартном разряднике, кВ
0	45,0
1	36,0
3	37,0
10	24,2
Более 20	16,6

Принимая во внимание, что чаще всего между последовательными отключениями тока проходит значительное время, за которое масло успевает увлажниться, понижение электрической прочности масла произойдет еще скорее. Тем не менее, как установлено в [5.37], уже при содержании 50 частей твердых примесей на 1 млн частей обезвоженного масла снижается пробивное напряжение масла на 25%, при концентрации 250 частей твердых примесей — на 50%.

Из числа находящихся в масле взвешенных частиц одни способны поглощать воду (волокна целлюлозных материалов, углеродистые частицы) и, следовательно, становятся проводящими и образуют мостики вдоль силовых линий поля, другие — минеральные примеси — благодаря более высокой относительной диэлектрической

Рис. 5.28. Устройство для поддержания электрической прочности масла в контакторах РПН трансформаторов на требуемом уровне:

1 — бак трансформатора; 2 — бак контактора РПН; 3 — шестеренчатый масляный насос с электроприводом, который включается автоматически после заданного числа отключений; 4 — сменный фильтр для очистки масла от частиц угля, образующихся при горении в масле дуги; 5 — влагопоглотитель, заполненный цеолитом; 6 — трубопровод, по которому масло после фильтрации поступает в бак



проницаемости могут изменять характер распределения поля и создавать области с повышенным градиентом.

В маломасляных выключателях в силу особенностей их конструкции допустимое число отключений тока короткого замыкания значительно больше, чем в масляных выключателях с большим объемом масла (ВМ-35 и аналогичные им).

Данные, приведенные ниже, показывают, что после 80 отключений электрическая прочность масла снижается на 50, а после 100 отключений — на 60—70% [5.38]:

Число отключений	Ток отключения, А	Пробивное действующее напряжение масла, кВ, в разных частях выключателя
0	0	50
80	13 000	30—25
100	11 000	22—14

Накопление проводящих частиц осадка на изоляционных деталях даже при нормальных условиях работы аппаратуры может послужить причиной возникновения скользящих разрядов, а при перенапряжениях привести к сплошному перекрытию.

В связи с этим важно, и в первую очередь для контакторов РПН трансформаторов, замедлить образование осадка в масле. Это может быть достигнуто, с одной стороны, путем применения в них специальных масел, а с другой — путем рационального ограничения тока дуги и продолжительности ее горения. Последнее обеспечивается конструкцией аппаратуры.

Однако на практике приходится довольно часто менять масло в контакторах устройств РПН трансформаторов, что связано с их временным выключением и приводит к значительным экономическим потерям. В связи с этим целесообразно оборудовать контакторы РПН устройством, которое будет периодически включаться в работу и поддерживать электрическую прочность масла на требуемом уровне. Схема такого устройства, предложенная одним из авторов, приведена на рис. 5.28. В этом случае смену масла в контакторе РПН можно производить по меньшей мере не чаще, чем при очередной ревизии контактов или при смене их. Экономическая целесообразность такой модернизации очевидна. Аналогичными устройствами могут быть оборудованы и некоторые масляные выключатели, для режима работы которых характерны частые выключения (например, фидерные выключатели на электрифицированных железных дорогах).

5.6. ИЗМЕНЕНИЕ ТЕПЛОПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ МАСЕЛ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

С 1931 г. Сентфлебенем [5.39] впервые был установлен интересный факт. При наложении электрического поля возрастает интенсивность конвекционной теплопередачи в газах от нагретой проволоки к concentрически с ней расположенному цилиндру. В 1947 г. Крониг и Шварц [5.40] обнаружили аналогичное явление в отношении органических жидкостей. Экспериментальное исследование передачи теплоты от нагретой проволоки по направлению к окружающему ее цилиндру через слой того или иного углеводорода позволило установить некоторые характерные для этого явления закономерности [5.41].

В случае воздействия электростатического поля на жидкость приращение количества теплоты, передающегося через нее, ΔQ пропорционально квадрату напряженности поля, площади, на которой проявляется его действие, а также квадрату разности температур проволоки и цилиндра.

Наблюдения изменений температуры при различных напряжениях на примере стеариновой, олеиновой и пальмитиновой кислот позволили установить для случая тонких слоев жидкости, в которых практически отсутствует конвекция, связь между коэффициентом теплопередачи жидкости K и напряженностью однородного электрического поля E (в диапазоне от 0 до 2,0 МВ/м) [5.42]:

$$K = 4,69 + 2,8 \cdot 10^{-4} E - 1,3 \cdot 10^{-8} E^2$$

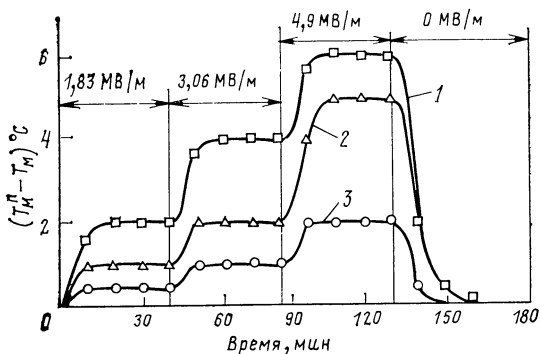


Рис. 5.29. Изменение температуры t трансформаторных масел разной химической природы в приборе, показанном на рис. 5.4, в зависимости от напряженности электрического поля:

№ кривой		ϵ_r при 20°C	$\Delta \epsilon_r / (\Delta t \cdot 10^4)$
1	Из бакинских беспарафинистых нефтей	2,25	23
2	Из сернистых нефтей (фенольной очистки)	2,17	22
3	Импортное	2,00	14

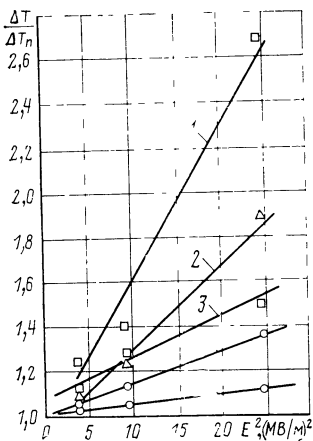


Рис. 5.30. Изменение отношения $\Delta T/\Delta T_n$ трансформаторных масел в электрическом поле (обозначения те же, что и на рис. 5.29)

Эксперименты, проводившиеся в изотермических условиях, выявили повышение температуры при наличии электрического поля (для производных бензола и нафталина) [5.42]. Аналогичные явления наблюдались применительно к относительно толстым, т. е. одного порядка с реальными изоляционными расстояниями (10 мм), слоям технических трансформаторных масел различной химической природы.

Опыты проводились в приборе, описанном выше (см. рис. 5.4). При постоянной температуре ($T_T=120^\circ\text{C}$) теплоносителя, в который погружена нижняя часть прибора, и окружающего воздуха ($20-23^\circ\text{C}$) температура верхнего слоя испытуемой жидкости в самом приборе при отсутствии электрического поля устанавливается равной 100°C . Приложение к электродам прибора высокого напряжения вызывает повышение температуры верхнего слоя жидкости (рис. 5.29) в степени, зависящей от интенсивности электрического поля, а также химического состава жидкости. После снятия напряжения температура жидкости в приборе понижается до прежнего уровня.

Расчеты, проведенные на основании экспериментальных данных, показывают, что природа описанного явления не определяется ни джоулевой теплотой, выделяющейся при прохождении тока через жидкий диэлектрик, ни диэлектрическими потерями в стекле прибора. С момента наложения поля повышается общий коэффициент теплопередачи жидкости, залитой в прибор, в силу чего она получает от теплоносителя термостата дополнительную теплоту.

На рис. 5.30 приведена зависимость отношения $\Delta T/\Delta T_n$ от квадрата напряженности электрического поля, которая в первом приближении может быть принята за линейную. Установлено, что

$$\Delta T/\Delta T_n = -\alpha k_n/k,$$

где ΔT — разность между температурами теплоносителя в термостате T_T и верхнего слоя масла в приборе T_M ; k — общий коэффициент теплоотдачи; n — индекс, соответствующий опытам в электрическом поле; α — коэффициент пропорциональности.

При достаточно высоких напряженностях поля эффект изменения теплопередачи масла может быть весьма существенным, например в условиях описываемых экспериментов при напряженности электрического поля 4900 кВ/м для масла из бакинских нефтей $k_n/k > 1,5$, для трихлордифенила — более 2,7.

Для объяснения природы сил, обуславливающих движение жидкого диэлектрика в электрическом поле, могут быть использованы положения классической электродинамики [5.43]. Так, рассматривая поведение незаряженного жидкого диэлектрика под действием объемных сил электрического поля, можно принять, что p — давление в жидкости, находящейся в равновесии в электростатическом поле. Тогда механическая объемная сила — Δp , появляющаяся из-за наличия градиента давлений, равна и противоположна электрической объемной силе F_V , последняя определяется зависимостью $F_V = -E^2 \Delta \epsilon / 2$, где E — напряженность электрического поля, $\Delta \epsilon$ — градиент относительной диэлектрической проницаемости.

В наших опытах $\Delta \epsilon$ обусловлен наличием температурного градиента ΔT . Таким образом, становится понятной зависимость наблюдаемого эффекта от напряженности поля и химической природы масла, в частности от температурного коэффициента относительной диэлектрической проницаемости.

В описанном приборе (см. рис. 5.4) давление, которое фактически заставляет жидкость двигаться (с расчетной скоростью порядка 0,1 м/с), возникает в области большой неоднородности поля. В [5.44] приведен метод расчета избыточного давления, вызываемого электрическим полем в электроизоляционной жидкости. Физическая причина этого явления заключается в том, что энергия диполей в электрическом поле меньше, чем в свободном пространстве. Поэтому они стремятся в области, где поле максимальное, чтобы удовлетворить условию минимума потенциальной энергии.

Эффект интенсификации теплопередачи в трансформаторном и кастановом маслах наблюдается также в электрическом поле постоянного тока, причем в последнем случае этот эффект более значителен, чем при переменном токе.

Говоря о практическом использовании эффекта изменения теплопередачи в электрическом поле, следует отметить возможность уточнения на его основе расчетов передачи теплоты в трансформаторах и другой аналогичной аппаратуре. Кроме того, могут быть предприняты попытки конструирования трансформаторов, в которых будут специально созданы электрические поля соответствующих конфигураций и напряженности, улучшающие охлаждение масла. Такие схемы известны (рис. 5.31).

Приводятся данные о том, что переменное поле промышленной частоты примерно на 5 % улучшает теплоотдачу от обмоток трансформатора к маслу.

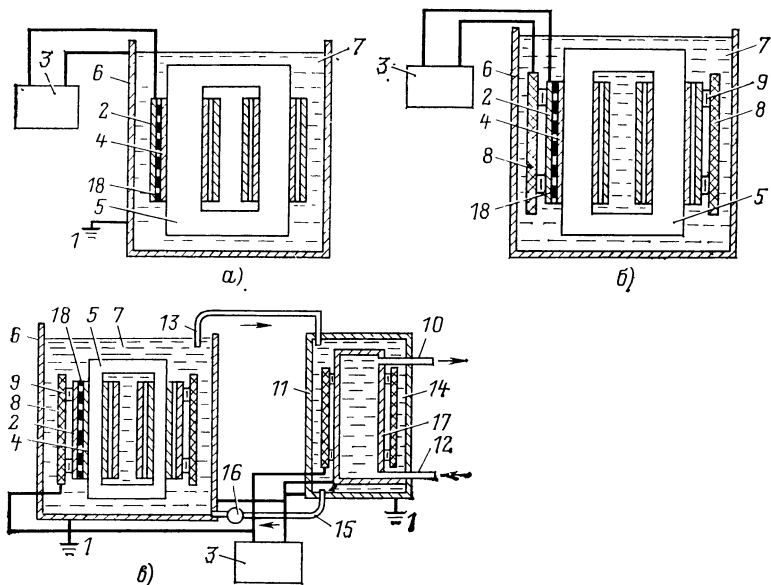


Рис. 5.31. Принципиальные схемы, иллюстрирующие возможность использования эффекта изменения теплопроводных свойств масла для улучшения охлаждения трансформаторов:

а — схема трансформатора стержневого типа с естественным охлаждением; кожух и обмотки используются в качестве электродов постоянного тока; *б* — схема трансформатора стержневого типа с естественным охлаждением, снабженного специальными электродами; *в* — схема трансформатора стержневого типа с циркуляционным охлаждением и выносным охладителем для масла, в охладителе теплота отводится водой; специальные электроды смонтированы внутри основного бака трансформатора и в охладителе; 1 — заземление, 2 — обмотка высокого напряжения; 3 — источник постоянного тока высокого напряжения, 4 — обмотка низкого напряжения; 5 — магнитопровод; 6 — стенка бака трансформатора; 7 — масло; 8 — специальные электроды, соединенные с источником постоянного тока и расположенные вокруг магнитопровода; 9 — изоляционные дистанцирующие прокладки; 10 — выходной патрубок водяного охладителя; 11 — специальные электроды, соединенные с источником постоянного тока и расположенные вокруг охладителя; 12 — входной патрубок водяного поглощения; 13 — труба для подачи нагретого масла из верхней части бака трансформатора в охладитель, 14 — стенка бака выносного охладителя для масла, 15 — труба для подачи масла из охладителя в трансформатор; 16 — насос; 17 — корпус охладителя, 18 — изоляционные прокладки

В выносных охладителях, где меньше ограничений для создания необходимых градиентов напряжения, можно улучшить общую теплопередачу более чем в 3 раза.

На рис. 5.32 для трансформаторного масла приведена зависимость критерия Нуссельта, который применяется при расчетах теплопередачи конвекцией, от напряженности электрического поля. Испытания показали, что при действующей напряженности 2,36 МВ/м для случая теплоотдачи от поверхности слоевых обмоток трансформаторов при ширине каналов 12,7 мм параметр Нуссельта увеличивается на 30 %. Это

означает 30 %-ное расчетное увеличение рассеиваемых активных потерь при том же перепаде температур. Однако при тех же активных потерях снижение перепада температур будет не 30 %, а меньше. Заметное улучшение теплопередачи в масле достигается при электрических полях, обусловленных несглаженным выпрямленным переменным током [5.37].

На основании эффекта изменения теплопроводности в электрическом поле могут быть разработаны методы экспериментального определения коэффициентов теплопроводности, а также электропроводности [5.42].

В [5.44] исследовано влияние электрического поля на коэффициент теплопроводности жидкостей с различными значениями дипольных моментов — хлорбензола (1,57 D), толуола (0,5 D), бензола (0,0 D) и четыреххлористого углерода (0,0 D). Опыты проводились при напряженности электрического поля от 0,11 до 0,25 МВ/м при частотах 300, 500, 600 кГц. Установлено, что в высокочастотном электрическом поле эффект увеличения теплопроводности жидкостей возрастает с увеличением их дипольного момента, напряженности и его частоты. Максимальный эффект увеличения коэффициента теплопроводности в описанных условиях составляет для хлорбензола 229, для толуола 154, для четыреххлористого углерода 132, для бензола 116 %.

Факт движения жидкости в электрическом поле привлекают при объяснении механизма электропроводности [5.45], изменения «кажущейся» вязкости жидкости [5.46], пробоя в жидких диэлектриках [5.47].

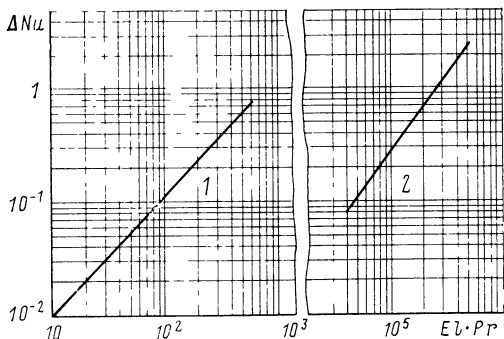


Рис. 5.32. Влияние переменного электрического поля на теплопередачу трансформаторного масла для случаев небольших цилиндров и каналов:

1 — небольшие цилиндры (диаметр d равен нескольким миллиметрам). 2 — каналы (ширина $L=5,1-12,7$ мм); ΔNu — изменение числа Нуссельта, $Ei \cdot Pr$ — провозведение «характеристического критерия» на число Прандтля

**ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ**

Основное назначение масла — обеспечивать надежную изоляцию трансформатора. Параметрами, характеризующими свойства жидкого диэлектрика, являются относительная диэлектрическая проницаемость ϵ_r , удельная проводимость σ , тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta$ и пробивное напряжение U .

6.1. ОТНОСИТЕЛЬНАЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ

Относительная диэлектрическая проницаемость является макроскопической характеристикой диэлектрика в статическом электрическом поле [6.1, 6.2]. Если поместить вещество между пластинами конденсатора, емкость увеличится: $C = \epsilon_r C_0$, где ϵ_r — относительная диэлектрическая проницаемость (постоянная) вещества, C_0 — емкость конденсатора в вакууме.

Для газов ϵ_r немного более 1, для нефтяного трансформаторного масла она равна 2,0—2,5, для воды — до 79,5 и для синильной кислоты — 95.

Увеличение ϵ_r объясняется поляризацией диэлектрика. Теория показывает, что молекулярная поляризация по Клаузиусу — Мосотти

$$P = \frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r - 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A a, \quad (6.1)$$

где M — молекулярная масса; ρ — плотность; N_A — число Авогадро $6,02 \cdot 10^{23}$; a — поляризуемость.

Поведение молекул в электростатическом поле характеризуется ϵ_r , а в переменном, в частности в поле световой волны, — показателем преломления n .

Из теории Максвелла вытекает соотношение, справедливое в области длин волн, достаточно удаленных от полос поглощения для молекул:

$$\epsilon_r = n^2.$$

Для неполярных веществ, какими могут считаться трансформаторные масла, в поле световой волны это соотношение приближенно справедливо. Это иллюстрируется данными табл. 6.1.

Отсюда для неполярных веществ молекулярная рефракция

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} \frac{M}{\rho} = \frac{4}{3} \pi N_A a. \quad (6.2)$$

Таблица 6.1. Влияние исходного сырья на электрические характеристики трансформаторных масел [6.3]

Нефть	tg δ , 10^{-2} при		ϵ_r при		n_D^{20}	n_D^{70}	$(n_D^{20})^2$	$(n_D^{70})^2$	Плотность ρ_4^{20}	Содержание угле- рода в ароматичес- ких кольцах C, %
	20 °C	70 °C	20 °C	70 °C						
Сураханская отсор- ная	0,11	1,0	2,18	2,13	1,4807	1,4610	2,192	2,134	0,8672	10,22
Балаханская мас- ляная	0,07	0,8	2,21	2,15	1,4852	1,4650	2,206	2,149	0,8798	9,63
Смесь балаханской масляной и рома- нинской	0,08	0,7	2,22	2,16	1,4889	1,4689	2,217	2,157	0,8855	11,65
Бузовичинская	0,08	0,8	2,23	2,17	1,4910	1,4713	2,223	2,164	0,8872	14,75
Бибиньбатская лег- кая	0,09	0,85	2,25	2,18	1,4948	1,4758	2,234	2,178	0,8928	15,92
Спазанская	0,10	0,9	2,28	2,22	1,5040	1,4843	2,262	2,203	0,9011	23,91

Для полярных продуктов соотношение $\epsilon_r = n^2$ неприменимо и $P \gg R$. Это объясняется следующим образом. Электрическое поле световой волны изменяется на противоположное с частотой около $4-8 \cdot 10^{14} \text{ с}^{-1}$. Частота тепловых вращательных качаний молекул порядка $10^{11}-10^{12} \text{ с}^{-1}$. Диполь просто не успевает ориентироваться в поле световой волны, и поэтому выражение (6.2) остается одинаковым для полярных и неполярных веществ.

В то же время поляризация P для полярных молекул больше, чем для неполярных, поскольку она складывается из обычной индуктивной поляризации P_i (характерной для обоих типов молекул) и поляризации ориентационной P_o , имеющей только у полярных молекул.

У товарных трансформаторных масел соотношение $\epsilon_r = n^2$ выполняется хорошо. Для масел, содержащих много ароматических углеводородов, и в особенности для ароматических углеводородов, выделенных из масел, ϵ_r заметно больше n^2 [6.3].

Для неполярных веществ с увеличением температуры ϵ_r уменьшается (для масла приблизительно на 0,1 при повышении температуры с 20 до 100 °C) за счет уменьшения числа молекул в 1 см^3 .

В трансформаторе жидкий диэлектрик — масло пропитывает твердую изоляцию — бумагу, картон и др. Известно, что в такой слоистой изоляции напряженность поля обратно пропорциональна ϵ_r . У твердой изоляции $\epsilon_r \approx 7$, а у жидкой $\epsilon_r \approx 2,3$, поэтому твердая изоляция работает при большей напряженности поля, в более жестких условиях.

6.2. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПОТЕРИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ

Дрейф электрических зарядов соответственно направлению электрических зарядов проявляется как электропроводность, а локальные смещения зарядов и повороты диполей — как поляризация. Во всех случаях заряды и диполи накопленную в электрическом поле энергию частично передают молекулам жидкости, расходуя ее на диэлектрические потери [6.4].

Обычно диэлектрические потери представляют следующим образом [6, 4].

Ток I , протекающий через конденсатор с испытуемым жидким диэлектриком, можно разложить на следующие составляющие (рис. 6.1):

I_q — зарядный ток, обусловленный емкостью конденсатора — чисто реактивный ток;

I_i — ток проводимости — активный ток — одинаков как при постоянном, так и при переменном напряжении;

I_r — ток абсорбции, обусловленный поляризацией и смещением диполей, проявляемый только в переменном поле.

Ток I , являющийся векторной суммой всех трех токов, измеряется приборами, но он не определяет диэлектрические потери.

В конденсаторе с идеальным диэлектриком, когда проводимость и дипольные потери отсутствуют, а ток $I=I_q$ образует с напряжением U угол 90° , потери и активная мощность W равны нулю:

$$W=UI \cos \varphi$$

при $\varphi=90^\circ$; $W=0$, так как $\cos 90^\circ=0$.

В технике обычно потери характеризуют $\operatorname{tg} \delta$.

Физический смысл диэлектрических потерь поляризации сводится к следующему [6.2].

В силу теплового движения диполи расположены в беспорядке. При наложении же внешнего постоянного поля они ориентируются. При снятии поля ориентировка нарушается по закону $e^{-t/\tau}$, где τ — так называемое время релаксации — время, в течение которого упорядоченность уменьшается до $1/e$ первоначального значения, а t — данный момент времени.

Теория Дебая приводит к формуле

$$\tau = \frac{4\pi\eta r^2}{KT},$$

где η — вязкость; r — эффективный радиус; K — постоянная Больцмана; T — температура.

Таким образом, время релаксации уменьшается со снижением вязкости и радиуса молекулы и с увеличением энергии молекулы.

Время релаксации для обычных жидкостей порядка 10^{-11} — 10^{-12} с.

Если период колебания внешнего поля намного выше времени релаксации, потерь не будет, так как дипольные молекулы успевают ориентироваться в жидкости.

Если период колебания поля и время релаксации имеют один порядок, то дипольные молекулы могут успевать вернуться в исходное состояние за время изменения полярности — возникает резкое падение ориентационной поляризации, и энергия поля частично поглощается жидкостью (она нагревается), так как поле действует против дезориентирующих сил в жидкости. Диэлектрические потери в переменном электрическом поле, связанные с поляризацией, проявляются в максимальной степени, когда $1/\omega = \tau$, где ω — угловая частота. Если $\tau \gg 1/\omega \leq \tau$, потери минимальны.

Поэтому при частоте 50 Гц (используемой обычно в технике) диэлектрические потери в жидких маловязких изоляционных маслах определяются практически только проводимостью; дипольные потери в этих жидкостях не должны иметь места, так как время релаксации (около 10^{-11} — 10^{-12} с) намного меньше периода колебания поля ($1/50$ с).

По расчетам, проведенным Сканави [6.1], дипольные потери не должны иметь места в трансформаторном масле при частоте, меньшей 10^6 Гц, в связи с относительно малой его вязкостью и, следовательно, малым временем релаксации.

По экспериментальным данным [6.3] для вязкого масла ($300 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 50°C) при 50°C частотный максимум $\text{tg } \delta$ соответствует 10^6 Гц, а для различных масел и фракций нафтенных и ароматических углеводородов из этих масел частотный максимум выше 10^5 Гц.

Таким образом, при рассмотрении причин диэлектрических потерь в трансформаторном масле при 50 Гц потери, связанные с поляризацией, т. е. с локальным смещением зарядов и поворотом диполей, можно не принимать во внимание.

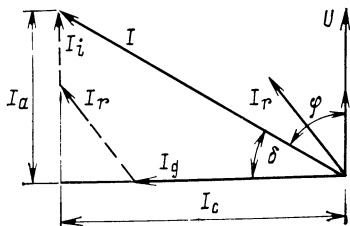


Рис. 6.1. Векторная диаграмма диэлектрических потерь

Если это так и все диэлектрические потери являются потерями проводимости и равны потерям при постоянном напряжении, то согласно теории [6.1]

$$\frac{\sigma}{\operatorname{tg} \delta} = \frac{\varepsilon_r \omega}{1,8 \cdot 10^{12}}.$$

При $\omega=50$ Гц и $\varepsilon=2,2$ должно быть

$$\frac{\sigma}{\operatorname{tg} \delta} = \frac{1}{1,67 \cdot 10^{10}}.$$

Экспериментальные данные дают линейную зависимость

$$\frac{\sigma}{\operatorname{tg} \delta} = \frac{1}{1,63 \cdot 10^{10}}.$$

Такое совпадение теории и опыта является хорошим.

Это еще раз подтверждает вывод об отсутствии дипольных потерь в трансформаторном масле при частоте 50 Гц и рабочих температурах.

Диэлектрические потери в трансформаторном масле при частоте 50 Гц обычно объясняют электропроводностью ионной и электрофоретической. Однако основной причиной потерь ряд авторов считают ионную электропроводность отчасти самого масла, и главным образом, его примесей.

Полагают, что продукты окисления масла, растворимые в нем, — вода, низкомолекулярные кислоты, перекиси, спирты, мыла и др. — легко диссоциируют на свободные ионы, в связи с чем возрастает ионная удельная проводимость [6.1]. Имеется мнение [6.5], что, кроме того, удельная проводимость обуславливается продуктами, образующими водородную связь.

Эта точка зрения основывается, главным образом, на том, что при обработке масла адсорбентами снижается проводимость, удаляются вещества, содержащие карбоксильные и эфирные группы, а также и гидроксильные группы, ассоциированные водородной связью.

В практике эксплуатации масел в трансформаторах не раз обращали внимание на отсутствие связи между их кислотностью и проводимостью [6.3, 6.5]. Это положение подтверждается результатами проведенных испытаний большого числа масел в трансформаторах в стендовых условиях [6.3].

В связи с изложенным представлялось важным с теоретической и практической точек зрения установить влияние состава масел и продуктов его старения на диэлектрические потери в нем.

Влияние углеводородного состава. Фракции ароматических углеводородов, выделенные адсорбционным методом из масел, обладают большей проводимостью, чем метано-нафтеновые.

В [1.12] показано, что при тщательном отделении примесей можно получить фракции ароматических углеводородов, характеризующиеся весьма низким значением $\operatorname{tg} \delta$ ($< 5 \cdot 10^{-4}$) при частоте 50 Гц.

Однако позднее вновь были опубликованы экспериментальные данные, по которым $\operatorname{tg} \delta$ при 50 Гц у фракций ароматических углеводородов выше, чем у метано-нафтеновых. Более того, в [6.6] высокий $\operatorname{tg} \delta$ ароматических углеводородов при 50 Гц обосновывается повышенной их полярностью — высоким дипольным моментом.

Это объяснение находится в противоречии с теоретическими представлениями о природе диэлектрических потерь в маловязкой жидкости при частоте 50 Гц. В принятых условиях все потери являются потерями электропроводности.

В [3.17] показано, что указанные расхождения являются следствием склонности полициклических ароматических и нафтен-ароматических углеводородов к осмолению при длительном хранении и в процессе определения диэлектрических потерь при нагреве. Добавление к фракции ароматических углеводородов ингибиторов окисления, хранение и нагрев образца в электроде для определения диэлектрических потерь в среде инертного газа снижают рост $\operatorname{tg} \delta$ фракции.

Аналогичное действие оказывает разбавление ароматической фракции нафтеновой. Так, при добавлении к фракции ароматических углеводородов 50 % насыщенных углеводородов (по массе) практически полностью предотвратилось изменение $\operatorname{tg} \delta$ в процессе нагрева в электроде до 100 °С.

Процесс осмоления протекает, по-видимому, главным образом, в результате реакций поликонденсации и полиприсоединения би- или более высокофункциональных молекул.

Возможно, что, разбавляя ароматические углеводороды насыщенными, согласно принципу Руггли — Циглера создаются условия, препятствующие реакциям поликонденсации и полиприсоединения, ведущим к образованию смолистых продуктов и осадка.

Таким образом, экспериментально показано, что при частоте 50 Гц углеводороды, входящие в состав нефтяных трансформаторных масел (изопарафиновые, нафтеновые, нафтен-ароматические и ароматические) характеризуются при температуре от 20 до 125 °С весьма малым $\operatorname{tg} \delta$ (в пределе погрешности).

Влияние сернистых соединений. Из трансформаторного масла и экстракта фенольной очистки дистиллята туймазинской нефти выделили сульфиды и из них получили соответствующие сульфоксиды. Эти продукты (сульфиды и сульфоксиды) в количестве 1 % (по массе) растворялись в товарном трансформаторном масле из сернистых нефтей (серы 0,52 %, в том числе сульфидной 0,36 %). В результате $\operatorname{tg} \delta$ масла су-

щественно увеличился (от 1,8 до $3,8-4,5 \cdot 10^{-2}$ при 70°C). Однако обработка этих растворов 3 % (в массовых долях) зикеевской земли при 80°C в течение 30 мин снизила $\text{tg } \delta$ растворов до значения, даже несколько более низкого, чем у исходного масла (1,65 при 70°C), при этом концентрация серы мало изменилась (уменьшилась от 0,65 до 0,63 %).

Очищенные индивидуальные сернистые соединения (в концентрации 0,1 % по сере) децилмеркаптан, паратиокрезол, *ar*- β -тиотетралол, α -тионафтол, динонилсульфид, дициклогексилсульфид, фенилнноилсульфид, дифенилсульфид, тетралилнноилсульфид, динонилдисульфид, дибензотиофен и α -децилтиофен не изменили $\text{tg } \delta$ масла при 70°C .

Таким образом, чистые сернистые соединения, как индивидуальные, так и выделенные из масла и экстракта, лишенные смолистых продуктов, практически не превышают $\text{tg } \delta$ масла при частоте 50 Гц.

Влияние влаги на диэлектрические потери в масле явилось предметом многочисленных исследований. Вода может находиться в масле как в растворенном, так и в эмульгированном состоянии. В первом случае вода вызывает ионную проводимость, во втором — электрофоретическую. Это утверждение основано на предположении, что вода в растворе углеводородов диссоциирует на ионы. Экспериментально показано, что наличие в маслах растворенной воды даже в большом количестве (при высокой температуре) не влечет за собой в пределах погрешности опыта повышения $\text{tg } \delta$. Растворенная в масле вода находится в молекулярном состоянии и практически не диссоциирована на ионы.

Эмульсионная вода в противоположность растворенной повышает $\text{tg } \delta$ за счет роста электрофоретической проводимости.

Таким образом, диэлектрические потери, обусловленные присутствием воды, определяются не общим ее содержанием, а состоянием. Вода, образуя в масле истинный раствор, не оказывает влияния на потери в масле, а в нерастворенном виде — в виде эмульсии с очень малым размером частиц — вызывает резкий рост этих потерь. Существует порог концентрации воды в данном масле для заданных температуры и относительной влажности воздуха, выше которого $\text{tg } \delta$ сильно возрастает.

Сказанное иллюстрируется данными, приведенными на рис. 6.2.

Все указанное строго справедливо для глубоко и тщательно очищенных масел, практически не содержащих полярных примесей. В обычных товарных трансформаторных маслах кроме истинно молекулярно-растворенной во-

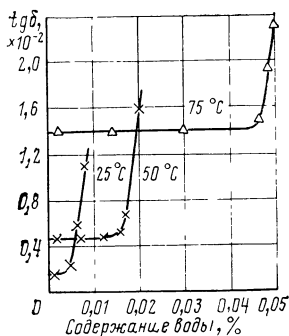


Рис. 6.2. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ трансформаторного масла от наличия влаги в нем

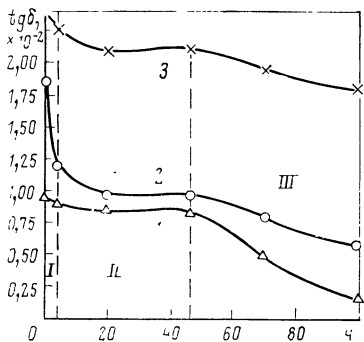


Рис. 6.3. Изменение $\operatorname{tg} \delta$ при 90 °С в процессе вакуумной сушки масел:

1 — Т-750; 2 — ТКп; 3 — масло из трансформатора после эксплуатации

ды присутствует вода, связанная с полярными примесями и, возможно, с полярными неуглеводородными компонентами. Количество связанной воды, как правило, больше, чем содержание растворенной воды [6.7].

Связанная вода практически не определяется гидрида-кальциевым методом в условиях кратковременного (2—4-часового) испытания по ГОСТ 7822-75 и по методу Фишера.

Связанная вода в коллоидных полярных частицах масла, по-видимому, солюбилизирована, в том числе посредством водородных связей.

Смолистые вещества и другие продукты окислительно-го старения, а также соли нафтеновых кислот входят в число веществ, обуславливающих образование связанной воды [6.7].

Связанная вода заметно повышает диэлектрические потери в масле [6.7].

В процессе длительной вакуумной сушки масел при измерении $\operatorname{tg} \delta$ их наблюдаются три характерные области (рис. 6.3): область I — резкого уменьшения $\operatorname{tg} \delta$ — относится ко времени удаления следов микроэмульсии; в области II, в которой $\operatorname{tg} \delta$ практически не изменяется, удаляется растворенная вода (не влияющая на $\operatorname{tg} \delta$ масла) и, возможно, удаляется часть легко связанной воды; в области III наблюдается снижение $\operatorname{tg} \delta$ масла, которое можно объяснить удалением связанной воды. Удаление связанной воды сопровождается не только снижением $\operatorname{tg} \delta$, но и возрастанием удельного объемного сопротивления [6.7].

Таблица 6.2. Зависимость $\text{tg}\delta$ масел с полярными веществами от содержания воды (условия опыта: температура 20 °С, относительная влажность воздуха 90%)

Масло	Исходное состояние		1 сут	2 сут	3 сут	4 сут	
	$\text{tg}\delta, 10^{-2}$	Вода, %	$\text{tg}\delta, 10^{-2}$			Вода, %	
Трансформаторное масло с добавкой:							
0,5% уксусной кислоты	0,028	0,000	0,030	0,035	0,030	0,027	0,012
0,5% нафтената свинца	1,74		1,76	—	—	—	—
0,05% нафтената бария	0,48		0,49	—	—	—	—
0,05% нафтената натрия	0,69		0,79	1,40	—	7,00	0,010
Эксплуатационное из трансформатора	0,32		—	0,43	0,38	—	—

В зависимости от химического состава масел (наличие неуглеводородных компонентов, полярных примесей и др.) в процессе вакуумной сушки по-разному протекает изменение электронизоляционных свойств масел.

При наличии в масле некоторых полярных примесей (например, нафтената натрия) оно приобретает даже способность к самоэмульгированию, поглощая влагу из воздуха, при этом резко растет $\text{tg}\delta$ (табл. 6.2).

Влияние соединений, образующихся при окислении масел, на $\text{tg}\delta$ при частоте 50 Гц изучено в [3.17].

В свежем масле кроме углеводов присутствуют сернистые соединения и в небольшом количестве смолы, спирты, эфиры, кислоты и другие кислородсодержащие соединения, а также следы мыл.

В процессе старения трансформаторных масел кроме воды образуются перекиси, низкомолекулярные водорастворимые одноосновные кислоты (муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная и др.), жирные одно- и двухосновные высокомолекулярные кислоты, нафтеновые, асфальтогеновые, а также оксикислоты, фенолы, спирты, альдегиды, кетоны, лактоны, эстолиды, смолы, карбены, мыла и другие кислород- и серосодержащие соединения [6.8].

Влияние индивидуальных кислородсодержащих соединений на диэлектрические потери. Высушенные или специально перегранные химически чистые продукты в количестве 0,5 % по массе растворялись в хорошо очищенном трансформаторном масле, и в растворе определялся $\text{tg}\delta$ при 20, 50 и 75 °С (табл. 6.3).

Наличие в масле перечисленных в табл. 6.3 кислот, спиртов, фенолов и перекисей в количестве, намного превышающем возможное содер-

Таблица 6.3. Влияние некоторых кислородсодержащих веществ на диэлектрические потери в масле

Масло	tg δ , 10^{-2} , при температурах, °С		
	20	50	75
Трансформаторное масло завода имени Менделеева (специально очищенное)	0,01	0,04	0,08
То же с добавкой:			
0,5% уксусной кислоты	0,62	0,03	0,09
0,5% муравьиной кислоты	0,01	0,02	0,04
0,5% олеиновой кислоты	0,01	0,02	0,04
0,5% бензойной кислоты	0,02	—	—
4,0% пальмитиновой кислоты	0,03	0,05	—
0,5% нафтеновых кислот	0,01	—	—
0,5% бензойного альдегида	0,01	0,02	0,03
0,5% цетилового спирта	0,01	—	—
0,5% циклогексанола	0,01	—	—
0,5% карболовой кислоты	0,03	0,04	0,05
0,5% трикрезола	0,01	—	—
0,5% алексола ¹	0,01	0,03	0,09
0,5% гидроперекиси изопропилбензола	0,01	0,02	0,04
0,5% фенилизопропилэтилпероксида	0,01	—	—

¹ Алектосол — смесь гидроперекисей нафтеновых углеводородов.

жание их в эксплуатационных маслах, не оказывает в пределах погрешности опыта воздействия на диэлектрические потери в масле.

При достижении концентрации кислородсодержащих соединений в масле выше предела растворимости (образование второй фазы в виде микроэмульсии или коллоида) tg δ его резко возрастает. Сказанное иллюстрируется изменением диэлектрических потерь в масле в зависимости от концентрации в нем уксусной кислоты (рис. 6.4).

Если масло и кислородсодержащее соединение взаимно растворимы в любых соотношениях, диэлектрические потери в смеси определяются значением tg δ у смешиваемых компонентов.

Таким образом, результаты экспериментов позволяют полагать, что вода, кислоты и другие испытанные кислородсодержащие соединения в растворе углеводородных масел не диссоциированы на ионы и в связи с этим диэлектрические потери, связанные с ионной электропроводностью этих продуктов, в жидких диэлектриках не наблюдаются.

В [6.9] приводятся экспериментальные данные, из которых следует, что муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты в концентрациях от 0,5 до 4,0 % резко повышают потери в масле, особенно при повышенных температурах. Эти расхождения между экспериментальными данными в [6.9] объясняются тем, что в ней использовались обычные, не обезвоженные специально муравьиная и уксусная кислоты, которые в концентрации 0,5 % резко повышают tg δ масла.

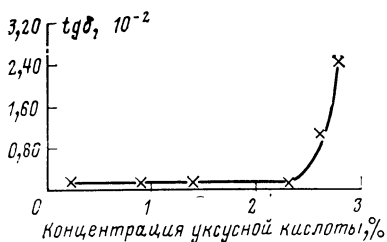


Рис. 6.4. Зависимость $\text{tg } \delta$ трансформаторного масла от концентрации уксусной кислоты

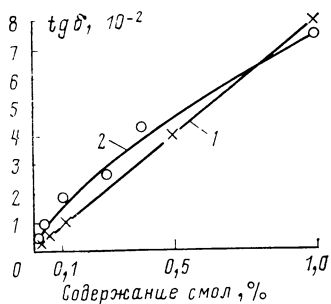


Рис. 6.5. Зависимость $\text{tg } \delta$ масел от концентрации смол при 20 °С (в массовых долях):

1 — масло из эмбенских нефтей; 2 — масло из анастасиевской нефти

Влияние кислородсодержащих веществ, содержащихся в эксплуатационном масле, на диэлектрические потери. Оксикислоты и фенолы, выделены нами из эксплуатационного масла по схеме [6.8]. При добавлении их в свежее масло в количестве, в 10 раз превышающем содержание их в работавшем масле, не увеличивают $\text{tg } \delta$ в нем, хотя кислотность масла при добавлении оксикислот повышается до 0,15 мг КОН на 1 г масла. Прямой противоположностью им являются карбоновые кислоты (реагирующие с содой). Уже при добавлении их в свежее масло в количестве 0,013 % (что соответствует содержанию их в работавшем масле) $\text{tg } \delta$ его стал больше, чем у состарившегося масла, из которого кислоты были выделены. Эти кислые продукты (возможно, асфальтогеновые кислоты) являются, по-видимому, источником повышенных потерь. На коллоидный характер этих веществ указывают видимое помутнение масла и выпадение из него осадка после длительного хранения.

Азотистые основания не повышают заметно $\text{tg } \delta$. Соли их в концентрации, превышающей содержание азотистых соединений в технических изоляционных маслах, вызывают значительное повышение потерь.

По данным [6.10] из всех исследованных веществ, растворимых в масле, только сульфокислоты могут вызывать высокую проводимость (например, лауриловая сульфокислота). Однако проводимость, вызываемая сульфокислотами, намного ниже обусловленной веществами, образующими в масле коллоидный раствор.

К таким веществам относятся асфальто-смолистые нейтральные и кислые продукты, «растворимый» осадок, мыла и другие вещества, содержащиеся в свежем масле и образующиеся в процессе его старения. Согласно [6.11] к таким веществам относят соединения с одновалентной медью и продукты конденсации, возникающие в результате

реакций, сопутствующих электрическому разряду и проходящих с участием кислорода, азота, сернистых соединений и углеводов.

Наибольшее влияние на $\text{tg } \delta$ масла по нашим данным оказывают смолистые нейтральные и кислые вещества, а также мылы.

Смолистые вещества нейтрального или кислого характера могут оставаться в маслах при недостаточно тщательной очистке или образовываться при старении масла в результате реакций окислительной конденсации и полимеризации или окислении имеющихся смол. И те и другие смолистые продукты плохо растворяются в масле, образуют коллоиды и являются одной из основных причин возникновения электрофоретической проводимости. На рис. 6.5 приведена зависимость $\text{tg } \delta$ масла от концентрации смол различного происхождения. При наличии 0,5 % смол повышается $\text{tg } \delta$ в 20 раз.

Влияние мыл на диэлектрические потери в масле изучалось многими исследователями.

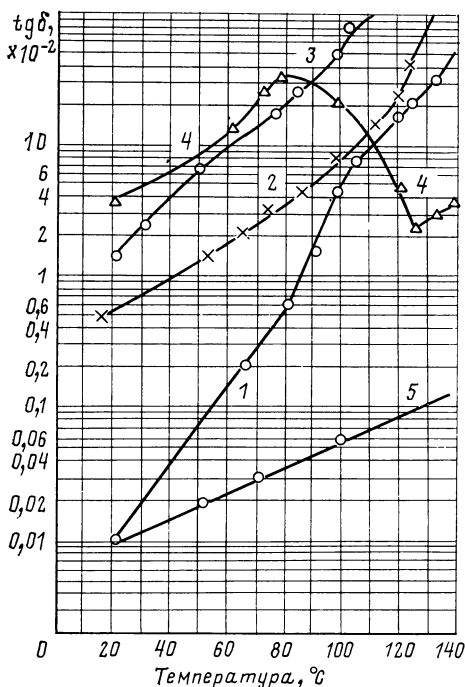


Рис. 6.6. Влияние нафтенатов различных металлов (в массовых долях) на $\text{tg } \delta$ масла в интервале температур 20—140 °C:
 1 — Cu (0,1%); 2 — Na (0,05%); 3 — Pb (0,1%); 4 — Ba (0,025%); 5 — масло, в котором растворялись нафтенаты металлов

Показано, что мыла жирных и нафтеновых кислот в масле являются причиной электропроводности [6.1]. В [6.1, 6.12] высказывается предположение, что мыла в масле способны диссоциировать на ионы, вызывая тем самым ионную электропроводность; однако по другим данным [6.13] удельная проводимость бензольных растворов олеатов меди, никеля и кобальта и разбавленных толуольных растворов олеатов цинка, свинца, меди, магния и кальция практически не отличается от удельной проводимости чистого бензола и толуола.

По нашим данным, нафтенат и пальмитат меди и ацетат железа в малых массовых концентрациях [0,001 % (по массе) металла в масле] также практически не изменяют $\text{tg } \delta$ масла.

Влияние мыл на диэлектрические потери в масле [1.12]

Испытуемый продукт	Металл, %	$\text{tg } \delta$ при 20 °C, 10^{-2}
Масло из эмбенских нефтей, доочищенное		
3% зикеевской земли	0,0001	0,01
То же с добавкой:		
ацетата Cu	0,0013	0,50
нафтената Cu	0,0013	0,01
пальмитата Cu	0,0012	0,01
ацетата Fe	0,0012	0,01
нафтената Fe	0,0009	0,98
пальмитата Fe	0,0009	0,32

Это дает основание предполагать, что в углеводородном растворе мыла не диссоциируют на ионы. В то же время результаты определения $\text{tg } \delta$ растворов мыл в масле показывают, что большинство исследованных нафтенатов при существенной их концентрации вызывает катастрофический рост потерь.

Известно, что углеводородные растворы мыл с поливалентными катионами являются полукolloидами. В зависимости от условий мыло

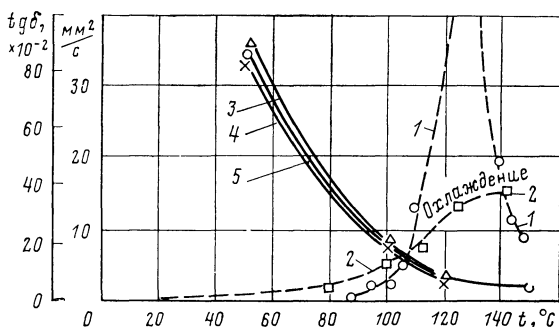


Рис. 6.7. Зависимости значений $\text{tg } \delta$ и вязкости белого масла, содержащего 0,05% пальмитата марганца (в массовых долях), от температуры: 1 — при нагревании; 2 — при охлаждении; 3 — изменение вязкости масла без мыла; 4 — то же с мылом; 5 — то же после определения $\text{tg } \delta$

в растворе может находиться либо в истинно растворенном состоянии, либо в коллоидном. Ассоциация мыл с образованием коллоидных частиц (мицелл) обусловлена молекулярным сцеплением полярных групп мыл, образующих ядро, и наружной оболочки, состоящей из алкильных цепей, которая хорошо сольватируется углеводородами.

На границе раздела двух фаз происходит перераспределение электрического заряда, связанного с переходом заряженных частиц (ионов, электронов) из одной фазы в другую и образованием двойного электрического слоя с электрокинетическим потенциалом порядка 0,5—0,7 мВ.

Способность мыл повышать $\text{tg } \delta$ в зависимости от природы металла может быть по нашим данным выражена следующим нисходящим рядом: Со, Fe, Na, Pb, Ba, Zn, Cu.

Интересно отметить, что после нагрева масел с мылами до 100 °С $\text{tg } \delta$ резко изменялся как в сторону повышения, так и в сторону понижения. Такое своеобразное отношение масел к термической обработке указывает на коллоидный характер раствора; это иллюстрируется ходом кривых изменений $\text{tg } \delta$ в зависимости от температуры у растворов нафтенатов Cu, Ba, Na, Pb в трансформаторном масле (рис. 6.6) и особенно у раствора пальмитата Mn (0,05 %) в белом вазелиновом масле (рис. 6.7).

Наиболее интересна кривая 4 на рис. 6.6 для раствора в масле нафтената Ba: она проходит через максимум при 80 °С, далее при повышении температуры от 80 до 115 °С $\text{tg } \delta$ уменьшается с 0,4 до 0,03, а затем закономерно увеличивается с ростом температуры.

Еще более ярко выражен максимум кривой указанной зависимости на рис. 6.7. При охлаждении масла в электроде кривая не воспроизводится, что указывает на необратимый характер изменений коллоидного раствора. Аномальный ход кривой изменений $\text{tg } \delta$ в зависимости от температуры не связан с вязкостью масла (кривые 1 и 3 на рис. 6.7).

Таким образом, диэлектрические потери при частоте 50 Гц в изоляционных маслах, связанные с присутствием в них мыл, смол и других продуктов, образующих коллоиды или микроэмульсию, при температуре от 10 до 150 °С обуславливаются практически только электрофоретической энергопроводностью.

6.3. ПРИЧИНЫ ПОВЫШЕННЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В СВЕЖИХ МАСЛАХ

Выше было показано, что при частоте 50 Гц углеводороды, входящие в состав нефтяных трансформаторных масел (изопарафиновые, нафтеновые, нафтенно-ароматические и ароматические), характеризуются при температурах от 20 до 125 °С весьма малым $\text{tg } \delta$.

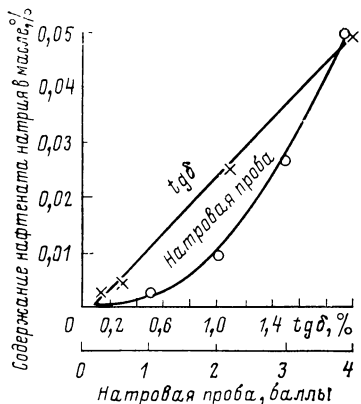


Рис. 6.8. Зависимость $\text{tg } \delta$ и натровой пробы масла от концентрации нафтената натрия

нафтеновых и сульфокислот и соответственно снижаются диэлектрические потери и улучшаются натровая проба.

Однако чрезмерная промывка масла при высокой температуре (70—90 °С) (для уменьшения эмульгирования) может привести к увеличению удельной проводимости и ухудшению натровой пробы масла при практическом отсутствии в нем мыл за счет образующихся в результате окисления и окислительной конденсации асфальто-смолистых и кислых продуктов.

Натровая проба и $\text{tg } \delta$ не являются взаимозаменяемыми показателями. Можно получить масло с плохой натровой пробой и низким $\text{tg } \delta$ (отсутствие мыл и смол и наличие кислот) и, наоборот, с более или менее хорошей натровой пробой и высоким $\text{tg } \delta$ (наличие следов мыл и отсутствие кислот). Однако, как правило, с улучшением натровой пробы уменьшается и $\text{tg } \delta$ масла.

Смолы и нафтеновые кислоты снижают диэлектрические потери, вызываемые мылами.

Можно получить высокоароматизированное масло с относительно низким $\text{tg } \delta$ (при 50 Гц) при условии достаточно полного удаления асфальто-смолистых веществ и мыл.

Наиболее эффективным методом удаления мыл любых металлов, «растворимого осадка», смол и вообще любых коллоидных заряженных частиц является адсорбционная очистка, как контактная, так и перколяционная.

Основными источниками потерь в свежих трансформаторных маслах при 50 Гц являются нейтральные и кислые асфальто-смолистые вещества и следы мыл [3.17].

Зависимость $\text{tg } \delta$ и натровой пробы эталонного масла от концентрации нафтената Na представлена на рис. 6.8.

Большое влияние на $\text{tg } \delta$ масла оказывает число промывок его водой после кислотнo-щелочной очистки. С увеличением числа промывок уменьшается концентрация натровых мыл

В табл. 6.4 приведены наши данные по изменению $\text{tg } \delta$ и стабильности (по ГОСТ 981-80) некондиционного трансформаторного масла из бакинских нефтей в результате контактной очистки различными адсорбентами. Активированный уголь непригоден, так как он наиболее активно удаляет ингибиторы окисления. Гумбрин практически не изменяет стабильности масла. Остальные адсорбенты — силикагель и зикеевская земля — оказали благоприятное действие на снижение $\text{tg } \delta$ и повышение стабильности масла.

Таблица 6.4. Влияние адсорбционной очистки на химическую стабильность и $\text{tg } \delta$ некондиционного масла из бакинских нефтей

Масло	Окисление по ГОСТ 981-80				Индукционный период, ч (через сколько часов появилась реакция во второй вытяжке)	$\text{tg } \delta$ при 20 °С, 10 ⁻²
	Склонность к образованию низкомолекулярных кислот, мг КОН на 1 г масла		Общая стабильность			
	летучих	нелетучих	Кислотное число, мг КОН на 1 г масла	Осадок, %		
До обработки	0,038	0,020	0,17	0,065	1	0,29
Обработанное 10% гумбрин	0,033	0,014	0,15	0,07	1	0,03
Обработанное 10% активированного угля	0,048	0,022	0,21	0,06	1/2	0,03
Обработанное 10% силикагеля	0,019	0,005	0,23	0,07	3	0,01

Масла, доочищенные адсорбентами, как правило, медленнее стареют в эксплуатации [6.1], чем масла, не обработанные адсорбентом.

Использование в качестве заключительной операции контактной доочистки трансформаторных масел следует признать целесообразным.

6.4. ВЛИЯНИЕ ПРИСАДОК НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАСЕЛ

В качестве присадки к свежим трансформаторным маслам используется ингибитор окисления 2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол (ионол).

Присадка ионол не изменяет $\text{tg } \delta$ товарного масла различного происхождения сразу же после растворения, а также в процессе длительного хранения.

В свежих маслах могут содержаться медные, железные и в минимальных количествах натриевые, магниевые, кальциевые соли нафтеновых и сульфокислот. При эксплуатации образуются в основном медные и железные соли кислых продуктов старения масла.

Содержание (по массе) меди и железа в эксплуатационных трансформаторных маслах, как правило, не превышает 0,001 %.

Выше были приведены данные, иллюстрирующие способность медных, железных и натриевых мыл нафтеновых кислот при массовой концентрации металла в масле около 0,001 % повышать $\text{tg } \delta$ трансформаторного масла.

Известно, что деактиваторы — одна из групп антиокислительных присадок — переводят растворимые в масле соединения металлов в комплексы, в которых атом металла уже не обладает каталитической активностью. В результате взаимодействия деактиватора и мыла образуются комплексы присадки с металлом и кислота. Этот комплекс по нашим данным в отличие от мыла не является коллоидом и поэтому не служит источником проводимости.

В [3.17] показано, что присадки, являющиеся деактиваторами гомогенных катализаторов окисления, содержащих в своем составе металлы (мыла), способны снизить диэлектрические потери в изоляционных маслах. Эти присадки в отличие от собственно антиокислительных присадок (например, ионола) не только не допускают роста тангенса угла диэлектрических потерь масла в процессе его старения, но и при добавлении их в свежее или уже работавшее масло с исходными высокими значениями $\text{tg } \delta$ снижают потери в нем, связанные с наличием мыл.

В маслах растворяли при температуре 110 °С вначале мыла в количестве по массе 0,02% (нафтенаты меди, железа, натрия и пальмитат железа), а затем различные присадки (0,04%). Эффект взаимодействия присадки с мылом оценивали по изменению внешнего вида масла (изменение цвета, появление осадка) и снижению $\text{tg } \delta$ (табл. 6.5), а также по увеличению индукционного периода окисления (табл. 6.6).

Антралиловая и никотиновая кислоты — высокоэффективные деактиваторы — полностью ликвидируют действие всех испытанных мыл, в том числе натриевых.

Все остальные присадки при наличии нафтената натрия не снижают $\text{tg } \delta$, а иногда даже повышают его; дисалицилиденэтилендиамин эффективен в присутствии в маслах нафтената меди. Ингибирующая присадка 2,6-дитретбу-

Таблица 6.5. Действие антиокислительных присадок на масла, содержащие мыла (трансформаторное масло: цвет соломенный, при 70°C $\text{tg } \delta = 3 \cdot 10^{-4}$, белое масло: бесцветное, при 70°C $\text{tg } \delta < 10^{-4}$)

Показатель	Показатели масла с мылом без присадок	Показатели масла с мылами и присадками						
		Антралиловая кислота	Никотиновая кислота	8-оксихинолин	Дисалицилиден-этилендамин	4,4'-диаминодифенилдисульфид	2,6-дигретбутил-4-метилфенол	Параоксидифениламин

Нафтенат железа в трансформаторном масле

Наличие осадка и его цвет	Нет	Есть, коричнево-оричневый	—	Нет	Нет	Есть, коричнево-оричневый	Нет	Нет
Цвет масла после фильтрации	Крепкого чая	Соломенный	—	Грязно-зеленый	Оранжево-красный	Соломенный	Крепкого чая	Оранжевый
$\text{tg } \delta$ при 70°C , после фильтрации, 10^{-2}	10,8	0,30	—	0,70	2,00	5	11,92	12,0

Нафтенат меди в трансформаторном масле

Наличие осадка и его цвет	Нет	Есть, зеленоватый	Есть, зеленоватый	Есть, желтый	Есть, зеленоватый	Есть, темно-коричневый	Нет	Нет
Цвет масла после фильтрации	Зеленый	Соломенный	Соломенный	Соломенный	Желтый	Желтый	Зеленый	Оранжевый
$\text{tg } \delta$ при 70°C после фильтрации, 10^{-2}	6,70	0,28	0,30	0,53	0,21	1,0	6,40	12,50

Нафтенат натрия в трансформаторном масле

Наличие осадка и его цвет	Нет	Есть, желтый	Есть, желтый	Нет	Нет	Есть, светло-ватый	Нет	Нет
Цвет масла после фильтрации	Соломенный	Соломенный	Соломенный	Соломенный	Соломенный	Соломенный	Соломенный	Соломенный
$\text{tg } \delta$ при 70°C после фильтрации, 10^{-2}	3,12	0,29	0,22	4,60	4,79	2	4,65	14,0

Показатель	Показатели масла с мылом без присадок	Показатели масла с мылами и присадками						
		Антранило- вая кислота	Никотино- вая кислота	8-оксихино- лин	Дисалици- лиден-эти- лендамин	4,4'-диами- нодифенил- дисульфид	2,6-дигрет- бутил-4-мет- тилфенол	Параокси- дифенила- мин

Пальмитат железа в трансформаторном масле

Наличие осадка и его цвет	Нет	Есть, буро-ко- ричневый	Есть, темно- желтый	Нет	Нет	Есть, ко- ричневый	Нет	Нет
Цвет масла после фильтрации	Крепкого чая	Соломен- ный	Соломен- ный	Грязно- зеленый	Оранже- во-крас- ный	Соломен- ный	Крепкого чая	Оранже- вый
$\text{tg } \delta$ при 70 °С после фильтрации, 10^{-2}	9,10	0,24	0,40	2,00	1,25	1,96	8,90	15,04

Нафтенат меди в белом масле

Наличие осадка и его цвет	Нет	Есть, зелено- ватый	Есть, белый	Есть, желтый	Есть, желтый	Есть, коричне- вый	Нет	Нет
Цвет масла после фильтрации	Светло- зеленый	Бес- цветный	Бес- цветный	Зелено- вато- желтый	Светло- желтый	Бес- цветный	Светло- зеленый	Оранже- вый
$\text{tg } \delta$ при 70 °С после фильтрации, 10^{-2}	9,34	0,01	0,02	0,04	0,05	0,03	8,20	9,02

Таблица 6.6 Способность присадок одновременно уменьшать диэлектрические потери и увеличивать стабильность белого масла с нафтенатом меди

№ п/п.	Белое масло	Период до начала бурного окисления, мин	$\text{tg } \delta$ при $70^\circ\text{C} \cdot 10^{-2}$
1	$\pm 0,01\%$ нафтената меди	50	9,2
	С добавкой:		
2	0,05% антралиловой кислоты	550	0,01
3	0,04% никотиновой кислоты	180	0,02
4	0,05% 5, 7-дибром 8-оксихинолина	600	0,01
5	0,05% 8-оксихинолина	600	0,04
6	0,03% 4, 4'-диаминодифенилди-сульфида	>2000	0,03
7	0,2% 2,6-дитретбутил-4-метил-фенола	>2000	8,2
8	0,03% параоксидифениламина	100	9,0
9	0,05% пирамидона	50	9,0
10	Без добавок	620	0,01

Примечание. Пункты 2—5—деактиваторы, 6—8—ингибиторы.

тил-4-метилфенол (ионол) не реагирует с мылами и не влияет на проводимость масла.

Известный ингибитор окисления 4,4'-диаминодифенил-дисульфид снижает $\text{tg } \delta$ масла, содержащего медные и железные мыла.

Деактиваторы, т. е. присадки, способные предотвращать или эффективно уменьшать проокислительное действие гомогенного медного катализатора, одновременно практически полностью тормозят повышение $\text{tg } \delta$, обусловленное наличием мыл (табл. 6.6).

6.5. ПРИЧИНЫ ПОВЫШЕНИЯ $\text{tg } \delta$ В МАСЛАХ ПРИ СТАРЕНИИ ИХ В ЭКСПЛУАТАЦИИ

Повышение диэлектрических потерь в маслах в процессе эксплуатации, не связанное с их качеством, может быть обусловлено растворением в них компонентов плохо запеченных лаков трансформатора [7.20]. Случаи резкого роста $\text{tg } \delta$ в начальный период эксплуатации имели место при использовании отечественных масел в импортных и отечественных трансформаторах. Однако не исключена возможность повышения потерь в маслах в первые месяцы их работы и в отечественных трансформаторах, особенно при заливке в трансформатор ароматизированного свежего

масла, содержащего смолистые продукты и способного растворять старый, не удаленный из трансформатора шлам с образованием коллоидного раствора.

Испытание в трансформаторах на стенде [3.17] большого числа отечественных и импортных масел показало, что $\operatorname{tg} \delta$ изменяется как в сторону повышения, так и в сторону снижения, но имеется, как правило, общая тенденция к повышению. Такое аномальное изменение этого показателя в процессе старения объясняется коллоидным характером примесей и необратимым изменением коллоидов.

В ряде случаев не наблюдается связи между изменением $\operatorname{tg} \delta$ и показателями, характеризующими окисление масла. Исключение составляет способность масла образовывать осадок в процессе старения. Имеется если не явная закономерность, то тенденция роста потерь с увеличением количества осадка.

В свежих маслах в коллоидном состоянии могут находиться смолы и мыла.

В процессе эксплуатации коллоидными веществами, накапливающимися в масле, могут быть:

- 1) компоненты лака обмоток и старого шлама масел;
- 2) мыла, образующиеся в результате взаимодействия кислых продуктов старения масел с металлами трансформатора;
- 3) кислые шламоподобные продукты, не содержащие в своем составе металла, например кислоты, в том числе асфальтогеновые, плохо растворимые в масле, смолы, асфальтены, карбены и другие продукты окисления.

С практической точки зрения важно не столько знать абсолютное значение $\operatorname{tg} \delta$ в свежем масле, сколько суметь предвидеть изменение его в процессе эксплуатации.

В процессе старения $\operatorname{tg} \delta$ изменяется, что подтверждается результатами лабораторных исследований и испытания их в трансформаторах на стенде. По рекомендации МЭК для свежего трансформаторного масла при 90°C $\operatorname{tg} \delta \leq 5 \cdot 10^{-3}$. Проверка ряда зарубежных масел показала, что они отвечают этому условию. У лучших отечественных трансформаторных масел при 90°C $\operatorname{tg} \delta \leq 5 \cdot 10^{-3}$, однако у обычных товарных масел значение этого показателя колеблется от 1,0 до $1,5 \cdot 10^{-2}$ при 90°C .

В реальном трансформаторе имеется не только жидкая, но и твердая изоляция (бумага, картон, хлопчатобумажная ткань и пр.), пропитанная маслом.

По данным [6.11] источники роста $\operatorname{tg} \delta$ в масле и пропитанной им бумаге различны. Если низкомолекулярные перекиси, кислоты и другие полярные вещества, растворен-

ные в масле, практически не оказывают влияния на его $\text{tg } \delta$, то эти же вещества, адсорбированные на бумаге, пропитанной маслом, являются основной причиной, обуславливающей рост этого показателя. Вещества, образующие в масле коллоиды (смолы, мыла и др.), являющиеся основным источником проводимости масла, обусловленной электрофорезом, мало влияют на $\text{tg } \delta$ бумаги.

Многолетние эксплуатационные испытания, проведенные с участием авторов, показали, что имеется явная зависимость $\text{tg } \delta$ твердой изоляции трансформатора от содержания водорастворимых кислот в масле.

Но указанные особенности до сих пор мало учитываются при рассмотрении изоляционных свойств трансформаторных масел.

Исходя из изложенного основным показателем, характеризующим трансформаторное масло на месте производства в качестве изоляционного материала, принято считать $\text{tg } \delta$.

6.6. ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ

Одним из основных показателей, характеризующих изоляционные свойства трансформаторных масел в практике их применения, является их электрическая прочность

$$E = U_{\text{пр}}/h,$$

где $U_{\text{пр}}$ — пробивное напряжение; h — расстояние между электродами.

Пробивное напряжение прямо не связано с удельной проводимостью, но, так же как и она, весьма чувствительно к присутствию примесей. При малейшем изменении влажности жидкого диэлектрика и наличии в нем примесей (так же как и для проводимости) резко уменьшается электрическая прочность. Изменения давления, формы и материала электродов и расстояния между ними влияют на электрическую прочность [6.4, 6.14, 6.15]. В то же время эти факторы на электропроводность жидкости не оказывают влияния.

Чистое трансформаторное масло, свободное от воды и других примесей, независимо от его химического состава обладает высоким, достаточным для практики пробивным напряжением (более 60 кВ), определяемым в плоских медных электродах с закругленными краями и расстоянием между ними 2,5 мм. Электрическая прочность не является константой материала.

При ударных напряжениях присутствие примесей почти совсем не сказывается на электрической прочности. Принято думать, что механизм пробоя при ударных (импульсных) напряжениях и длительной экспозиции различен. При импульсном напряжении электрическая прочность значительно выше, чем при относительно длительной экспозиции напряжения частотой 50 Гц. В результате этого опасность от коммутационных перенапряжений и грозových разрядов относительно невелика [6.11].

Повышение прочности с повышением температуры от 0 до 70°C связывают с удалением из масла влаги, переходом ее из эмульсионного состояния в растворенное и уменьшением вязкости масла.

Растворенные газы играют большую роль в процессе пробоя. Еще при напряженности электрического поля, более низкой, чем пробивная, отмечается образование на электродах пузырьков. С понижением давления для недегазированного масла прочность его падает. Пробивное напряжение не зависит от давления [6.14] в случаях:

- а) тщательно дегазированных жидкостей;
- б) ударных напряжений (каковы бы ни были загрязнение и газосодержание жидкости);
- в) больших давлений [около 10 МПа (80—100 ат)].

Об изучении зависимости пробивного напряжения масла от содержания в нем воды описано во многих работах. Эта зависимость количественно существенно различается у разных авторов. Было показано [6.16], что пробивное напряжение масла определяется не общим содержанием воды, а концентрацией ее в эмульсионном состоянии.

В [3.17] показано, что образование эмульсионной воды и снижение электрической прочности имеют место в масле, содержащем растворенную воду, при резком снижении температуры или относительной влажности воздуха, а также при перемешивании масла за счет десорбции воды, адсорбированной на поверхности сосуда.

При замене стекла в сосуде полиэтиленом снижается количество эмульсионной воды, десорбированной при перемешивании масла с поверхности, и соответственно повышается прочность его. Масло, осторожно слитое из стеклянного сосуда (без перемешивания), обладает высокой электрической прочностью. В этой же работе описано влияние на прочность масла концентрации и состояния в нем кислот, спиртов, мыл и других продуктов его старения.

Качественная оценка полученных данных представлена в табл. 6.7.

Таблица 6.7. Влияние некоторых продуктов на проводимость и электрическую прочность масла

Исходный продукт	Состояние продукта в масле	Удельная электрическая прочность	Электрическая проводимость
Низкокипящие (вода, уксусная кислота, метиловый и этиловый спирты и др.): в малой концентрации в большой концентрации	Истинный раствор Эмульсия, невидимая невооруженным глазом	Не влияют Повышают	Не влияют Снижают
Высококипящие (олеиновая, пальмитиновая, стеариновая и другие кислоты, высшие спирты)	Истинный раствор	Не влияют	Не влияют
Высококипящие (мыла, смолы, нейтральные асфальтогеновые кислоты, „растворимый осадок“ и др.)	Коллоидный раствор	Повышают	То же

Из этих данных следует, что полярные вещества низко- и высококипящие, образуя в масле истинные растворы, практически не оказывают влияния на удельную проводимость и электрическую прочность; вещества, образующие в масле коллоидные растворы или эмульсии с очень малым размером капель (являющиеся причиной электрофоретической электропроводности), если они имеют низкую температуру кипения, снижают, а в случае если их температура кипения высока, практически не влияют на прочность.

Несмотря на огромный экспериментальный материал, следует констатировать, что до сих пор нет единой общепризнанной теории пробоя жидких диэлектриков применительно даже к условиям длительной экспозиции напряжения.

Пробой в жидких диэлектриках, загрязненных примесями при длительной экспозиции напряжения, представляет собой по существу завуалированный газовый пробой.

Имеются три группы теорией: 1) тепловые, объясняющие образование газового канала как результат кипения самого диэлектрика в местах локальной повышенной неоднородности поля (пузырьки воздуха и пр.) [6.17] или дей-

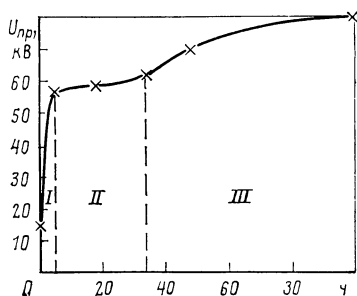


Рис. 6.9. Изменение пробивного напряжения трансформаторного масла в процессе его сушки

ствия теплоты, выделяющейся от трения дрейфующих в поле ионов [6.18]: 2) газовые, по которым источником пробоя являются пузыри газа, адсорбированные на электродах или растворенные в масле; 3) химические, объясняющие пробой как результат химических реакций, протекающих в диэлектрике под действием электрического разряда в пузыре газа. Общим в этих теориях является то, что про-

бой масла происходит в паровом канале, образованном за счет испарения самого жидкого диэлектрика.

В [3.17] выдвинута гипотеза, согласно которой паровой канал образуют низкокипящие примеси, в случае если они вызывают повышенную проводимость.

Под воздействием электрического поля примеси, содержащиеся в масле и образующие в нем коллоидный раствор или микроэмульсию, втягиваются в зону между электродами и дрейфуют в направлении поля. Значительное количество теплоты, выделяющейся при этом вследствие низкой теплопроводности диэлектрика, расходуется на нагрев самих частиц примеси. Если эти примеси являются причиной высокой удельной проводимости масла, то при низкой температуре кипения примесей они испаряются, образуя при достаточном содержании их «газовый канал», в котором и происходит пробой.

Центрами парообразования могут служить пузыри газа или пара, образующиеся под воздействием поля (в результате явления электрострикции) за счет растворенных в масле примесей (воздух и другие газы, а также возможно, низкокипящие продукты окисления жидкого диэлектрика).

В [6.7] показано, что пробивное напряжение масел зависит от наличия в них связанной воды. В процессе вакуумной сушки масла и наблюдаются три этапа (рис. 6.9): *I* — резкого повышения пробивного напряжения, соответствующий удалению эмульсионной воды, *II* — в котором мало изменяется пробивное напряжение и остается на уровне около 60 кВ в стандартном пробойнике, в это время удаляется растворенная и слабо связанная вода, и *III* — мед-

ленного повышения пробивного напряжения масла за счет удаления связанной воды.

В книге не рассматриваются теории пробоя чистых диэлектриков, лишенных примесей.

ГЛАВА СЕДЬМАЯ

РАСТВОРИМОСТЬ ВОДЫ И ГАЗОВ В ТРАНСФОРМАТОРНОМ МАСЛЕ

Электроизоляционные свойства трансформаторных масел ухудшаются при наличии в них влаги или газовых включений. Степень снижения электрической прочности масла зависит не только от количества растворенной в нем влаги, но также от наличия сопутствующих примесей (волокон и т. п.). В связи с этим при одной и той же концентрации влаги в масле диапазон значений электрической прочности масла может быть довольно широким, особенно по мере увлажнения масла [7.1].

Прямыми опытами установлено [7.2], что при наличии в масле примеси в виде частиц углерода (например, в масле из выключателя) последние могут легко связывать порядка 30—40% воды из масла. Эта связанная влага обычными методами анализа (например, с применением реактива Фишера) не определяется.

В трансформаторном масле наряду с молекулярно-растворенной влагой присутствует вода, связанная с полярными примесями и некоторыми неуглеводородными компонентами масла [7.3]. Поэтому полное влагосодержание масел значительно превышает уровни растворимости воды в углеводородах. Связанная вода заметно ухудшает пробивное напряжение масла.

В ряде работ [7.4] показано, что при наличии в масле примеси полярных продуктов окисления увеличивается гигроскопичность масла, повышается способность масла адсорбировать воду, увеличивается скорость переноса влаги из воздуха через масло в твердую изоляцию, что вызывает снижение пробивного напряжения масла и твердой изоляции.

Характер зависимости пробивного напряжения масла от влажности определяется также температурой. На примере нефтяного и синтетического (алкилбензольного) трансформаторных масел установлено [7.5], что зависимость пробивного напряжения от температуры при различных

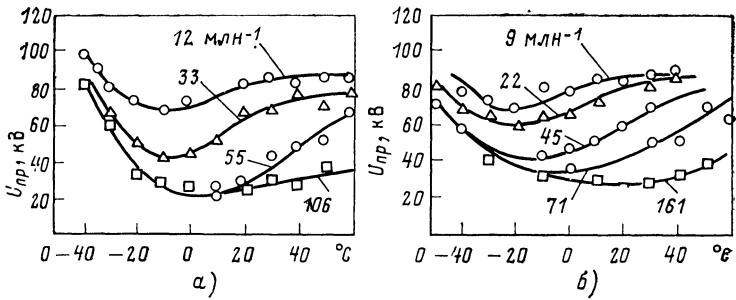


Рис. 7.1. Влияние влажности на зависимость пробивного напряжения при переменном токе от температуры для трансформаторного масла: а — нефтяного; б — синтетического (алкилбензольного); цифры на кривых соответствуют влагосодержанию масел, млн⁻¹

значениях влагосодержания масел (от 10 до 160 млн⁻¹) имеет U-образный характер с минимумом в области температур от -20 до 0°C (рис. 7.1). По мере увеличения концентрации влаги в маслах положение минимума на соответствующих кривых перемещается в направлении 0°C и более низких значений пробивного напряжения масла. При содержании влаги в маслах более 30 млн⁻¹ значение температуры, при которой имеет место минимум пробивного напряжения масла, коррелирует со значением температуры помутнения масла. По мере повышения степени насыщения масла водой снижается пробивное напряжение масла (рис. 7.2).

В [7.6] снижение пробивного напряжения отечественных трансформаторных масел при низких температурах также связывают с влиянием влаги. В [7.7] приведены

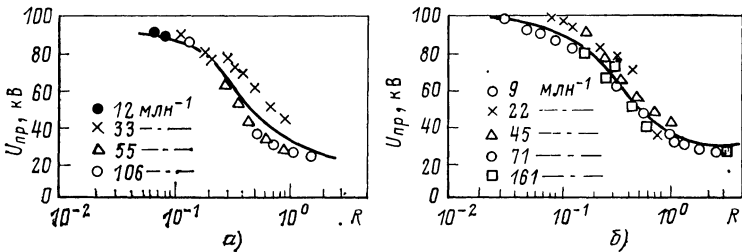


Рис. 7.2. Влияние степени насыщения R масла водой на пробивное напряжение трансформаторного масла:

а — нефтяного, б — синтетического (алкилбензольного) (R — отношение максимально возможного количества влаги, которое может раствориться в масле при данной температуре, к действительному влагосодержанию масла при той же температуре)

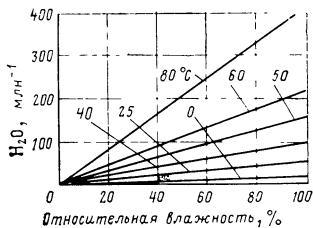


Рис. 7.3. Растворимость воды в трансформаторном масле при различных значениях относительной влажности воздуха

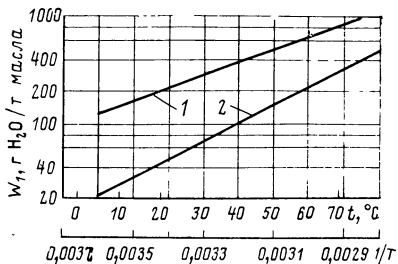


Рис. 7.4. Растворимость воды при различных температурах в трансформаторных маслах:

1 — ароматизированных; 2 — обычных

данные о зависимости электрической прочности масел от степени их увлажнения.

Следует заметить, что наличие влаги в масле оказывает влияние также на характеристики частичных разрядов в пропитанной маслом изоляции трансформаторов, в результате чего уменьшается стойкость последней к воздействию частичных разрядов [7.8]. Наконец, необходимо отметить, что при отрицательных температурах в увлажненном масле, находящемся в электрическом аппарате, имеются возможности для формирования льдистых образований [7.9]. Последние оказывают существенное влияние на формирование пробоя внутрикаковой изоляции.

Эти обстоятельства обуславливают большой интерес к вопросам гигроскопичности масел и закономерностям растворения в них различных газов. Кроме того, такие сведения крайне необходимы при выборе рациональных технологических режимов обработки трансформаторного масла, а также при расчетах герметичных трансформаторов.

7.1. ГИГРОСКОПИЧНОСТЬ МАСЕЛ

Растворимость воды в трансформаторном масле, вообще говоря, весьма ничтожна.

С точки зрения молекулярной теории незначительная растворимость воды в нефтяных продуктах объясняется громадным различием в размерах молекул углеводородов, из которых состоит масло, и молекул воды. Суммарное поле межмолекулярных сил, создаваемое при взаимодействии этих двух типов молекул, препятствует смешению обеих жидкостей.

Концентрация воды в трансформаторных маслах, как и в других углеводородных жидкостях, при данной темпера-

туре в равновесном состоянии пропорциональна относительной влажности воздуха [7.10] (рис. 7.3). Эта зависимость достаточно точно описывается уравнением Генри [7.10]

$$x = KP_{\text{в}} = x_{\text{max}}\psi,$$

где x — молекулярная концентрация воды, %; x_{max} — максимально возможная молярная концентрация растворимой воды при данной температуре, %; ψ — относительная влажность воздуха; $P_{\text{в}}$ — замеренная упругость паров воды в воздухе.

По [7.10]

$$K = x_{\text{max}}/P_{\text{в,нас}},$$

где $P_{\text{в,нас}}$ — упругость насыщенных паров воды при данной температуре.

По данным [7.11] при постоянной влажности воздуха существует экспоненциальная зависимость максимальной растворимости воды в трансформаторном масле от параметра значения, обратного абсолютной температуре (рис. 7.4). Это позволяет вычислять растворимость воды в масле при любой температуре, если известна растворимость при двух температурах.

Нагрев масла при неизменных температуре и влажности окружающего воздуха сопровождается осушкой масла. Физический смысл этого процесса становится ясным при рассмотрении графика на рис. 7.5. Нагрев масла не может вызвать изменения парциального давления паров воды над поверхностью масла, так как количество влаги в единице объема воздуха определяется общей относительной влажностью его. Равновесное содержание влаги в масле при парциальном давлении паров воды над поверхностью масла, равном P_1 , в случае нагрева определяется точками A_1 — A_4 , т. е. содержание влаги в масле уменьшается.

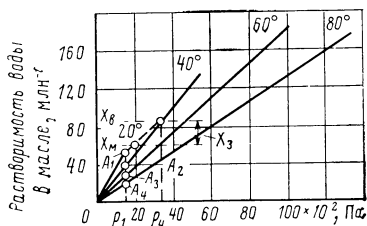


Рис. 7.5. Зависимость растворимости воды в масле (в массовых долях) от давления водяного пара при различных температурах

При охлаждении масла, например, от 40 (рис. 7.5) до 20 °С в масле появляется избыток влаги и образуется эмульсия. Количество влаги, выделившейся в виде второй фазы, на графике характеризуется отрезком $x_3 = x_{40^\circ\text{С}} - x_{20^\circ\text{С}}$, где $x_{40^\circ\text{С}}$ и $x_{20^\circ\text{С}}$ — предельные концентрации воды в масле соответственно при 40 и 20 °С.

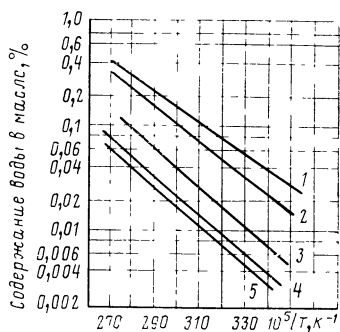


Рис. 7.6. Растворимость воды в углеводородах и трансформаторных маслах:
 1 — бензол; 2 — толуол; 3 — циклогексан; 4 — масло из артемовской нефти; 5 — масло из эмбенских нефтей

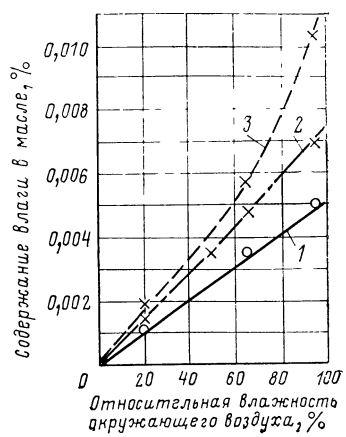


Рис. 7.7. Увлажнение свежих и окисленных трансформаторных масел в атмосфере воздуха различной относительной влажности:
 1 — свежее масло, кислотное число 0,02 мг КОН на 1 г масла; 2, 3 — масла с кислотным числом 0,17—0,21 мг КОН на 1 г масла

Сухая твердая изоляция в масле будет увлажняться за счет воды, растворенной в масле до наступления равновесия. При соответствующих условиях возможен обратный переход влаги из изоляции в масло. Эти обстоятельства следует принимать во внимание при сушке трансформаторов, работавших с увлажненным маслом, о чем нами уже говорилось выше.

При прочих равных условиях гигроскопичность трансформаторных масел зависит от их химического состава и возрастает с повышением содержания ароматических углеводородов в масле (рис. 7.6).

Влияние полярных добавок в массовой концентрации 0,5% на гигроскопичность трансформаторного масла [7.10]

Содержание воды в масле после 20 ч увлажнения при +20 °С в атмосфере воздуха 100%-ной влажностью, %

Масло чистое	0,0034
Добавки:	
уксусная кислота	0,0402
нафтенат меди	0,0065
нафтенат свинца	0,0300
фенол	0,0088
пальмитиновая кислота	0,0054
смесь нафтеновых кислот	0,0050

Наличие в трансформаторных маслах полярных компонентов (спиртов, кислот, мыл и др.) ведет к повышению гигроскопичности масел и нарушению линейной зависимости поглощающей способности от влажности воздуха (рис. 7.7). Этим объясняются трудности, которые наблюдаются на практике при обезвоживании эксплуатационных или недостаточно очищенных свежих масел.

Насыщение масла водой, так же как и обратный процесс — испарение влаги из масла, происходит с определенной скоростью. Скорость этих процессов, по-видимому, одинакова и зависит от действия ряда факторов — толщины слоя масла, свободной поверхности соприкосновения с влажной средой (воздухом и др.), соотношения между упругостями паров воды в масле и окружающем воздухе, температуры масла.

Подробные данные о законах диффузии влаги в жидкостях приведены в [7.12]. В реальных условиях конвекции масла обычно имеет место в трансформаторах, в связи с чем реальный коэффициент переноса будет значительно выше коэффициента диффузии, а следовательно, реальные скорости переноса влаги в масле выше. Изучение реальной скорости увлажнения масла показало, что наличие масляного затвора на маслонаполненных вводах 110 кВ лишь в 2,5 раза замедляет увлажнение его изоляции за счет влаги из окружающего воздуха.

Попутно заметим, что масляный затвор воздухоосушителя трансформатора также не предохраняет находящийся в осушителе адсорбент от увлажнения за счет атмосферного воздуха.

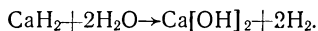
Таким образом, представление о том, что масло полностью защищает твердую изоляцию трансформаторов и других аппаратов от увлажнения или что вода, находящаяся под слоем масла, не испаряется, неправильно. Очевидно, такое мнение сложилось в связи со значительной разницей в скоростях поглощения влаги, пропитанной маслом, и сухой бумагой (картоном). Если в первом случае время для достижения определенной степени увлажнения определяется неделями, то во втором случае для этого достаточно нескольких часов.

Очевидно, что вполне надежная защита трансформаторной изоляции от увлажнения может быть обеспечена лишь при полной герметизации.

Известно большое число методов определения наличия воды в органических жидкостях, из которых наиболее приемлемыми для трансформаторных масел являются методы гидридкальциевый и Фишера. Эти методы отличаются вы-

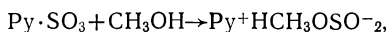
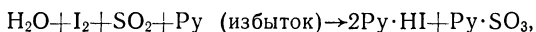
сокой чувствительностью и точностью и позволяют определить присутствие ничтожных количеств влаги в масле.

В СССР стандартизован гидридокальциевый метод (ГОСТ 7822-75), основанный на реакции



По количеству выделившегося газообразного водорода рассчитывают содержание влаги.

Метод Фишера получил также широкое распространение. Реактив Фишера представляет собой раствор йода, двуокиси серы и пиридина в метаноле:



где Py — пиридин $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

На рис. 7.8 изображена схема прибора для определения воды в трансформаторном масле по методу К. Фишера, рекомендуемому МЭК. Чувствительность метода 0,0002 % воды в масле (по массе), что превосходит чувствительность гидридокальциевого метода; расхождения

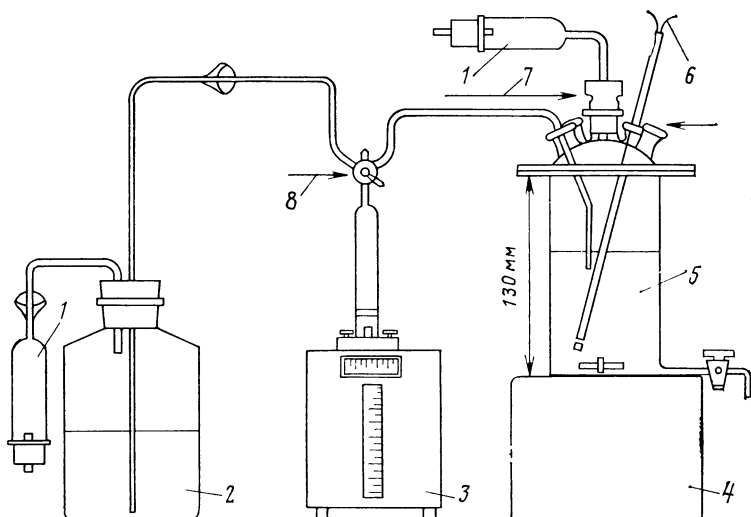


Рис. 7.8. Схема прибора для определения воды в масле по методу, рекомендуемому МЭК, с использованием реактива К. Фишера и электрометрическим определением конечной точки титрования:

1 — трубка с осушителем; 2 — реактив Фишера; 3 — прецизионная бюретка для титрования; 4 — магнитная мешалка; 5 — колба для титрования; 6 — электроды; 7 — ввод пробы масла; 8 — трехходовой кран

между параллельными определениями $\pm 10\%$. Аппаратурное оформление метода Фишера более сложно, чем гидридкальцевого. Кроме того, первый метод неприменим для окислившихся масел, поскольку реактив Фишера взаимодействует с продуктами окисления, содержащими группу ОН.

В [7.13] описаны прибор и одна из модификаций метода Фишера для определения влаги в масле. Данный метод в отличие от метода Фишера основан на титровании воды электрогенерированным йодом с амперометрическим определением конечной точки титрования, что существенно повышает сходимость результатов и упрощает проведение всего анализа.

Большое практическое значение имеют полевые методы определения влаги в маслах. В [7.14] описан портативный прибор фирмы Omnia Engineering Ltd, с помощью которого

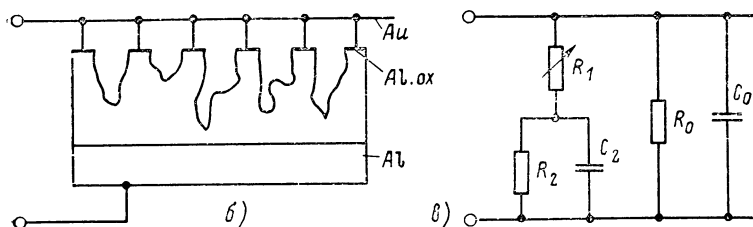
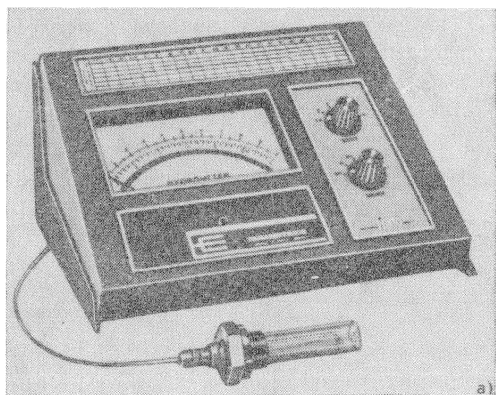


Рис. 7.9. Общий вид гигрометра типа «Panametrics» с датчиком (а); принцип действия датчика (б); принципиальная схема (а):

C_0 — емкость всего слоя окисленного металла; C_2 — емкость пористого слоя; R_0 — сопротивление исходного материала — окиси алюминия; R_1 — сопротивление боковой стенки пор; R_2 — сопротивление пористого слоя

го в пробе масла (500 мл) определяют относительную влажность. Относительной влажностью масла здесь называют отношение давления насыщенных паров воды в воздухе к давлению паров воды в масле, насыщенном влагой, при равных температурах. Продолжительность испытания 20 мин.

В ФРГ выпускается гигрометр для определения влаги в масле [7.15]. Датчик прибора помещают в испытуемое масло, в связи с чем отпадает необходимость в отборе проб (рис. 7.9,а). Чувствительный элемент датчика изготовлен из алюминия, покрыт пористым слоем окиси, на который напылен слой золота (рис. 7.9,б). Алюминий и золото являются электродами чувствительного элемента; пористый окисный слой электродов служит как емкостным, так и омическим сопротивлением (рис. 7.9,в). В зависимости от содержания воды в масле большее или меньшее число молекул воды диффундирует в поры слоя окиси алюминия, в связи с чем изменяется кажущееся сопротивление измерительного элемента, что регистрируется и преобразуется электронной схемой. Кроме того, прибор может давать сигнал для схемы дистанционного управления. Указывается, что прибор позволяет обнаруживать концентрацию влаги в масле от 0,000012 до 2,3 %.

В [7.16] предложены схемы приборов для определения влаги в потоке жидкости.

Для ориентировочной оценки количества влаги в масле (главным образом, находящейся в диспергированном состоянии) можно использовать способ, основанный на определении пробивного напряжения масла и сопоставлении данного значения с заранее найденной зависимостью пробивного напряжения от количества воды.

7.2. РАСТВОРИМОСТЬ ГАЗОВ В ТРАНСФОРМАТОРНОМ МАСЛЕ

При нормальных условиях в трансформаторном масле может раствориться значительное количество газа (табл. 7.1). Для характеристики растворимости данного газа в масле служат коэффициент абсорбции (или коэффициент Бунзена), который равен объему газа (при нормальных условиях) в единице объема масла, или же коэффициент растворимости, выраженный в объемных процентах

Растворимость углеводородных газов в трансформаторном масле снижается с повышением температуры тем больше, чем выше растворимость данного газа в масле. При увеличении температуры снижается также растворимость углекислого газа в масле. Растворимость азота, кислорода и углекислого газа в масле незначительно повышается при

Таблица 7.1. Растворимость некоторых газов в трансформаторном масле при 25 °С и 0,981 МПа (760 мм рт. ст.)

Газ	Химическая формула	К, % (в объемных долях)	Газ	Химическая формула	К, % (в объемных долях)
Шестифтористая сера	SF ₆	43	Водород	H ₂	7
Перфторпропан	C ₃ F ₈	39	Метан	CH ₄	30
Воздух	—	9,4	Этан	C ₂ H ₆	280
Азот	N ₂	8,6	Этилен	C ₂ H ₄	280
Кислород	O ₂	16	Ацетилен	C ₂ H ₂	400
Аргон	Ar	15	Пропилен	C ₃ H ₆	1200
Углекислый газ	CO ₂	120	Пропан	C ₃ H ₈	1900
Окись углерода	CO	9	Бутан	C ₄ H ₁₀	2000

росте температуры (рис. 7.10). На рисунке K — это отношение концентрации газа в масле к равновесной концентрации того же газа в пространстве над маслом (или так называемый коэффициент Оствальда). В соответствии с законом Генри масса m газа, растворенная в единице объема жидкости, при давлении p определяется уравнением $m = kp$, где k — коэффициент Генри: $k = KM/RT$ (M — молекулярная масса газа; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура).

Высокая растворимость углекислого газа в масле используется для того, чтобы в максимальной степени удалить газовые включения из изоляции трансформаторов высокого напряжения.

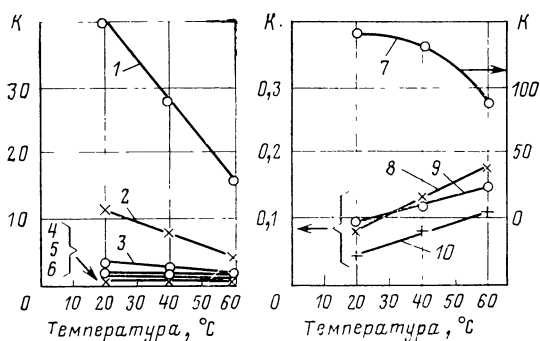


Рис. 7.10. Зависимость коэффициента распределения K , характеризующего растворимость данного газа в масле, от температуры:

1 — бутан; 2 — пропан; 3 — этан; 4 — этилен; 5 — ацетилен; 6 — метан; 7 — углекислый газ; 8 — кислород; 9 — окись углерода; 10 — азот

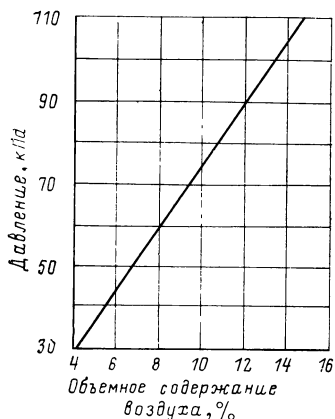


Рис. 7.11. Растворимость воздуха в трансформаторном масле при различных давлениях

В полулогарифмических координатах зависимость логарифма растворимости углекислого газа в масле (в состоянии насыщения) от обратного значения абсолютной температуры выражается прямой линией. Скорость насыщения масла газом зависит от высоты столба масла и размера поверхности соприкосновения газа с жидкостью.

При растворении воздуха в масле соотношение между входящими в состав воздуха газами изменяется. Так, воздух содержит по объему азота и кислорода соответственно 78 и 21%, а если он растворен в масле, то содержит по объему азота 69,8 и кислорода 30,2%. Равновесное содержание углекислого газа в масле над воздухом составляет по объему 0,01—0,03%, что соответствует обычной концентрации этого газа в воздухе. Растворимость газа в масле при данной температуре зависит от парциального давления газа (рис. 7.11). Изучение динамики этого процесса позволило установить [7.17], что при данном диаметре газового включения время полного растворения его в масле тем меньше, чем меньше остаточное давление газа, растворенного в масле (рис. 7.12).

Приведенные закономерности справедливы для случая бумажно-масляной изоляции, если диаметр газового вклю-

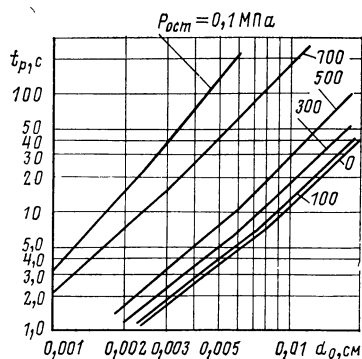


Рис. 7.12. Зависимость времени полного растворения газового включения в конденсаторном масле, дегазированном при различных остаточных давлениях:

d_0 — начальный диаметр включения; $p_{ост}$ — остаточное давление газа при дегазации масла, характеризующее степень насыщения масла газом (от 0 до 700 мм рт. ст.), t_p — время полного растворения газового включения, с

чения значительно меньше толщины масляной прослойки между слоями бумаги. Время растворения крупных газовых пузырьков, диаметр которых соизмерим с толщиной масляной прослойки, колеблется в значительных пределах.

Под влиянием электрического поля растворимость газа в трансформаторном масле может изменяться вследствие явления электрострикции. Хотя такие изменения и невелики, однако вероятность образования в связи с этим стабильного зародыша газового включения в насыщенном газом трансформаторном масле не исключена [7.18].

Генерация газовых пузырьков возможна также при вибрации в масле твердых тел. Вибрация приводит к появлению в масле локальных зон пониженного давления, в некоторых случаях — значительного размера, в которых растворенный в масле газ может выделяться в виде пузырьков. Появление разрежения обусловлено непрерывным изменением объема, вмещающего масло и ограниченного твердыми стенками, из которых одна, например, вибрирует. Учитывая практическую несжимаемость масла, изменение объема возможно только при вытеснении его или притоке. В связи с этим снижение до минимума различного рода вибраций в работающем трансформаторе позволит уменьшить вероятность возникновения газовых пузырьков и будет способствовать повышению электрической прочности изоляции.

Изучение закономерностей растворения газов в масле позволило вывести эмпирическую формулу для расчета времени, потребного для достижения заданной степени дегазации трансформаторного масла, %, в замкнутой системе [7.19]:

$$A = 100(1 - e^{t/\tau}),$$

где t — продолжительность обработки, ч; $\tau = V/L$, ч; V — полный объем масла, м³; L — производительность вакуумнасоса, м³/ч.

Известен ряд методов определения количества растворенных в масле газов. Наиболее широко применяется хроматографический. Для практических целей пригодны также манометрические методы в различных модификациях [7.20]. Простой и удобный метод определения содержания воздуха (или другого газа) в масле основан на глубокой дегазации масла под вакуумом при одновременном перемешивании с помощью вибратора [7.21]. На основании измерений величины давления в камере прибора до и после

опыта производится расчет содержания растворенного в масле газа.

Наконец, для определения малых количеств газа в масле и на небольших образцах перспективен масс-спектрометрический метод. Каждый максимум на спектре нумеруется в соответствии с его расположением на оси молекулярных масс и обозначает присутствие определенного газа [7.22].

ГЛАВА ВОСЬМАЯ

ТЕПЛОПЕРЕДАЧА В ТРАНСФОРМАТОРАХ И ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА МАСЕЛ

Во время работы трансформатора в его магнитопроводе и обмотках имеют место потери электрической энергии, в результате которых трансформатор нагревается.

При испытаниях могут быть измерены только средние значения температур обмотки; они ниже, чем температура наиболее нагретой точки обмотки, которая фактически определяет срок службы бумажной изоляции провода и должна приниматься в расчет при оценке продолжительности жизни изоляции.

Температурный градиент между маслом и окружающим воздухом устанавливается опытным путем. Можно рассчитать среднюю разность между температурой обмотки и температурой воздуха. Средний температурный градиент между поверхностью бака трансформатора и окружающим воздухом зависит от электрических потерь в обмотке и магнитопроводе.

При установившемся режиме и естественном охлаждении трансформатора температура масла в каждой горизонтальной плоскости имеет неизменное значение (рис. 8.1). При этом следует заметить, что только в граничных слоях масла (толщиной около 3 мм), непосредственно омывающих поверхность катушек и бака, происходят колебания температуры. Для того чтобы обеспечить достаточную продолжительность жизни изоляции трансформатора, важно быстрее снижать температуру, т. е. более интенсивно отводить теплоту от нагретого провода [8.1].

Коэффициент теплоотдачи помимо других переменных определяется физическими свойствами теплоносителя — плотностью, теплоемкостью, теплопроводностью и вязкостью [8.2].

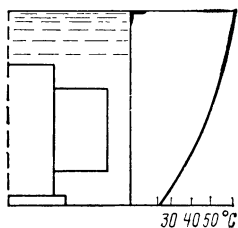


Рис. 8.1. Температура масла по высоте бака трансформатора

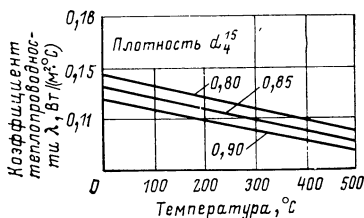


Рис. 8.2. Коэффициент теплопроводности трансформаторных масел различной плотности в зависимости от температуры:

$$\rho_4^{15} = \rho_4^{20} + 0,0006 (20 - 15)$$

Плотность товарных трансформаторных масел обычно варьируется в довольно узких пределах: 0,860—0,900.

С достаточной для многих практических задач точностью температурная зависимость относительной плотности масла определяется приближенно по уравнению

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \alpha (t - 20),$$

где ρ_4^t и ρ_4^{20} — относительная плотность при температуре t и 20°C соответственно; t — температура, для которой вычисляется плотность; α — температурная поправка плотности на 1°C .

ρ_4^{20}	α на 1°C	ρ_4^{20}	α на 1°C
0,8600—0,8699	0,000686	0,8800—0,8899	0,000660
0,8700—0,8799	0,000673	0,8900—0,8999	0,000647

Теплоемкость и теплопроводность трансформаторных масел зависят от температуры и связаны с плотностью масла.

На рис. 8.2. и 8.3. приведены соответствующие соотношения, заимствованные из [8.3].

Для определения коэффициента теплопроводности трансформаторных масел в интервале температур от 0 до 120°C можно пользоваться номограммами [8.4]; в необходимых случаях этот параметр определяют экспериментально.

Следует отметить, что коэффициент теплопроводности пропитанной маслом бумажной изоляции [$0,2 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$] в 3—4 раза меньше, чем коэффициент теплопроводности масла, и в 2000 раз меньше, чем коэффициент теплопро-

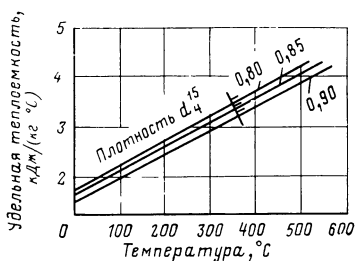


Рис. 8.3. Удельная теплоемкость трансформаторных масел различной плотности в зависимости от температуры

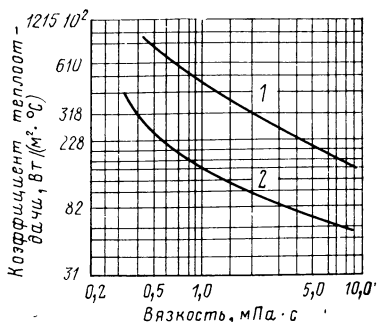


Рис. 8.4. Практические коэффициенты теплоотдачи теплообменных аппаратов в зависимости от скорости потока и вязкости теплоносителя [8.5]:
1 — 1,2 м/с; 2 — 0,3 м/с

водности меди. В связи с этим кривая распределения температур внутри обмотки трансформатора имеет ступенчатый вид.

Зависимость коэффициента теплоотдачи от вязкости жидкости приведена на рис. 8.4. Таким образом, уменьшение вязкости способствует лучшему отводу теплоты. В связи с этим в мировой практике наметилась тенденция в сторону снижения вязкости товарных трансформаторных масел по крайней мере до $20 \text{ мм}^2/\text{с}$ (сСт) при температуре 20°C при условии сохранения принятого значения температуры вспышки или даже некоторого снижения ее. Это достигается путем сужения температурных пределов кипения масляной фракции, а также подбора сырья.

Вязкость чистых углеводородов изменяется в широких пределах в зависимости от размера и структуры молекулы.

Опубликованные исследования позволяют сделать следующие заключения о связи между вязкостно-температурными характеристиками нефтяных фракций и отдельных углеводородов и их структурой.

Увеличение молекулярной массы парафиновых углеводородов приводит к повышению вязкости. Для ароматических углеводородов с повышением длины боковой цепи вязкость увеличивается примерно по параболическому закону (относительно числа атомов углерода в боковых цепях) (рис. 8.5).

Наличие циклов в молекулах углеводородов приводит к повышению их вязкости. Чем сложнее строение кольца, тем больше вязкость при данной молекулярной массе. Вязкость алкилзамещенных аромати-

ческих углеводов возрастает с увеличением числа боковых цепей [8.6].

Установлена функциональная зависимость между параметрами, определяющими вязкостные свойства масла, и его углеводородным составом, которая подтверждена экспериментально на примере большого числа образцов масла. Указывается, что, используя такую зависимость, можно на основании данных структурно-группового анализа масла вычислить значения его вязкости при любой температуре, превышающей температуру застывания масла [8.7].

Исследования, проведенные с различными масляными дистиллятами отечественных нефтей [8.8], показывают, что наилучшими вязкостно-температурными характеристиками обладают фракции масел, содержащие моноциклические нафтеновые с длинными боковыми цепями и парафиновые углеводороды. Удаление парафиновой части из таких фракций приводит обычно к возрастанию уровня вязкости.

Для ароматической части масла характерно улучшение вязкостно-температурных свойств при увеличении содержания углеводов с большим количеством атомов углерода в цепях.

Приведенные данные свидетельствуют, что структура углеводов определяет не только абсолютное значение вязкости их, но также и характер температурной зависимости вязкости. Эта характеристика имеет большое значение при применении масел в трансформаторах, устройствах для переключения под нагрузкой, а также в масляных выключателях.

Весьма важно, чтобы в условиях низких температур вязкость трансформаторного масла была как можно меньше; иными словами, кривая, характеризующая температурную зависимость вязкости масла, должна быть достаточно пологой. В противном случае при высокой вязкости масла в охлажденном трансформаторе будет затруднен отвод теплоты от его обмоток в начальный период после включения, что приведет к их перегреву. В переключающих устройствах трансформаторов и масляных выключателях увеличение вязкости масла создает препятствие для перемещения подвижных частей аппаратуры, что

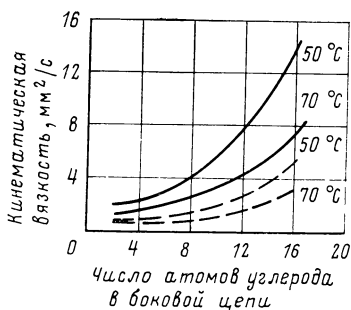


Рис. 8.5. Зависимости между вязкостью и длиной боковой цепи для алкибензолов (пунктирная линия) и β-алкилнафталинов (сплошная линия)

влечет за собой нарушение нормальной работы. В связи с этим в некоторых стандартах на трансформаторное масло нормируется вязкость при температуре -30°C .

Изменение вязкости трансформаторного масла в зависимости от температуры хорошо описывается уравнением Вальтера [8.9]

$$\lg \lg (v_k + 0,6) = p + m \lg T,$$

где v_k — кинетическая вязкость, $\text{мм}^2/\text{с}$ (сСт); T — температура, К; p и m — постоянные коэффициенты.

На основании этой формулы построена специальная номограмма, с помощью которой, зная вязкость масла при двух определенных температурах, можно приблизительно установить вязкость его при любой заданной температуре. В области высоких значений вязкости (т. е. при низких отрицательных температурах) номограммой можно пользоваться лишь до тех пор, пока масло остается ньютоновской жидкостью и не имеет места аномалия вязкости. При температуре ниже -20°C иногда наблюдаются отклонения значений вязкости от прямой на номограмме (см. рис. 1.1). Для большинства трансформаторных масел предел пользования номограммой соответствует вязкости примерно 1000 — $1500 \text{ мм}^2/\text{с}$ (сСт).

В некоторых случаях используют так называемую шкалу Ф [8.10]. При построении этой шкалы на ось абсцисс наносят температуру в равномерном масштабе. На ось ординат наносят шкалу вязкости таким образом, чтобы для данного трансформаторного масла, принятого за эталон, температурная зависимость вязкости характеризовалась прямой линией. Тогда для других трансформаторных масел зависимость вязкости от температуры также будет изображаться прямой линией. Это позволяет производить интерполяцию и экстраполяцию значений вязкости любого трансформаторного масла по двум опытными точкам (рис. 8.6).

Как видно из данных табл. 8.1, значение вязкости масел различного происхождения изменяется при положи-

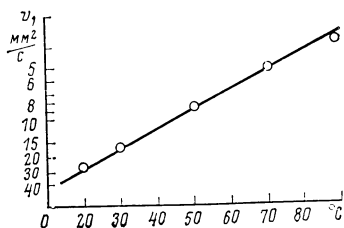


Рис. 8.6. Шкала Ф для интерполяции и экстраполяции вязкости трансформаторных масел при различных температурах по двум опытными точкам; при построении шкалы в качестве эталона использована опытная зависимость $v_k = f(t)$ для товарного масла из бакинских нефтей

Таблица 8.1. Вязкостно-температурная характеристика некоторых товарных трансформаторных масел

Масло	Вязкость кинематическая, мм ² /с (сСт), при температуре, °С									ρ_4^{20}	n_D^{20}	Структурно-групповой анализ масел, %				
	-60	-50	-40	-30	-20	+20	+50	+70	+90			C_a	C_H	C_{II}	K_a	K_H
Из анастасиевской нефти (серноокислотной очистки)	300 000*	22 600	3020	810	255	17,6	6,1	3,7	2,6	0,9000	1,4998	20,8	30,8	39,4	0,52	1,47
Из восточных сернистых нефтей (гидроочищенное)	65 000*	10 020	1890	990	358	22,2	7,2	4,4	—	0,8865	1,4975	23,7	25,3	51,0	0,73	0,83
Из смеси эмбенских нефтей с депрессором (серноокислотной очистки)	680 000*	33 600	4740	1060	286	22,8	7,6	4,5	—	0,8903	1,4950	13,2	45,4	41,4	0,38	1,72
Из смеси бакицких нефтей (серноокислотной очистки)	530 000	25 600	4250*	1010	300*	26,6	8,3	5,0	3,7	0,8832	1,4869	11,3	42,7	46,0	0,34	1,72
Импортное (французское) фирмы ЕССО	—	—	—	—	—	36,9	10,5	6,0	—	0,8756	1,4830	9,2	38,5	52,0	0,30	1,67
Импортное (английское) фирмы «Шелл»	1 360 000	49 100	6200*	1100	320*	28,0	8,9	5,1	3,4	0,8793	1,4810	8,0	45,0	47,0	0,24	1,85
Из восточных сернистых нефтей (фенольной очистки)	2 800 000*	64 800	3300	938	340	25,7	8,4	5,0	3,4	0,8610	1,4750	5,1	34,6	60,3	0,14	1,65
Из смеси эмбенских нефтей с депрессором (очищенное серным ангидридом)	—	—	—	—	—	18,8	6,8	4,2	2,7	0,8559	1,4702	0	39,5	60,5	0	1,70

* Данные получены экстраполяцией или интерполяцией.

Примечание. Вязкость в интервале температур 20—90 °С определялась в капиллярном вискозиметре, в области отрицательных температур—с помощью ротационного вискозиметра системы Воларовича.

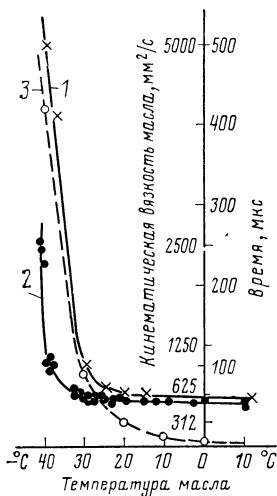


Рис. 8.7. Характеристики работы масляного контактора высокого напряжения с пружинным приводом при различных температурах: 1 — кривая зависимости времени перехода контактов из одного положения в другое от температуры масла при механических испытаниях контактора; 2 — то же при испытаниях на коммутационную способность; 3 — кривая зависимости вязкости масла, залитого в контактор, от температуры

вязкостью при рабочей температуре. Температурный градиент вязкости¹ для различных масел при положительных температурах не превышает $1 \text{ мм}^2/\text{с}$ на 1°C .

При отрицательной температуре значения вязкости различных масел возрастают весьма неравномерно. Так, температурный градиент вязкости составляет: в интервале от -20 до -30°C $60\text{--}70$, в интервале от -30 до -40°C $90\text{--}370$, в интервале от -40 до -50°C $800\text{--}6000$, а в интервале от -50 до -60°C достигает $50\,000 \text{ мм}^2/\text{с}$ на 1°C и выше. При изменении вязкости трансформаторных масел в области очень низких температур следует принимать во внимание явление аномалии вязкости.

¹ Температурный градиент вязкости выражается отношением изменения вязкости при переходе от одной температуры к другой к разности этих температур.

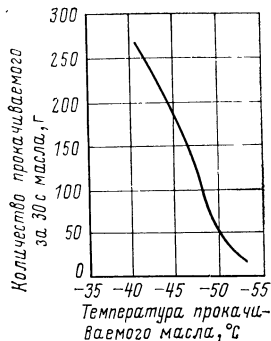


Рис. 8.8. Прокачиваемость трансформаторного масла из балаханской масляной нефти на моделирующей лабораторной установке в зависимости от температуры

тельных рабочих температурах (от 50 до 90°C) в довольно широких пределах: примерно в 2 раза. Лучшие условия отвода теплоты от активных частей трансформатора будут иметь место при использовании масел, обладающих наименьшей

Высокие значения вязкости масла надо учитывать при вводе в эксплуатацию мощных трансформаторов с формируемым (циркуляционным) охлаждением, в которых масло продолжительное время находилось под воздействием низких температур.

В масляных выключателях и контакторах устройств для регулирования напряжения под нагрузкой трансформаторов вязкость при низких температурах прямо определяет их работоспособность. На рис. 8.7 показано, что при температурах масла ниже -30°C нарушается работа высоковольтного масляного контактора. В связи с этим, например, в масляных выключателях предусматривается устройство для подогрева масла, которое включается в работу при понижении окружающей температуры до -25°C . Отсюда ясна важность показателя прокачиваемости масла при низкой температуре (рис. 8.8).

Температура застывания масла не определяет его работоспособность в высоковольтной аппаратуре. Только вязкость масла и связанная с ней прокачиваемость характеризуют эксплуатационные свойства масла при низких температурах. Температура застывания является весьма условным показателем, имеет чисто ориентировочное значение, и сохранение его в стандартах на трансформаторное масло обусловлено в известной степени отсутствием надежного и простого метода оценки низкотемпературных свойств трансформаторного масла.

Считают, что потеря подвижности нефтяного масла в подавляющем большинстве случаев связана с кристаллизацией парафиновых углеводородов, образующих кристаллическую сетку, внутри которой удерживаются жидкие углеводороды масла. Присутствие в трансформаторном масле даже небольшого количества твердого парафина резко повышается температура его застывания и увеличивается вязкость при отрицательных температурах.

Низкая температура застывания трансформаторных масел достигается путем применения для их производства беспарафинистых нефтей или глубокой депарафинизации сырья. Однако процесс депарафинизации относится к числу наиболее сложных и дорогостоящих и внедрен еще не на всех нефтеперерабатывающих заводах. В связи с этим при производстве трансформаторных масел из парафинистого сырья предлагали для обеспечения стандартной температуры застывания масла -45°C пользоваться присадками, понижающими температуру застывания масла, так называемыми депрессорами.

К таким присадкам относятся депрессоры парафлуо, сантопур, вольтоли, полиметакрилат-Д.

Механизм действия депрессоров до сих пор еще окончательно не изучен. Мнения различных исследований по этому вопросу не совпадают. Тем не менее большинство их сходятся в одном:

депрессорные присадки, добавленные в масло, препятствуют образованию кристаллической решетки и вызывают уменьшение размеров кристаллов парафинов и церезинов масла.

Депрессоры заметно снижают температуру застывания парафинистых масел, а также масел, из которых часть парафиновых углеводородов удалена, — так называемых частично депарафинированных масел.

Понижение температуры застывания масел при добавлении депрессора может составить от 5 до 30°C и более и зависит от концентрации присадки, количества парафина в масле, химической природе и структуры кристаллов парафина, вязкости масла.

Применение депрессоров в трансформаторных маслах следует считать вынужденной мерой. В Советском Союзе депрессорные присадки к трансформаторным маслам не применяются.

Прежде всего депрессоры, изменяя коллоидное состояние масла, вызывают коагуляцию и выпадение в осадок парафинов, что может служить причиной повышенных диэлектрических потерь в масле при его хранении, а также в масле трансформаторов, находящихся в резерве. Из масла, содержащего депрессор, при длительном воздействии низких температур возможно выпадение в осадок твердых парафинов, что может привести к засорению масляных каналов и ухудшению условий отвода теплоты. Наконец, из практики применения смазочных масел с депрессорами известны случаи повышения их температуры застывания на 10—15°C при длительном хранении зимой, при резких переменах температуры. Все это убедительно свидетельствует о нецелесообразности применения депрессоров в трансформаторных маслах. Необходимая температура застывания этих масел должна достигаться глубокой депарафинизацией сырья.

В заключение следует отметить, что в последнее время находят применение для некоторых типов масляных выключателей специального маловязкого масла с температурой застывания —65°C и температурой вспышки около 90—115°C. Использование такого рода масел, отличаю-

щихся низкой вязкостью при отрицательных температурах, позволяет значительно сократить расход электроэнергии на подогрев масляных выключателей и другой аппаратуры в зимнее время [8.12].

Наконец, заметим, что во избежание попадания кристаллов льда (последние могут образовываться при охлаждении увлажненного масла) в зоны воздействия электрического поля, что может служить причиной развития пробоя в масле, весьма важно, чтобы такие кристаллы не плавали в масле, а тонули и скапливались на дне трансформатора, где их присутствие не представляет опасности. Для осуществления этого в первую очередь требуется, чтобы плотность льда при данной температуре превосходила плотность масла при той же температуре [8.13].

ГЛАВА ДЕВЯТАЯ

КОРРОЗИОННЫЕ СВОЙСТВА ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ

Срок службы трансформаторов определяется десятками лет. В связи с этим вопросам защиты от коррозии черных и цветных металлов, находящихся в среде трансформаторного масла, уделяется большое внимание.

В трансформаторостроении применяются углеродистая и кремнистая стали, медь, алюминий, бронза, медно-фосфористый и оловянно-свинцовый сплавы. Для покрытий черных и цветных металлов используют цинк, олово, кадмий, никель и хром.

Коррозия металлов в среде трансформаторного масла прежде всего приводит к образованию мыл органических кислот, которые ускоряют окисление масла и обуславливают рост диэлектрических потерь.

В ряде конструкций коррозия металлов подвижных контактов переключающих устройств приводит к увеличению переходного сопротивления между контактами, что в свою очередь может вызвать их разогрев. Это особенно опасно для таких подвижных контактов, которые работают периодически, поскольку за отрезок времени между последовательными переключениями коррозия может быть существенной.

Но до сих пор нет стандартизованного метода оценки коррозионной агрессивности трансформаторных масел по отношению к металлам. Наиболее пригодны для этого (с точки зрения воспроизводимости реальных условий) статические методы, в которых окисление масла осуществляет-

ся достаточно продолжительное время (до 1000 ч) при температуре $+95^{\circ}\text{C}$ в присутствии того или иного металла. Изучение нами коррозии металлов в этих условиях показало, что сталь, кадмий, цинк, никель, хром мало разрушаются в среде окисляющего масла. Наиболее интенсивно протекает коррозия меди.

Коррозия различных металлов в трансформаторных маслах за 1000 ч при 95°C , г/м²

	Масло из смеси бакинских нефтей	Масло из сернистых нефтей (S=0,5%) фенольной очистки с 0,2% нонола
Медь	-1,6	-3,0
Олово	+0,27	+0,52
Оловянно-свинцовый припой	+0,25	+0,12
Ст2	+0,20	+0,14
Кадмий	+0,10	+0,13
Цинк	+0,05	+0,10
Никель	+0,05	+0,10
Хром	+0,05	+0,20

Примечание. „+“—увеличение массы пластины, „-“—потеря массы пластины.

Можно считать, что медь является наиболее чувствительным индикатором коррозионной агрессивности трансформаторных масел. Интересно, что масса пластинок из олова, его сплавов и большинства других изученных металлов в процессе испытания возрастает, что также обусловлено коррозией. Однако образующиеся при этом соли малорастворимы в масле и при отсутствии механического воздействия сохраняются на поверхности пластинок.

В результате воздействия окисляющего трансформаторного масла на медь на поверхности последней образуются пленки, обладающие электроизоляционными свойствами. Это удалось установить, измеряя с помощью чувствительного микроомметра переходное сопротивление между двумя медными пластинами, находящимися различное время в среде окисляющегося трансформаторного масла. Перед измерением пластины отмывались в спирто-бензольной смеси от осевшего на них осадка. Измерения производили в строго идентичных условиях (рис. 9.1).

Установлено, что переходное сопротивление

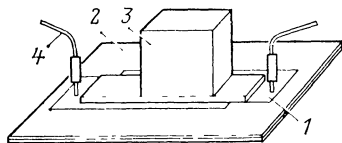


Рис. 9.1. Измерение переходного сопротивления между двумя медными пластинами:

1 — медные пластины, 2 — пластины из изоляционного материала, 3 — постоянный груз, 4 — щупы микроомметра

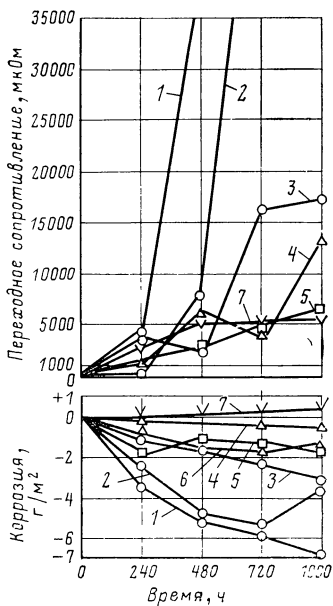


Рис. 9.2. Зависимость коррозии медных пластин и переходного сопротивления между ними от продолжительности окисления в различных трансформаторных маслах (окисление в статических условиях при температуре 95 °С): 1 — масло из сернистых нефтей (очистка 100% фенола; $S=1,0\%$), 2 — масло из сернистых нефтей (очистка 135% фенола; $S=1,0\%$); 3 — масло из сернистых нефтей (очистка 200% фенола; $S=0,58\%$) с 0,2% ионола; 4 — масло из сернистых нефтей (гидроочистка), 5 — масло из бакинских нефтей; 6 — масло из эмбенских нефтей, 7 — импортное масло (английское)

блюдается и у масла из бакинских нефтей, но только при достаточно большой концентрации ионола (0,5%). В этих случаях, как и в большинстве других, рост переходного сопротивления сопровождается увеличением коррозии меди.

По мере увеличения продолжительности окисления масла коррозия меди возрастает (рис. 9.2 и 9.3). Однако наступает момент, когда изменение массы медной пластины замедляется; это связано, очевидно, с оседанием на поверхности меди продуктов взаимодействия ее с кислыми компонентами масла, в результате чего увеличивается мас-

возрастает с увеличением продолжительности нахождения пластин в кислом масле. В маслах различного происхождения рост переходного сопротивления неодинаков (рис. 9.2). В маслах, полученных фенольной очисткой из восточных сернистых нефтей и не содержащих антиокислительных присадок, переходное сопротивление довольно быстро начинает превосходить значение 30 000 мкОм. В присутствии ионола в этом же масле процесс несколько замедляется. В масле из сернистых нефтей, подвергшемся гидроочистке, переходное сопротивление пластин возрастает медленно. Остальные масла (из бакинских и анастасиевской нефтей) занимают промежуточное положение. При введении в гидроочищенное масло ионола наблюдается парадоксальное явление — рост переходного сопротивления, причем тем больший, чем выше концентрация присадки (рис. 9.3). Это на-

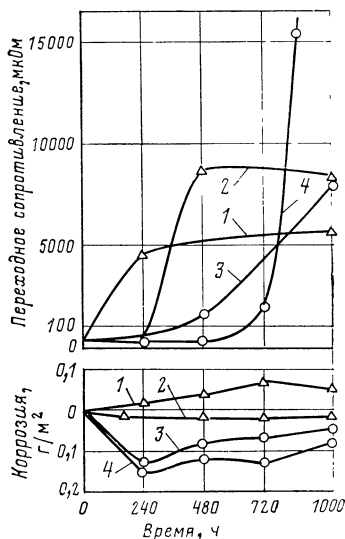
Таблица 9.1. Коррозия меди при различных соотношениях между размером ее поверхности S и массой окисляющего масла M

Условия окисления	S/M , см ² /кг	Коррозия меди в трансформаторных маслах, г/м ²		
		из сернистых нефтей фенольной очистки с 0,2% ионола	из бакинских нефтей	из анастасьевской нефти
В трансформаторе на стенде при 95 °С, 750 ч, $M=10 \cdot 10^3$ г, $S=10$ см ²	1·10	-3,9	-0,6	+0,2
В трансформаторе на стенде при 95 °С, 2500 ч, $M=25 \times 10^3$, $S=300$ см ²	12·10	-4,4	-1,6	—
В стеклянном сосуде при 95 °С, 1000 ч, $M=140$ г, $S=200$ см ²	1400·10	-3,0	-1,1	+0,2
В стеклянном сосуде при 95 °С, 1000 ч, $M=140$ г, $S=100$ см ²	700·10	-3,1	—	—

са пластин. Интересно, что при данной температуре коррозия меди мало зависит от соотношения между размером поверхности металла и объемом масла, в связи с чем в лабораторных опытах в небольших сосудах (140 г масла) и при стендовых испытаниях в трансформаторах емкостью 10 и 25 л масла получены значения одного порядка (табл. 9.1).

Как правило, с повышением температуры, при которой осуществляется контакт металла с маслом, коррозия возрастает. Это обусловлено влиянием температуры на скорость коррозион-

Рис. 9.3. Зависимость коррозии медных пластин и величины переходного сопротивления между ними от продолжительности окисления в трансформаторном масле из сернистой нефти (гидроочищенном) и концентрации в нем ионола (окисление в статических условиях при температуре 95 °С): 1 — масло чистое; 2 — масло+0,2% ионола; 3 — масло+0,3% ионола; 4 — масло+0,5% ионола



ного процесса, а также на скорость окисления масла и накопления коррозионно-агрессивных продуктов окисления (рис. 9.4).

Интенсивность коррозии меди зависит от особенностей химического состава масла.

В одних маслах, например сернистом (фенольной очистки), эмбенском, коррозия меди весьма значительна, в других (масло гидроочистки, импортное) она мало заметна.

При наличии в масле воды корродирующее действие таких кислот, как муравьиная, уксусная, масляная, повышается [9.1].

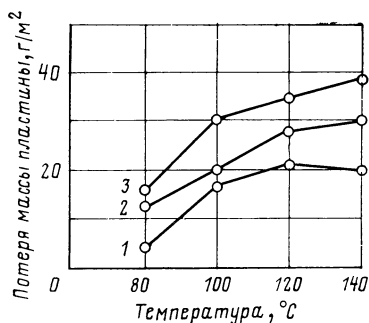


Рис. 9.4. Зависимость коррозии медно-свинцовых пластин от температуры в маслах различной кислотности:

1 — 1,09; 2 — 1,5; 3 — 2,7 мг КОН на 1 г масла

В [9.2] описаны опыты по выдержке масла с различным содержанием сернистых соединений в герметичном стеклянном сосуде без доступа воздуха (над маслом слой азота) в течение 10 дней при 100°C и напряженности электрического поля 5 МВ/м. Electroдами служили полированные медные пластинки размерами 20×10×0,8 мм. Установлено, что под действием электрического поля ускоряется коррозия меди, что оценивалось по увеличению содержания серы на медных пластинках (рис. 9.5).

Характерно, что в трансформаторных маслах которые обладают повышенной коррозионной агрессивностью по отношению к меди, нами наблюдалось резкое увеличение $\lg \delta$ масла.

Коррозия меди в трансформаторных маслах различного происхождения после 1000 ч окисления при 95°C

Происхождение масла	Коррозия меди, г/м ²	$\lg \delta$ масла при 70°C, 10 ⁻²
Из сернистых нефтей фенольной очистки (S=1,0%) без присадки	—6,9	Более 100
Из зернистых нефтей фенольной очистки (S=0,4%) с 0,2% ионола	—3,0	Более 100
Импортное (французское) фирмы ЕССО	—4,2	94,7
Из смеси бакинских нефтей кислотно-контактной очистки (S=0,13%)	—1,6	19,0

Из сернистых нефтей; получено методом гидроочистки ($S=0,14\%$)	+0,20	9,8
Импортовое (английское) фирмы „Шелл“	+0,40	5,2

По современным представлениям коррозия металлов в масле обусловлена воздействием на них перекисей и кислот. Роль перекисей сводится к окислению металла, а кислоты, взаимодействуя с окислами металлов, образуют мыла, растворимые в масле или же выпадающие в осадок. Присутствие таких мыл является причиной высоких диэлектрических потерь в масле. В образовании окислов металлов может принимать участие также растворенный в масле молекулярный кислород.

При отсутствии перекисных соединений коррозии меди не происходит (рис. 9.6, кривая 1), о чем свидетельствует сохранение первоначального значения $\text{tg } \delta$ масла.

При одновременном присутствии в масле меди и перекисных соединений $\text{tg } \delta$ масла возрастает в продолжение опыта примерно пропорционально концентрации перекисных соединений в масле (кривые 2 и 3).

Коррозионная агрессивность трансформаторных масел, не содержащих сернистых соединений, существенно зависит от особенностей углеводородного состава масел. Так, в [9.4] при окислении отдельных углеводородных фракций, выделенных из типичного трансформаторного масла бакинское месторождения, таких, как метано-нафтенная, легкая ароматическая, средняя ароматическая, наблюдался рост коррозии меди в масле, составляющий соответственно 0,19, 0,41, 0,85 г/м². Очевидно, это обусловлено тем, что по мере увеличения степени ароматичности фракций в окисленном масле возрастает доля ароматических гидроперекисей и ароматических кислот. Как известно, химическая активность ароматических кислот, характеризуемая показателем кислотности pKк , составляет 4,1 и ниже, доходя до 1,4 для многоосновных кислот. Показатель pKк для алифатических кислот, содержащих три и более атомов углерода в цепи, обычно равен 4,8—5,0, следовательно и химическая

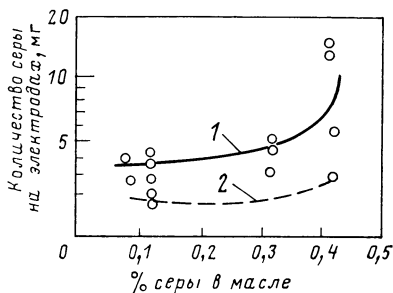


Рис. 9.5. Влияние напряженности электрического поля на коррозию меди в среде трансформаторных масел с различным содержанием серы:

1 — опыт в электрическом поле напряженностью 5 МВ/м; 2 — опыт в тех же условиях, но без поля

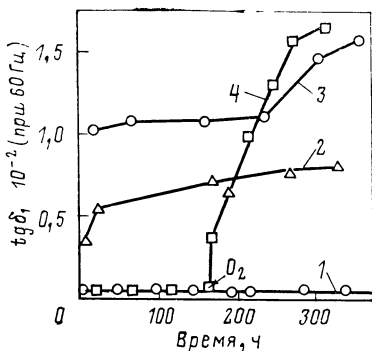


Рис. 9.6. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ электроизоляционного масла «Юни-вольт-35» фирмы «ЕССО» от продолжительности старения его при температуре 85°C (в вакууме):

1 — отсутствие перекисей в масле, поверхность меди 1600 см^2 на 1 л масла, 2 — концентрация перекисей в масле 1,85 моль/л, поверхность меди та же; 3 — концентрация перекисей в масле 3,6 моль/л, поверхность меди та же, 4 — в сосуд с маслом введено 18 моль/л кислорода; стрелкой обозначен этот момент

адсорбционной способностью по отношению к кислотам, прежде всего низкомолекулярным, которые вызывают наибольшую коррозию. Конечный результат зависит от количественного соотношения между скоростями этих одновременно протекающих процессов. Эти особенности следует учитывать при интерпретации результатов испытаний коррозионности трансформаторных масел.

Особо стоит вопрос, в какой степени сераорганические соединения масла оказывают влияние на его коррозионную агрессивность и рост переходного сопротивления контактных систем.

Наши опыты показали, что между количеством природных сернистых соединений, обычно содержащихся в трансформаторных маслах, и их коррозионной агрессивностью нет четко выраженной зависимости.

Следует подчеркнуть, что вопросы коррозионной активности различных типов сернистых соединений в среде трансформаторного масла, так же как и механизм этих процессов, еще нельзя считать вполне изученными.

В настоящее время лишь в отношении меркаптанов можно с уверенностью сказать, что они вызывают интенсивную коррозию меди в среде окисляющего трансформаторного масла [9.5, 9.6].

Ряд интересных данных о влиянии сернистых соединений на эксплуатационные свойства нефтяных продуктов обобщен в [9.7, 9.8].

активность таких кислот ниже. Существенное значение при оценке коррозионной агрессивности трансформаторных масел имеют данные о количественном выходе низкомолекулярных (водорастворимых кислот при окислении масел.

В связи с тем значением, которое имеют перекисные соединения в развитии процесса коррозии меди, становится понятным наблюдавшийся нами факт замедления коррозии в присутствии целлюлозных материалов. Как будет показано ниже, перекисные соединения активно воздействуют на целлюлозу, вызывая ее разрушение. В результате только часть всех перекисных соединений участвует в реакциях с металлом. Кроме того, целлюлозные материалы обладают высокой

ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ В ТРАНСФОРМАТОРОСТРОЕНИИ, НА СТАРЕНИЕ МАСЛА

Быстрое ухудшение качества трансформаторных масел в эксплуатации может происходить как из-за недостаточной химической стабильности масла, так и под воздействием конструкционных и изоляционных материалов трансформатора.

Жесткие требования, предъявляемые современным трансформаторостроением к качеству и долговечности изоляционных и других материалов, а также разработанная за последнее десятилетие широкая номенклатура новых материалов заставляют в каждом конкретном случае обоснованно подходить к их подбору.

Для оценки возможности применения различных материалов в среде трансформаторного масла была предложена методика [1.12], моделирующая основные условия работы масла в обычных и герметичных трансформаторах (за исключением электрического поля).

Старение осуществляется при температуре $+95^{\circ}\text{C}$ (такая температура является максимально допустимой для верхних слоев масла в трансформаторах) в течение 1000 ч в сосудах цилиндрической формы размером 200×36 мм. Такое соотношение между размером свободной поверхности масла и высотой столба его характерно для большинства типов трансформаторов.

В каждый сосуд помещают 140 г масла. Такого количества достаточно для определения обычными методами основных показателей масла. Для получения сравнимых результатов используются равновеликие поверхности каждого материала (по 210 см^2). Для основных материалов (меди, электротехнического картона, бумаги, трансформаторной стали, лаков) такое соотношение ($1,5 \text{ см}^2$ на 1 г масла) соответствует тому, что имеется в реальных трансформаторах.

Для моделирования условий, в которых масло работает в герметичных трансформаторах, производится длительное термостатирование при 95°C дегазированного масла совместно с твердыми материалами в запаянных сосудах при отсутствии кислорода. В таких условиях легко выявить влияние на масло различных материалов.

Для моделирования условий работы масла в трансформаторах обычного типа осуществляется окисление масла в открытых сосудах при свободном доступе воздуха к его поверхности в присутствии материалов.

10.1. ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОВ

Металлы находят широкое применение в трансформаторостроении. Для обмоток, шин используют медь или алюминий. Из сталей изготавливают баки, опорные и крепежные детали и другие узлы трансфор-

матора. Магнитопровод набирают из листов специальной кремнистой стали. Многие цветные металлы находят применение как антикоррозионные покрытия для черных металлов. В качестве примера приведены удельные поверхности (по отношению к массе масла) меди в трансформаторах различной мощности.

Удельная поверхность меди по отношению к массе масла в трансформаторах различной мощности [10.1]

Мощность трансформаторов, кВ·А	Отношение полной поверхности всего обмоточного провода к массе масла, м ² /кг	Мощность трансформаторов, кВ·А	Отношение полной поверхности всего обмоточного провода к массе масла, м ² /кг
300—500	0,136	120 000	0,28
2500	0,061	144 000	0,57
30 000	0,072	183 000	0,58
60 000	0,030	240 000	0,30
103 000	0,059		

Известно, что интенсивность каталитического действия металла в процессах окисления масел при прочих равных условиях зависит от размера поверхности металла.

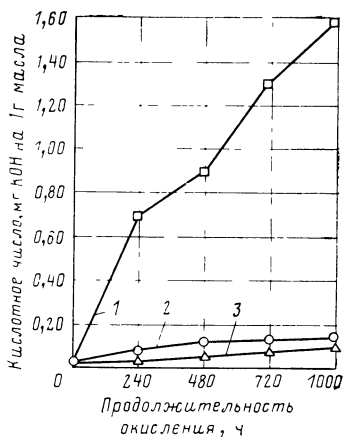


Рис. 10.1. Окисление трансформаторного масла из бакинских нефтей в присутствии медного провода, покрытого бумажной изоляцией, и такого же провода без изоляции (окисление в статических условиях при температуре 95 °С):

1 — масло+медный провод без изоляции; 2 — масло+медный провод с бумажной изоляцией; 3 — масло без медного провода

Окисление нефтяных масел, в числе трансформаторных, в присутствии металлов изучено довольно подробно [10.1, 10.2].

Наиболее активным катализатором окисления трансформаторного масла является медь. В отношении степени активности железа, алюминия, никеля, цинка, олова мнения отдельных исследователей расходятся. Это можно объяснить, с одной стороны, различием условий окисления масла, с другой — неодинаковой чувствительностью масел различного углеводородного состава к влиянию тех или иных металлов.

Весьма активно ускоряет окисление масла также медно-фосфористый припой (табл. 10.1). Другие металлы, применяемые в трансформаторостроении, — алюминий, сталь, олово, сплав олова со свинцом, кадмий, никель, — мало влияют на окисляемость масла.

В [10.3] показано, что каталитическая активность сплавов из латуни возрастает по мере увеличения содержания в них меди.

Хромированные стали и сплавы на основе титана индифферентны как катализаторы окисления масла.

Следует заметить, что $tg \delta$ масла является наиболее чувствительным параметром, позволяющим оценить влияние металлов на окисляемость масла; кислотные числа масел после окисления в присутствии каталитически малоактивных металлов практически не различаются, в то время как $tg \delta$ масел разнятся заметно.

В присутствии медного провода, плотно обмотанного несколькими слоями кабельной бумаги, наблюдаются меньшие изменения показате-

Таблица 10.1. Влияние металлов на окисление трансформаторного масла

Металл	Показатели качества масел после 1000 ч окисления при 95 °С			
	Кислотное число, мг КОН на 1 г масла	Содержание водорастворимых кислот, мг КОН на 1 г масла	Осадок, %	$tg \delta$ при $+70^\circ C$, 10^{-2}

Масло из смеси бакинских нефтей

Отсутствие металла	0,05	0,01	0,06	5,9
Медь	1,60	0,40	1,34	19,0
Сталь оцинкованная	0,09	0,02	0,02	8,0
Алюминий	0,05	0,01	0,07	8,0
Сталь трансформаторная	0,06	0,01	—	5,8
Оловянно-свинцовый припой	0,08	0,01	0,07	10,0
Медно-фосфористый припой	0,52	0,05	0,60	16,0
Ст2	0,06	0,01	0,08	7,3
Кадмий	0,07	0,02	0,03	7,7
Никель	0,07	0,02	0,05	8,1
Олово	0,07	0,02	0,04	9,2
Хром	0,11	0,03	0,03	12,5

Масло из сернистых нефтей ($S = 0,5\%$) фенольной очистки с присадкой 0,2% ионола

Отсутствие металла	0,03	0,02	0,10	2,9
Медь	0,56	0,17	0,30	Более 100
Сталь оцинкованная	0,04	0,02	0,12	7,3
Оловянно-свинцовый припой	0,11	0,02	0,13	3,2
Медно-фосфористый припой	0,66	0,09	0,40	Более 100
Ст2	—	0,02	0,15	11,7
Кадмий	0,03	0,01	0,08	3,3
Никель	0,06	0,02	0,07	5,7
Олово	0,05	0,02	0,06	3,8
Хром	0,12	0,02	0,01	12,4

лей масла, чем при таком же проводе, но без бумажной изоляции (рис. 10.1). Это связано с ухудшением условий диффузии масла к поверхности меди через слой бумаги, а также с влиянием процессов адсорбции продуктов окисления масла бумагой.

Активность меди в качестве катализатора окисления зависит от состояния ее поверхности.

Таким образом, при оценке воздействия металлов на процесс окисления трансформаторного масла следует принимать во внимание конкретные условия его работы в аппаратуре.

Не только металлы в чистом виде, но и их производные: окислы и соли органических кислот — мыла — способны ускорять окисление трансформаторных масел [10.1, 10.4], при этом в ряде случаев повышается $\text{tg } \delta$ масла (табл. 10.2).

Долгое время существовало мнение, что медь и железо, взятые при определенных соотношениях их поверхностей, так же как и смеси мыл этих металлов, в большей степени ускоряют окисление масла, чем каждый из этих металлов или мыл в отдельности [10.2]. Однако исследования [10.5] показали, что это справедливо лишь для малоочищенных масел. В случае окисления масел глубокой или даже средней степени очистки синергизм действия медных и железных мыл менее значителен (табл. 10.3). В случае металлов (не мыл), это, очевидно, объясняется тем, что каталитическая активность меди в процессе окисления масла велика и одновременно присутствие железа практически не оказывает влияния на скорость и глубину окисления.

Таблица 10.2. Влияние добавки мыл различных кислот на окисляемость трансформаторного масла из эмбенских нефтей (массовая концентрация мыл 0,001% по металлу)

Масло	Показатели качества масла после окисления по ГОСТ 981-80			
	Общая стабильность		Склонность к образованию низкомолекулярных кислот	
	Кислотное число окисленного масла, мг КОН на 1 г масла	Осадок после окисления, %	Летучие, мг КОН на 1 г масла	Нелетучие, мг КОН на 1 г масла
Без добавок	0,14	0	0,010	0,004
С добавкой:				
ацетата меди	1,02	0,13	0,072	0,080
нафтената меди	0,95	0,14	0,064	0,077
пальмитата меди	0,75	0,06	0,090	0,041
ацетата железа	0,40	0,04	0,048	0,022
нафтената железа	0,62	0,09	0,114	0,064
пальмитата железа	0,73	0,07	0,130	0,065

Таблица 10.3. Влияние добавки смеси нафтенатов металлов на окисляемость трансформаторных масел [10.16]

Катализатор	Показатели масла после окисления по методу МЭК (164 ч, 100°C)							
	Масло неглубокой очистки		Масло средней очистки				Масло глубокой очистки	
	О	К	О	К	О	К	О	К
Нафтенат меди, массовая концентрация 0,001% (по металлу)	0,20	0,70	0,17	0,45	0,12	0,41	0,14	1,05
Нафтенат меди + нафтенат железа, массовая концентрация каждого 0,0005% (по металлу)	0,51	1,00	0,30	0,61	0,11	0,40	0,20	1,11
Медный провод (диаметр 1 мм, длина 305 мм)	0,22	0,75	0,08	0,27	0,02	0,11	0,07	0,75

Примечание. О — массовое содержание осадка, %; К — кислотное число масла, мг KOH на 1 г масла.

В [10.6] показано, что при 110°C различные мыла в процессе окисления углеводородов различного строения обладают неодинаковой активностью.

Активность катализаторов в различных углеводородах [10.7]

Углеводороды	Катализатор	Степень окисления, мл O ₂
Парафиновые с длинными боковыми цепями	Отсутствует	0,25
	Стеарат меди	0,25
	„ железа	4,9
	„ кобальта	4,9
Тетралин	Отсутствует	12
	Стеарат меди	125
	„ железа	190

Вопрос о причинах различной каталитической активности металлов в процессе окисления масла нельзя считать полностью ясным. Наиболее изучен механизм каталитического действия металлов с переменной валентностью.

Последние в зависимости от их валентного состояния могут либо присоединять, либо отдавать один электрон какой-либо валентно насыщенной частице. Это приводит к образованию свободных радикалов, которые инициируют возникновение цепной реакции окисления [10.5, 10.6].

В [10.8] указывается, что более высокая каталитическая активность меди по сравнению с железом связана с большей термолабильностью первой, благодаря чему медь скорее переходит в растворимое в масле

Таблица 10.4. Влияние металлов на старение трансформаторного масла в отсутствие кислорода (температура 95°C)

Металл	Показатели масла после 1000 ч старения			
	Цвет (условные единицы)	Кислотное число, мг КОН на 1 г масла	Содержание водорастворимых кислот, мг КОН на 1 г масла	tg δ при температуре +70°C, 10 ⁻²
Масло без металла	100	0,01	Отсутствует	1,0
Медь	100	0,01	"	9,3
Ст2	100	0,01	"	3,9
Трансформаторная сталь	100	0,01	"	—

состояние. В результате ускоряется взаимодействие меди с перекисными соединениями и происходит дальнейшее развитие окислительного процесса.

Приведенные выше данные показывают, что из всех металлов, применяемых в трансформаторостроении, наиболее активными катализаторами окисления масла следует считать медь и ее сплавы. Алюминий, сталь, цинк, олово и его сплавы, кадмий, никель, хром незначительно ускоряют окисление трансформаторного масла. Производные металлов — окислы и соли органических кислот — мыла — в большинстве случаев является более активными инициаторами окисления масла, чем сами металлы.

В условиях, моделирующих работу масла в герметичных трансформаторах (при отсутствии кислорода над поверхностью масла), металлы, как этого и следовало ожидать, практически не оказывают влияния на изменения качества масла (табл. 10.4). Некоторое увеличение tg δ масла происходит за счет образования мыл при реакции металла с кислородсодержащими соединениями масла.

10.2. ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОЙ ИЗОЛЯЦИИ И КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

При изготовлении масляных трансформаторов применяются различные виды твердых изоляционных материалов. Электротехнический картон на основе целлюлозы используется для создания в масле барьеров, повышающих электрическую прочность изоляционных промежутков. Из этого материала изготавливают такие детали, как изоляционные шайбы, прокладки и др.

Кабельная бумага — основной изоляционный материал для медного обмоточного провода и отводов высокого напряжения.

В некоторых типах трансформаторов бумага используется в качестве изоляции между обмотками с различными потенциалами. Количество целлюлозных материалов в масляных трансформаторах весьма

Таблица 10.5. Влияние твердых изоляционных и конструкционных материалов на старение трансформаторного масла из бакинских нефтей

Материал	Показатели масла после 1000 ч старения при 95°C					
	В запаянных сосудах без воздуха			В открытых сосудах		
	Кислотное число	Содержание водорастворимых кислот	tg δ при 70°C, 10 ⁻²	Кислотное число	Содержание водорастворимых кислот	tg δ при 70°C, 10 ⁻²
	мг КОН на 1 г масла			мг КОН на 1 г масла		
Масло без материалов	0,02	0	1,0	0,02	0,004	3,4
Лакоткань ЛХМ	0,20	0,038	1,4	0,24	0,029	2,7
Резина маслостойкая (бутидиеннитрильная):						
полосовая	0,37	0,100	—	0,33	0,130	49,5
шайбы	0,19	0,100	—	0,13	0,100	Более 100
Резина кремнийорганическая Бр-129:						
термообработанная	0,02	0	0,7	—	—	—
нетермообработанная	0,25	0,090	0,6	—	—	—
Электротехнический картон ЭМ	0,01	0	2,0	0,04	0,004	3,2
Крепированная бумага	0,01	0	2,0	0,04	0,001	1,1
Армированная бумага ¹	0,02	0	0,8	—	—	—
Кабельная бумага	0,01	0	—	0,02	0,004	3,3
Ацелированная бумага	0,03	0	1,7	—	—	—
Оклеенная бумага	0,01	0	2,4	0,08	0,008	—
Тафтяная лента	0,01	0	—	0,04	0,008	2,7
Бакелит	0,03	0	3,9	0,02	0,004	7,2
Гетинакс	0,01	0	2,4	0,06	0,010	8,4
Магнезиальная замазка	0,01	0	3,3	—	—	—
Портландский цемент	0,01	0	3,0	—	—	—
Микалекс	0,01	0	2,8	—	—	—
Хлорвиниловая пленка ²	0,11	0,005	6,8	—	—	—
Гетинакс на основе слюдинита	0,04	0	1,5	0,02	0,004	3,5!
Бутвар	0,01	0,005	1,3	—	—	—
Дельта-древесина	—	—	—	0,03	0,005	2,2
Бук	0,01	0,002	—	0,02	0,001	2,6
Клен	—	—	—	0,03	0,002	1,7
Береза	—	—	—	0,04	0,003	3,0

¹ Бумага армирована штапельной ниткой

² После испытания пленка потемнела и стала очень хрупкой.

значительно. Учитывая полную поверхность соприкосновения их с маслом, можно говорить о значениях около 0,5—1,0 см² на 1 г масла для различных типов трансформаторов.

Для усиления механической прочности изоляции отводов высокого напряжения и других токоведущих частей трансформаторов применяется лакированная ткань или же крепированная бумага. В трансформаторах высокого напряжения на 1 г масла приходится до 0,3 см² поверхности этих материалов. При изготовлении отдельных деталей и узлов трансформатора используют гетинакс, бакелит, пластмассы, дерево, хлопчатобумажную ленту.

Наконец, в качестве уплотняющего материала для разъемных узлов трансформатора находит применение маслостойкая резина в виде пластин, полос, шайб и других деталей. Для закрепления металлических токоведущих стержней в фарфоровых изоляторах используют заливочные массы, такие, как магнезиальная замазка и портландский цемент.

Опубликованные до настоящего времени данные о влиянии твердых изоляционных и конструкционных материалов на старение масла довольно немногочисленны.

Стремление, с одной стороны, расширить область применения в трансформаторостроении новых синтетических материалов (пластмассы и другие полимеры), а с другой — избежать использования материалов, нестойких в нагретом минеральном масле, обуславливает интерес к этим вопросам.

Исследования авторов показали (табл. 10.5), что в условиях, моделирующих герметичные трансформаторы (при отсутствии кислорода), электротехнический картон, различные виды изоляционных бумаг, хлопчатобумажная лента, бакелитовые изделия, буковая древесина, гетинакс, микалекс не оказывают влияния на масло.

Другие материалы довольно интенсивно воздействуют на масло. В присутствии лакоткани марки ЛХМ значительно повышается кислотное число масла (на 0,18 кг КОН на 1 г масла) вследствие частичного растворения в масле кислых соединений, содержащихся в пропитывающей ткань лаке. Непригодной для применения в масле оказалась хлорвиниловая пленка. Интересно, что при высокой кислотности масла не произошло повышения $\text{tg } \delta$ масла.

При старении масла в контакте с изделиями из обычной маслостойкой резины наблюдается увеличение кислотного числа масла до 0,45 мг КОН на 1 г масла и ухудшение диэлектрических показателей. В масле обнаруживается обильный белый осадок, содержащий окись цинка, которая входит в число ингредиентов резины.

Набухаемость резины за 1000 ч пребывания в нагретом бакинском масле не превысила 10 %. Следует напомнить, что согласно техническим условиям на резиновые изделия, применяемые в масляных трансформаторах, оценка их маслостойкости производится по степени набухаемости после 72 ч пребывания в масле при температуре $+95^\circ\text{C}$, при

этом изменение массы резины не должно превышать 5—10 %. Очевидно, что такое кратковременное испытание маслостойкости резины, к тому же без учета изменения самого масла, далеко от совершенства и не гарантирует надежности и долговечности ее работы. На практике это иногда приводит к тому, что резина, получившая по стандартному методу оценку маслостойкой, после непродолжительного (обычно не более 1—2 лет) применения в качестве уплотняющего материала в масляных трансформаторах частично разрушается.

Очевидно, целесообразно нормировать показатели, лимитирующие влияние резины на масло, а также степень изменения ее механической прочности после достаточно длительного пребывания в нагретом масле. Заслуживающие внимания методические соображения по этим вопросам приведены в [10.9].

Набухаемость резины существенно зависит от химического состава масла и, как правило, возрастает в маслах с большим содержанием ароматических углеводородов. Это подтверждается исследованиями по влиянию масла МК-8 (аналогичного трансформаторному) на различные марки маслостойких резин (табл. 10.6).

Кремнийорганическая резина марки 5р-129, предварительно подвергнутая термообработке по специальному режиму, оказалась вполне индифферентной по отношению к маслу, причем ее набухаемость не превышает 13 %. Очевидно, на основе таких резин могут быть получены высокостойкие уплотняющие материалы для работы в масле.

Магнезиальная замазка и портландский цемент не влияют на кислотность и $\text{tg } \delta$ масла. Однако в масле происходит частичное механическое разрушение цемента.

В воздушной среде, в условиях, моделирующих условия работы трансформаторов обычного типа, изоляционные материалы на основе целлюлозы незначительно увеличивают кислотность масла. Следует отметить, что в таких условиях эксперимента картина изменения масла несколько искажается, поскольку продукты его окисления в значительной степени поглощаются изоляционными материалами. Чем большей плотностью обладает тот или иной материал из целлюлозы, тем меньше

Таблица 10.6. Влияние химического состава масла МК-8 на изменение массы резины. Опыты производились при температурах 100 и 120°C [10.16]

Условные образцы масла	Вязкость кинематическая при 50°C, мм ² /с (сСт)	Структурно-групповой состав масла, %					Содержание ароматических углеводородов, %	Анилиновая точка, °C	Изменение массы резины, %
		C _a	C _н	C _п	K _a	K _н			
A	6,0	21	33	46	0,65	1,28	35	64	+7,2
B	8,6	13	33	54	0,46	1,39	20	80	+0,4
C	6,1	5	28	67	0,18	1,31	15	88	-4,2



Рис. 10.2. Влияние изоляционных и конструктивных материалов на появление водорастворимых кислот в трансформаторном масле

его адсорбционная способность. По этой причине например, при более плотной конденсаторной бумаге показатели масла изменяются в большей степени, чем при кабельной бумаге, обладающей меньшей плотностью.

При оценке глубины окисления масла по количеству поглощенного кислорода удается достаточно отчетливо выявить ускоряющее действие целлюлозных материалов на процесс окисления масла.

При окислении масла в присутствии лакоткани ЛХМ увеличивается кислотность масла, а в присутствии резины наряду с этим наблюдается рост диэлектрических потерь в масле. По абсолютным значениям полученные результаты близки к данным опытов, проводившихся при отсутствии кислорода. Это позволяет считать, что резина и лакоткань не являются активными катализаторами окисления масла. Выделение из этих материалов некоторых ингредиентов в масло является основной причиной изменений последнего.

Дерево применяется в трансформаторах в основном как конструкционный и отчасти как электроизоляционный материал. Наиболее широко используется бук. По нашим данным клен и береза практически не оказывают влияния на старение масла (см. табл. 10.5). Некоторая разница в степени воздействия на масло этих пород дерева, по всей вероятности, обусловлена неодинаковой пористостью их.

Деревопластики — весьма перспективный материал для замены дерева в трансформаторостроении. В последние годы в мировой практике эта тенденция проявляется все шире. Механические характеристики деревопластиков выше, чем у бука, а технология изготовления деталей из них более экономична, чем из деревянных. При выборе сорта деревопластика следует обращать внимание, чтобы материал не расслаивался при нагревании в среде масла.

На диаграмме на рис. 102, в которой в качестве критерия действия на масло данного материала принято содержание в масле водорастворимых кислот, образовавшихся при старении, приведены сводные данные по основным материалам, применяемым в трансформаторах.

ГЛАВА ОДИННАДЦАТАЯ

ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА НА СТАРЕНИЕ ТВЕРДЫХ ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

11.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

Окисление масла в трансформаторе сопровождается разрушением твердой изоляции, основную массу которой составляют материалы, изготовленные на основе целлюлозы. Опыт показывает, что быстрее всего разрушаются электроизоляционная бумага и хлопчатобумажная ткань.

Срок службы трансформатора в основном определяется разрушением твердой изоляции, так как жидкий диэлектрик в течение периода эксплуатации трансформатора может меняться неоднократно. К концу эксплуатации бумага приобретает коричневый цвет и становится хрупкой. Возникающие в трансформаторе в режимах коротких замыканий продольные электродинамические усилия вызывают повышенное смещение изношенной бумажной изоляции в местах прилегания ее к межкатушечным прокладкам. В конечном счете изменения механических свойств и химической структуры бумаги способствуют развитию электрического пробоя; увеличивается опасность возникновения межвитковых замыканий в обмотке трансформатора, приводящих к аварии.

Для нахождения путей повышения долговечности целлюлозных материалов важно правильно оценивать роль от-

дельных факторов, таких, как температура, электрическое поле, кислород, продукты окисления масла, в том числе вода, действие которых в совокупности определяет скорость старения изоляции при работе в среде масла.

Одним из решающих факторов старения изоляции является температура [11.1, 11.2].

В первом приближении скорость старения целлюлозной изоляции трансформаторов можно оценить, используя известное уравнение Аррениуса, описывающее зависимость скорости химических реакций от температуры. Типичные кривые, построенные на основе этого уравнения, показаны на рис. 11.1 [11.3]. Однако в реальных условиях разложение целлюлозы протекает при одновременном воздействии ряда факторов, действующих синергетически. Это приводит к значительным отклонениям экспериментальных данных от тех результатов, которые получают экстраполяцией на основании закона Аррениуса. В связи с этим при оценочных испытаниях новых сортов целлюлозной изоляции для трансформаторов температура испытания не должна значительно отличаться от рабочей, хотя и следует учитывать, что продолжительность старения в лабораторных условиях должна быть ограничена разумными пределами.

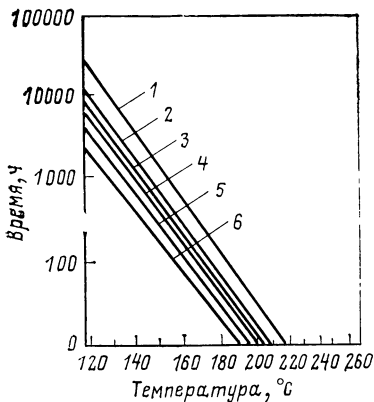


Рис. 11.1. Кривые старения электроизоляционных бумаг. В качестве критерия срока службы бумаги принято время, необходимое для достижения остаточной механической прочности 20, 50 и 75% при данной температуре:

1 — бумага с повышенной теплостойкостью при остаточной механической прочности 20%; 2 — то же, но при остаточной механической прочности 50%; 3 — обычная бумага при остаточной механической прочности 20%; 4 — бумага с повышенной теплостойкостью при остаточной механической прочности 75%; 5 — обычная бумага при остаточной механической прочности 50%; 6 — то же при 75%

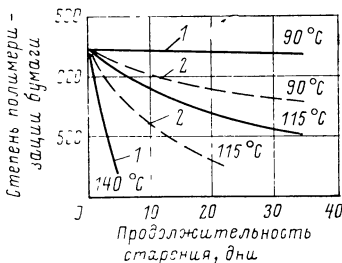


Рис. 11.2. Старение крафт-бумаги в масле при наличии над его поверхностью кислорода и без него при различных температурах.

1 — опыты без кислорода, 2 — опыты при наличии кислорода

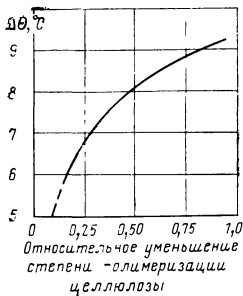


Рис. 11.3. Изменение приращения температуры $\Delta\theta$, обуславливающее удвоение скорости старения бумаги в зависимости от достигнутой при этом степени старения (оценивается по достигнутой относительной степени полимеризации)

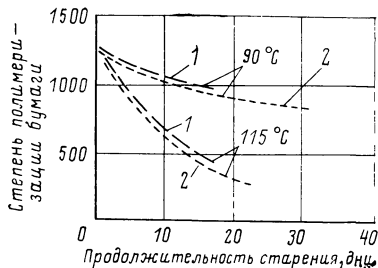


Рис. 11.4. Старение крафт-бумаги в масле:

1 — предварительно окисленном (в вакууме); 2 — соприкасающемся с кислородом

Быстрое снижение механической прочности кабельной бумаги в масле наблюдается при 105—110 °C. Такую температуру считают предельно допустимой для нестабилизированных целлюлозных материалов. Если условно принять, что срок службы трансформатора (на основании данных по износу кабельной бумаги) при 95 °C равен 20 годам, то при 120 °C он составит только 2,2 года, а при 145 °C — всего 3 мес [11.1].

В тех случаях, когда старение изоляционной бумаги в масле протекает без доступа кислорода, разложение ее при сравнимых температурах замедляется (рис. 11.2) [11.4]. Для таких условий установлена определенная зависимость (рис. 11.3) [11.3] приращения температуры $\Delta\theta$ от величины относительной степени полимеризации бумаги, оценивающей ее старение. Эта зависимость носит экспоненциальный характер [11.2].

Ускоренное старение целлюлозной изоляции в масле в присутствии кислорода обусловлено главным образом воздействием продуктов окисления масла. О справедливости этого убедительно свидетельствуют данные, приведенные на рис. 11.4, взятом из [11.4].

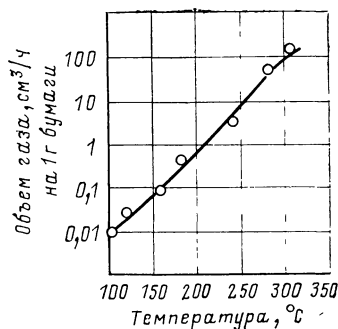


Рис. 11.5. Количество газа, выделяющегося при термическом разложении крафт-бумаги в вакууме при различных температурах

Заметного действия молекулярного кислорода как непосредственного окислителя целлюлозы не удалось обнаружить. По-видимому, совершенно игнорировать его нельзя, однако этот фактор старения следует все же считать второстепенным.

Старение целлюлозной изоляции (без масла) — относительное уменьшение разрывного усилия, %, в атмосфере азота и кислорода

	Кабельная бумага	Киперная лента
Азот	1	4
Кислород	2	14,5

Следует заметить, что разложение бумаги происходит также при длительном нагревании ее в вакууме. Установлено, что количество воды, выделяющейся в таких условиях, составляет $[г/(кг \cdot ч \cdot 10^3)]$ при температуре 80 °С 0,00012, при 100 °С 0,0025, при 150 °С 1,24 при 180 °С 27,5, при 200 °С 170 [11.5]. Одновременно происходит выделение газов — углекислого и окиси углерода (рис. 11.5).

До настоящего времени нет общепринятой точки зрения по вопросу о том, какие именно продукты окисления являются наиболее агрессивными по отношению к целлюлозной изоляции [11.4].

Чтобы составить себе первоначальное представление о воздействии на изоляцию тех или иных продуктов окисления масла, важно располагать данными о способности изоляции адсорбировать такие продукты¹. Такие сведения необходимы и для расчетов сложной композиционной изоляции, которую образуют пропитанные маслом целлюлозные материалы. Известные аналитические формулы, характеризующие электрические свойства бумажно-масляной изоляции, справедливы лишь для исходного состояния [11.7]. Вследствие адсорбции бумагой полярных продуктов из окисляющегося масла эти соотношения могут существенно изменяться.

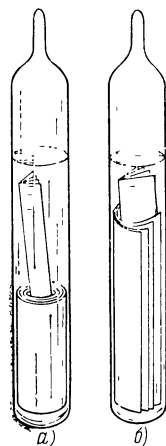
В [1.12] приведены данные, характеризующие количественно процесс поглощения кабельной бумагой и электротехническим картоном химически чистых органических кислот.

Опыты, проводившиеся в запаянных сосудах с маслом (рис. 11.6), позволили установить, что бумага и картон обладают явно выраженной избирательной адсорбционной способностью по отношению к различным органическим кислотам. С увеличением молекулярной массы кислот

¹ В связи с пористым строением изоляционные бумаги и картоны можно отнести к разряду адсорбентов.

Рис. 11.6. Запаянные сосуды с изоляционными материалами, применяющиеся для изучения адсорбции:

а — с кабельной бумагой; б — с электротехническим картоном



адсорбция их бумагой и картоном уменьшается (рис. 11.7, а).

Наиболее интенсивно низкомолекулярные кислоты адсорбируются целлюлозной изоляцией в начальный период (рис. 11.7, б), в дальнейшем скорость этого процесса замедляется. Кинетические кривые имеют экспоненциальный вид.

Кабельная бумага обладает способностью адсорбировать довольно значительные количества низкомолекулярных кислот из раствора их в масле. По нашим данным при 60 г такой бумаги концентрация уксусной кислоты в 160 г масла за 1000 ч уменьшилась (по кислотному числу) на 7,5 мг КОН на 1 г масла. Такую особенность целлюлозных материалов следует принимать во внимание при интерпретации результатов окисления масла в их присутствии.

Рассматривая адсорбцию мыл (рис. 11.7), следует отметить, что нафтенат меди адсорбируется бумагой и картоном более интенсивно, чем нафтенат железа. Нафтенаты

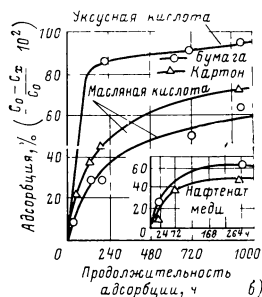
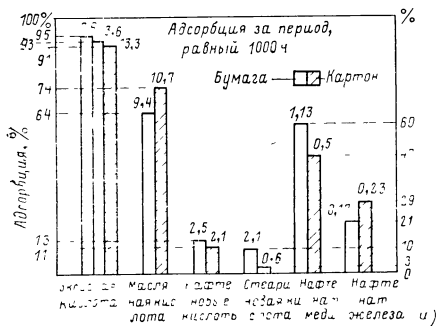


Рис. 11.7. Адсорбция кабельной бумагой и электрокартоном растворенных в трансформаторном масле кислот и мыл:

С нафтенатом меди адсорбция происходит за период, равный 264 ч; C_0 — начальная концентрация кислот и мыл в масле (ммоль/л); C_x — концентрация кислот и мыл в масле (ммоль/л) спустя 10 сут. с начала опыта; цифры над колонками на рис. 11.7, а показывают изменения концентрации кислот и мыл $C_0 - C_x$ (ммоль/л)

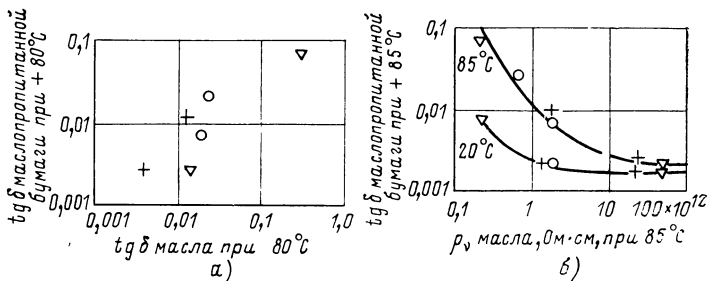


Рис. 11.8. $\text{tg } \delta$ масел, содержащих различные примеси, и бумаги, пропитанной этими маслами (а); зависимость ρ_v масел, содержащих различные примеси, от $\text{tg } \delta$ бумаги, пропитанной этими маслами (б):
 ∇ — битум; \circ — эластомеры; + — жирные кислоты

в свою очередь адсорбируются изоляцией значительно сильнее, чем нафтеновые кислоты, из которых они получены. Кинетические кривые адсорбции нафтенатов имеют такой же экспоненциальный вид, как и кривые адсорбции кислот.

Адсорбция изоляцией мыл сопровождается снижением диэлектрических потерь масла при одновременном росте потерь в твердой изоляции. Очевидно, с подобного рода явлениями связаны наблюдаемые в эксплуатации случаи повышения $\text{tg } \delta$ изоляции трансформаторов (и соответственно случаи снижения ее сопротивления) при работе последних с маслами, имеющими большой $\text{tg } \delta$. Установлено [11.8], что коллоидные частицы, находящиеся в свободном масляном слое, обуславливают повышение $\text{tg } \delta$ пропитанной этим маслом бумаги. В то же время не найдено строгой зависимости между величинами $\text{tg } \delta$ масла и $\text{tg } \delta$ пропитанной этим маслом целлюлозной изоляции. Для этих

случаев удалось установить связь между $\text{tg } \delta$ маслопропитанной бумаги и ρ_v (при определении на постоянном токе масла (рис. 11.8).

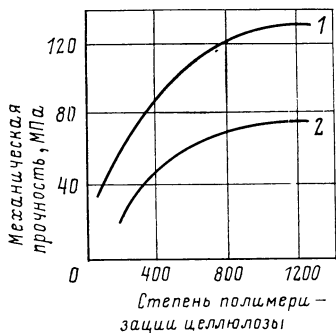
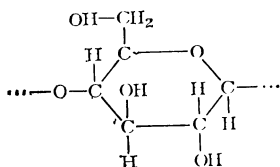


Рис. 11.9. Зависимость между степенью полимеризации целлюлозы и ее механической прочностью:

1 — электротехнический картон; 2 — кабельная бумага (плотность 800 кг/м^3)

Механизм адсорбции бумагой и картоном кислот и мыл из их растворов в масле можно представить следующим образом.

Как известно, бумага и картон состоят из волокон природных полимеров целлюлозы, основу которых составляют глюкозные единицы. Последним приписывают следующее строение.



Гидроксильные группы глюкозных колец целлюлозы можно рассматривать как центры, вокруг которых осуществляется закрепление посредством водородных связей различных полярных молекул — кислот, спиртов, воды и др.

Рассмотрим влияние на старение целлюлозных материалов отдельных соединений из числа тех, которые обычно содержатся в составе продуктов окисления масла.

Действие продуктов окисления на твердую изоляцию легче всего проследить на примере кабельной бумаги и хлопчатобумажной ленты. Эти материалы отличаются относительно невысокой механической прочностью (по сравнению, например, с электротехническим картоном), в силу чего изменения их прочности могут быть легче обнаружены. Опыты проводились в запаянных сосудах с атмосферой азота над маслом, а также в открытых сосудах при свободном доступе кислорода воздуха к поверхности масла в течение 720 ч при температуре 95 °С [11.9].

При большей продолжительности опытов разрушение изоляции оказывается настолько значительным, что снижается воспроизводимость определения ее механических характеристик.

Концентрация кислот в масле соответствовала кислотному числу 1 мг КОН на 1 г масла; остальные соединения были взяты в виде растворов такой же молярной концентрации (для некоторых соединений указанные концентрации значительно больше, чем те, которые имеют место в эксплуатационных условиях). Такой прием оправдан необходимостью наиболее четко выявить действие отдельных компонентов на изоляцию.

Механизм старения целлюлозы сложен и недостаточно изучен. Предполагают, что процесс начинается с гидролиза, в дальнейшем происходит окисление с разрывом молекулярных цепей и размыканием глюкозных колец, выделе-

нием воды, углекислого газа, окиси углерода, образованием кислых соединений. Чем больше глубина старения целлюлозы, тем больше степень расщепления глюкозных цепей [11.4]. Этот процесс в известной мере оценивается по изменению таких химических показателей, как степень полимеризации целлюлозы, медное и кислотное числа, а также по снижению механической прочности материалов из целлюлозы.

Известна [11.10] определенная корреляция между механической прочностью целлюлозной изоляции и степенью ее полимеризации (рис. 11.9). Электрическая прочность пропитанной маслом бумаги в результате ее старения практически не изменяется, поскольку разрушенные участки бумаги немедленно заполняются маслом. Таким образом, в данном случае электрические показатели не могут служить индикаторами старения. Старение кабельной бумаги и хлопчатобумажной ленты оценивалось на основании изменений их механических характеристик.

11.2. ВЛИЯНИЕ ПЕРЕКИСЕЙ, КИСЛОТ И ВЛАГИ

При отсутствии кислорода (табл. 11.1 и рис. 11.10) гидроперекись изопропилбензола (гипериз) не оказывает значительного влияния на механическую прочность изоляции.

На примере одной из наиболее активных низкомолекулярных органических кислот — уксусной — было установлено, что в концентрации, соответствующей кислотному числу масла 0,1 мг КОН на 1 г масла, последняя практи-

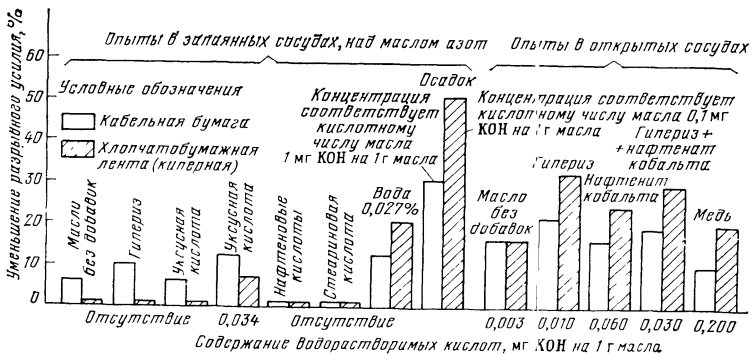


Рис. 11.10. Влияние продуктов окисления трансформаторного масла из бакинских нефтей на прочность целлюлозной изоляции (Условия испытаний: температура 95 °С, продолжительность 720 ч)

Таблица 11.1. Влияние некоторых продуктов окисления трансформаторного масла на прочность целлюлозной изоляции при отсутствии кислорода (условия опытов: температура 95°С, продолжительность 720 ч)

Используемый объект	Показатели масла		Массовое содержание воды, %	Относительное уменьшение разрывного усилия, %		Относительное уменьшение числа двойных переносов бумаги, %
	Кислотное число	Содержание водорастворимых кислот		кабельной бумаги	киперной ленты	
<i>Запаянные сосуды, заполненные маслом; над зеркалом масла—азот</i>						
Масло без добавок	0,014	Нет	Менее 0,0010	6	0	3
Масло с добавкой: гипериза	0,015	„	Менее 0,0020	10	0	38
уксусной кислоты (кислотное число масла 0,1 мг КОН/г)	0,013	„	0,0010	6	0	55
уксусной кислоты	0,080	0,034	0,0025	12	7	86
смеси нафтеновых кислот ¹	1,000	0,005	Менее 0,0010	0	0	9
стеариновой кислоты	1,000	Нет	Менее 0,0010	0	0	10
воды (над маслом 100%-ная влажность, +20°С)	0,017	0,003	0,0050	7	0	0
воды (над маслом 100%-ная влажность, +95°С)	0,013	Нет	0,0270	12	20	74
<i>Запаянные сосуды, заполненные азотом; масла нет</i>						
Изоляция чистая	—	—	—	1	2	49
Добавки:						
оксикислоты № 1*	—	—	—	29	49	100
асфальтены № 1*	—	—	—	26	53	100
оксикислоты № 2**	—	—	—	53	55	100
асфальтены № 2**	—	—	—	65	56	100

¹ Кислотное число масла 1 мг КОН на 1 г масла.

* Выделены из осадка, полученного при окислении бакинского масла при 95°С в присутствии меди.

** Выделены из осадка, полученного при окислении того же масла при 150°С.

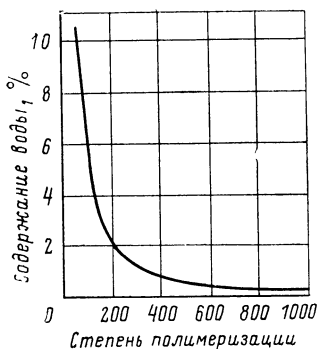


Рис. 11.11. Образование влаги при термическом разложении крафт-бумаги

чески не оказала влияния на разрушение изоляции. При содержании уксусной кислоты в масле, отвечающем его кислотности 1 мг КОН на 1 г масла, удается обнаружить неглубокое старение целлюлозных материалов.

Наличие в масле высокомолекулярных кислот — стеариновой и смеси нафтеновых (при кислотном числе масла 1 мг КОН 1 на г масла) — не влияет на механические характеристики изоляции. В пропитанной маслом бумажной изоляции силовых трансформаторов содержится 0,8—4,7% влаги; нижний предел относится к новым трансформаторам, верхний — к находящимся в эксплуатации. В изоляции измерительных трансформаторов, работающих при небольшом превышении температуры масла над температурой окружающего воздуха, содержание воды значительно выше — в среднем 7,4% [11.2].

Увлажнение изоляции трансформаторов происходит в силу ряда естественных процессов — термического разложения самой бумаги (рис. 11.11), окисления масла, «дыхания» трансформатора, которое происходит при изменении температурного равновесия между маслом и окружающей средой, несовершенства уплотнений и т. п. В новом, хорошо высушенном трансформаторе содержание влаги в изоляции не превышает 0,8%.

В [11.2] установлен приближенный закон, справедливый для концентрации влаги в бумажной изоляции в пре-

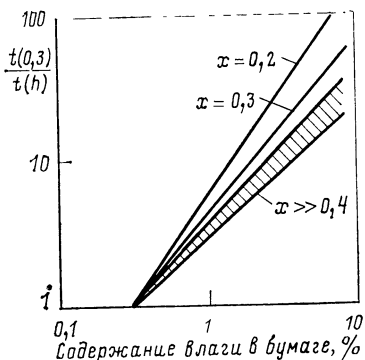


Рис. 11.12. Влияние содержания влаги h в бумаге на ее термическое старение для различных значений достигнутой степени старения (x — относительное снижение степени полимеризации целлюлозы)

$t(0,3)/t(h)$ — отношение времени, потребного для достижения определенной степени старения бумаги, содержащей 0,3% влаги, ко времени, необходимому для такого же разрушения бумаги при содержании влаги h , в процентах

делах 0,3–7%, согласно которому скорость разложения бумаги пропорциональна количеству содержащейся в ней воды (рис. 11.12). Соответствующие испытания проводились в герметически закрытых сосудах.

По нашим данным при содержании в масле 0,027% растворенной воды и температуре 95°C отмечается заметное ухудшение механических характеристик изоляции (см. табл. 11.1 и рис. 11.10). Такое значительное увлажнение масла встречается лишь в исключительных условиях (высокая температура окружающего воздуха и 100%-ная относительная влажность). В обычных условиях работы трансформаторов содержание влаги в масле находится в пределах 0,003–0,010%.

При атмосферном давлении по прошествии определенного промежутка времени, длительность которого зависит от температуры, достигается состояние динамического равновесия между влагой, находящейся в воздушной среде над маслом, влагой, растворенной в масле, и влагой содержащейся в бумаге.

Для количественной оценки содержания воды в отдельных составляющих системы воздух — бумага — масло можно пользоваться графиком на рис. 11.13. Получаемые при этом данные близки к наблюдаемым на практике [11.2].

Оценивая опасность увлажнения масла, следует принимать во внимание, что, когда трансформатор постоянно находится под нагрузкой и температура масла (и меди) существенно превосходит температуру

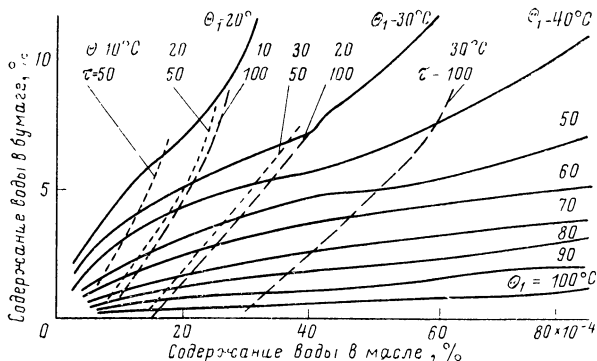


Рис. 11.13. Равновесное распределение влаги в системе воздух — масло — бумага в зависимости от содержания ее в масле и воздухе, окружающем бумагу:

Θ_1 — температура масла, Θ — температура воздуха; τ — относительная влажность воздуха

окружающего воздуха, возможность значительного увлажнения масла и твердой изоляции исключается. Более того, в трансформаторах обычного типа (негерметичных) может происходить некоторая подсушка изоляции. В герметичных трансформаторах течение такого естественно-го процесса затруднено, в связи с чем при изготовлении трансформаторов такого типа следует добиваться наиболее полного удаления влаги из твердой и жидкой изоляции.

При снижении температуры масла до величин ниже температуры окружающей среды (что часто бывает на практике в условиях резкого падения нагрузки, отключения трансформатора) в негерметичных трансформаторах на поверхности масла может конденсироваться влага, которая в последующем растворяется в масле и проникает в твердую изоляцию.

Следует подчеркнуть, что увлажнение бумажной изоляции трансформаторов связано не только с потерей механической прочности, но и со значительным снижением ее электрической прочности (табл. 11.2). Это явление связано с газовыделением из пропитанной маслом бумаги под воздействием высокого напряжения.

Установлена квадратичная зависимость $\operatorname{tg} \delta$ пропитанной маслом бумаги от процентного содержания влаги m в бумаге: $100 \operatorname{tg} \delta = p + bm^2$, где $p = 0,21$ при 80°C ; $b = 0,83$ при 80°C (рис. 11.14).

Относительная диэлектрическая проницаемость пропитанной маслом бумаги ϵ_r линейно изменяется в зависимости от концентрации влаги: $\epsilon_r = 3,8 + 0,41 m$ [11.11].

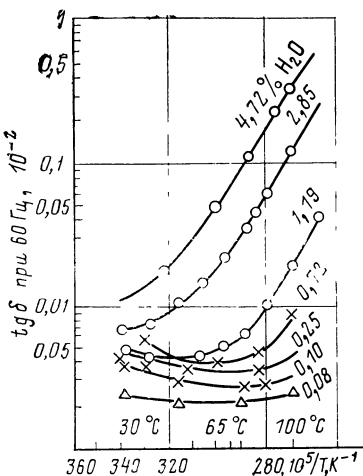
Таблица 11.2. Изменение пробивного напряжения сухой изоляционной бумаги во влажном трансформаторном масле [11.13]

Продолжительность выдержки бумаги в масле	Пробивное напряжение, кВ					
	при сухом масле		при влажном масле		при очень влажном масле	
	масла	бумаги	масла	бумаги	масла	бумаги
0 ч	116	—	48	—	20	—
1 ч	116	27	50	27	54	27
1 день	80	26	62	26	72	24
3 дня	84	25	48	25	—	—
11 дней	92	25	66	22,5	68	25
30 дней	70	25	50	22	96	18
60 дней	72	24	60	18	74	10

Примечание. Пробивное напряжение определялось: а) масла в ячейке со сферическими электродами при расстоянии между последними 5 мм; б) бумаги — между такими же электродами в среде масла, расстояние между электродами 0,25 мм.

Рис. 11.14. Зависимость $\text{tg } \delta$ пропитанной маслом кабельной бумаги от температуры при различном содержании влаги

Хорошо высушенное масло способно поглощать воду из более влажной целлюлозной изоляции. На этом принципе основан метод сушки увлажненных трансформаторов, так называемая «последовательная обработка масла». Последняя заключается в заполнении трансформатора маслом с высоким значением электрической прочности (сухим). По истечении некоторого времени вследствие перераспределения



вследствие перераспределения влаги между бумагой и маслом происходит **снижение** электрической прочности последнего. Масло в трансформаторе вновь подвергается сушке до получения прежнего значения электрической прочности. Такие циклы повторяются до тех пор, пока электрическая прочность масла перестает падать. Этот момент свидетельствует об установлении динамического равновесия между количествами влаги в масле и бумаге, т. е. о минимально возможном при данных условиях содержании влаги. Так, например, согласно данным номограммы на рис. 11.13 при температурах масла 50 и воздуха 20°C и относительной влажности окружающего воздуха 50% массовая концентрация воды в масле составит 0,0010—0,0013%, что будет соответствовать массовому содержанию воды в бумаге порядка 2%.

11.3. ВЛИЯНИЕ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ

Наиболее сильное разрушающее действие на твердую изоляцию оказал осадок (см. табл. 11.2 и рис. 11.10), выделенный и окисленного масла (потеря прочности бумаги — до 65%, ленты — до 56 %).

Такая агрессивность осадка, по-видимому, обусловлена действием содержащихся в его составе полимеров гидроперекисей, образующихся при окислении главным образом ароматических углеводородов масла. Полимеризация гидроперекисей, осуществляемая через кислородные атомы, может протекать как с разрушением, так и с сохранением перекисной группы. Последнее направление реакции описано на примере

полимеризации гидроперекиси метилциклогексана с образованием димера [11.12].

Эксперименты, проведенные в условиях окисления масла свободно поступающим к его поверхности кислородом воздуха (открытые сосуды), показали (табл. 11.3 и рис. 11.10), что в неингибированном масле из бакинских нефтей целлюлозная изоляция (бумага и лента) потеряла в прочности 16%, хотя глубина окисления масла была минимальной (содержание водорастворимых кислот 0,003 мг КОН на 1 г масла при незначительном количестве осадка).

Напомним, что в запаенных сосудах даже при концентрации уксусной кислоты 1 мг КОН на 1 г масла при эквивалентном содержании гидроперекиси изопропилбензола (гипериза) наблюдалось значительно меньшее разрушение изоляции. Очевидно, при свободном доступе кислорода

Таблица 11.3. Влияние продуктов окисления трансформаторного масла на прочность целлюлозной изоляции (опыты с доступом кислорода)

(Условия опытов: температура +95°C; продолжительность 720 ч; открытые сосуды)

Масло	Показатели масла после окисления			Относительное уменьшение разрывного усилия, %		Относительное уменьшение числа двойных пересечений бумаги, %
	Кислотное число	Массовое содержание		кабелной бумаги	кипяченой ленты	
		водорастворимых кислот	воды, %			
мг КОН на 1 г масла						
Без добавки (осадок в масле после окисления 0,02%)	0,030	0,003	Менее 0,001	16	16	82
С добавкой:						
гипериза (осадок в масле после окисления 0,01%)	0,050	0,009	Менее 0,001	21	32	90
гафтената кобальта (осадок в масле после окисления 0,08%)	0,600	0,060	Менее 0,001	16	24	80
нафтената кобальта + гипериза (осадок в масле после окисления 0,03%)	0,360	0,030	Менее 0,001	19	29	88
Без добавок (окисление с 5 мл кислорода в запаенном сосуде)	0,015	0,001	Менее 0,001	3	0	21
Без добавок с силикагелем (3% массы масла)	0,010	Нет	Менее 0,001	6	—	0
В среде совтола-10	0,005	—	Менее 0,001	0	0	—

в масле непрерывно образуются, хотя и в небольших концентрациях, активные промежуточные продукты окисления, оказывающие разрушающее действие на изоляцию. Приводимые ниже данные позволяют в некоторой степени оценить возможную природу таких соединений.

В тех случаях, когда в среде окисляющегося масла находился силикагель (3% масс.), процесс разрушения изоляции замедлялся благодаря адсорбции агрессивных по отношению к изоляции соединений силикагелем.

При окислении масла с гидроперекисью изопропилбензола (гиперизом) или нафтенатом кобальта, а также со смесью этих соединений степень разрушения изоляции оказалась лишь немного большей, чем в случае окисления масла без добавок (табл. 11.4 и рис. 11.10).

Глубина окисления масла в присутствии названных добавок оказалась, судя по значениям кислотности, в 30 раз

Таблица 11.4. Старение целлюлозной изоляции в трансформаторных маслах в присутствии меди и без нее (Условия опытов: температура +95°C; продолжительность 720 ч; открытые сосуды)

Масло	Наличие меди	Показатели масла		Относительное увеличение разрывного усилия, %	
		Кисло-гидрогенное число	Содержание водородных кислот	бумаги	киперной ленты
Из сернистых нефтей (гидроочищенное)	Есть	0,50	0,07	0	5,0
То же	Нет	0,11	0,01	13,0	28,0
То же при добавке 0,5% антрахиноновой кислоты	Есть	0,20	0,06	3,0	23,0
Из бакинских нефтей (сернокислотной очистки)	„	1,10	0,10	7,0	23,0
То же	Нет	0,03	0,00	16,0	16,0
То же при добавке 0,5% антрахиноновой кислоты	Есть	0,20	0,03	2,0	23,0
Из анастасиевской нефти (сернокислотной очистки), партия 1	„	0,50	0,15	8,3	14,8
То же	Нет	0,06	0,01	14,5	21,6
То же при добавке 0,05% антрахиноновой кислоты	Есть	0,17	0,05	23,3	24,8
Из анастасиевской нефти (сернокислотной очистки), партия 2	„	0,40	0,13	8,0	25,0
То же	Нет	0,05	0,06	10,0	30,3
То же при добавке 0,05% антрахиноновой кислоты	Есть	0,17	0,05	11,8	27,0

большей, чем без них. Относительно высокое кислотное число масла (до 0,6 мг КОН на 1 г масла, так же как и наличие значительного количества водорастворимых кислот, еще не определяет агрессивности данного масла по отношению к целлюлозным материалам.

Таким образом, можно заключить, что сами по себе кислоты, в том числе низкомолекулярные и перекиси типа гипериза, не ответственны за ускоренное старение целлюлозной изоляции в данных условиях. Остается предположить, что наиболее агрессивными по отношению к изоляции являются какие-то малоустойчивые промежуточные продукты окисления масла. Согласно современным представлениям о механизме автокаталитического процесса окисления углеводов такими соединениями, по нашему мнению, являются многоатомные гидроперекиси.

При термическом разложении последних образуются низкомолекулярные кислоты [11.13], а при окислительном распаде — также низкомолекулярные кислоты и вода [11.14].

Известно [11.14], что скорость образования в окисляющемся масле кислых соединений в свою очередь зависит от концентрации перекисей.

Таким образом, хотя низкомолекулярные кислоты сами по себе и не вызывают значительного разрушения изоляции, скорость образования их в масле в качестве вторичных продуктов разложения гидроперекисей служит косвенным указанием на агрессивность такого масла по отношению к изоляции. Это общее положение не всегда проявляется так четко. Бывает, что два масла с одинаковой кислотностью вызывают различное разрушение изоляции или же при различной кислотности масел наблюдается примерно одинаковый износ целлюлозы. В свете сказанного выше такие отклонения можно объяснить различными активностью и концентрацией перекисных соединений, образующихся при окислении масел, различающихся по углеводородному составу.

Весьма интересными и неожиданными оказались данные по влиянию на целлюлозные материалы масел различного происхождения при окислении их в присутствии меди и без нее (см. табл. 11.4). Можно было предполагать, что в первом случае произойдет катастрофическое разрушение изоляции, поскольку окисление протекало с высоким выходом низкомолекулярных кислот (до 0,2 кг КОН на 1 г масла). Однако пришлось убедиться, что износ изоляционных материалов в присутствии меди оказался не большим, а меньшим, чем в опытах без меди, при сравнительно ма-

лом изменении масла и невысоком выходе низкомолекулярных кислот.

В тех случаях, когда в масло вводилась пассивирующая медь присадка, которая создавала на поверхности меди пленку каталитически неактивного соединения, старение целлюлозных материалов протекало гораздо быстрее, т. е. почти так же, как и без меди.

Можно полагать, что это связано с тем, что такие соединения, как перекиси, легче реагируют с медью, чем с целлюлозой.

Из [11.15] известно, что при взаимодействии меди с перекисными соединениями последние легко разрушаются. О роли активных кислородсодержащих соединений при

Таблица 11.5. Разрушение целлюлозной изоляции при старении ее в маслах различного происхождения, содержащих ионы и без него

№ образца масла (условный)	Структурно-групповой анализ, %				Показатели после 720 ч старения при 95°C				
	C _a	C _H	K _a	K _H	Кислотное число	Содержание водорастворимых кислот	Осадок, %	Относительное уменьшение разрывного усилия, %	
								кабельной бумаги	хлопчатобумажной ленты
					мг КОН на 1 г масла				
1	12,3	41,7	0,36	1,70	0,60	0,40	0,05	36	48
					0,03	0,01	—	8	24
2	14,3	42,8	0,42	1,64	0,21	0,17	0,02	26	33
					0,02	0,007	0,002	10	10
3	11,3	42,7	0,34	1,72	0,05	0,005	0,01	12	21
					0,04	0,003	0,02	0	24
4	15,5	42,4	0,46	1,65	0,11	0,07	0,04	17	37
					0,04	0,01	0,02	9	41
5	13,5	41,8	0,40	1,66	0,04	0,003	0,03	18	23
					0,03	0,001	0,01	12	22
6	14,0	47,0	0,40	1,32	0,30	0,17	0,04	31	36
					0,02	0,01	—	29	34
7	17,0	46,2	0,50	1,74	0,02	0,01	0,04	12	23
					0,02	0,008	0,04	12	35
8	8,0	45	0,24	1,85	0,02	0,004	—	0	25
					0,01	0,005	—	0	29

Примечание. Показатели для масла, содержащего 0,2% ионола, даны в знаменателе. Без него — в числителе.

старении целлюлозных материалов в среде масла свидетельствуют также данные, приведенные в табл. 11.5. В присутствии ионола, предотвращающего образование перекисей, старение целлюлозных материалов в ряде случаев замедляется.

К этому следует добавить и такой интересный факт (см. табл. 11.3). В сравнимых температурных и других условиях старение целлюлозной изоляции (бумаги, хлопчатобумажной ленты) протекает значительно медленнее в среде синтетических хлорированных углеводородов (соптолы, аскарели и т. д.), чем в среде нефтяного трансформаторного масла. Это объясняется тем, что при старении хлорированных углеводородов не образуется соединений, агрессивно воздействующих на изоляцию. Это убедительно свидетельствует о том, что на процесс старения целлюлозных материалов существенное влияние оказывают продукты окисления масла, а не только термическое воздействие или непосредственное окисление целлюлозы молекулярным кислородом.

Наиболее разрушающее действие на твердую изоляцию оказывают осадок, образующийся при окислении углеводородов масла, а также активные продукты, возможно, многоатомные гидроперекиси, дающие при разложении низкомолекулярные кислоты. Отсутствие непосредственной связи между кислотностью масла и степенью воздействия его на старение твердых изоляционных материалов позволяет считать, что низкомолекулярные кислоты в тех концентрациях, которые встречаются на практике, не вызывают разрушения изоляции.

Последнее подтверждается также шестилетними испытаниями образцов твердой изоляции, проведенными при участии одного из авторов, в трансформаторах (мощностью 180 кВ·А) с маслами, которые

содержали различные количества водорастворимых кислот. В связи с этим следует остановиться на опыте некоторых энергосистем по эксплуатации кислых масел в небольших распределительных трансформаторах мощностью до 320 кВ·А [11.16]. Многочисленные наблюдения, про-

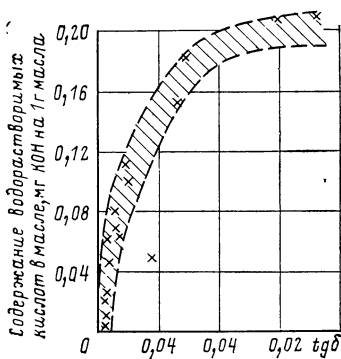


Рис. 11.15. Зависимость $\text{tg } \delta$ образцов кабельной бумаги, пропитанной кислым маслом, от содержания в масле водорастворимых кислот (после испытаний в реальных трансформаторах)

веденные эксплуатационным персоналом, показали, что даже при значительном (до 0,2 мг КОН на 1 г масла) содержании водорастворимых кислот в масле таких трансформаторов при работе последних не наблюдалось каких-либо неполадок или ускоренного старения изоляции. С учетом этих данных вносится разумное предложение о возможности эксплуатации трансформаторов мощностью до 320 кВ·А с кислым маслом (до момента достижения общего кислотного числа масла 0,4 мг КОН на 1 г масла). Экономические подсчеты свидетельствуют в пользу этого

Таким образом, содержание в масле кислот, в том числе низкомолекулярных, еще не определяет степень воздействия его на целлюлозную изоляцию. Поэтому при лабораторных или стендовых испытаниях различных масел такие данные должны быть получены прямой оценкой степени разрушения образцов изоляции, находившихся в данном масле.

Говоря о наличии низкомолекулярных кислот в масле, следует заметить, что они нежелательны в силу их высокой коррозионности по отношению к металлам. В результате взаимодействия последних с кислотами образуются мыла, ускоряющие окисление масла и ухудшающие его диэлектрические свойства. Кроме того, по мере увеличения концентрации кислых соединений в масле — в первую очередь это относится к водорастворимым кислотам (рис. 11.15) — наблюдается тенденция к росту $\text{tg } \delta$ твердой изоляции, пропитанной таким маслом.

11.4. ВЛИЯНИЕ СЕРЫ, СОДЕРЖАЩЕЙСЯ В МАСЛЕ

Были проведены опыты по сравнительной оценке влияния добавок некоторых индивидуальных сернистых соединений, введенных в трансформаторное масло в массовой концентрации 0,1%, на старение образцов бумаги и хлопчатобумажной ленты [11.2]. Установлено (табл. 11.6), что степень старения этих материалов зависит от строения сернистых соединений. Наиболее интенсивное разрушение изоляции происходит в присутствии ароматических меркаптанов, в меньшей степени проявляется действие алифатических меркаптанов.

Из числа изученных сульфидов меньшее разрушение изоляции наблюдается в присутствии алифатических производных, большее — при ароматических. При наличии в составе молекулы сульфида двух ароматических радикалов происходит более интенсивное разрушение изоляции, чем при одном. Минимальное воздействие на старение изоляции оказали добавки тиофенов.

Таблица 116. Влияние добавок различных сернистых соединений) (в массовой концентрации 0,1% из расчета содержания серы) к трансформаторному маслу на старение твердой изоляции

Масло	Показатели после старения при 95°C в течение 720 ч. в условиях свободного доступа воздуха					
	масла		твердой изоляции			
	Кислотное число	Содержание водорастворимых кислот	Потеря прочности на разрыв			
			бумаги		ленты	
	мг КОН на 1 г масла		абсолютная, %	относительная	абсолютная, %	относительная
Без добавки			0,04	0,001	4,2	100
С добавкой:						
пара тиокрезола	0,11	0,010	30,0	720	36,3	270
<i>ar</i> -β-тиотетралола	0,16	0,035	30,0	720	33,2	250
α-тионафтола	0,20	0,014	18,5	450	27,7	210
дифенилсульфида	0,04	0,003	16,3	400	18,3	138
децилмеркаптана	0,05	0,002	13,3	320	17,4	132
дионилсульфида	0,02	0,001	12,1	290	16,4	123
фенилдионилсульфида	0,07	0,002	8,2	190	18,5	140
<i>ar</i> -β-тетралиндионилсульфида	0,08	0,001	7,4	176	25,8	194
дионилдисульфида	0,03	0,001	10,0	240	12,2	92
дициклогексилсульфида	0,07	0,001	7,8	185	8,0	60
α-децилтиофера	0,04	0,003	7,7	183	10,0	75
дибензотиофера	0,08	0,001	3,9	93	7,3	55

Следует заметить, что степень воздействия сернистых соединений на старение изоляции связана с их относительной активностью в процессе окисления масла. Обращает на себя внимание, что при наличии ароматического радикала в составе молекулы сераорганического соединения происходит более глубокое старение целлюлозных материалов. Это позволит решить вопрос о допустимых количествах тех или иных сераорганических соединений в маслах.

11.5. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Электрическое поле следует считать одним из факторов, ускоряющих старение целлюлозы изоляции в среде жидкого диэлектрика.

Уайтхед [11.17] высказывает мнение, что химическое разрушение в ряде органических диэлектриков определенно возникает от действия продуктов газового разряда (in status nascendi). Как известно, газовые включения в маслопропитанной изоляции могут сохраняться даже при вакуумной пропитке. Кроме того, газообразование под влиянием электрического поля происходит за счет разложения углеводородов масла, а также при потере целлюлозной изоляцией влаги. Интенсивность электрического поля, которая имеет место в сложной изоляции трансформатора, достаточна, чтобы вызвать ионизацию газовых включений. Считается [11.17], что разряды в газовом пузырьке, заключенном в изолирующем материале, происходят при потенциале такого же порядка, который требуется при контакте газа с металлическими электродами.

В результате изучения старения пропитанных жидким диэлектриком бумажных конденсаторов выяснено [11.18], что с увеличением интенсивности электрического поля срок службы конденсаторов снижается (табл. 11.7).

Аналогичное явление наблюдается в случае использования в качестве пропитывающего состава хлорированных углеводородов. Последние, как известно, химически устойчивы к воздействию кислорода и не образуют подобно нефтяным маслам агрессивных продуктов старения. Такое сравнение свидетельствует о том, что в данных опытах только электрическое поле обуславливает старение бумажной изоляции.

В [11.19] показано, что в условиях длительного старения электроизоляционной бумаги в масле при температуре 100°C по мере роста напряженности электрического поля возрастает скорость изменения $\operatorname{tg} \delta$ бумаги, пропитан-

Таблица 117 Срок службы бумажных конденсаторов, пропитанных нефтяным маслом или хлорированными жидкими диэлектриками, в электрическом поле [11.8] (емкость конденсатора 1—5 мкФ, испытание при температуре 70°C)

Число слоев бумаги в конденсаторе	Напряженность электрического поля, МВ/м	Срок службы бумаги, ч, пропитанной		Число слоев бумаги в конденсаторе	Напряженность электрического поля, МВ/м	Срок службы бумаги, ч, пропитанной	
		нефтяным маслом	хлорированными углеводородами			нефтяным маслом	хлорированными углеводородами
2	2,5	5000	1650	3	5,5	850	350
	3,0	2100	800		6,0	200	150
	3,5	700	200		7,5	100	70
	4,0	450	100		8,5	50	30
	4,5	100	20		9,5	20	10

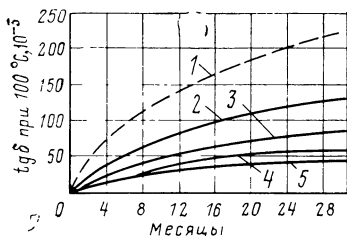


Рис. 11.16. Влияние электрического поля различной напряженности E на старение при $+100^\circ\text{C}$ трансформаторного масла и пропитанной им электроизоляционной бумаги:

1 — масло при $E=3$ В/м; 2, 3, 4 и 5 — бумага, пропитанная маслом, соответственно при $E=10, 6, 3$ и 0 В/м

ной маслом, что является показателем ухудшения ее электроизоляционных свойств (рис. 11.16) [11.19].

В разное время были сделаны выводы, что старение маслопропитанной целлюлозной изоляции в присутствии электрического поля ускоряется. Наши эксперименты подтверждают это. В связи с этим представляется, что испытания целлюлозной изоляции для трансформаторов целесообразно проводить в условиях одновременного термического воздействия и воздействия электрического напряжения в течение всего периода испытаний. При этом такое испытательное напряжение должно составлять определенный процент пробивного напряжения данного образца в исходном состоянии.

В заключение следует отметить, что повышение срока службы электроизоляционных бумаг для трансформаторов достигается за счет обработки бумаги в процессе ее производства стабилизирующими компонентами, которые повышают нагревостойкость бумаги (рис. 11.17) [11.20].

В заключение следует отметить, что повышение срока службы электроизоляционных бумаг для трансформаторов достигается за счет обработки бумаги в процессе ее производства стабилизирующими компонентами, которые повышают нагревостойкость бумаги (рис. 11.17) [11.20].

Старение обычной и стабилизированной бумаг [11.2]*

	Сохранение первоначальной прочности на разрыв, %
Крафт-бумага необработанная (контрольный опыт)	38,9
Бумага, обработанная 3% дициандиамида	76,7
Бумага, отработанная 3% меламина	84,0
Бумага, обработанная смесью: 1 часть меламина + 2 части дициандиамина + 0,1 части полиакриламида	94,4

* Образцы бумаги наматывались на прозод и помещались в трансформаторное масло; нагрев до 140°C осуществлялся путем пропуска через проводник электрического тока в течение 7 сут.

При использовании стабилизированной бумаги рабочую температуру трансформатора можно повысить по крайней мере на 10°C , при этом непрерывная нагрузка трансформатора может быть повышена на 15% [11.21].

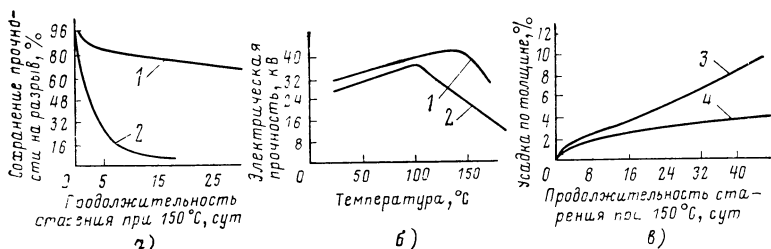


Рис. 11.17. Старение обычных и стабилизированных крафт-бумаги и картона:

1 — крафт-бумага, обработанная при 60 °C смесью меламин+дициандиаמיד+полиакриламид, 2 — обычная крафт-бумага, 3 — обычный картон, 4 — стабилизированный картон. Электрическая прочность измерялась в стандартном разряднике

При одновременном введении стабилизирующих добавок в бумагу и ингибиторов в масло срок службы целлюлозной изоляции и масла возрастает в еще большей степени [11.10]. Это перспективное направление получает с каждым годом все более широкое применение в трансформаторостроении.

Установлено [11.22], что добавка к маслу некоторых органических соединений (фурфуrolа, α-метилнафталина, изопропилбензола и др.) приводит к увеличению электрической прочности и короностойкости кабельной бумаги, пропитанной таким маслом. Такой способ улучшения электроизоляционных свойств бумаги представляет несомненный интерес, в первую очередь применительно к сверхвысоковольтным (500—750 кВ и выше) трансформаторам.

В некоторых типах трансформаторов можно использовать бумагу на основе волокон из ароматических полиамидов (известные сорта номекс и др.). Электрические свойства этой бумаги в пропитанном масле состоянии близки к свойствам целлюлозных бумаг. Однако лучшие механические свойства и значительно большая термостойкость делают полиамидную бумагу перспективным заменителем целлюлозной бумаги для трансформаторов, работающих при повышенных тепловых нагрузках. Известно, например [11.23], что опытный трансформатор 25 кВ·А со словесой отметкой из полиамидной бумаги проработал без повреждений 11 500 ч при следующих температурах: наиболее нагретой точки +250 °C, в верхних слоях масла +145 °C. В таких случаях во избежание быстрого окисления масла трансформатор должен быть герметичным.

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ТОВАРНЫХ ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ

Все трансформаторные масла, выпускаемые в СССР, удовлетворяют требованиям ГОСТ 982-80 и 10121-76. Тем не менее в зависимости от их происхождения и способа очистки, иными словами в зависимости от особенностей химического состава масел, их физико-химические показатели существенно различаются (табл. 12.1).

Эксплуатационные характеристики ряда зарубежных масел [12.1] позволяют сделать такое же заключение.

В связи с этим при получении трансформаторных масел из новых сортов нефтей или же использовании новых способов очистки каждый раз необходимо заранее оценить основные эксплуатационные свойства масел, определяющие их поведение в реальных условиях. Разработка и внедрение различного рода присадок, улучшающих химическую стабильность и другие свойства трансформаторных масел, также немыслимы без предварительной оценки их эффективности. В связи с этим в практике широко используются различные лабораторные методы, с помощью которых удается в сравнительно короткий срок составить себе представление о возможном поведении трансформаторного масла в эксплуатационных условиях.

Все известные методы подобного рода основаны на принципе форсирования в искусственных условиях окисления трансформаторного масла, что достигается воздействием факторов, известных в качестве ускорителей этого процесса, температуры, электрического поля и других, уже упоминавшихся. От того, насколько удачно выбраны эти факторы, как близко удалось воспроизвести основные условия работы масла в трансформаторе, зависит степень сходимости результатов оценки масла лабораторным методом с тем, что будет иметь место в эксплуатации.

По-видимому, наиболее правильным является путь умеренного форсирования процесса окисления с воздействием на его скорость одновременно несколько факторов из числа тех, действие которых имеет место в реальных трансформаторах (температура, электрическое поле, материалы трансформатора, естественная конвекция или медленная циркуляция).

Известен ряд методов, которые позволяют удовлетворительно дифференцировать масло из одной нефти, но различной степени очистки; меньшее число методов пригодно для сравнительной оценки масел различного проис-

Таблица 12.1. Основные физико-химические показатели товарных и некоторых опытных трансформаторных масел

Масло	Плотность ρ_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Температура, °С		Натровая проба, баллы	Вязкость кинетическая при 20°С, мм ² /с (сСт)	tg δ при 50 Гц, 10 ⁻²			Структурно-групповой анализ (по методу $n_D^{20} - \rho_4^{20} - 1g \nu_{20}$), %				
			вспышки	застывания			20°С	70°С	90°С	C_a	C_n	C_{II}	K_a	K_{II}
<i>Из сернистых нефтей</i>														
Фенольной очистки (100% фенола), опытно-промышленная партия	0,8721	1,4822	154	-45	2	27,6	0,40	3,30	7,00	10,5	36,3	53,2	0,36	1,54
Фенольной очистки (200% фенола), опытно-промышленная партия	0,8610	1,4750	147	-45	1	25,3	0,02	0,24	0,60	5,1	34,6	60,3	0,14	1,65
Гидроочистки, опытно-промышленная партия	0,8865	1,4975	147	-45	2	21,8	0,20	2,50	5,50	23,7	25,3	51,0	0,73	0,83
Фенольной очистки	0,8596	1,4749	145	-45	1	26,8	0,03	0,32	0,76	6,0	33,0	61,0	0,28	1,48
<i>Из малосернистых нефтей</i>														
Из смеси бакинских беспарафинистых нефтей (балаханской, бузовнинской и др.) сернокислотной очистки	0,8832	1,4869	140	-45	2	27,2	0,20	1,10	2,50	11,3	42,7	46,0	0,34	1,72
Из бакинской (бузовнинской) нефти адсорбционной очистки, опытное	0,8839	1,4893	136	-45	2	28,9	0,06	0,40	0,90	14,2	38,3	47,5	0,44	1,55
Из смеси эмбенских нефтей сернокислотной очистки	0,8903	1,4950	135	-45*	2	22,7	0,30	2,20	4,80	13,2	45,4	41,4	0,38	1,77
Из смеси эмбенских нефтей, очистка серным ангидридом, опытное	0,8559	1,4702	133	-60	1	18,9	0,02	0,17	0,40	0	39,5	50,5	0	1,70
Из анастасиевской нефти сернокислотной очистки	0,9000	1,4998	147	-50	2	22,0	0,30	2,50	6,50	20,8	39,5	39,4	0,52	1,47
Из анастасиевской нефти сернокислотной очистки	0,8960	1,4940	135	-50	2	18,0	0,12	1,50	3,50	18,2	40,8	41,0	0,53	1,45
Из анастасиевской нефти сернокислотной очистки, марка Т-750	0,8972	1,4943	140	-50	1	23,0	0,02	0,30	0,50	12,3	43,2	44,5	0,38	1,80

Масло	Плотность ρ_4^{20}	Показатель преломления n_D^{20}	Температура, °С		Нагревая проб., баллы	Вязкость кинетическая при 20°С, мм ² /с (сСт)	lg δ при 50 Гц, 10 ⁻²			Структурно-групповой анализ (по методу $n_D^{20} - \rho_4^{20} - \lg v. \delta$), %				
			вспышки	застывания			20°С	70°С	91°С	C _a	C _{II}	C _{III}	K _a	K _H
Из анастасиевской нефти сернокислотной очистки, арктическое—марка АТМ-65	0,8716	1,4845	113	-70	1	10,2	0,01	0,25	0,50	12,0	40	48,0	0,40	1,50
Из ферганской нефти фенольной очистки	0,8613	1,4738	145	-45	1	26,7	0,05	0,30	0,95	2,6	34,5	62,9	0,11	1,74
Из смеси бакинских парафинистых нефтей сернокислотной очистки	0,8823	1,4883	135	-45	2	19,2	0,05	0,22	0,92	13,2	36,6	50,2	0,45	1,60
Из смеси бакинских парафинистых нефтей сернокислотной очистки	0,8770	1,4840	140	-45	1	22,0	0,02	0,15	0,34	10,0	37,2	52,8	0,34	1,68

Зарубежные масла

Англия, фирма „Шелл“	0,8710	1,4762	146	-48	1	39,5	0,02	0,21	0,45	1,0	15,0	51,0	0	2,10
Франция, фирма ЕССО	0,8756	1,4830	145	-45	1	36,0	0,01	0,90	—	9,2	38,3	52,3	0,30	2,05
США	0,8858	1,4860	145	-45	2	21,7	0,01	0,12	0,30	7,5	47,0	45,5	0,23	2,05
Бельгия, фирма АСЕК	0,8761	1,4801	145	-30	1	30,5	0,02	0,30	0,65	3,1	45,1	51,8	0,15	2,10
Швеция, фирма АСЕА	0,8558	1,4700	155	-45	1	16,0	0,03	0,40	0,80	1,8	39,5	58,7	0	1,75
Швейцария, фирма „Микафил“	0,8722	1,4768	145	-48	1	32,6	0,01	0,07	0,20	0	44,0	56,0	0	2,10
Требования МЭК к маслу (Публикация № 296, 1969 г.)	0,8950 (макс)	—	Не менее 130	-30, не выше	—	Не более 40 (для I класса), 25 (для II класса)	—	—	Не более 0,5	—	—	—	—	—

Примечания 1. Масла 4, 8, 9—13, 20 содержат 0,2—0,3% антиокислительной присадки помет, остальные масла — нецибрированные.
 2. Масло 7 из смеси эмбенских нефтей сернокислотной очистки содержит депрессагор.
 3. Кислотное число всех масел — в пределах 0,01—0,02 мг КОН на 1 г масла.

хождения, а тем более масел, содержащих антиокислительные присадки.

В СССР для оценки окислительной стабильности трансформаторных масел используют метод окисления по ГОСТ 981-80 (количество окисляющегося масла 30 г, температура 120 и 130 °С, катализаторы — медь и железо, скорость продувки кислорода через масло 200 мл/мин, продолжительность окисления 14 и 30 ч и более). Метод используется для технологического контроля при производстве трансформаторного масла.

В Сюзтехэнерго был разработан статический метод окисления трансформаторных масел (количество окисляющегося масла 100 мл, температура 120 °С, продолжительность окисления 50 ч и более, катализатор — медь — 27 см²). Для исследовательских целей имеется вариант прибора, в котором на боковой поверхности впаян отросток, образующий единый контур с прибором. В этот отросток во время опыта загружается адсорбент, чем имитируются условия работы термосифонного фильтра трансформатора.

Для оценки стабильности эффективности ингибированных масел предложен исследовательский метод [12.2], основанный на определении скорости поглощения кислорода маслом и продолжительности индукционного периода при окислении масла кислородом в замкнутой системе (количество масла 3,0 г, катализатор — медь — 5 см², температура 120—130 °С, продолжительность 20—40 ч).

В мировой практике широко используются методы окисления трансформаторных масел неингибированных и ингибированных, предложенный МЭК (Публикации 74-1963 и 474-1974, Женева). В соответствии с первым методом окисление 25 г неингибированного масла осуществляется в цилиндрической пробирке (диаметр 25 мм, высота 150 мм) при 100 °С в течение 168 ч, катализатор — медь, скорость продувки кислорода 1 л/ч. По второму методу окисление 25 г ингибированного масла производят в таком же сосуде при 120 °С, катализатор — медь, скорость продувки кислорода 1 л/ч. Стабильность ингибированного масла оценивают по индукционному периоду, т. е. по времени до момента появления летучих кислот, соответствующих 0,28 мг КОН на 1 г масла.

За рубежом используется лабораторный метод [12.3], предложенный Центральной электротехнической исследовательской лабораторией Англии (метод CERL). Метод CERL имеет две модификации: 1) в замкнутой системе определяют индукционный период окисления ингибирован-

ного масла кислородом и время, за которое произойдет поглощение 300 мл кислорода в расчете на 100 г масла, температура окисления 120°C, катализатор — 0,01% медного мыла (в массовых долях); 2) окисление масла происходит при свободном доступе воздуха, катализатор — медь (1 см² на 1 г масла), температура 110°C, продолжительность 1000 ч.

В описанных выше методах условия окисления масел существенно отличаются от наблюдаемых на практике.

В связи с этим в последние годы получили распространение лабораторные и стендовые методы оценки эксплуатационных свойств трансформаторных масел, базирующиеся на моделировании условий работы масла в трансформаторе:

1) экспресс-метод [12.4] — продолжительность окисления в приборе по рис. 5.4 при 100°C 44 ч, атмосфера кис-

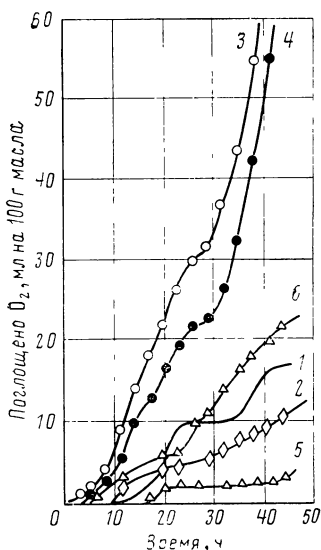


Рис. 12.1. Окисление трансформаторных масел из малосернистых нефтей в присутствии электрического поля в приборе по рис. 5.4:

1 — из смеси бакинских нефтей (сернокислотной очистки); 2 — из бузовинской нефти (опытное, абсорбционной очистки); 3 — из эмбенских нефтей (сернокислотной очистки); 4 — то же + 0,3% ионола; 5 — из эмбенских нефтей (опытное, очистка серным ангидридом); 6 — из анастасиевской нефти (сернокислотной очистки)

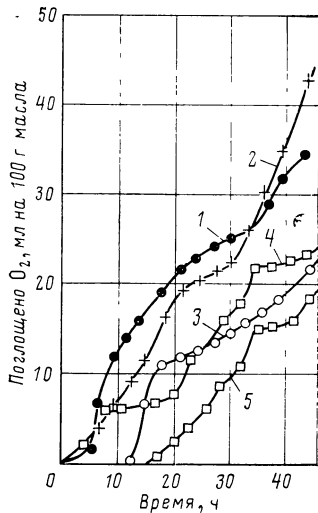


Рис. 12.2. Окисление трансформаторных масел из сернистых нефтей в присутствии электрического поля в приборе по рис. 5.4:

1 — фенольной очистки (100% фенола); 2 — фенольной очистки (200% фенола); 3 — то же + 0,2% ионола; 4 — гидроочистки; 5 — то же + 0,2% ионола

лорода, катализатор — медь и железо, напряженность электрического поля 4,9 МВ/м;

2) длительный [12.5] — продолжительность окисления 720 ч в приборе, показанном на рис. 5.9, при температуре 95°C (максимально допустимая рабочая температура масла в трансформаторах) и ограниченном (по скорости) доступе воздуха к поверхности масла при контакте с медным катализатором. Соотношение между поверхностью меди и массой масла (1,5 см² на 1 г) в приборе, а также размером свободной поверхности масла и высотой его столба выбрано с учетом реальных условий. Средняя напряженность электрического поля в масле составляет 2,5 МВ/м, а возможность ионизации воздуха над поверх-

Таблица 12.2. Окисление трансформаторных масел в присутствии электрического поля

Масло	Поглощение кислорода, мл на 100 г масла	tg δ при 70°C, 10 ⁻³	Массовое содержание, %		Содержание водорастворимых кислот	Кислотное число
			воды	осадка		
			мг КОН на 1 г масла			

Из сернистых нефтей

Фенольной очистки (100% фенола)	34,8	7,5	0,019	0,02	0,080	0,11
Фенольной очистки (200% фенола)	43,0	1,3	0,013	0,07	0,030	0,06
Добавка 0,2% ионола	22,3	1,9	0,003	0,04	0,012	0,04
Гидроочистки	23,2	5,5	0,006	0,01	0,012	0,04
Добавка 0,2% ионола	18,5	6,4	0,006	0,01	0,010	0,04

Из мглосернистых нефтей

Из смеси бакинских нефтей (сернокислотной очистки)	16,9	4,8	0,007	0,01	0,025	0,05
Добавка 0,2% ионола	15,1	4,3	0,008	0,006	0,033	0,06
Из бузовинской нефти, опытное (адсорбционной очистки)	11,2	1,1	0,003	—	0,013	0,04
Из смеси эмбенских нефтей (сернокислотной очистки)	82,0	12,7	0,006	0,01	0,050	0,11
Добавка 0,3% ионола	68,0	14,0	0,003	0,006	0,043	0,10
Из смеси эмбенских нефтей, опытное (очистка серным ангидридом)	2,8	0,06	0,001	0	0,002	0,007
Из анастасневской нефти (сернокислотной очистки)	22,0	5,9	0,009	0,04	0,031	0,09

Зарубежное масло

Английское	25,0	1,2	0,005	0,006	0,006	0,005
------------	------	-----	-------	-------	-------	-------

Примечание. Температура окисления 100°C, продолжительность 44 ч, напряженность электрического поля 4,9 МВ/м.

ностью масла практически исключена. Отличительной особенностью прибора явилась возможность непосредственного определения в нем $\operatorname{tg} \delta$ масла и количества осадка, накапливающегося на электродах. В первом приближении прибор может рассматривать как модель масляного канала главной изоляции трансформатора.

По первому методу на основании сравнения кривых, характеризующих кинетику поглощения маслами (табл. 12.1) кислорода при окислении в присутствии электрического поля (рис. 12.1, 12.2), а также данных по изменению основных показателей масел за время испытания (табл. 12.2) можно довольно четко дифференцировать масла различного происхождения. Так, сернистое масло (очистка 100% фенола) оказывается значительно хуже бакинское. Масло из эмбенских нефтей характеризуется очень низкой стабильностью. Количество кислорода, поглощенного этим маслом за период окисления, очень велико (82 мл на 100 г масла); резко возросли диэлектрические потери в масле (до 14%); высоким оказался выход низкомолекулярных кислот (0,050 мг КОН на 1 г масла).

Важной особенностью метода, с нашей точки зрения, является возможность более надежно оценивать эффективность ингибирующих присадок. Например, сернистое масло (очистки 200% фенола) с 0,2%¹ ионола оказалось всего лишь вдвое стабильнее соответствующего базового масла. Присадка 0,2%¹ ионола к маслам сернистому гидроочищенному, бакинскому и из эмбенских нефтей не вызвала заметного замедления окислительного процесса. Заметим, что при оценке общей стабильности по ГОСТ 981-80 во всех случаях эффективность ионола оказалась очень высокой (замедление роста кислотного числа в 4—6 раз, почти полное отсутствие осадка).

Оценка масел (в том числе ингибированных) по результатам испытания первым методом не является окончательной. Образцы масел, показавшие лучшую стабильность, дополнительно подвергаются испытаниям в течение 720 ч.

Можно считать, что, если масло относительно мало изменило свои показатели при втором, очень жестком испытании, имеется гарантия, что в условиях нормальной эксплуатации в трансформаторах долговечность масла окажется достаточной.

Большая продолжительность эксперимента позволяет проследить, на каких стадиях окисления ингибитор израсходовался и как влияет изменение его концентрации на окисляемость масла.

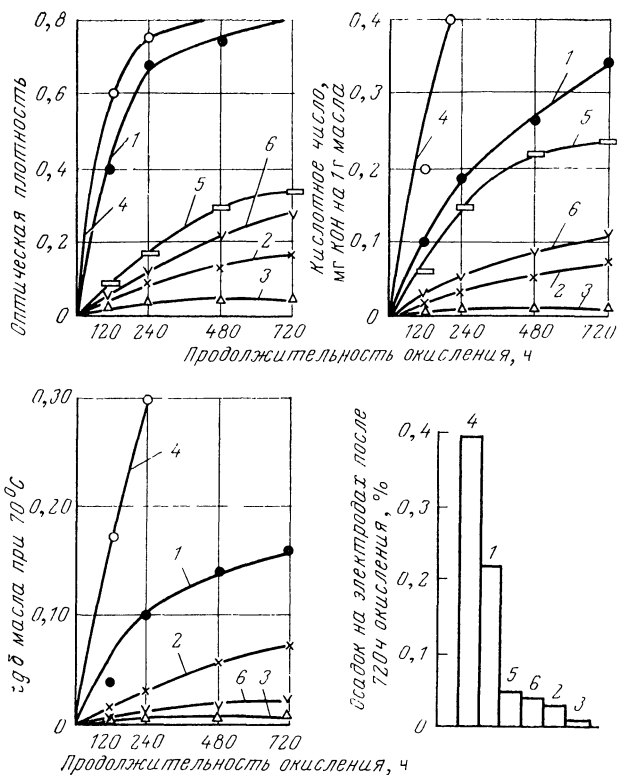


Рис. 12.3. Длительное окисление (в приборе по рис 5.9) трансформаторных масел в присутствии электрического поля:

1 — из смеси бакинских нефтей (сернохлорной очистки); 2 — из бузовиинской нефти (опытное, адсорбционной очистки); 3 — из эмбенских нефтей (опытное, очистка серным ангидридом, содержит ионол); 4 — из апастагневской нефти (сернохлорной очистки); 5 — из сернистых нефтей (фенольной очистки, содержит ионол); 6 — из сернистых нефтей (гидроочистка)

Сравнение кинетических кривых, характеризующих изменение основных эксплуатационных показателей масел, позволяет вполне четко дифференцировать масла как различной глубины очистки из одного сырья, так и из различных нефтей, а также получать близкую к реальной оценку стабильности ингибированных масел (рис. 12.3). В последнем случае в дополнение к другим показателям определяется расход антиокислительной присадки (рис. 12.4).

В ингибированных маслах зачастую не удается на основании сравнения физико-химических показателей достаточно четко выявить изменения, происходящие в процессе окисления масла. Это обусловлено тем, что показатели

такого масла практически не изменяются в продолжение всего индукционного периода. В этом случае информация о скорости расхода ингибитора позволяет оценивать стабильность масел. Масла, при окислении которых скорость расхода ингибитора выше, могут быть квалифицированы как менее стабильные, и наоборот. Наконец, на основании сравнения кинетических кривых расхода ионола появляется возможность оценивать относительный срок службы различных ингибированных масел.

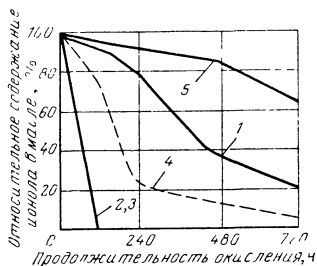


Рис. 12.4. Изменение концентрации присадки ионол в процессе окисления в электрическом поле трансформаторных масел:

1 — из смеси бакинских парафинистых нефтей, марка Т-1500; 2 — из анастасиевской нефти, марка ТКп; 3 — из восточных сернистых нефтей; 4 — из анастасиевской нефти, марка Т-50; 5 — из анастасиевской нефти, марка АТМ-65

Лабораторная оценка эксплуатационных свойств трансформаторных масел дополняется данными по влиянию их на разрушение изоляционных материалов из целлюлозы (табл. 12.3).

Заключительной стадией экспериментов, после которых новые масла или присадки к ним получают путевку в жизнь, являются стендовые испытания в небольших специально оборудованных трансформаторах. Если проводить сравнение с практикой испытаний смазочных моторных масел, то такой этап равноценен стадии испытаний масла в стендовых условиях на реальных двигателях.

Для трансформаторных масел организация эксплуатационных испытаний в полном смысле этого слова достаточно сложна, учитывая как значительный срок службы масла, определяемый годами, так и реальную невозможность подобрать для сравнения трансформаторы, которые работали бы в строго идентичных условиях.

Следует заметить, что до последнего времени было принято считать результаты наблюдения за поведением масел в эксплуатации решающим критерием при оценке качества масла. Это было справедливо в условиях, когда, например, в течение 30—40 лет единственным сырьем для получения трансформаторных масел служили исключительно балаханская масляная нефть бакинского месторождения и доссорская малопарафинистая нефть Эмбенского района.

Таблица 12.3. Старение кабельной бумаги в различных трансформаторных маслах

Масло	Кислотное число	Содержание водорастворимых кислот	Относительное уменьшение разрывного усилия кабельной бумаги, %
	мг КОН на 1 г масла		
<i>Из сернистых нефтей</i>			
Фенольной очистки (200% фенола) с 0,2% ионола	0,08	0,003	6,0
Гидроочистки	0,10	0,007	14,5
<i>Из малосернистых нефтей</i>			
Из смеси бакинских беспарафинистых нефтей серноокислотной очистки	0,05	0,005	12,0
То же при добавке 0,2% ионола	0,04	0,003	0
Из бузовнинской нефти адсорбционной очистки, опытное	0,07	0,009	15,5
Из смеси эмбенских нефтей серноокислотной очистки	0,13	0,013	12,0
То же при добавке 0,3% ионола	0,08	0,009	7,0
Из смеси эмбенских нефтей, очистка серным ангидридом, опытное, с 0,2% ионола	0,01	0,002	3,0
Из анастасиевской нефти серноокислотной очистки	0,23	0,030	21,5
<i>Зарубежные масла</i>			
Английское, фирма „Шелл“	0,02	0,004	0
Французское, фирма „ЕССО“	0,17	0,013	18,5

Примечание. Старение осуществлялось при температуре масла 95°С в течение 20 ч при отсутствии меди и в условиях свободного доступа воздуха к поверхности масла.

Однако ценность таких данных в настоящее время представляется сомнительной. Данные эксплуатационных испытаний могут носить достоверный характер только в том случае, если они получены в результате статистического анализа наблюдений за поведением масла в большом числе трансформаторов в течение достаточно продолжительного срока, определяемого 10—15 годами. Легко представить себе огромную трудоемкость такой работы и ее продолжительность. Возрастающий с каждым годом объем нефтепереработки приводит к тому, что даже при достаточно больших запасах индивидуальной нефти или определенной смеси нефтей качество нефтей, поступающих на данный нефтеперерабатывающий завод, меняется. Мы не говорим уже о постоянно совершенствуемой технологии очистки нефтепродуктов. В таких условиях длительные эксплуатационные испытания теряют смысл.

Если обобщения производятся на основании наблюдений за работой масла в 10—15 трансформаторах в течение 3—5 лет, то такие данные трудно считать достоверными.

Учитывая это положение, принято после окисления масла в приборе (см. рис. 5.9) окончательную оценку качества трансформаторного масла производить на основании данных испытаний их в небольших трансформаторах, при этом должны приниматься во внимание результаты предыдущих лабораторных испытаний. Первый вариант стендового метода в СССР был создан во ВТИ имени Ф. Э. Дзержинского [12.6]. Дальнейшим развитием этого направления явился стенд Московского электрозавода и Мосэнерго [12.7]. Для проведения испытаний используются специально сконструированные небольшие силовые трансформаторы, вмещающие около 30 л масла. С целью воспроизведения реальных условий работы масла трансформаторы эксплуатируются в нагрузочном режиме.

Результаты испытания этим методом образцов трансформаторных масел (табл. 12.4) свидетельствуют: а) о возможности четко дифференцировать масла различного происхождения и глубины очистки; б) о возможности при оценке эффективности присадок получать результаты, близкие к эксплуатационным данным, а не такие оптимистические, как при использовании ГОСТ 981-80; в) с сопоставимости результатов (по порядку расположения масел в ряду от лучшего к худшему) с данными лабораторных испытаний в электрическом поле.

При оценке стабильности масла, которое предназначается для трансформаторов с циркуляционной системой может быть использована лабораторная установка показанная на рис. 12.5. Помимо оценки стабильно-

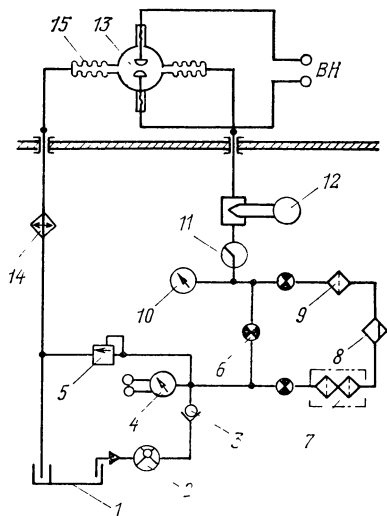


Рис. 12.5. Схема модельной установки для испытаний масла в условиях циркуляции:

1 — резервуар; 2 — насос; 3 — клапан обратный; 4 — манометр предохранительный; 5 — клапан предохранительный; 6 — вентили; 7 — фильтр магнитно-сетчатый; 8 — влагопоглотитель; 9 — фильтр тонкой очистки; 10 — манометр; 11 — ротаметр; 12 — термометр; 13 — ячейка высоковольтная; 14 — охлаждающий; 15 — силовый трансформатор для соединения ячейки 13 с трубопроводом

Таблица 12.4. Результаты стендовых испытаний трансформаторных масел

Масло	Способ очистки	Показатели масла, твердой изоляции и меди после 1000 ч старения							Внешний вид обмотки и бака трансформатора	
		Цвет, единицы оптической плотности	Кислотное число мг КОН на 1 г масла	Содержание водорастворимых кислот	Осадок, %	tg δ при 70°C, 10 ⁻³	Потери прочности на разрыв, %			Коррозия меди, г/м ²
							каб. бумаги	киперной бумаги		
Из смеси эмбенских нефтей	Сернокислотный	0,20	0,11	0,045	0,15	2,1	57,4	68,2	-4,05	Обмотка потемнела, на крышке шлам, на дне бака небольшой осадок
То же + добавка: 0,05% антралиловой кислоты	То же	0,24	0,07	0,030	0,02	3,1	14,2	35,4	+0,29	Обмотка светлая, на крышке и дне бака следы осадка
		0,18	0,13	0,040	0,07	1,6	22,4	16,2	-0,64	
Из сернистых нефтей	Гидрированием	0,25	0,20	0,06	0,04	2,2	59,0	82,0	-1,26	Обмотка потемнела, на крышке и дне бака осадок
То же + добавка 0,05% антралиловой кислоты	То же	0,03	0,12	0,022	0,03	2,7	21,5	39,7	+0,30	Обмотка светлая, на крышке и дне бака осадок отсутствует
Из анасгасиевской нефти	Сернокислотный	0,50	0,13	0,03	0,02	7,9	26,0	53,0	+0,47	Обмотка потемнела, на крышке и дне бака следы осадка
То же + добавка 0,05% антралиловой кислоты	То же	0,27	0,08	0,02	0,01	2,6	20,0	35,4	+0,28	Обмотка светлая, на крышке и дне бака осадок отсутствует

Масло	Способ очистки	Показатели масла, твердой изоляции и меди после 1000 ч старения								Внешний вид обмотки и бака трансформатора
		Цвет, единицы оптической плотности	Кислотное число мг КОН на 1 г масла	Содержание водорастворимых кислот	Осадок, %	tg δ при 70 °С, 10 ⁻²	Потери прочности на разрыв, %		Коррозия меди, г/м ²	
							кабельной бумаги	киперной бумаги		
То же + добавка 0,2% ионола (ТКп)	Сернокислотный + земельная дочистка	0,05	0,13	0,03	—	1,6	19,0	59,0	+1,8	Обмотка сильно потемнела, на крышке и дне бака осадок
0,2% ионола (АТМ-65)	То же	0,02	0,07	0,01	Нет	0,3	14,3	5,2	-0,92	Обмотка светлая, на крышке и дне бака осадка нет
Из смеси бакинских парафинистых нефтей с добавкой 0,2% ионола (Т-1500)	" "	0,03	0,12	0,02	Нет	0,4	22,9	12,2	-1,4	Обмотка слегка потемнела, на крышке и дне бака осадка нет
Из бузовинской нефти, расход кислоты при очистке 8%	Сернокислотный	0,72	0,14	0,07	0,09	1,2	67,5	92,0	-1,13	Обмотка черного цвета, на крышке и дне бака осадок
То же + добавка 0,2% ионола	То же	0,16	0,07	0,02	0,02	1,3	32,4	64,5	-0,44	Обмотка светлая, на крышке и дне бака следы осадка
То же, но расход кислоты при очистке 10%	" "	0,09	0,05	0,01	0,01	0,5	30,5	45,5	-0,41	Обмотка светлая, на крышке бака следы осадка, на дне осадок отсутствует
То же с добавкой 0,2% ионола	" "	0,07	0,04	0,009	Нет	0,4	11,5	18,8	-0,39	Обмотка светлая, нигде нет следов осадка

сти масла с помощью такой установки можно определять значения электрических показателей масла (пробивное напряжение и др). при различных скоростях движения, а также взаимное влияние материалов и жидкости, отрабатывать конструкцию тех или иных элементов системы циркуляции и т. д.

В настоящее время принят следующий путь оценки качества новых трансформаторных масел, позволяющий обосновать способ и необходимую глубину очистки, произвести подбор и оптимальную концентрацию присадки. Первым этапом являются лабораторные исследования. Они включают оценку соответствия масел требованиям ГОСТ, определение основных химических и электрофизических свойств масел, а в первую очередь их стабильности (по ряду методов, в том числе по методам в электрическом поле). Отобранные в результате таких испытаний масла для окончательной оценки подвергаются старению в небольших трансформаторах в стендовых условиях. Такой комплекс испытаний трансформаторного масла можно назвать типовыми испытаниями.

Типовым испытаниям должно подвергаться каждое новое масло (в том числе ингибированное), которое готовится к выпуску нефтеперерабатывающим заводом.

В случае получения положительных результатов типовых испытаний данного трансформаторного масла точно фиксируются состав сырья, из которого был получен образец, и технология его изготовления. Такие условия должны непременно соблюдаться в течение всего периода производства данного масла на нефтеперерабатывающем заводе. Ускоренные лабораторные испытания окажутся приемлемыми при контроле технологического процесса получения масла, прошедшего типовые испытания. Скромные расходы, связанные с внедрением в практику подобной системы оценки масел, с лихвой окупаются огромной экономией в масштабе всего народного хозяйства, которая будет иметь место за счет выпуска достаточно долговечно работающих трансформаторных масел.

В связи с этим целесообразно, чтобы заводы-изготовители трансформаторного масла гарантировали потребителям основные эксплуатационные качества масла (химическую и электрофизическую стабильность, влияние на прочность изоляции, низкотемпературные свойства и т. д.). При этом отпала бы необходимость в проведении весьма трудоемких контрольных испытаний в объеме требований

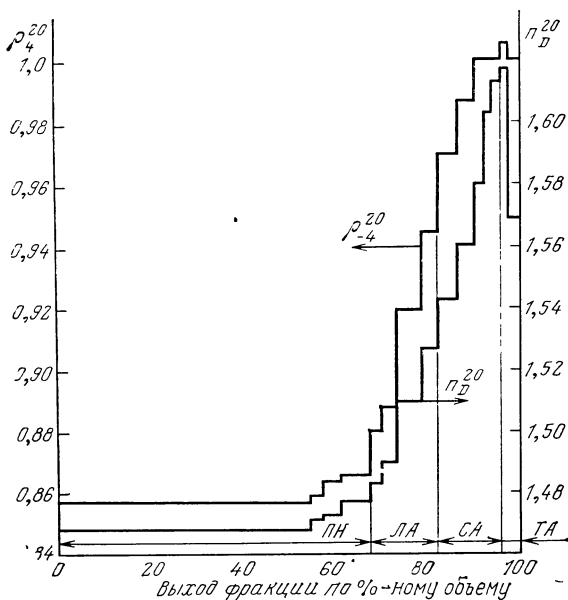


Рис. 12.6. Хроматограмма масла из бакинской беспарафинистой нефти (индексы над графиками соответствуют номерам фракций хроматографического разделения, указанным в табл. 12.5 и 12.6)

действующих ГОСТ, которым трансформаторные масла подвергаются в настоящее время у потребителей. Объем обычных контрольных испытаний свежего масла на местах потребления в таком случае мог быть ограничен жестким минимумом показателей, на изменения которых могли бы повлиять неблагоприятные условия хранения и транспортировки (внешний вид, цвет, температура вспышки, $\text{tg } \delta$).

Для обоснования оптимального состава трансформаторного масла с заданными параметрами для применения в тех или иных условиях важное значение имеет информация об эксплуатационных свойствах групп углеводородов, входящих в состав масла. В связи с этим осуществлена [12.8] сравнительная оценка качества хроматографических фракций (рис. 12.6), выделенных из представительного образца товарного трансформаторного масла бакинской беспарафинистой нефти, а также модельных смесей из их сочетаний (табл. 12.5) по комплексу эксплуатационных показателей. В частности, при окислении в электрическом поле (в приборе по рис. 5.9) фракций, условно отнесен-

ных к «парафино-нафтеновым» (ПН), «легким» (ЛА), «средним» (СА) или «тяжелым» (ТА) ароматическим углеводородам, выявлены следующие особенности.

Таблица 12.5. Основные показатели модельных смесей

№ образца	Объемный состав модельных смесей				Плотность при 20°C ρ_4^{20}	Показатель преломления при 20°C n_D^{20}	Вязкость кинематическая при 20°C ν_{20} , мм ² /с (сСт)	ϵ_r при 20°C	tg δ при 70°C, 10 ⁻⁴	Структурно-групповой анализ по методу $n_D^{20} - \rho_4^{20} - \lg \nu_{20}$, %				
	ПН	ЛА	СА	ТА						C_a	C_H	C_{II}	K_a	K_H
<i>Фракции</i>														
1	100	—	—	—	0,8603	1,4698	20,5	2,18	0,05	0,6	42,0	57,0	0,04	1,55
2	—	100	—	—	0,9276	1,5159	39,0	2,39	0,12	20,4	42,1	37,5	0,72	1,70
3	—	—	100	—	0,9927	1,5642	84,2	2,55	3,02	44,0	42,0	14,0	1,28	1,50
	—	—	—	100	1,0220	1,6460	345,0	—	—	80,0	20,0	—	—	—
<i>Модельные смеси</i>														
4	90	10	—	—	0,8646	1,4744	23,5	2,17	0,2	3,0	38,7	58,7	0,11	1,82
5	87	—	13	—	0,8773	1,4832	24,5	2,20	2,6	9,1	33,4	57,5	0,26	1,79
6	97	—	—	3	0,8643	1,4740	31,2	2,17	1,4	2,1	36,6	61,3	0,10	2,10
7	77	10	13	—	0,8787	1,4855	30,3	2,21	0,7	10,3	34,2	55,5	0,26	1,65
8	87	10	—	3	0,8686	1,4785	31,8	2,19	1,2	4,0	35,0	61,0	0,30	1,75
9	84	—	13	3	0,8789	1,4864	37,9	2,21	1,2	11,6	24,5	63,9	0,35	1,63
10	76	8	13	3	0,8841	1,4968	38,1	2,24	1,3	21,2	16,8	62,0	0,84	0,91

Таблица 12.6. Строение ароматических углеводородов в некоторых хроматографических фракциях трансформаторного масла из бузовинской нефти

Показатель	Условное наименование фракций			
	ПН	ЛА	СА	ТА
Плотность ρ_4^{20}	0,8576	0,9454	0,9824	1,0479
Показатель преломления n_D^{20}	1,4698	1,5270	1,5628	1,6110
Молекулярная масса	250	260	250	256
Средняя формула (по данным содержания элементов С и Н)	$C_{11}H_{21}-6,2$	$C_{11}H_{21}-9,2$	$C_{11}H_{21}-10,9$	$C_{11}H_{21}-15,2$
Количество углеводородов (в массовых долях), содержащих ароматические кольца (по УФ-спектрам), %:				
моноклинические (бензолные)	0,5	90,1	37,7	49,0
бициклические (афталиновые)	0,1	9,5	60,5	31,0
трициклические (фенантроновые)	—	0,4	1,8	19,0

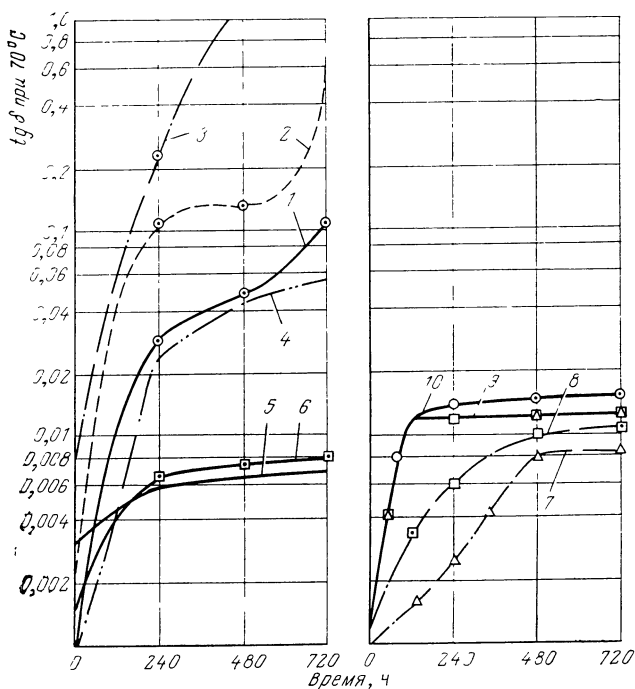


Рис. 12.7. Электрофизическая стабильность в процессе окисления в электрическом поле суммарных углеводородных фракций и модельных смесей на их основе (цифры на кривых соответствуют номерам образцов в табл. 12.5)

По мере увеличения степени ароматичности объекта растет $\text{tg } \delta$ фракций при их окислении (рис. 12.7), что обусловлено интенсификацией процессов образования ассоциатов из окисленных ароматических молекул. Последнему способствует повышение склонности к ориентационному взаимодействию при увеличении числа циклов в ароматических структурах.

При окислении фракции ЛА углеводородов образуется заметно меньше кислот, чем при окислении СА или ПН. Это связано с особенностями окисления моноциклических структур, составляющих основную массу первой ароматической фракции (ЛА), и наличием во второй фракции (СА) более 50% бициклических структур (табл. 12.6).

Для ароматических фракций характерны снижение общего выхода кислот при окислении по сравнению с парафино-нафтеновой и, что выглядит на первый взгляд неожиданным, рост коррозии меди (рис. 12.8).

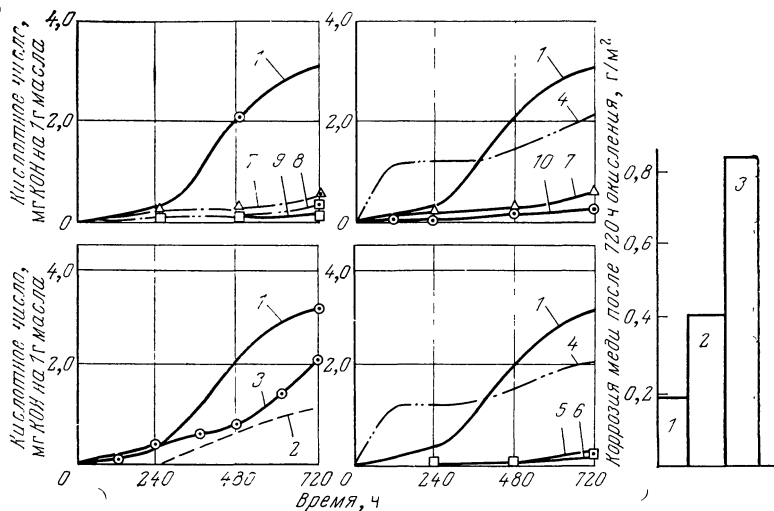


Рис. 12.8. Выход кислот (и коррозия) меди в процессе окисления в электрическом поле суммарных углеводородных фракций и модельных смесей на их основе (цифры на кривых соответствуют номерам образцов в табл. 12.5)

Такое несоответствие (можно было предполагать, что чем больше выход кислот, тем интенсивнее коррозия меди) обусловлено тем, что в процессе окисления ароматических фракций все более преобладающим по сравнению с алифатическими фракциями становится образование сильных ароматических кислот (показатель кислотности первых 4,8—5,0, вторых 4,1—1,4). Это, возможно, приводит к усиленной коррозии и образованию медных мыл (последние также влияют на повышение $\text{tg } \delta$ окисленных фракций).

Наконец, в такой же последовательности повышается выход окрашенных кислородсодержащих продуктов (типа растворимых смол) и соединений, участвующих в образовании нерастворимого осадка на электродах прибора для окисления (рис. 12.9).

Как и можно было ожидать, при окислении модельных смесей проявилось ингибирующее действие добавки ароматических фракций на снижение выхода кислот. Однако неожиданным явилось увеличение выхода осадка, который оказался в 10 раз выше, чем при окислении чистой парафино-нафтеновой фракции. Это удалось выявить благодаря использованному методу окисления. Электрическое по-

ле способствует укрупнению и концентрации продуктов окислительного превращения ароматических добавок на электродах прибора для окисления. Этим подтверждено, что целесообразно обеспечивать ингибирующий эффект при окислении «парафино-нафтенных» или «легких» ароматических фракций за счет применения традиционных синтетических ингибиторов фенольного типа.

На основании комплексного изучения свойств описанных выше фракций было установлено, что наиболее благоприятной совокупностью эксплуатационных показателей (вязкость, электрические свойства, стабильность в электрическом поле и др.) обладают ингибированные «парафино-нафтенные» или «легкие» ароматические фракции.

Эти результаты успешно используются при выборе сырья и технологии производства новых сортов трансформаторных масел.

На рис. 12.10 приведены данные лабораторных испытаний, характеризующие изменение эксплуатационных свойств современных товарных трансформаторных масел.

На основании упомянутых выше данных лабораторных

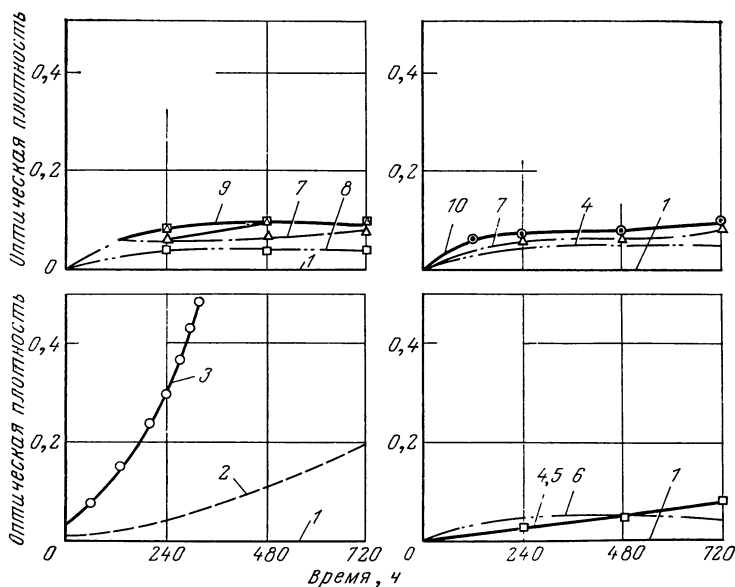


Рис. 12.9. Выход окрашенных смолистых продуктов в процессе окисления в электрическом поле суммарных углеводородных фракций и модельных смесей на их основе (цифры на кривых соответствуют номерам образцов в табл. 12.5)

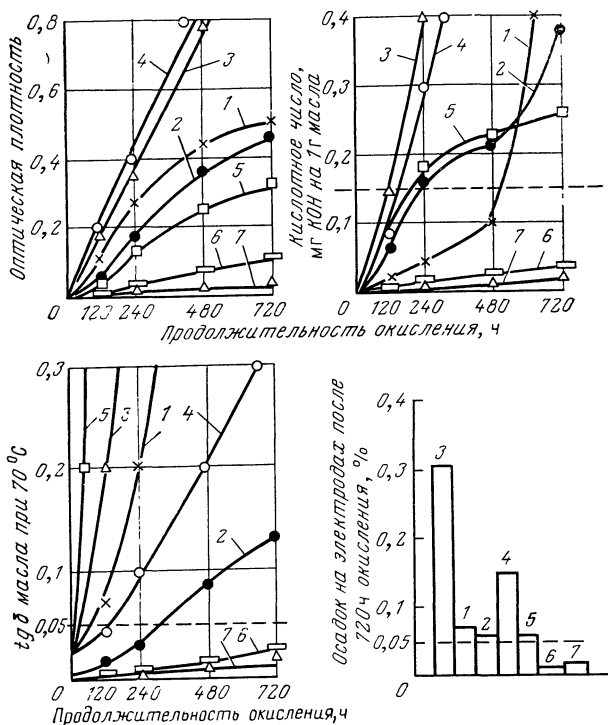


Рис. 12.10. Изменение основных эксплуатационных свойств товарных трансформаторных масел в процессе окисления (по результатам испытания в приборе по рис. 5.9):

Масла из анастасиевской нефти: 1 — сернокислотной очистки, марки ТКп; 2 — углубленной сернокислотной очистки, марка Т-750; 3 — адсорбционной очистки; 7 — углубленной сернокислотной очистки, марка АТМ-65; масла из смеси бакинских парафинистых нефтей: 4 — сернокислотной очистки, марка ТКп; 6 — углубленной сернокислотной очистки, марка Т-1500; масла из сернистых нефтей: 5 — фенольной очистки

и стендовых испытаний можно следующим образом оценить качество основных видов товарных трансформаторных масел последних лет.

Масла из малосернистых нефтей. При производстве трансформаторных масел из нефтей бакинского месторождения в настоящее время в основном используют смесь нескольких парафинистых нефтей. При надлежащей глубоине очистки из этого сырья могут быть получены высокостабильные масла (типа масла марки Т-1500).

Масла, вырабатываемые из анастасиевской нефти, отличаются весьма низкой температурой застывания (около -50°C), однако в связи с присутствием в сырье относи-

тельно большого количества тяжелых ароматических углеводородов проявляют склонность к образованию осадка в процессе старения. При достаточно полном удалении тяжелых смолистых соединений можно ожидать улучшения стабильности этих масел.

Масло из сернистых нефтей. Масло фенольной очистки с добавкой 0,2% антиокислительной присадки ионол обладает удовлетворительными эксплуатационными качествами, хотя для этого масла по данным лабораторных испытаний характерны тенденция к повышению $\text{tg } \delta$ масла в процессе старения и более высокая коррозионная агрессивность масла по отношению к меди, что обусловлено наличием в этом масле сернистых соединений (до 0,5% в расчете на серу).

Приведенные данные о свойствах масел марок Т-750, АТМ-65, Т-1500 свидетельствуют о том, что возможности улучшения качества товарных трансформаторных масел еще далеко не исчерпаны. При решении этой задачи важное значение принадлежит разработке технически обоснованных требований к качеству трансформаторных масел, а также выбору достаточно объективных методов испытаний для предварительной оценки качества новых масел.

Приведенные выше данные позволяют отметить, что стабильность товарных масел может быть улучшена за счет углубления и тщательного проведения очистки и применения соответствующих присадок к маслам.

В заключение заметим, что расширение взаимных поставок маслonaполненного оборудования между СССР и зарубежными странами часто приводит на практике к необходимости замены в оборудовании зарубежных трансформаторных масел отечественными и наоборот. Для обоснованного решения таких вопросов важно знать фактические характеристики зарубежных трансформаторных масел.

В отличие от отечественных описанные выше сорта зарубежных масел (см. табл. 12.1) имеют более высокую (примерно на 10—20°C) температуру вспышки вследствие меньшего содержания низкокипящих фракций. Электротехнические фирмы в Англии, Бельгии и Швейцарии используют трансформаторные масла с относительно высокой вязкостью [порядка 30 мм²/с (сСт) при 20°C]. Масла которые применяют в США и Швеции, характеризуются, как и отечественные масла, пониженной вязкостью [16—22 мм²/с (сСт) при 20°C].

Необходимо отметить, что в мировой практике из года в год прослеживается тенденция к снижению вязкости

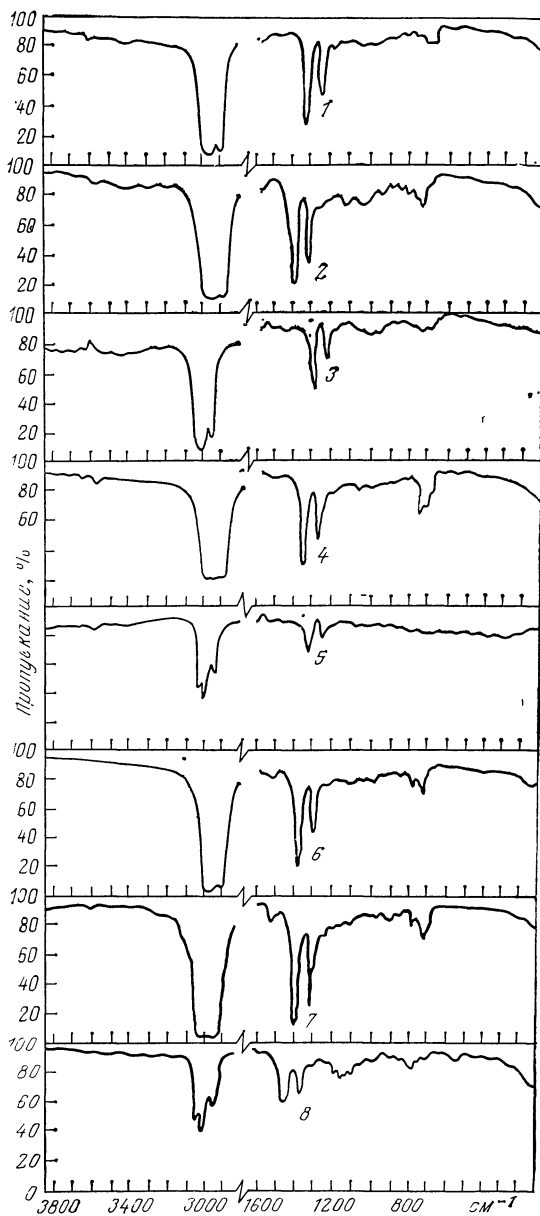


Рис. 12.11. Инфракрасные спектры различных зарубежных и отечественных товарных трансформаторных масел, приведенных в табл. 12.1:

1 — масло из Англии; 2 — масло из Бельгии; 3 — масло из США; 4 — масло из Швеции; 5 — масло из Швейцарии; 6 — масло из СССР марки ТКп; 7 — масло из СССР марки Т-1500; 8 — масло из СССР марки АТМ-65; ось абсцисс — волновое число, см^{-1}

трансформаторного масла. Основным доводом в пользу такого направления является стремление обеспечить лучшие условия для отвода теплоты в трансформаторе. По температуре застывания большинство зарубежных масел существенно не отличается от отечественных.

По химическому составу зарубежные масла неоднородны. Масла, применяемые в Англии, Бельгии, Швейцарии, Швеции, характеризуются относительно низким содержанием ароматических углеводородов ($C_a \leq 3,1\%$), типичное масло, используемое в США, содержит больше ароматических углеводородов ($C_a = 7,5\%$). Характеристические

ИК-спектры зарубежных масел приведены на рис. 12.11. Большинство изученных зарубежных масел (за исключением масла из Бельгии) — неингибированные. Тем не менее эти масла отличаются минимальной склонностью к образованию осадка при окислении и высокой стабильностью электрофизических характеристик (рис. 12.12). Лучшие сорта отечественных товарных масел (Т-1500, Т-750, АТМ-65) по окислительной стабильности в электрическом поле и дру-

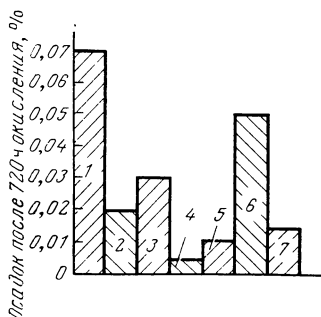
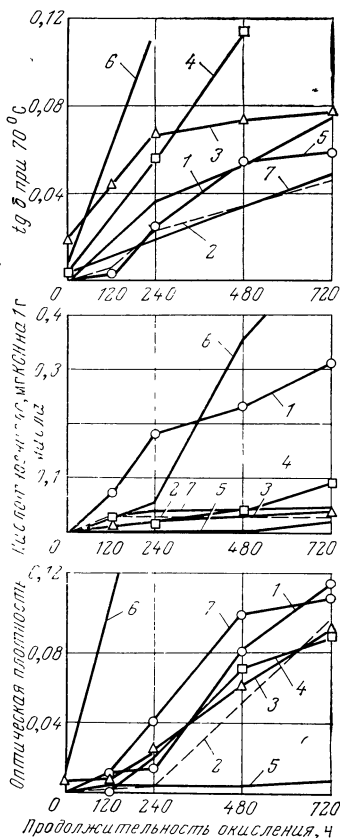


Рис. 12.12. Изменение основных эксплуатационных свойств зарубежных и отечественных товарных трансформаторных масел в процессе окисления (по результатам испытания в приборе по рис. 5.9):

Позиции 1—7 те же, что и на рис. 12.11

гим эксплуатационным свойствам соответствуют требованиям специфики МЭК, находятся на уровне характеристик зарубежных масел и вполне взаимозаменяемы с последними при применении в трансформаторах.

В заключение необходимо остановиться на закономерностях смешения свежих трансформаторных масел. Следует отметить, что известные данные по этому вопросу весьма скудные и зачастую противоречивые.

В связи с этим было осуществлено систематическое исследование свойств смесей товарных трансформаторных масел. Как это обычно принято при исследовании двойных жидких систем методами физико-химического анализа [12.10], прежде всего преследовалась цель установить характер межмолекулярного взаимодействия при смешении упомянутых компонентов. В случае если будет доказано, что при этом получают системы с химически невзаимодействующими компонентами, то это послужит теоретическим обоснованием возможности расчета (прогнозирования) свойств таких систем с использованием простых уравнений аддитивности.

Концентрация смешиваемых компонентов (масел) изменялась в широких пределах — от 0 до 1. Свойства смешиваемых масел рассматривались при постоянной температуре, в связи с чем соответствующие диаграммы «свойство — состав» назывались изотермами.

Для того чтобы выяснить, существуют или не существуют химические взаимодействия между компонентами двойной системы, обычно оценивают степень отклонения экспериментальных значений показателей смесей (т. е. изотерм «свойство — состав») от расчетных, которые получают по уравнениям, выведенным из предположения отсутствия химических взаимодействий в системе, т. е. для случая идеальных систем, в которых при смешении компонентов отсутствуют тепловые и объемные эффекты. Достаточно близкое совпадение расчетных и экспериментальных данных указывает, что между компонентами не происходит образования новых химических или межмолекулярных связей.

Описанный методический прием был уже ранее [12.11] использован применительно к системам синтетических жидких диэлектриков различной химической природы и оказался приемлемым также к нефтяным трансформаторным маслам. При выборе пар компонентов масел в возможно широких пределах варьировался их химический состав (табл. 12.7).

Таблица 12.7. Основные показатели свежих трансформаторных масел до смешения

Показатель	ТКП	ТСС	ТКК	ТСГ
ρ_4 , %	17,1	2,3	10	20,1
n_D^{20}	0,8937	0,8596	0,8742	0,8972
n_D^{70}	1,4949	1,4749	1,4830	1,4975
ν , мм ² /с:				
при 20°C	14,7	26,8	17,8	23,4
при 70°C	3,5	5,0	4,3	4,8
$\text{tg } \delta$ при частоте 50 Гц и температуре 70°C, 10 ⁻²	0,20	0,32	0,06	0,20
ϵ_r при частоте 50 Гц и температуре 70°C	2,13	2,23	2,10	2,17

Примечание. ТКП—товарное масло из анастасиевской нефти сернокислотной очистки; ТСС—товарное масло из сернистых нефтей фенольной очистки; ТКК—товарное масло из смеси бакинских парафинистых нефтей углубленной сернокислотной очистки, марка Т-1500; ТСГ—импортное товарное масло из сернистых нефтей.

Рассмотрение изотерм «показатель преломления — состав» (рис. 12.13) показывает, что отклонение экспериментальных значений (представлены точками) от расчетных (последние на рисунках изображены сплошными линиями) оказалось менее 0,001%. Отклонение экспериментальных изотерм «плотность — состав» от аддитивных не превысило 0,5%. Это характерно для систем с химически невзаимодействующими компонентами.

Сравнение экспериментальных изотерм «вязкость — состав» с расчетными по формуле Молина—Гурвича [2.2], в большинстве случаев показывает достаточ-

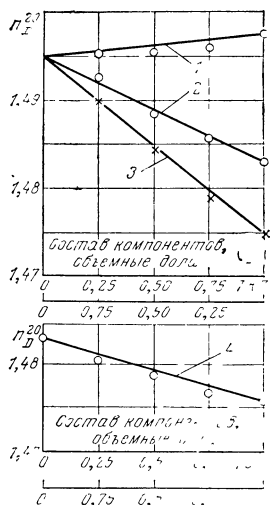


Рис. 12.13. Изотермы «показатель преломления n_D^{20} — состав» смесей трансформаторных масел различного происхождения:

1 — ТКП — ТСГ; 2 — ТКП — ТКК; 3 — ТКП — ТСС; 4 — ТСС — ТКК; значения символов масел — см. примечание к табл. 12.7; точки соответствуют экспериментальным данным, сплошные линии — расчетным

Таблица 12.8. Зависимость высоты максимума удельной электрической проводимости смеси масел от разности между ϵ_r компонентов $\Delta\epsilon_r$ и от отношения их вязкостей ν_B/ν_A

Пары компонентов		H, Ом·см ⁻¹	$\Delta\epsilon_r$	ν_B/ν_A
A	B			
ТКП	ТКК	0,01	0,03	1,25
ТКП	ТСГ	0,02	0,04	1,38
ТКП	ТСС	0,03	0,10	1,45

но близкое совпадение экспериментальных и расчетных изотерм «вязкость — состав».

Перечисленные выше признаки характерны для систем с химически невзаимодействующими компонентами.

При рассмотрении изотерм «удельная проводимость (адекватный $\text{tg } \delta$ масла) — состав» для всех пар исследованных масел отмечено появление максимума на изотермах в области 0,6—0,8 долей более вязкого масла. Характерно, что большим максимумам на изотермах соответствует большая разность между ϵ_r компонентов (табл. 12.8).

По аналогии с тем, что известно относительно двойных систем органических электролитов, возникновение максимумов на изотермах, соответствующих повышенной удельной проводимости, связано с появлением в системе новых носителей зарядов. Наиболее вероятно, что последними являются ассоциаты молекул, образующихся в смесях. В таких ассоциатах взаимодействие между молекулами обусловлено не химическими связями, а более слабыми межмолекулярными силами, которые появляются в связи с различными полярностями (оценивается по значениям относительной диэлектрической проницаемости) смешиваемых масел. К аналогичному заключению пришли авторы [12.12] при исследовании межмолекулярного взаимодействия между парафино-нафтеновой и ароматической фракциями, выделенными из смазочного (моторного) масла АС-6.

Приведенные выше данные о характере межмолекулярного взаимодействия при смешении масел различного химического состава можно рассматривать как теоретическое обоснование возможности расчета (прогнозирования) основных свойств смесей по простым уравнениям аддитивности. Нелинейный характер изотерм «удельная проводимость — состав» указывает на принципиальную невозможность точного расчета этого показателя (так же, как и

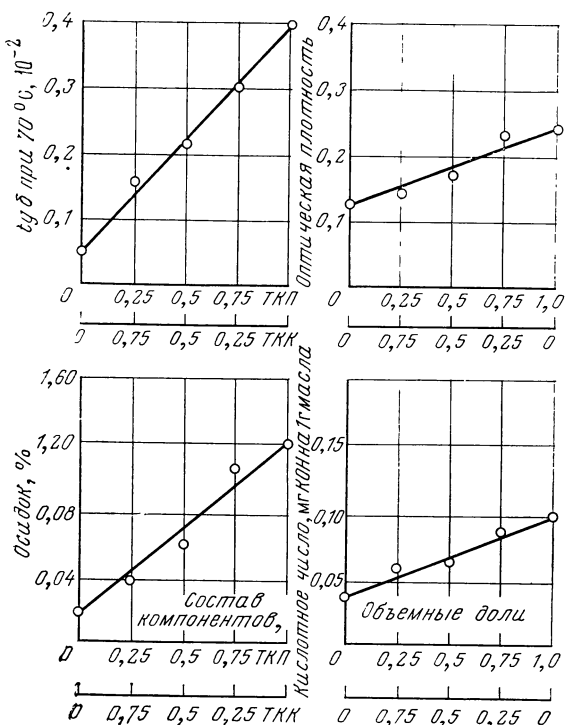


Рис. 12.14. Основные показатели смесей ингибированных трансформаторных масел (ТКП и ТКК, см. табл. 12.7) после окисления смесей в течение 720 ч в приборе по рис. 5.9

$tg \delta$) для смеси масел по простым уравнениям аддитивности.

Следует отметить, что экспериментальные значения $tg \delta$ некоторых смесей могут превосходить в 3—4 раза значения, вычисленные по правилу аддитивности. В связи с этим на практике при смешении различных масел необходимо проверять опытным путем, чтобы $tg \delta$ смеси масел не превосходил допустимых нормативных значений.

Как показали наши исследования при смешении ингибированных присадкой ионол масел, окислительная стабильность смеси, как правило, не хуже, чем стабильность смешиваемых компонентов (рис. 12.14).

Следует отметить, что такие показатели масел, как температура вспышки и температура застывания, не являются аддитивными.

Обнаружение дефектов трансформаторов по составу газов растворенных в масле (предварительные рекомендации)

Основными дефектами силовых трансформаторов и реакторов, которые можно выявить по составу растворенных в масле газов, являются:

- 1) перегрев токоведущих соединений элементов конструкции остова;
- 2) перегрев и ускоренное старение твердой изоляции;
- 3) частичные разряды (ЧР) в масле.

Об этих дефектах можно судить по содержанию газов CH_4 , CO_2 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , H_2 , CO .

При наличии дефектов по п. 1 содержание газов $\text{C}_2\text{H}_2 \geq 8 \cdot 10^{-3}\%$, $\text{C}_2\text{H}_4 \geq 1 \cdot 10^{-2}\%$, кроме того образуются газы CH_4 и H_2 .

При наличии дефектов по п. 2 содержание газов в масле у трансформаторов (реакторов):

без защиты масла

$\text{CO}_2 \geq 0,6\%$ при средней температуре масла до 40°C ;

$\text{CO}_2 \geq 1\%$ при средней температуре масла выше 40°C ;

с азотной защитой масла

$\text{CO}_2 \geq 0,3\%$ при средней температуре масла до 40°C ;

$\text{CO}_2 \geq 0,5\%$ при средней температуре масла выше 40°C .

О наличии дефекта вновь введенного в эксплуатацию трансформатора можно судить, если через два года содержание газов превышает следующие значения:

Газ	H_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_6	CO_2/CO
Объемное содержание, %	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	10

А кроме того, скорость нарастания объемной концентрации газа в месяц превышает следующие значения:

Газ	H_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4
Скорость нарастания, %/мес	$8 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$

Для установления степени опасности повреждения можно воспользоваться следующими данными.

Повреждения	Основные					Дополнительные		
	$\frac{\text{CH}_4}{\text{H}_2}$	$\frac{\text{C}_2\text{H}_2}{\text{C}_2\text{H}_4}$	$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{\text{C}_2\text{H}_2}$	$\frac{\text{C}_2\text{H}_6}{\text{CH}_4}$	$\frac{\text{CO}_2}{\text{CO}}$	$\frac{\text{CH}_4}{\text{C}_2\text{H}_4}$	$\frac{\text{C}_2\text{H}_4}{\text{C}_2\text{H}_6}$	$\frac{\text{C}_2\text{H}_2}{\text{CH}_4}$
ЧР в масле	$\geq 0,4$ $\leq 1,0$	$\geq 1,0$	$\leq 0,5$	$\leq 0,2$	$\geq 0,3$	≥ 5	$>1 < 5$	$< 0,4$
ЧР в твердой изоляции	$\leq 0,4$	$< 1,0$	$< 0,5$	$< 0,2$	< 10	$>1 < 5$	> 5	$< 0,4$
Перегревы токоведущих соединений и элементов конструкции остова	$> 1,0$	$< 0,5$	$> 0,5$	$> 0,2$	> 10	—	—	—

Наиболее опасным типом повреждения являются ЧР в твердой изоляции, так как такой дефект приводит к аварийному отключению оборудования.

Наличие ЧР в твердой изоляции можно предположить, если не менее, чем два основных отношения указывают на этот тип повреждения.

Если соотношения остаются неизменными в течение 3 мес., то можно считать, что ЧР твердую изоляцию не затрагивают.

Дополнительным подтверждением опасных ЧР в твердой изоляции и масле служат следующие характерные скорости нарастания объемной концентрации газов в масле, %/мес:

Вид повреждения	H_2	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6
ЧР в масле	$(6-20) \cdot 10^{-3}$	$(4-10) \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
ЧР в твердой изоляции	$(40-80) \cdot 10^{-3}$	$(20-30) \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$

Особое внимание обращается на скорость образования C_2H_2 и C_2H_4 . Опасным является равенство или превышение указанных скоростей.

При наличии дефектов, приводящих к перегреву токоведущих соединений и элементов конструкции остова, характерно уменьшение скорости образования CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 с увеличением времени эксплуатации.

Во всех случаях при решении вопроса о дальнейшей эксплуатации трансформаторов (реакторов), в котором подозревается наличие того или иного дефекта, следует учитывать: возможное наличие источников газовыделения характерных газов (H_2 , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , CO), не связанного с дефектом трансформатора (двигатель маслонасоса, контактор РПН и т. п.); особенности эксплуатации трансформатора (реактора); рекомендации завода-изготовителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

К гл. 1

- 1.1. Рыбак Б. М. Анализ нефти и нефтепродуктов. Баку — Ленинград: Азнефтеиздат, 1949, т. 1, 830 с.
- 1.2. Симионов А. А. Исследование высокомолекулярных фракций нефтей с применением термической диффузии. Дисс. на соиск. степени канд. техн. наук, ВНИИ НП, 1973.
- 1.3. Казакова Л. П., Крейн С. Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978, 319 с.
- 1.4. Химия углеводородов нефти/ Под ред. Б. Т. Брукса, С. Э. Бурда, С. С. Куртца, Л. Шмерлинга. Пер. с англ. М.: Гостоптехиздат, т. 1, 1958, 420 с.
- 1.5. Гальперн Г. Д. — Успехи химии, 1976, т. 45, № 8, с. 1395—1427.
- 1.6. Ван-Нес К., Ван-Вестен Х. Состав масляных фракций нефти и их анализ. Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1954, 463 с.
- 1.7. Полякова А. А., Хмельницкий Р. А., Медведев Ф. А. — Химия и технология топлив и масел, 1965, № 6, 1968, № 1.
- 1.8. Иогансен А. В., Броун Э. В. Органический анализ. — В кн.: Труды комиссии по аналитической химии АН СССР. М.: 1963, т. XIII, с. 329.
- 1.9. Сирюк А. Г., Зими́на К. И. — Химия и технология топлив и масел, 1968, № 2.
- 1.10. Куклинский А. Я., Филиппова Н. А., Зими́на К. И. — Химия и технология топлив и масел, 1968, № 3 и 8.
- 1.11. Петров А. А. Химия алканов. М.: Наука, 1974, 244 с.; Химия нафтенов. М.: Наука, 1971, 388 с.
- 1.12. Липштейн Р. А., Шахнович М. И. Трансформаторное масло. М.: Энергия, 1968, 352 с.

К гл. 2

- 2.1. Черножуков Н. И. Технология нефти. Ч. II. М.: Гостоптехиздат, 1948, 576 с.
- 2.2. Гурвич Л. Г. Научные основы переработки нефти. М.: Гостоптехиздат, 1940, 628 с.
- 2.3. См. [1.3].
- 2.4. Варшавер Е. М., Вассерман Л. К., Думский Ю. В. Производство масел с применением избирательных растворителей и его технико-экономические показатели. — В кн.: Переработка нефти. М.: ЦНИИТЭ-нефтехим, 1978, 78 с.

- 2.5. Кутухова В. И., Вознесенская Е. В. — Труды ВНИИ НП, 1970, вып. XII, с. 28—36.
- 2.6. Казакова Л. П. Химия и технология топлив и масел, 1976, № 10, с. 18—21.
- 2.7. Варшавер Е. М. — Химия и технология топлив и масел, 1977, № 2, с. 15—17.
- 2.8. Гольдберг Д. О., Крейн С. Э. Смазочные масла из нефтей восточных месторождений. М.: Химия, 1972. 232 с.
- 2.9. Михайлов И. А., Чернышева М. М., Левинсон С. З. — Химия и технология топлив и масел, 1977, № 2.
- 2.10. Гольдштейн Д. Л., Бадыштова К. М. — Химия и технология топлив и масел, 1966, № 7.
- 2.11. Шаволина Н. В., Злотников В. З. — Нефтепереработка и нефтехимия, ЦНИИТЭнефтехим, 1975, № 4.
- 2.12. Denison G., Condit P. — Ind. Eng. Chem., 1945, vol. 37, p. 1102—1107.
- 2.13. Садчикова М. Ф., Гольберг Д. О. — Химия и технология топлив и масел, 1960, № 12.
- 2.14. Липштейн Р. А., Иванов К. И., Михельсон А. Я. — Химия и технология топлив и масел, 1961, № 7.

К гл. 3

- 3.1. Семенов Н. Н. — Успехи химии, 1957, т. 26, вып. 3, с. 350.
- 3.2. Черножуков Н. И., Крейн С. Э. Окисляемость минеральных масел. Гостоптехиздат, 1959, 370 с.
- 3.3. Иванов К. И. Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. М.: Гостоптехиздат, 1949, 192 с.
- 3.4. Эмануэль Н. М., Денисов Е. Т., Майзус З. К. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе. М.: Наука, 1965, 375 с.
- 3.5. Шимонаев Г. С. — Журнал физической химии, 1964, № 38, с. 41; 1965, № 39, с. 1116; 1967, № 41, с. 278; 1967, № 41, с. 1486; 1968, № 42, с. 1896; 1972, № 46, с. 2324.
- 3.6. Larsen R. G., Thorpe R. E., Armfield F. A. — Ind. Eng. Chem., 1942, vol. 34, № 2, p. 183.
- 3.7. Morton F. I. — J. Inst. Petrol., 1958, vol. 44, № 417, p. 260—272.
- 3.8. Wawn C., Moran D. — J. Inst. Petrol., 1958, vol. 44, № 417, p. 290—295.
- 3.9. Pass F., Poell H., Schram A. — Erdöl und Kohle, 1954, Bd 7, № 11, S. 717—720.
- 3.10. Медли Ю. Г., Кули Д. С. Окисление углеводородов. — В кн.: Новейшие достижения нефтехимии и нефтепереработки. М.: Гостоптехиздат, 1962, т. 3, 382 с.
- 3.11. Wooser E., Fenske M. — Ind. Eng. Chem., 1952, vol. 44, № 8, p. 8150—8153.
- 3.12. Фукс Г. И., Гальцова Н. Е. — Химия и технология топлив и масел, 1957, № 3.

- 3.13. **Иванов К. И., Жаховская В. П.** — Химия и технология топлив и масел, 1962, № 7.
- 3.14. **Полякова А. А., Чертков Я. Б., Зими́на К. И.** — Труды ВНИИ НП, 1976, вып. XIX, с. 189.
- 3.15. **Thompson C. N.** — J. Inst. Petrol., 1958, vol. 44, № 417, p. 295—298.
- 3.16. **Кулиев Р. Ш., Мусаев Г. Т., Алиев М. И.** — В кн.: Улучшение качества трансформаторных масел. Гостоптехиздат, 1962, с. 60.
- 3.17. **Липштейн Р. А.** Улучшение качества трансформаторных масел. — Автореф. дис. на соиск. учен. степени доктора техн. наук. М.: МИНХ и ГП, 1968.

К гл. 4

- 4.1. **Ингольд К.** — Успехи химии, 1964, вып. 9, с. 33.
- 4.2. См. [2.12].
- 4.3. **Murphy C., Rovher H., Smith N.** — Ind. Eng. Chem., 1950, vol. 42, p. 2479—2484.
- 4.4. **Семенов Н. Н.** — Успехи химии, 1951, т. 20, вып. 6, с. 673; 1952, т. 21, с. 641; т. 22, вып. 5, с. 421.
- 4.5. **Kennerley G., Patterson W.** — Ind. Eng. Chem., 1956, vol. 48, p. 1917—1923.
- 4.6. **Boozer C., Gitamminit A.** — J. Amer. Chem. Soc., 1954, vol. 76, p. 3861—3866; 1952, vol. 74, p. 1469—1978.
- 4.7. **Иванов К. И., Вилянская Е. Д.** — ДАН СССР, 1958, № 1.
- 4.8. **Рожков И. В., Корнилова Е. Н.** — Химия и технология топлив и масел, 1957, № 4; 1961, № 5.
- 4.9. **Кнорре Д. Г., Майзуз Э. К., Обухова Д. К., Эмануэль Н. М.** — Успехи химии, 1957, вып. 4, с. 416.
- 4.10. См. [3.2].
- 4.11. См. [3.4].
- 4.12. **Kalichevsky V., Kobi K.** Petroleum refining chemicals, Amsterdam, London, New York, 1956, 652 p.
- 4.13. **Зими́на К., Сосина Н. С.** — Нефтепереработка и нефтехимия, 1965, вып. 3.
- 4.14. **Лосиков Б. В.** — В кн.: Окисление углеводородов в жидкой фазе. Изд-во АН СССР, 1959, с. 326.
- 4.15. **Саблина З. А., Гуреев А. А.** Присадки к моторным топливам. М.: Гостоптехиздат, 1959, 220 с.
- 4.16. **Wood I., Mallock A., Steher H., Wood L.** — J. Inst. Petrol., 1958, vol. 44, № 418, p. 320—331.

К гл. 5

- 5.1. **Майорец А. И.** — Электротехника, 1973, № 3.
- 5.2. **Liander H.** — ASEA Journal, 1949, vol. 2, № 1—2, p. 23—25.
- 5.3. **Иванов К. И.** Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводородов. М.: Гостоптехиздат, 1949, 192 с.
- 5.4. **Липштейн Р. А., Шахнович М. И.** — Химия и технология топлив и масел, 1964, № 1.

5.5. См. [3.2].

5.6. **Остроумов Н. А.** — Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1956, т. 30, № 2.

5.7. **Большаков Г. Ф.** Физико-химические основы образования осадков в реактивных топливах. М.: Химия, 1972, 289 с.

5.8. **Lampe W., Spiczak E.** The Oxygen-free Transformer Reduce Ageing by Continuous Degassing, CIGRE, 12—05, Paris, 1976.

5.9. **Bassechs H., Burnes M.** — Ind. Eng. Chem., 1958, vol. 50, № 6, p. 959—966.

5.10. **Бешков Н. С.** Трансформаторные масла. София, 1956, 210 с.

5.11. **Krasuski Z., Church H., Garton C.** — J. Electrochem. Soc., 1960, vol. 107, № 7, p. 598—602; **Garton C., Krasuski Z.** — Proc. Roy. Soc., 1964, A-280, № 1381, p. 211—266.

5.12. **Каплан Д. А., Кучинский Г. С., Лысаковский Г. Г.** — В кн.: Электрофизические процессы в жидких диэлектриках и научные проблемы применения изолирующих жидкостей в электроэнергетике. Томск: изд. ТГУ, 1976, с. 17—36.

5.13. **Beer G., Oberti A., Bossi A., Mirra G.** — CIGRE, Paris, 1970, № 15—02.

5.14. **Еремин Е. И.** — В кн.: Труды Первой межвузовской конференции по химии и физике низкотемпературной плазмы. М.: Изд. МГУ, 1971, с. 12—17.

5.15. **Reynolds E., Black B.** — Proc. IEE, 1972, vol. 119, № 4, p. 497—504.

5.16. **Мак Таггарт Ф.** Плазмохимические реакции в электрических разрядах: Пер. с англ. М.: Атомиздат, 1972, 250 с.

5.17. **Волькенштейн М. В.** Строение и физические свойства свободных радикалов молекул. Изд-во АН СССР, 1955, 582 с.

5.18. **Gianni P., Luciano S.** — Ingeneere, 1971, vol. 45, № 9, p. 701—704.

5.19. **Beletsky Z., Butkevitch V., Lokhanin A., Topoliansky E., Voevodin I.** — CIGRE, 1976, Paris, № 12—04.

5.20. **Лавровская Г. К., Скурат В. Е., Тальрозе В. Л., Танцырев Г. Д.** — ДАН СССР, 1957, 117, с. 641.

5.21. **Clarke S., Reynolds E.** — Dielectrics, 1963, vol. 11, № 1, p. 26.

5.22. **Bennett G.** — Trans. Amer. Inst. Electr. Engineers, 1957, vol. 76, № 3, p. 687.

5.23. **Back R., Winkler C.** — J. Electrochem. Soc., 1959, vol. 106, № 3, p. 54.

5.24. **Steacie E. W. R.** — J. Chem. Phys., 1938, vol. 6, № 1, p. 620—625.

5.25. **Beaven G., Cockburn I., Thompson C.** — J. Inst. Petrol., 1949, vol. 35, № 311, p. 735—754.

5.26. **Крейн С. Э., Кулакова Р. В.** Нефтяные изоляционные масла. М.: Госэнергоиздат, 1959, 144 с.

- 5.27. **Порудоминский В. В.** Трансформаторы с переключением под нагрузкой. М.: Энергия, 1965, 280 с.
- 5.28. **Cooper W.** — J. IEE, 1943, vol. 90, pt 2, p. 23—28.
- 5.29. **Aicher L., Vora J.** — Allis Chalmers Electr. Rev., 1963, vol. 28, № 1, p. 22—24.
- 5.30. **Vora J., Aicher L.** — IEEE Trans., Power Apparatus and Systems, 1965, vol. 84, № 2, p. 172—176.
- 5.31. **IES, IOA (Central Office) 26, TCIO;** Liquid and Gaseous Dielectrics, SCIOA: Hydrocarbon Insulating Oils. Draft, Guide for Sampling from Oilfilled Electrical Equipment of Gases and of Oil for Analysis of Free and Dissolved Gases, February 1975.
- 5.32. **Hino T., Suganuma J.** — IEEE Trans. on Electrical Insulation, 1972, vol. EI-7, № 3, p. 122—126.
- 5.33. **Thibault M., Galand J.** — Rev. Gen. Electr., 1972, vol. 81, № 1, p. 48—53, VII.
- 5.34. **Fallon B.** — Electre (France), 1975, № 42, p. 31—52.
- 5.35. **Haselwood B. H., Frey H. M., Brocker J. B.** — J. Electrochem. Soc., 1954, vol. 101, № 4, p. 185.
- 5.36. **Frowein E., Wildeboer J.** — CIGRE, 1960, № 102.
- 5.37. **Cazzini A.** — Industria Italiana Elettrotecnica ed Electronica, 1973, № 6, p. 430—433.
- 5.38. **Каплан В. В., Нашатырь В. М., Шерман Я. Н.** — Труды Ленинградского политехнического института имени М. И. Калинина, № 795, с. 460—475.
- 5.39. **Senftleben H. H.** — Phys. Z., 1931, № 32, S. 550.
- 5.40. **Kroning R., Schwarz H.** — Appl. Scientific Research, 1947, vol. A-1.
- 5.41. **Ahsmann G., Kronig R.** — Appl. Scientific Research, 1950, vol. A-2, № 3.
- 5.42. **Mascarengas S., Mascarengas J., Ferreira de Souza, Rabelo R. F.** — Annal. Acad. Brasil Science., 1956, vol. 28, № 1, p. 95—98, 99—105; 1957, vol. 29, № 3, p. 229—243.
- 5.43. **Пановски В., Филипс М.** Классическая электродинамика: Пер. с англ. М.: Физматгиз, 1963.
- 5.44. **Daba D.** — J. Phys. D. Appl. Phys., 1974, vol. 7, № 10, p. 1458—1460.
- 5.45. **Muzza J. S., Smith C. W., Calderwood J. H.** — J. Phys. D. Appl. Phys., 1970, vol. 3, № 4, p. 580—585.
- 5.46. **Handa T., Atten P.** — Conduction and Breakdown Dielectric Liquids, Proc. 5th Int. Conf. Noordwijkerhout, 1975, Delft, 1975, p. 131—134.
- 5.47. **Felici N. J.** Conduction Mechanism in Liquid Dielectrics Modern Concepts. World Electrotechnical Congress, June 21—22, 1977, Moscow, Section 3A, paper 17.

К гл. 6

- 6.1. **Сканави Г. И.** Физика диэлектриков. М.: Гостехиздат, 1949, 450 с.
- 6.2. См. [5.17].

- 6.3. Электроизоляционные масла/ Ч. М. Джуварлы, К. И. Иванов, М. В. Курлин, Р. А. Липштейн. М.: Гостоптехиздат, 1963, 273 с.
- 6.4. Вул Б. М. — Электричество, 1949, № 1.
- 6.5. Müller R., Wögnner T. — ETZ-A, 1958, Bd 18, S. 5119.
- 6.6. Калантар Н. Г. Докторская диссертация, МИНХ и ГП, 1964.
- 6.7. Липштейн Р. А., Пучковский В. В., Хромова Г. В. 1) К вопросу о состоянии воды в изоляционных маслах; 2) К вопросу о влиянии состояния воды в изоляционных маслах на электрические характеристики. — В кн.: Повышение надежности электрооборудования энергосистем. Иваново: Ивановский энергетический институт, 1973, с. 183—194.
- 6.8. См. [3.2].
- 6.9. Ренне В. Г. Электрические конденсаторы. Госэнергоиздат, 1952, 362 с.
- 6.10. Piper J., Treena P., Wevis K. — Ind. Eng. Chem., 1948, vol. 40, p. 323.
- 6.11. Диэлектрики и их применение/ Под ред. Хиппель: Пер. с англ. М.: Госэнергоиздат, 1959, 395 с.
- 6.12. Watson N., Tonn A. — Ind. Eng. Chem., 1949, vol. 41, № 5, p. 912.
- 6.13. Nelson N., Pink R. — J. Chem. Soc., 1954, p. 4412.
- 6.14. Волькенштейн Ф. Ф. Пробой жидких диэлектриков. ОНТИ ГТТИ, 1934, 185 с.
- 6.15. Никурадзе А. Жидкие диэлектрики. ОНТИ НКТП, 1936, 223 с.
- 6.16. Лазерев. — ЖТФ, 1935, т. 4, с. 973.
- 6.17. Семенов Н. Н., Вальтер А. Ф. — Журнал прикладной физики, 1929, № 6, вып. 6.
- 6.18. Gunthesschalze. — Jahrbuch der Radioart und Elektronik, 1922, S. 92.

К гл. 7

- 7.1. Norris H. — IEE Proc., 1963, vol. 110, № 2, p. 428—440.
- 7.2. Froy R. M. — Insulation/Circuits, 1970, vol. 16, № 13, p. 39—42.
- 7.3. См. [6.7].
- 7.4. Raynal V. A. — Trans. S. Afr. IEE, 1970, vol. 61, № 11, p. 508—540.
- 7.5. Ishi F., Ueba M. — Trans. IEE Pap., 1972, № 3, part A, p. 154—158.
- 7.6. Белецкий З. М., Рыженко В. И., Тополянский Е. Л. — Электротехника, 1975, № 4.
- 7.7. Бондаренко П. Н. — Электротехника, 1973, № 1, с. 38—40.
- 7.8. Кучинский Г. С., Ойдрам Р. А. — Электротехническая промышленность. Электротехнические материалы, 1972, вып. 4 (21), с. 8, 9.
- 7.9. Карамзин А. П., Осотов В. Н., Хуснулин Н. С. и др. — В кн.: Повышение надежности электрооборудования энергосистем. Иваново: Ивановский энергетический институт, 1973, с. 169—175.

- 7.10. См. [3.17].
- 7.11. Stoll P. — Bull SEV, 1961, vol. 52, № 19, p. 764—770.
- 7.12. Рамм В. М. Абсорбция газов. М.: Химия, 1966, 183 с.
- 7.13. Шахнович М. И., Данилова А. И., Борщевская И. С. — Электротехническая промышленность. Электротехнические материалы, 1974, № 2 (43), с. 11.
- 7.14. Franklin A. M. — Electr. Rev. (Gr. Brit.), 1974, vol. 194, № 13, p. 373—374.
- 7.15. Papometrics, model 1000, Endress+Hauser G.+mbH Co, D—7867, Maulburg. Проспект фирмы.
- 7.16. Вейсов Б. X. Разработка и исследование методов измерения влажности некоторых типов трансформаторных и жидких смазочных масел в потоке. — Автореф. дисс. на поиск. учен. степени канд. техн. наук. Рязанский радиотехнический ин-т, 1971, 170 с.
- 7.17. Пинталь Ю. С. — Изв. вузов. Энергетика, 1964, № 7, с. 95—98.
- 7.18. Steenrod R. A. — Insulation/Circuits, 1974, vol. 17, № 10, p. 85—95.
- 7.19. Engel M. — Elektrik, 1962, Bd 4, № 16, S. 19—122.
- 7.20. Ванин Б. В., Воробьева Н. И., Ершова Е. М. — Электрические станции, 1973, № 11, с. 65—66.
- 7.21. Hayward A. — J. Inst. Petrol., 1961, vol. 47, № 447, p. 99—106.
- 7.22. Nagel F. — Elektrotechnik, 1972, Bd 65, № 5, S. 185—191.

К гл. 8

- 8.1. Шницер Л. М. Основы теории и нагрузочная способность трансформаторов. М.: Госэнергоиздат, 1959, 321 с.
- 8.2. См. [1.4].
- 8.3. Gabor F. — Elektrotechnik, 1962, Bd 55, № 4, S. 160—164.
- 8.4. Чернышев Д. К. — Химия и технология топлив и масел, 1965, № 6, с. 62.
- 8.5. Гуревич И. Л. Технология нефти. Ч. 1. М.: Гостоптехиздат, 1952, 375 с.
- 8.6. См. [1.6].
- 8.7. Piotrowski K. F. — Conf. on Electr. Insulat., Annal report, 1962, Chicagi, Ill., p. 1—4.
- 8.8. Крейн С. Э., Боровая М. С. — Химия и технология топлив и масел, 1947, № 9.
- 8.9. Walther T. — Petroleum Z., 1960, Bd 26.
- 8.10. Igrayu E. — Amer. Chem. Soc., 1938, vol. 60, № 9.
- 8.11. Рывкин А. М., Сакович А. А., Шурупина Т. А. — Электротехника, 1965, № 1.
- 8.12. Липштейн Р. А., Носов Ю. И., Шахнович М. И. и др. — Электрические станции, 1971, № 11.
- 8.13. Шахнович М. И., Данилова А. И., Борщевская И. С. — Химия и технология топлив и масел, 1970, № 9.

9.1. Черножуков Н. И., Крейн С. Э., Лосиков Б. В. Химия минеральных масел. 2-е изд. М.: Гостоптехиздат, 1959, 415 с.

9.2. Masunaga M., Kohno J., Ohmozi T. — Proc. 12th Electrical/Electronics Insul. Conf., Nov. 11—14, 1975, Boston, Mass., p. 224—285.

9.3. Feich G., Olds W. F., Eich E. D. — J. Electrochem. Soc., 1961, vol. 108, № 1, p. 56—60.

9.4. Шахнович М. И., Данилова А. И., Борщевская И. С., Левинсон С. З. — Электротехническая промышленность. Электротехнические материалы, 1975, вып. 6 (59), с. 8.

9.5. Шахнович М. И., Данилова А. И., Липштейн Р. А. и др. — В кн.: Химия и технология сераорганических соединений в нефтях и нефтепродуктах. Труды Восьмой научной сессии. М.: Высшая школа, 1964, 1967.

9.6. Рубинштейн И. А. и др. — В кн.: Химия сераорганических соединений, содержащихся в нефтях и нефтепродуктах. М.: Гостоптехиздат, 1963.

9.7. Чертков Я. Б. Неуглеводородные соединения в нефтепродуктах. М.: Химия, 1964, 320 с.

9.8. Большаков Г. Ф. Физико-химические основы образования осадков в реактивных топливах. М.: Химия, 1972, 289 с.

К гл. 10

10.1. См. [3.2].

10.2. Dickson M. — J. Inst. Petrol., 1951, vol. 37, № 331, p. 373—387.

10.3. Головань Г. Д. — Электротехническая промышленность. Аппараты высокого напряжения трансформаторы. Силовые конденсаторы, 1973, вып. 3 (23), с. 16—17.

10.4. Morton F., Bell R. T. — J. Inst. Petrol., 1958, vol. 44, № 417, p. 260—268.

10.5. Gessling P. W. — J. Inst. Petrol., 1958, vol. 44, № 417, p. 273—283.

10.6. George P., Robertson A. — J. Inst. Petrol., 1946, vol. 32, № 271, p. 400.

10.7. Денисов Е. Т., Эмануэль Н. М. — Успехи химии, 1958, т. 37, вып. 4.

10.8. Chakravarty N. K. — J. Inst. Petrol., 1963, vol. 49, № 479, p. 353—358.

К гл. 11

11.1. Шницер Л. М. Нагрузочная способность силовых трансформаторов. Госэнергоиздат, 1953, 280 с.

11.2. Fabre J., Pichon A. — CIGRE 1960, № 137.

11.3. Acker C. R. — IEEE Trans., Power Apparatus and Systems, 1964, vol. 83, № 9, p. 983—900.

11.4. Fabre J. — Rev. Gen. Electr., 1957, vol. 66, № 1, p. 17—26.

11.5. Flowers L. C. — Insulation (USA), 1964, vol. 10, № 10, p. 23—26.

- 11.6. **Аптов И. С., Хомяков М. В.** Уход за изоляционным маслом. М.: Энергия, 1966, 153 с.
- 11.7. **Ренне В. М., Морозова М. Н.** — Известия вузов. Энергетика, 1961, № 9.
- 11.8. **Scarfe E. C. R., Pulsford R. G.** — IEE Proc., 1965, vol. 112, № 3, p. 613—616.
- 11.9. **Шахнович М. И., Липштейн Р. А.** — Вестник электропромышленности, 1962, № 12.
- 11.10. **Müller R.** — ETZ—A, 1963, Bd 84, № 24, S. 784—800.
- 11.11. **Blodgett R. B.** — Conf. on Electr. Insulat., 1960, Ann. report, p. 35, Washington, 1961.
- 11.12. **Иванов К. И.** Промежуточные продукты и промежуточные реакции автоокисления углеводов. М.: Гостехиздат, 1949, 192 с.
- 11.13. **Enault J., Traiteur K.** — Rev. Gen. Electr., 1957, vol. 66, № 2, p. 79—84.
- 11.14. См. [6.8].
- 11.15. **Кнорре Д. Г., Чучкина Л. Г., Эмануэль Н. М.** — В кн.: Окисление углеводов в жидкой фазе. Изд-во АН СССР, 1959.
- 11.16. **Валов Ю. Н.** — Электрические станции, 1964, № 2; там же, 1964, № 11; там же, 1965, № 3.
- 11.17. **Уайтхед С.** Пробой твердых диэлектриков. М.: Госэнергоиздат, 1957.
- 11.18. **Bayer** — Bull. SEV, 1961, vol. 52, № 20, p. 801—809.
- 11.19. **Stamm H.** — Elektrik, 1964, Bd 18, № 8, S. 193—198.
- 11.20. **Ford J. C.** Патент США, кл. 174—17, № 3, 102, 159, от 27.08.1963.
- 11.21. **Berberich L. J.** — Electr. Times, 1964, vol. 146, № 8, p. 267—268.
- 11.22. **Саго Харуэ.** — Нитати херон (Nitachi Hyoron), 1965, 47, № 7, с. 1287—1293.
- 11.23. **Feather L. E., Vojtik P.** — Proc. 10th Electr. Insulat. Conf., Chicago, Ill., 1971, New York, Sept. 20—23, 1971, p. 24—27.

К гл. 12

- 12.1. **Шахнович М. И., Данилова А. И., Борщевская И. С.** и др. — Электротехническая промышленность. Электротехнические материалы, 1975, вып. 6 (59), с. 10—12.
- 12.2. **Довгопольный Е. Е., Эминов Е. А.** — Химия и технология топлив и масел, 1968, № 12.
- 12.3. **Shzoff D. H., Wilson A. C. M.** — Proc. Instr. Electr. Engrs, 1967, vol. 114, № 6, p. 817—823.
- 12.4. См. [5.4].
- 12.5. **Шахнович М. И., Данилова А. И., Калякина А. Н.** — Электротехническая промышленность. Электротехнические материалы, 1971, № 16 и 17.

12.6. **Иванов К. И., Липштейн Р. А., Михельсон А. Я.** — Химия и технология топлив и масел, 1958, № 12.

12.7. **Шахнович М. И., Данилова А. И., Горчакова Л. А.** — Электротехника, 1963, № 12.

12.8. См. [9.4].

12.9. **Ezhort L.** — Bull. Schweiz. Elektrotechn. Ver., 1971, Bd 62, № 25, S. 1216—1218.

12.10. **Фиалков Ю. Я.** Двойные жидкие системы. Киев: Техніка, 1969.

12.11. **Шахнович М. И., Калякина А. Н., Агеева Н. Ф.** — Электротехника, 1975, № 5.

12.12. **Бронштейн Л. А., Шехтер Ю. Н., Школьников В. М., Сидорова Н. Н.** — Химия и технология топлив и масел, 1977, № 2.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к третьему изданию	3
Глава первая. Физические показатели и химический состав трансформаторных масел	4
1.1. Физические показатели масел	4
1.2. Химический состав трансформаторных масел	10
1.2.1. Углеводородная часть масла	11
1.2.2. Неуглеводородные компоненты трансформаторных масел	28
Глава вторая. Производство трансформаторных масел	35
2.1. Способы очистки масел	35
2.2. Технические требования на трансформаторные масла	42
2.2.1. Основные технические требования	42
2.2.2. Дополнительные технические требования на трансформаторные масла, изготавливаемые по новой технологии или из нового сырья	47
2.3. Современные тенденции в совершенствовании технологии производства масел	49
Глава третья. Окисляемость трансформаторных масел	52
3.1. Механизм процесса окисления	52
3.2. Влияние концентрации кислорода	60
3.3. Влияние продолжительности окисления	62
3.4. Влияние температуры окисления	63
3.5. Влияние света	65
3.6. Влияние площади поверхности соприкосновения масла с кислородом	66
3.7. Состав продуктов окисления	67
3.8. Термическая стабильность, окисляемость углеводородов, их смесей и масел	70
Глава четвертая. Присадки, повышающие долговечность трансформаторных масел	76
Глава пятая. Устойчивость трансформаторных масел в электрическом поле	112
5.1. Влияние переменного электрического поля относительно невысокой напряженности на окисление масла	113
5.2. Влияние постоянного электрического поля на окисление масла	127
5.3. Газостойкость масел в электрическом поле	131
5.4. Состав продуктов, образующихся при воздействии разрядов на масла	142

5.5. Воздействие на трансформаторное масло разрядов высокого напряжения	148
5.6. Изменение теплопроводящих свойств масел в электрическом поле	165
Глава шестая. Электроизоляционные свойства трансформаторных масел	170
6.1. Относительная диэлектрическая проницаемость	170
6.2. Диэлектрические потери и электропроводность	172
6.3. Причины повышенных диэлектрических потерь в свежих маслах	183
6.4. Влияние присадок на диэлектрические свойства масел	185
6.5. Причины повышения $\text{tg}\delta$ в маслах при старении их в эксплуатации	189
6.6. Электрическая прочность	191
Глава седьмая. Растворимость воды и газов в трансформаторном масле	195
7.1. Гигроскопичность масел	197
7.2. Растворимость газов в трансформаторном масле	203
Глава восьмая. Теплопередача в трансформаторах и вязкостные свойства масел	207
Глава девятая. Коррозионные свойства трансформаторных масел	216
Глава десятая. Влияние материалов, применяемых в трансформаторостроении, на старение масла	223
10.1. Влияние металлов	223
10.2. Влияние твердой изоляции и конструкционных материалов	228
Глава одиннадцатая. Влияние продуктов окисления трансформаторного масла на старение твердых изоляционных материалов	233
11.1. Общие положения	233
11.2. Влияние перекисей, кислот и влаги	240
11.3. Влияние продуктов окисления	245
11.4. Влияние серы, содержащейся в масле	251
11.5. Влияние электрического поля	252
Глава двенадцатая. Оценка качества товарных трансформаторных масел	256
Приложение	283
Список литературы	285