

АНАЛИЗ ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ В ОБЛАСТИ 850 – 1000 НМ

Ю.К. БИККИНЯЕВА*, В.К. КОЗЛОВ*, О.А. ТУРАНОВА**, А.Н. ТУРАНОВ**

*Казанский государственный энергетический университет

**Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского КазНЦ РАН

Аннотация. В представленной работе описаны результаты анализа структурно-группового состава трансформаторных и турбинных масел на основе данных оптических спектров в области 850 – 1000 нм. Показано, что в ходе старения масел доля СН_2 -групп уменьшается, СН_3 -групп несколько возрастает, СН -групп значительно увеличивается. В спектре турбинного масла наблюдаются компоненты от присадок.

Ключевые слова: спектроскопия, ИК, трансформаторное масло.

Введение

Важной прикладной задачей электроэнергетики является понимание сложных физико-химических процессов, протекающих в трансформаторном масле (ТМ) при эксплуатации маслонаполненных трансформаторов, выключателей и турбин, что позволит анализировать и контролировать состояние силового оборудования электроэнергетических систем [1, 2]. Современные спектральные методы исследования состава и строения веществ обладают большим потенциалом для указанных целей [3], однако в энергетике на практике на сегодняшний день применяются весьма редко.

В представленной работе описаны результаты анализа структурно-группового состава ряда образцов трансформаторного и турбинного масел на основе фиттинга (аппроксимации) оптических спектров в области 850 – 1000 нм. Данный диапазон (ближний ИК) привлекателен простотой и дешевизной аппаратуры по сравнению с приборами, работающими в средней ИК-области спектра, что является большим преимуществом в перспективе практических приложений.

Эксперимент

Образцы

Образец I – свежее трансформаторное масло марки ГК 2007 года выпуска (ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» класс ПА, ТУ 38.101.1025–85).

Образец II – масло марки ГК 1971 года выпуска (ГОСТ 982–68), эксплуатировавшееся в трансформаторе ТДН–16000/110/6 до 2008 года.

Образцы ТМ, состаренного в модельных условиях, получали отбором проб с периодом 15 часов из масла (образец I), подвергавшегося термообработке в стеклянной колбе при температуре 130–150 °С при свободном доступе воздуха, без барботирования. В масло были добавлены порезанные на куски провода из меди и из электротехнической стали с удаленной изоляцией: соотношение 0,1 см² поверхности металла на 1 г масла. Перед измерениями куски провода из масла были механически удалены. Образование осадка началось через 100 часов нагревания образца с увеличением его количества в ходе эксперимента.

Образец III – свежее турбинное масло марки Тп-22С 2009 года выпуска, отличающееся от нефтяного трансформаторного масла наличием присадок сложного состава (ГОСТ 9972-74).

Коммерческие изооктан $C(CH_3)_3-CH_2-CH(CH_3)_2$ и н-гексадекан марки О.С.Ч., гексан, циклогексан и бензол марки Х.Ч. исследованы без предварительной очистки.

Методы

Спектры пропускания записаны при комнатной температуре в кварцевых кюветах толщиной $l = 50$ мм на спектрофотометре СФ-56 в диапазоне длин волн λ от 600 до 1100 нм при ширине щели 1,0 нм. Погрешность установки длин волн $\pm 1,0$ нм, шаг дискретизации 1,0 нм.

Фиттинг оптических спектров в области $\lambda = 850 - 1000$ нм осуществлен на основе суммы нескольких (от одной до четырех) компонент с помощью уравнения Лоренца $D = \frac{2 \cdot A}{\pi} \cdot \frac{\Delta\lambda}{4 \cdot (\lambda - \lambda_0)^2 + (\Delta\lambda)^2}$. Правомерность применения формулы Лоренца

для зависимости от λ , а не от частоты, как это общепринято, основана на малой полуширине линий ($\Delta\lambda$) по сравнению с величиной длины волны в центре линии (λ_0). A – амплитуда компоненты. Коэффициент корреляции фиттинга превышает 0,99 во всех описанных случаях, кроме изооктана, для которого данный коэффициент равен 0,966.

Результаты и их обсуждение

В оптических спектрах исследуемых образцов масел (I – III) в диапазоне от 600 до 1100 нм наблюдаются широкие полосы поглощения вблизи $\lambda \approx 1020, 915$ и 750 нм, которые следует отнести ко второму, третьему и четвертому обертонам колебаний алифатических групп [4]. В изученном диапазоне набор параметров полосы поглощения в области 850 – 1000 нм (рис. 1–3) является наиболее информативным для анализа структурно-группового состава исследуемых образцов масел (параметры см. в таблице).

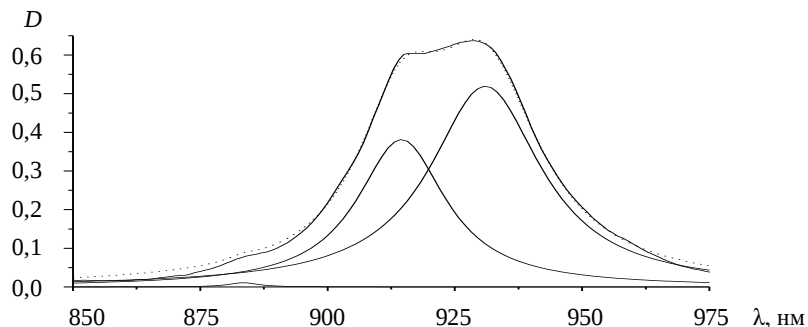


Рис. 1. Экспериментальный спектр образца I (свежее ТМ марки ГК) и 3 компоненты фиттинга в диапазоне 850 – 1000 нм. Пунктирная линия – сумма компонент фиттинга

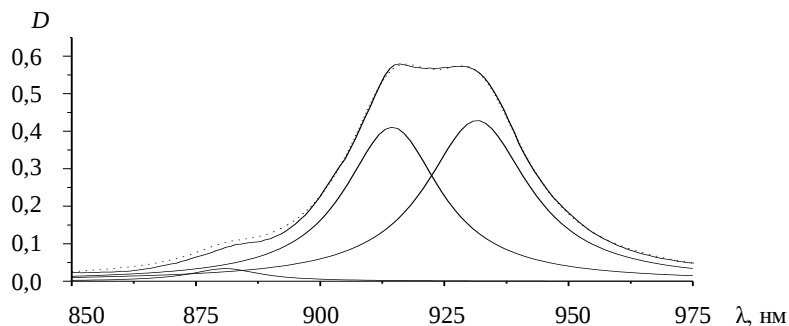


Рис. 2. Экспериментальный спектр образца II (отработанное ТМ марки ГК) и 3 компоненты фиттинга в диапазоне 850 – 1000 нм. Пунктирная линия – сумма компонент фиттинга

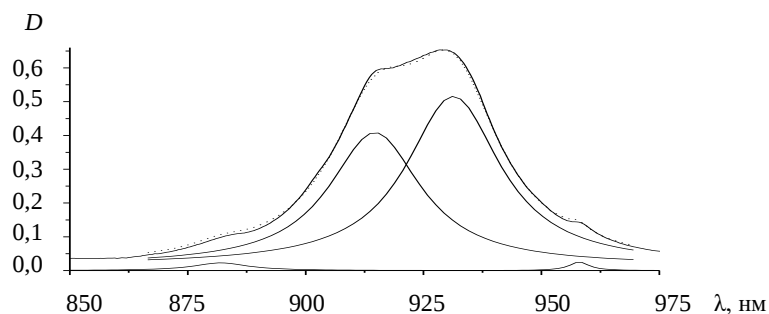


Рис. 3. Экспериментальный спектр образца III (свежее турбинное масло марки Тп-22С) и 4 компоненты фиттинга в диапазоне 850 – 1000 нм. Пунктирная линия – сумма компонент фиттинга

Таблица

Параметры компонент спектров изученных образцов в диапазоне 850 – 1000 нм

Группы		I	II	изооктан	н-гекса- декан	бензол	цикло-гексан	гексан	турбинное масло
CH ₂	A ₁	22	17	2	23	-	16	4,8	19
	Δλ ₁	26	25	18	19	-	26	17	24
	λ ₀₁	931	931	934	931	-	924	930	931
CH ₃	A ₂	13	15	11	15	-	-	7	15
	Δλ ₂	21	23	10	26	-	-	21	24
	λ ₀₂	915	915	915	916	-	-	914	915
CH	A ₃	0,1	0,9	1,0	-	5,4	-	-	0,5
	Δλ ₃	15	17	12	-	12	-	-	14
	λ ₀₃	883	881	885	-	873	-	-	882
	A ₄	-	-	-	-	-	-	-	0,2
	Δλ ₄	-	-	-	-	-	-	-	5
	λ ₀₄	-	-	-	-	-	-	-	958

Для однозначной интерпретации результатов эксперимента (соотнесения компонент к молекулярным группам) были записаны спектры гексана, н-гексадекана, изооктана, циклогексана и бензола при тех же условиях. Результаты фиттинга представлены в таблице. В состав циклогексана входят исключительно CH₂- группы, поэтому им можно уверенно отнести компоненту 1 (λ ≈ 924 нм). Этой же компоненте (λ ≈ 930 нм) соответствуют CH₂-группы гексана, а компоненте 2 (λ ≈ 914 нм) – CH₃ группы, что подтверждается также соотношениями амплитуд компонент A₁ и A₂ и количеств CH₂- и CH₃-. CH- группы бензола соответствуют компоненте 3 (λ ≈ 873 нм). Для н-гексадекана A₁ > A₂ и количество CH₂-групп больше CH₃-групп, соответственно, компонента 1 (λ ≈ 931 нм) от CH₂- группы, а компонента 2 (λ ≈ 915 нм) от CH₃-группы. В изооктане соотношение амплитуд A₁ и A₂ а также количества CH₂- и CH₃-групп подтверждает верность сделанного соотнесения компонент молекулярным группам, кроме того в спектре изооктана присутствует компонента 3 (λ ≈ 883 нм) со слабой интенсивностью, которую уверенно можно отнести к CH-группе.

Таким образом, компоненты спектров масел при λ ≈ 931, 915 и 882 нм соответствуют CH₂-, CH₃- и CH-группам соответственно. В ходе старения ТМ доля CH₂- групп в масле уменьшается, а CH₃- несколько возрастает, что свидетельствует об изменении структурно-группового состава. Кроме того, количество CH-групп значительно увеличивается, подтверждая эффект увеличения ароматических соединений в таких системах [5]. Результаты исследования образцов, состаренных в

модельных условиях, не приведены во избежание излишнего загромождения статьи рисунками и значениями параметров компонент. Отметим лишь, что эти значения плавно изменяются от значений, соответствующих образцу I, к значениям, соответствующим образцу II, по мере увеличения продолжительности старения ТМ от 0 до 100 часов.

В спектре свежего турбинного масла (образец III) интенсивны компоненты от CH_2 - и CH_3 -групп, амплитуда компоненты от CH -групп больше, чем в свежем ТМ (образец I). Данный факт легко объясним большим количеством ароматических групп, т.е. CH -групп, входящих в состав соединений присадок (ионол, т.е. 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол; *Irgamet* 39, т.е. алкилтолуолалкиламинотриазол; *Igranox* L 135, т.е. 2,6-диалкилфенол-п-этилалкилат). Кроме того, наблюдается слабая четвертая компонента ($\lambda \approx 958$ нм), которую можно приписать к многим углеводородам. Точных сведений о природе этих колебаний нет [6, 7], однако, в нашем случае они принадлежат молекулярным группам, входящим в состав присадок.

Отметим, что для практического применения полученных результатов необходимо строить калибровочные кривые, индивидуальные для каждой марки ТМ, кроме того, необходимо учитывать количество внесенных в масло присадок, структурно-групповой состав которых может быть очень разным.

Выводы

Записаны и проанализированы оптические спектры свежего, отработанного и состаренного в модельных условиях образцов ТМ марки ГК и свежего турбинного масла марки Тп-22С. Полоса поглощения в области 850 – 1000 нм содержит большое количество информации о структурно-групповом составе этих жидкостей. Таким образом, данный метод может быть применен для анализа и контроля состояния, как самого масла, так и процессов, происходящих при деградации масла в ходе эксплуатации маслонаполненного оборудования.

Отмечено, что в ходе старения ТМ доля CH_2 -групп ТМ ГК уменьшается, CH_3 -групп несколько возрастает, CH -групп значительно увеличивается, подтверждая эффект увеличения ароматических соединений в таких системах. В спектре турбинного масла наблюдаются компоненты от присадок.

Summary

In the present manuscript the results of the analysis of structural-group composition of transformer and turbine oils are described based on optical spectra in the range of 850 - 1000 nm. It is shown that in the course of oil aging portion of CH_2 groups decreases, CH_3 groups increases slightly, CH groups increased significantly. The components from additives is observed in turbine oil spectrum.

Keywords: spectroscopy, IR, transformer oil.

Литература

1. Wilson A.C.M. Insulating liquids: their uses, manufacture and properties. London, New York: Peter Peregrinus LTD, 1980. 221 p.
2. Липштейн Р.А., Шахнович М.И. Трансформаторное масло. М.: Энергоатомиздат, 1983. 296 с.
3. Kozlov V., Turanov A. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2012. V. 19. P. 1485–1497.
4. Беккер Ю. Спектроскопия. М.: Техносфера, 2009. 528 с.
5. Туранова О.А., Вандюков А.Е., Козлов В.К., Туранов А.Н. Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 114. С. 628–631.

6. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М.: Мир, 1971. 467 с.
7. Калугина Н.П., Глебовская Е.А., Бабаев Ф.Р., Мухамедов П.Р. Инфракрасная спектроскопия нефтей и конденсатов (вопросы методики) / Под ред. С.С. Савкевича, Ашхабад: Ылым, 1990. 240 с.

Поступила в редакцию

26 мая 2015 г.

Биккиняева Юлия Камильевна – аспирант кафедры «Электроэнергетические системы и сети» (ЭСиС) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). Тел: 8(843)5194272. E-mail: beautiful_nut@mail.ru.

Козлов Владимир Константинович – д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой «Электроэнергетические системы и сети» (ЭСиС) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). Тел: 8(843)5194271. E-mail: kozlov_vk@bk.ru.

Туранова Ольга Алексеевна – канд. хим. наук, лаб. МРС Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского. Тел: 8(843)2927370. E-mail: lighttur@mail.ru.

Туранов Александр Николаевич – канд. физ.-мат. наук, лаб. МРС Казанского физико-технического института им. Е.К. Завойского. Тел: 8(917)9397595. E-mail: sasha_turanov@rambler.ru.