УДК: 621.314.212; 621.315.615.2

ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК

В.К. КОЗЛОВ, М.Ш. ГАРИФУЛЛИН

Казанский государственный энергетический университет

Исследовано влияние особенностей химического состава различных трансформаторных масел на их оптические характеристики в видимой и ближней ИК области спектра.

Ключевые слова: трансформаторное масло, оптическая спектроскопия.

В настоящее время в маслонаполненном электрооборудовании России используется широкий ассортимент отечественных, а также зарубежных минеральных трансформаторных масел. Исходным сырьем для производства минерального масла является нефтяная фракция, выкипающая при атмосферном давлении и температуре 300 – 400 °С.

В зависимости от происхождения нефти (место и год добычи), а также технологии производства, физико-химические свойства масел могут существенно отличаться, что скажется на их эксплуатационных свойствах.

Рассмотрим особенности технологии производства и используемого сырья применительно к наиболее широко используемым в настоящее время трансформаторным маслам. К их числу следует отнести отечественные минеральные ТКп, Т-1500, ВГ и ГК, а также зарубежные масла марки *Nytro*, все более часто встречаемые на практике.

Масло ГК производится по ТУ 38.101.1025-85 (ранее по ТУ 38.401.358-84) в основном из западносибирских сернистых парафинистых нефтей с применением процесса гидрокрекинга и каталитической депарофинизации.

Считается, что по технологии масло ГК, производимое АО «Ангарская нефтехимическая компания», обладает более высокой степенью удаления нежелательных компонентов, по сравнению с маслом ВГ [1]. Масло ВГ, а также рассматриваемые ниже Шведские масла получают с помощью гидрогенизационных процессов при более низких давлениях водорода, нежели при производстве ГК. В итоге масло ВГ уступает ГК по стабильности против окисления, однако считается более универсальным в применении.

Область применения масел ГК и ВГ – электрооборудование высших классов напряжений до 1150 кВ.

Достоинство гидрогенизационных процессов:

– образование изопарафиновых углеводородов из парафиновых в результате насыщения водородом;

– гидрирование непредельных углеводородов;

– дециклизация нафтеновых углеводородов с образованием изопарафинов;

– изменение ароматических углеводородов, в результате чего повышаются концентрации нафтеновых и парафиновых углеводородов;

– преобразование сернистых, азотных и кислородных соединений в сероводород, аммиак и воду.

© В.К. Козлов, М.Ш. Гарифуллин

Недостаток технологии гидроочистки – увеличивается концентрация парафиновых углеводородов.

На рис. 1 показаны спектры пропускания масел ВГ и ГК. Все спектры пропускания получены с помощью спектрофотометра СФ-56. Длина оптического пути (толщина кюветы) составляла 50 мм. Спектральное разрешение 1 нм.

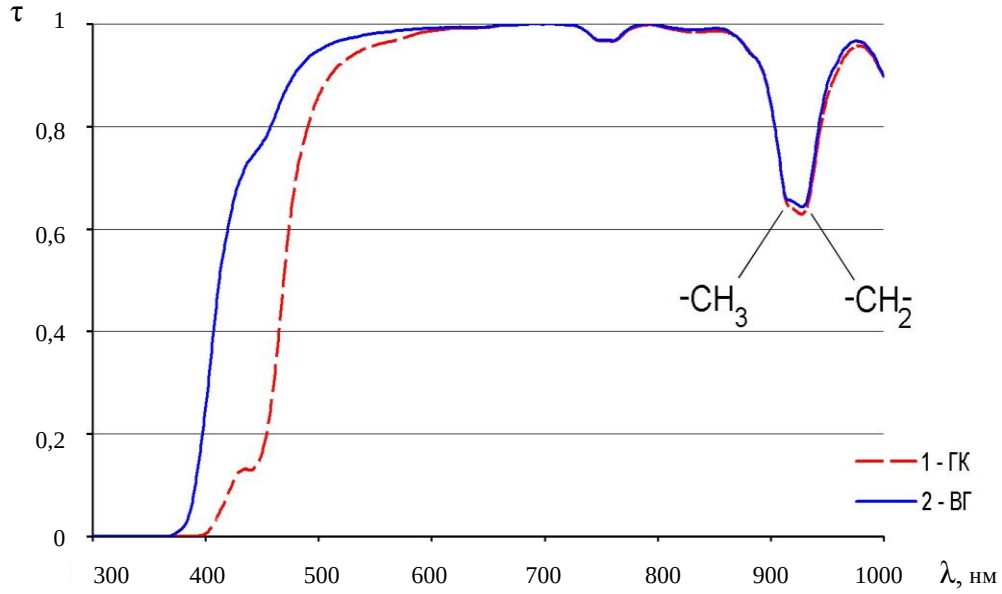

Рис. 1. Спектры пропускания масел ВГ и ГК

Поглощение излучения нефтепродуктами в коротковолновой части представленного спектра (около 300–500 нм) обусловлено наличием ароматических (и полиароматических) соединений [2]. Граница пропускания масел ВГ и ГК находится в этом диапазоне, что свидетельствует о наличии ароматической фракции в обеих марках масла. Поскольку область пропускания масла ВГ начинается с более коротких длин волн, концентрация ароматических углеводородов в нем ниже. При УФ исследованиях масла ГК в тонком слое было показано, что ароматическая фракция представлена в основном моно- и бициклическими соединениями [2]. Концентрация полиароматических углеводородов с тремя и более циклами в свежих маслах незначительна. В то же время на спектрах отчетливо проявляется полоса поглощения в районе 420 – 440 нм, которую можно отнести к перилену и его производным.

В рассматриваемом спектральном диапазоне также выделяется характерная для всех масел полоса поглощения около 900–950 нм, которую образуют две отдельные, но перекрывающиеся полосы поглощения метильных (–CH_3, 913 нм) и метиленовых (-CH_2-, 930 нм) групп. В зависимости от содержания нафтеновых и парафиновых углеводородов, составляющих основу минеральных масел, соотношение интенсивностей полос поглощения метильных и метиленовых групп меняется. Это находит отражение в форме результирующей полосы поглощения. Отметим, что в маслах ГК и ВГ плечо метиленовых групп в районе 930 нм выделено сильнее, что свидетельствует о достаточно высоком содержании в этих маслах парафиновых соединений.

Рассмотрим далее Шведские трансформаторные масла *Nytro 11GX* и *Nytro 10X*, которые производят из венесуэльских нафтеновых нефтей, содержащих мало сернистых соединений и парафинов. В силу последней особенности эти масла

обладают значительно лучшими низкотемпературными свойствами, нежели масла ГК и Т-1500У, полученные из западносибирских парфинистых нефтей [3].

Технология производства – применение процессов гидроочистки. При этом масло *Nytro 10X* имеет более глубокую очистку.

По стабильности против окисления в присутствии электрического поля масло *Nytro 10X* превосходит лучшее по стабильности отечественное масло ГК, а *Nytro 11GX* находится на уровне ГК.

Масло *Nytro 10X* отвечает требованиям ТУ 38.101.1025-85 на масло ГК, а *Nytro 11GX* – требованиям ТУ 38.401.1033-95 на масло СА и допускает смешивание с отечественными маслами в любых пропорциях. Масла этих марок могут быть использованы в электрооборудовании всех классов напряжения, кроме вводов и измерительных трансформаторов.

На рис. 2 показан спектр пропускания масла марки *Nytro*, взятого из электрооборудования в филиале ОАО «Сетевая компания» Казанские электрические сети (КЭС). Граница спектра пропускания масла *Nytro* начинается с тех же длин волн, что и у масла марки ГК, при этом составная полоса поглощения в районе 900–950 нм имеет выраженное отличие. Как видно из спектра, плечо в районе 930 нм заметно слабее, нежели при 913 нм, что обусловлено меньшим относительным содержанием в молекулах масла *Nytro* метиленовых групп. Данный факт полностью согласуется с данными о низком содержании в этом масле парафиновых углеводородов.

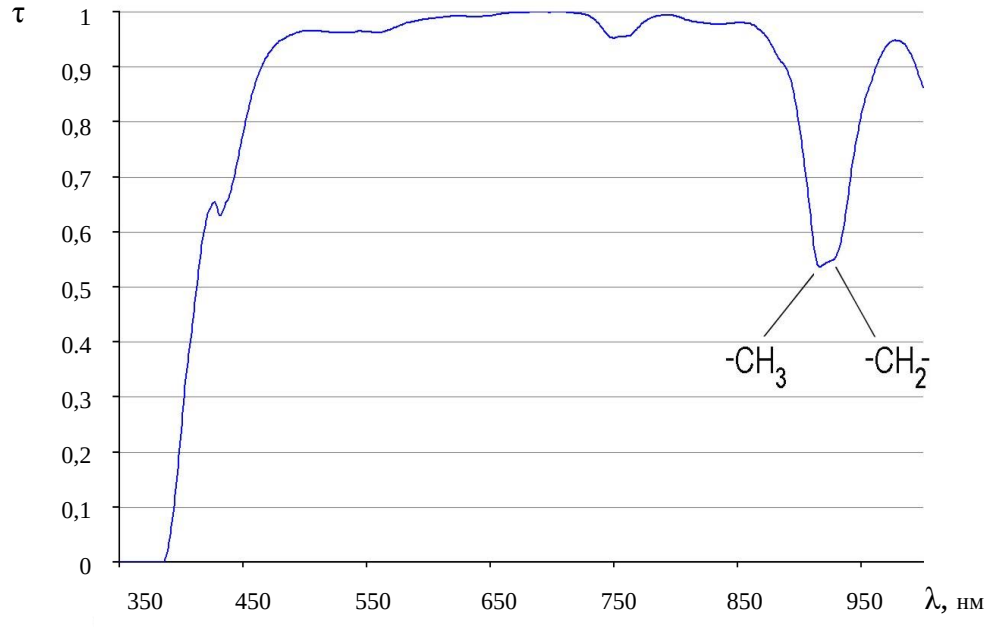

Рис. 2. Спектры пропускания масла *Nytro* (Киндери, АТ-1)

Помимо масел, получаемых путем современных гидрогенизационных процессов, на российских НПЗ выпускаются минеральные масла с использованием технологий селективной и кислотно-щелочной очисток.

Селективная очистка с последующим гидрированием применятся при производстве масла Т-1500, выпускавшегося вначале по ГОСТ 982-80 Бакинским НПЗ из бакинских нефтей; в последующем был налажен выпуск масла Т-1500У (ТУ 38.401.58107-94, ТУ 38.401-58-107-97), а затем Т-1500У ТЦ (ТУ 0253-002-72868394-2013). Масло Т-1500У производится из сернистых парафинистых нефтей. В товарное

масло добавляют антикоррозионную азотсодержащую присадку БЕТОЛ-1. Выпускается оно нефтеперерабатывающими заводами АО "Уфанефтехим", "Новоуфимский НПЗ", ОАО "Нижегород-нефтеоргсинтез", АО «ОмскНПЗ».

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.

Для получения масла из сернистых нефтей в качестве растворителя в основном используется фенол. По убывающей растворимости в феноле компоненты трансформаторного масла можно расположить в следующий ряд:

– смолы – сернистые и азотистые соединения – полициклические ароматические углеводороды и близкие к ним по строению сернистые соединения – ароматические углеводороды – нафтеновые и парафиновые углеводороды.

Масло Т-1500У характеризуется малым содержанием серы (0,3%), и относительно высокой стабильностью против окисления, по сравнению с маслом Т-1500.

Повышенное содержание в масле Т-1500 ароматических углеводородов обуславливает более высокую, по сравнению с большинством минеральных масел, растворимость воды и продуктов окисления масла, которые, как и ароматические соединения, являются полярными углеводородами. Поэтому при «отмывке» от продуктов окисления, а также осушке бумажной изоляции в качестве основы моющего состава использовалось масло Т-1500 [4].

Достоинство селективной очистки – избирательное извлечение растворителем из дистиллята нежелательных компонентов.

Недостаток технологии – требует обязательной деперафинизации, т.к. после очистки температура застывания масла составляет около -20 °С (вместо -45 °С).

На рис. 3 показаны спектры масел Т-1500 из оборудования КЭС. Наличие большого содержания ароматических соединений, по сравнению с вышерассмотренными маслами, приводит к более интенсивному поглощению излучения в области 300-450 нм. В результате этого граница пропускания смещается в длинноволновую область.

Следует также обратить внимание, что по форме кривая полосы поглощения около 900–950 нм ближе к маслу *Nytro*, нежели к ГК, что свидетельствует о меньшем, по сравнению с ГК, содержании в масле Т-1500 парафиновых соединений.

Кислотно-щелочная очистка используется при производстве масла марки ТКп, которое выпускалось из бакинских нефтей Бакинским НПЗ по ТУ 38.101890-81. В дальнейшем был налажен выпуск на Ярославском НПЗ по ТУ 38.401.5849-92. В 2010 году оно было снято с производства как устаревшее. В настоящее время производство возобновлено по ТУ 0253-002-72868394-2013 (ТКп ТЦ ТУ 0253-002-72868394-2013) в г. Ярославль на «Славнефть-ЯНОС».

Для производства в основном использовалась малосернистая нафтеновая анастасиевская нефть. Основа технологического процесса – кислотно-щелочная очистка и контактная доочистка. Назначение контактной доочистки – улучшение цвета масла, его стабильности, индекса вязкости посредством избирательного удаления полярных компонентов сырья (смолистых веществ, кислородсодержащих соединений, сульфокислот, остатков избирательных растворителей) с помощью адсорбентов. В качестве адсорбентов применяются природные глины (отбеливающие земли) и синтетические алюмосиликаты.

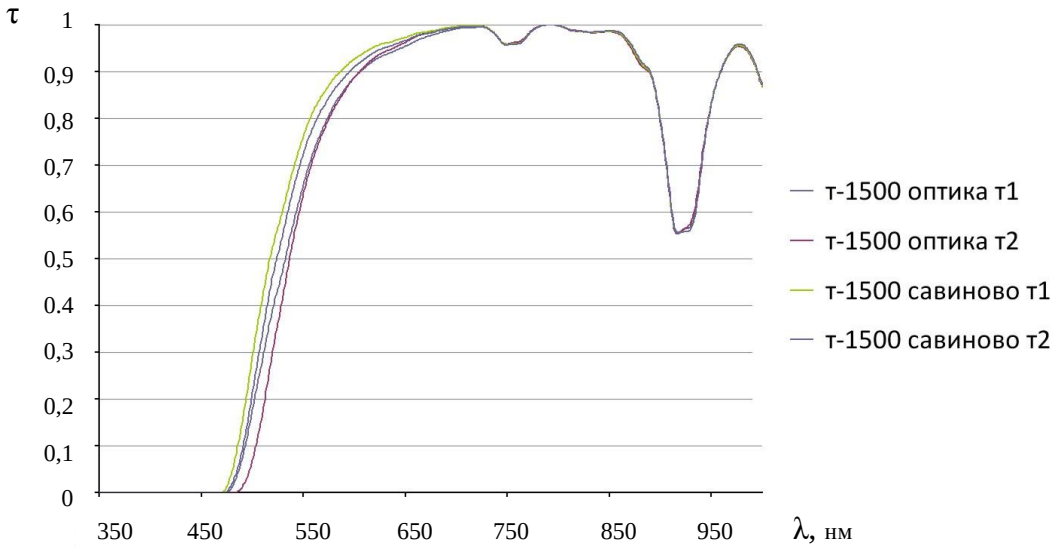

Рис. 1.3. Спектры пропускания масел типа Т-1500, взятых из работающего оборудования

Достоинства используемой технологии производства:

– полимеризуются непредельные соединения, образовавшиеся в процессе перегонки нефти, и удаляются кислым гудроном;

– частично растворяются в кислоте без изменений, а частично уплотняются за счет реакции конденсации и полимеризации асфальто-смолистые вещества и осаждаются кислым гудроном;

– почти полностью переходят в кислый гудрон в виде сульфатов азотистые соединения;

– в незначительных количествах извлекаются сернистые соединения;

– растворяются и сульфируются нафтеновые кислоты;

– удаляются полициклические ароматические углеводороды с короткими боковыми цепями.

Недостатки технологии:

– происходит унос в кислый гудрон ценных компонентов масла, а некоторые сернистые соединения и нафтено-ароматические углеводороды удаляются не полностью;

– образование кислого гудрона, не находящего применения, осложняющего и удорожающего производство.

На рис. 4 показан спектр пропускания свежего трансформаторного масла ТКп, полученного с завода изготовителя. Недостатки технологии производства имеют явное отражение на представленном спектре. Во-первых, граница пропускания масла начинается с длины волны 470 нм, что свидетельствует о высоком содержании в масле ароматических соединений. По сравнению со спектрами масел Т-1500 (рис. 3), в коротковолновой области кривая пропускания имеет более пологий подъем.

Снижение пропускания в рассматриваемом спектральном диапазоне, в первую очередь, обусловлено молекулярным поглощением полиароматическими соединениями с четырьмя и более конденсированными ароматическими ядрами.

Еще одним фактором, оказывающим влияние на снижение пропускания, является рассеяние излучения на дисперсной фазе, которую в свежем масле формируют

ассоциаты из асфальтеновых молекул [5]. Влияние этого фактора будет возрастать по мере роста окисленности масла [6, 7].

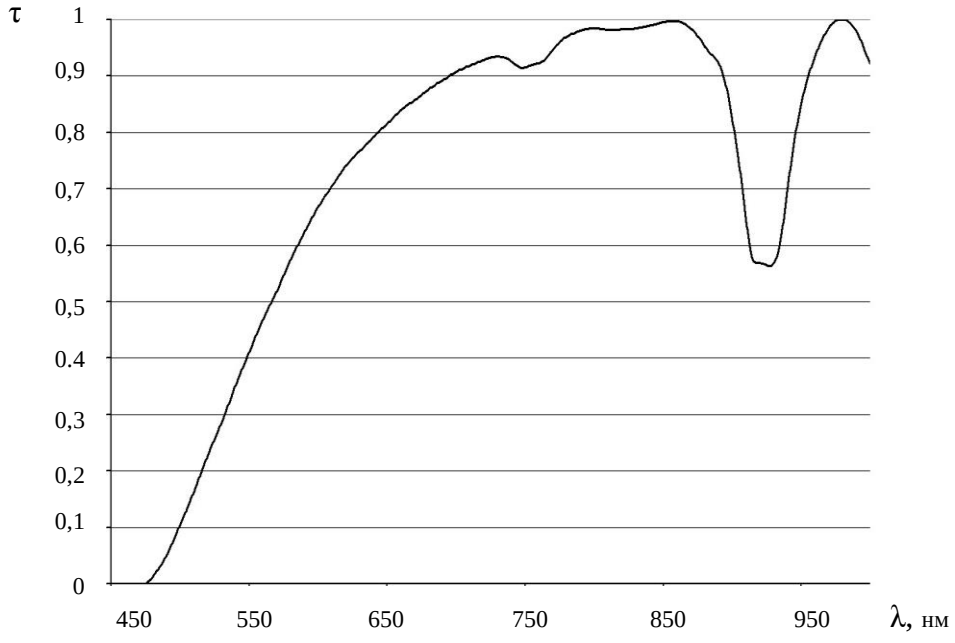

Рис. 4. Спектр пропускания масла ТКп

Таким образом, характерные особенности спектра масел ТКп в коротковолновой области обусловлены повышенным содержанием полиароматических и смолисто-асфальтеновых молекул, что является следствием низкой эффективности кислотно-щелочной очистки.

По форме полосы поглощения в районе 900–950 нм масло ТКп располагается между ГК и Т-1500. Таким образом, содержание парафиновых соединений в этом масле ниже, чем в ГК, но выше чем в Т-1500.

На рис. 5 показаны спектры пропускания масел марки ТКп, отобранные из силовых трансформаторов КЭС.

В процессе эксплуатации электрооборудования в минеральных маслах происходит одновременное увеличение содержания ароматических и полиароматических соединений, а также продуктов окисления. Как было отмечено выше, оба этих фактора ведут к снижению пропускания в коротковолновой области спектра за счет молекулярного поглощения сложной ароматикой и рассеянием на продуктах окисления. Следствием этого является смещение границы пропускания масел в область 550–600 нм. Рассматриваемые масла были отобраны из силовых трансформаторов, снабженных термосифонными фильтрами с силикагелем, который адсорбирует большую часть продуктов окисления. С учетом этого можно заключить, что характерное смещение спектров пропускания в основном обусловлено ростом содержания полиароматических углеводородов.

В табл. 1 приведены сведения об особенностях химического состава рассмотренных типов трансформаторных масел [8].

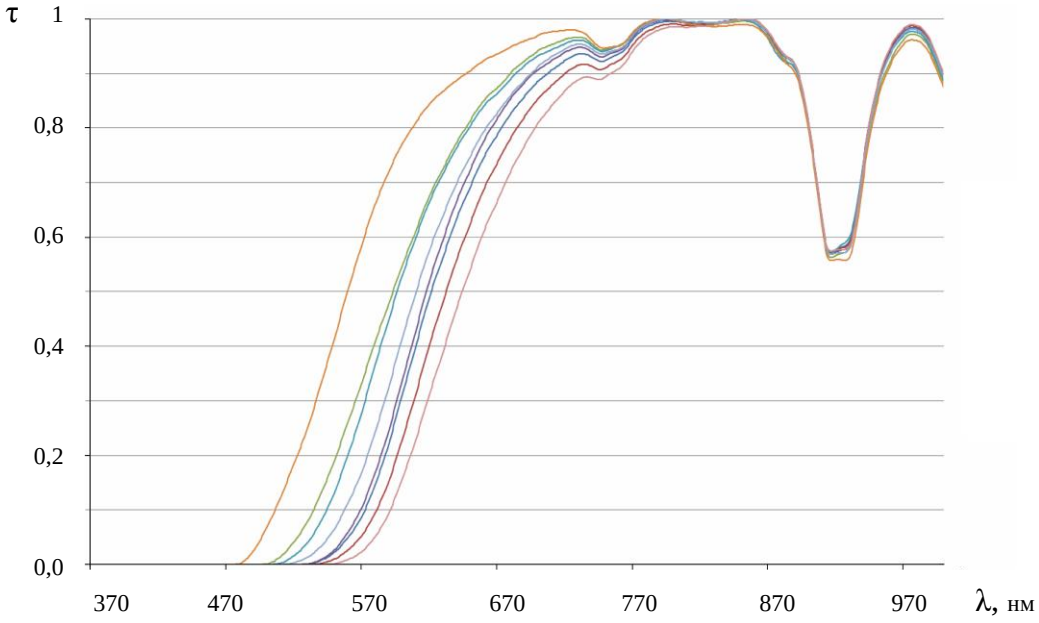

Рис. 5. Спектры пропускания масел ТКп, взятых из оборудования

Таблица 1

Особенности химического состава некоторых трансформаторных масел [8]

Содержание атомов углерода ASTMD-3238-80, %	ГК	Т-1500У (Уфа)	Т-1500У (Н-Н)	Т-1500	ТКп Бак.	ТКп Яросл.	*Nytro* 11*GX*	*Nytro* 10X
ароматические ядра, C_A	1,6	10,0	4,9	14,2	12	18,9	4,46	0,85
Нафтеновые циклы, C_H	40,2	34	41,3	40,6	35,4	40,1	56,04	61,25
парафиновые углеводороды и алкильные цепи, $C_П$	58,2	56	53,8	45,2	52,6	41	39,5	37,9
отношение $C_H/C_П$	0,69	0,61	0,77	0,90	0,67	0,99	1,42	1,6

Анализ таблицы позволяет заключить, что наибольшее содержание парафиновых углеводородов содержится в маслах марки ГК, а наименьшее – в маслах марки *Nytro*, что полностью соответствует представленным выше результатам спектрального анализа.

В маслах марки Т-1500 и ТКп содержание парафиновой фракции сильно зависит от места их производства – Бакинское, Нижегородское, Уфимское или Ярославское. Исходя из полученных результатов спектрального анализа, можно заключить, что масла марки Т-1500 и ТКп произведены на Бакинском НПЗ.

Для представления о поведении в эксплуатационных условиях масел разных марок принято использовать различные лабораторные методы. Однако результаты исследований конкретного образца масла не могут иметь общий характер в силу отличий химического состава разных партий нефтяного сырья. Кроме того, при производстве масел на различных заводах могут иметься отличия и в технологических процессах.

При этом не учитываются такие факторы, как смешение разных по составу масел при процедурах доливки в электрооборудование, а также изменение химического состава масел при эксплуатации в разных условиях – табл. 2 [8].

Таблица 2

Марки масел, рекомендуемые для замены и (или) долива в высоковольтные вводы [8]

№ п.п.	Марка масла, залитого во ввод	Марка масла, рекомендуемого к замене или доливу
1	ГК	ГК
		СА
		ВГ
		Nytro 10*X*
		Nytro 11*GX*
		Technol 2000
2	Т-750	Т-750
		Т-1500У
		Т-1500
		Technol 2000
3	Т-1500	Т-1500
		Т-1500У
		Technol 2000
4	ТКп	Т-750
		Т-1500У
		Т-1500
		Technol 2000

Таким образом, прогнозирование свойств какой-либо марки минерального масла на основе предварительных лабораторных исследований имеет условный характер.

Из всего вышеизложенного следует, что на практике необходимо знать, каким образом изменения в химическом составе масла влияют на их эксплуатационные свойства, а также иметь эффективный способ контроля этих изменений.

Удобным инструментом для решения второй задачи является оптическая спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой областях спектра. Основными преимуществами работы в этих диапазонах является высокая скорость, а также низкая стоимость спектрофотометров.

Выводы

1. Все минеральные трансформаторные масла, используемые в России, имеют уникальный химический состав, обусловленный исходным сырьем и технологией производства.

2. С помощью спектрального анализа в видимой и ближней ИК области можно выявлять основные особенности химического состава масла, что позволяет определять его марку.

3. Смещение границы спектра пропускания масел, эксплуатировавшихся в трансформаторах, снабженных адсорбционными фильтрами, в первую очередь обусловлено увеличением в масле содержания сложных ароматических соединений.

Summary

Studied influence features of the chemical composition of various transformer oils into their optical characteristics in the visible and near infrared region of the spectrum.

Keywords: transformer oil, optical spectroscopy.

Литература

1. Томин В.П. Свойства и перспективы использования трансформаторного масла ГК // Промышленная энергетика. 2014. № 4. С. 48.

2. Шкаликов А.В., Юшкова Е.А., Гафиятуллин Л.Г., Осин Ю.Н., Туранова О.А., Козлов В.К., Туранов А.Н. О рассеянии света в трансформаторном масле // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 110, № 5 С. 768-772.

3. Липштейн Р.А., Глазунова Т.В., Довгополый Е.Е. Шведские трансформаторные масла фирмы «Nynas» марок Nitro 11GX и Nytro 10X // Электрические станции. 1998. № 1. С. 61-64.

4. Липштейн Р.А., Туркот В.А. Восстановление электроизоляционных характеристик загрязненной изоляции маслонаполненного оборудования «моющими» составами // Методы и средства оценки состояния энергетического оборудования. Выпуск 11. С.Пб.: ПЭИПК, 2000. С. 99-105.

5. Mullins O.C. The Modified Yen Model // Energy & Fuels, 2010, 24 (4). P. 2179-2207.

6. Гарифуллин М.Ш. Диагностические исследования изоляционных масел различными методами оптической спектроскопии // Энергетика Татарстана. 2013. № 1. С. 53-59.

7. Гарифуллин М.Ш. Использование методов оптической спектроскопии для диагностики минеральных изоляционных масел // Фундаментальные исследования. 2013. № 10. С. 3299-3304.

8. Сборник распорядительных материалов по эксплуатации энергосистем. Электротехническая часть. Часть 2. Издание пятое, переработанное и дополненное. М.: СПО ОРГРЭС, 2002. 160 С.

Поступила в редакцию ***19 февраля 2016 г.***

Гарифуллин Марсель Шарифьянович **–** канд. техн. наук, доцент кафедры «Электроэнергетические системы и сети» (ЭсиС) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).
Тел.: 8(843)5194272. E-mail: g_marsels@mail.ru.

Козлов Владимир Константинович **–** д-р физ.-мат. наук, профессор, заведующий кафедрой «Электроэнергетические системы и сети» (ЭсиС) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). Тел.: 88435194271. E-mail: kozlov_vk@bk.ru.