

МЕТОДЫ И ПРИБОРЫ КОНТРОЛЯ И ДИАГНОСТИКИ МАТЕРИАЛОВ, ИЗДЕЛИЙ, ВЕЩЕСТВ И ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ



УДК 621.314

DOI:10.30724/1998-9903-2023-25-5-3-19

ИССЛЕДОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЛАХ С ПОМОЩЬЮ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

Гарифуллин¹ М.Ш., Слободин¹ Ю.Н., Бикзинуров¹ А.Р., Гиниатуллин² Р.А., Чернышов³ В.А.

¹Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия

²Казанский национальный исследовательский технологический университет, г. Казань, Россия

³Орловский государственный университет имени И.С. Тургенева, г. Орел, Россия

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6026-9923>, g_marsels@mail.ru

yulya_slobodina@mail.ru, mr.azat780@mail.ru, g_ruslan7@mail.ru

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5955-5540>, blackseam78@mail.ru

Резюме: ЦЕЛЬ. Проанализировать современные представления о непредельных углеводородах с двойными С=С связями в минеральных трансформаторных маслах и оценить эффективность современных методов контроля содержания этих соединений в маслах. Разработать инструментальный способ контроля непредельных соединений в минеральных маслах с помощью ИК спектроскопии. Исследовать изменение содержания непредельных углеводородов в маслах в процессе термодеструкции. Исследовать эффективность процесса адсорбционной очистки масел для удаления из масел непредельных соединений. МЕТОДЫ. Для определения содержания в минеральных маслах непредельных углеводородов использовалась ИК спектроскопия в ближней ИК области спектра. Искусственная термодеструкция масел осуществлялась при температурах 100 и 150 °С. Для адсорбционной очистки масел использовались силикагели марки КСКГ, АС230Ш, а также адсорбент Фуллера Земля. РЕЗУЛЬТАТЫ. Выбран спектральный диапазон 4750÷4500 см⁻¹ и способ преобразования ИК спектров, позволяющего осуществлять контроль содержания непредельных соединений с двойными С=С связями в масле. В результате модельных экспериментов наглядно продемонстрировано, что с увеличением степени термодеструкции масел содержание непредельных углеводородов увеличивается. Показано, что адсорбционная очистка обладает низкой эффективностью в отношении непредельных соединений. Предложен алгоритм дифференциации свежих минеральных трансформаторных масел, произведенных по технологии гидрокрекинга, от регенерированных масел. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Наибольшее содержание непредельных соединений содержится в минеральных маслах, производимых технологиями, отличным от гидрокрекинга. Термоокислительное воздействие на масло в процессе его эксплуатации ведет к увеличению содержания в масле непредельных углеводородов. Содержание непредельных углеводородов в минеральном трансформаторном масле характеризует невосстанавливаемую при регенерации степень деструкции его углеводородной основы.

Ключевые слова: Минеральное трансформаторное масло; непредельные углеводороды; инфракрасная (ИК) спектроскопия; регенерация; адсорбционная очистка

Для цитирования: Гарифуллин М.Ш., Слободин Ю.Н., Бикзинуров А.Р., Гиниатуллин Р.А., Чернышов В.А. Исследование содержания непредельных углеводородов в трансформаторных маслах с помощью ИК спектроскопии // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2023. Т.25. № 5. С. 3-19. doi:10.30724/1998-9903-2023-25-5-3-19.

INVESTIGATION OF THE CONTENT OF UNSATURATED HYDROCARBONS IN TRANSFORMER OILS USING IR SPECTROSCOPY

Garifullin¹ M.Sh., Slobodina¹ Y.N., Bikzinurov¹ A.R., Giniatullin² R.A., Chernyshov³ V.A.

¹Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia

²Kazan National Research Technological University, Kazan, Russia

³Oryol State University named after I.S. Turgenev, Oryol, Russia

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-6026-9923>, g_marsels@mail.ru

yulya_slobodina@mail.ru, mr.azat780@mail.ru, g_ruslan7@mail.ru

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5955-5540>, blackseam78@mail.ru

Abstract: THE PURPOSE. To analyze the current understanding of unsaturated hydrocarbons with double C=C bonds in mineral transformer oils and evaluate the effectiveness of modern methods of controlling the content of these compounds in oils. Develop an instrumental way to control unsaturated compounds in mineral oils by means of IR spectroscopy. Study the change in the content of unsaturated hydrocarbons in oils during thermal degradation. Study the effectiveness of the adsorption purification of oils to remove unsaturated compounds from oils. **METHODS.** To determine the content in mineral oils of unsaturated hydrocarbons used IR spectroscopy in the near infrared spectral region. Artificial thermal degradation of oils was carried out at temperatures of 100 and 150 °C. For adsorption purification of oils silica gels brands KSKG, AS230SH, as well as Fuller's Earth adsorbent were used. **RESULTS.** Spectral range 4750÷4500 cm⁻¹ and method of IR spectra transformation were chosen to control the content of unsaturated compounds with double C=C bonds in the oil. As a result of model experiments, it is clearly demonstrated that the content of unsaturated hydrocarbons increases with increasing degree of thermal degradation of oils. It is shown that adsorption purification has a low efficiency with respect to unsaturated compounds. An algorithm for differentiation of fresh mineral transformer oils produced by hydrocracking technology from the regenerated oils is proposed. **CONCLUSION.** The highest content of unsaturated compounds is contained in mineral oils produced by technologies other than hydrocracking. Thermo-oxidative impact on oil during its operation leads to an increase in the content of unsaturated hydrocarbons in the oil. The content of unsaturated hydrocarbons in the mineral transformer oil characterizes the degree of degradation of its hydrocarbon base that cannot be recovered during regeneration.

Keywords: Mineral transformer oil; unsaturated hydrocarbons; infrared (IR) spectroscopy; regeneration; reclaiming; adsorption purification.

For citation: Garifullin M.Sh., Slobodina Y.N., Bikzinurov A.R., Giniatullin R.A., Chernyshov V.A. Investigation of the content of unsaturated hydrocarbons in transformer oils using IR spectroscopy. *Power engineering: research, equipment, technology*. 2023; 25 (5):3-19. doi:10.30724/1998-9903-2023-25-5-3-19.

Введение (Introduction)

Силовой трансформатор является одним из важнейших элементов в любой электроэнергетической системе. Способность работать на высоких мощностях обусловлена использованием жидкого диэлектрика, которое эффективно отводит тепло от активной части трансформатора во внешнюю среду. Традиционным видом трансформаторного масла, использовавшимся еще в самых первых маслonaполненных трансформаторах, является минеральное трансформаторное масло, производимое из нефтяного сырья [1].

Воздействие на масло неблагоприятных эксплуатационных факторов ведет к образованию в нем продуктов старения, которые не только ухудшают эксплуатационные характеристики масла, но и увеличивают скорость деградации твердой изоляции.

Если качество масла не соответствует требуемым нормативам, оно может быть заменено на новое. Однако основным мероприятием является процедура очистки или же полного восстановления масла. При очистке из масла удаляются различные мехпримеси, вода, производится дегазация. Восстановление (регенерация) предполагает удаление из масла всех нежелательных компонентов, доведение нормируемых показателей качества – кислотное число, влагосодержание, цвет, $tg\delta$, $U_{пр}$ и др. – до требуемых значений, а также стабилизацию соответствующими присадками [2]. Следует отметить, что в данной работе

оба этих термина – восстановленное и регенерированное – используются как синонимы. В библиографическом списке приведены оригинальные термины, которые были использованы авторами.

Помимо восстановления эксплуатационных параметров, регенерированное масло визуально (по цвету и мутности) приобретает такой же вид, как у свежего масла [3]. Поскольку возможное количество процедур регенерации никак не регламентируется, производители различных установок по регенерации заявляют, что ресурс трансформаторного масла может продлеваться неограниченно долго [4]. При этом специалистами уже давно отмечено, что по скорости деградации регенерированные масла уступают свежему маслу [5].

Также было выявлено, что при сравнительной деградации свежего и регенерированного масел под воздействием электрических разрядов, степень окисления у регенерированного масла также оказалась существенно выше, нежели у свежего масла [6].

С учетом изложенного необходимо обратить внимание на продукты деградации, образующиеся в масле при его старении в силовом трансформаторе. Также необходимо подробнее рассмотреть особенности процедуры очистки масла от этих соединений.

Углеводородную основу всех трансформаторных минеральных масел составляют нафтеновые и парафиновые соединения. Одной из главных причин деградации углеводородной основы масел принято считать термоокисление [7].

Необходимо отметить, что изменения химического состава и электрофизических характеристик трансформаторных масел также происходят под воздействием высокой напряженности электромагнитных полей и электрических разрядов различной интенсивности. Образующиеся при этих процессах продукты деструкции, а также изменения показателей качества масел остались за рамками данного исследования. В качестве процесса деградации масел в данной работе выступала термоокислительная деструкция.

В процессе термодеструкции образуются различные продукты окисления – перекиси, спирты, кетоны, кислоты. При этом также в масле увеличивается содержание полиароматических и смолисто-асфальтеновых соединений [8]. Исходя из того, что не все молекулы углеводородной основы масла вступают во взаимодействие с кислородом, либо превращаются в сложные полиароматические соединения, принято считать, что удаление таких соединений приводит к восстановлению углеводородного состава трансформаторного масла [9].

Углеводородные молекулы всех рассмотренных продуктов деградации минерального масла обладают полярным характером. Для удаления из масел этих продуктов старения традиционно используются природные и искусственные адсорбенты, которые обладают развитой поверхностью и избирательно поглощают соединения полярного характера [5, 10]. Природными сорбентами являются некоторые разновидности глин, трепела, опоки, диатомиты, бокситы [11]. Наиболее известными примерами могут служить «Зикеевская опока» и «Фуллерова Земля». В качестве синтетических адсорбентов традиционно используются силикагель, окись алюминия, алюмосиликатный катализатор и др. [5, 12].

Эффективность процесса регенерации масел в первую очередь ассоциируется со снижением кислотного числа масел. Поэтому именно кислотное число фигурирует в большинстве диаграмм и таблиц, иллюстрирующих эффективность регенерации различными сорбентами. Такой подход, наиболее вероятно, связан с тем, что кислотное число на практике считается не только показателем окисленности масла, но и одним из маркеров степени его состаренности [5]. Также на основе кислотного числа делаются попытки оценивать не только состояние, но и ресурс масла [13]. Кроме того, кислотное число является обязательным нормативным показателем качества товарных, свежих, эксплуатационных, регенерированных, а также находящихся на хранении масел.

Однако кислотное число, а также содержание в масле продуктов окисления, являются не полной характеристикой степени деградации углеводородной основы масла. Помимо рассмотренных выше продуктов старения, в масле образуется ненасыщенные углеводороды – в основном непредельные углеводороды с двойной связью $C=C$, а также с тройной связью $C\equiv C$. Далее под непредельными углеводородами в минеральных трансформаторных маслах будут подразумеваться соединения с двойной $C=C$ связью – алкены и циклоалкены. Этому классу углеводородов и будут посвящены следующие разделы данной работы.

Минеральные масла являются продуктом нефтепереработки. В ряде зарубежных нефтей, а также нефтей Восточной Сибири, Татарии и других районов России содержание алкенов может достигать до 20 % от массы нефти [14]. В настоящее время для удаления из нефтепродуктов непредельных соединений на нефтеперерабатывающих предприятиях

применяется технология гидрокрекинга. Аналогичная технология, называемая гидроочисткой, разработана и для регенерации отработанных масел, однако на практике используется исключительно редко, поскольку экономически оправдана только для крупных предприятий с большими объемами перерабатываемого масла [15].

Основная причина удаления непредельных углеводородов заключается в повышенной реакционной способности ненасыщенных связей. Наличие в углеродной цепочке двойной связи способствует ее пероксидации [9]. Кроме того, непредельные углеводороды склонны к полимеризации, что способствует увеличению шламообразования, поэтому их не должно быть в свежих трансформаторных маслах [9].

Появление в трансформаторном масле непредельных углеводородов обусловлено термоокислением и разрядными процессами в электрооборудовании. В отличие от продуктов окисления, большая часть непредельных углеводородов являются неполярными соединениями. Как было отмечено выше, способность адсорбентов удерживать в своих порах продукты старения масла основана на полярном характере окисленных, а также ароматических углеводородов. Исходя из этого, можно предположить, что большая часть непредельных углеводородов должна беспрепятственно проходить сквозь слой адсорбента, оставаясь в итоге в очищенном (регенерированном) масле. В дальнейшем эти соединения становятся продуктами окисления масла и потенциальным шламом.

Несмотря на негативное влияние, содержание непредельных углеводородов в трансформаторном масле, в отличие от многих других видов нефтепродуктов, в настоящее время не регламентируется и не контролируется. Это обуславливает актуальность исследований, направленных на определение содержания в трансформаторных маслах этих соединений. Научный интерес представляет исследование процесса изменения содержания непредельных углеводородов в маслах в процессе их деградации, в частности, при термодеструкции. Практическую значимость при этом имеет разработка инструментального метода контроля содержания непредельных углеводородов, который можно использовать на практике и получать воспроизводимые результаты в различных лабораториях энергетических предприятий.

Материалы и методы (Materials and methods)

Используемые на практике методы количественного определения содержания непредельных углеводородов в жидких углеводородах основаны на реакциях присоединения различных веществ к этим углеводородам по месту двойной связи. Наибольшее распространение нашли методы, основанные на реакциях йода или брома. О степени непредельности судят по величине бромного или йодного числа [16]. Этим методам присущи такие недостатки традиционного химического анализа, как трудоёмкость, длительность и высокая стоимость проводимых исследований. Для оценки целесообразности использования указанных методов были определены значения йодных чисел в 3-х образцах трансформаторного масла: свежем марки ВГ; свежем марки ТКп; регенерированном масле. Определение йодных чисел проводилось согласно ГОСТ 2070-82 в двух независимых аккредитованных лабораториях нефтехимических предприятий: 1) АО «Танеко», г. Нижнекамск («Лаб. 1»); 2) ПАО «Оргсинтез», г. Казань (Лаб. 2).

В таблице 1 представлены полученные значения йодных чисел, а также показатели, характеризующие воспроизводимость получаемых результатов. Для наглядности на рисунке 1 приведено сопоставление результатов измерений двумя лабораториями.

Таблица 1
Table 1

Результаты измерения йодного числа трансформаторных масел в двух лабораториях
The results of measuring the iodine number of transformer oils in two laboratories

Образец масла	Йодное число, г. йода /100 г. масла			Расхождение	Относительное расхождение, %	Коэффициент вариации, %
	Лаб. 1	Лаб. 2	Среднее			
ВГ, свежее	0,128	0,09	0,109	0,038	34,9	24,7
ТКп, свежее	0,649	0,39	0,52	0,259	49,9	35,3
Регенерированное	0,704	1,30	1,002	0,596	59,5	42,1

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

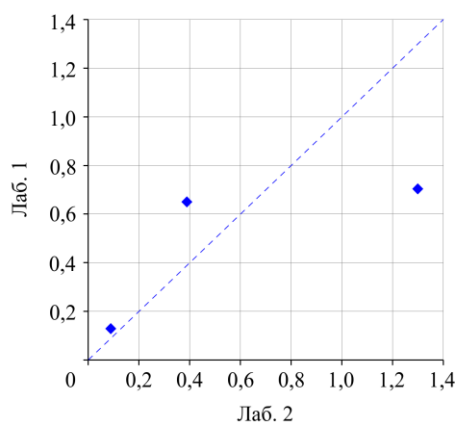


Рис. 1. Сопоставление значений йодного числа трансформаторных масел, измеренных в двух лабораториях (согласно табл. 1)
 Fig. 1. Comparison of the iodine number values of transformer oils measured in two laboratories (according to table 1)
 *Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Представленные результаты демонстрируют низкую воспроизводимость определения значения йодного числа в различных лабораториях. Кроме того известно, что этот метод завышает результаты измерений применительно к образцам окисленных нефтепродуктов. Поэтому погрешность определения йодного числа, обусловленная окисленностью масел, также всегда будет различной.

Таким образом, можно заключить, что метод йодного числа не может быть использован в качестве инструмента оценки содержания непредельных С=С групп в углеводородных молекулах минеральных трансформаторных масел.

Альтернативным способом определения содержания в маслах непредельных углеводородов являются спектральные методы, в частности, методы оптической спектроскопии. В данной работе для определения изменения содержания в минеральном масле непредельных углеводородов с двойными С=С связями измерялись спектры поглощения в ближней инфракрасной (ИК) области спектра в диапазоне волновых чисел $4750 \div 4500 \text{ см}^{-1}$.

Для демонстрации принципа такого анализа на рисунке 2 представлен спектр поглощения минерального масла в спектральном диапазоне $4800 \div 4000 \text{ см}^{-1}$, измеренный в кювете толщиной 0.4 мм (толщина слоя масла). На спектре можно видеть интенсивные пики около 4330 и 4260 см^{-1} относящиеся к метиленовым $-\text{CH}_2-$ группам углеводородов масла. Характерный перегиб (плечо) в районе 4386 см^{-1} , относится к метильным $-\text{CH}_3$ группам.

На фоне интенсивных полос поглощения выделенная красным цветом на рисунке 2 область в диапазоне волновых чисел $4750 \div 4500 \text{ см}^{-1}$ почти неотличима от фонового поглощения, и на первый взгляд не представляет никакого интереса. Однако именно в этой области расположены характерные полосы поглощения, относящиеся к непредельным углеводородам [17].

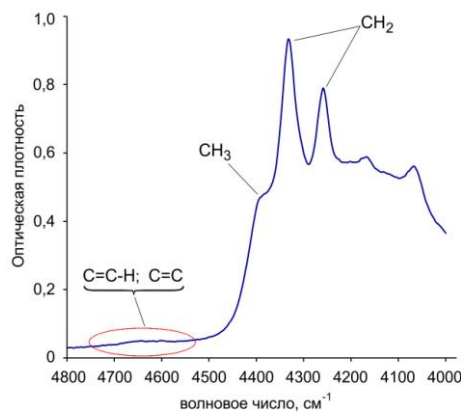


Рис. 2. ИК спектр поглощения минерального масла в диапазоне $4800 \div 4100 \text{ см}^{-1}$. Толщина кюветы 0.4 мм
 Fig. 2. IR absorption spectrum of mineral oil in the range $4800 \div 4100 \text{ cm}^{-1}$. Cuvette thickness 0.4 mm

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Для практического использования данной области спектра требуется увеличение толщины кюветы до такой величины, при которой интенсивность соответствующих полос поглощения будет приемлемой для количественного и качественного анализа. Эмпирическим путем было получено, что оптимальное значение толщины кюветы находится в диапазоне $5 \div 10$ мм.

На рисунке 3 (слева) представлен спектр поглощения в интересующей нас области спектра при толщине кюветы 10 мм. В качестве аналитических выступают полосы поглощения с пиками около 4665 и 4600 см^{-1} , которые относятся к колебаниям $=\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}=\text{C}$ групп непредельных углеводородов [17].

Для последующего анализа из измеренного ИК спектра необходимо вычесть фоновое поглощение (показано на рис. 3 красной пунктирной линией), которое является крылом полосы поглощения метильных $-\text{CH}_3$ групп (рис. 2). Данное фоновое поглощение аппроксимируется функцией Гаусса. Итоговый спектр поглощения непредельных соединений представлен справа на рисунке 3.

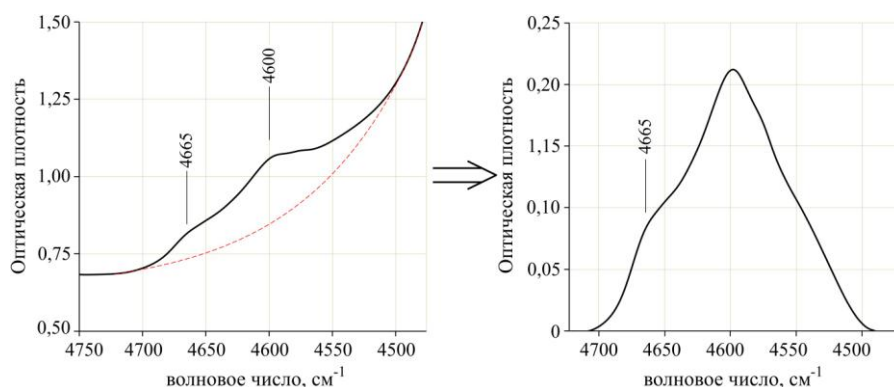


Рис. 3. ИК спектры минерального трансформаторного масла в области $4750 \div 4500$ см^{-1} . Слева – исходный (измеренный) ИК спектр поглощения масла, справа – спектр поглощения непредельных соединений после удаления фонового поглощения (красная пунктирная линия). Толщина кюветы 10 мм

Fig. 3. Infrared spectra of mineral transformer oil in the range of $4800 \div 4100$ cm^{-1} . Left - original (measured) IR absorption spectrum of oil, right - absorption spectrum of unsaturated compounds after removal of background. Thickness of the cuvette is 10 mm

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Следует отметить, что для поиска аппроксимирующей кривой фонового поглощения, как правило, используется какой-либо математический пакет. При этом на процесс поиска аппроксимирующей кривой, именуемого фитингом (от «*curve fitting*» – подгон кривой), оказывает влияние не только используемый алгоритм в конкретном программном продукте, но и субъективный фактор. Последнее, в частности, обусловлено тем, что фитинг нелинейной функции является итерационным процессом, завершение которого зачастую определяется не автоматически, а субъективно. В результате этого итоговый спектр поглощения, построенный различными исследователями и в различных программных продуктах, может иметь некоторые различия. Это становится заметным при низкой интенсивности полос поглощения в области 4665 и 4600 см^{-1} .

Для решения описанной проблемы фитинга нелинейной кривой фонового поглощения вместо нахождения истинных спектров поглощения можно использовать так называемые Дифференциальные («разностные») спектры поглощения. Для построения такого спектра фоновое поглощение аппроксимируется прямой линией. Алгоритм получения дифференциального спектра поглощения представлен на рисунке 4. Точки, через которые проводится аппроксимирующая прямая, обозначенная на рисунке как «Базовая линия», задаются заранее. Таким образом, в процедуре построения дифференциального спектра отсутствует проблема неопределённости, что решает проблему воспроизводимости результатов, получаемых различными исследователями в разных лабораториях.

Для построения Базовой линии предлагается использовать точки, соответствующие волновым числам 4700 и 4550 см^{-1} , как это показано на рисунке 4 слева. Справа на рисунке 4 показан получаемый после процедуры вычитания дифференциальный спектр.

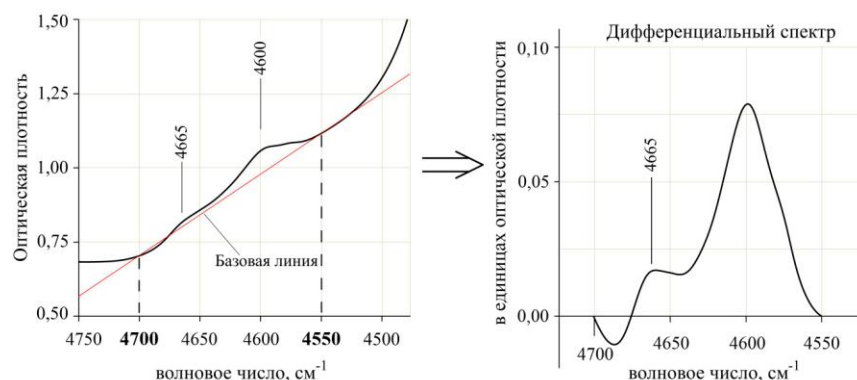


Рис. 4. Алгоритм получения Дифференциального спектра из исходного (измеренного) ИК спектра. Базовая линия проводится через точки, соответствующие волновым числам 4700 и 4550 см^{-1} . Исходный (измеренный) спектр соответствует спектру на рис. 3

Fig. 4. Algorithm of obtaining a differential spectrum from the initial (measured) IR spectrum. The baseline is drawn through the points corresponding to wave numbers 4700 and 4550 cm^{-1} . The initial (measured) spectrum corresponds to the spectrum in Fig. 3

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Следует отметить, что на дифференциальных спектрах характерные пики в районе 4665 и 4600 см^{-1} , проявляются более явно, нежели на обычных спектрах поглощения. Другой особенностью является появление на спектре областей, где оптическая плотность принимает отрицательные значения. Это связано с тем, что Базовая линия, как это можно видеть из сравнения рисунков 3 и 4, всегда проходит выше истинного фонового поглощения, обусловленного крылом полосы поглощения $-\text{CH}_3$ групп молекул масла. Чем меньше интенсивность характерных пиков в районе 4665 и 4600 см^{-1} , тем более глубоко в отрицательную область будет опускаться кривая дифференциального спектра. Как будет показано далее, для некоторых трансформаторных масел с низким содержанием непредельных углеводородов дифференциальные спектры полностью располагаются в отрицательной области.

Отрицательное значение оптической плотности не имеет физического смысла, однако наличие на спектрах таких областей не влияет на проведение сравнительного анализа дифференциальных спектров различных масел.

Для количественного анализа содержания ненасыщенных $\text{C}=\text{C}$ связей в углеводородной основе трансформаторных масел необходимо сопоставление результатов спектрального анализа с результатами исследований масел методом йодного числа. Однако, как уже было рассмотрено выше, метод йодного числа обладает большой погрешностью и низкой воспроизводимостью. В связи с этим в данной работе представлены результаты исследования содержания непредельных углеводородов в минеральных маслах, основанные только на анализе их ИК спектров.

Следует отметить, что важным достоинством использования спектрального диапазона 4750 ÷ 4500 см^{-1} является отсутствие в этой области полос поглощения других соединений минерального масла, как это можно видеть из рис. 1. Например, в области 2000 ÷ 1400 см^{-1} , которую также можно использовать для контроля изменения содержания непредельных углеводородов в трансформаторном масле [18, 19], расположены интенсивные полосы поглощения карбонильных $\text{C}=\text{O}$ групп различных продуктов окисления масла (альдегиды, кетоны, кислоты), а также полосы поглощения ароматических соединений, что в совокупности затрудняет проведение анализа.

Экспериментальная часть

В 1-й Части работы исследовано влияние термоокислительной деструкции на изменение содержания в минеральном трансформаторном масле непредельных углеводородов с двойной связью $\text{C}=\text{C}$.

В реальных условиях эксплуатации процесс окисления идет очень медленно, в течение многих лет, поскольку температура масла внутри трансформатора не превышает 90 °С. Кроме того, во все минеральные трансформаторные масла добавляется ингибитор окисления. Традиционным ингибитором окисления является соединение из класса пространственно-затрудненных фенолов [20], из которых наиболее широкое распространение получил 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенол, именуемый в отечественной литературе присадкой ионол [20]. Таким образом, для ускорения процесса термоокислительной деструкции масла можно как повысить температуру окисления, так и

удалить либо снизить в масле концентрацию присадки ионол.

Необходимо отметить, что чем выше температура масла при модельном окислении, тем сильнее будет отличие от окисленного в реальных условиях эксплуатации масла, как по составу, так и по количеству образующихся продуктов деградации. В этой связи исследование влияния процесса термодеструкции минерального масла на динамику изменения содержания в нём непредельных углеводородов проводилось при двух температурах: 1) 150 °С – ускоренное термоокисление; 2) 100 °С – термоокисление, приближенное к реальным условиям эксплуатации.

1) Термоокисление масел при 150 °С осуществлялось согласно ГОСТ 981-75 с помощью аппарата АПСМ-1 в масляной бане. Время окисления – 14 часов. Использовался катализатор – медная пластинка, скорость подачи кислорода – 200 мл/мин.

Снижение степени термоокислительного воздействия в этом эксперименте моделировалось путем уменьшения в окисляемом масле начальной концентрации присадки ионол. Было подготовлено 4 образца масел с исходной концентрацией ионولا 0.2 %, 0.1 %, 0.05 % и 0 % (масс.). Для приготовления этих образцов в качестве базового масла использовалось масло марки ВГ, не содержащее ионولا. Масло данной марки производится с использованием современной технологии гидрокрекинга, благодаря чему содержит низкое исходное содержание непредельных углеводородов.

2) Термоокисление масла при 100 °С осуществлялось в масляной бане в течение 200 часов с промежуточным отбором образцов масел через 70 и 140 часов. Для окисления также использовалось масло марки ВГ, не содержащее ионولا. Катализатор и барботаж масла кислородом отсутствовали.

Во 2-й части работы исследовалась эффективность удаления из минеральных масел углеводородных соединений с двойными С=С связями с помощью искусственных и природных адсорбентов.

Для исследования были использованы четыре образца старых трансформаторных масел. Три образца, получившие обозначение I, II и III, были отобраны из силовых трансформаторов с длительным сроком эксплуатации. Образец IV был получен с предприятия по переработке (регенерации) отработанных трансформаторных масел. В таблице 2 приведено исходное кислотное этих образцов.

Таблица 2

Table 2

Кислотное число образцов масел состарившихся в условиях эксплуатации

The acidic number of oil samples aged under operating conditions

Образец эксплуатационного масла	Кислотное число, мг КОН/г
I	0,04
II	0,08
III	0,14
IV	0,02

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Образцы масел I, II и III очищались искусственными адсорбентами, в качестве которых использовались два вида силикагелей:

а) силикагель марки КСКГ (крупный силикагель крупнопористый гранулированный, производство – ООО «Салаватский катализаторный завод», г. Стерлитамак, Россия), являющийся основным видом адсорбента, используемым на практике при регенерации масел [21].

б) силикагель марки АС230Ш (алюмосиликатный адсорбент, производство – ОАО «Химический завод им. Л.Я. Карпова», г. Менделеевск, Россия), рекомендуемый ведущими российскими специалистами для регенерации трансформаторных масел [22].

Процедура адсорбционной очистки масел силикагелями осуществлялась путем отстаивания масел в закрытой емкости, наполненной одним из видов силикагелей, в течение 100 часов без перемешивания. Соотношение массы масла к массе силикагелей – 2 : 1. Образцы масел I, II и III, очищенные силикагелем марки КСКГ, получили обозначение Ia, IIa и IIIa. Соответственно, образцы масел, очищенные силикагелем марки АС230Ш, получили обозначение Ib, IIb и IIIb.

Образец масла IV был очищен природным адсорбентом – Фуллеровой Землей. Адсорбционная очистка осуществлялась с помощью регенерационной установки компании *Globe Core* [4] на предприятии по регенерации отработанных трансформаторных масел. Регенерированное Фуллеровой Землей масло получило обозначение – IVc.

Для всех образцов минеральных масел – исходных, подвергнутых термодеструкции,

очищенных адсорбентами – были измерены их ИК спектры. Измерения проводились с помощью ИК-Фурье спектрометра *Tensor-27 (Bruker)* со спектральным разрешением 1 см^{-1} . Для записи спектров использовалась кювета толщиной 10 мм, материал окон – CaF_2 .

Для анализа изменения содержания в маслах непредельных углеводородов с двойными $\text{C}=\text{C}$ связями использовались как «классические» ИК спектры поглощения (см. рис 3), так и дифференциальные ИК спектры, построенные согласно алгоритму, приведенному на рис. 4.

Результаты и обсуждение (Results and Discussions)

Часть 1. Влияние термоокислительной деструкции масел на изменение содержания в них непредельных углеводородов.

В таблице 3 представлены значения кислотного числа образцов масел, окисленных при температуре 150°C при различной исходной концентрации ингибитора окисления. Можно видеть, что кислотное число масел, подвергнутых термоокислению, последовательно увеличивается при снижении исходной концентрации ионولا. Таким образом, образцы этих масел представляют собой серию с последовательно увеличивающейся степенью термоокислительной деструкции.

Таблица 3
Table 3

Кислотное число образцов масел, окисленных при температуре 150°C
The acidic number of oil samples oxidized at a temperature of 150°C

Исходная концентрация ионولا, %	Кислотное число, мг КОН/г масла
0,20	0,02
0,10	5,29
0,05	19,59
0	25,4

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

На рисунке 5 представлены ИК спектры поглощения (слева) и дифференциальные спектры (справа) окисленных образцов масел, а также свежего масла.

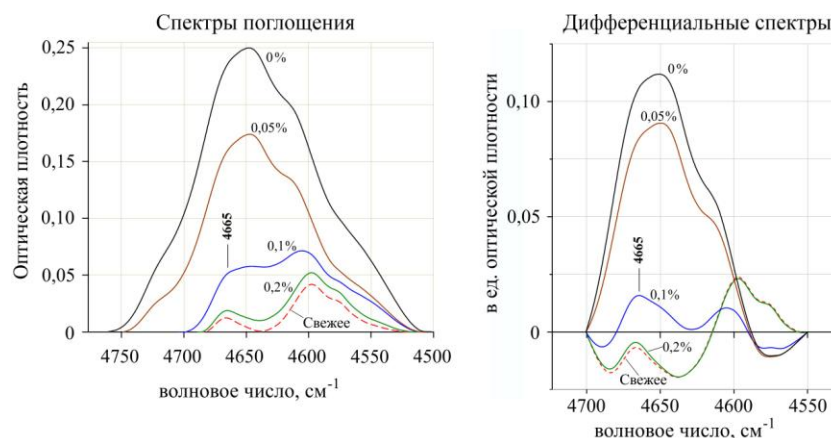


Рис. 5. ИК спектры поглощения и дифференциальные спектры образцов окисленных масел. Цифрами указаны исходное процентное содержание ионولا в маслах (согласно табл. 3). Температура окисления – 150°C . Время окисления – 14 ч

Fig. 5. IR absorption spectra and differential spectra of oxidized oil samples. Figures indicate initial percentage of ionol in oils (according to Table 3). Oxidation temperature - 150°C . Time of oxidation - 14 h

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Анализ спектров поглощения показывает, что с ростом степени термодеструкции масел интенсивность характерных полос поглощения с пиками при 4665 и 4600 см^{-1} , относящихся к ненасыщенным $\text{C}=\text{C}$ связям, увеличивается. Это позволяет утверждать, что интенсивная термоокислительная деструкция ведет к увеличению содержания в минеральных маслах непредельных углеводородов.

При этом по мере увеличения степени термоокислительной деструкции масла интенсивность полосы поглощения с пиком около 4665 см^{-1} растёт быстрее по сравнению с полосой поглощения 4600 см^{-1} . Такой характер соотношения интенсивностей полос поглощения $\text{C}=\text{C}$ групп характерен для ненасыщенных жиров, в молекулах которых

содержатся карбонильные C=O группы [23]. Данную особенность в спектрах сильно окисленных масел объясняется тем, что в модельных условиях ускоренной термодеструкции масел сочетались 2 фактора: барботация масел кислородом и низкое содержание ингибитора окисления – ионола. В таких условиях значительная часть углеводородных молекул, содержащих ненасыщенные связи, становится окисленной. Об этом, в частности, свидетельствуют очень высокие значения кислотных чисел для образцов масел с низкой исходной концентрацией ионола (менее 0.02 %) – (табл. 3). Появление C=O групп в углеводородных молекулах, содержащих непредельные C=C связи, и привело к изменению соотношения интенсивностей пиков при 4665 см^{-1} и 4600 см^{-1} поглощения в ИК спектрах. В реальных условиях эксплуатации степень окисления углеводородной основы масел существенно ниже [9], поэтому в старых эксплуатационных маслах, как будет продемонстрировано далее, пик в области 4600 см^{-1} всегда является более интенсивным.

Обратим внимание, что в спектре поглощения свежего масла присутствуют оба характерных пика поглощения, что свидетельствует о присутствии некоторого количества непредельных углеводородов и в свежих минеральных маслах. Также следует обратить внимание, что хотя ионол в количестве 0.2 % сильно затормозил процесс образования непредельных соединений в масле, однако не остановил его полностью.

Дифференциальные спектры, представленные справа на рисунке 5, также как и спектры поглощения, отражают процесс увеличения содержания непредельных соединений в масле по мере роста степени его термодеструкции. При этом характерным является уменьшение интенсивности пика в районе 4600 см^{-1} на этапе увеличения содержания непредельных соединений в масле при изначально низком их содержании. Такое «аномальное» поведение интенсивности, также как и области с отрицательными значениями оптической плотности, связано, как было отмечено выше, с особенностями алгоритма построения дифференциального спектра. По мере увеличения содержания в масле содержания непредельных углеводородов интенсивность этого пика на дифференциальных спектрах также начинает увеличиваться. Форма дифференциальных спектров при этом также начинает приближаться к форме кривых спектров поглощения непредельных соединений в масле. Что касается пика при 4665 см^{-1} , то его интенсивность в дифференциальных спектрах неизменно увеличивается в процессе термодеструкции масел. Это позволяет использовать его в качестве основного критерия содержания непредельных углеводородов в минеральном масле, особенно при их низком содержании в масле.

Таким образом, на основе анализа полученных спектральных данных можно сделать вывод, что при высокотемпературной термоокислительной деградации минерального масла содержания непредельных углеводородов в масле увеличивается. Однако, как было отмечено ранее, в реальных условиях эксплуатации температура масла в трансформаторном электрооборудовании существенно ниже 150 °C . В этой связи интересным представлялось исследование изменения содержания в масле непредельных углеводородов в процессе его длительного старения при температуре, приближенной к условиям эксплуатации.

На рисунке 6 представлена динамика изменения дифференциального ИК спектра масла в процессе длительной деградации при температуре 100 °C без принудительной барботации масла кислородом. Для ускорения процесса деградации термодеструкция осуществлялась без добавления в исходное масло ионола.

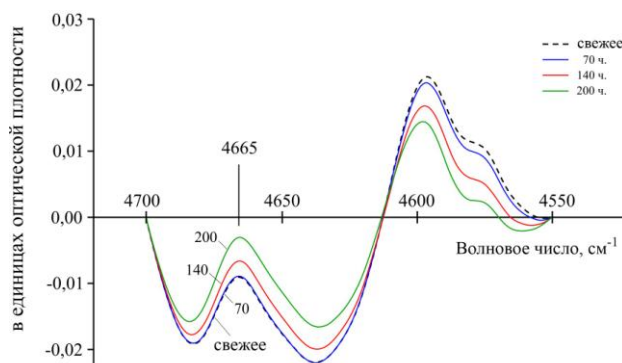


Рис. 6. Динамика изменения дифференциального спектра минерального масла в процессе термодеструкции при 100 °C . Цифрами указана длительность термодеструкции: 70, 140 и 200 часов

Fig. 6. Dynamics of differential spectrum change of mineral oil during thermal destruction at 100 °C . Numbers indicate duration of thermal degradation: 70, 140 and 200 h

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Видно, что интенсивность пика полосы поглощения в районе 4665 см^{-1} в процессе низкотемпературного старения непрерывно увеличивается. Таким образом, длительное низкотемпературное воздействие на минеральное трансформаторное масло также ведет к увеличению содержания в масле непредельных углеводородов.

Часть 2. Эффективность адсорбционной очистки для удаления из масел непредельных углеводородов.

Следующая часть работы была посвящена исследованию влияния адсорбционной очистки на изменение содержания непредельных углеводородов в минеральных маслах. Для проведения исследования были использованы образцы старых эксплуатационных масел I ÷ IV, которые были очищены различными адсорбентами.

Для исходных и очищенных образцов масел было определено кислотное число, величина которого традиционно используется для контроля эффективности процесса регенерации [5]. В результате адсорбционной очистки кислотное число всех масел снизилось до величины менее 0.01 мг КОН/г масла, то есть, до уровня погрешности изменения стандартным титрометрическим методом – таблица 4.

Таблица 4

Table 4

Кислотные числа (КЧ) исходных и очищенных адсорбентами образцов масел

Acid numbers (KCH) of the initial and adsorbent-purified oil samples

Исходные масла		Используемый для очистки масел адсорбент					
		Силикагель КСКГ		Силикагель АС-230Ш		Фуллерова земля	
Образец	КЧ, мг КОН/г	Образец	КЧ, мг КОН/г	Образец	КЧ, мг КОН/г	Образец	КЧ, мг КОН/г
I	0.04	Ia	<0.01	Ib	<0.01	–	–
II	0.08	IIa	<0.01	IIb	<0.01	–	–
III	0.14	IIIa	<0.01	IIIb	<0.01	–	–
IV	0.02	–	–	–	–	IVc	<0.01

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Цвет всех масел в процессе очистки изменился от темно-коричневого до светло-желтого, что свидетельствует об удалении из масел большей части полиароматических углеводородов (ПАУ). Таким образом, и силикагели, и Фуллерова Земля эффективно удаляют из масла полярные соединения, к которым относятся различные продукты окисления масла и ПАУ, а также коллоидные структуры масла.

Можно видеть, что дифференциальные спектры всех образцов масел практически полностью расположены выше оси абсцисс. Кроме того, сравнение этих спектров с дифференциальными спектрами искусственно окисленных масел (рис. 5 справа) показывает, что интенсивность полос поглощения при 4665 см^{-1} и 4600 см^{-1} намного выше, нежели в дифференциальных спектрах искусственно окисленных масел. Из этого следует, что содержание непредельных углеводородов в них также существенно выше. Основной причиной этого является то, что старые трансформаторные масла в своё время были произведены по технологиям кислотно-щелочной и селективной очистки. Эти технологии, в отличие от современной технологии гидрокрекинга, не позволяли эффективно удалять из масел непредельные углеводороды. Именно такие трансформаторные масла в настоящее время поступают на регенерацию.

Анализ изменения спектров образцов масел I, II и III показывает, что интенсивность полос поглощения непредельных соединений после очистки силикагелями снижается в среднем менее чем на 25 %. На основе полученного результата можно сделать вывод, что после адсорбционной очистки минерального масла большая часть непредельных соединений, как и предполагалось, остается в очищенных маслах. В отечественной практике большинство силовых трансформаторов снабжено термосифонными или адсорбционными фильтрами, заполняемых адсорбентами марки КСКГ [21]. При этом масса используемого адсорбента по отношению к массе масла в трансформаторе несоизмеримо меньше, нежели чем в проведенных экспериментах. Исходя из представленных результатов, можно утверждать, что такие устройства не способны избавить трансформаторные масла от непредельных углеводородов.

На рисунке 7 представлены дифференциальные ИК спектры исходных и очищенных различными адсорбентами масел.

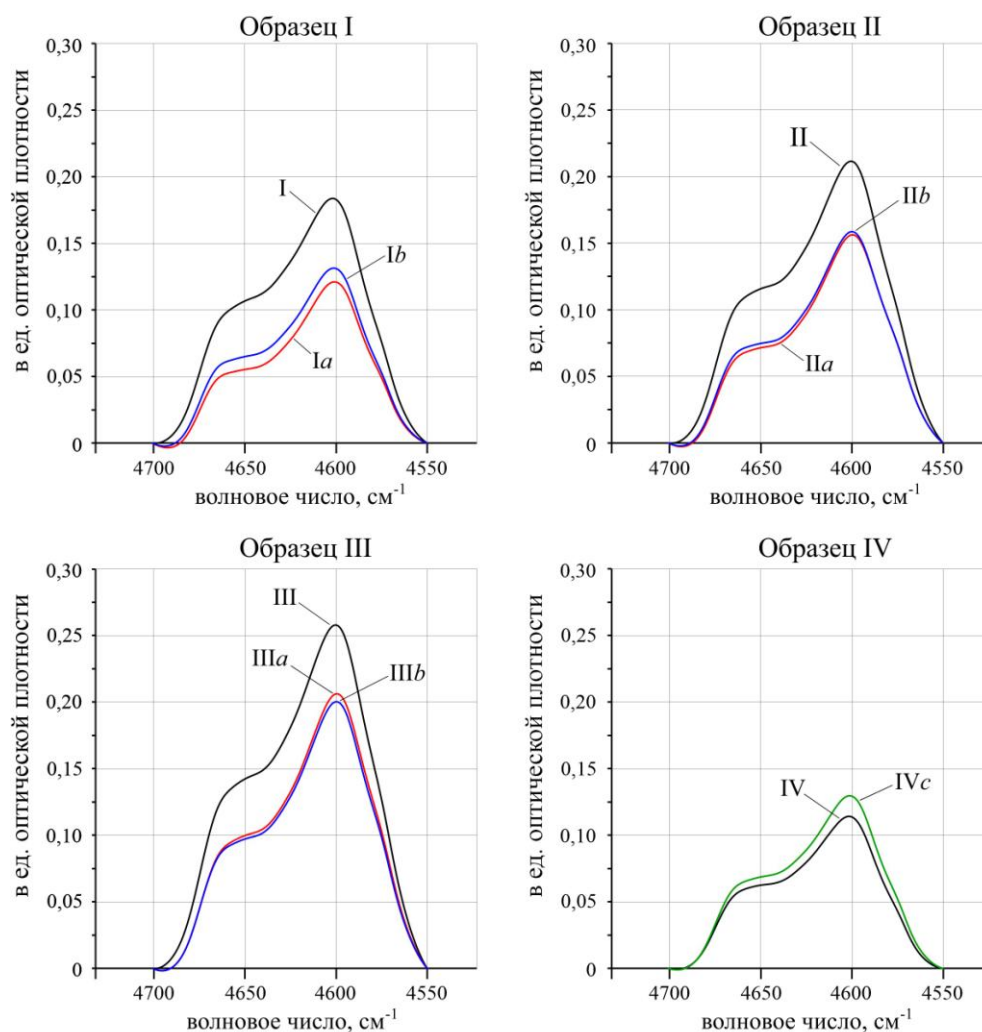


Рис. 7. Дифференциальные ИК спектры поглощения эксплуатационных и очищенных различными видами адсорбентов образцов минеральных масел. Обозначение образцов масел согласно таблице 3. Виды адсорбентов: *a* – КСКГ; *b* – АС230Ш; *c* – Фуллерова Земля

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

В процессе регенерации масла Фуллеровой Землей в заводских условиях содержание непредельных соединений не только не уменьшилось, но и несколько увеличилось – образцы IV и IVc на рисунке 7. Такое anomальное изменение содержания непредельных соединений в очищенном масле можно объяснить технологическими потерями масла в регенерационной установке, которые, по данным специалистов завода по регенерации масел, доходят до 10 %. Поскольку непредельные углеводороды в основной массе являются неполярными соединениями, можно предположить, что их потери в регенерационной установке оказались в процентном выражении незначительными. Из этого можно сделать вывод, что относительное содержание непредельных углеводородов в процессе регенерации масла может даже увеличиваться.

В целом, результаты проведенных исследований наглядно демонстрируют, что термоокислительное старение минеральных трансформаторных масел всегда сопровождается процессом образования в маслах непредельных углеводородов с двойными C=C связями. На скорость этого процесса большое влияние оказывают температура и концентрация ингибитора окисления в масле.

Также показано, что процедура адсорбционной очистки масел, предназначенная для удаления из состаренных масел продуктов его деградации, в отношении непредельных углеводородов обладает низкой эффективностью.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что содержание непредельных соединений может служить в качестве дополнительного критерия качества масла, а также характеризует степень деградации его углеводородной основы.

Необходимо отметить, что проблема непредельных углеводородов наиболее остро стоит для масел, произведенных без использования технологии гидрокрекинга. Такими маслами заполнена большая часть эксплуатируемого трансформаторного оборудования. Эти же масла в перспективе могут быть подвергнуты процедуре регенерации и повторно использованы. В данной работе не ставилась цель разработки критерия критического содержания в масле непредельных соединений. Также не изученным является вопрос влияния исходного структурно-группового состава минерального масла на его устойчивость к образованию непредельных соединений. На основе результатов исследований, представленных в [24], а также теории окисления углеводородов [25], можно предположить, что масла, имеющие изопарафиновую основу, окажутся более стабильными, нежели нафтеновые масла.

В настоящее время представляется целесообразным осуществлять регулярный контроль содержания этих соединений в эксплуатационных трансформаторных маслах по интенсивности одного из характерных пиков в районе 4665 см^{-1} либо 4600 см^{-1} в ИК спектрах масел. При относительно высоком содержании в масле непредельных углеводородов также целесообразно использовать площадь под кривой дифференциального спектра.

Полученные результаты исследования также позволяют в большинстве случаев дифференцировать свежие минеральные трансформаторные масла, произведенные по технологии гидрокрекинга, от старых регенерированных масел. Такая задача имеет практическое значение, поскольку регенерированное масло намного дешевле свежего, а потребитель на основе анализа нормируемых показателей качества (цвет, кислотное число, пробивное напряжение и пр.) не имеет возможности определить, какое масло предоставил поставщик. В условиях устойчивого тренда на переход к экономике замкнутого цикла с повторным использованием всех составляющих силового трансформатора [26], и в первую очередь трансформаторного масла, актуальность этой проблемы будет только увеличиваться.

Суть метода дифференциации масел заключается в различии содержания непредельных соединений в свежих и старых регенерированных маслах. Для решения этой задачи производится построение дифференциальных ИК спектров по представленному в данной работе алгоритму. В качестве иллюстрации метода на рисунке 8 приведены исходные (измеренные) ИК спектры различных минеральных масел (слева), а также дифференциальные спектры тех же образцов масел (справа) [27].

На рисунке образцы 1÷3 – свежие масла марки ГК, ВГ и Nytro 11GX, произведенные по технологии гидрокрекинга. Образцы 4, 5 – старые окисленные трансформаторные масла; образец 6 – регенерированное масло.

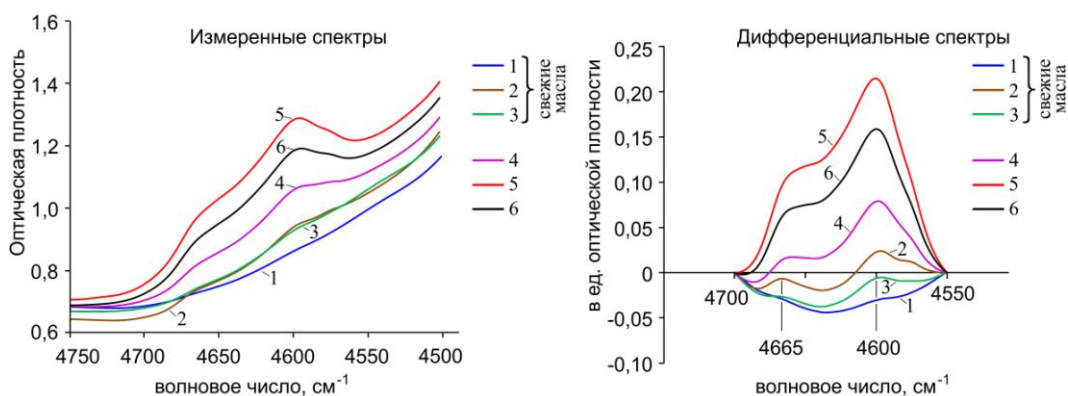


Рис. 8. Исходные (слева) и дифференциальные (справа) ИК спектры различных масел. Толщина кюветы – 10 мм. 1, 2, 3 – свежие масла ГК, ВГ и Nytro 11GX, соответственно; 4, 5 – окисленные трансформаторные масла; 6 – регенерированное масло

Fig. 8. Initial (left) and differential (right) IR spectra of different oils. The thickness of the cuvette is 10 mm. 1, 2, 3 - fresh GK, VG and Nytro 11GX oils, respectively. 4, 5 - old transformer oils; 6 - regenerated oil

*Источник: Составлено авторами Source: compiled by the author.

Можно видеть, что на дифференциальных ИК спектрах, соответствующих свежим маслам, пик полосы поглощения в районе 4665 см^{-1} располагается ниже оси абсцисс. В спектрах состаренных (4, 5) и регенерированного (6) масел указанный пик располагается выше оси абсцисс. Таким образом, положение пика 4665 см^{-1} выше оси абсцисс в

дифференциальном спектре исследуемого масла будет свидетельствовать о том, что анализируемое масло не является свежим.

Следует обратить внимание, что если минеральное масло было произведено не по современной технологии гидрокрекинга, а с использованием какой-либо устаревшей технологии (например, кислотно-щелочная или селективная очистка), то даже в образце свежего масла будет наблюдаться повышенное содержание непредельных углеводородных соединений. Примером таких масел являются масла марки Т-750, Т-1500У, ТКп и др. Для дифференциации свежих масел этого типа от регенерированных масел потребуется корректировка с точки зрения интенсивности пика в районе 4665 см^{-1} на ИК спектрах. Однако с каждым годом доля этих марок на рынке трансформаторных масел неуклонно снижается.

Заключение (Conclusions)

В настоящее время сформировано достаточно полное представление о процессах старения минерального трансформаторного масла в электрооборудовании и образующихся при этом продуктах его деградации. Содержание некоторых из них регулярно контролируется, поскольку они образуются в значительном количестве и оказывают заметное влияние на эксплуатационные характеристики масла. Например, регулярно определяется кислотное число масла, содержание в масле ароматических соединений, общее содержание растворенных в масле коллоидных соединений и т.д. На этом фоне непредельные углеводороды, содержащие двойные $\text{C}=\text{C}$ связи, остаются вне поля зрения эксплуатационного персонала. Однако негативное влияние этих соединений на технические характеристики масла заставляет обратить внимание и на этот класс углеводородов.

В работе продемонстрировано, что определение содержания непредельных углеводородов в трансформаторных маслах методом йодного числа имеет большую погрешность и низкую воспроизводимость. В качестве альтернативы йодному числу предложено использовать ИК спектроскопию в ближней ИК области спектра. В качестве аналитических выбраны характерные полосы поглощения непредельных соединений с пиками в районе 4665 см^{-1} и 4600 см^{-1} . Для практического использования предложен алгоритм преобразования исходного измеренного ИК спектра в Дифференциальный ИК спектр, что позволяет получать воспроизводимые результаты.

С помощью ИК спектроскопии наглядно продемонстрирован рост содержания непредельных соединений в минеральном трансформаторном масле по мере увеличения интенсивности и длительности термоокислительной деструкции масла. Результаты модельных экспериментов также показывают, что современные способы очистки и регенерации трансформаторных масел, основанные на использовании технологии адсорбционной очистки, могут удалить из масел лишь незначительную часть непредельных углеводородных молекул.

Таким образом, общее содержание непредельных углеводородов в минеральном трансформаторном масле в определённой мере характеризует невозстанавливаемую степень деструкции углеводородной основы масла. Для контроля глубины этого вида деградации масел возможно использование как интенсивности характерных полос поглощения непредельных углеводородов, так и площади под кривой дифференциальных ИК спектров масел.

В настоящее время повышенное содержание непредельных углеводородов характерно в первую очередь для старых эксплуатационных масел, при производстве которых не использовалась технология гидрокрекинга. Обладая относительно невысокой стабильностью к деградации, именно такие масла в основном поступают на повторную переработку. При этом проблема высокого содержания непредельных соединений становится актуальной уже для регенерированных масел, которые по формальным признакам и нормируемым показателям качества являются свежими трансформаторными маслами. На основе полученных результатов предложен способ дифференциации свежих минеральных трансформаторных масел, произведенных по технологии гидрокрекинга, от регенерированных масел.

Литература

1. Electrical insulating materials: International issues / Marcelo M. Hirschler, editor. ASTM: STP 1376. 2000.
2. Татур И.Р., Митин И.В., Спиркин В.Г., и др. Энергетические Масла. Часть II. Трансформаторные, кабельные и конденсаторные масла /Под ред. И.Р. Татура. М.: РГУ нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина, 2021. 218 с.
3. N'Cho J.S., Fofana I., Beroual A., et al. Aged Oils Reclamation: Facts and Arguments Based

on Laboratory Studies // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2012. 19(5). pp. 1583-1592. DOI: 10.1109/TDEI.2012.6311504.

4. Merkmale und Unterschiede in der Transformatorenölgeneration in MCU- und CMM-R GlobeCore-Anlagen. Доступно по: <https://globecore.de/publikationen/merkmale-und-unterschiede-der-transformatorenolregeneration-mcu-und-cmm-r-globecore-anlagen/>. Ссылка активна на 15 июня 2023.

5. Брай И.В. Регенерация трансформаторных масел. М.: Химия, 1972, 168 с.

6. Safiddin L., Boucherit A., Zafour A.H.-Z., et al. Comparative study of the degradation rate of new and regenerated mineral oils following electrical stress // IET Generation, Transmission & Distribution, 2018, 12(21), pp. 5891-5897. DOI: 10.1049/iet-gtd.2018.6077

7. Oumert L., Hadj-Ziane Zafour A., Fofana I., et al. Transformer Oil Regeneration by Combining Several Strategies Enhanced by the Use of Four Adsorbents // IET Generation, Transmission & Distribution. 2017. Vol. 11, Iss. 11, p. 2912-2920. DOI: 10.1049/iet-gtd.2016.1995.

8. Туранов А.Н. Анализ методов диагностики доли ароматических групп в составе трансформаторных масел // Электричество. 2022. № 4. С. 72-77.

9. Липштейн Р.А., Шахнович М.И. Трансформаторное масло. М.: Энергоатомиздат, 1983, 296 с.

10. Лосиков Б.В. Физико-химические основы регенерации масел. Москва-Ленинград: Гостоптехиздат, 1945, 140 с.

11. Иванов В.С., Фридман С.М. Справочник химика-энергетика. Т. 2. Энергетические масла и смазочные материалы / под общей ред. С.М. Гурвича. М.: Энергия, 1972. 280 с.

12. Львова М.М., Комаров В.Б., Кулюхин С.А., и др. Исследование эффективности применения силикагелевых сорбентов в фильтрах непрерывной очистки масла силовых трансформаторов // Надежность и безопасность энергетики. 2015. № 2 (29). С. 49-54.

13. Высогорец С.П. Разработка методики экспресс-анализа параметра качества изоляционного масла // Надежность и безопасность энергетики, 2018, Т. 11, № 1, с. 41-47.

14. Boreham C.J., Jinadasa N., Sohn J., et al. Characterisation of radiogenic monoalkenes in Australian oils and condensate // Organic Geochemistry. 2022. Vol. 163, 104332. doi.org/10.1016/j.orggeochem.2021.104332

15. Станьковски Л., Дорогочинская В.А., Тонконогов Б.П., Молоканов А.А. Промышленные технологии переработки отработанных масел // Мир нефтепродуктов. 2021. № 1, С. 44-57.

16. Саблина З.А., Широкова Г.Б., Ермакова Т.И. Лабораторные методы оценки свойств моторных и реактивных топлив. М.: Химия, 1978. 240 с.

17. Крищенко В.П. Ближняя инфракрасная спектроскопия. М.: КРОНА-ПРЕСС, 1997. 638 с.

18. Elele U., Nekahi A., Arshad A., et al. Towards Online Ageing Detection in Transformer Oil: A Review // Sensors. 2022. 22(20):7923. <https://doi.org/10.3390/s22207923>

19. Georgiev A., Karamancheva I., Topalova L. Determination of oxidation products in transformer oils using FT-IR spectroscopy // Journal of Molecular Structure. 2008. 872(1).pp. 18-23. DOI: 10.1016/j.molstruc.2007.02.014.

20. Application of IR spectroscopy to control oxidation inhibitor (ionol) concentration in mineral transformer oils / M. S. Garifullin, A. R. Bikzinurov, Y. N. Solobodina [et al.] // E3S Web of Conferences, Kazan, 21–26 сентября 2020 года. Vol. 216. – Kazan: EDP Sciences, 2020. – P. 01056. – DOI 10.1051/e3sconf/202021601056. – EDN VSNXMM.

21. Garifullin M.Sh., Solobodina Y.N., Bikzinurov A.R., et al. Control of the degradation of the mineral transformer oils hydrocarbon base // E3S Web of Conferences. 2020. Vol. 216, 01055. DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202021601055>

22. Татур И.Р., Спиркин В.Г., Шуварин Д.В., и др. Регенерация отработанных трансформаторных масел с применением алюмосиликатов // Защита окружающей среды в нефтегазовом комплексе. 2017. №2. С. 17-21.

23. Гарифуллин М.Ш., Козлов В.К. Особенности диагностики и мониторинга силового трансформаторного оборудования, наполненного жидким диэлектриком на основе натуральных сложных эфиров // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2013. №9-10. С. 59-68.

24. Lukenda N. Not all mineral oils are equal // Transformers Magazine. 2019. Vol. 6, №4, pp. 112-117.

25. Уотерс У.А. Механизм окисления органических соединений, М.: Мир, 1966. 175 с.

26. Wachter B.D., Jezdinsky T. The circularity of medium-power electrical transformers // Transformers Magazine. 2022. Vol. 9, Issue 1. pp. 84-89.

27. Гарифуллин М.Ш., Слободин Ю.Н., Бикзинуров А.Р. Способ дифференциации свежего минерального трансформаторного масла от регенерированного. Патент РФ на изобретение

№ 2775165. 10.7.2022. Бюл. №19. Доступно по: <https://fips.ru/EGD/bb086f39-089b-4d6e-819d-fed59106397c>. Ссылка активна на 15 июня 2023.

Авторы публикации

Гарифуллин Марсель Шарифьянович – д-р. техн. наук, профессор кафедры «Электроэнергетические системы и сети» Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

Слободина Юлия Николаевна – магистр, выпускник кафедры «Электроэнергетические системы и сети» Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

Бикзинуров Азат Рашитович – магистр, выпускник кафедры «Электроэнергетические системы и сети» Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

Гиниатуллин Руслан Анатольевич – канд. техн. наук, доцент кафедры «Электропривода и электротехники» Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ)

Чернышов Вадим Алексеевич – канд. техн. наук, доцент кафедры "Электрооборудование и энергосбережение" Орловского государственного университета имени И.С. Тургенева (ОГУ им. И.С. Тургенева).

References

1. Electrical insulating materials: International issues / Marcelo M. Hirschler, editor. ASTM: STP 1376. 2000.
2. Tatur I.R., Mitin I.V., Spirkin V.G.; editors Tatur I.R. *Ehnergeticheskie Masla. Chast' II. Transformatornye, kabel'nye i kondensatornye masla*. M.: RGU nefti i gaza (NIU) im. IM Gubkina, 2021. (In Russ).
3. N'Cho J.S., Fofana I., Beroual A., et al. Aged Oils Reclamation: Facts and Arguments Based on Laboratory Studies. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2012. 19(5): pp. 1583-1592. DOI: 10.1109/TDEI.2012.6311504.
4. Merkmale und unterschiede in der transformatorölnregeneration in MCU- und CMM-R GlobeCore-anlagen. Available at: <https://globecore.de/publikationen/merkmale-und-unterschiede-der-transformatoroelnregeneration-mcu-und-cmm-r-globecore-anlagen/>. Accessed 15 June 2023.
5. Brai I.V. *Regeneratsiya transformatornykh masel*. M.: Khimiya; 1972. (In Russ)
6. Safiddin L., Boucherit A., Zafour A.H.-Z., et al. Comparative study of the degradation rate of new and regenerated mineral oils following electrical stress. *IET Generation, Transmission & Distribution*. 2018. 12(21): 5891-5897. DOI: 10.1049/iet-gtd.2018.6077
7. Oumert L., Hadj-Ziane Zafour A., Fofana I., et al. Transformer Oil Regeneration by Combining Several Strategies Enhanced by the Use of Four Adsorbents. *IET Generation, Transmission & Distribution*. 2017. Vol. 11, Iss. 11: 2912-2920. DOI: 10.1049/iet-gtd.2016.1995.
8. Turanov A.N. Analiz metodov diagnostiki doli aromaticeskikh grupp v sostave transformatornykh masel. *Ehlektrichestvo*. 2022. № 4: 72-77.
9. Lipshtein R.A., Shakhnovich M.I. *Transformatornoe maslo*. Moscow: Ehnergoatomizdat, 1983. (In Russ).
10. Losikov B.V. *Fiziko-khimicheskie osnovy regeneratsii masel*. Moskva-Leningrad: Gostoptekhizdat, 1945. (In Russ).
11. Ivanov V.S., Fridman S.M.; Gurvich S.M., editors. *Spravochnik khimika-ehnergetika. T. 2. Ehnergeticheskie masla i smazochnye materialy*. Moscow: Ehnergiya, 1972. (In Russ).
12. Lvova M.M., Komarov V.B., Kulukhin S.A., et al. Issledovanie ehffektivnosti primeneniya silikagelevykh sorbentov v fil'trakh nepreryvnoi ochistki masla silovykh transformatorov. *Nadezhnost' i bezopasnost' ehnergetiki*. 2015, 29(2): 49-54.
13. Vysogorets S.P. Razrabotka metodiki ehkspress-analiza parametra kachestva izolyatsionnogo masla. *Nadezhnost' i bezopasnost' ehnergetiki*. 2018. 1: 41-47.
14. Boreham C.J., Jinadasa N., Sohn J., et al. Characterisation of radiogenic monoalkenes in Australian oils and condensate. *Organic Geochemistry*. 2022. Vol. 163, 104332. doi.org/10.1016/j.orggeochem.2021.104332
15. Stan'kovski L., Dorogochinskaya V.A., Tonkonogov B.P., et al. Promyshlennyye tekhnologii pererabotki otrabotannykh masel. *Mir nefteproduktov*. 2021. № 1: 44-57.
16. Sablina Z.A., Shirokova G.B., Ermakova T.I. *Laboratornye metody otsenki svoistv motornykh*

i reaktivnykh topliv. Moscow: Khimiya; 1978. (In Russ).

17. Krishchenko V.P. *Blizhnyaya infrakrasnaya spektroskopiya*. Moscow: KRONA-PRESS; 1997. (In Russ).

18. Elele U., Nekahi A., Arshad A., et al. Towards Online Ageing Detection in Transformer Oil: A Review. *Sensors*. 2022; 22(20):7923. <https://doi.org/10.3390/s22207923>

19. Georgiev A., Karamancheva I., Topalova L. Determination of oxidation products in transformer oils using FT-IR spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*. 2008. 872(1): 18-23. DOI: 10.1016/j.molstruc.2007.02.014.

20. Garifullin M.Sh., Lyutikova M.N., Kuchkarova A.R., Bikzinurov A.R., Solobodina Y.N. Application of IR spectroscopy to control oxidation inhibitor (ionol) concentration in mineral transformer oils // E3S Web of Conferences 216, 01056 (2020). DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202021601056>

21. Garifullin M.Sh., Solobodina Y.N., Bikzinurov A.R., et al. Control of the degradation of the mineral transformer oils hydrocarbon base. *E3S Web of Conferences*. 2020. Vol. 216, 01055. DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202021601055>

22. Tatur I.R., Spirkin V.G., Shuvarin D.V., et al. Regeneratsiya otrabotannykh transformatornykh masel s primeneniem alyumosilikatov. *Zashchita okruzhayushchei sredy v neftegazovom komplekse*. 2017; 2:17-21.

23. Garifullin M.Sh., Kozlov V.K. Features of diagnostics and monitoring of power transformer equipment filled with liquid dielectric on the basis of natural esters. *Proceedings of the higher educational institutions. ENERGY SECTOR PROBLEMS*, 2013. № 9-10: 59-68.

24. Lukenda N. Not all mineral oils are equal. *Transformers Magazine*. 2019. Vol. 6, №4:112-117.

25. Waters W.A. *Mechanism of oxidation of organic compounds*. New York: Wiley, 1964. (Russ. ed.: Uoters U.A. Mekhanizm okisleniya organicheskikh soedinenii. Moscow: Mir Publ., 1966; 175 p.).

26. Wachter B.D., Jezdinsky T. The circularity of medium-power electrical transformers // *Transformers Magazine*. 2022. Vol. 9, Issue 1. pp. 84-89.

27. Garifullin M.Sh., Slobodina Yu.N., Bikzinurov A.R. *Sposob differentsiatsii svezhego mineral'nogo transformatornogo masla ot regenerirovannogo*. Patent RUS № 2775165. 10.7.2022. Byul. №19. Available at: <https://fips.ru/EGD/bb086f39-089b-4d6e-819d-fed59106397c>. Accessed: 15 June 2023. (In Russ).

Authors of the publication

Marsel Sh. Garifullin - Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia.

Yulia N. Slobodina - Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia.

Azat R. Bikzinurov - Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia.

Ruslan A. Giniatullin - Kazan National Research Technological University (KNRTU).

Vadim A. Chernyshov - Oryol State University named after I.S. Turgenev, Oryol, Russia.

Шифр научной специальности: 2.2.8. Методы и приборы контроля и диагностики материалов, изделий, веществ и природной среды.

Получено

15.06.2023 г.

Отредактировано

03.10.2023 г.

Принято

01.11.2023 г.