

## К ЗАЩИТЕ ДИССЕРТАЦИИ

УДК 621.314

### ВОЗМОЖНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ ХЛОРИДА КОБАЛЬТА ДЛЯ ОСУШКИ ТРАНСФОРМАТОРНЫХ МАСЕЛ

В.К. Козлов, Д.М. Валиуллина, Г.И. Ризванова

Казанский государственный энергетический университет, г. Казань, Россия

**Резюме:** В данной работе приведены результаты опытов по изучению возможности применения кристаллогидратов хлорида кобальта для осушки трансформаторных масел. Показано, что использование кристаллогидратов хлорида кобальта для осушки трансформаторных масел приводит к их полному обезвоживанию. Это происходит за счет взаимодействия между молекулами хлорида кобальта и воды. Для определения взаимодействия хлорида кобальта с маслом и водой были исследованы спектры поглощения в видимой и ближней ИК области при комнатной температуре в кюветах толщиной 10 мм в диапазоне длин волн  $\lambda$  300–1000 нм. Показано, что независимо от количества добавленного хлорида кобальта спектры трансформаторного масла не изменяются и, следовательно, не изменяется химический состав масла. Это говорит о том, что хлорид кобальта никак не реагирует с трансформаторным маслом и в полном объеме остается на дне емкости с трансформаторным маслом. Данный метод более экономичен и менее «ресурсозатрачен».

**Ключевые слова:** трансформаторное масло, хлорид кобальта, шестиводный гидрат, осушка, взаимодействие, влагосодержание, титрование, вода, реагент.

### POSSIBILITY OF APPLICATION OF CRYSTALHYDRATES OF COBALT CHLORIDE FOR DRYING TRANSFORMER OILS

D.M. Valiullina, V.K. Kozlov, G.I. Rizvanova

Kazan State Power Engineering University, Kazan, Russia  
valiullinadilya@mail.ru, vk\_kozlov@bk.ru, Gulnaz\_50@mail.ru

**Abstract:** This paper presents the results of experiments for studying the possibility of using crystalline cobalt chloride for drying of transformer oils. It is shown that the use of crystalline hydrates of cobalt chloride for the drying of transformer oils leads to their complete dehydration. This is due to the interaction between the molecules of cobalt chloride and water. To determine the interaction of cobalt chloride with oil and water, absorption spectra in the visible and near-IR region at room temperature were studied in cuvettes 10 mm thick in the wavelength range  $\lambda$  300 ÷ 1000 nm. It is shown that, regardless of the amount of cobalt chloride added, the transformer oil spectra do not change and, consequently, the chemical composition of the oil does not change. This indicates that the cobalt chloride does not react with the transformer oil and remains in full at the bottom of the container with transformer oil. This method is more economical and less "resource-intensive".

**Keywords:** transformer oil, cobalt chloride hexahydrate, drying, reacting, moisture content titration, the water, the reagent.

Можно утверждать, что все вещества, независимо от их природы и агрегатного состояния, содержат в своем составе воду. В зависимости от природы ее связи с веществом различают воду: химически связанную, растворенную, кристаллизационную, эмульгированную, адсорбированную, окклюдированную, капиллярную и др. Знать содержание различных форм воды в том или ином веществе необходимо сравнительно редко. В основном от этого зависят способы ее удаления, т.е. способы осушки вещества.

Одной из важнейших технологических операций обработки изоляции является вакуумная сушка активной части трансформатора после ее сборки и перед установкой в баке и заливкой маслом. Эта операция проводится для удаления влаги и газов из изоляции трансформатора с целью увеличения ее электрической прочности и уменьшения диэлектрических потерь; стабилизации размеров изоляционных деталей и увеличения электродинамической стойкости трансформатора при коротком замыкании; повышения надежности и увеличения срока службы трансформатора.

В процессе эксплуатации трансформаторов под действием кислорода воздуха, высокой температуры и других факторов залитые в них масла стареют, т.е. изменяются их химические и электрофизические показатели, в том числе увеличивается содержание воды в трансформаторном масле [1].

Различают следующие виды растворенной воды в трансформаторном масле.

1. Осажденная на дно резервуара вода. Она не представляет прямой опасности для пробивного напряжения масла, но недопустима, потому что указывает на присутствие растворенной воды.

2. Растворенная вода. Растворенная вода сильно снижает пробивное напряжение и попадает в масло обычно из воздуха. Она свидетельствует о загрязнении масла и может быть частично удалена центрифугированием. Полное удаление растворенной воды производится распылением масла под глубоким вакуумом при пониженной температуре.

3. Связанная вода. Связанная вода является первичным признаком старения масла и образуется в результате окисления масла. При высоком нагреве, который бывает между обмотками и стальным сердечником трансформатора, растворенная вода переходит в парообразное состояние. Пары воды при соприкосновении с холодным маслом образуют растворенную воду.

4. Вода в виде эмульсии. Так называется смесь масла с субмикроскопическими капельками воды, которые не могут быть отделены от масла ни нагреванием, ни отстаем, ни фильтрованием [1–3].

Таким образом, осушка трансформаторного масла, независимо от используемого способа, не удаляет полностью воду, содержащуюся в масле в результате эксплуатации маслonaполненного оборудования.

Целью данной работы явилось изучение возможности использования хлорида кобальта для удаления влаги из трансформаторного масла.

Проведен качественный эксперимент, для которого отобран образец «чистого» трансформаторного масла марки ГК. Методом титрования по Карлу Фишеру [4–5] определено влагосодержание исходного образца. Далее исходный образец разделен на равные объемы в 4 емкости. В каждую из них, для создания исходных образцов с одинаковым влагосодержанием, помещено от 1 до 3-х бумажных полос размерами 2\*5 см для контроля изменения влагосодержания. Каждая из полос помещена изначально в емкость с «чистой» водой на одну секунду. Далее данные образцы были герметично закрыты и помещены в темное помещение без проникновения прямых солнечных лучей для полного установления равновесия растворенной воды. По истечении 3-х суток у данных образцов измерено влагосодержание методом титрования по Карлу Фишеру.

Затем в каждый образец, в зависимости от влагосодержания, был добавлен шестиводный гидрат хлорида кобальта  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Образцы были герметично закрыты и помещены в темное помещение. По истечении 3-х суток у данных образцов было

измерено влагосодержание методом титрования по Карлу Фишеру. Данные измерений приведены в таблице.

Таблица

| Влагосодержание образцов трансформаторного масла |                                     |                                     |   |   |   |
|--|-------------------------------------|-------------------------------------|---|---|---|
| № образца  | Влагосодержание первоначальное, ppm | Количество добавленных полос бумаги | Влагосодержание после выдержки с бумагой, ppm | Количество добавленного $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , г | Влагосодержание после выдержки с хлоридом кобальта, ppm |
| 1  | 25                                  | 1                                   | 27,6  | 0,157   | 0   |
| 2  | 25                                  | 2                                   | 29,2  | 0,251   | 0   |
| 3  | 25                                  | 3                                   | 31,1  | 0,380   | 0   |

Как показывает анализ приведенных результатов, использование кристаллогидратов хлорида кобальта для осушки трансформаторных масел приводит к их полному обезвоживанию. Это происходит за счет взаимодействия между молекулами хлорида кобальта и воды. Возможны два варианта: 1) хлорид кобальта взаимодействует только с молекулами воды; 2) хлорид кобальта растворяется в масле и взаимодействует как с маслом, так и с водой. Второй вариант не устраивает, т.к. при взаимодействии с маслом хлорид кобальта изменяет химический состав масла и, следовательно, изменяются его электрофизические показатели, что недопустимо [6–7].

Для определения взаимодействия хлорида кобальта с маслом и с водой проведен следующий опыт. Были записаны спектры поглощения в видимой и ближней ИК [8–10] области при комнатной температуре в кюветках толщиной 10 мм на спектрометре СФ-56 в диапазоне длин волн  $\lambda$  300 ÷ 1000 нм (см. рисунок). На основании полученных результатов можно сделать вывод, что, независимо от количества добавленного хлорида кобальта, спектры трансформаторного масла не изменяются и, следовательно, не изменяется химический состав масла. Это говорит о том, что хлорид кобальта никак не реагирует с трансформаторным маслом и в полном объеме остается на дне емкости с трансформаторным маслом.

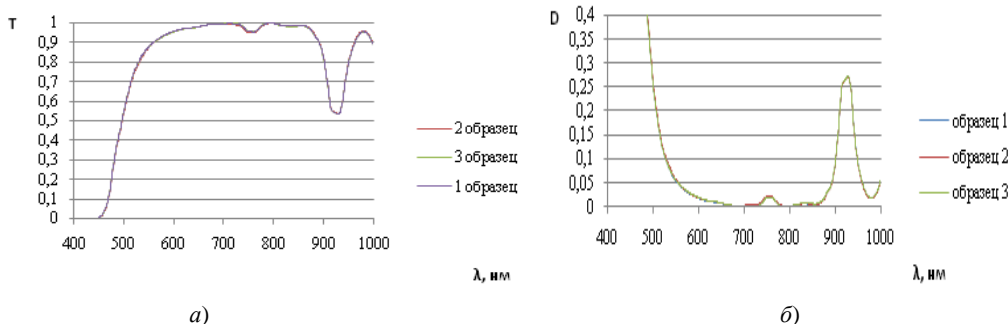


Рис. Спектры поглощения трансформаторного масла в ИК области: а) нормированный спектр; б) оптическая плотность

Однако результаты большого количества исследований точности и воспроизводимости влагосодержания титрованием по Карлу Фишеру показали, что данный метод практически нечувствителен к диспергированной воде, которая не может взаимодействовать с реагентом Карла Фишера. Кроме того, для правильного определения влагосодержания необходимо учитывать: кислоты и основания, образующиеся в ходе эксплуатации масла (кислотность рабочей среды должна быть в пределах 5–7 рН); медленно протекающие побочные реакции (потребление  $\text{I}_2$  в химической реакции с

органическими компонентами масла с двойными связями, что приводит либо к повышенному кулонометрическому восстановлению йода, либо к повышенному добавлению реагента КФ) и многое другое.

Влияние загрязняющих компонентов на результаты осушки масла будут представлены в следующей нашей работе.

Таким образом, проведенные опыты показали, что применение кристаллогидратов приводит к полной осушке трансформаторных масел, при этом не происходит никаких взаимодействий реагента с самим маслом. Данный метод более экономичен и менее «ресурсозатратен».

#### Литература

1. Липштейн Р.А., Шахнович М.И. Трансформаторное масло. М.: Энергоатомиздат, 1983. 296 с.
2. Okabe S., Ueta G., Tsuboi T. Investigation of aging degradation status of insulating elements in oil-immersed transformer and its diagnostic method based on field measurement data// IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2013. Vol. 20, Iss.1. P.346–355.
3. Гарифуллин М.Ш. Диагностика состояния бумажной изоляции по ИК спектрам отражения и спектрам люминесценции // Известия вузов. Проблемы энергетики. 2013. №5-6. С. 57–65.
4. Kozlov V.K., Garifullin M.Sh. Transformer state diagnosis in optical spectra of transformer oils // 2016. Т. 11, № 14. С. 3042–3046.
5. Гарифуллин М.Ш. Оценка диагностической ценности показателей качества изоляционного масла для систем мониторинга состояния трансформаторов. // Известия вузов. Проблемы энергетики. 2013. №5-6. С. 131–134.
6. Козлов В.К., Гарифуллин М.Ш. Методы оптической спектроскопии в диагностике состоянии изоляции маслонаполненного электрооборудования / В.К. Козлов М.Ш. Гарифуллин. Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2013. 192 с.
7. Kozlov V.K., Garifullin M.Sh., Turanov A.N. Luminescence of grade GK transformer oil // Chemistry and technology of fuels and oils. 2013. Vol. 48 № 6. P. 497–500.
8. Крищенко В.П. Ближняя инфракрасная спектроскопия. Москва, 1997. 639 с.
9. Козлов В.К., Загустина И.Д. Модифицированный метод определения влагосодержания трансформаторного масла // Известия вузов. Проблемы энергетики. 2016. № 7-8. С. 87 – 90.
10. Garifullin, M.Sh., Kozlov V.K. Production technology and initial raw oil impact on transformer oil optical features during power transformer diagnosis // International Journal of Pharmacy and Technology. 2016. Vol. 8, Issue № 4. P. 27092–27101.

#### Авторы публикации

**Козлов Владимир Константинович** – д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры «Электроэнергетические системы и сети» (ЭСиС) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). E-mail: vk\_kozlov@bk.ru.

**Валиуллина Дилия Мансуровна** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Электроэнергетические системы и сети» (ЭСиС) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). E-mail: valiullinadiliya@mail.ru.

**Ризванова Гульназ Ильдусовна** – магистрант кафедры «Электроэнергетические системы и сети» (ЭСиС) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ). E-mail: Gulnaz\_50@mail.ru.

### References

1. Lipshtein R.A., Shakhnovich M.I. Transformer oil. Moscow: Energoatomizdat, 1983. 296 p.
2. Okabe S., Ueta G., Tsuboi T. Investigation of aging degradation of the insulating elements in an oil-immersed transformer and its diagnostic method based on field measurement data. // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2013. Vol. 20, Iss.1. P.346–355.
3. Garifullin M.Sh. Diagnostics of the state of paper insulation by IR spectra of reflection and luminescence speckle // Izvestiya vuzov. Problems of energy. 2013. № 5-6. P. 57–65.
4. Kozlov V.K., Garifullin M.Sh. Transformer state diagnosis in the optical spectra of transformer oils // 2016. P. 11, No. 14. P. 3042–3046.
5. Garifullin M.Sh. Evaluation of the diagnostic value of insulating oil quality indicators for transformer condition monitoring systems. // Proceedings of universities. Problems of energy. 2013. № 5-6. P. 131–134.
6. Kozlov V.K., Garifullin M.Sh. Methods of optical spectroscopy in diagnosing the state of isolation of oil-filled electrical equipment / V.K. Kozlov, M.Sh. Garifullin. Kazan: Kazan. state. power. Univ., 2013. 192 p.
7. Kozlov V.K., Garifullin M.Sh., Turanov A.N. Luminescence of grade GK transformer oil // Chemistry and technology of fuels and oils. 2013. Vol. 48, No. 6. P. 497–500.
8. Krishchenko V.P. Near Infrared Spectroscopy, Moscow, 1997. -639 p.
9. Kozlov V.K., Zagustina I.D. Modified method for determining the moisture content of transformer oil / VK Kozlov, ID Zagustina // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Problems of energy. 2016. № 7-8. P. 87 – 90.
10. Garifullin, M.Sh., Kozlov V.K. Production technology and initial raw oil impact on transformer oil optical features during power transformer diagnosis // International Journal of Pharmacy and Technology. 2016. Vol. 8, Issue № 4. P. 27092–27101.

### Authors of the publication

**Vladimir K. Kozlov** – Dr. Sci. (Phys.-math.), professor of the department "Electric power systems and networks" of Kazan State Energy University.

**Diliya M. Valiullina** – Cand. Sci. (Techn.), Associate Professor of the department "Electric power systems and networks" of Kazan State Energy University.

**Gul'naz I. Rizyanova** – magister department "Electric power systems and networks" of Kazan State Energy University.

*Поступила в редакцию*

*07 сентября 2017 г.*