



УДК 621.315.614, 676.254.2

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА БУМАЖНОЙ ИЗОЛЯЦИИ МАСЛОНАПОЛНЕННЫХ ТРАНСФОРМАТОРОВ

¹В.К. Козлов, ¹М.Ш. Гарифуллин, ¹А.Х. Сабитов, ²Р.А. Гиниатуллин

¹Казанский государственный энергетический университет

²Казанский национальный исследовательский технологический университет

Резюме: Исследовано влияние термодеструкции бумаги на ее спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции в спектральных диапазонах 400–550 нм и 250–450 нм соответственно. Предложено использовать характерные изменения интенсивности и формы спектров люминесценции в качестве критерия состояния бумажной изоляции силовых трансформаторов. На основе проведенного анализа сделан вывод, что при возбуждении люминесценции длиной волны 360 нм ни один из основных компонентов бумаги не может давать вклад в регистрируемые спектры люминесценции. Сделано предположение, что полученные спектры люминесценции обусловлены свечением различных примесей, попадающих в бумагу в процессе ее производства.

Ключевые слова: оптическая спектроскопия, спектры люминесценции, спектры возбуждения люминесценции, спектры поглощения, бумага, степень полимеризации бумаги, термодеструкция, целлюлоза, лигнин, гуминовые вещества, растворенные органические вещества.

DOI: 10.30724/1998-9903-2018-20-11-12-144-151.

Для цитирования: Козлов В.К., Гарифуллин М.Ш., Сабитов А.Х., Гиниатуллин Р.А. Люминесцентные свойства бумажной изоляции маслонаполненных трансформаторов // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2018. Т. 20. № 11-12. С. 144-151. DOI:10.30724/1998-9903-2018-20-11-12-144-151.

FLUORESCENT PROPERTIES OF PAPER INSULATION OF OIL-FILLED TRANSFORMERS

V.K. Kozlov¹, M.Sh. Garifullin¹, A.Kh. Sabitov¹, R.A. Giniatullin²

¹Kazan State Power Engineering University

²Kazan National Research Technological University

Abstract: The effect of paper thermal destruction on its luminescence spectra and luminescence excitation spectra in the spectral ranges of 400-550 nm and 250-450 nm, respectively, was studied. It is proposed to use the characteristic changes in the intensity and shape of the luminescence spectra as a criterion for the state of paper insulation of power transformers. On the basis of the analysis performed, it was concluded that when luminescence is excited at a wavelength of 360 nm, none of the main components of the paper can contribute to the recorded luminescence spectra. It is assumed that the resulting luminescence spectra are due to the emission of various impurities that enter the paper during its production.

Keywords: *Optical spectroscopy, luminescence spectra, luminescence excitation spectra, absorption spectra, paper, the degree of polymerization of paper, thermal destruction, cellulose, lignin, humic substances, dissolved organic substances*

For citation: *V.K. Kozlov, M.Sh. Garifullin, A.Kh. Sabitov, R.A. Giniatullin. Fluorescent properties of paper insulation of oil-filled transformers. Proceedings of the higher educational institutions. ENERGY SECTOR PROBLEMS 2018. vol. 20. № 11-12. pp. 144-151. DOI:10.30724/1998-9903-2018-20-11-12-144-151.*

Введение

Силовые маслонаполненные трансформаторы являются одним из наиболее дорогих, сложно диагностируемых видов электрооборудования. При этом срок эксплуатации некоторых трансформаторов превышает нормативно уставленное значение более чем в 2 раза. Во многих случаях длительный срок эксплуатации обусловлен не столько отсутствием финансовой возможности замены, сколько отсутствием технической необходимости в этом, поскольку значительная часть деталей и узлов трансформатора может быть восстановлена или заменена. Основным ограничивающим фактором для дальнейшей эксплуатации трансформаторов является неудовлетворительное состояние бумажной изоляции, что может привести к фатальным авариям. В этой связи контроль состояния бумажной изоляции относится к числу наиболее важных мероприятий, позволяющих определить возможность продления ресурса маслонаполненного трансформатора.

В качестве критерия состояния электроизоляционной бумаги используется величина средней степени полимеризации (СП) макромолекул целлюлозы, составляющей основу всех видов бумаг. В настоящее время этот параметр определяется согласно методическим указаниям [1]. Данный способ относится к косвенным методам, поскольку СП вычисляется по измеренной вязкости раствора бумаги в определенном растворителе. Определение значений молекулярного веса целлюлозы на основании вискозиметрических измерений не является вполне точным и однозначным. Кроме того, химическая агрессивность используемых реактивов, сложность и высокая стоимость такого анализа являются ограничивающими факторами для широкого использования данного метода.

В качестве альтернативы химическому анализу для контроля состояния бумажной изоляции, а также природы изменения механических характеристик может быть использована оптическая спектроскопия в видимой, ИК, а также ближней ИК-областях спектра. Следует отметить, что применительно к изоляционным маслам оптическая спектроскопия зарекомендовала себя как эффективный и удобный инструмент контроля состояния жидкой изоляции [2, 3]. Для анализа может быть использовано свойство бумаги люминесцировать (флуоресцировать) под воздействием внешнего ультрафиолетового (УФ) излучения [4]. Люминесцентные свойства бумаги, а также их природа являются предметом исследования в данной работе.

В условиях эксплуатации на скорость деградации бумажной изоляции влияют такие факторы, как температура в баке трансформатора, влагосодержание твердой изоляции, окисленность окружающего бумагу трансформаторного масла, а также содержание растворенного в масле кислорода [5]. Учет всех этих эксплуатационных факторов является сложной задачей, поэтому в экспериментах по искусственной деградации бумаги, как правило, ограничиваются воздействием только температурного фактора.

Эксперимент

Для проведения исследования были подготовлены образцы бумаги марки ТВ-120, которые подвергались термодеструкции при одинаковой температуре 150 °С в течение времени от 1 до 8 часов с дискретностью в 1 час. Далее для каждой серии образцов бумаги,

включая бумагу без термообработки, определялось среднее значение СП согласно [1]. Результаты измерений представлены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость СП образцов бумаги от времени термодеструкции

| Время термодеструкции, ч | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| СП | 584 | 524 | 441 | 417 | 410 | 328 | 282 | 272 | 223 |

Исследование люминесцентных свойств образцов бумаги из всех серий, представленных в табл. 1, проводилось с помощью спектрометра СДЛ-2 в спектральном диапазоне от 250 до 550 нм со спектральным разрешением 1 нм.

На рис. 1 показаны полученные спектры люминесценции (а) и спектры возбуждения люминесценции (б) бумаги. Спектры люминесценции получены при возбуждающем излучении с длиной волны $\lambda_{\text{возб.}} = 360$ нм. Спектры возбуждения люминесценции получены при регистрации люминесценции на длине волны $\lambda_{\text{рег.}} = 440$ нм.

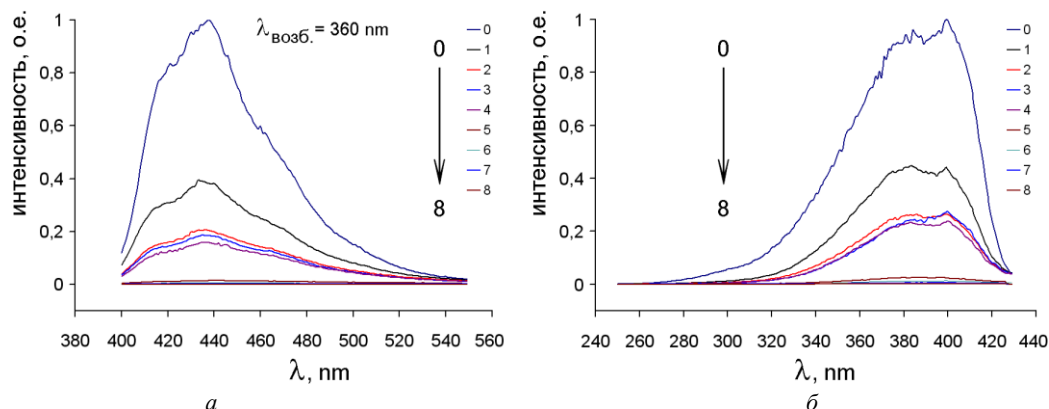


Рис. 1. Спектры люминесценции исследованных образцов бумаги ($\lambda_{\text{возб.}} = 360$ нм) – а и спектры возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{рег.}} = 440$ нм) – б.
Нумерация образцов согласно табл. 1

Стрелками на рисунке обозначен общий тренд на снижение интенсивности люминесцентных свойств бумаги в процессе ее деградации (от образца «0» к образцу «8»).

Положение пика люминесценции всех образцов находится в районе 439 нм. При этом по мере деградации бумаги наблюдается незначительное смещение пика в длинноволновую область спектра. На рис. 2, а показан график зависимости интенсивности люминесценции на длине волны 439 нм от времени термодеструкции бумаги. Полученная зависимость описывается уравнением

$$I_{\text{люм}_439} = 0,971 \cdot e^{-\frac{t}{1,348}},$$

где t – время деградации в часах. Коэффициент корреляции равен $R = 0,984$. Найденное уравнение, а также все последующие получены с помощью математического пакета программ *Origin*.

Пик интенсивности возбуждения на всех спектрах возбуждения люминесценции располагается на длине волны $\lambda = 400$ нм. Зависимость интенсивности возбуждения люминесценции на этой длине волны от времени термодеструкции показана на рис. 2, б. Уравнение зависимости имеет вид

$$I_{\text{ВОЗБ. ЛЮМ}_400} = 0,953 \cdot e^{-\frac{t}{1,794}}$$

Коэффициент корреляции равен $R = 0,973$.

Также были найдены площади под кривыми спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции (интегральные интенсивности). Зависимости площадей (в о.е.) от времени деградации бумаги показаны на рис. 3 и описываются следующими уравнениями:

$$S_{\text{ЛЮМ}} = 0,965 \cdot e^{-\frac{t}{1,579}}$$

коэффициент корреляции $R = 0,983$.

$$S_{\text{ВОЗБ}} = 0,957 \cdot e^{-\frac{t}{1,682}}$$

коэффициент корреляции $R = 0,977$.

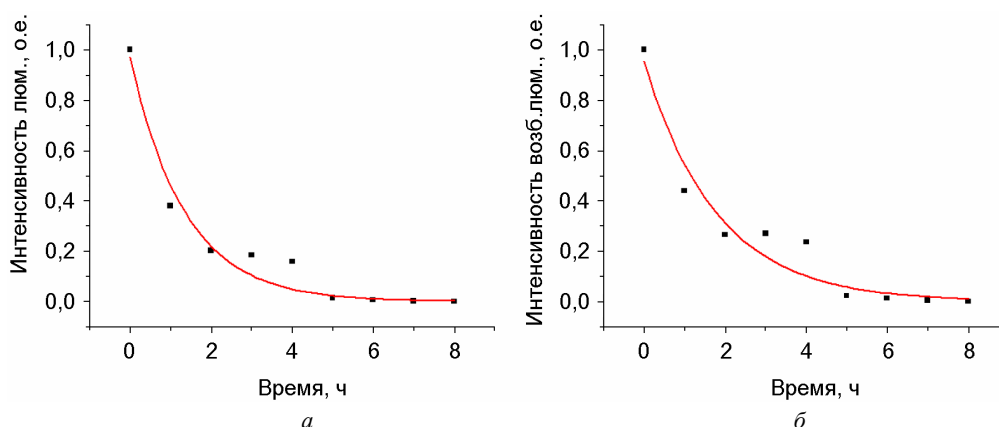


Рис. 2. Кривые зависимостей интенсивности люминесценции (а) и интенсивности возбуждения люминесценции (б) от времени деградации на длинах волн 439 и 400 нм соответственно

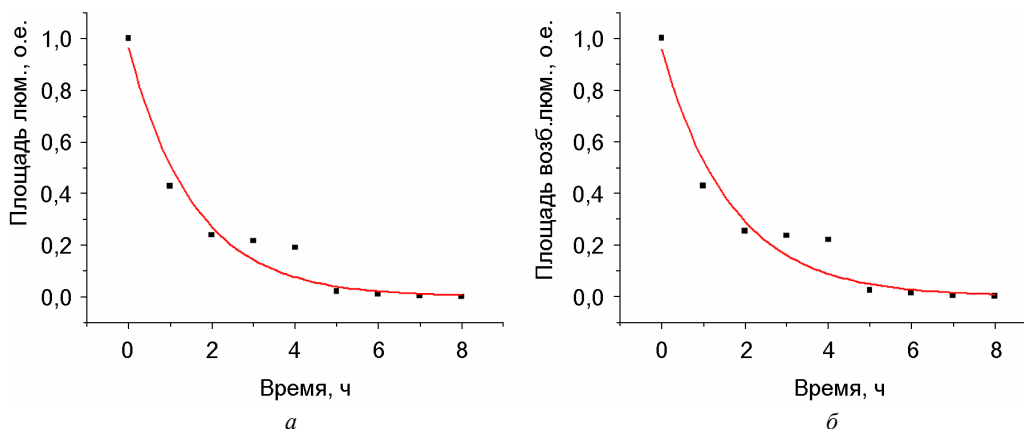


Рис. 3. Зависимость площади (в о.е.) под спектрами люминесценции (а) и спектрами возбуждения люминесценции (б) от времени деградации

В процессе деградации бумаги форма спектров их люминесценции претерпевает характерные изменения. Для наглядного представления этих изменений все спектры люминесценции были пронормированы на собственный максимум – рис. 4.

Отчетливо видно, что для исходного образца бумаги (№ 0) большая часть площади под кривой люминесценции располагается в сине-фиолетовой области. По мере роста степени деградации бумаги увеличивается и доля люминесценции в длинноволновой области видимого спектра. В результате происходит изменение цветового восприятия люминесценции бумаги. Также можно наблюдать, как было отмечено выше, одновременный сдвиг в длинноволновую область положения максимума спектра люминесценции бумаги.

Таким образом, в процессе термодеструкции интенсивность люминесценции бумаги в точке максимума ($\lambda \sim 439$ нм) уменьшается быстрее по сравнению с люминесценцией в длинноволновой области спектра.

Рассмотренные выше зависимости интенсивности, а также формы спектра люминесценции от времени деградации можно, с учетом табл. 1, представить в виде зависимости СП бумаги от параметров ее люминесценции. Использование таких зависимостей позволяет оценить степень деградации изоляционной бумаги электрооборудования по спектру люминесценции небольшого ее фрагмента, отобранного из оборудования [6, 7].

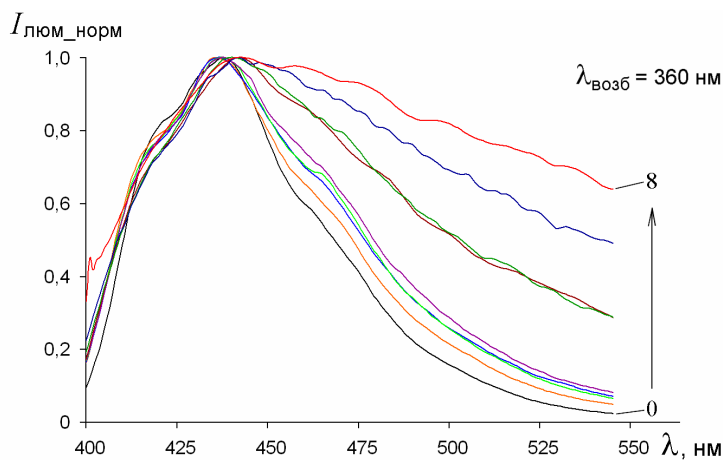


Рис. 4. Нормированные спектры люминесценции бумаги.
Нумерация образцов согласно табл. 1

Результаты и их обсуждение

Для выяснения природы люминесценции необходимо более внимательно рассмотреть компонентный состав бумаги и выявить возможность люминесценции отдельных ее составляющих. Основу изоляционной бумаги, изготавливаемой из чистых волокон небеленой сульфатцеллюлозы хвойных пород деревьев, составляет целлюлоза с остатками гемицеллюлозы, лигнина и древесных смол. Исходя из химической структуры этих веществ, все они могут поглощать электромагнитное излучение в УФ и видимой областях спектра. В то же время люминесцентными свойствами обладает только лигнин, что обусловлено наличием в его составе соединений ароматического характера [8]. Лигнин, придающий жесткость растительным волокнам и являющийся неотъемлемой их частью, невозможно полностью удалить из бумаги в процессе ее производства, что снижает как белизну бумаги, так и ее долговечность.

Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции изученных образцов бумаги зеркально симметричны, что свидетельствует о том, что излучают те же молекулы, которые поглотили кванты света, то есть отсутствует передача энергии от одних центров люминесценции к другим.

Спектр люминесценции нативной целлюлозы в 50-х годах 20-го века исследовал Ермоленко [4], который обнаружил свечение в области 400 – 600 нм с максимумом в районе 470 нм. При этом было отмечено, что цвет люминесценции целлюлозных материалов часто зависит от содержания и состава примесей. Спектры люминесценции чистой целлюлозы в работе [4] не приведены, однако рассмотрены спектры поглощения образцов целлюлозы, в которых отсутствуют полосы поглощения в области 300 – 420 нм.

Наличие зеркальной симметрии спектров люминесценции и спектров возбуждения люминесценции, отсутствие у целлюлозы полос поглощения в области возбуждения люминесценции, а также указанная выше зависимость спектра люминесценции от примесей позволяют однозначно заключить, что регистрируемые спектры люминесценции не могут принадлежать самой целлюлозе, а обусловлены «свечением» микроскопических примесей, остающихся в процессе технологического изготовления целлюлозы.

Исследованный спектр люминесценции также не принадлежит лигнинам, так как спектры испускания лигнинов имеют максимум в районе 350 нм с плечом в районе 390 нм и возбуждаются излучением с длиной волны короче 300 нм [3].

Исследование химического состава смол древесины [9, 10] показывает, что их спектры люминесценции находятся в УФ области спектра, близкой к области люминесценции лигнинов. Поэтому люминесценция смол так же не может давать вклад в измеренную нами люминесценцию бумаги.

В работах [11, 12] показано, что во всех без исключения типах природной воды присутствуют растворенные органические вещества (РОВ). Типичный спектр флуоресценции РОВ при УФ излучении состоит из двух широких перекрывающихся полос: УФ полосы с максимумом в области 300 – 350 нм (флуоресценция белковых или фенольных соединений (лигнин, танин)) и свечение в видимой области спектра с максимумом около 400 – 450 нм (флуоресценция гуминовых соединений).

Гуминовые соединения имеют сложный состав с различным квантовым выходом люминесценции отдельных компонентов в области 400 – 600 нм, который и объясняет спектры флуоресценции РОВ и их зависимости от частоты возбуждения, аналогичные полученным нами спектрам люминесценции бумаги, и их изменениям в процессе термодеструкции (рис. 4).

Наличием РОВ в целлюлозе, привнесенным в технологическом процессе, можно объяснить и явление образования так называемой «коричневой линии» на границе раздела вода-воздух в бумаге, помещенной в воду [4].

Заключение

Проведенный анализ позволяет заключить, что спектры флуоресценции бумаги не обусловлены свечением целлюлозы, а являются свечением различных примесей, остающихся в целлюлозе в процессе ее изготовления из исходного сырья.

Литература

1. Методические указания по оценке состояния бумажной изоляции обмоток силовых трансформаторов и шунтирующих реакторов по степени полимеризации. Утверждены ОАО РАО "ЕЭС России" 13.12.2007.
2. Kozlov V.K., Garifullin M.Sh. Transformer State Diagnosis in Optical Spectra of Transformer Oils // Journal of Engineering and Applied Sciences. 2016. Vol. 11, Iss.14. P. 3042–3046.
3. Kalathiripi H., Karmakar S. Analysis of transformer oil degradation due to thermal stress using optical spectroscopic techniques. *Int Trans Electr Energ Syst*. 2017; e2346. <https://doi.org/10.1002/etep.2346>.
4. Ермоленко И.Н. Спектроскопия в химии окисленных целлюлоз. Минск: Изд-во АН БССР, 1959. 292 с.

5. Васин В.П., Долин А.П. Оценка выработанного ресурса изоляции силовых маслонаполненных трансформаторов // ЭЛЕКТРО. Электротехника, электроэнергетика, электротехническая промышленность. 2009. № 2. С. 37–41.

6. Гарифуллин М.Ш. Диагностика состояния бумажной изоляции по ИК спектрам отражения и спектрам люминесценции // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2013. № 5-6. С. 57–65.

7. Гарифуллин М.Ш. Контроль состояния изоляционной бумаги маслонаполненного электрооборудования оптическими методами // Контроль. Диагностика. 2013. № 12. С. 71-74.

8. Евсюхина К.Г., Пацаева С.В. Южаков В.И. Люминесценция органических соединений – компонентов природного растворенного органического вещества // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1998. № 4. С. 58–61.

9. Остроухова Л.А. Исследование химического состава смолы древесины лиственницы / В.А. Радулгин, В.А. Бабкин, Н.А. Онучкина, А.А. Левчук // Химия растительного сырья. 2011. № 4. С. 83–87.

10. Неверова Н.А., Левчук А.А., Медведева Е.Н., Остроухова Л.А., Онучина Н.А., Голобокова Г.М., Бабкин В.А. Исследование основных практически значимых экстрактивных веществ в ядровой древесине *L Arix Sajanderi* Maug // Химия растительного сырья. 2013. № 4. С. 45–54.

11. Горшкова О.М. Флуоресценция растворенного органического вещества природной воды / О.М. Горшкова, С.В. Пацаева, Е.В. Федосеева, Д.М. Шубина, В.И. Южаков // Вода: Химия и экология. 2009. № 11. С. 31–37.

12. Акулова О.Б., Букатый В.И., Попов К.П. Содержание растворённого органического вещества в водоёмах разного трофического уровня // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2017. № 3 (149). С. 100–106.

Авторы публикации

Козлов Владимир Константинович – д-р физ.-мат. наук, профессор кафедры «Электроэнергетические системы и сети» (ЭСиС) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

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

Сабитов Айдар Хайдарович – старший преподаватель кафедры «Электроэнергетические системы и сети» (ЭСиС) Казанского государственного энергетического университета (КГЭУ).

Гиниатуллин Руслан Анатольевич – канд. техн. наук, доцент кафедры «Электропривод и электротехника» Казанского национального исследовательского технологического университета.

References

1. Methodical instructions for assessing the paper insulation condition of windings of power transformers and shunt reactors by the degree of polymerization. Approved by RAO UES of Russia on 13.12.2007.

2. Kozlov V.K., Garifullin M.Sh. Transformer State Diagnosis in Optical Spectra of Transformer Oils // Journal of Engineering and Applied Sciences. 2016. Vol. 11, Iss.14. P. 3042–3046.

3. Kalathiripi H., Karmakar S. Analysis of transformer oil degradation due to thermal stress using optical spectroscopic techniques. *Int Trans Electr Energ Syst*. 2017; e2346. <https://doi.org/10.1002/etep.2346>.

4. Ermolenko I.N. Spectroscopy in the chemistry of oxidized celluloses. Minsk: Publishing House of the Academy of Sciences of the BSSR, 1959. 292 p.

5. Vasin V.P., Dolin A.P. Estimation of the spent resource of the isolation of power oil-filled transformers // ELEKTRO. Electrical engineering, electric power industry, electrotechnical industry. 2009. № 2. P. 37–41.

6. Garifullin M.Sh. Diagnosis of the state of paper insulation by IR reflection spectra and luminescence spectra // Proceedings of the higher educational institutions. ENERGY SECTOR PROBLEMS. 2013. № 5-6. P. 57–65.

7. Garifullin M.Sh. Condition monitoring insulating paper of oil-filled electrical equipment by optical methods // Control. Diagnostics. 2013. No. 12. P. 71–74.

8. Evsyukhina K.G., Patsaeva S.V. Yuzhakov V.I. Luminescence of organic compounds - components of natural dissolved organic matter // Vestn. Moscow. University. Series 3. Physics. Astronomy. 1998. № 4. P. 58–61.

9. Ostroukhova L.A. Investigation of the chemical composition of the resin of larch wood / B.A. Radulgin, V.A. Babkin, N.A. Onuchkina, A.A. Levchuk // Chemistry of plant raw materials. 2011. № 4. P. 83–87.

10. Neverova N.A., Levchuk A.A., Medvedeva E.N., Ostroukhova L.A., Onuchina N.A., Golobokova G.M., Babkin V.A. Investigation of the main practically significant extractive substances in the wood of the nucleus *L. Ariz Cajanderi Mayr* // Chemistry of plant raw materials. 2013. № 4. P. 45–54.

11. Gorshkova O.M. Fluorescence of dissolved organic matter of natural water / Gorshkova O.M., Patsaeva S.V., Fedoseeva E.V., Shubina D.M., Yuzhakov V.I. // Water: Chemistry and Ecology. 2009. № 11. P. 31–37.

12. Akulova O.B., Bukaty V.I., Popov K.P. The content of dissolved organic matter in water bodies of different trophic level // Bulletin of the Altai State Agrarian University. 2017. No. 3 (149). P. 100–106.

Authors of the publication

Vladimir K. Kozlov – Grand PhD in Physico-mathematical sciences, Professor of the department «Electric power systems and networks», Kazan State Power Engineering University.

Marsel S. Garifullin – Grand PhD in Engineering sciences, Professor of the department «Electric power systems and networks», Kazan State Power Engineering University.

Aydar Kh. Sabitov – Senior lecturer of the department «Electric power systems and networks», Kazan State Power Engineering University.

Ruslan A. Gianiatullin – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of «Electric Drive and Electrical Engineering», Kazan National Research Technological University.

Поступила в редакцию

10 сентября 2018 г.