

На правах рукописи



АНИКЕЕВА Мария Александровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ ДЛЯ
ВЫСОКОВОЛЬТНОГО МАСЛОПОЛНЕННОГО
ЭЛЕКТРООБОРУДОВАНИЯ**

Специальность 05.14.12 – Техника высоких напряжений

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Новосибирск – 2016

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор **Коробейников Сергей Миронович**

Официальные оппоненты: **Давиденко Ирина Васильевна**, доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина», Уральский энергетический институт, профессор кафедры Электрические машины

Вдовико Василий Павлович, кандидат технических наук, старший научный сотрудник, Инжиниринговая компания Общество с ограниченной ответственностью «Энергетика, Микроэлектроника, Автоматика», главный специалист

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет», г. С.-Петербург.

Защита состоится: «13» октября 2016 г. в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.173.01 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» по адресу: 630073, Новосибирск, проспект Карла Маркса, 20.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» и на сайте http://www.nstu.ru/science/dissertation_sov/dissertations/view?id=15682.

Автореферат разослан «___» сентября 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



А. Г. Русина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования и степень её разработанности.

Электрооборудование высокого и сверхвысокого напряжения, в котором трансформаторное масло применяется в качестве основной изолирующей и охлаждающей среды, занимает доминирующее положение в электроэнергетике уже более века. Использование минеральных трансформаторных масел оправдано хорошими диэлектрическими свойствами, хорошими свойствами теплопередачи, стабильностью против окисления, совместимостью с целлюлозной изоляцией и относительно низкой ценой.

Однако использование минерального масла представляет значительную угрозу для окружающей среды из-за его стойкости к разложению микроорганизмами. Плохая биоразлагаемость создаёт сложности в утилизации отработавшего свой срок службы масла. Кроме того, из-за относительно невысоких температур вспышки и горения минеральных масел оборудование, заполненное ими является пожароопасным и требует значительных усилий по обеспечению взрыво- и пожаробезопасности. По указанным причинам в 80-х годах прошлого века начался новый этап в разработке альтернативных диэлектрических жидкостей, быстро разлагаемых микроорганизмами и имеющих повышенные температуры вспышки и воспламеняемости. В качестве изолирующих жидкостей, альтернативных минеральному маслу, рассматриваются силиконовое масло и эстеры (сложные эфиры). На их основе созданы электроизоляционные жидкости растительного происхождения - Envirotemp FR3, Midel 7131eN, Biotemp, успешно работающие в силовых трансформаторах. Разумеется, сведения о составе этих жидкостей и технологии их изготовления являются конфиденциальными по коммерческим соображениям.

В России масштаб разработок экологически дружелюбных диэлектрических жидкостей заметно уступает зарубежному. В периодических изданиях практически отсутствуют сведения об исследованиях, проводимых в указанном направлении. Даже о единственной запатентованной Ю.В. Торшиным и его коллегами разработке, никаких сведений за исключением описания патента, неизвестно. Вместе с тем решение проблемы становится всё более необходимым, поэтому *создание отечественных изоляционных жидкостей из растительного сырья и промышленное освоение их производства весьма и весьма актуальны.*

Целью работы является исследование физико-химических и электрофизических свойств рапсового масла как альтернативы минеральному трансформаторному маслу в электротехническом оборудовании.

Объектами исследования выбраны товарное рапсовое масло и его смеси с ингибиторами окисления. *Предметом исследования* являются характеристики рапсового масла и его смеси с ингибиторами как жидкостей, имеющих перспективы применения в электрооборудовании в качестве изолирующей и охлаждающей среды.

Для достижения цели в работе ставились и решались следующие научно-технические **задачи**:

- провести обзор исследований изоляционных жидкостей, альтернативных трансформаторному маслу и сделать выбор базовой жидкости для использования в маслонаполненном высоковольтном оборудовании.
- исследовать исходные свойства базовой жидкости как диэлектрика;
- разработать методику и провести исследования по растворимости газов в выбранной жидкости;
- провести исследования стабильности к окислению, подобрать ингибиторы и экспериментально доказать их эффективность;
- исследовать свойства ингибированной жидкости.

Методы исследования. В процессе выполнения исследований проводился анализ и обобщение литературных данных по тематике исследований, выбор базовой жидкости и ингибиторов, синтез на их основе жидкости с заданными свойствами. При обработке экспериментальных результатов применялись методы математической статистики.

Научная новизна работы характеризуется следующими новыми научными положениями:

1. Впервые получены данные по коэффициентам растворимости диагностических газов в рапсовом масле.

2. В результате экспериментальных исследований впервые предложен метод определения стабильности против окисления рапсового масла, основанный на контроле перекисного числа, что может послужить основанием корректировки традиционного метода определения антиокислительной стабильности для жидкой электрической изоляции на растительной основе.

3. На основе полученных данных предложена наиболее эффективная антиокислительная присадка для изоляции на основе рапсового масла - 2-додецилтиометилгидрохинон.

Положения, выносимые на защиту:

- Уточнённые результаты испытаний электрофизических и физико-химических свойств рапсового масла как жидкого диэлектрика.
- Результаты экспериментального определения коэффициентов растворимости газов в рапсовом масле.
- Рекомендации по выбору наиболее эффективной антиокислительной присадки для рапсового масла.
- Способ определения стабильности против окисления диэлектрической жидкости на растительной основе с помощью методики определения перекисного числа.

Теоретическая значимость работы заключается в расчёте коэффициентов растворимости газов в рапсовом масле и жидкости Midel, а также сравнении их с имеющимися нормативными данными по трансформаторному маслу.

Практическая значимость результатов работы заключается в расширении номенклатуры изоляционных жидкостей, применяемых в высоковольтном оборудовании.

Достоверность обеспечена применением в экспериментах аттестованного испытательного оборудования, поверенных измерительных приборов, стандартизованных методик физико-химического и хроматографического анализа жидких диэлектриков, стандартизованных методов высоковольтных испытаний и использованием общепринятых методов статистической обработки результатов испытаний. Обоснованность выводов и рекомендаций работы подтверждена публикациями и обсуждениями результатов исследований на международных и российских научно-технических форумах.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих форумах: II Всероссийской конференции с международным участием «Инновационная энергетика», г. Новосибирск, 2010 г.; XI международной научной конференции «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики» МРЕЕ, Петергоф, 2015 г.; 1, 3, 4, 10-м научно-практических семинарах Общественного Совета специалистов Сибири и Дальнего Востока по диагностике электрических установок, Новосибирск 2006, Ангарск 2008, Белокуриха 2009, Новосибирск 2015; Международном форуме по стратегическим технологиям IFOST-2016 Новосибирск, 2016; научно-технических семинарах НСПБ «Электросетьсервис ЕНЭС», 2004, 2008, 2012, 2013 гг.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключения, списка литературы из 115 наименований и 2-ух приложений. Содержание изложено на 130 страницах машинописного текста, который поясняется 35 рисунками и 22 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы и степень её разработанности, сформулирована цель и основные задачи и методы исследования, отражены научная новизна работы, ее практическая и теоретическая значимость, основные положения, выносимые на защиту, а также определена структура самой работы.

В **главе 1** произведён обзор публикаций, регламентирующих технических документов, касающихся описания и характеристик применяемых на сегодняшний день в высоковольтном маслонаполненном оборудовании изоляционных жидкостей. Большое место в обзоре занимает анализ зарубежных публикаций, материалов конференций и сессий включающих в себя исследования свойств альтернативных минеральному трансформаторному маслу жидкостей. Часть обзорной главы посвящена практическому применению альтернативных жидкостей за рубежом и особенностям эксплуатации оборудования, залитого такими жидкостями.

По зарубежным публикациям и появляющимся отечественным исследованиям выявлен нарастающий интерес к проблеме использования натурального растительного сырья для производства диэлектрических жидкостей.

Преимущества растительных масел в качестве изоляционных жидкостей заключаются в их отличной биоразлагаемости, в получении из возобновляемых

природных ресурсов, в отсутствии токсичности, высоких температурах воспламенения и вспышки, а также в низкой стоимости по сравнению с другими веществами с высокой температурой воспламенения, такими как синтетические сложные эфиры. Все эти факторы охраны окружающей среды, здоровья и безопасности поддерживают идею применения жидких диэлектриков на основе растительных масел.

В статьях описаны исследования некоторых свойств растительных диэлектриков, сопоставление их с традиционными минеральными жидкостями. Однако в опубликованных материалах не достаточно обстоятельно проанализирован опыт применения подобных жидкостей в эксплуатации. Не раскрывается (по коммерческим соображениям) состав и технология изготовления данных диэлектриков.

В связи с вышесказанным возник интерес в подобных исследованиях для пользы отечественной энергетики:

1. Провести выбор базовой жидкости для использования в маслonaполненном высоковольтном оборудовании.
2. Провести исследования по изучению исходных свойств базовой жидкости как диэлектрика.
3. Разработать методику и провести исследования по растворимости газов в выбранной жидкости.
4. Провести исследования стабильности к окислению, подобрать ингибиторы и экспериментально доказать их эффективность.
5. Провести исследования ингибированной жидкости.

В главе 2 рассматриваются основные показатели рапсового и трансформаторного масел, а также методы и аппаратура для физико-химических анализов электроизоляционных жидкостей. Для экспериментального определения характеристик рапсового масла были использованы существующие на данный момент методы и аппаратура для анализов трансформаторных масел, имеющих минеральную основу. Экспериментальная часть работы проводилась автором на базе аккредитованной испытательной лаборатории Филиала АО «Электросетьсервис ЕНЭС» - СПб «Электросетьремонт».

Растительные масла состоят главным образом (на 95–97 %) из триацилглицеридов — сложных эфиров глицерина и различных жирных кислот, а также моно- и диацилглицеридов. Основными компонентами рапсового масла являются ненасыщенные и насыщенные жирные кислоты в составе ацилглицеридов, незначительную часть составляют остальные компоненты (фосфолипиды, стеринны, пигменты, витамины, углеводороды, белки, свободные жирные кислоты и др.). В период с 2002 по 2012 гг. несколько раз происходили замены стандартов на товарное рапсовое масло, устанавливающие величины физико-химических характеристик масла.

Показатели качества исследуемого масла как электроизоляционной жидкости можно условно разделить на 2 группы:

1. Слабо зависящие от природы диэлектрика (цвет, плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость, показатель преломления, мутность).

2. *Зависящие от присутствия посторонних примесей* (пробивное напряжение, влагосодержание, температура вспышки, класс промышленной чистоты, тангенс угла диэлектрических потерь, поверхностное натяжение и др.).

Результаты испытаний в сравнении с показателями минерального трансформаторного масла и свежего натурального эфира, взятых из технической документации представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Требования к качеству электроизоляционных жидкостей и результаты исследования свойств рапсового масла

Показатель качества масла и номер стандарта на метод испытания	Предельно допустимое значение показателя качества			Фактическое значение
	Трансформаторное масло		Свежий натуральный эфир	Товарное рапсовое масло
	Свежее	Эксплуатационное		
Пробивное напряжение по ГОСТ 6581-75, кВ, не менее	-	45	35	60 / 70
Кислотное число по ГОСТ 5985-79, мгКОН/г, не более	0,01 – 0,02	0,25	0,06	0,04 / 0,08
Температура вспышки в закрытом тигле по ГОСТ 6356-75, ISO 2719, °С, не ниже	95 – 135	125	250	256
Влагосодержание по ГОСТ 7822-75, ИЕС60814, г/г, не более	-	25-30	200	178 / 51
Тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С по ГОСТ 6581-75, ИЕС 60247, %, не более	0,5-2,2	10	5,0	18,9 / 25,4
Содержание водорастворимых кислот и щелочей по ГОСТ 6307-75 (качественно)	отсутствие	отсутствие	отсутствие	отсутствие
Содержание водорастворимых кислот по № МКХА 06-09 мг КОН/г, не более	-	0,014	-	0,002
Класс чистоты по ГОСТ 17216-71, по ГОСТ 6307-75 - содержание механических примесей	отсутствие	13	-	11/13 отсутствие
Температура застывания по ГОСТ 20287-91, ISO 3016, °С, не выше	От -45 до -60	-	Мах. -10 ⁰ С	от 0 до -23 (из литер. источников)

Продолжение таблицы 1				
Вязкость кинематическая, мм ² /с, ГОСТ 33-82, ISO 3104 не более при T:40 °С -30 °С	3,5; 11 1200-1600	-	Max. 50 -	33 -
Плотность при 20 °С, по ГОСТ 3900-85, ISO 3675 или ISO 12185 кг/м ³ , не более	885–900	-	Max. 1000	918
Цвет на колориметре ЦНТ, единицы ЦНТ, не более	1 – 1,5	-	-	0,5
Содержание общей серы, по ГОСТ 19121-73, %, не более; коррозионная сера, DBDS (дибензилдисульфид) IEC 62535, IEC 62697-1	0,3 – 0,6 - -	-	- коррозионная, ниже предела обнаружения	0,0006 – 0,0050 -
Мутность, МУ, Приказ РАО ЕЭС России № 497 от 07.08.2007г., м ⁻¹	-	40	-	9,95 / 8,37
Диэлектрическая проницаемость, IEC 60247	2,2 – 2,4	2,1	-	2,8
Удельное объёмное сопротивление, IEC 60247, Ом×м	-	1,66×10 ¹²	-	1,74×10 ⁹ / 2,24×10 ⁹
Показатель преломления, ГОСТ 18995.2-73	-	1,4685	-	1,4743
Поверхностное натяжение, мН/м, СТО 56947007-29.180.010.070-201, не менее	40	22	-	24,9

Исследуемое рапсовое масло без специальной подготовки обладает высокими значениями пробивного напряжения, температуры вспышки в закрытом тигле, хорошими оптическими показателями (цвет, мутность, показатель преломления). В масле практически отсутствуют водорастворимые кислоты и щёлочи, содержание общей серы незначительно. По данным показателям исследуемое масло удовлетворяет нормам на свежее и подготовленное к заливке в оборудование трансформаторное масло.

В связи с достаточно большой вязкостью и, как следствие, высокой температурой застывания, из-за имеющихся полярных веществ, в том числе воды, объект исследования не соответствует нормам на свежее, подготовленное к заливке в оборудование и, отчасти (по тангенсу δ) – на эксплуатационное трансформаторное масло.

В сравнении с зарубежными нормами для жидких диэлектриков на основе сложных натуральных эфиров рапсовое масло удовлетворяет практически всем показателям, за исключением диэлектрических потерь, $\text{tg } \delta$.

Вполне приемлемые для эксплуатируемого высоковольтного маслonaполненного оборудования результаты пробивного напряжения совсем не коррелируют с большими значениями влагосодержания. Этот факт объясняется свойством природных сложных эфиров растворять в себе большое количество влаги (до 1000 ppm по литературным источникам), которая не оказывает влияния на электрическую прочность диэлектрика. Электрическая прочность снижается с ростом эмульсионной воды. Кроме этого известно, что с увеличением вязкости диэлектрика прочность его увеличивается. Поэтому достаточно большое значение электрической прочности увлажненного рапсового масла по сравнению с электрической прочностью минерального масла представляется правдоподобным, т.к. вязкость рапсового масла примерно в 3 раза превосходит вязкость минерального масла.

При испытании рапсового масла на влагосодержание были использованы два прибора, один из которых (ВТМ-2) определял только растворённую влагу в масле, второй – растворённую и связанную (титратор «DL32»). Разница в измерениях одного масла на разных приборах позволяет определить количество связанной воды.

Полученные значения кислотного числа рапсового масла незначительно превышают нормируемые для свежих нефтяных трансформаторных масел значения, следовательно, рапсовое масло не содержит в себе большого количества свободных органических кислот.

Проведённые первые эксперименты с рапсовым маслом показали, что характеристики масла могут быть доведены до технически применимых в трансформаторах. Обращает внимание отсутствие исследований газосодержания и особенностей газообразования в данном масле, измерения окислительной стабильности и поиска антиокислительной присадки, препятствующей быстрому окислению диэлектрика в условиях работы высоковольтного оборудования, чему будут посвящены последующие главы настоящей работы.

Глава 3 посвящена изучению одного из важнейших для эксплуатации маслonaполненного высоковольтного оборудования свойств диэлектрической жидкости – растворимости газов. Экспериментальная часть выполнена автором на базе испытательной лаборатории Филиала АО «Электросетьсервис ЕНЭС» - СПб «Электросетьремонт» (г. Новосибирск).

Растворимость газов в жидкости происходит при распределении молекул газов среди молекул жидкости. Сведения о закономерностях растворения газов в изоляционном масле крайне необходимы при выборе рациональных технологических режимов обработки этого масла, а также при расчётах герметичных трансформаторов.

Для характеристики растворимости данного газа в масле служит коэффициент растворимости Оствальда (K_p), равный отношению концентрации газа в масле к равновесной концентрации того же газа в пространстве над маслом.

Были проведены несколько серий экспериментов по изучению газового состава товарного рапсового масла, и его способности растворять некоторые газы, принятые считать диагностическими в высоковольтной электроэнергетике.

Как известно, коэффициенты растворимости газов зависят от природы газа, температуры, типа (состава) изоляционной жидкости, а также степени ее старения. Коэффициенты растворимости газов для трансформаторных масел представлены в СТО 56947007- 29.180.010.094 – 2011.

При проведении испытаний, в том числе при определении растворимости газов в рапсовом масле был применён газохроматографический метод. Анализы масла проводились на газохроматографическом комплексе «Кристалл 5000М» (ЗАО СКБ «Хроматэк» г. Йошкар-Ола). Для проведения экспериментов была использована поверочная газовая смесь (далее ПГС) производства ООО «Мониторинг» (г. С.-Петербург). При отборе масла и газа применялись пробоотборники с трёхходовыми кранами «ELCHROM». Разные температурные режимы обеспечивались с помощью хладотермостата воздушного ХТ-3/40-1, а также специального оборудования (кондиционер, увлажнитель воздуха). Контроль значений окружающей среды (температура, влажность, атмосферное давление) осуществлялся с помощью научного прибора для контроля окружающей среды Testo 622.

При подготовке хроматографических проб масла использовался метод равновесного извлечения газов в изолированное от атмосферы газовое пространство. Метод заключается в извлечении инертным газом растворённых в масле газов до их равновесного распределения между жидкой (масло) и газовой фазами. Равновесное извлечение водорода, оксида углерода, диоксида углерода, метана, ацетилен, этилена, этана, кислорода и азота из масла проводят в пробоотборниках. Основные этапы проведения работ:

1. Получение первоначальных сведений о газовом составе рапсового масла.
2. Проверка времени достижения равновесия между газовой и жидкой фазой (или определение времени извлечения газов из масла). Исследование достаточности времени извлечения газов из масла.
3. Определение коэффициентов растворимости газов в рапсовом масле при комнатной температуре, при температуре $+40^{\circ}\text{C}$.
4. Определение коэффициентов растворимости газов в электроизоляционной жидкости Мидел 7131 при комнатной температуре.

Опираясь на результаты измерения вязкости рапсового масла, полученные в главе 2, можно предположить, что традиционного времени на перемешивание жидкости в устройстве для достижения равновесия (УДР) (рисунок 1) с газовой смесью окажется недостаточно, чтобы установилось равновесие согласно упомянутому методу. Поэтому было запланировано проведение эксперимента по установлению времени равновесия между газовой и масляной фазами.

Посредством дегазации были достигнуты минимальные значения концентраций диагностируемых газов в масле пробоотборников, близкие к пределам обнаружения хроматографа. Дегазация исходного масла проводилась упомянутым методом равновесного извлечения газов в изолированное от атмосферы газовое пространство: в пробоотборник с 10 мл масла было добавлено

10 мл инертного газа – аргона. Затем смесь перемешивалась в УДР, после чего проводился анализ полученной газовой фазы при пропускании её через колонку хроматографа. При этом происходило выделение растворённых газов из масла путём диффузии.



Рисунок 1 – Внешний вид устройства УДР для достижения равновесия с установленными пробоотборниками

Уровень дегазации рапсового масла можно оценить сравнением данных колонки 2 таблицы 2 (концентрации газов в исходном масле) с данными колонок 3 – 6 той же таблицы (концентрации газов в пробоотборниках после дегазации).

Таблица 2 – Сопоставление уровней концентраций растворенных газов до и после дегазации

Название компонента	Концентрации газов в исходном товарном масле	Концентрации газов после дегазации, % об.			
		Пробоотборник 1	Пробоотборник 2	Пробоотборник 3	Пробоотборник 4
H₂	0,00142	0	0	0,00009	0,00005
CO	0,00123	0,00010	0,00031	0,00049	0,00012
CO₂	0,01158	0,00441	0,00544	0,00720	0,00347
CH₄	0,00011	0	0	0,00001	0
C₂H₄	0,00027	0,00001	0,00001	0,00001	0,00001
C₂H₆	0,00146	0,00005	0,00011	0,00030	0,00016

Продолжение таблицы 2					
C_2H_2	0,00000	0	0	0	0
O_2	2,30468	0,07022	0,46714	0,70218	0,0693
N_2	14,74366	0,14073	1,80944	2,47859	0,27707

С помощью баллона, заполненного аттестованной поверочной смесью диагностических газов с известной концентрацией (ПГС), была собрана установка по насыщению дегазированного рапсового масла диагностируемыми газами (рисунок 2).

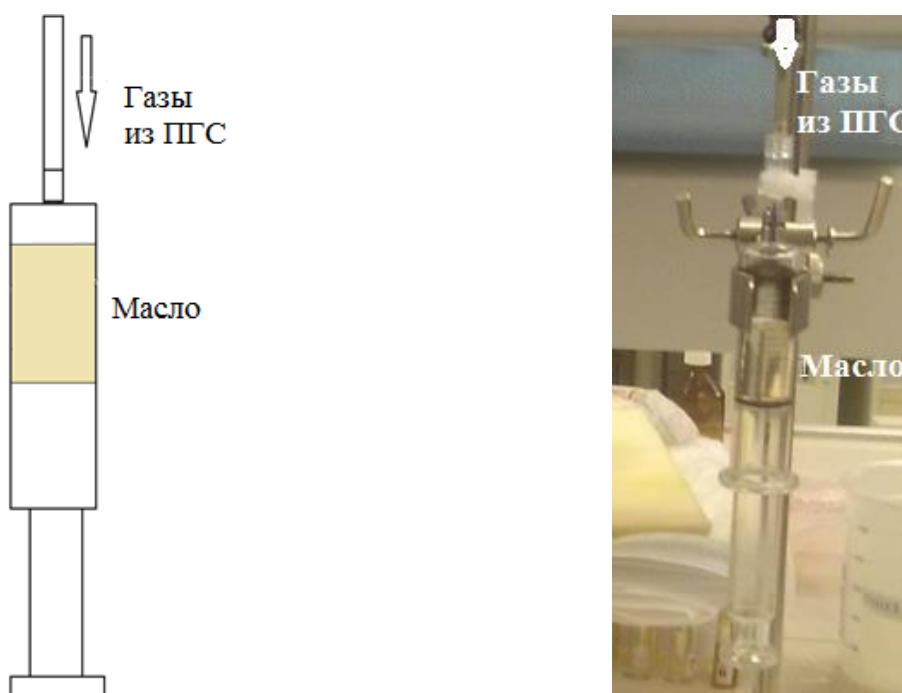


Рисунок 2 – Процесс добавления газов ПГС в рапсовое масло

После заполнения пробоотборников с маслом смесью газов, пробы были подвергнуты перемешиванию в устройстве УДР в течение разных промежутков времени – 10, 20, 30 и 40 минут. Затем был проведён анализ полученных смесей. Результаты показали, что традиционного времени на перемешивание (для трансформаторного масла это 10-ти минутный период установления равновесия) с газовой фазой достаточно, чтобы установилось равновесие между жидкой и газовой фазой, т.к. уровень концентраций не снижается при 20, 30 и 40 минутах обработки смеси в УДР (рисунки 3, 4).

Методика определения коэффициента растворимости K_p заключалась в следующем. После добавления газовой смеси в пробоотборник начинался процесс растворения газов в масле, при этом концентрация газа в газовой части пробоотборника уменьшалась, а в масляной – увеличивалась. Считалось, что равновесие по каждому газу устанавливается независимо друг от друга.

При этом содержание газа в масле можно было не определять экспериментально, а воспользоваться тем обстоятельством, что в состоянии равновесия количество газа в масле просто должно быть равным разности количеств газа в исходной смеси и в надмасляном промежутке.

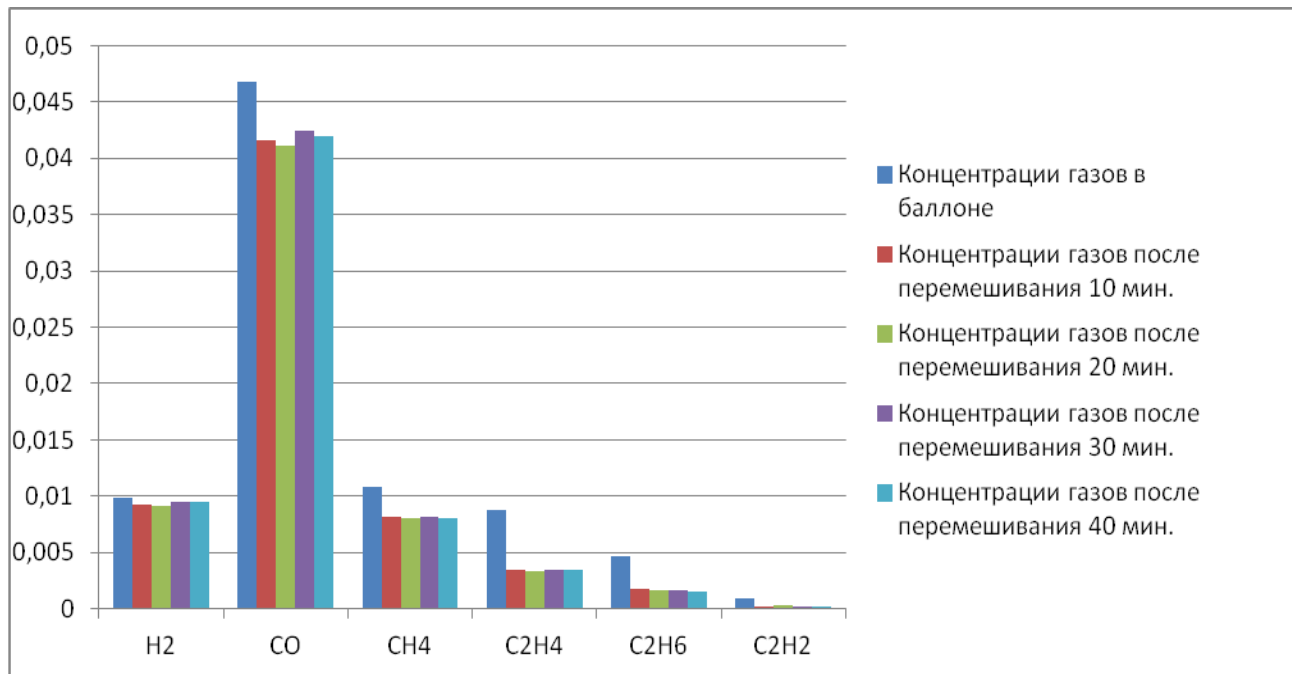


Рисунок 3 – Концентрации газов в пробоотборниках при комнатной температуре (для H₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂)

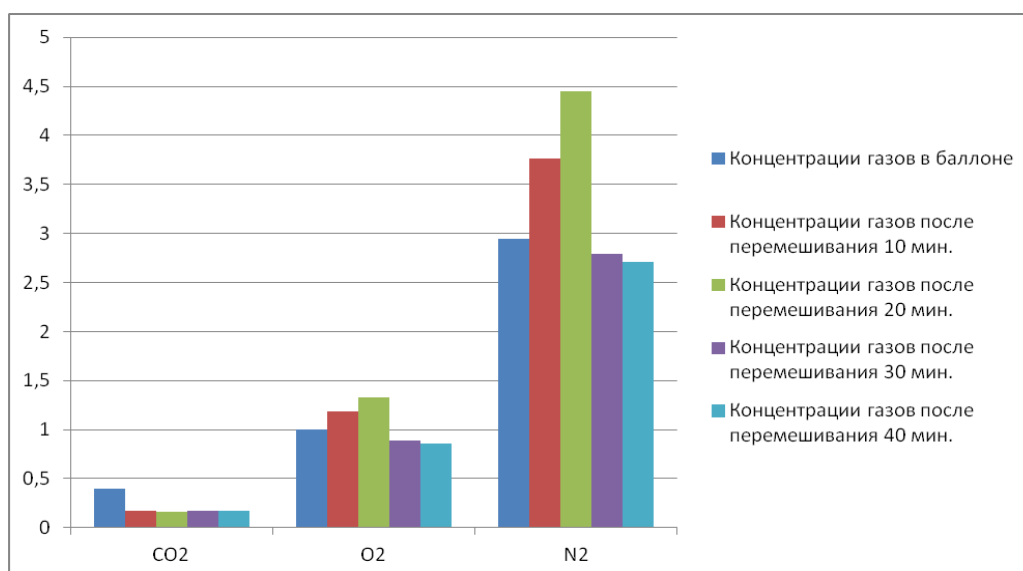


Рисунок 4 – Концентрации газов в пробоотборниках при комнатной температуре (для CO₂, O₂, N₂)

В работе использовалась оригинальная методика, основанная на одновременном растворении всех газов и также, одновременном определении всех коэффициентов растворимости. Основанием для такого ресурсо- и время сберегающего подхода было то, что в соответствии с законом Генри, газы растворяются независимо друг от друга. Каждое измерение повторялось четыре раза, полученные значения усреднялись и определяли концентрации. Считая, что равновесие газа, растворенного в масле и находящегося в газовой фазе устанавливается для каждого из газов, можно показать, что в пренебрежении газосодержанием в дегазированном масле, коэффициент растворимости K_{p_i} определяется как

$$K_{p_i} = \frac{A_i + B_i}{B_i}, \quad (1)$$

где A_i – концентрация i -газа в ПГС, а B_i – концентрация i -газа в надмасляном пространстве.

Учет газов, оставшихся после дегазации в масле, с концентрацией C_i , можно провести с помощью модификации выражения (1)

$$K_{p_i} = \frac{A_i - B_i}{B_i} + \frac{C_i}{B_i}. \quad (2)$$

Данные для определения необходимых величин были получены непосредственно с помощью газового хроматографа, а сопоставление результатов позволило оценить значение этих величин для исследуемых жидкостей.

Подобным образом были определены коэффициенты растворимости для этих же газов при температуре $+40$ °С. В таблице 3 показаны только средние значения коэффициентов.

Для сравнения были также определены данные показатели для диэлектрической жидкости – сложного синтетического эфира Мидел 7131, широко применяющегося в Европе более 30 лет. Эта жидкость находит применение в распределительных, силовых трансформаторах и другом электрооборудовании, прежде всего, благодаря своей пожаробезопасности, отсутствием токсичности и полной биоразлагаемости.

Таблица 3 – Сравнение коэффициентов растворимости газов в разных видах жидких диэлектриков

Название компонента	Коэффициенты растворимости газов в жидкостях			
	Трансф. масло при $+20$ °С	Рапсовое масло при $+20$ °С	Рапсовое масло при $+40$ °С	Мидел 7131 при $+20$ °С
H₂	0,05	0,06	0,04	0,08
CO	0,12	0,12	0,10	0,10

Продолжение таблицы 3				
CH₄	0,40	0,34	0,30	0,33
C₂H₄	1,75	1,58	1,34	1,61
C₂H₆	2,78	1,85	1,07	1,96
C₂H₂	1,20	2,89	2,00	3,27
CO₂	1,08	1,36	1,10	1,67
O₂	0,15	0,14	0,16	0,15
N₂	0,09	0,07	0,05	0,08

Анализ полученных данных показывает, что растворимость газов в рапсовом масле в зависимости от температуры ведет себя примерно так же, как и растворимость газов в минеральном трансформаторном масле. Более того, значения коэффициентов растворимости основных «диагностических» газов близки к аналогичным коэффициентам трансформаторного масла. Исключениями являются пониженная растворимость этана, а также повышенная растворимость ацетилена и углекислого газа. Что касается растворимости газов в Мидел 7131, их значения близки к соответствующим значениям для рапсового масла. Близость значений коэффициентов позволяет надеяться, что диагностика высоковольтного электрооборудования, заполненного как рапсовым маслом, так и Мидел 7131 не будет принципиально отличаться от диагностики традиционного маслonaполненного электрооборудования.

Сравнительные эксперименты по изучению газового состава товарного растительного масла на лабораторном оборудовании предоставили первые опорные сведения для дальнейшего изучения газовой выделенности при различных видах воздействия.

В главе 4 приводятся результаты сравнительного исследования неингибированного и ингибированного рапсового масла с добавлением разных антиоксидантов с целью подбора наиболее эффективного из них, а также рассматриваются разные методы оценки окислительной стабильности и возможность их применения к диэлектрикам на растительной основе. Испытания рапсового масла без присадки и с присадкой на физико-химические показатели выполнены автором на базе испытательной лаборатории Филиала АО «Электросетьсервис ЕНЭС» - СПб «Электросетьремонт» (г. Новосибирск). Эксперименты по исследованию эффективности разных присадок для рапсового масла проведены в лаборатории НИИ химии антиоксидантов на базе Новосибирского государственного педагогического университета. Испытания рапсового масла на стабильность против окисления по методу, описанному в

МЭК 1125, выполнены в испытательной лаборатории ОАО ПЭСК-1 (г. Новосибирск).

Одной из основных причин порчи растительных и минеральных масел является окислительная деструкция. Окисление представляет собой цепной свободно-радикальный процесс, который приводит к появлению в органических материалах пероксидных соединений, а на более поздних стадиях – альдегидов, кетонов, спиртов и низкомолекулярных кислот. Наиболее уязвимы в этом отношении масла, содержащие остатки моно- и полиненасыщенных жирных кислот. Перекисное окисление инициирует целый каскад неблагоприятных превращений, которые оказывают влияние на структуру, цвет, физико-химические свойства и приводит к ухудшению потребительских качеств масел.

Все производимые за рубежом растительные масла для энергетического оборудования включают в себя замедлители окисления (ингибиторы), и чаще всего используются в закрытых (герметичных) трансформаторах, исключаящих контакт с воздухом.

Устойчивость изоляционных масел к окислению характеризуется таким показателем как *стабильность против окисления*.

Стабильность масла против окисления определяется кислотным числом, количеством летучих низкомолекулярных кислот и осадка, образующихся при окислении. Условия испытания (температура, время окисления, расход кислорода и катализатор) предусматриваются в нормативно-технической документации на масла различного назначения. При испытании изоляционных масел на стабильность имитируется воздействие неблагоприятных факторов, имеющих место в электрооборудовании, таких как: повышенная температура, контакт с металлическими материалами, наличие воздуха. В некоторых случаях в программу испытания на стабильность добавляется фактор воздействия высокого напряжения.

Стабильность товарных масел может быть улучшена за счёт углубления очистки и применения соответствующих присадок к маслам. Эффективность действия большинства присадок типа антиокислителей проявляется в различной степени в зависимости от химической структуры масла.

Отечественный стандарт не подразумевает применение растительных масел как диэлектриков. В связи с этим был проведён сравнительный анализ основных отечественных и зарубежных методов испытания диэлектрических жидкостей на стабильность против окисления.

Для растительных масел распространённым методом определения окисляемости является метод определения перекисного числа, описанный в соответствующем ГОСТе. Стандарт распространяется на растительные масла и животные жиры и устанавливает метод определения перекисного числа в растительных маслах и животных жирах различной степени очистки в диапазоне от 0,1 до 45 моль активного кислорода на килограмм масла или жира.

Были запланированы испытания стабильности рапсового масла разными методами, а также проведены физико-химические испытания ингибированного и неингибированного масла.

При окислении рапсового масла стандартным для минеральных масле методом в таких довольно жёстких условиях в течение 2-3 часов происходит полимеризация масла – оно темнеет и становится желатиноподобным. Внешний вид данного масла после 3-х часов окисления и до окисления представлен на рисунке 5.

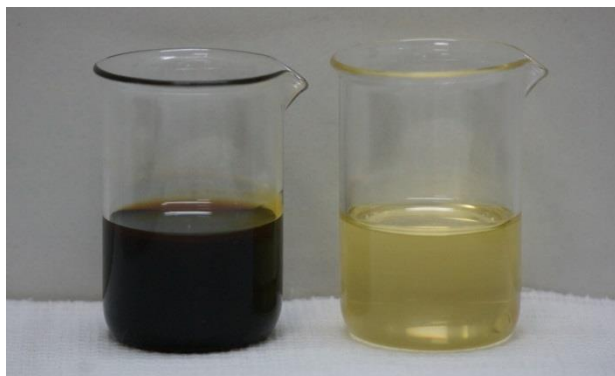


Рисунок 5 – Внешний вид рапсового масла, окисленного в жёстких условиях (слева) и этого же масла до окисления (справа)

Определение перекисного числа исследуемой жидкости как способа оценки её окислительной стабильности осуществлялось согласно методу из ГОСТ Р 51487-99.

Для продления сроков хранения масложирового сырья и защиты его от порчи широко используются различные фенольные антиоксиданты, среди которых наиболее распространёнными являются токоферолы, бутилгидроксианизол (БОА), бутилгидрокситолуол (ионол), аскорбиновая и лимонная кислоты, кверцетин. Данные соединения малотоксичны и недороги, однако, по ингибирующей активности они значительно уступают полифункциональным соединениям, таким как серосодержащие фенольные антиоксиданты ТБ-3 и тиофан.

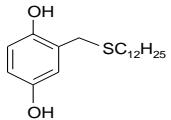
Была проведена работа по сравнительному исследованию антиоксидантной активности группы монофункциональных и серосодержащих фенольных антиоксидантов на модели термического автоокисления рапсового масла. В качестве антиоксидантных добавок к рапсовому маслу были выбраны известные монофункциональные фенольные антиоксиданты – ионол и бутилоксианизол, а также группа серосодержащих антиоксидантов.

Окисление рапсового масла проводили при 80 °С в чашках Петри. Проба весом 25 г масла с растворённой в нём навеской антиоксиданта переносили в чашку Петри и помещали в термостат. Концентрация ингибиторов составляла 0,1 и 0,2 %. В контрольную пробу ингибитор не добавлялся. В течение эксперимента отбирали пробы масла массой 1 г и определяли концентрацию пероксидных соединений йодометрическим методом. Об антиокислительной эффективности соединений судили по величине периода индукции, который определяли как время достижения перекисного числа 0,1 ммоль ($\frac{1}{2}$ O)/ г. В ходе анализа периода

индукции при определении перекисного числа среди группы обнаружен наиболее оптимальный антиоксидант для рапсового масла.

Полученные значения периодов индукции окисления рапсового масла приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Периоды индукции окисления рапсового масла с разными антиоксидантами

Наименование антиоксиданта	Период индукции, сутки	
	0,1 % массы	0,2 % массы
Контрольное масло (без добавок)	3 – 4	
Бутилоксианизол	-	7
Ионол	4-5	5
Тиофан	-	13
Тиофан М	16-17	43
Тиофан М (о)	-	42
2,5-бис(додецилтиометил)гидрохинон	33-34	64
2-додецилтиометилгидрохинон 	51	87-88

Определение стабильности против окисления по МЭК 61125:1992 (метод С с учётом условий, указанных в МЭК 62770:2013) рапсового масла проводилось с добавлением присадки 2-додецилтиометилгидрохинона.

Поскольку аппаратура для окисления масел во многом сходна с традиционным отечественным аппаратом АПСМ, то было принято решение проводить испытание на этом приборе, изменив некоторые условия. Аппарат АПСМ-1 предназначен для контроля трансформаторных, турбинных и других нефтяных масел. Внешний вид аппарата приведен на рисунке 6.



Рисунок 6 – Внешний вид аппарата АПСМ-1

Итоговые результаты испытания:

- летучие низкомолекулярные кислоты: 0,05 мг КОН/1г масла;
- растворимые кислоты: 14,2 мг КОН/1г масла;
- осадок – менее 0,002 %.

Согласно требованиям для наиболее распространённого трансформаторного масла марки ГК характеристики стабильности следующие:

- масса летучих кислот – 0,04 мг КОН/г масла;
- содержание осадка – 0,015 % массы;
- кислотное число окисленного масла – 0,10 мг КОН/г масла;
- индукционный период – 150 часов.

Из сравнения приведённых данных можно сделать вывод о том, что показатели рапсового масла удовлетворяют требованиям нормативного документа для наиболее распространённого трансформаторного масла марки ГК, кроме одного показателя – кислотного числа окисленного масла.

В целях замедления процессов окисления в растительных маслах применяются разнообразные антиоксиданты, в том числе и ионол. В рамках данной работы была проведена подготовка образцов рапсового масла с различными антиоксидантами, а затем выполнены сравнительные испытания показателей качества как изоляционной жидкости для высоковольтного маслонаполненного оборудования. Для проведения испытаний было использовано то же оборудование и материалы, что и при испытаниях чистого рапсового масла (без добавок).

В таблицах 5 и 6 приведены результаты физико-химических и диэлектрических испытаний ингибированного рапсового масла в сравнении с тем же маслом без присадок.

Таблица 5 - Физико-химические показатели рапсового масла с добавлением антиокислительных присадок

Определяемый показатель	Без присадок	С ионолом	С 2-додецилтио-метилгидро-хиноном
Цвет, ед.	0,5	0,5	0,5
Показатель преломления	1,4743	1,4742	1,4742
Мутность, м ⁻¹	8,37	8,40	7,88
Класс промышленной чистоты	13	-	13
Влагосодержание, г/г	1) 178,2 (ВТМ) 235,0 (титратор) 2) 51,0 (титратор) 81,1 (ВТМ)	1) 178,3 (ВТМ) 235,3 (титратор) - -	1) 179,6 (ВТМ) 234,9 (титратор) 2) 54,1 (титратор) 84,2 (ВТМ)
Кислотное число, мг КОН/г масла	0,08	-	0,09

Продолжение таблицы 5			
Водорастворимые кислоты	0,0019	-	0,0015
Водорастворимые кислоты и щёлочи (качественно)	отсутствие		
Поверхностное натяжение	24,9	-	23,9
Плотность, г/см ³	0,918	0,915	0,914
Температура вспышки в закрытом тигле	-	-	256

Таблица 6 – Электрическая прочность и диэлектрические характеристики рапсового масла с антиокислительными присадками (0,3 % масс.)

Объект испытаний – рапсовое масло	Показатель масла			
	Пробивное напряжение (среднее значение), кВ	Тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С, %	Относительная диэлектрическая проницаемость	Удельное объёмное сопротивление, Ом×м
Без добавок	1) 60,2	18,90	2,83	1,74×10⁹
	2) 70,6	25,41	2,84	2,24×10⁹
С ионолом	1) 64,8	19,44	2,85	1,58×10⁹
С 2-додецилтиометилгидрохиноном	1) 64,3	19,42	2,84	3,00×10⁹
	2) 76,6	25,06	2,84	1,46×10⁹

Тот факт, что неингибированное рапсовое масло быстро окисляется, представляется достаточно очевидным в силу молекулярной структуры масла. Основными компонентами минерального масла являются насыщенные циклопарафины C_nH_{2n} и насыщенные парафины C_nH_{2n+2} со средней молекулярной массой 220-340 а.е. В рапсовом масле основными компонентами являются эфиры эруковой кислоты $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_{11}-COOH$, а также олеиновой $CH_3(CH_2)_7-CH=CH(CH_2)_7COOH$ и линолевой $CH_3(CH_2)_3-(CH_2CH=CH)_2(CH_2)_7COOH$ кислот, т.е. веществ, содержащих молекулы с легко реагирующими двойными связями.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Проведены исследования основных показателей товарного рапсового масла, необходимые для его возможного применения в энергетическом оборудовании. Установлено, что рапсовое масло без специальной подготовки

обладает высокими значениями пробивного напряжения и температуры вспышки в закрытом тигле, а по содержанию водорастворимых кислот, щелочей, и общей серы оно удовлетворяет нормам на свежее и подготовленное к заливке в оборудование трансформаторное масло.

Вместе с тем, в связи с достаточно большой вязкостью и высокой температурой застывания, имеющимся полярным продуктам, в том числе воды, стандартное товарное рапсовое масло не соответствует нормам на свежее, на подготовленное к заливке в оборудование и, отчасти (по тангенсу δ), на эксплуатационное трансформаторное масло.

2. В сравнении с зарубежными нормами для жидких диэлектриков на основе сложных натуральных эфиров рапсовое масло удовлетворяет практически всем показателям, за исключением диэлектрических потерь $tg \delta$.

3. Предложено объяснение противоречия между высокими значениями пробивного напряжения и большими значениями влагосодержания. Отчасти это связано с большей, чем у трансформаторного масла, вязкостью рапсового масла. Однако главным фактором является способность рапсового масла (как и других природных сложных эфиров) растворять в себе большое количество влаги, которая в растворённом состоянии не оказывает влияния на электрическую прочность диэлектрика.

4. Проведены измерения коэффициентов растворимости основных диагностических газов в рапсовом масле. Установлено, что растворимость газов в зависимости от температуры ведет себя примерно так же, как и растворимость газов в минеральном трансформаторном масле. Более того, значения коэффициентов растворимости основных диагностических газов близки к аналогичным коэффициентам трансформаторного масла. Исключениями являются пониженная растворимость этана, а также повышенная растворимость ацетилена и углекислого газа.

5. Разными методами оценена стабильность ингибированной жидкости против окисления. Показано, что стандартный метод окисления (для свежих трансформаторных масел) не подходит для масел из растительного сырья ввиду особенностей их химического состава.

6. Исследования перекисного числа рапсового масла с добавлением разных антиоксидантов в разных концентрациях свидетельствуют о том, что все исследованные серосодержащие антиоксиданты по способности ингибировать окисление рапсового масла значительно превосходят монофункциональные соединения (ионол, бутиоксианизол). Наибольшие значения периодов индукции окисления были получены для 2-додецилтиометилгидрохинона – наиболее оптимального из исследованных антиоксидантов.

7. Проведены измерения физико-химических и диэлектрических параметров, в том числе электрической прочности ингибированного рапсового масла с антиокислительной присадкой и без неё. Не выявлено ухудшения физико-химических показателей масла при добавлении присадок.

8. Относительно других растительных масел, рапсовое масло обладает более высокой стойкостью к окислению. Оно пригодно для использования в не слишком суровых зимних условиях. Однако, опираясь на зарубежный опыт,

отмеченный в главе 1, а также на собственные исследования, следует рассматривать варианты применения этого диэлектрика на растительной основе в герметичном маслonaполненном электрооборудовании (со специальной защитой), классом напряжения не выше 110кВ. Предлагается применять рапсовое масло в качестве изоляционной жидкости преимущественно в южных районах нашей страны, где средняя температура зимой не опускается ниже -10°C , либо в трансформаторах, установленных в закрытых помещениях.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Научные статьи в рецензируемых изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Аникеева М. А. Регистрация микропузырьков в трансформаторном масле [Текст] / М. А. Аникеева, Л. А. Дарьян, А. П. Дрожжин, С. М. Коробейников, В. С. Тесленко // Письма в ЖТФ. – 2008. – Т. 34, вып. 17. – С. 88–94.

2. Аникеева М. А. Диагностические признаки для отбраковки вводов высокого напряжения с бумажно-масляной изоляцией [Текст] / М. А. Аникеева, Р. С. Арбузов, С. В. Живодерников, Е. А. Лазарев // Электро. – 2009. – № 1. – С. 22–25.

3. Аникеева М. А. Исследование растворимости газов в рапсовом масле как электроизоляционном материале [Текст] / М. А. Аникеева, С. М. Коробейников // Теплофизика высоких температур. – 2016. – Т. 54, № 1. – С. 108–113.

4. Аникеева М. А. Исследование стабильности против окисления рапсового масла как диэлектрической жидкости для высоковольтного оборудования = Study of stability against oxidation of rapeseed oil [Текст] / М. А. Аникеева, С. М. Коробейников // Журн. инженер. Теплофизики = J. of Engineering Thermophysics. – 2016. – Т. 25, № 2. – С. 236–239.

Научные публикации в других изданиях:

1. Аникеева М. А. Результаты сравнительных испытаний хроматографических комплексов МЭС, ПМЭС и Электросетьсервиса [Текст] / М. А. Аникеева // Диагностика энергетического оборудования : материалы 1 науч.-практ. семинара. – Новосибирск, 2006. – с. 124–126.

2. Аникеева М. А. Опыт работы лаборатории НСПБ «Электросетьсервис» в области проведения анализов трансформаторного масла и бумажной изоляции [Текст] / М. А. Аникеева // Сб. ст. 3 науч.-практ. семинара по диагностике электрических установок. – Ангарск, 2008. – с. 103–105.

3. Аникеева М. А. Опыт проведения сравнительных испытаний трансформаторного масла на портативном приборе Transport X и лабораторном оборудовании НСПБ «Электросетьсервис ЕНЭС» [Текст] / М. А. Аникеева // Сб. ст. 4 науч.-практ. семинара по диагностике электрических установок, Белокуриха, 2009. – Новосибирск, 2009. – С. 31–36.

4. Аникеева М. А. Исследование свойств рапсового масла как электроизоляционного материала [Текст] / М. А. Аникеева, М. В. Неугасимова //

Инновационная энергетика : материалы II всерос. конф. с междунар. участие. – Новосибирск, 2010. – С. 170–172.

5. Аникеева М. А. Исследование стабильности против окисления рапсового масла как диэлектрической жидкости для высоковольтного оборудования [Текст] / М. А. Аникеева, С. М. Коробейников // Сб. ст. 10 науч.-практ. семинара по диагностике электрических установок. – Новосибирск, 2015. – С. 235–238.

6. Аникеева М. А. Исследование свойств рапсового масла как электроизоляционного материала [Текст] / М. А. Аникеева, С. М. Коробейников // Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики : сб. докл. XI междунар. науч. конф. (МРЕЕ). – СПб. : Изд. дом «Петроградский», 2015. – С. 183–187.

7. Anikeeva M. Gassing in transformer oil at low and high frequency vibration [Текст] / M. Anikeeva, A. Ridel, S. Korobeynikov, A. Bychkov // 11th International Forum on strategic technology IFOST-2016 : proceedings of IFOST-2016, Novosibirsk, Russia, 1-3 June. – Novosibirsk, 2016. – Vol. 2. – P. 405–407.

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20
тел./факс. (383) 346-08-57
формат 60 X 84/16, объём 1.5 п.л., тираж 100 экз.
заказ № 1128 подписано в печать 08.07.2016 г.