



Лютикова Марина Николаевна

**ФАКТОРЫ СТАРЕНИЯ ИЗОЛЯЦИОННОЙ СИСТЕМЫ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ
ТРАНСФОРМАТОРОВ И ПОВЫШЕНИЕ ЕЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ**

2.4.1. Теоретическая и прикладная электротехника

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
доктора технических наук

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

- Научный консультант: **Коробейников Сергей Миронович**,
доктор физико-математических наук, профессор.
- Официальные оппоненты: **Ушаков Василий Яковлевич**,
доктор технических наук, профессор, Федеральное
государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Национальный
исследовательский Томский политехнический
университет», отделение электроэнергетики и
электротехники, профессор (г. Томск);
Туранов Александр Николаевич,
доктор технических наук, Казанский физико-
технический институт им. Е.К. Завойского –
обособленное структурное подразделение
Федерального государственного бюджетного
учреждения науки «Федеральный исследовательский
центр «Казанский научный центр Российской
академии наук», лаборатория молекулярной
радиоспектроскопии, старший научный сотрудник
(г. Казань);
Кандалинцева Наталья Валерьевна,
доктор химических наук, доцент, Федеральное
государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Новосибирский
государственный педагогический университет»,
кафедра химии, заведующий кафедрой
(г. Новосибирск).
- Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Объединенный институт высоких
температур Российской академии наук
(г. Москва).

Защита диссертации состоится «30» мая 2024 года в 10:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.347.07 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Новосибирский государственный технический университет» по адресу: 630073, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, I корпус, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Новосибирского государственного технического университета и на сайте www.nstu.ru

Автореферат разослан «__» марта 2024 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета, канд. техн. наук, доцент



Максим Александрович
Дыбко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Надежная работа высоковольтного маслонаполненного оборудования напрямую зависит от состояния изоляции. Одним из основных звеньев изоляционной системы является трансформаторное масло, применяемое уже более 130 лет. Постоянно растущий спрос на электроэнергию требует от генерации, магистральных и распределительных сетей увеличения производства и передачи. Следовательно, растет нагрузка на изоляционную систему высоковольтных трансформаторов, что приводит к увеличению скорости старения изоляции и сокращению срока ее службы. Поэтому, в первую очередь, существует потребность в повышении долговечности и надежности изоляционных материалов в том числе путем улучшения их эксплуатационных параметров. Улучшение изоляционных свойств на практике можно осуществить путем модификации структуры целлюлозной изоляции и/или совершенствования эксплуатационных свойств жидкого диэлектрика. Слабые стороны минерального масла (относительно невысокая химическая стабильность, низкие температура вспышки, температура воспламенения и биоразлагаемость) предлагается усилить путем введения специальных присадок (ингибиторы окисления, деактиваторы, пассиваторы, депрессорные присадки, наночастицы и т.д.). Кроме того, в настоящее время смешивание трансформаторных масел с биоразлагаемыми сложными эфирами в различных соотношениях рассматривают как один из способов улучшения изоляционной системы высоковольтного оборудования.

В магистральных электрических сетях России большое количество трансформаторов эксплуатируется с минеральным маслом ГК ($\approx 49\%$) и ТКп ($\approx 22\%$). В процессе старения масла ГК характерно образование воскообразных отложений, которые зачастую обнаруживаются на бумажно-масляной изоляции высоковольтного оборудования (высоковольтные вводы и трансформаторы). Существует предположение, что отложения X-воска являются очагами локальных перегревов и развития пробоя, которые способствует выходу маслонаполненного высоковольтного оборудования из строя. Поэтому с целью обеспечения надежной работы высоковольтного трансформатора существует потребность в разработке способов замедления деструкции парафинового масла ГК, и, как следствие, повышение износостойкости и надежности использования данного масла в электрооборудовании.

Несмотря на преобладающее количество высоковольтного оборудования с маслом ГК (45%), на объектах магистральных электрических сетей находятся в эксплуатации высоковольтные трансформаторы с маслом ТКп (до 20%). С 1990 года производство данного ароматического масла ТКп прекращено по экологическим соображениям. Это создает проблему, а именно дефицит при доливке в оборудование. Для ее решения специалистами изучается вопрос о смешивании масла ТКп с другими марками масел, о чем свидетельствуют существующие и разрабатываемые стандарты по смешиванию различных марок масел. Кроме того, масло ТКп содержит порядка $18-21\%$ ароматических соединений. Проблема трансформаторного масла с высоким содержанием ароматических углеводородов (далее – УВ) состоит в том, что оно подвержено осадкообразованию. Образующиеся осадки в масле постепенно закупоривают охлаждающие каналы и ухудшают отвод тепла от обмоток трансформатора. Смешивание данного масла с другими типами масла (парафиновое

и/или нафтенное) со временем приводит к образованию коллоидной неустойчивой системы. Поэтому смешивание данного масла, содержащего много аренов и сероорганических соединений, с биоразлагаемыми синтетическими эфирами следует рассматривать как возможность решения нескольких проблем – восполнение дефицита при доливке во время проведения ремонтов трансформаторов, улучшение электроизоляционных свойств, повышение износостойкости изоляционной системы «диэлектрическая жидкость-бумага».

Несомненно, применение эфиромасляных смесей в электротехническом оборудовании требует тщательной проработки многих вопросов: оптимальная пропорция масла и эфира; поведение эфиромасляных смесей во время продолжительного старения в различных условиях; влияние низких отрицательных температур на их электроизоляционные свойства; установление маркеров старения изоляционных смесей, и соответственно, методик их обнаружения, а также способов интерпретации результатов и др. Все вышесказанное и определяет **актуальность исследований**, выполненных диссертантом.

Степень разработанности темы. За 130 - летнюю практику применения минерального масла в высоковольтном оборудовании получено и накоплено много полезной информации. Так, ценные результаты в области фундаментальных исследований (электрического пробоя жидких диэлектриков, возникновение стримеров в пузырьках, разряда в газожидкостных системах и др.) отражены в работах ведущих ученых: В.Я. Ушакова, С.М. Коробейникова, А.Л. Куперштоха, Г.А. Найдиса, Н.Ю. Бабаевой, М.Х. Гаджиева и др. В настоящее время для контроля качества масла применяются различные методики, разработанные ведущими коллективами (ВНИИЭ, ВЭИ, ОРГРЭС и др.), а также ключевыми специалистами (Р.А. Липштейн, Г.С. Кучинский, М.В. Шуварин, Н.И. Калачева, А.Е. Монастырский, В.В. Бузаев, Л.А. Дарьян, И.В. Давиденко, В.Н. Козлов, М.Ш. Гарифуллин, M. Duval, I. Hoehlein, E. Dornenburg, R. Rogers и др.).

Основные результаты в области исследования свойств сложноэфирных жидкостей отражены в работах зарубежных и отечественных специалистов: А. Hussain, Н. Borsi, P. Rozga, С. Perrier, Т. Oommen, М. Martins, L. Loisselle, М.А. Анিকেева, М.Ш. Гарифуллин и др.

Исследование смесей масла и других жидкостей берет начало с 2000-го года. Крупными специалистами в этой области являются I. Fofana и U. Mohan Rao (Канада), А. Beroual (Франция), Hamdi A. (Алжир), Dombek G. (Польша), Z. Nadolny (Польша), М. Zdanowski (Польша), V. Wasserberg и Н. Borsi (Германия). К сожалению, к настоящему времени полученных результатов явно недостаточно для их практического применения. К тому же, практически все исследования посвящены смесям минерального масла с преимущественным содержанием нафтовых углеводородов. Между тем в России большое количество электротехнического электрооборудования наполнено парафиновыми и ароматическими маслами. В научной и технической литературе существует информационный вакуум по данным о свойствах эфиромасляных смесей, состоящих из парафинового или ароматического масла и биоразлагаемого сложного эфира.

Цель диссертационной работы: на основе экспериментальных исследований (с использованием новых физико-химических методов испытаний) расширить представление о факторах старения эксплуатационного трансформаторного масла и

разработать способы повышения износостойкости изоляционной системы в высоковольтном маслонаполненном оборудовании.

В соответствии с указанной целью были сформулированы следующие **задачи**:

1. С использованием многолетней базы данных по эксплуатируемым высоковольтным трансформаторам определить информативность физико-химических параметров для оценки степени старения и эффективность прогнозирования остаточного ресурса жидкой изоляции высоковольтного оборудования на основе текущих показателей качества.

2. Провести расширенные испытания трансформаторного масла с применением высокоэффективного измерительного оборудования и методик, позволяющие понять глубину деструкции эксплуатационного масла из действующих высоковольтных трансформаторов.

3. Оценить эффективность способов улучшения физико-химических параметров, определяющих электроизоляционные свойства трансформаторного масла, путем ингибирования масла, а также смешиванием его со сложноэфирной диэлектрической жидкостью.

4. Исследовать физико-химические свойства эфиромасляных смесей в процессе физического моделирования условий их старения. Оценить степень термодеструкции диэлектрических жидкостей в условиях термического и электрического воздействия.

5. Провести физическое моделирование условий старения бумажной изоляции, пропитанной эфиромасляными смесями, при разных температурных режимах; оценить износостойкость бумаги и вывести уравнение для расчета остаточного ресурса бумажной изоляции в данных условиях.

6. Исследовать изменение электрической прочности изоляционных смесей масла и эфирной жидкости в процессе охлаждения (от +60 °С до -20 °С) и нагревания (от -20 °С до +60 °С) в модельных процессах, близких к реальным.

Объекты исследования - нефтяное изоляционное масло (марки ГК и ТКп), смеси на основе масла и синтетического сложного эфира в разных соотношениях, а также бумажная изоляция, пропитанная эфиромасляными смесями.

Предмет исследования – физико-химические и электроизоляционные свойства нефтяного масла, а также смесей масла с содержанием сложноэфирной жидкости от 5 % до 30 %, представляющих альтернативную (более экологически безопасную и огнестойкую) комбинацию диэлектрической и охлаждающей среды для маслонаполненного высоковольтного оборудования.

Научная новизна:

1. Выявлены механизмы влияния ингибиторов окисления на старение трансформаторного масла в условиях эксплуатации высоковольтных трансформаторов, а также в условиях лабораторного моделирования. Установлено, что:

- практически значимой является регрессионная зависимость процесса старения «срок службы - ионол», позволяющая с высокой достоверностью определять степень износа изоляции и прогнозировать остаточный срок службы изоляции высоковольтного оборудования с учетом его вида, класса напряжения и марки масла,

- причина стабилизации некоторых физико-химических параметров трансформаторных масел разных марок в процессе их длительной эксплуатации в

маслонаполненных высоковольтных трансформаторах, заключается в том, что по мере расходования ингибирующей присадки ионов образуются родственные ему соединения, проявляющие антиокислительные свойства и продолжающие сдерживать интенсивный процесс окисления,

- антиокислительная присадка ионов эффективно защищает трансформаторное масло от дальнейшего окисления при положительных температурах - выше 20 °С. При низких температурах ион не стабилизирует масло, содержащее большое количество перекисей и гидроперекисей, от дальнейшего окисления, что сказывается на долговечности и надежности эксплуатации масла в измерительных трансформаторах тока,

- положительное влияние ионла и второй присадки при совместном присутствии на повышение износостойкости изоляционного парафинового масла, находящегося в окисленном состоянии, что приводит к улучшению электроизоляционных параметров масла в процессе его эксплуатации, а также повышению надежности его использования в электрооборудовании.

2. Предложены эффективные технические решения по повышению износостойкости трансформаторного масла, и, как следствие, улучшению электроизоляционных свойств и увеличению срока службы изоляционных материалов в высоковольтном оборудовании:

- впервые проведено комплексное измерение физико-химических и электрофизических параметров трансформаторного масла и эфиромасляных смесей после продолжительного старения в модельных процессах эксплуатации (герметичная и негерметичная система) с целью установления степени улучшения эксплуатационных свойств жидкостей,

- впервые проведены опыты по биологическому разложению эфиромасляных смесей, являющиеся важными в аспекте утилизации. Установлено, что добавление сложноэфирной жидкости к ароматическому маслу в количестве 10-30 % по объему ведет к увеличению способности масла к биологическому разложению до 7-21 %,

- проведено исследование структурно-группового состава эфиромасляных смесей до и после их продолжительного старения в разных условиях с применением ИК-спектроскопии. Для оценки степени разложения смесей масла и эфира впервые введено понятие индекса деструкции (ИДСМ). Согласно полученным значениям индекса деструкции улучшение противоокислительных свойств масла ТКп происходит в смеси с долей синтетического эфира 20 % и 30 %. В этом случае срок службы жидкой изоляции по сравнению с самим маслом увеличится на 43 % и 68 %, а в герметичных условиях на 46 % и 69 %,

- установлено, что с увеличением доли синтетического эфира в смеси с трансформаторным маслом под влиянием разрядных процессов образование газов снижается на 22-55 %, а при термической деструкции газов синтезируется меньше на 10-41 % по сравнению с газообразованием в трансформаторном масле.

3. Впервые проведено исследование влияния смесей масла и синтетического эфира на интенсивность деструкции бумажной изоляции в температурном диапазоне 90-130 °С. Показано, что старение бумажной изоляции, пропитанной смесями масла с долей синтетического сложного эфира 20 % и 30 %, существенно замедляется. При этом срок службы целлюлозы увеличивается в 1,2-2,3 раза при температуре 60-80 °С,

что в целом приведёт к повышению долговечности и надежности работы изоляционной системы.

4. Впервые изучено влияние температуры на электрическую прочность увлажненных изоляционных смесей масла и синтетического эфира в процессе охлаждения в диапазоне от +60 °С до -20 °С, а также в процессе нагревания от -20 °С до +60 °С. Установлено, что критически низкое значение электрической прочности имеет место при переходе температуры через ноль во время нагревания диэлектрических жидкостей, что характерно при включении трансформатора под нагрузку в холодное время года после длительного простоя в условиях отрицательных температур.

Теоретическая и практическая значимость.

Решена проблема по снижению вероятности выхода из строя высоковольтного маслонаполненного электрооборудования путем увеличения износостойкости применяемых изоляционных материалов, продления ресурса изоляции, а также наиболее эффективного контроля состояния изоляции в процессе эксплуатации высоковольтных трансформаторов на основе индикации продуктов деструкции изоляционных материалов инструментальными методами. Предложены способы утилизации отработанного трансформаторного масла. К наиболее важным для практического применения результатам можно отнести следующие:

- выяснено, что скорость изменения значений физико-химических показателей (тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С, кислотное число, содержание присадки ионов), характеризующие старение жидкого диэлектрика, в условиях эксплуатации в высоковольтных силовых трансформаторах (СТ) с пленочной защитой в несколько раз ниже, чем в высоковольтных измерительных трансформаторах (ТТ) со «свободным дыханием», несмотря на более высокую среднегодовую температуру масла в СТ (40-50 °С) по сравнению с температурой масла из ТТ (минус 3 °С),

- на основе регрессионного анализа многолетних данных получена зависимость процесса старения «срок службы - ионол», а также константы скоростей расходования ионола в высоковольтных трансформаторах напряжением 110-500 кВ, заполненных маслом ТКп и ГК. При использовании аналитического способа, данная зависимость позволяет получить ценную информацию о степени износа жидкой изоляции в высоковольтных трансформаторах, а также спрогнозировать остаточный срок службы изоляции с высокой точностью,

- разработана новая методика определения ионола и продуктов его разложения (2,6-ди-трет-бутилфенол; 2,6-ди-трет-бутил-р-бензохинон) в эксплуатационном масле из высоковольтного оборудования, которая заключается в извлечении продуктов окисления масла экстрагентом с последующим анализом пробы на хромато-масс спектрометре,

- предложена новая методика определения ионола и родственных ему соединений, базирующаяся на газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором, которая находит широкое применение в практике электросетевых лабораторий,

- показано, что воскообразные отложения, образующиеся в результате продолжительного старения трансформаторного масла ТКп и ГК, ухудшают электроизоляционные свойства твердой изоляции высоковольтного оборудования (на 31-62 %),

- предложен способ повышения долговечности и эффективности использования изоляционного парафинового масла, содержащее большое количество перекисей, путем одновременного ингибирования его двумя присадками. Обнаружено, что в этом случае проявляется эффект синергизма и износостойкость масла увеличивается почти в 4 раза по сравнению с маслом, ингибированного только ионолом,

- предложено решение по повышению стабильности склонного к осадкообразованию трансформаторного масла ТКп, путем смешивания его с синтетическим эфиром в определенном соотношении. А именно, при эксплуатации диэлектрической смеси в открытых условиях достаточной является пропорция смешивания ММ:СЭ равной 80 % : 20 % по объему. В герметичных условиях для предотвращения образования осадка масло должно содержать не менее 30 % эфира по объему,

- для оценки степени разложения эфиромасляных смесей при их эксплуатации в высоковольтном оборудовании впервые введено понятие индекса деструкции (ИДСМ), расчет которого основан на изменении оптических плотностей на полосе группы C=O и группы C(=O)-O-C,

- предложена газохроматографическая методика, позволяющая проводить расширенный анализ газов (H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , CO, CO_2 , O_2 , N_2 и углеводороды состава C_3 и C_4) растворенных в диэлектрических жидкостях, при этом особых технических и финансовых затрат не требуется,

- определены коэффициенты растворимости (Оствальда) газов (14 компонентов: водород - H_2 , метан - CH_4 , ацетилен - C_2H_2 , этилен - C_2H_4 , этан - C_2H_6 , оксид углерода - CO, диоксид углерода - CO_2 , кислород - O_2 , азот - N_2 , пропан - C_3H_8 , пропилен - C_3H_6 , пропин - C_3H_4 , н-бутан - C_4H_{10} , бутен-1 - C_4H_8 , растворенных в смесях трансформаторного масла ТКп и сложноэфирной диэлектрической жидкости Midel 7131,

- предложено уравнение для определения прогнозируемого срока и остаточного ресурса бумажной изоляции при старении её в эфиромасляных смесях,

- аналитическим способом на основе эмпирического уравнения Антуана получены значения предельного влагосодержания масла ТКп и его смесей с разным содержанием сложноэфирной синтетической жидкости Midel 7131 (10 %, 20 % и 30 %) в диапазоне температур от +60 °С до -20 °С,

- показано, что в процессе нагревания увлажненного масла, а также масла с содержанием эфира меньше 10 % при переходе через ноль между электродами формируется сначала ледяной, а затем водяной мостик, снижающий пробивное напряжение изоляции до критических значений. Напротив, образование мостиков из частиц льда или капелек воды не наблюдается при добавлении синтетического эфира к трансформаторному маслу в количестве более 20 % по объему.

Полученные научно-технические результаты расширяют базу знаний о физико-химических и электроизоляционных параметрах, процессах старения и утилизации диэлектрических жидкостей (минеральное нефтяное масло, сложноэфирная диэлектрическая жидкость, эфиромасляные смеси), а также способах улучшения параметров, повышения долговечности и надежности использования жидких диэлектриков в высоковольтных трансформаторах. Уточняют теоретические и прикладные представления о методах контроля их состояния в процессе эксплуатации, создают основу для совершенствования инженерных решений в целях практического

применения перспективных биожидкостей и эфиромасляных смесей в высоковольтном оборудовании.

Методология и методы исследования. Экспериментальные исследования выполнены с привлечением комплекса современных методов анализа и измерительных приборов. В частности, для исследования свойств диэлектрических жидкостей и идентификации веществ, образующихся в процессе их старения, применялись: стандартные методы измерения физико-химических и электрофизических показателей качества масла, а также адаптированные к анализу эфиромасляных смесей; альтернативные методики анализа; усовершенствованный метод газовой хроматографии с пламенно-ионизационным детектором для определения ингибиторов окисления масла (ионол и 2,6-ди-трет-бутилфенол) при их совместном присутствии; высокочувствительный гибридный метод, включающий в себя комбинацию двух методов - газовой хроматографии и масс-спектрометрии для определения продуктов старения масла и эфиромасляных смесей.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Регрессионная зависимость процесса старения «срок службы - ионол» позволяет получать ценную информацию о степени износа жидкой изоляции, а также прогнозировать остаточный срок службы изоляции с наиболее высокой достоверностью.

2. В процессе старения трансформаторного масла ТКп в баках высоковольтных трансформаторах образуются продукты разложения ионола, повышающие долговечность использования масла в оборудовании.

3. Ингибирование масла ГК одновременно двумя антиокислительными присадками (ионол и его производное) позволяет повысить износостойкость эксплуатационного масла почти в 4 раза.

4. Добавление синтетической сложноэфирной биоразлагаемой жидкости Midel 7131 к трансформаторному маслу ТКп в количестве 10-30 % способствует улучшению ряда физико-химических и электрофизических показателей, окислительной стабильности трансформаторного масла в условиях воздействия высоких температур и электрических разрядов.

5. Старение бумажной изоляции, в среде эфиромасляных смесей масла и сложного эфира с долей последнего 20 % и 30 %, существенно замедляется, что приводит к повышению срока службы целлюлозы в 1,2-2,3 раза при температуре 60-80 °С.

6. Наиболее низкая электрическая прочность масла и эфиромасляных смесей в процессе охлаждения регистрируется в промежутке от +10 °С до -10 °С. В случае нагревания электрическая прочность жидкостей имеет низкое значение в области температур от -10 °С до +20 °С (для масла) и от -10 °С до +10 °С (для смесей масла с эфиром 10-30 %).

Степень достоверности. Достоверность полученных результатов обеспечена использованием средств измерения и испытательного оборудования с необходимым метрологическим обеспечением, их регулярной поверкой, аттестацией и калибровкой. Высокая достоверность исследований, также подтверждается удовлетворительной повторяемостью и воспроизводимостью результатов измерений.

Соответствие диссертации научной специальности. Диссертация соответствует следующим пунктам паспорта научной специальности 2.4.1.

«Теоретическая и прикладная электротехника»: п. 5. «Изучение на стадиях разработки до утилизации физико-химических процессов, определяющих свойства электротехнических и радиотехнических материалов и изделий в связи с их химическим составом, структурой и внешними условиями эксплуатации»; п. 6. «Оптимизация параметров электротехнических, радиотехнических материалов и изделий, технологии их производства, эксплуатации и утилизации»; п. 8. «Повышение долговечности и надежности электротехнических и радиотехнических материалов и изделий на их основе».

Личный вклад соискателя. Все результаты исследований получены лично автором или при его непосредственном участии. Постановка цели и задач научной работы осуществлена совместно с научным консультантом. Автором лично выбраны методы исследования, проведены эксперименты, проанализированы полученные данные, выполнены аналитические расчеты. Совместно с Вагиным Д.В. (доцент кафедры прикладной математики Новосибирского государственного технического университета) проведено физическое моделирование процесса охлаждения и нагревания увлажненных диэлектрических жидкостей. В работах, опубликованных в соавторстве, автору принадлежит идея и проведение экспериментов, анализ и обобщение результатов исследований.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы доложены и обсуждены на следующих научных и научно-технических конференциях: 15-ой ежегодной конференции компании «DIMRUS» «Методы и средства контроля изоляции высоковольтного оборудования», Пермь, 2018 г.; XVIII Международном симпозиуме «Энергоресурсоэффективность и энергосбережение», Казань, 2018 г.; Научно-практической конференции «Масла в электроэнергетике: актуальные вопросы применения и контроля качества-2018», Москва, 2018 г.; XIV Международной научно-технической конференции «Актуальные проблемы электронного приборостроения», Новосибирск, 2018 г.; 5th International Conference on Industrial Engineering, Сочи, 2019 г.; International Symposium on Electrohydrodynamics, Санкт-Петербург, 2019 г.; XII Международной научной конференции «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики», Петергоф, 2019 г.; 92-м заседании международного научного семинара им. Ю.Н. Руденко «Методические вопросы исследования надежности больших систем энергетики. Надежность энергоснабжения потребителей в условиях их цифровизации», Казань, 2020 г.; IEEE 22nd International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials, EDM 2021 – Proceedings; IEEE 21st International Conference on Dielectric Liquids, Италия, Палермо, 2021 г.; 48-ой и 49-ой сессии СИГРЭ 2020 и 2022, Франция, Париж; Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 75-й годовщине со дня рождения профессора А.Е. Просенко, Новосибирск, 2022 г.; IEEE 24th International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials, Россия, Алтай, 2023 г; Международной научно-практической конференции «Электроизоляционные материалы: производство, эксплуатация, контроль, импортозамещение», Россия, Казань, 2023.

Публикации. По результатам диссертационного исследования опубликовано 44 работы, в том числе: в научных изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, утвержденных ВАК РФ для докторских диссертаций по специальности 2.4.1. - 10 статей; в ведущих научных журналах, входящие в международные базы цитирования SCOPUS и Web of Science - 10 статей; 2

патента РФ на изобретение и 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ; 14 работ в материалах докладов международных и всероссийских научных конференций; 7 статей в иных журналах ВАК РФ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, семи глав основного содержания, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы (408 наименований, включая публикации автора по теме исследования) и 5 приложений. Общий объем диссертации составляет 355 страниц, она содержит 136 рисунков и 75 таблиц.

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность руководителям ПАО «Россети» за предоставленную возможность профессионального развития на протяжении многолетней работы в компании.

Особая признательность доктору технических наук Сергею Викторовичу Нехорошему за предоставление современной базы приборов научно-технической лаборатории ООО «НПЦ «БАВ СТ» в пользование автора, а также за неоценимую помощь при выполнении спектральных исследований изоляционных материалов.

Глубокая благодарность доктору физико-математических наук, профессору Сергею Мироновичу Коробейникову за ценные консультации, мудрое руководство, поддержку в ходе выполнения работы и в моих непростых жизненных ситуациях.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснованы актуальность темы и необходимость проведения исследований, определены цель и задачи работы, сформулированы ее научная новизна, теоретическая и практическая значимость, выносимые на защиту научные положения, достоверность и обоснованность результатов, приведены сведения об апробации и публикациях.

Первая глава посвящена истории развития жидких диэлектриков в системе энергетики, рассмотрены расширенные требования к свойствам изоляционных жидкостей. На основе зарубежных и отечественных публикаций проведен сравнительный анализ изоляционных свойств минерального масла, альтернативных жидких диэлектриков (биоразлагаемые синтетические и натуральные сложные эфиры). Показаны преимущества и недостатки применяемых изоляционных жидкостей, а также способы улучшения их физико-химических и электроизоляционных свойств, в том числе за счет смешения минеральных масел с альтернативными жидкими диэлектриками. Рассмотрены механизмы старения диэлектрических жидкостей под влиянием различных факторов, известные методы и критерии оценки состояния жидких диэлектриков. Приведен анализ проблем, которые следует решить для эффективного применения диэлектрических жидкостей (минеральные масла, сложноэфирные биожидкости, а также эфиромасляные смеси) в высоковольтном оборудовании.

Во второй главе представлены результаты исследования взаимосвязи физико-химических показателей качества масла ($U_{пр}$, W , $T_{всп}$, КПЧ, ТАН, КЧ, И) и сроком службы высоковольтных трансформаторов (силовые трансформаторы - СТ, трансформаторы тока - ТТ). Корреляционно-регрессионный анализ проведен по результатам испытаний 60 СТ напряжением 110-500 кВ (с пленочной защитой) и 187 ТТ со «свободным дыханием» напряжением 110-500 кВ. Массив данных: для СТ - с

1990 по 2021 гг.; для ТТ - с 2006-2021 гг. Средний «возраст» СТ с маслом ГК составляет 22 года, с маслом ТКп – 40 лет. Средний «возраст» ТТ с маслом ГК – 32 года, с маслом ТКп – 40 лет.

По рассчитанным значениям коэффициента корреляции (r_{xy}) существенная связь наблюдается для «ТАН - возраст ЭО» ($r_{xy} = 0,75 \div 0,89$), «КЧ - возраст ЭО» ($r_{xy} = 0,75 \div 0,89$), «И - возраст ЭО» ($r_{xy} = -0,91 \div -0,95$). Поэтому, данные корреляционные зависимости можно использовать для прогнозирования динамики состояния изоляционной системы высоковольтного маслонаполненного оборудования в процессе его эксплуатации.

На основе графически построенных корреляционных зависимостей «ТАН - возраст ЭО», «КЧ - возраст ЭО», «И - возраст ЭО» получены уравнения регрессии. Установлено, что изменение значений ТАН (тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С), КЧ (кислотное число), И (ионол) в масле из СТ в процессе эксплуатации описывается уравнением линейной регрессии 1. Следовательно, изоляционное масло в СТ стареет с постоянной скоростью. Значение ТАН, КЧ, И в масле из ТТ изменяется со временем эксплуатации по экспоненциальной зависимости (уравнение 2), то есть изоляционное масло стареет с неодинаковой скоростью в разные периоды эксплуатации ТТ, а именно в первые 20 лет старение изоляции идет медленно, после 20 лет – деструктивные процессы заметно ускоряются.

$$\text{ФХП} = b_{\text{ФХП(СТ)}} \cdot H + a_{\text{ФХП(СТ)}} \quad (1)$$

$$\text{ФХП} = a_{\text{ФХП(ТТ)}} \cdot \text{EXP}(b_{\text{ФХП(ТТ)}} \cdot H) \quad (2)$$

где ФХП = ТАН, КЧ или И; H - возраст СТ или ТТ; a и b - эмпирические коэффициенты.

С использованием зависимостей «ФХП - возраст ЭО» получены кинетические модели и константы скорости старения трансформаторного масла ТКп и ГК в СТ и ТТ. На основании полученных данных можно произвести расчеты прогнозируемых значений показателей:

$$\text{ФХП}_2 = \text{ФХП}_1 \pm k_{\text{ФХП(СТ)}} \cdot (H_2 - H_1) - \text{для СТ} \quad (3)$$

$$\ln(\text{ФХП}_2) = \ln(\text{ФХП}_1) \pm k_{\text{ФХП(ТТ)}} \cdot (H_2 - H_1) - \text{для ТТ} \quad (4)$$

где ФХП_2 – прогнозируемое значение ФХП в период эксплуатации трансформатора H_2 ; ФХП_1 – фактически известное ФХП в период эксплуатации трансформатора H_1 ; $k_{\text{ФХП(СТ)}}$ и $k_{\text{ФХП(ТТ)}}$ – константа скорости изменения ФХП в процессе старения масла из Таблицы 1 (для СТ) и Таблицы 2 (для ТТ) соответственно. Знак «плюс» ставится в (3) и (4), при расчете прогнозируемого значения ТАН и КЧ, а знак «минус» - по И.

Ошибка расчета прогнозируемого значения ТАН составляет не более 12 %, КЧ – не более 17 %, И – не более 6 %.

Кинетические уравнения 3 и 4 являются также инструментом для определения остаточного ресурса изоляционного масла. Во всех кинетических моделях величина H – срок эксплуатации ЭО. Если принять в качестве критерия выработки ресурса масляной изоляции ПДЗ (Таблица 3), как значения ТАН_2 , КЧ_2 , И_2 в выражениях (3 – для СТ и 4 – для ТТ), то можно получить время эксплуатации ЭО, оставшееся до достижения этого критического значения.

Таблица 1 – Константы скоростей $k_{\text{ФХП(СТ)}}$ старения трансформаторного масла в СТ напряжением 110-500 кВ

ЭО	Марка масла	Класс напряжения	$k_{\text{ТАН}}$ [% в год]	$k_{\text{КЧ}}$ [мгКОН/г в год]	$k_{\text{И}}$ [% масс. в год]
СТ	ТКп	110 кВ	0,0218	0,0004	0,0050
		220 кВ	0,0148	0,0004	0,0043
		500 кВ	0,0106	0,0002	0,0035
	ГК	220 кВ	0,0136	0,0005	0,0046
		500 кВ	0,0177	0,0002	0,0049

Примечание: константы скоростей старения масла установлены для СТ с пленочной защитой и среднегодовой температуры масла 50 °С, применяются в уравнении 3.

Таблица 2 – Константы скоростей $k_{\text{ФХП(ТТ)}}$ старения трансформаторного масла в ТТ напряжением 110-500 кВ

ЭО	Марка масла	Класс напряжения	$k_{\text{ТАН}}$ [год ⁻¹]	$k_{\text{КЧ}}$ [год ⁻¹]	$k_{\text{И}}$ [год ⁻¹]
ТТ	ТКп	110 кВ	0,1078	0,0882	0,0491
		220 кВ	0,1282	0,0792	0,0435
	ГК	110 кВ	0,1133	0,0589	0,0652
		220 кВ	0,0984	0,0961	0,0713
		500 кВ	0,0970	0,0609	0,0750

Примечание: константы скоростей старения масла установлены для ТТ с ВОФ и среднегодовой температуры масла в ТТ минус 3 °С, применяется в уравнении 4.

Таблица 3 – Предельно-допустимые значения ФХП эксплуатационного масла

ЭО	Класс напряжения	Марка масла	ФХ показатель		
			ТАН [%]	КЧ [мгКОН/г]	И [% масс.]
СТ и ТТ	110 кВ	Все	Не более 15	Не более 0,15	Не менее 0,1
	220 кВ		Не более 10		
	500 кВ		Не более 10		

*СТО 34.01-23.1-001-2017

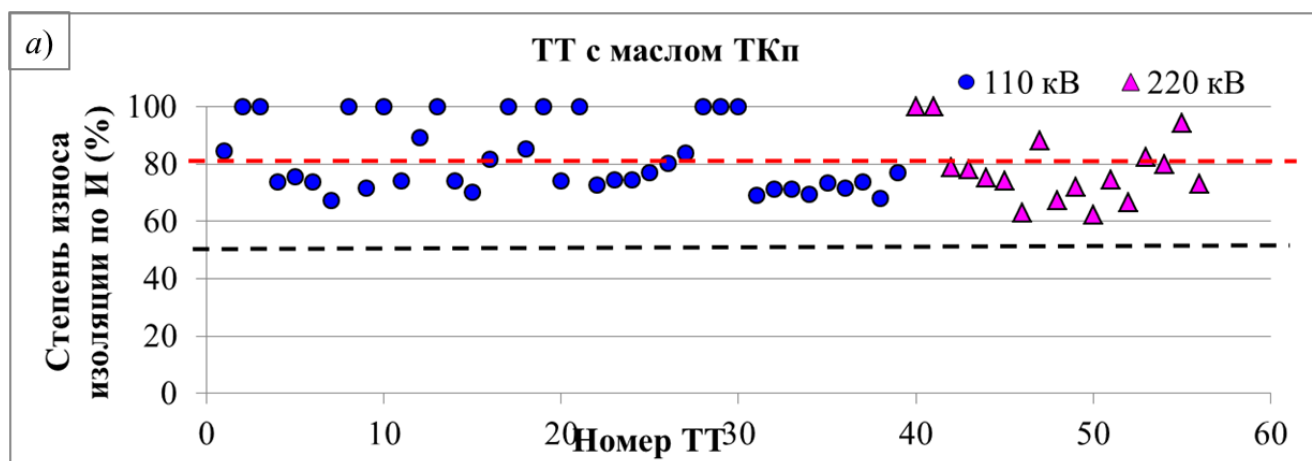
Общее выражение для расчета остаточного ресурса изоляционного масла имеет вид:

$$\Delta N_{\text{ФХП(СТ)}} = \pm \frac{\text{ФХП}_2 - \text{ФХП}_1}{k_{\text{ФХП(СТ)}}} - \text{из СТ} \quad (5)$$

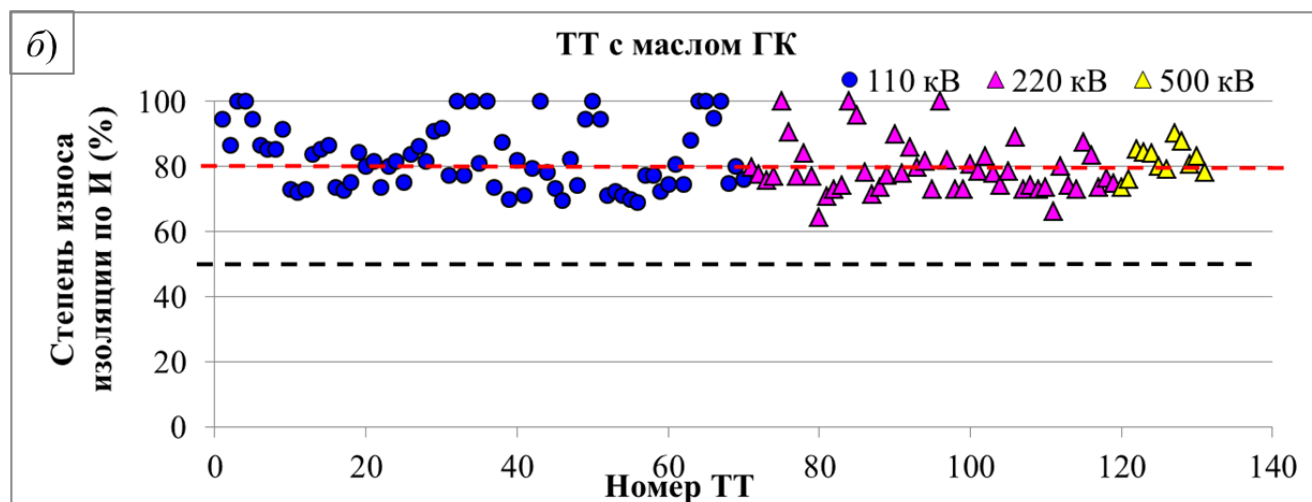
$$\Delta N_{\text{ФХП(ТТ)}} = \pm \frac{\ln(\text{ФХП}_2) - \ln(\text{ФХП}_1)}{k_{\text{ФХП(ТТ)}}} - \text{из ТТ} \quad (6)$$

где ФХП_2 - критическое значение ТАН, КЧ или И, а ФХП_1 - текущее значение ТАН, КЧ или И; $k_{\text{ФХП}}$ - константа скорости изменения ТАН, КЧ или И (Таблица 1 - для масла из СТ и Таблицы 2 - для масла из ТТ). Знак «плюс» ставится при расчете остаточного ресурса масла по ТАН и КЧ, а знак «минус» - по И.

Согласно результатов расчета по (5), остаточный ресурс изоляционного масла из СТ по ТАН и КЧ вне зависимости от марки масла и класса напряжения трансформатора составляет более 300 лет. В то время как по расходованию антиокислительной присадки ионол, остаточный ресурс масла ТКп в СТ всех классов напряжений варьируется от 23 до 34 лет, а масла ГК - от 36 до 39 лет. Таким образом, оценка остаточного ресурса масла в СТ по антиокислительной присадке является более реалистичной, поскольку остаточный срок службы по ТАН и КЧ в сотни лет, с практической точки зрения, маловероятен.



а) ТТ с маслом ТКп



б) масло ГК

Рисунок 1 - Степень износа изоляционного масла в ТТ по иону

Особого внимания по содержанию антиокислительной присадки ионол заслуживает контроль качества масляной изоляции в ТТ. Концентрация ионола в масле ТКп и ГК из многих ТТ 110-500 кВ равно или ниже ПДЗ (менее 0,1 % масс). В ТТ напряжением 110-220 кВ с маслом ТКп доля таких ТТ равна 28 % (13 ед. из 47), а в ТТ 110-220 кВ с маслом ГК – 15 % (21 ед. из 140). Однако уже в среднем через 5 лет ожидается массовый износ жидкой изоляции по иону в ТТ всех классов напряжений и вне зависимости от марки масла. Об этом же указывает, рассчитанная по формуле 7, степень износа изоляции.

Общее уравнение для расчета $СИИ_{ФХП}$ имеет следующий вид:

$$\text{СИИ}_{\text{ФХП}} = \frac{H_{\text{ФХП}}}{\Delta H_{\text{ФХП}} + H_{\text{ФХП}}} \cdot 100\% \quad (7)$$

то есть СИИ_{ФХП} – это отношение текущего «возраста ЭО» (Н) на потенциально возможный срок службы ($\Delta H_{\text{ФХП}} + H_{\text{ФХП}}$ – остаточный срок + текущий возраст ЭО), рассчитанного на основании соответствующих кинетических моделей старения (выражения 3 – для СТ; 4 – для ТТ).

Согласно расчетам средняя степень износа изоляции по ионулу для СТ напряжением 110-500 кВ с маслом ТКп составляет 60 %, а для СТ 220-500 кВ с маслом ГК (35 %). СИИ по ионулу для большинства ТТ напряжением 110-500 кВ, вне зависимости от марки масла, равно 80-100 % (Рисунок 1). Иными словами, уже через 5 лет ожидается массовый износ трансформаторного масла в измерительных трансформаторах тока.

В третьей главе приведены результаты расширенного исследования продуктов старения минерального масла из баков СТ и ТТ с помощью нестандартных физико-химических и инструментальных методов.

Хроматографический анализ по стандартной методике (ГХ с ПИД) более 300 проб масла из высоковольтного маслонаполненного оборудования (СТ и ТТ), наряду с главным анализируемым веществом (ионул), показал наличие соединений неизвестного состава (X и Y). При этом наблюдалась тенденция: с уменьшением концентрации ионула, содержание других соединений (X и Y) заметно увеличивалось. Такая тенденция в большей степени характерна для масла из ТТ.

Идентифицировать неизвестные соединения методом газо-жидкостной хроматографией с ПИД весьма затруднительно. Поэтому пробы масла, в которых были обнаружены пики не только ионула, анализировались по специально разработанной нами методике, базирующейся на хромато-масс спектрометрии. С помощью библиотеки масс-спектров NIST 2017, а также методом добавок индивидуальных чистых веществ в окисленных маслах идентифицировано три главных соединения (Рисунок 2).

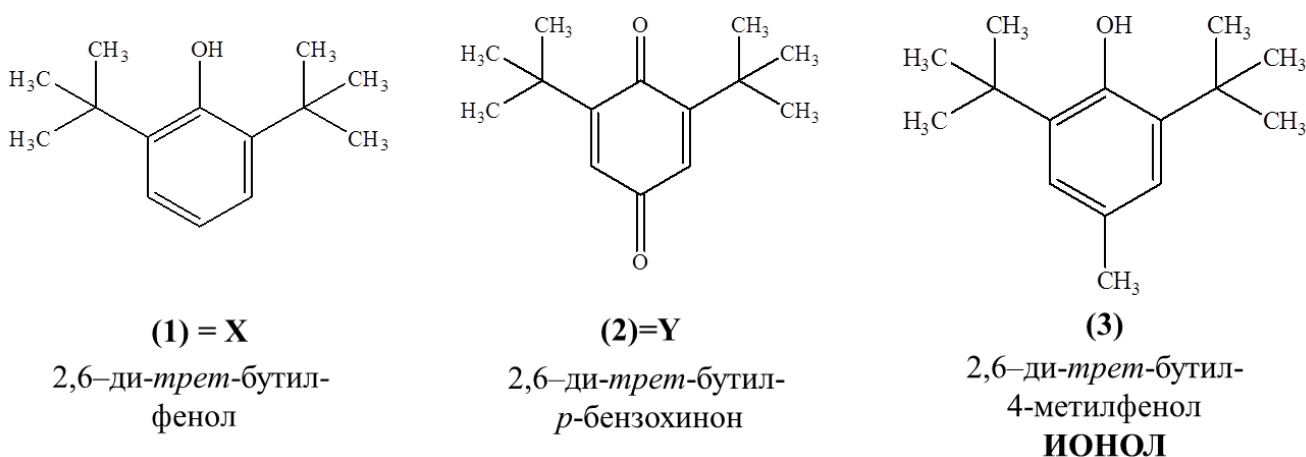


Рисунок 2 – Структуры идентифицированных соединений

Концентрация соединения X в масле из ТТ 110-500 кВ варьируется в пределах - от 0,073 до 0,263 % масс для ТКп и от 0,028 до 0,093 % масс для ГК. Соединение Y содержится: в масле ТКп - от 0,002 до 0,015 % масс; ГК - от 0,004 до 0,058 % масс. Данные соединения относятся к классу пространственно-затрудненных фенолов и

обладают антиокислительными свойствами разной силы. Одновременное их присутствие может быть явной причиной сдерживания лавинообразного процесса окисления масла.

Пробы масла из высоковольтных трансформаторов по адаптированной методике также анализировались на наличие перекисных соединений, как «родоначальников» окислительного процесса в масле. Количественной мерой перекисных соединений в масле является перекисное число (ПЧ). Результаты анализа ПЧ масла графически изображены на рисунках 3 и 4.

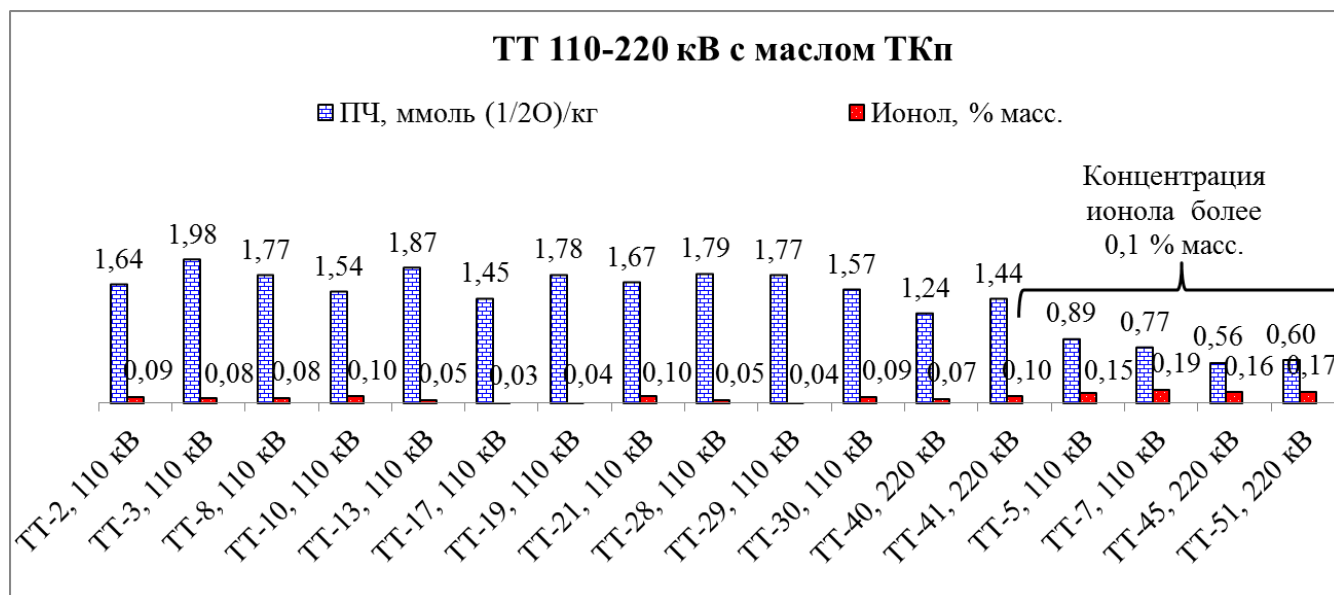


Рисунок 3 – Значения ПЧ в масле ТКп из ТТ 110-220 кВ

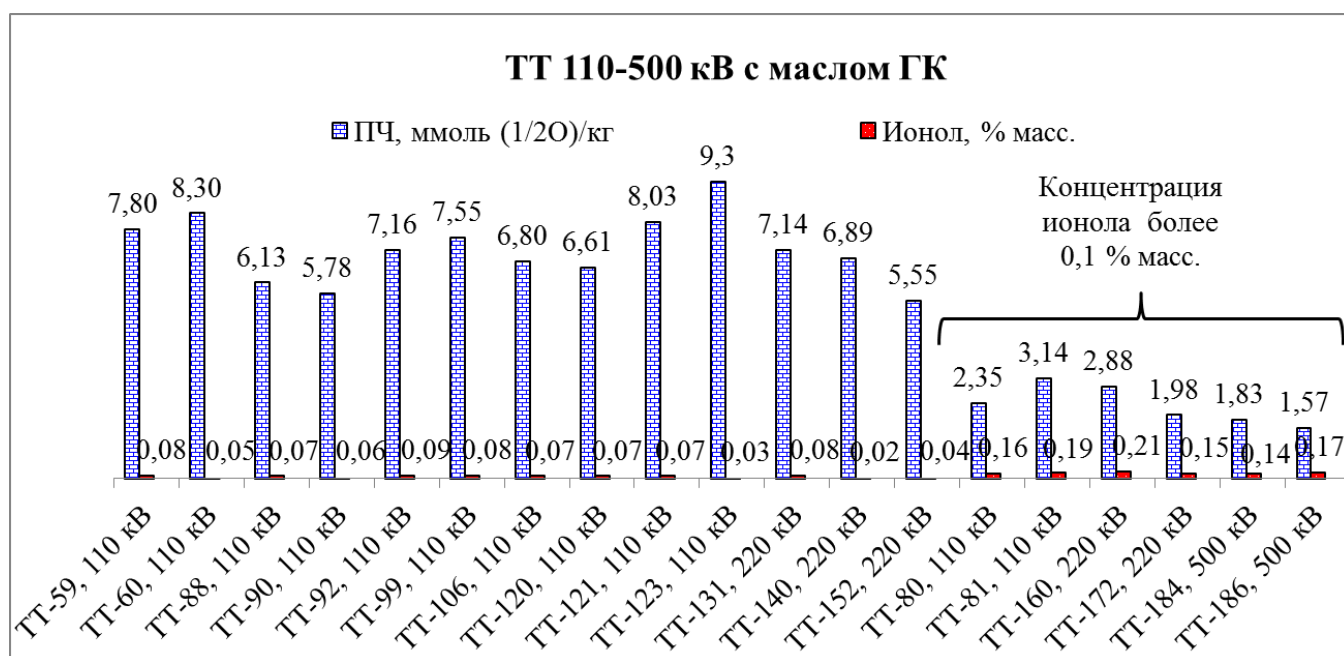


Рисунок 4 – Значения ПЧ в масле ГК из ТТ 110-500 кВ

Согласно значению коэффициента корреляции Пирсона ($r_{xy} = -0,57$), чем меньше содержание присадки в масле из ТТ, тем выше значение ПЧ.

Значение ПЧ эксплуатационного масла ГК варьируется от 8,33-13,95 ммоль (1/2O)/кг (Рисунок 3), а масла ТКп почти в 5 раз меньше – от 1,86 до 2,97 ммоль

(1/2O)/кг (Рисунок 4). В отличие от трансформаторов «со свободным дыханием» в трансформаторах с пленочной защитой значение ПЧ масла не превышает 0,3 ммоль активного кислорода (1/2O) на 1 кг масла.

Перекиси снижают сопротивляемость масла противостоять высокой напряженности электрического поля. Так, в окисленном масле с высокой концентрацией воды (48,5 г/т) и перекисных соединений (более 8 ммоль активного кислорода (1/2O) на 1 кг масла) визуально наблюдается очень интенсивная и затяжная дуга в процессе проведения измерения пробивного напряжения (Рисунок 5, б). Электрический пробой масла произошел при 19 кВ. В то время как, в сухом масле ($W = 8,3$ г/т и ПЧ = 8,7 ммоль (1/2O)/кг масла) дуга между электродами по продолжительности и интенсивности существенно слабее, а пробивное напряжение масла – 61 кВ (Рисунок 5, а). Увлажненное масло ($W=47$ г/т) само по себе имеет низкую электрическую прочность масла ($U_{пр} = 28$ кВ), но в присутствии относительно небольшого количества перекисей (ПЧ = 2,4 ммоль (1/2O)/кг масла) интенсивность дуги между латунными электродами значительно меньше (Рисунок 5, в), чем в случае высокого содержания пероксидированных УВ (Рисунок 5, б). В целом, масло с относительно высоким значением ПЧ и влагосодержанием имеет пробивное напряжение в 1,5 раза ниже, чем масло с высоким содержанием воды.

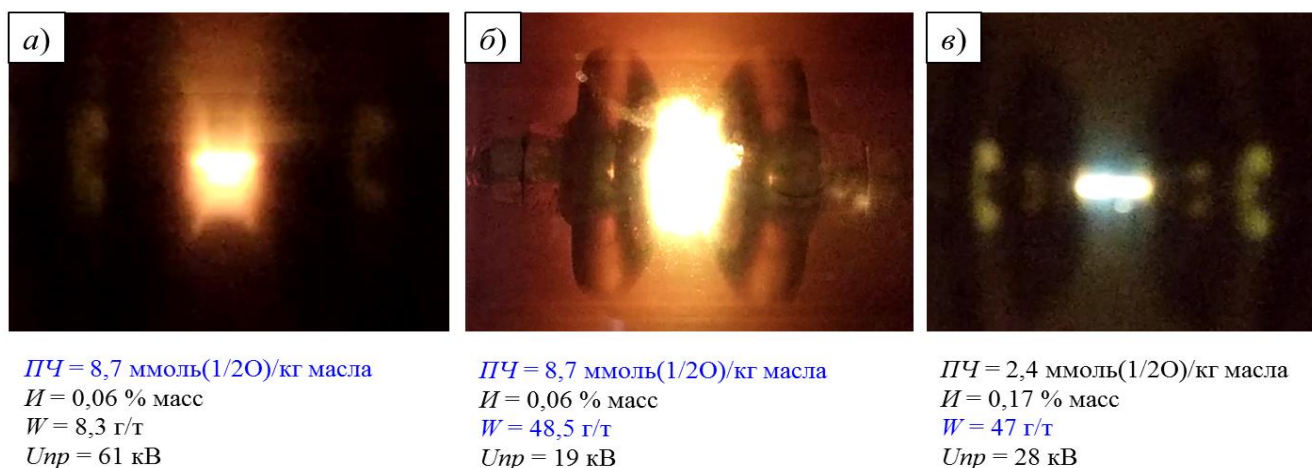


Рисунок 5 – Пробой трансформаторного масла ГК с разными значениями ФХ показателей

Высокое значение ПЧ может также указывать на наличие продуктов полимеризации непредельных УВ масла, так называемые X-воска. Так нами был проведен анализ воскообразных отложений, взятых при детальном разборе с различных частей высоковольтных вводов с бумажно-масляной изоляцией (БМИ). На рисунке 6 представлены иллюстрации таких отложений. Срок эксплуатации вводов более 30 лет.

По адаптированной методике в смывах воскообразных отложений определялось перекисное число. Наибольшее содержание перекисных соединений обнаружено в восковых отложениях из высоковольтных вводов 110-220 кВ с парафиновым маслом ГК (Таблица 4).



Рисунок 6 - Внешний вид отложений на различных частях высоковольтных вводов с БМИ напряжением 110-220 кВ

Таблица 4 – Содержание перекисных соединений в воскообразных отложениях из высоковольтных маслонаполненных вводов напряжением 110-220 кВ

Показатель	Ввод 1, Т-750, 110 кВ	Ввод 2, Т-750, 110 кВ	Ввод 3, ГК, 110 кВ	Ввод 4, ГК, 110 кВ	Ввод 5, ТКп, 220 кВ	Ввод 6, ТКп, 110 кВ
ПЧ [ммоль (1/2 O)/кг]	15,5	11,2	33,8	25,5	11,8	8,9

Специально проведенные опыты показали, что электрическая прочность электрокартона марки ЭТМ-1,5 (толщина 1,5 мм) с влагой 1,0-1,5 %, пропитанного сухим трансформаторным маслом составила 28-30 кВ/мм; увлажненного картона (с остаточным влагосодержанием от 5,2 до 5,9 %) – 23-28 кВ/мм. Существенное снижение электрической прочности картона происходит при его пропитке смывами, содержащие воскообразные отложения - на 31-62 % по сравнению с чистым картоном в сухом масле.

В четвертой главе предложены способы по улучшению химической стабильности парафинового и ароматического трансформаторного масла, как залог повышения долговечности и надежности работоспособного состояния изоляционной системы высоковольтного оборудования. По результатам испытаний в главе 3 выяснено, что парафиновое масло из ТТ в наибольшей степени окислено и гораздо меньше содержит «естественные» ингибиторы окисления, чем масло ТКп. Поэтому существует потребность в оптимизации электроизоляционных свойств путём улучшения стабильности масла ГК против окисления, для чего была проведена серия опытов.

Из действующих высоковольтных трансформаторов были взяты пробы парафинового масла с высоким значением ПЧ. Затем проведена оценка эффективности работы антиокислительной активности присадки ионол при разных температурах окисления. Окисление ингибированного масла (ионол 0,2 % масс) при низких температурах (от минус 20 °С до 0 °С) сопровождается ростом значения ПЧ. Последнее указывает на низкую эффективность работы антиокислительной присадки при отрицательных температурах. Согласно полученным данным, ионол активно работает лишь при положительных температурах - выше +20 °С. В этом случае значение ПЧ в процессе термоокислительной деструкции масла либо остается на том же уровне, либо уменьшается, а скорость расхода ингибитора увеличивается.

Дальнейший опыт заключался в ингибировании масла с высоким ПЧ сразу двумя присадками - ионол в концентрации 0,2 % масс. и 2,6-ди-трет-бутилфенол

(соединение X) в количестве 0,2 % масс. После чего, пробы масла подвергались термоокислительному старению при 80 °С со свободным доступом воздуха. Об антиокислительной активности соединений судили по величине периода индукции окисления τ , величину которого определяли графическим способом как точку пересечения двух касательных к кинетической кривой «ПЧ - Продолжительность окисления». Все измерения проводились в 3-4 кратной повторности, ниже представлены усредненные результаты, отклонения от которых не превышали 7 %.

Согласно полученным данным, время индукции окисления масла ГК с присадкой ионол составило 380 ч, а для этого же масла, ингибированного двумя антиокислителями (ионол 0,2 % масс и 2,6-ди-трет-бутилфенол 0,2 % масс), продолжительность индукции увеличилась до 1500 ч. При этом средняя скорость расхода ионола в присутствии 2,6-ди-трет-бутилфенола снизилась на порядок. Все это указывает на повышение срока службы масла в электрооборудовании в почти в 3-4 раза.

При окислении ароматического масла ТКп характерно повышенное образование продуктов уплотнения. В настоящей работе проведены опыты по смешению масла ТКп с диэлектрической жидкостью Midel 7131, как один из способов улучшения изоляционных свойств масла, в том числе снижение интенсивности осадкообразования. Основными компонентами синтетического эфира Midel 7131 являются сложные эфиры пентаэритрита и жирных кислот состава C₅-C₂₂.

Перед проведением испытаний пробы минерального масла ТКп и сложноэфирная жидкость Midel 7131 были подготовлены с помощью определенных методов очистки и дегазации. Смеси на основе минерального масла ТКп (далее - ММ) и синтетического эфира Midel 7131 (далее - СЭ) готовились при комнатной температуре с процентом содержания масла и эфира 5, 10, 20, 30 %. Опыты при разных температурах показали, что хорошо перемешанные смеси не расслаиваются и остаются гомогенными в диапазоне температур от минус 40 °С до плюс 250 °С.

Испытания полученных эфиромасляных смесей на электрофизические и физико-химические показатели проводили в соответствии с требованиями нормативных документов, указанные в СТО 34.01-23.1-001-2017. Результаты испытаний приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Свойства эфиромасляных смесей

Показатель	ММ	ММ:СЭ 95%:5%	ММ:СЭ 90%:10%	ММ:СЭ 80%:20%	ММ:СЭ 70%:30%	СЭ
Плотность при 20 °С (кг/м ³)	875	879	885	893	905	971
Вязкость кинематическая (мм ² /с)						
при +50 °С	7,6	8,1	8,3	8,8	8,9	14,5
при +40 °С	10,9	11,1	11,3	11,6	12,1	28,9
при -30 °С	992	1025	1057	1123	1188	1445
Температура вспышки (°С)	144	146	154	161	169	260
Класс промышленной чистоты	8	8	8	7	7	5
Поверхностное натяжение на границе фаз масло-вода (мН/м)	43,1	41,1	38,2	29,6	25,6	21,3

Оптическая мутность (m^{-1})	22,8	20,8	19,7	16,6	14,5	0,4
Пробивное напряжение (кВ)	63	64	66	67	69	79
Тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С (%)	0,2	0,3	0,4	0,4	0,7	2,1
Относительная диэлектрическая постоянная	2,13	2,19	2,26	2,41	2,48	3,01
Влагосодержание (г/г)	8,0	9,6	12,3	17,8	20,8	48,2
Кислотное число (мг КОН на 1 г масла)	0,008	0,008	0,009	0,010	0,010	0,012
Содержание антиокислительной присадки (% масс.)	0,24	0,23	0,20	0,18	0,15	не обнаруж.
Стабильность против окисления:						
-общая кислотность (мг КОН на 1 г масла)	0,17	0,09	0,05	0,05	0,04	0,07
-содержание осадка (% массы)	0,11	0,05	0,01	0,002	0,001	<0,001
-тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С	4,50	4,24	2,99	4,65	5,11	14,17
Индукционный период (ч)	16	38	248	>500	>500	>500
Коррозионная сера	присут.	присут.	отсут.	отсут.	отсут.	отсут.
Биоразлагаемость, %	1	-	7	13	21	83

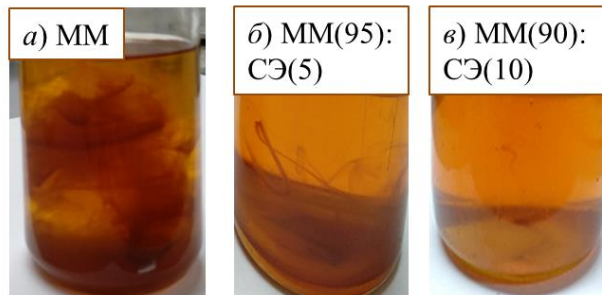


Рисунок 7 – Изменение характеристик минерального масла при добавлении синтетического сложного эфира

Добавление синтетической сложноэфирной жидкости Midel 7131 к трансформаторному маслу ТКп в количестве 10-30 % способствует улучшению физико-химических показателей трансформаторного масла: растворимость воды; пробивное напряжение; диэлектрическая проницаемость; температура вспышки; стабильность против окисления; индукционный период; оптическая мутность; класс промышленной чистоты; коррозионная активность, способность к биологическому разложению (Рисунок 7). Добавление эфира к маслу в количестве менее 10 % не оказывает существенного положительного эффекта на улучшение показателей масла ТКп. В то же время смесь масла с долей синтетического эфира более 30 % обладает повышенной вязкостью, плотностью, диэлектрическими потерями и понижается поверхностное натяжение на границе вода-жидкость.

В пятой главе представлены результаты исследований по изменению эксплуатационных свойств смесей после их продолжительного старения (2000 ч) в негерметичных и герметичных условиях при температуре 100 °С, а также после воздействия разрядных процессов. Внешний вид жидкостей, состаренных при различных условиях сильно отличается (Рисунок 8). В случае термоокислительного старения масла, синтетического эфира и смесей на их основе после 2000 ч воздействия агрессивных факторов (нагревание с доступом воздуха) мелкокристаллический осадок образуется в минеральном масле, а также смесях ММ(95):СЭ(5) и ММ(90):СЭ(10) (Рисунок 8, а, б, в). Смесей масла с долей эфира 20 % и 30 % по мере старения темнеют, но образование осадка не наблюдается. Продолжительное термическое старение исследуемых жидкостей без доступа воздуха при температуре 100 °С (нагревание без доступа воздуха) приводит к формированию хлопьевидного осадка в пробах минерального масла, а также смесях ММ(95):СЭ(5) и ММ(90):СЭ(10) (Рисунок 8, а, б, в, г). В смеси масла с долей эфира 20 % образуются твердые мелкодисперсные включения (Рисунок 8, в). При добавлении эфира в количестве 30 % смесь ММ(70):СЭ(30) темнеет, без формирования осадка (Рисунок 8, в).

В открытых сосудах (термоокислительное старение)



В герметичных сосудах (термическое старение)

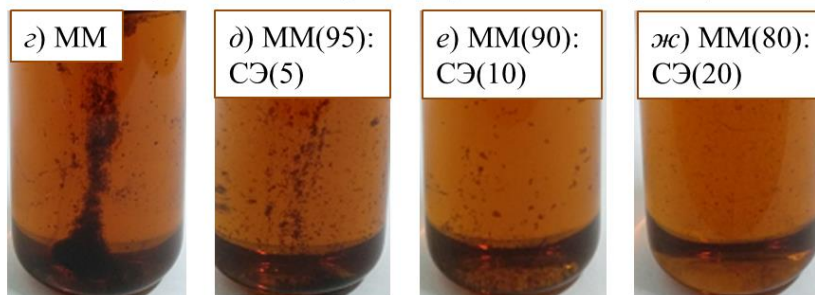


Рисунок 8 - Внешний вид масла и эфиромасляных смесей после продолжительного температурного воздействия

Таблица 6 - Изменения значений показателей качества диэлектрических жидкостей при продолжительном старении в разных условиях

Параметр	Условия старения	Изоляционная жидкость					
		ММ	ММ(95): СЭ(5)	ММ(90): СЭ(10)	ММ(80): СЭ(20)	ММ(70): СЭ(30)	СЭ
Оптическая мутность, M_1	с доступом воздуха	$\frac{42}{135}$	$\frac{40}{124}$	$\frac{38}{111}$	$\frac{34}{84}$	$\frac{31}{64,0}$	$\frac{1}{9}$
	без доступа воздуха	$\frac{42}{478}$	$\frac{40}{389}$	$\frac{38}{205}$	$\frac{34}{113}$	$\frac{31}{78}$	$\frac{1}{4}$
Количество частиц размером 5-10 мкм в 100 мл жидкости	с доступом воздуха	$\frac{899}{44849}$	$\frac{756}{10789}$	$\frac{685}{9796}$	$\frac{546}{773}$	$\frac{430}{664}$	$\frac{365}{545}$
	без доступа воздуха	$\frac{899}{65789}$	$\frac{756}{14568}$	$\frac{685}{10796}$	$\frac{546}{7569}$	$\frac{430}{1992}$	$\frac{365}{569}$
Тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С, %	с доступом воздуха	$\frac{0,2}{3,6}$	$\frac{0,3}{3,9}$	$\frac{0,4}{3,7}$	$\frac{0,4}{4,8}$	$\frac{0,7}{5,5}$	$\frac{2,1}{8,9}$
	без доступа воздуха	$\frac{0,2}{5,9}$	$\frac{0,3}{4,8}$	$\frac{0,4}{4,4}$	$\frac{0,4}{3,8}$	$\frac{0,7}{3,5}$	$\frac{2,1}{3,2}$
Эфирное число, мгКОН/г	с доступом воздуха	$\frac{2,2}{3,4}$	$\frac{16,7}{10,5}$	$\frac{38,5}{23,8}$	$\frac{62,4}{58,2}$	$\frac{95,3}{91,1}$	$\frac{293,5}{270}$
	без доступа воздуха	$\frac{2,2}{2,3}$	$\frac{16,7}{13,5}$	$\frac{38,5}{34,8}$	$\frac{62,4}{59,2}$	$\frac{95,3}{93,1}$	$\frac{293,5}{287,9}$
Поверхностное натяжение на границе «жидкость-вода», мН/м	с доступом воздуха	$\frac{43}{21}$	$\frac{39}{21}$	$\frac{25}{21}$	$\frac{26}{22}$	$\frac{26}{22}$	$\frac{21}{19}$
	без доступа воздуха	$\frac{43}{34}$	$\frac{39}{31}$	$\frac{25}{22}$	$\frac{26}{24}$	$\frac{26}{24}$	$\frac{21}{21}$
Содержание воды, г/г	с доступом воздуха	$\frac{8}{23}$	$\frac{10}{28}$	$\frac{12}{28}$	$\frac{18}{34}$	$\frac{21}{45}$	$\frac{37}{66}$
	без доступа воздуха	$\frac{8}{9}$	$\frac{10}{11}$	$\frac{12}{14}$	$\frac{18}{19}$	$\frac{21}{22}$	$\frac{37}{38}$

Пробивное напряжение, кВ	с доступом воздуха	$\frac{63}{17}$	$\frac{64}{13}$	$\frac{66}{38}$	$\frac{67}{49}$	$\frac{69}{54}$	$\frac{79}{70}$
	без доступа воздуха	$\frac{63}{45}$	$\frac{64}{56}$	$\frac{66}{61}$	$\frac{67}{63}$	$\frac{69}{66}$	$\frac{79}{77}$
Температура вспышки, °С	с доступом воздуха	$\frac{144}{144}$	$\frac{146}{145}$	$\frac{154}{155}$	$\frac{161}{162}$	$\frac{169}{169}$	$\frac{260}{260}$
	без доступа воздуха	$\frac{144}{144}$	$\frac{146}{146}$	$\frac{154}{154}$	$\frac{161}{162}$	$\frac{169}{170}$	$\frac{260}{260}$

Примечание: в числителе - значение показателя в абсолютной величине до старения; в знаменателе – значение показателя в абсолютной величине после 2000 ч старения.

В целом существенные ухудшения показателей качества происходят при продолжительном нагревании (вне зависимости от условий - с доступом воздуха или без доступа воздуха) минерального масла, а также смесей с содержанием синтетического эфира 5 % и 10 %. Сравнивая изменения показателей качества (МУТ, СЧ(5-10), ТАН, ЭЧ, ПН, W, U_{пр}), жидкостей, измеренные при продолжительном воздействии высокой температуры в герметичных условиях и в открытых сосудах можно отметить, что старение смесей масла с долей эфира 20 % и 30 % протекает гораздо медленнее (Таблица 6).

Термическая деструкция жидкостей была также оценена с помощью ИК-спектроскопии. Для примера на рисунке 9 приведены ИК-спектры эфиромасляной смеси ММ(90):СЭ(10) до и после старения. В ходе окисления эфиромасляных смесей интенсивность характеристических полос карбонильной группы С=О (1747 см⁻¹) и сложноэфирной группы С(=О)-О-С (1161 см⁻¹) уменьшается, в то время как интенсивность поглощения в области частот СН-группы (2920 см⁻¹) остается практически неизменной. Для оценки степени разложения смесей масла и эфира предложено понятие индекса деструкции (ИД_{СМ}), который рассчитывается по формуле 8, учитывающей изменение оптических плотностей на полосе группы С=О и группы С(=О)-О-С.

$$\text{ИД}_{\text{СМ}} = \frac{\Delta D_{\text{C=O}} + \Delta D_{\text{C(=O)-O-C}}}{D_{\text{C-H}} + D_{\text{C=O}} + D_{\text{C(=O)-O-C}}} = \frac{\Delta D_{1747} + \Delta D_{1161}}{D_{2923} + D_{1747} + D_{1161}} \quad (8)$$

где $\Delta D_{1747} = D_{1747}^1 - D_{1747}^2$ (D_{1747} - оптическая плотность полосы поглощения 1747 см⁻¹, характерная для сложноэфирных соединений; D_{1747}^1 - значение оптической плотности до окисления, D_{1747}^2 - значение оптической плотности после окисления); $\Delta D_{1161} = D_{1161}^1 - D_{1161}^2$ ($D_{\text{C(=O)-O-C}}$ - оптическая плотность полосы поглощения 1161 см⁻¹, характерная для алифатических эфиров; D_{1161}^1 - значение оптической плотности до окисления, D_{1161}^2 - значение оптической плотности после окисления); $D_{\text{C-H}}$ - оптическая плотность полосы поглощения 2923 см⁻¹, характерная для предельных УВ (алканов)).

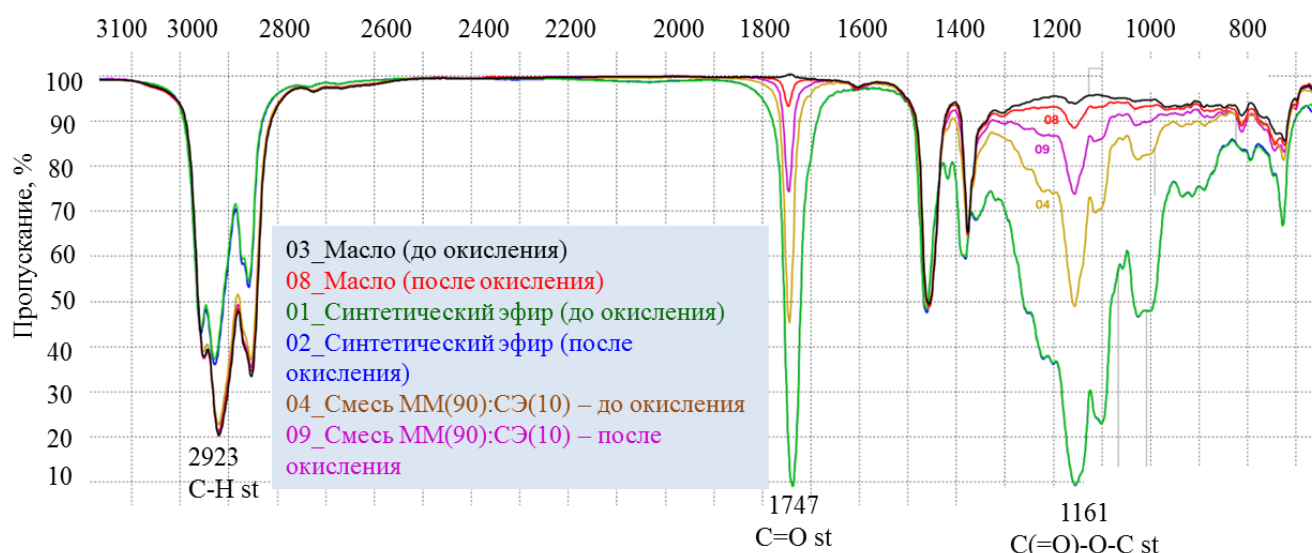


Рисунок 9 - ИК-спектры диэлектрических жидкостей до и после термоокисления

Увеличение значения ID_{CM} по мере старения изоляционных жидкостей свидетельствует о разрушении одних соединений и об образовании других соединений. Согласно полученным значениям индекса деструкции смесей добавление синтетического эфира к трансформаторному маслу усиливает его химическую стабильность, как в герметичных условиях старения (Рисунок 10, а), так и в открытых сосудах с доступом воздуха (Рисунок 10, б). Особенно улучшение противоокислительных свойств масла ТКп происходит в смеси с долей синтетического эфира 20 % и 30 %. В этом случае срок службы жидкой изоляции по сравнению с маслом увеличится на 43 % и 68 %, а в герметичных условиях на 46 % и 69 %.

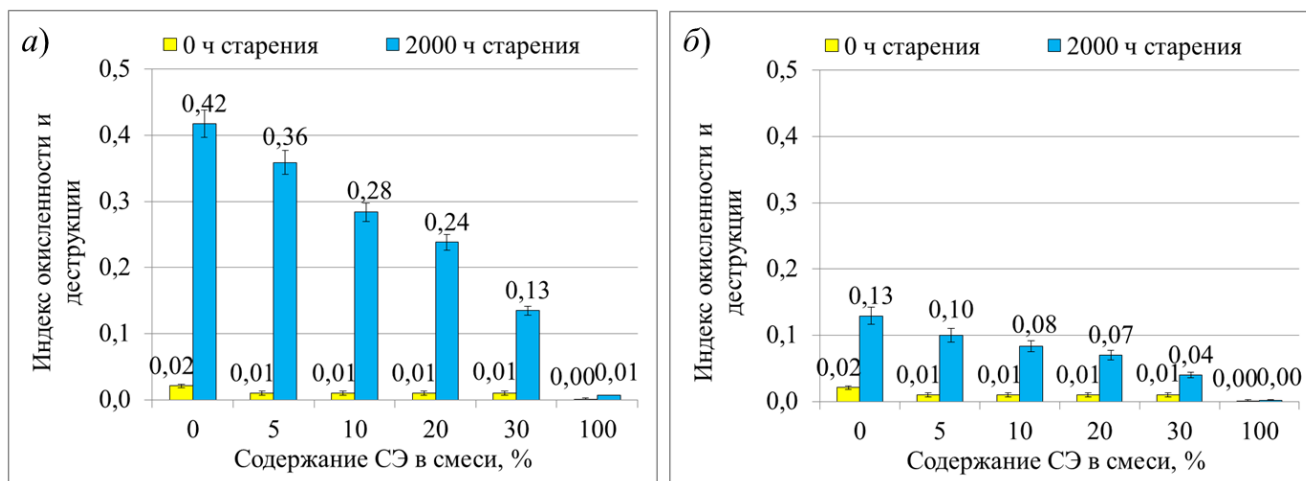


Рисунок 10 - Значения индексов деструкции изоляционных жидкостей до и после продолжительного термического старения при температуре 100 °С: а) без доступа воздуха; б) с доступом воздуха

С помощью, разработанной нами методики, базирующейся на газовой хроматографии, был проведен расширенный анализ газов, растворенных в диэлектрических жидкостях. Впервые установлены коэффициенты растворимости Оствальда газов в диэлектрических эфиромасляных смесях.

Отмечено, что воздействие высокой температуры (Таблица 7) и электрических разрядов (Таблица 8) на эфиромасляные смеси приводит к образованию следующих газов: водорода H_2 ; сумма углеводородных газов (метан CH_4 , этан C_2H_6 , этилен C_2H_4 , ацетилен C_2H_2 , пропан C_3H_8 , пропилен C_3H_6 , метилацетилен C_3H_4 , бутан C_4H_{10} , бутен C_4H_8); оксид углерода CO ; диоксид углерода CO_2 .

Таблица 7 - Образование газов в жидкостях до и после термического воздействия

Компонент	Условие	Концентрация газов, ppm					
		ММ	ММ(95): СЭ(5)	ММ(90): СЭ(10)	ММ(80): СЭ(20)	ММ(70): СЭ(30)	СЭ
Водород H_2	до	0	0	0	0	0	0
	после	31,2	7,1	3,4	0	0	0
Сумма УВГ	до	28,7	23,5	22,9	19,6	16,3	5,6
	после	253,0	227,6	188,6	144,5	117,0	27,6
Оксид углерода CO	до	5,4	6,1	6,8	7,8	9,0	10,
	после	106,7	97,8	90,4	75,8	61,2	20,3
Оксид углерода CO_2	до	10,4	11,8	12,3	13,0	13,5	14,0
	после	288,2	277,5	271,5	247,0	223,8	168,3

Наблюдается следующая тенденция газообразования в жидкостях при их термической деструкции: с увеличением доли синтетического эфира в смеси с трансформаторным маслом под влиянием высокой температуры образование газов заметно снижается. Так, общее содержание газов (водород H_2 , метан CH_4 , этан C_2H_6 , этилен C_2H_4 , ацетилен C_2H_2 , пропан C_3H_8 , пропилен C_3H_6 , метилацетилен C_3H_4 , бутан C_4H_{10} , бутен C_4H_8 , оксида углерода CO , диоксида углерода CO_2) в трансформаторном масле составило 679 ppm. В смесях с объемной долей эфира 10 % (610 ppm), 20 % (467 ppm) и 30 % (402 ppm) количество газов в процессе термического старения образовалось почти на 10-41 % меньше, чем в масле (Таблица 8).

Таблица 8 - Образование газов в жидкостях до и после разрядных процессов

Компонент	Условие	Концентрация газов, ppm					
		ММ	ММ(95): СЭ(5)	ММ(90): СЭ(10)	ММ(80): СЭ(20)	ММ(70): СЭ(30)	СЭ
Водород H_2	до	0	0	0	0	0	0
	после	8,3	7,1	6,5	6,4	5,3	4,9
Сумма УВГ	до	48,7	41,5	42,9	43,2	42,4	11,6
	после	138,8	137,1	134,6	91,6	77,6	57,0
Оксид углерода CO	до	19,5	18,8	18,3	18,1	18,1	14,0
	после	131,3	117,5	104,9	89,7	78,4	34,5
Оксид углерода CO_2	до	139,1	147,8	165,0	178,0	213,0	269,0
	после	1489,6	1116,1	706,1	639,1	617,8	562,9

Воздействие разрядных процессов в модельных условиях, приводит к образованию небольшого количества водорода во всех жидкостях – масло, эфир и их

смеси (от 4,9 ppm до 8,3 ppm). В наибольшем количестве генерируются углеводородные газы (от 57 до 139 ppm). В трансформаторном масле во время разрядных процессов в больших количествах синтезируются оксид (131 ppm) и диоксид углерода (1490 ppm). В целом тенденция газообразования, следующая: с увеличением доли синтетического эфира в смеси с трансформаторным маслом под влиянием разрядных процессов образование газов заметно снижается. Так, общее содержание газов (водород H_2 , метан CH_4 , этан C_2H_6 , этилен C_2H_4 , ацетилен C_2H_2 , пропан C_3H_8 , пропилен C_3H_6 , метилацетилен C_3H_4 , бутан C_4H_{10} , бутен C_4H_8 , оксида углерода CO , диоксида углерода CO_2) в трансформаторном масле после воздействия разрядов составило 1768 ppm. В смесях с объемной долей эфира 20 % (827 ppm) и 30 % (779 ppm) количество газов под влиянием разрядов образовалось почти на 50 % меньше, чем в масле (Таблица 8).

В шестой главе представлены результаты исследования по влиянию эфиромасляных смесей на глубину деструкции бумажной изоляции. Оценка проводилась по изменению степени полимеризации (СП).

В качестве бумажной изоляции для эксперимента была взята электроизоляционная крепированная бумага (с1 К51-10), имеющая плотность $0,42 \text{ кг/дм}^3$ и толщину 0,45 мм. Высушенные образцы бумаги (до остаточного влагосодержания 1,5 %) и подготовленные в виде полос (шириной 2 см и высотой 5 см), погружались в эфиромасляные смеси. Старение бумажной изоляции проводилось при температуре 90°C , 110°C и 130°C в течение 2000 ч в герметичных сосудах.

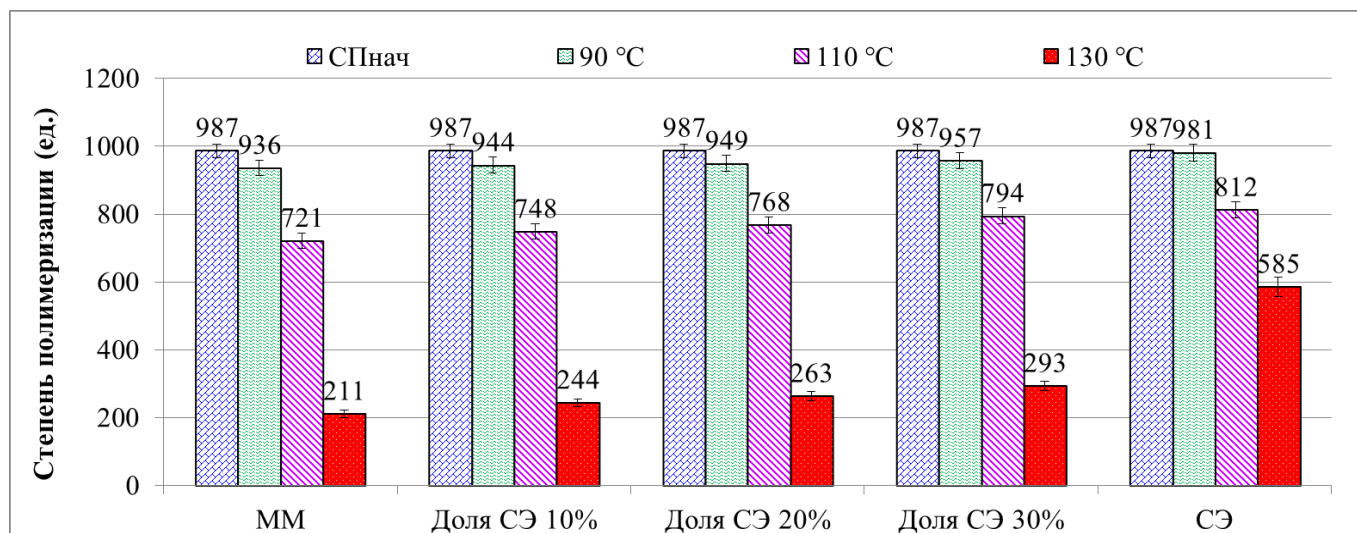


Рисунок 11 - Значение СП крепированной бумаги после 2000 ч старения

На рисунке 11 представлены значения СП крепированной бумаги, измеренные в процессе ее старения при разных температурах. Добавление синтетического эфира к минеральному маслу в количестве более 10 % по объему улучшает термическую стабильность бумаги, погруженной в эти смеси (при температуре 110°C - на 4-10 %; при температуре 130°C - на 16-36 % относительно к значению СП бумаги, состаренной в масле ТКп). Положительное влияние синтетического эфира в смесях с маслом на характеристики целлюлозной изоляции фиксируются и при визуальном осмотре образцов состаренной крепированной бумаги (Рисунок 12).



100% ММ ММ(90):СЭ(10) ММ(80):СЭ(20) ММ(70):СЭ(30) СЭ

Рисунок 12 - Внешний вид образцов электроизоляционной крепированной бумаги после 2000 ч старения в диэлектрических смесях при температуре 130 °С

По значениям СП и H (где H - это продолжительность старения) построены кинетические зависимости в координатах « $\ln(\text{СП}) - H$ » и рассчитаны константы скоростей деполимеризации целлюлозы (Таблица 9). Используя полученные значения $k_{\text{СП}}$ построена зависимость значений констант скоростей реакции разложения целлюлозы от абсолютной температуры в аррениусовых координатах « $\ln(k_{\text{СП}}) - 1/T$ » и рассчитана энергия активации E_a реакции разложения целлюлозной изоляции при ее старении в различных жидкостях (Рисунок 13).

Таблица 9 - Константы скоростей деструкции крепированной бумаги

ИЖ	Значение константы скоростей разложения целлюлозы ($k_{\text{СП}}$) [ч^{-1}] при температуре		
	90 °С	110 °С	130 °С
ММ	$2,68 \cdot 10^{-5}$	$1,57 \cdot 10^{-4}$	$7,72 \cdot 10^{-4}$
ММ(95):СЭ(5)	$2,72 \cdot 10^{-5}$	$1,60 \cdot 10^{-4}$	$7,86 \cdot 10^{-4}$
ММ(90):СЭ(10)	$2,25 \cdot 10^{-5}$	$1,39 \cdot 10^{-4}$	$7,16 \cdot 10^{-4}$
ММ(80):СЭ(10)	$1,94 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-4}$	$6,71 \cdot 10^{-4}$
ММ(70):СЭ(30)	$1,55 \cdot 10^{-5}$	$1,09 \cdot 10^{-4}$	$6,28 \cdot 10^{-4}$
СЭ	$3,28 \cdot 10^{-6}$	$3,43 \cdot 10^{-5}$	$2,70 \cdot 10^{-4}$

Применяя уравнение 10 можно получить константы скорости $k_{\text{СП}}$ деполимеризации целлюлозной изоляции для других температур - выше 130 °С или ниже 90 °С.

$$\ln(k_{\text{СП}_2}) = \ln(k_{\text{СП}_1}) \pm \frac{E_a(T_2 - T_1)}{RT_1T_2} \quad (10)$$

где $k_{\text{СП}_2}$ - константа скорости реакции при температуре T_2 ; $k_{\text{СП}_1}$ - константа скорости реакции при температуре T_1 . Если $T_2 > T_1$, то в уравнение 10 перед дробным выражением стоит знак плюс, а если $T_2 < T_1$ - то минус.

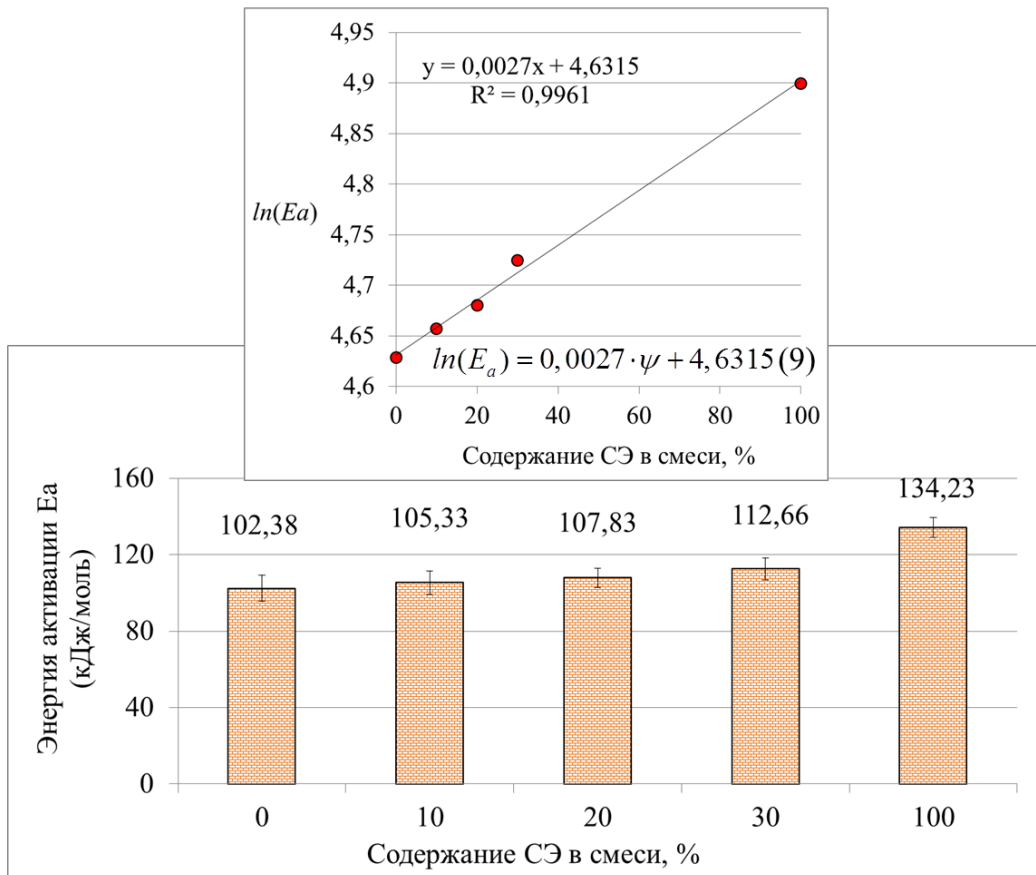


Рисунок 13 - Значение энергии активации E_a реакции деполимеризации бумаги к_{СП} при термическом старении ее в различных диэлектрических жидкостях

Кинетическая зависимость в координатах « $\ln(\text{СП}) - H$ », отражающей скорость деструкции крепированной изоляционной бумаги при различных температурах описывается следующим уравнением:

$$\ln(\text{СП}_2) = \ln(\text{СП}_1) - k_{\text{СП}} \cdot H \quad (11)$$

где СП_2 - степень полимеризации в момент времени H ; СП_1 - начальное значение СП (для новой целлюлозы) или текущее значение (для целлюлозной изоляции из работающего трансформатора); $k_{\text{СП}}$ - константа скорости деполимеризации целлюлозы из таблицы 9.

По уравнению 11 и константы $k_{\text{СП}}$ получен прогнозируемый срок службы бумажной изоляции в смесях масла с содержанием эфира 5-30 % (Таблица 10).

При температуре эксплуатации 60-80 °С бумага в эфиромасляной смеси (10 % и 20 %) прослужит в 1,3-1,6 раза дольше, чем пропитанная трансформаторным маслом (Таблица 10). Наиболее благоприятные условия для продолжительной эксплуатации бумаги являются эфиромасляные смеси с долей эфира 30 %. В этом случае износостойкость бумажной изоляции увеличивается почти в 2 раза по сравнению со сроком службы бумаги в трансформаторном масле. Иными словами, повышается долговечность и надежность использования изоляционных материалов «бумага-жидкость» в электрооборудовании.

Таблица 10 - Прогнозируемый срок службы изоляционной крепированной бумаги при эксплуатации в интервале температур от 50 °С до 130 °С

Т, °С	Срок службы изоляционной бумаги [год], пропитанной изоляционными жидкостями					
	ММ	ММ(95): СЭ(5)	ММ(90): СЭ(10)	ММ(80): СЭ(20)	ММ(70): СЭ(30)	СЭ
50	388,5	381,6	521,7	667,7	1019,5	11715,7
60	123,9	121,7	160,9	200,4	289,9	2616,0
70	42,2	41,5	53,2	64,5	88,7	637,5
80	15,3	15,0	18,7	22,1	29,0	168,3
90	5,9	5,8	7,0	8,1	10,1	47,8
100	2,4	2,3	2,7	3,1	3,7	14,5
110	1,0	1,0	1,1	1,3	1,4	4,6
120	0,4	0,4	0,5	0,5	0,6	1,6
130	0,20	0,20	0,22	0,23	0,25	0,58

В седьмой главе изучено поведение эфиромасляных смесей с разным влагосодержанием при переходе через ноль в процессе их охлаждения и нагревания. Охлаждение образцов масла проводилось в диапазоне от плюс 60 °С до минус 20 °С, а нагревание от минус 20 °С до плюс 60 °С. В процессе охлаждения и нагревания проб жидкостей проводили измерение электрической прочности.

На характер зависимости $U_{пр} = f(T)$ в процессе охлаждения (от +60 °С до -20 °С) существенное влияние оказывает содержание воды в диэлектрике (Рисунок 14). Наиболее критическое снижение в области низких температур (от плюс 10 °С до минус 10 °С) происходит в масле и смеси ММ(90):СЭ(10) с высоким содержанием влаги.

Визуальные наблюдения показывают, что при переходе через 0 °С в процессе охлаждения жидкостей в области межэлектродного пространства для масла с концентрацией воды 45 г/т (Рисунок 15, а) и смеси масла с долей эфира 10 %, в котором содержится 45 г/т воды (Рисунок 15, б), наблюдается формирование «ледяного облака». Подобного эффекта в образцах смесей масла с 20 % и 30 % содержанием сложноэфирной жидкости, несмотря на большую концентрацию воды (84 г/т и 80 г/т соответственно) не было зафиксировано.

Такое критическое понижение пробивного напряжения жидкостей при переходе через ноль связано с переходом воды из растворенного состояния в эмульсионное. Как известно, с понижением температуры предельная растворимость воды в диэлектрических жидкостях значительно снижается. Значения, полученные расчетным путем с использованием уравнений 12-16, подтверждают данный факт (Таблица 11).

$$\text{ММ} \quad \lg(C_{H_2O}) = 7,6080 - 1603 / (T + 233,856) \quad (12)$$

$$90 \% \text{ ММ} + 10 \% \text{ СЭ} \quad \lg(C_{H_2O}) = 6,5489 - 1212,12 / (T + 233,856) \quad (13)$$

$$80 \% \text{ ММ} + 20 \% \text{ СЭ} \quad \lg(C_{H_2O}) = 5,3654 - 773,98 / (T + 233,856) \quad (14)$$

70 % ММ+30 % СЭ

$$\lg(C_{H_2O}) = 5,2661 - 678,51 / (T + 233,856) \quad (15)$$

СЭ

$$\lg(C_{H_2O}) = 5,4986 - 589,15 / (T + 233,856) \quad (16)$$

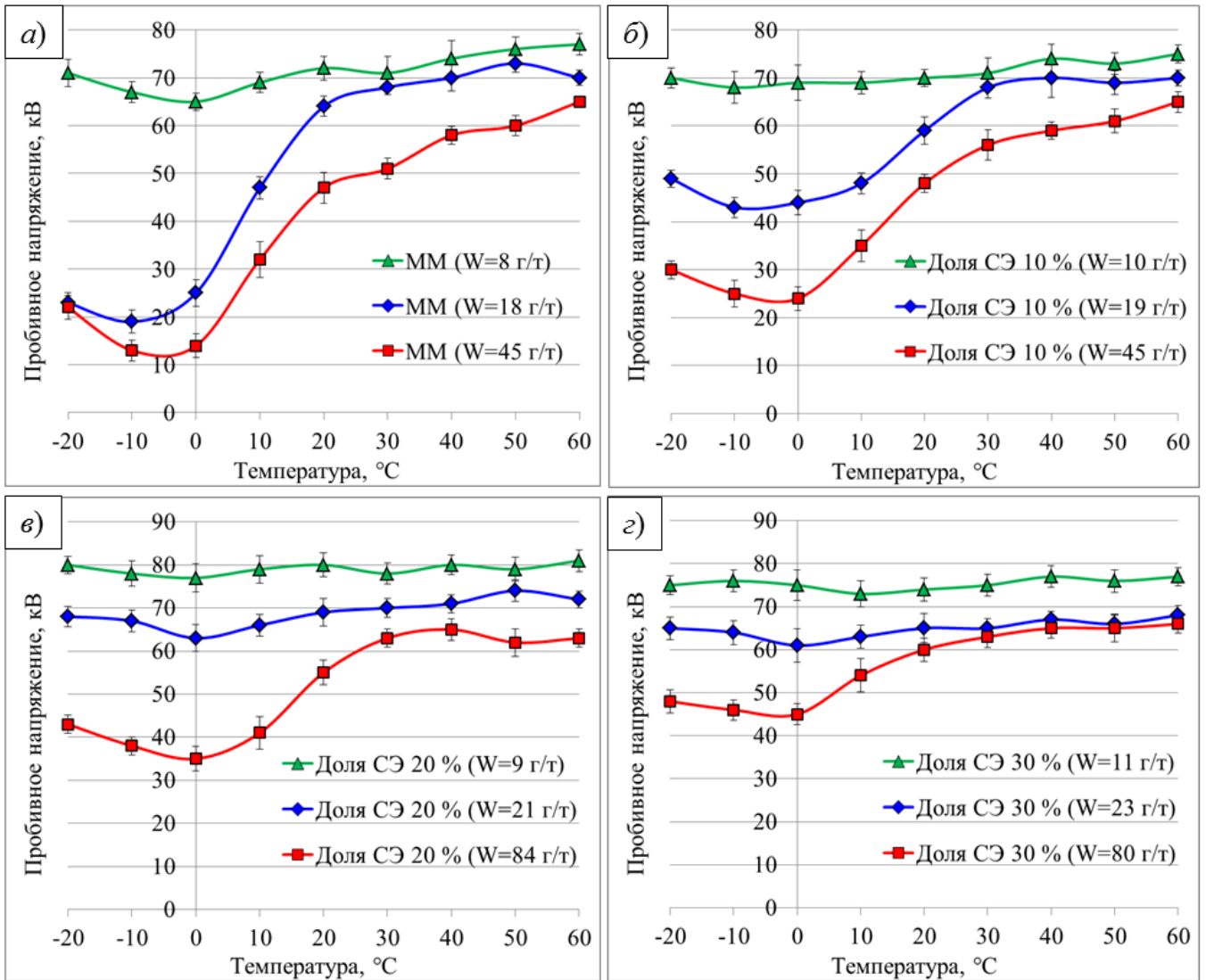


Рисунок 14 – Зависимость $U_{пр}$ жидкостей с разным содержанием воды от температуры в процессе охлаждения от плюс 60 °С до минус 20 °С

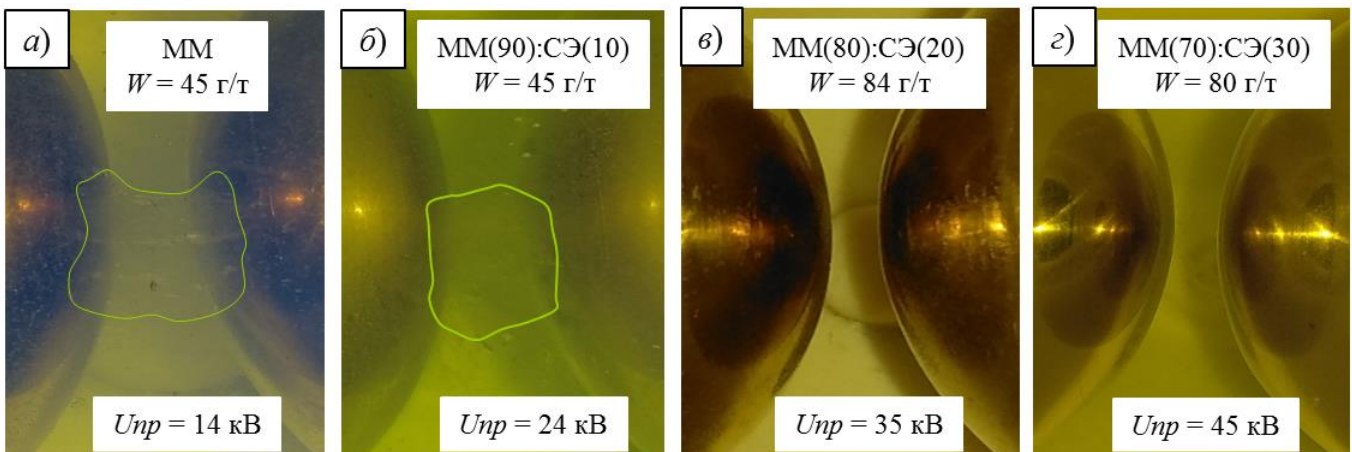
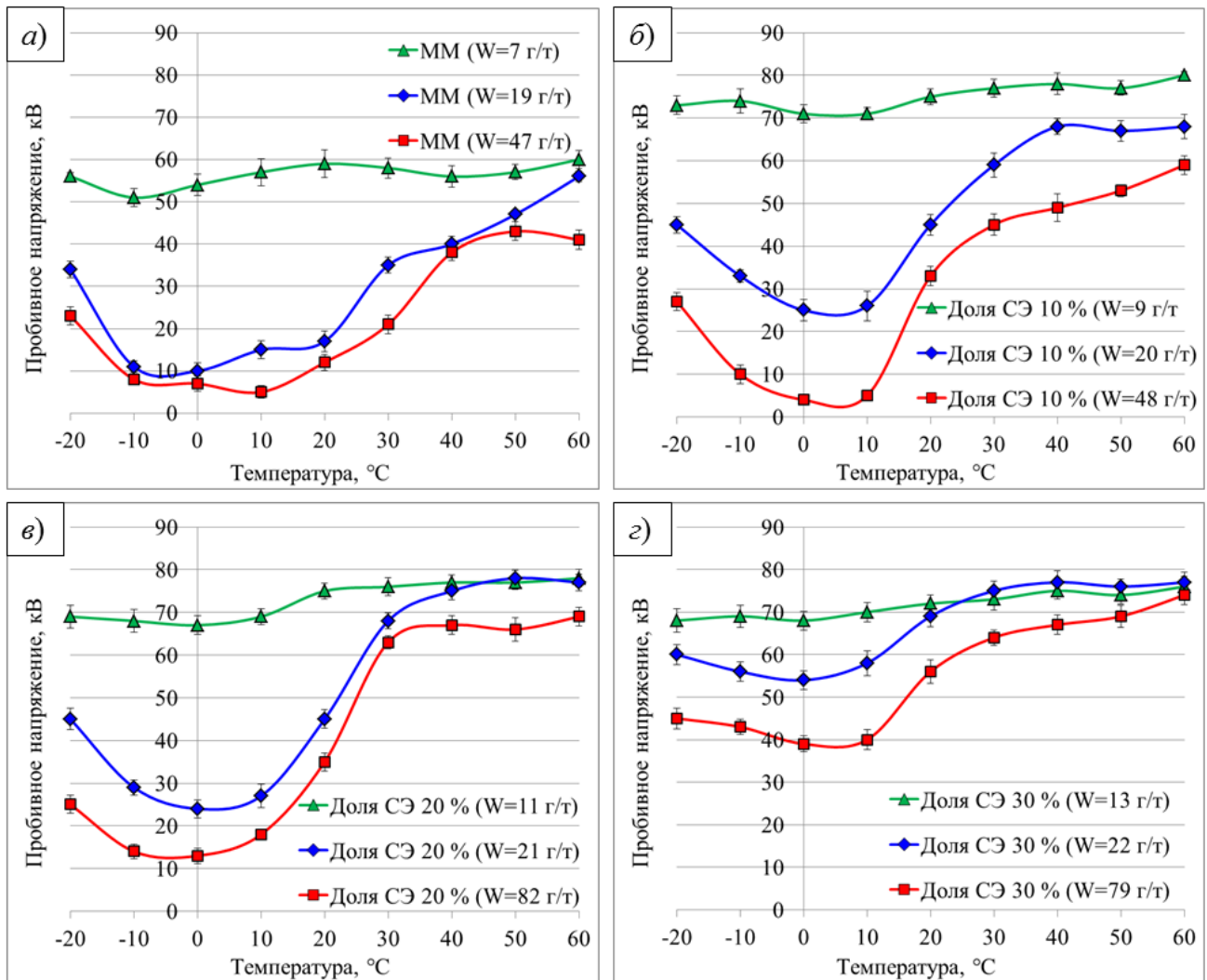


Рисунок 15 – Состояние изоляционных жидкостей при переходе через 0 °С в процессе охлаждения от плюс 60 °С до минус 20 °С

Таблица 11 – Предельная растворимость воды в жидкостях (уравнения 12-16)

Изоляционная жидкость	Температура Т (°C)									
	60	50	40	30	20	10	0	-10	-20	
ММ	142,2	91,4	56,8	34,1	19,7	10,8	5,7	2,8	1,3	
ММ(90):СЭ(10)	265,5	190,0	132,7	90,2	59,4	37,9	23,2	13,6	7,6	
ММ(80):СЭ(20)	538,9	435,3	346,1	270,4	207,3	155,4	113,7	80,9	55,8	
ММ(70):СЭ(30)	905,8	751,1	614,4	494,9	391,9	304,5	231,5	171,8	124,0	
СЭ	3116,8	2649,0	2224,8	1844,0	1505,9	1209,6	953,5	735,8	554,3	

Рисунок 16 – Зависимость $U_{пр}$ жидкостей с разным содержанием воды от температуры в процессе нагревания от минус 20 °C до плюс 60 °C

При переходе через 0 °C в процессе нагревания (Рисунок 16) сильно увлажненного масла ($W=47$ г/г) и смеси ММ(90):СЭ(10) с $W=48$ г/г в диапазоне температур от минус 10 °C до 0 °C между электродами в ячейке пробойника образуется ледяной мостик (Рисунок 17, б и в). При дальнейшем нагревании жидкостей происходит постепенное плавление ледяного мостика и формируется мостик из воды, также соединяющий два латунных электрода между собой (Рисунок 18, а). В данном

промежутке температур (от $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$) пробивное напряжение сильно увлажненных жидкостей имеет критическое значение: 5-12 кВ и 4-33 кВ (Рисунок 16). После нескольких серий пробоев при температуре от плюс $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ водяной мостик разрушается. В относительно сухой смеси масла и эфира (10 %) с содержанием влаги 9 г/т и 20 г/т частицы льда не зафиксированы. В пробах масла с долей эфира 20 % и 30 % (Рисунок 17, г), включая смеси с высоким влагосодержанием (82 и 79 г/т соответственно), образование ледяных включений не происходит.

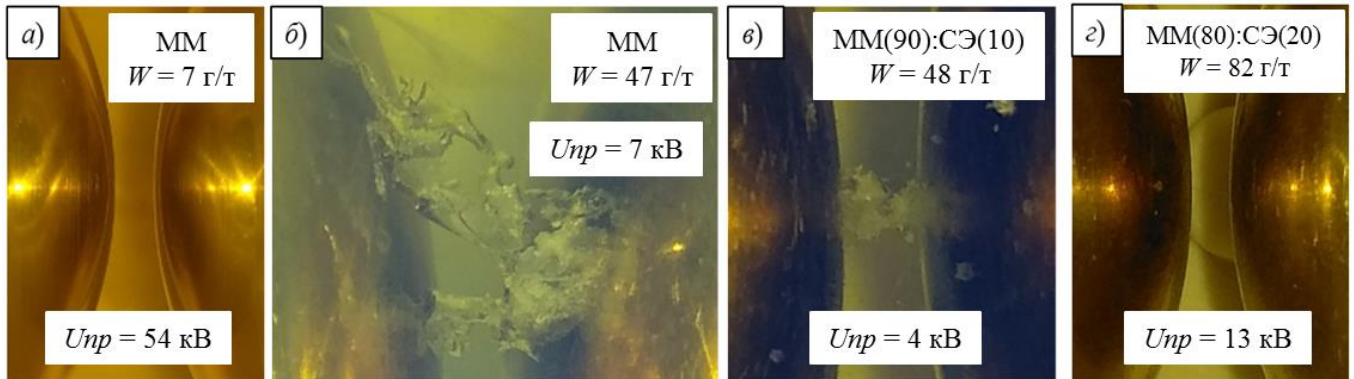


Рисунок 17 – Состояние изоляционных жидкостей при переходе через $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ в процессе нагревания от минус $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ до плюс $60\text{ }^{\circ}\text{C}$

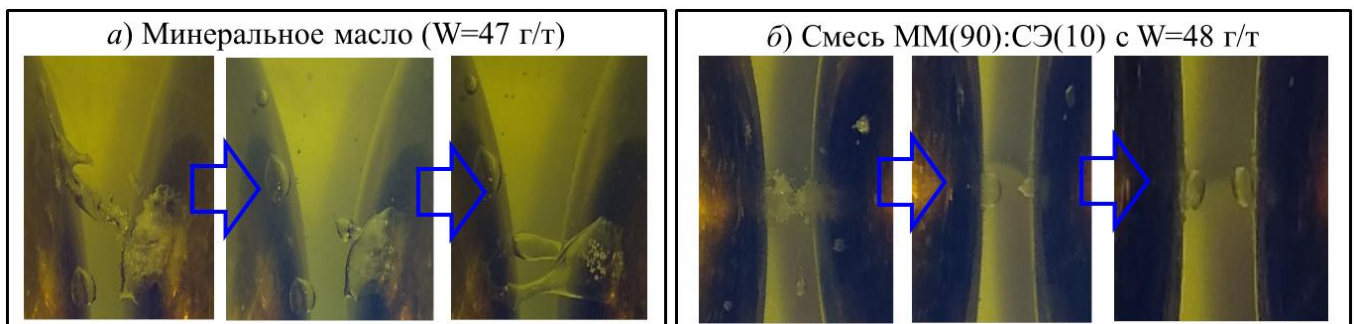


Рисунок 18 - Этапы разрушения ледяного мостика в процессе нагревания от минус $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ до плюс $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ под влиянием переменного напряжения

Таким образом, добавление синтетического эфира в количестве 20-30 % по объему к неполярному трансформаторному маслу значительно увеличивают растворимость воды и, как следствие, снижает вероятность образования ледяных или водяных мостиков в изоляционных промежутках и предотвращает падение $U_{пр}$ изоляции до критических значений.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ И ВЫВОДЫ

Итогом проведенных исследований являются следующие основные результаты:

1. На основе базы данных осуществлен корреляционно-регрессионный анализ результатов испытаний масла по традиционным физико-химическим показателям за многолетний период работы высоковольтных трансформаторов (1990-2021 гг.) в зависимости от вида высоковольтного электрооборудования, класса напряжения, марки масла. Выявлено, что изменение физико-химических показателей (ТАН, КЧ, И) масла разных марок (ТКп и ГК) в процессе эксплуатации в силовых трансформаторах с пленочной защитой описывается уравнением линейной регрессии,

а в измерительных трансформаторах со «свободным дыханием» - уравнением экспоненциальной регрессии. Последнее обуславливает возможность применения этих показателей для определения скорости старения и прогнозирования состояния изоляционного масла высоковольтного маслонаполненного оборудования в процессе его эксплуатации.

2. Предложен алгоритм получения кинетических кривых «ФХ параметр - срок эксплуатации ЭО». При этом выявлена наиболее практически значимая модель процесса старения «содержание ионола - срок эксплуатации», позволяющая с высокой достоверностью определять степень износа (старения) изоляции и прогнозировать остаточный срок службы изоляции в зависимости от вида электрооборудования, класса напряжения, марки масла.

3. С помощью разработанных диссертантом методик проведен расширенный анализ продуктов старения трансформаторного масла из баков силовых трансформаторов и измерительных трансформаторов тока. Применение высокоселективного метода хромато-масс спектрометрии позволило установить наличие в эксплуатационном масле продуктов окислительного разложения ингибитора окисления – ионола, а именно 2,6-ди-трет-бутилфенол; 2,6-ди-трет-бутил-р-бензохинон, обладающих антиокислительными свойствами и продолжающие выполнять функции ионола. При этом наибольшее их количество содержится в ароматическом масле ТКп.

4. По адаптированной методике определено перекисное число в рабочих пробах масла ТКп и ГК из баков силовых и измерительных трансформаторов тока. Анализ полученных результатов выявил, что значение ПЧ в пробах масла с низким содержанием ионола (менее 0,1 % масс.) в 2-4 раза выше, чем в масле с концентрацией присадки более 0,1 % масс. При этом наибольшее количество перекисных соединений обнаружено в масле ГК (в 3-4 раза больше, чем в масле ТКп). Экспериментально показано негативное влияние перекисных соединений на электрическую прочность трансформаторного масла, а именно, на масло с относительно высоким ПЧ (более 8 ммоль(1/2O/кг масла) и влагосодержанием (более 40 г/т), которое имеет пробивное напряжение в 1,5 раза ниже, чем только увлажненное масло. Кроме того, в увлажненном масле с высоким ПЧ при подаче высокого переменного напряжения между электродами фиксируется очень интенсивная и затяжная дуга.

5. Проведено исследование восковых отложений, взятых из разных частей демонтированных высоковольтных вводов. По адаптированной методике в осадках определено перекисное число. Специальный эксперимент показал, что электрическая прочность электрокартона с воскообразными отложениями снижается на 31-62 % по сравнению с чистым электрокартоном.

6. Предложены эффективные способы улучшения физико-химических параметров за счет усиления химической стабильности трансформаторного масла в эксплуатации, и, как следствие, улучшению электроизоляционных свойств и повышения долговечности и надежности электроизоляционных материалов. В частности, химическую стабильность изоляционного парафинового масла, содержащее пероксидированные углеводороды, предложено усилить путем одновременного ингибирования его двумя присадками - ионолом (концентрация 0,2 % масс) и 2,6-ди-трет-бутилфенолом (концентрация 0,2 % масс). В этом случае

проявляется эффект синергизма и износостойкость масла увеличивается почти в 4 раза по сравнению с периодом окисления масла, ингибированного только ионолом.

7. С целью поиска оптимального способа усиления химической стабильности трансформаторного масла ТКп, характеризующегося повышенным осадкообразованием, проведены опыты по смешиванию масла с синтетической сложноэфирной жидкостью Midel 7131. Показано, что добавление синтетической сложноэфирной жидкости Midel 7131 к трансформаторному маслу ТКп в количестве 10-30 % способствует улучшению ряда физико-химических показателей трансформаторного масла (растворимость воды; пробивное напряжение; диэлектрическая проницаемость; температура вспышки; стабильность против окисления, оптическая мутность, класс промышленной чистоты; коррозионная активность; биоразлагаемость).

8. В опытах по продолжительному старению эфиромасляных смесей выяснено, что химическая стабильность склонного в высокой степени к осадкообразованию трансформаторного масла ТКп, заметно улучшается при смешивании его с синтетическим эфиром в соотношении ММ : СЭ равном 80 % : 20 % по объему (в открытых системах) и 70 % : 30 % по объему (в герметичных условиях). Такие пропорции смешивания масла и эфира являются залогом повышения долговечности и надежности эксплуатации жидкой изоляции в электрооборудовании.

9. Проведено исследование структурно-группового состава эфиромасляных смесей до и после их продолжительного старения в разных условиях с применением ИК-спектроскопии. Для оценки степени разложения смесей масла и эфира введено понятие индекса деструкции (ИДСМ), который рассчитывается по специальной формуле, учитывающей изменение оптических плотностей на полосе группы С=О и группы С(=О)-О-С. Данный показатель для оценки качества эфиромасляных смесей в процессе их старения предложен нами впервые. Согласно полученным значениям индекса деструкции смесей добавление синтетического эфира к трансформаторному маслу усиливает его химическую стабильность, как в герметичных, так и в негерметичных условиях старения. Особенно улучшение противоокислительных свойств масла ТКп происходит в смеси с долей синтетического эфира 20 % и 30 %. В этом случае срок службы жидкой изоляции по сравнению с самим маслом увеличится на 43 % и 68 %, а в герметичных условиях на 46 % и 69 %.

10. Установлено, что после воздействия разрядных процессов и термического воздействия генерируются газы, такие как водород, углеводороды состава C_1 , C_2 , C_3 и C_4 , оксид и диоксид углерода. При этом в наибольшем количестве они образуются в самом трансформаторном масле. С увеличением доли синтетического эфира в смеси с трансформаторным маслом под влиянием разрядных процессов образование газов снижается на 22-55 % по сравнению с газообразованием в трансформаторном масле, а в процессе термического старения количество газов образуется на 10-41 % меньше, чем при старении самого масла.

11. Впервые в настоящей работе определены коэффициенты растворимости (Оствальда) газов (14 компонентов: водород - H_2 , метан - CH_4 , ацетилен - C_2H_2 , этилен - C_2H_4 , этан - C_2H_6 , оксид углерода - CO , диоксид углерода - CO_2 , кислород - O_2 , азот - N_2 , пропан - C_3H_8 , пропилен - C_3H_6 , пропин - C_3H_4 , н-бутан - C_4H_{10} , бутен-1 - C_4H_8), растворенных в смесях трансформаторного масла ТКп и сложноэфирной диэлектрической жидкости Midel 7131.

12. Показано, что добавление синтетического эфира к минеральному маслу ТКП в количестве более 10 % по объему улучшает термическую стабильность не только самого масла, но и бумаги, погруженной в эти смеси (при температуре 110 °С - на 6-10 %; при температуре 130 °С - на 16-39 % относительно значения СП бумаги, состаренной в масле ТКп). Предложено уравнения для определения прогнозируемого срока и остаточного ресурса бумажной изоляции при старении ее в эфиромасляных смесях аналитическим способом. С использованием полученного уравнения рассчитано, что при температуре 60-80 °С изоляционная бумага в эфиромасляной смеси (10 % - 30 %) прослужит в 1,4-2,3 раза дольше, чем пропитанная трансформаторным маслом.

13. Изучено влияние температуры на пробивное напряжение увлажненных изоляционных смесей масла и синтетического эфира в процессе охлаждения в диапазоне температур от +60 °С до -20 °С, а также в процессе нагревания от -20 °С до +60 °С. Установлено, что наиболее низкая электрическая прочность масла и эфиромасляных смесей в процессе охлаждения регистрируется в промежутке от +10 °С до -10 °С. В случае нагревания электрическая прочность жидкостей имеет минимальное значение в области температур от -10 °С до +20 °С (для масла) и от -10 °С до +10 °С (для смесей масла с эфиром 10-30 %).

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

*Публикации в изданиях, входящих в перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, утвержденных ВАК РФ для докторских диссертаций
по специальности 2.4.1*

1. Лютикова М.Н., Коробейников С.М., Сотников С.И., Коновалов А.А. Обзор устройств для отбора проб газа из газового реле силовых трансформаторов. Испытание пробоотборника EL-PACK G с модифицированным клапаном // Новое в российской электроэнергетике. 2018. № 10. С. 52–62.

2. Лютикова М.Н., Нехорошев С.В., Кульков М.Г. Диагностирование состояния внутренней изоляции высоковольтного оборудования методом хромато-масс спектрометрии // Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2018. Т. 24. № 4. С. 118-131.

3. Лютикова М.Н., Коробейников С.М., Ридель А.В. Состояние изоляционного масла при его охлаждении // Энергетик. 2020. № 10. С. 16-20.

4. Лютикова М.Н., Коробейников С.М., Коновалов А.А. Изучение состава восковых отложений из высоковольтного оборудования // Энергетик. 2022. № 10. С. 10-13.

5. Лютикова М.Н., Нехорошев С.В., Куклина В.М., Кульков М.Г. Идентификация примесей неизвестного состава в изоляционном масле методом хромато-масс-спектрометрии // Электрические станции. 2020. № 6 (1067). С. 47-53.

6. Лютикова М.Н., Артемов А.М., Коновалов А.А., Ридель А.В. Применение смесей трансформаторного масла и биоразлагаемых эфиров в качестве изоляции высоковольтного оборудования // Электричество. 2023. № 5. С. 72-83.

7. Лютикова М.Н., Коробейников С.М., Ридель А.В., Коновалов А.А. Опыт применения диэлектрических жидкостей в высоковольтном оборудовании. Обзор // Энергетик. 2023. № 5. С. 22-25.
8. Лютикова М.Н., Коробейников С.М., Ридель А.В., Коновалов А.А. Оценка влияния эфиромасляных смесей на состояние бумажной изоляции // ЭЛЕКТРОЭНЕРГИЯ. Передача и распределение. 2023. № 3 (78). С. 126-131.
9. Лютикова М.Н., Ридель А.В., Коновалов А.А. Диэлектрические жидкости. Прошлое, настоящее, будущее: Обзор // Электрические станции. 2023. № 5. С. 34-42.
10. Лютикова М.Н., Артемов А.М., Сотников С.И., Ридель А.В. Контроль образования перекисей в эксплуатационном трансформаторном масле из высоковольтных трансформаторов // Энергетик. 2023. № 11. С. 42-45.

Статьи в журналах, индексируемые в международных базах цитирования Scopus / Web of Science

1. Лютикова М.Н., Коробейников С.М. Исследование технологических операций, влияющих на определение концентрации присадки Ионол в изоляционном масле высоковольтного оборудования // Проблемы региональной энергетики = Problems of regional energy. 2018. № 1 (36). С. 96-105.
2. Lyutikova M.N., Korobeinikov S.M., Konovalov A.A., Kozlov V.K., Garifullin M.Sh. Control of the Antioxidant Additive (Ionol) Content in Liquid Insulation of High-Voltage Equipment in Electric Grid Companies Using Modern Instrumental Methods // Power Technology and Engineering. 2019. Vol. 53 (1). P. 118–125 (Q3).
3. Korobeinikov S., Ovsyannikov A., Ridel A., Karpov D., Lyutikova M.N., Kuznetsova Y., Yassinskiy V. Study of partial discharges in liquids // Journal of Electrostatics. 2020. Vol. 103. Art. 103412. [10 p.] (Q2).
4. Lyutikova M.N., Korobeinikov S.M., Buzaev V.V. Determination of water content in liquid insulation of high-voltage equipment by different methods // Power Technology and Engineering. 2020. Vol. 53 (5). P. 623-630 (Q3).
5. Lyutikova M.N. An Improved Electrochemical Method for Moisture Determination in Mineral Oil // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation. 2020. Vol. 27 (6). P. 2172-2178 (Q1).
6. Lyutikova M., Korobeinikov S., Konovalov A. New Insulating Fluids and Diagnostic Techniques for Paper-Oil Insulated Equipment // Power Technology and Engineering. 2021. Vol. 55. P. 136-142 (Q3).
7. Korobeinikov S., Ridel A., Lyutikova M. Water droplet behavior at alternating electric field action // Interfacial Phenomena and Heat Transfer. 2021. Vol. 9 (2). P. 73-81 (Q3).
8. Lyutikova M., Korobeinikov S., Konovalov A. Evaluation of the Properties of Mixture of Aromatic Mineral Oil and Synthetic Ester for High-Voltage Equipment // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2021. Vol. 28 (4). P. 1282-1290 (Q1).
9. Lyutikova M., Korobeinikov S., Mohan Rao U., Fofana I. Mixed Insulating Liquids with Mineral Oil for High Voltage Transformer Applications: A Review // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2022. Vol. 29 (2). P. 454-461 (Q1).
10. Lyutikova M., Korobeinikov S., Ridel A., Vagin D. and Konovalov A. The Breakdown Voltage of Moistened Mineral Oil During its Cooling // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2022. Vol. 29 (6). P. 2181-2189 (Q1).

Патенты и свидетельства о государственной регистрации

1. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № RU2020613716. Программа для моделирования импульсной электрической прочности жидкостей / Коробейников С.М., Лютикова М.Н., Ридель А.В. // Заявка № 2020613716 от 16.03.2020. Опубликовано 23.03.2020 Бюл. № 4.
2. Патент РФ № RU2751460С1. Способ хроматографического анализа газов, растворенных в трансформаторном масле / Коробейников С.М., Лютикова М.Н., Ридель А.В. // Заявка № 2020140031 от 07.12.2020. Опубликовано 14.07.2021 Бюл. № 20.
3. Патент РФ № RU2724248. Смазочная композиция для бурового раствора / В.М. Куклина, В.П. Нехорошев, И.В. Лодина, М.Н. Лютикова. // Заявка № 2019117211 от 04.06.2019. Опубликовано 22.06.2020 Бюл. №18.

Материалы конференций и публикации в иных журналах ВАК РФ

1. Лютикова М.Н. Примесные соединения в масле – индикаторы состояния внутренней изоляции высоковольтного аппарата // XVIII Международный симпозиум «Энергоресурсоэффективность и энергосбережение». 2018. С. 328-332.
2. Лютикова М.Н. Показатели, характеризующие состояние процесса «старения» жидкого диэлектрика // Научно-практическая конференция «Масла в электроэнергетике: актуальные вопросы применения и контроля качества-2018». 2018.
3. Korobeinikov S.M., Lyutikova M.N., Konovalov A.A. High-voltage equipment insulation oils moisture content evaluation using the method of gas chromatography under various temperature conditions // Актуальные проблемы электронного приборостроения. 2018. Т. 1. Ч. 5. С.168-172.
4. Lyutikova M.N., Korobeinikov S.M. Improvement of the procedure for determining the antioxidant additive (ionol) in insulating oils // Proceedings of the 5th International Conference on Industrial Engineering. 2020. Vol. 1. С. 963-971.
5. Korobeinikov S.M., Lyutikova M.N. Influence of water on liquid insulation electrical strength of large power transformers // XI International Symposium on Electrohydrodynamics. 2019. P. 248-253.
6. Лютикова М.Н., Коробейников С.М. О проблемах смешения разных марок минеральных изоляционных масел // Сборник докладов XII Международной научной конференции «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики». 2019. С. 100-103.
7. Korobeinikov S., Lyutikova M., Konovalov A. Spectral measurement of the precipitations composition in OIP insulation of the high-voltage bushings // 48th session CIGRE. 2020. Paper D1-110.
8. Гарифуллин М.Ш., Лютикова М.Н., Бикзинуров А.Р., Слободина Ю.Н., Кучкарова А.Р. Использование ИК спектроскопии для контроля концентрации ингибитора окисления (ионола) в минеральных трансформаторных маслах // 92-е заседание международного научного семинара им. Ю.Н. Руденко «Методические вопросы исследования надежности больших систем энергетики. Надежность энергоснабжения потребителей в условиях их цифровизации». 2020. С. 409-418.
9. Korobeinikov S., Ridel A., Lyutikova M. Experimental studies of partial discharges in bubbles exposed to X-ray radiation // IEEE 22nd International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials – Proceedings. 2021. P. 251-254.

10. Lyutikova M., Konovalov A., Korobeynikov S. Changing of the insulating characteristics of mixtures (mineral oil and synthetic ester) during prolonged exposure of elevated temperature // 49th session CIGRE. 2022. Paper D1-10607.

11. Chirkov V., Gulenko I., Samusenko A., Komarov A., Lyutikova M. Diagnostics of Dielectric Liquid Aging Based on Dynamical Current-voltage Characteristics // Conference IEEE 21st International Conference on Dielectric Liquids. 2022. DOI: 10.1109/ICDL49583.2022.9830910.

12. Лютикова М.Н. Ингибирование парафинового масла ГК с целью продления его жизненного цикла при эксплуатации в высоковольтном оборудовании // Сборник материалов всероссийской конференции с международным участием, посвященной 75-й годовщине со дня рождения профессора А.Е. Просенко. 2022. С. 83-85.

13. Lyutikova M.N., Korobeynikov S.M., Ridel A.V. Evaluation of the Effect of Essential Oil Blends on the Condition of Paper Insulation // IEEE 24th International Conference of Young Professionals in Electron Devices and Materials. 2023.

14. Лютикова М.Н. Особенности определения кислотных соединений в трансформаторном масле // Международная научно-практическая конференция «Электроизоляционные материалы: производство, эксплуатация, контроль, импортозамещение». 2023.

15. Лютикова М.Н., Коробейников С.М. Методы контроля влагосодержания жидких диэлектриков. Состояние и проблемы // ИВУЗ. Проблемы энергетики. 2017. № 9-10. С. 32-49.

16. Лютикова М.Н., Коробейников С.М., Ридель А.В. Анализ образования капель воды в трансформаторном масле и влияние на пробивную прочность жидкого диэлектрика // Промышленная энергетика. 2020. № 5. С. 18-24.

17. Лютикова М.Н., Коробейников С.М., Коновалов А.А. Внедрение спектральных методов в диагностику маслонаполненного высоковольтного оборудования // Надежность и безопасность энергетики. 2020. Т.13. № 2. С. 110-118.

18. Лютикова М.Н. Выяснение причины стабильности электрофизических показателей трансформаторного масла из баков измерительных трансформаторов тока // Промышленная энергетика. 2020. № 11. С. 2-9.

19. Лютикова М.Н., Коробейников С.М., Коновалов А.А. Электрофизические свойства смесей минерального масла и синтетической сложноэфирной диэлектрической жидкости // Надежность и безопасность энергетики. 2021. Т.14. № 2. С. 132-141.

20. Лютикова М.Н., Коробейников С.М., Сотников С.И., Коновалов А.А. Изучение химических свойств изоляционных смесей в целях применения их в высоковольтном оборудовании // Надежность и безопасность энергетики. 2022. Т.15. № 2. С. 81-89.

21. Лютикова М.Н., Коробейников С.М. Специфика определения кислотного числа изоляционного масла из действующих высоковольтных трансформаторов // Промышленная энергетика. 2022. № 6. С. 15-22.

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. Объем 2.0 п.л. Тираж 120 экз.
Заказ 1124. Подписано в печать 26.02.2024 г.