

УДК 621.314

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ МИНЕРАЛЬНЫХ ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАСЕЛ

Гарифуллин М.Ш.

*ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет»,
Казань, e-mail: g_marsels@mail.ru*

Рассмотрены возможности методов оптической спектроскопии для исследования состояния изоляционных масел. Показано, что по спектру поглощения изоляционного масла в видимой области спектра возможно идентифицировать термические и разрядные дефекты в электрооборудовании. Использование процедуры двукратного дифференцирования спектров оптической плотности позволяет анализировать слабые и перекрывающиеся полосы поглощения. Показано, что по полосе 958 нм можно определять концентрацию в масле ингибитора окисления. Экспресс-анализ в ближней ИК-области спектра позволяет определять тип изоляционного масла по соотношению метильных и метиленовых групп в углеводородной основе масла. Исследования в фундаментальной ИК-области позволяют определять степень деградации масел, производить количественный и качественный анализ продуктов окисления масел, определять концентрацию в масле ингибитора окисления (сработавшего и оставшегося). Высокая диагностическая ценность оптических исследований изоляционных масел показывает перспективность внедрения различных методов оптической спектроскопии в практику лабораторий энергосистем.

Ключевые слова: изоляционное масло, диагностика, оптическая спектроскопия

USE OF METHODS OPTICAL SPECTROSCOPY FOR DIAGNOSIS OF MINERAL INSULATING OILS

Garifullin M.S.

Kazan State Power Engineering University, Kazan, e-mail: g_marsels@mail.ru

Discussed the possibility methods of optical spectroscopy to research the state of insulating oils. It is shown that by using the absorption spectrum of the insulating oil in the visible region of the spectrum it is possible to separately identify defects thermal character and electrical discharges in electrical equipment. Using the procedure double differentiation of optical density spectra allows us to analyze weak and overlapping absorption bands. It is shown that by using an absorption band near 958 nm can determine the concentration of the oxidation inhibitor in insulating oils. Rapid analysis in the near-infrared region of the spectrum allows to determine the type of insulating oil by the relation methyl and methylene groups in the hydrocarbon-based mineral oils. Research in the fundamental infrared region allow the determine the extent of degradation of oils, produce quantitative and qualitative analysis of the oxidation products of oils, determine the concentration of the oil oxidation inhibitor (the reacted and the remainder). High diagnostic value of optical studies of insulating oils show advisability introduction of various methods of optical spectroscopy in the laboratory practices of power systems.

Keywords: insulating oil, diagnostics, optical spectroscopy

Силовое маслонаполненное трансформаторное оборудование является одним из ключевых звеньев задачи обеспечения надежного электроснабжения потребителей.

Известно, что наиболее тяжелые последствия аварийных повреждений трансформаторов, как правило, связаны с дефектами в изоляции. В маслонаполненном трансформаторном оборудовании основу изоляционной системы составляют изоляционная бумага и минеральное изоляционное масло.

Качество изоляционного масла нормируется набором показателей качества, определяемых согласно нормам испытания электрооборудования (РД 34.45-51.300-97), различными физико-химическими, а также электрическими методами. Принципиальным недостатком большинства таких методов является необходимость проведения сложных лабораторных анализов, которые невозможно (или очень сложно) реализовать в виде экспресс-анализа и в системах on-line мониторинга трансформаторов.

Кроме того, по результатам традиционных исследований характер и глубина деструктивных изменений углеводородной основы масел остается невыясненной.

Минеральное изоляционное масло является узкой нефтяной фракцией, однако углеводородный состав его представлен практически всеми компонентами, присутствующими в нефтях. В области исследования нефти в последние годы произошли серьезные изменения, что привело к рождению новой науки – петролеомики [5]. Задачей петролеомики является изучение особенностей химического состава нефти, что в итоге позволяет предсказывать ее физические свойства, такие как образование отложений, возможности смешения разных нефтей и пр. Все исследования в петролеомике основываются на спектральных методах. Поскольку изоляционное масло, как и нефть, является сложной дисперсной системой, спектральные методы должны иметь первоочередное значение при исследованиях изоляционных масел.

Среди различных спектральных методов наибольший интерес для исследовательских лабораторий энергетических предприятий представляют методы оптической спектроскопии, обладающие такими достоинствами, как точность, простота и высокая скорость проведения исследований. Дополнительными преимуществами оптических методов исследований являются возможность реализации различных вариантов экспресс-анализа в полевых условиях, а также организации on-line мониторинга на действующем оборудовании.

В данной работе приведены результаты спектральных исследований минеральных изоляционных масел в видимой, а также в ближней и фундаментальной ИК-областях спектра.

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований были использованы следующие спектральные диапазоны.

1. Область 350–1000 нм. Использованный спектрофотометр – СФ-56. Спектральное разрешение – 1 нм; длина кюветы – 25 мм.

Данный спектральный диапазон удобен для экспресс-анализа состава масел, а также on-line мониторинга при использовании волоконно-оптических зондов. Часть этого диапазона (380–780 нм) использовалась для определения цветовых характеристик изоляционных масел. Кроме того, в диапазоне 350–450 нм удобно проводить люминесцентные исследования масел [1].

2. Область 7500–1600 см^{-1} (ближняя ИК и фундаментальная ИК). Использованный ИК-Фурье-спектрометр TENSOR-27. Спектральное разрешение – 1 см^{-1} ; длина кюветы – 2 мм.

Данный спектральный диапазон использовался для исследования глубоких изменений в углеводородном составе масел, а также исследования количественного и качественного состава отдельных продуктов окисления масел. В результате сильного поглощения излучения в толстом слое масла значительная часть

спектрального диапазона оказывается вне зоны чувствительности ИК-Фурье-спектрометра. Однако при этом появляется возможность исследовать полосы поглощения, которые при «классических» исследованиях в тонкой кювете обычно очень слабые для практического использования. Дополнительным преимуществом толстой кюветы является упрощение процедуры пробоподготовки. Было получено, что наиболее информативными областями спектра являются следующие интервалы: 4750–4550 см^{-1} (ближняя ИК), 3700–3600 и 2000–1550 см^{-1} (фундаментальная ИК).

Результаты исследования и их обсуждение

В процессе старения в электрооборудовании происходит уменьшение абсолютного коэффициента пропускания масел в видимой области спектра, что связано с накоплением в нем продуктов деградации. При этом влияние термоокислительных и разрядных процессов в масле на кривую коэффициента пропускания масла принципиально различается. Наиболее наглядно это проявляется при нормировке кривой коэффициента пропускания на длину волны 850 нм, где углеводородные молекулы масел не имеют полос поглощения.

На рис. 1 слева показаны нормированные спектры пропускания $T_{\text{отн}}$ изоляционных масел, подвергнутых искусственной термоокислительной деструкции. Степень термодеструкции (окисленность) масел последовательно увеличивается в ряду 1–5. Существенное снижение коэффициента пропускания с уменьшением длины волны объясняется рассеянием излучения на конденсированных продуктах окисления масла (коллоидных частицах). Поскольку размеры этих коллоидных частиц меньше длины волны, рассеяние подчиняется закону Рэлея – чем короче длина волны, тем больше рассеяние.

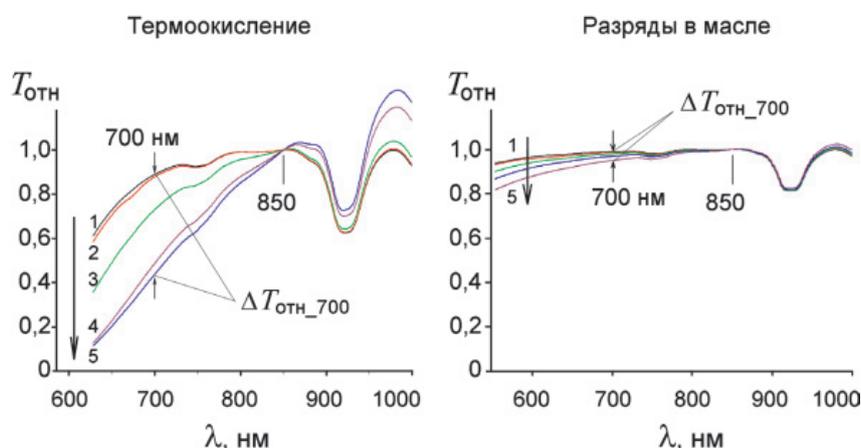


Рис. 1. Влияние термических и разрядных процессов на спектры пропускания изоляционных масел (точка нормировки – 850 нм)

Справа на рис. 1 представлены нормированные спектры пропускания масел, подвергнутые воздействию высоковольтных электрических разрядов. Интенсивность воздействия разрядных явлений на масла увеличивается в ряду 1–5. При разрядно-дуговых процессах продукты горения масла имеют размеры, сопоставимые и больше длины волны, что приводит к практически равномерному уменьшению коэффициента пропускания в рассматриваемом спектральном диапазоне.

Для практического использования рекомендуется использовать длину волны 700 нм в качестве аналитической и контролировать в процессе эксплуатации коэффициент пропускания на этой длине волны – $T_{\text{отн } 700}$. Одновременное снижение абсолютного коэффициента пропускания масла на длине волны 850 нм (T_{850}) и уменьшение величины $T_{\text{отн } 700}$ свидетельствует о термоокислительных процессах. Если же при снижении абсолютного коэффициента пропускания масел величина $T_{\text{отн } 700}$ уменьшается незначительно, наиболее вероятной причиной уменьшения коэффициента пропускания масел являются разрядно-дуговые процессы в оборудовании.

Для повышения разрешения спектров в рассматриваемой области необходимо применять процедуру двойного дифференцирования. Предварительно рекомендуется использовать взамен коэффициента пропускания $T(\lambda)$ кривые оптической плотности $D(\lambda)$: $D = \lg(1/T)$.

На рис. 2 представлены графики $D''(\lambda)$ – второй производной от кривых оптической плотности изоляционных масел марок ВГ, ГК, а также для сравнения вазелинового масла. Пики около 913 и 932 нм относятся к 3-му обертому валентных колебаний метильных (CH_3) и метиленовых (CH_2) групп соответственно. Различие в интенсивности этих пиков обусловлено нефтяным сырьем, используемым для производства изоляционного масла определенной марки – ВГ, ГК, ТКп и пр. По интенсивности и соотношению пиков D''_{913} и D''_{932} можно определить, к какому типу относится исследуемое масло, либо смесь каких масел используется в оборудовании. Для определения в масле концентрации присадки ионов необходимо использовать интенсивность пика в районе 958 нм – D''_{958} [2].

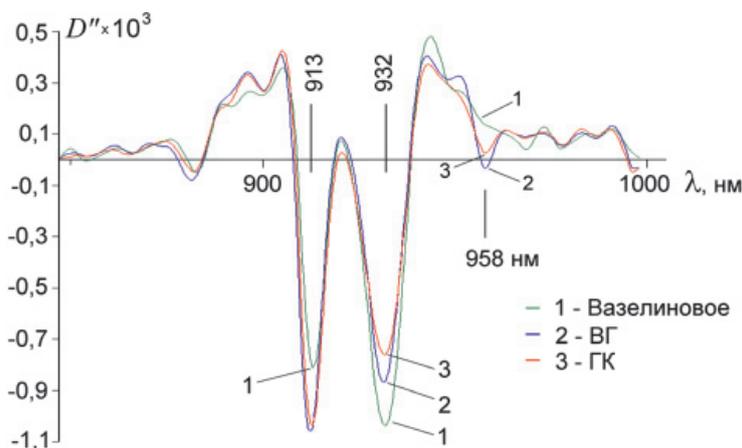


Рис. 2. Кривые $D''(\lambda)$ – второй производной от оптической плотности изоляционных масел марки ВГ и ГК, а также вазелинового масла

Как уже было отмечено, для глубокого анализа процессов деструкции изоляционных масел необходимо использовать фундаментальную и ближнюю ИК-области спектра.

Для исследований были взяты 6 образцов масел, краткая характеристика которых приведена в таблице.

Характеристики исследованных в ИК-области образцов изоляционных масел

№ п/п	Описание	Кислотное число, мг КОН/г
1	ТКп, из оборудования	0,0465
2	ТКп, из оборудования	0,15
3	ТКп, из оборудования	0,026
4	ТКп, из оборудования	0,055
5	ГК, из оборудования, очищенное	–
6	ГК, свежее с завода	–

Наиболее подробную информацию о продуктах окисления масел можно получить по поглощению в фундаментальной ИК-области спектра около $2000\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ (рис. 3).

По интенсивности пиков поглощения можно определить содержание в масле большинства продуктов окисления, а также изменение концентрации некоторых соединений. Так, по поглощению карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$ кислот (1710 см^{-1}) однозначно определяется кислотное число масел. У образца № 2 кислотное число самое высокое, чему соответствует наибольшая интенсивность поглощения в районе 1710 см^{-1} . Показательным является образец № 3, кислотное число которого имеет низкое значение

(так же, как и поглощение около 1710 см^{-1}). При этом для данного масла характерно интенсивное поглощение в районе 1735 см^{-1} . Поглощение в этой области относят к карбонильной группе альдегидов и сложных эфиров [4]. Поскольку альдегиды сравнительно легко окисляются до кислот, можно сделать вывод, что при благоприятных условиях возможен быстрый рост значения кислотного числа у масла № 3. Исходя из этого, становится очевидным, что определяемый титрованием показатель качества масел «кислотное число» носит однобокий характер и в отличие от спектрального анализа не позволяет делать выводы о характере окисления и дальнейшем изменении свойств масла.

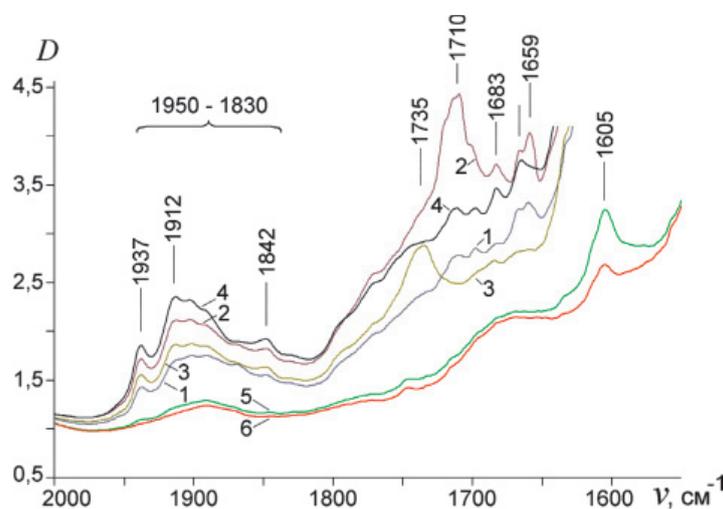


Рис. 3. Влияние продуктов окисления масел на их спектральные характеристики (образцы масел 1–6 согласно таблице)

Для точного определения в масле концентрации присадки ионол (2,6-дитретичный бутил-4-метилфенол) используется известная полоса поглощения 3650 см^{-1} . Использование толстой кюветы позволило впервые определить, что сработавший ионол, превращающийся в соединение класса хинолей, имеет полосу поглощения на частоте 1659 см^{-1} . Совместное использование интенсивностей полос поглощения на указанных частотах позволяет определять общее количество ионола, добавленного в конкретное масло.

В процессе эксплуатации масел происходит увеличение их ароматичности, что можно легко обнаружить по выделенной на рис. 3 области $1950\text{--}1830\text{ см}^{-1}$. В этой области все ароматические соединения имеют группу полос (оберттона и составные частоты), число и положение которых определяются типом замещения бензольного кольца [4]. Так, для группы масел марки ТКп наи-

большее поглощение ароматическими соединениями характерно для масел № 4 и № 2, имеющих наибольшее кислотное число.

Для масла № 5 (ГК), некоторое время проработавшего в оборудовании, изменение концентрации ароматических углеводородов относительно свежего масла № 6 более наглядно демонстрирует изменение в поглощении на частоте 1605 см^{-1} – скелетные колебания $\text{C}-\text{C}$ цикла ароматических углеводородов [4].

Сопоставление областей поглощения непредельных (около $4700\text{--}4500\text{ см}^{-1}$) и ароматических углеводородов ($1950\text{--}1830\text{ см}^{-1}$) (рис. 4) свидетельствует о высокой корреляции между изменением в масле этих соединений. Такую взаимосвязь можно объяснить тем, что процесс преобразования нафтеновой, а также парафиновой фракций масел в ароматическую идет через промежуточную стадию образования непредельных углеводородов.

Идентичность кривых поглощения в области 1950–1830 см^{-1} свидетельствует об одинаковом наборе образующихся в маслах ароматических соединений. В частности, интенсивная полоса поглощения около 1937 см^{-1} позволяет говорить об образовании при окислении моно- и 1, 2-дизамещенных бензолов [4].

Появление в маслах непредельных и ароматических углеводородов, которые далеко не полностью убираются при очистке, доказывает, что при регенерации не восстанавливается исходный углеводородный состав, и склонность к окислению у регенерированного масла будет выше, нежели у нового масла.

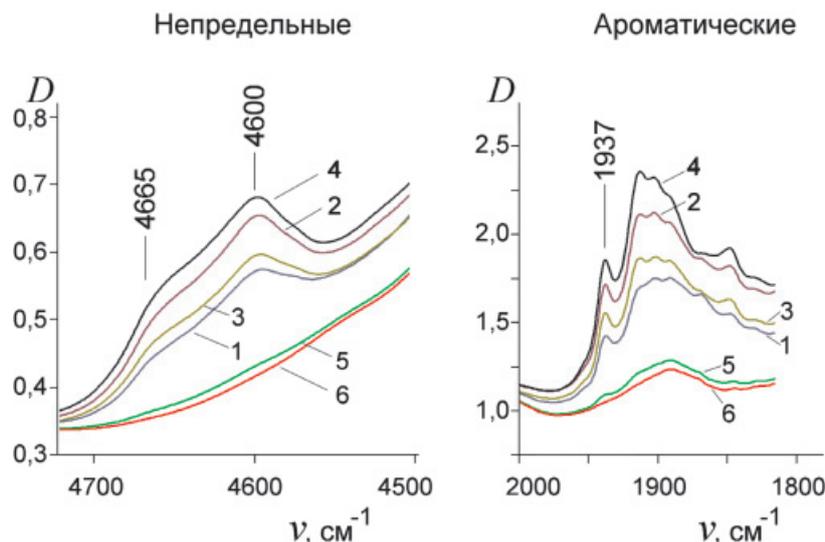


Рис. 4. Сравнение областей поглощения непредельными и ароматическими углеводородами (образцы масел 1–6 согласно таблице)

Люминесцентные методы позволяют по спектрам флуоресценции и возбуждения флуоресценции масел контролировать изменения в их составе.

При возбуждении флуоресценции масел излучением с длиной волны 360 нм происходит возбуждение антраценовой фракции масел. При этом наиболее легко определяется общее количество полярных продуктов окисления масел: с их увеличением интенсивность флуоресценции падает по причине рассеяния излучения на коллоидных частицах. В процессе деградации масел количество антраценовых молекул уменьшается, поэтому снижение интенсивности флуоресценции масла является показателем не только окисленности, но и деградации в целом углеводородной основы масел [3].

Поскольку продукты окисления вызывают неравномерное рассеяние излучения в видимом диапазоне, цвет масел при окислении меняется. Следовательно, цветовые измерения также позволяют оценить общее содержание в масле продуктов окисления. Было получено, что в процессе окисления масла происходит увеличение координаты цветности x . При этом выявлена высокая корреляция между

этой координатой цветности и кислотным числом масла [3].

При использовании кюветы толщиной 25 мм критическим следует считать значение координаты цветности $x \geq 0,7$. В полевых условиях спектральный прибор удобно заменить колориметром, что позволит быстро определять общую окисленность масел по их цветовым характеристикам.

Выводы

Показано, что оптический экспресс-анализ масел позволяет определить окисленность масел и оценить глубину термоокислительной деструкции масел, выявить и дифференцировать термические и разрядно-дуговые процессы в оборудовании, определить концентрацию в масле присадки ионол.

Оптические исследования изоляционных масел в фундаментальной ИК-области позволяют определять отдельные продукты окисления в маслах, оценить деградацию углеводородной основы масел, определить концентрацию сработавшего ионола.

Регенерированные масла всегда будут окисляться быстрее свежих вследствие изменения углеводородной основы масел.

Окисленность изоляционных масел, а также степень деградации их углеводородной основы можно также определять с помощью люминесцентного анализа и цветовых измерений.

Список литературы

1. Козлов В.К., Гарифуллин М.Ш., Туранов А.Н. Люминесценция трансформаторного масла марки ГК // Химия и технология топлив и масел. – 2012. № 6. – С. 54–56.
2. Козлов В.К., Гарифуллин М.Ш. Определение концентрации ионола и кислотного числа в трансформаторных маслах спектральным методом // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2001. – № 5–6. – С. 85–96.
3. Козлов В.К. Методы оптической спектроскопии в диагностике состояния изоляции маслонеполненного электрооборудования / В.К. Козлов, М.Ш. Гарифуллин. – Казань: Казан. гос. энерг. ун-т, 2013. – С. 131–138.
4. Сильверстейн Р., Басслер Г., Морил Т. Спектротрическая идентификация органических соединений. – М.: Мир, 1977. – 592 с.
5. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics / O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G. Marshall (Eds.) Springer, New York, 2007. – 670 p.

References

1. Kozlov V.K., Garifullin M.Sh., Turanov A.N. Luminescencija transformatornogo masla marki GK [Luminescence of GK transformer oil] // Himija i tehnologija topliv i masel. 2012. no. 6. pp. 54–56.

2. Kozlov V.K., Garifullin M.Sh. Opredelenie koncentracii ionola i kislotnogo chisla v transformatornyh maslah spektral'nyim metodom [Determination of the concentration of ionol in transformer oils and acid number a spectral method] // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Problemy jenergetiki. 2001. no. 5-6. pp. 85–96.

3. Kozlov V.K. Metody opticheskoj spektroskopii v diagnostike sostojanija izoljicii maslonapolnennogo jelektrooborudovanija [Methods for of optical spectroscopy in the diagnosis of the state of the insulation oil-filled electrical equipment] / V.K. Kozlov, M.Sh. Garifullin. Kazan': Kazan. gos. jenerg. un-t, 2013. pp. 131–138.

4. Sil'vertejn R., Bassler G., Moril T. Spektrometricheskaja identifikacija organicheskikh soedinenij [Spectrometric identification of organic compounds]. M.: Mir, 1977. 592 p.

5. Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics / O.C. Mullins, E.Y. Sheu, A. Hammami, A.G. Marshall (Eds.) Springer, New York, 2007. 670 p.

Рецензенты:

Валеев И.М., д.т.н., зав. кафедрой «Электрические станции» Казанского государственного энергетического университета, г. Казань;

Ваньков Ю.В., д.т.н., зав. кафедрой «Промышленная теплоэнергетика и системы теплоснабжения» Казанского государственного энергетического университета, г. Казань.

Работа поступила в редакцию 05.12.2013.