

Разработка и опробование методики идентификации элементного состава осадков, образующихся в изоляционных минеральных маслах при эксплуатации высоковольтного оборудования

М.Н. Лютикова^{1а}, А.А. Коновалов^{2б}, Н.Н. Фефилов^{3с}, А.В. Загоруйко^{3д}

¹Федеральная сетевая компания Единой энергетической системы, ул. Энтузиастов 10, Ноябрьск, Россия

²Федеральная сетевая компания Единой энергетической системы, ул. Беловежская 19, Москва, Россия

³Тюменский государственный университет, ул. Перекопская, 15а, Тюмень, Россия

^аm.lyutikova@mail.ru, ^бkononov-aa@fsk-ees.ru, ^сn.n.fefilov@utmn.ru, ^дa.v.zagorujko@utmn.ru

^а<https://orcid.org/0000-0002-0824-9025>, ^б<https://orcid.org/0000-0003-1363-5227>,

^с<https://orcid.org/0000-0003-3499-291X>, ^д<https://orcid.org/0000-0002-0724-488X>

Статья поступила 26.10.2018, принята 11.11.2018

В статье рассмотрены проблемы осадкообразования в высоковольтных аппаратах и их влияние на диэлектрические свойства изоляционной системы «масло–целлюлоза». Описаны примеры выхода из строя силовых трансформаторов, вводов, реакторов по причине загрязнения бумажной изоляции и возникновения токов короткого замыкания. Представлен обзор показателей, характеризующих степень старения минерального изоляционного масла в процессе его работы в электротехническом оборудовании. Однако традиционными методами не всегда удается зафиксировать начало образования коллоидно-дисперсных включений, предшествующих формированию осадка на твердой внутренней изоляции электрооборудования. Поводом для исследования послужил конкретный случай из практики эксплуатации герметичных вводов. В герметичном высоковольтном вводе по результатам хроматографического анализа был идентифицирован дефект электрического характера, в то время как физико-химические параметры масла из ввода не вызвали никаких опасений. При детальном осмотре внутренней изоляции ввода обнаружены осадки, природу которых необходимо установить. Поэтому объектом исследования явились осадки пастообразной консистенции, взятые с демонтированного высоковольтного ввода типа ГМВБ (герметичный с бумажно-масляной внутренней изоляцией). Цель работы формулируется как разработка и опробование новой методики определения элементов в масляных осадках, основанной на пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии в сочетании с физико-химической обработкой проб. Разработанная методика, базирующаяся на современном высокочувствительном инструментальном методе, позволила провести ряд экспериментов по изучению состава осадков из высоковольтного ввода с бумажно-масляной изоляцией. В изученных воскообразных осадках обнаружены металлы Cu, Pb, Ni, Fe, Zn, Cr, Cd, Co, Mn в количестве от 0,001 до 0,402 %. Содержание некоторых металлов в осадках заметно превышает их концентрацию в свежих маслах. Последнее указывает на постепенное вымывание элементов из конструкционных материалов ввода с последующим формированием крайне нежелательных осадков на внутренних частях оборудования.

Ключевые слова: твердый осадок; металлы; трансформаторное масло; изоляционная жидкость; жидкий диэлектрик; атомно-абсорбционная спектроскопия.

Development and testing of the method for identifying the elemental composition of sediments formed in insulating mineral oils during the operation of high-voltage equipment

M.N. Lyutikova^{1а}, A.A. Kononov^{2б}, N.N. Fefilov^{3с}, A.V. Zagoruiiko^{3д}

¹Federal Grid Company of Unified Energy System; 10, Entuziastov St., Noyabrsk, Russia

²Federal Grid Company of Unified Energy System; 19, Belovegskaya St., Moscow, Russia

³Tyumen State University; 15a, Perekopskaya St., Tyumen, Russia

^аm.lyutikova@mail.ru, ^бkononov-aa@fsk-ees.ru, ^сn.n.fefilov@utmn.ru, ^дa.v.zagorujko@utmn.ru

^а<https://orcid.org/0000-0002-0824-9025>, ^б<https://orcid.org/0000-0003-1363-5227>,

^с<https://orcid.org/0000-0003-3499-291X>, ^д<https://orcid.org/0000-0002-0724-488X>

Received 26.10.2018, accepted 11.11.2018

The article discusses the currently existing methods of spectral analysis, which allow to obtain information on the composition of precipitation. In the work examples of failure of power transformers, bushings, reactors due to contamination of paper insulation and occurrence of short-circuit currents are considered. The indicators characterizing the degree of mineral insulating oil aging during its operation in electrical equipment are overviewed. However, using traditional methods it is not always possible to fix the beginning of the formation of colloid-dispersed inclusions preceding the formation of a precipitate on solid internal insulation of electrical equipment. The reason for the study was a specific case from the practice of operating hermetic bushings. In the hermetic high-voltage input,

a defect of an electrical nature was identified according to the results of chromatographic analysis, while the physicochemical parameters of the oil from the input did not cause any concerns. With a detailed inspection of the internal insulation of the input, precipitation is found, the nature of which must be established. The object of this work was sediments of paste-like consistency, taken from a dismantled high-voltage input of the type of the sealed with paper-oil internal insulation. The purpose of the study was the development and testing of a new method for determining elements in oil sediments, based on flame atomic absorption spectrometry. The developed procedure made it possible to study the composition of sediments from a high-voltage input with paper-oil insulation. In the studied samples, metals Cu, Pb, Ni, Fe, Zn, Cr, Cd, Co, Mn were found in amounts significantly exceeding their volume in fresh oils, which suggests that they are gradually washed out of structural materials used in the manufacture of high-voltage equipment, with the subsequent formation of waxy film and sediments.

Keywords: solid sediment; metals; transformer oil; insulating liquid; liquid dielectric; atomic absorption spectrometry.

Введение

В маслonaполненном высоковольтном оборудовании минеральное масло и целлюлоза составляют единую изоляционную систему, нормальное состояние которой обеспечивает его надежное рабочее состояние. Срок бесперебойной работы трансформатора, реактора, высоковольтного ввода или иного электротехнического аппарата будет зависеть прежде всего от времени достижения предельного состояния параметров качества жидкого диэлектрика и твердой целлюлозной изоляции [1; 2].

Масло при выпуске из производства, в силу своего сложного химического состава, технологий получения и очистки, изначально содержит микропримеси. В процессе эксплуатации жидкая изоляция испытывает сильные воздействия внутри работающего электрооборудования: электрические и магнитные поля, вибрация, повышенная температура, малые изоляционные промежутки, проникновение атмосферной влаги, взаимодействие с компонентами обмоток [3–8]. Контакт с металлическими и конструкционными материалами, а также с кислородом воздуха значительно ускоряет процессы окисления углеводородных и элементоорганических соединений масла [9–13]. Итогом окислительных, термохимических и электрических процессов становится пополнение и без того непростого состава масла широким спектром новых веществ, обладающих ионной и электрофоретической проводимостью. К таким соединениям прежде всего относятся молекулы органических соединений, включающие в себя ионы различных металлов.

По данным авторов [3; 9; 10], наибольшей каталитической активностью обладают медь и латунь. Остальные металлы по химической активности в среде минерального масла можно расположить в ряд $Pb > Ni > Fe > Zn > Sn$. Самым инертным является алюминий.

В работе [3] показано, что медь в количестве 0,001%, растворенная в масле, приводит к снижению его электроизоляционных свойств. Многие авторы отмечают, что металлоорганические соединения, как и другие ионогены, адсорбируясь на поверхности целлюлозы, необратимо интенсифицирует ее старение [9–11; 14].

Опасность ионных металлосодержащих примесей состоит в том, что, накапливаясь в жидком и твердом целлюлозном диэлектриках, под действием напряженности электрического поля заряженные частицы увеличивают ток проводимости, и это, в конечном счете, способствует падению электрической прочности [9–11; 15].

Под совокупным действием факторов, имеющих место быть в работающем электрооборудовании, молекулы полярных соединений укрупняются, формируя коллоидные структуры, проявляющие электрофоретическую активность. В результате длительного воздействия высокой напряженности электрического поля плюс повышенной температуры коллоидные системы претерпевают перераспределение относительной концентрации дисперсных фаз в различных слоях жидкости. Во-первых, это ведет к возникновению токопроводящих мостиков в толще жидкого диэлектрика, а во-вторых, к седиментации и накоплению воскообразных осадков на элементах конструкции, как правило, в зоне максимальной напряженности электрических полей [3]. Сформированные твердые частицы вызывают закупоривание охлаждающих каналов, сокращение электроизоляционных промежутков, повышение неоднородности и рост напряженности электрического поля, частичный пробой изоляции, образование газовых микропузырьков, что, в конечном счете, может привести к разрушению диэлектрической системы «масло – целлюлоза» и витковому замыканию [15–17]. Так, авторами [18] описаны случаи повреждения 16-ти шунтирующих реакторов из-за развития витковых замыканий в результате загрязнения изоляции обмоток металлосодержащими коллоидными частицами, в частности, сульфидом меди Cu_2S , при использовании масел, содержащих серу (Nytro 10 GBA или Nytro 10 GBN).

В работе [19] отмечено, что по результатам планового испытания масла, хроматографического анализа газов, были зафиксированы частичные разряды низкой плотности энергии, при этом по остальным показателям, характеризующим степень старения жидкого диэлектрика, отклонений не наблюдалось. Вывод трех трансформаторов из работы и их полный осмотр позволили выявить высокий износ целлюлозной изоляции, а в местах прогара бумаги специалисты обнаружили осадок кислого характера.

В оборудовании, залитом маслом, содержащим серу, существует высокий риск образования сульфида меди (Cu_2S) в результате реакции коррозионной серы и медных проводов обмотки. Генерирующийся осадок Cu_2S , накапливается на поверхности медных проводов и диффундирует в масляную изоляцию, что значительно уменьшает прочность изоляции между катушками и приводит к отказам изоляции в силовых трансформаторах [20; 21]. Многолетний опыт эксплуатации высоковольтных установок показывает большое количество зарегистрированных случаев вывода из работы электрооборудования. Проверка обмоток при разборке трансформаторов в некоторых местах присоединений и

изоляции проводников выявляет осадки разной консистенции. Многие эксперты [22–25] сходятся во мнении, что мелкодисперсный осадок сульфида меди, распределяющийся между порами бумажной изоляции, образует мелкодисперсные вкрапления, которые обеспечивают существование электропроводящих мостиков. В результате создается проводящий путь, что, в свою очередь, способствует возникновению поверхностных разрядов по изолирующему материалу.

С целью эффективного диагностирования состояния внутренней изоляционной системы и поддержания электрофизических свойств диэлектриков на должном уровне на практике очень важно распознать начало развития коллоидно-дисперсных процессов, ведущих к образованию продуктов глубокого старения масляной и целлюлозной изоляции.

Показатели, характеризующие начало образования осадков в масле. В отношении показателей, могущих указывать на потенциальное образование осадков в эксплуатируемой изоляционной системе, традиционный лабораторный контроль жидкой изоляции сводится к определению кислотного числа, содержания водорастворимых кислот, растворимого шлама, оптической мутности, тангенса угла диэлектрических потерь [26]. Рассмотрим более подробно каждый показатель.

Кислотное число есть количество миллиграммов едкого калия (KOH), необходимое для нейтрализации свободных кислот, содержащихся в 1 г диэлектрика. Позволяет оценить количество свободных кислот в диэлектрике, а значит, степень их воздействия на органические материалы, металлические конструктивные элементы внутри оборудования. Увеличение значения показателя свидетельствует об окислении масла, которое может вызывать коррозию конструктивных элементов, образование мыл с ионами металлов и развитие коллоидно-дисперсных процессов, ведущих к снижению электрической прочности масла.

Водорастворимые кислоты (реакция водной вытяжки) — это количество мг едкого калия (KOH), необходимого для нейтрализации водорастворимых кислот, содержащихся в 1-м грамме масла. Низкомолекулярные кислоты — наиболее агрессивные, вызывающие коррозию металлов и старение твердой изоляции. Такие примеси изначально могут содержаться в неочищенном масле, полученном с нарушением технологии. Их наличие в эксплуатационном масле свидетельствует о достаточно глубоком разложении жидкого диэлектрика.

Растворимый осадок — продукты окислительного старения масла или загрязняющие примеси, которые в дальнейшем способны выпадать в виде осадка на элементах активных частей электрооборудования. Его называют также потенциальным осадком. Обладая высокой агрессивностью и плохой теплопроводностью, продукты старения, выпадающие в осадок, в первую очередь оказывают негативное разрушающее влияние на целлюлозную изоляцию. Как показывает практика, образование растворимого шлама в масле идет обычно низкими темпами за счет постоянного прохождения масла через адсорбирующий фильтр.

Несмотря на это, осуществляется периодический контроль этого параметра.

Мутность масла обусловлена рассеянием излучения на коллоидных частицах. Таковыми могут быть нафтенаты металлов, суспендированные компоненты, частицы целлюлозы, металлов, веществ, агломерирующих с атмосферной пылью и т.д. Значение мутности трансформаторного масла герметичных высоковольтных вводов более 40м^{-1} указывает на ускоренное развитие процесса коллоидного старения масла, что ведет к снижению электрической прочности масляного канала.

Тангенс угла диэлектрических потерь масла характеризует диэлектрические потери, обусловленные наличием токопроводящих примесей. Повышение данного показателя в эксплуатационных маслах указывает на появление загрязнений, коллоидных образований, растворимых металлоорганических соединений (мыл), продуктов старения твердой изоляции.

Несмотря на обилие физико-химических параметров масла [27–30], на практике, в силу разных причин, часто возникают ситуации, когда полученной диагностической информации недостаточно, чтобы зафиксировать начало образования «опасных» твердых продуктов, в состав которых входят металлоорганические примеси. На наш взгляд, вопрос с качественным определением осадкообразования может быть решен лишь с внедрением методики контроля содержания элементов в жидкой изоляции. Разработке такой методики, несомненно, предшествует изучение состава масляных осадков из работающего электротехнического оборудования.

Цели и задачи исследования. Фактически целью диагностического обследования любого оборудования является устранение неопределенности в оценке его технического состояния. В этой связи информативными признаками являются только те, которые позволяют устранить неоднозначность для принятия решений, а не просто фиксировать изменения какого-либо показателя. Таким признаком может служить уровень содержания растворенных металлов в масле, способствующих образованию «полупроводящих» осадков. Разработка методики определения концентраций конкретных «опасных» компонентов должна основываться на глубоком изучении физико-химических процессов, происходящих в изоляции высоковольтного аппарата под воздействием эксплуатационных факторов. Поэтому изучение элементного состава воскообразных налетов, осадков из работающего оборудования является первым шагом на пути к поиску показателей, позволяющих получать информативную картину о состоянии диэлектриков, а значит, оценивать временной интервал до возможного повреждения.

Целью исследования являются разработка и опробование методики определения металлов в осадках минеральных изоляционных масел из высоковольтного маслонаполненного оборудования, базирующейся на атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Актуальность данной задачи определяется наличием заметного количества выходящих из строя высоковольтных вводов с бумажно-масляной изоляцией, особенно заполненных трансформаторным маслом марки Т-750.

Кроме того, на практике при проведении капитальных ремонтов на дне баков и других элементах силовых трансформаторов, измерительных трансформаторов, залитых разными марками масел, обнаруживаются осадки неоднородной консистенции. Специалистами, выполняющими обслуживание электроустановок, проводится отбор твердых налетов и осадков для глубокого изучения их химического состава с целью разработки «умного сорбента», который позволит в процессе эксплуатации оборудования непрерывно очищать масло от соединений, провоцирующих образование твердых продуктов.

Объекты исследования и методика спектрального анализа. Объектом исследования служили осадки из демонтированного ввода (тип ГМВБ-15-110/2000У1), отработавшего в реальных условиях более 30 лет. Подробная информация об оборудовании приведена в табл. 1.

Таблица 1

Описание объекта испытания

Оборудование	Ввод маслonaполненный высоковольтный для масляного выключателя
Тип	ГМВБ-15-110/2000У1
Год изготовления/год ввода в эксплуатацию	1983/1983
Марка масла	T-750
Причина демонтажа	Превышение граничной концентрации ацетилена (C_2H_2)

Отбор осадков проводился с контактного наконечника полностью разобранного ввода, а также с внутренней поверхности нижней фарфоровой крышки. Внешний вид осадков — темно-коричневая пастообразная масса. Места отбора проб осадков схематично показаны на рис. 1.

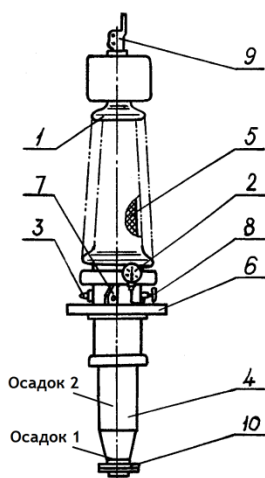


Рис. 1. Места обнаруженных осадков и налетов в высоковольтном вводе: 1 — верхняя фарфоровая крышка; 2 — манометр; 3 — вывод; 4 — нижняя фарфоровая крышка; 5 — внутренняя изоляция; 6 — соединительная втулка; 7 — грузовая косынка; 8 — вентиль; 9 — контактная клемма; 10 — контактный наконечник

Очередной плановый хроматографический анализ газов, растворенных в масле (ХАРГ), взятом из герметичного маслonaполненного ввода для масляного выключателя, показал положительную динамику роста концентрации газа C_2H_2 (рис. 2). Интенсивно образующийся в масле ацетилен является индикатором искровых и дуговых разрядов в изоляции оборудования [31; 32]. Повторный анализ подтвердил превышение содержания ацетилена (1,7 ppm) в масле из ввода по отношению к нормированному значению (1 ppm) почти в 2 раза. На появление дефекта электрического характера указывала также большая скорость роста образования газа C_2H_2 в жидком диэлектрике (более 500 % в мес.).

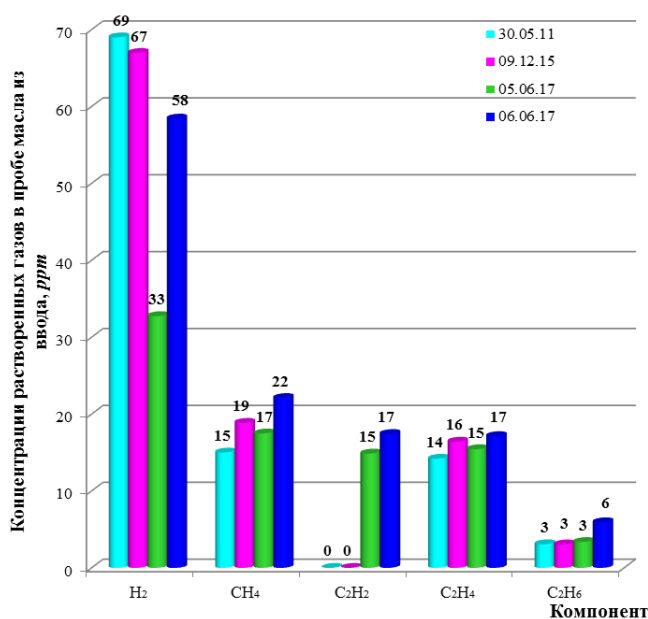


Рис. 2. Динамика образования углеводородных газов в масле из ввода ГМВБ-15-110/2000У1

Анализ растворенных в масле газов проводился по общепринятой в Российской Федерации методике [33], в которой приведены значения метрологических характеристик. Относительная погрешность определения концентрации по каждому газу не превышает 10 %.

Физико-химические испытания пробы изоляционного масла из ввода (табл. 2), проведенные одновременно с ХАРГ, не выявили отклонений от нормируемых значений традиционных параметров, в том числе и по оптической мутности, т.е. это тот показатель, который должен фиксировать ускоренное развитие коллоидно-дисперсных процессов ведущих к образованию налетов, лаковых пленок, осадков, оседающих на токоведущих частях электрооборудования.

Несмотря на возникновение неоднозначной ситуации, все-таки было принято решение о замене ввода с последующим детальным осмотром его внутренней бумажно-масляной изоляции. При разборе ввода на нижнем фланце был обнаружен осадок воскообразной консистенции темно-коричневого цвета. На внутренней поверхности нижней фарфоровой крышки фиксировалось начало появления поверхностного разряда.

Таблица 2

Физико-химические параметры масла из ввода ГМВБ-15-110/2000У1

Показатель	Предельно-допустимое значение [25]	Фактическое значение
Пробивное напряжение, кВ	Не менее 35	69
Тангенс угла диэлектрических потерь при 90°C, %	Не более 5,0	0,41
Класс промышленной чистоты	Не более 11	10
Влагосодержание, г/т	Не более 20	5,5
Температура вспышки в закрытом тигле, °C	Не ниже 125	138
Кислотное число, мг КОН/г масла	Не более 0,15	<0,01
рН водной вытяжки	Не менее 5,5	5,8
Общее содержание шлама, % массы	Не более 0,005	нпо
Оптическая мутность, см ⁻¹	Не более 40	14,2
Содержание присадки (ионол), % массы	Не менее 0,1	0,28

Примечание. «нпо» — ниже предела обнаружения. Значения метрологических показателей (сходимость, погрешность) результатов измерений не превышают нормируемые уровни, приведенные в стандартизованных методиках, которые, в свою очередь, регламентированы стандартом [25] на эксплуатационные трансформаторные масла

Методика проведения исследований включала следующие основные этапы: подготовка твердых осадков к ААС анализу, анализ полученных растворов металлов в пламени атомно-абсорбционного спектрофотометра, обработка результатов и их обсуждение. В настоящее время нет альтернативной методики определения элементов в твердых масляных осадках, поэтому в данной статье приведены результаты исследования по разработанной нами методике. Подробное описание реализованной методики приведено ниже.

Методика измерения валового содержания металлов (Cu, Pb, Ni, Fe, Zn, Cr, Cd, Co, Mn) базируется на атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией пробы в пламени и возбуждением атомов потоком света УФ-видимой области, исходящего из лампы с полым катодом. Метод ААС является достаточно высокочувствительным физическим методом анализа и позволяет определять элементы на уровне 10⁻⁹ г/мл (1 нг/мл).

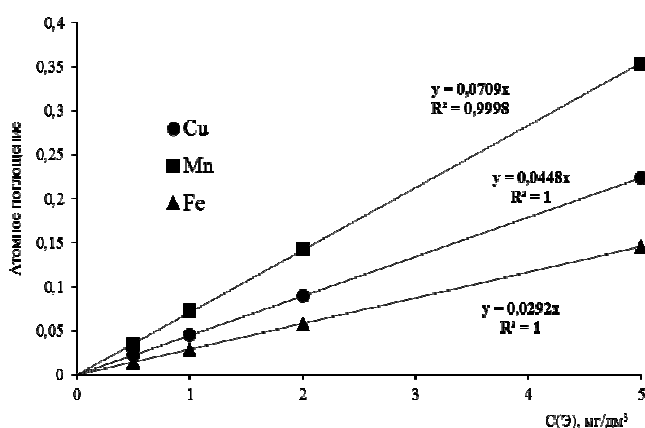


Рис. 3. Примеры градуировочных зависимостей

Проведению ААС анализа проб предшествовала подготовка образцов. Для разрушения органической матрицы осадки массой 0,5–1,0 г подвергались прокаливанию в муфельной печи при температуре 450 °C в течение 6 ч. Остаток после прокаливания был помещен в чашку из стеклоглерида и обработан 20 см³ фтористоводородной кислоты ($\rho = 1,16$ г/см³). Далее смесь

упаривалась при нагревании на песчаной бане до сухих солей, к пробе была добавлена порция (10 см³) хлористоводородной кислоты ($\rho = 1,19$ г/см³) и выпарена до суха. Сухой остаток был растворен при нагревании в 25 см³ 0,5 М раствора хлористоводородной кислоты, перенесен в мерную колбу вместимостью 50 см³ и доведен до метки 0,5 М раствором HCl.

Измерение содержания металлов в подготовленных пробах проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре Shimadzu AA-6300 (Япония).

Расчет содержания элементов в исследуемых образцах проводили методом градуировочного графика. Градуировочная зависимость «аналитический сигнал – массовая концентрация» строилась с использованием стандартных образцов ионов металлов (Cu, Pb, Ni, Fe, Zn, Cr, Cd, Co, Mn) в 0,5 М хлористоводородной кислоте с концентрацией каждого элемента 0,5; 1,0; 2,0 и 5,0 мг/дм³. Для стандартных растворов средняя величина атомного поглощения элемента линейно зависит от его массовой концентрации в растворе в диапазоне 0–5,0 мг/дм³ с коэффициентом корреляции не менее 0,9998 (рис. 3), что указывает на хорошую аппроксимацию [34]. Результаты статистической обработки данных 7-ми параллельных измерений показали, что величина относительной погрешности в условиях сходимости ($P=0.95$) не превышает 4 %.

Обзор результатов. В табл. 3 приведены идентифицированные в исследованных осадках элементы и их концентрации. В образцах также найден алюминий Al, но его количество с высокой точностью установить не удалось ввиду огромной концентрации и выхода за верхний предел обнаружения (более 50 мг/дм³). Причина высокого содержания алюминия в воскообразных осадках заключается в следующем. В конструкции ввода типа ГМВБ основу внутренней изоляции составляет бумажный остов, который выполняется путем намотки слоев кабельной бумаги на центральную медную трубу. При намотке в остов закладывают уравнивающие (конденсаторные) обкладки из алюминиевой фольги для регулирования электрического поля в радиальном и осевом направлениях. Появление алюминия в твердых обнаруженных частицах указывает на диффу-

зию молекул элемента в объем изоляционного масла, а затем его осаждение в составе тяжелых органических соединений на внутренние части ввода.

В твердом налете на внутренней поверхности нижней фарфоровой крышки концентрация металлов Cu, Pb, Ni, Fe, Zn, Cr, Cd, Co, Mn несколько ниже, чем в осадке, взятом с контактного наконечника ввода. Такая ситуация вполне объяснима. Молекулы металлосодержащих соединений, накапливаясь в объеме масла, укрупняются и, в первую очередь под действием силы тяжести, выпадают на внутреннюю горизонтальную часть контактного наконечника. Повышенная концентрация полярных частиц в местах наибольшей напряженности электрического поля активизирует процесс седиментации и вызывает еще большее насыщение отложений на внутренних элементах ввода.

Формированию воскообразных налетов и осадков внутри герметичных вводов с БМИ могут способствовать разные факторы. Конструкционные материалы вводов всегда содержат некоторые элементы. Например, остов высоковольтного ввода выполнен из меди, контактный наконечник изготовлен из латуни (сплав меди и цинка с добавлением никеля, свинца, марганца, железа и других элементов). Лаки, эмали и другие покрытия металлов, используемые для защиты от коррозии, также могут содержать примеси элементов, применяемых в качестве катализаторов при синтезе защитных покрытий. Резиновые уплотнения могут также приносить некоторые составляющие при их вымывании из резины в условиях продолжительного контакта с маслом.

Таблица 3

Содержание металлов в осадках из высоковольтного ввода (% масс.)

Элемент	Место отбора осадка	
	Контактный наконечник (осадок 1)	Внутренняя поверхность нижней фарфоровой крышки (осадок 2)
Cu Медь	0,320	0,220
Pb Свинец	0,005	0,004
Ni Никель	0,002	0,001
Fe Железо	0,402	0,101
Zn Цинк	0,090	0,052
Cr Хром	0,002	0,002
Cd Кадмий	0,004	нпо
Co Кобальт	0,001	нпо
Mn Марганец	0,003	0,002

Примечание. «нпо» — ниже предела обнаружения. Относительное стандартное отклонение в условиях повторяемости при доверительной вероятности 0.95 для цинка, железа и меди не превышает 3 %, остальные элементы — не более 7 %

Для понимания полной картины появления обнаруженных элементов интересно знать начальный молекулярный состав масла Т-750, однако это не представляется возможным, поскольку масло данной марки давно снято с производства и на складах энергетических предприятий его не осталось. Принимая во внимание, что трансформаторное масло — это продукт переработки нефти, полученный дистилляцией при температурах около 300–400 °С, масляные дистилляты вполне могут содержать некоторые элементы, в том числе обнаруженные в осадках (табл. 3). Рядом авторов [3; 4] показано наличие в свежих маслах германия, железа, меди, алюминия, титана, кальция, молибдена, свинца, магния, хрома, серебра и др. Стоит заметить, что концентрация металлов в масляных дистиллятах много меньше, чем определенная нами в осадках из герметичного ввода (табл. 3). Поэтому можно предположить вымывание элементов из конструкционных частей ввода (остов, контактные части, лаки, уплотняющие резиновые детали и др.) в результате их постоянного контакта с трансформаторным маслом. Известно, что масло Т-750, по сравнению с другими марками, содержит в своем составе высокую концентрацию ароматических углеводородов (порядка 17 %), главным образом с бензольными и нафтеновыми атомами, конденсированными с нафтеновыми кольцами и короткими парафиновыми цепями. В составе масла Т-750, кроме углеводородов, имеется небольшое количество смол (десятые доли процента) и около 0,2 % серы.

В герметичной конструкции без принудительного движения масла, что характерно для герметичных вводов, в том числе типа ГМВБ-15-110/2000У1, при одновременном воздействии повышенной температуры и электрического поля ароматические углеводороды вступают в реакцию поликонденсации. Конденсированные ароматические компоненты сначала образуют коллоидные соединения [35–37], а взаимодействуя с металлосодержащими компонентами масла, укрупняются и выпадают в виде «опасного» осадка на контактный наконечник. Образующиеся твердые, нерастворимые в масле продукты, отлагаясь на поверхности внутренних элементов аппарата, вызывают локальные нагревы. Перегрев и сконцентрированная масса ионных примесей, обладающих высокой электропроводностью, создают условия для возникновения частичных, искровых и дуговых разрядов в диэлектриках. Результатом электрических разрядов становится появление в масле газообразных продуктов, в том числе ацетилена C_2H_2 .

Очевидно, чтобы избежать проблем подобного рода, необходимо осуществлять контроль содержания металлов в жидкой изоляции в процессе выполнения своих главных функций — диэлектрической и теплоотводящей. Поэтому следующим этапом усовершенствования контроля над состоянием изоляции последует разработка селективной, высокочувствительной методики определения элементов (металлов) в изоляционном масле, находящемся в эксплуатации. При этом очень важно установить граничное значение в количественном выражении по каждому металлу, а также их кумулятивного эффекта, превышение которого приве-

дет к инициированию образования крайне нежелательного осадка. Такой контроль поможет принять своевременные меры по очистке и проведению необходимых соответствующих мероприятий по восстановлению электроизоляционных и теплоотводящих свойств масла, снизить разрушающее воздействие на твердую целлюлозную изоляцию, что в целом будет способствовать снижению риска возникновения технологического отказа высоковольтного аппарата.

Заключение

1. Энергетические комплексы содержат большое количество оборудования, длительная эксплуатация которого без надлежащего диагностирования технического состояния может привести к выходу их из строя и значительному материальному ущербу. Для усовершенствования эффективного диагностирования состояния внутренней изоляционной системы «жидкий диэлектрик – целлюлоза», в дополнение к традиционно используемым необходимы новые современные методики и технические средства контроля, в число которых входят спектральные методы.

2. Разработке новых методов контроля, способствующих своевременному диагностированию начального этапа глубокого процесса окисления жидкой изоляции, предшествует детальное изучение состава твердых продуктов, опасных для нормальной эксплуатации оборудования. Отбор осадков можно производить во время проведения капитальных и средних ремонтов оборудования.

3. Идентификация химического состава осадков из разного электрооборудования позволит понять физико-химические процессы, протекающие в эксплуатируемом масляном диэлектрике. В конечном счете такие знания помогут разработать мероприятия по недопущению снижения электрической прочности масла до критического уровня. Одним из таких мероприятий может быть разработка сорбента, обладающего селективными свойствами в отношении извлечения из окисленного масла соединений, которые инициируют образование нежелательных твердых или пастообразных коагулятов на токоведущих частях оборудования.

4. В настоящей работе в качестве примера для опробования новой спектральной методики выбраны осадки из герметичного высоковольтного ввода. Описанная выше методика позволяет проводить определение элементного состава (Cu, Pb, Ni, Fe, Zn, Cr, Cd, Co, Mn, Al) твердых, пастообразных осадков и налетов, образующихся в процессе неизбежного «старения» как жидкого диэлектрика, так и твердой целлюлозной изоляции с нижним пределом обнаружения 10^{-4} % масс.

5. В изученных осадках, снятых с элементов конструкции герметичного высоковольтного ввода с бумажно-масляной изоляцией, обнаружены Cu, Pb, Ni, Fe, Zn, Cr, Cd, Co, Mn, Al. Концентрацию алюминия установить не удалось в силу его очень высокого содержания в массе осадка.

6. Идентифицированные элементы в осадках содержатся в количествах, заметно превышающих их

объем в свежих маслах, что дает основание предполагать постепенное их вымывание из конструкционных материалов, применяемых в изготовлении высоковольтного оборудования, с последующим формированием высокомолекулярных комплексов и воскообразных налетов, осадков.

7. Важным моментом в диагностировании состояния внутренней изоляции маслонаполненного электрооборудования является не столько появление показателей предпробивного состояния, сколько обнаружение тенденции его развития, которая позволит оценить временной интервал до возможного повреждения и предпринять меры по замедлению опасного процесса осадкообразования.

Литература

1. Srinivasan M., Krishnan A. Prediction of transformer insulation life with an effect of environmental variables // Inter. J. of Computer Applic., 2012. № 55 (5). P. 43-48.
2. Srinivasan M., Krishnan A. Effects of environmental factors in transformer's insulation life // Wseas Transactions on Power Systems. 2013. № 5(1). P. 35-44.
3. Липштейн Н.А., Шахнович М.И. Трансформаторное масло. М.: Энергоатомиздат, 1983. 296 с.
4. Черножуков И.И., Крейн С.Э. Окисляемость минеральных масел. М.: ГНТИНГТЛ, 1955. 371 с.
5. Ризванова Г.И., Гафиятуллин Л.Г., Гарифуллин М.И., Козлов В.К., Туранов А.Н. Особенности старения трансформаторного масла в реальных условиях эксплуатации // Изв. вузов. Проблемы энергетики. 2015. № 9-10. С. 91-94.
6. Saruhashi Daisuke, Bin Xiang, Zhiyuan Liu, Yanabu Satoru. Thermal degradation phenomena of flame resistance insulating paper and oils // IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul. 2013. Vol. 20 (1). P. 122-127.
7. Saha T.K. Purkait P. Investigations of Temperature Effects on the Dielectric Response Measurements of Transformer Oil - Paper Insulation System // IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul. 2008. № 23 (1). P. 252-260.
8. Li H., Zhong L., Yu Q., Mori S., Yamada S. The resistivity of oil and oil-impregnated pressboard varies with temperature and electric field strength // IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul. 2014. № 21 (4). P. 1851-1856.
9. Sarathi R., Yadav K.S., Swarna M. Understanding the surface discharge characteristics of thermally aged copper sulphide diffused oil impregnated pressboard material // IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul. 2015. № 22 (5). P. 2513-2521.
10. Sevostyanova O., Pasalskiy B., Zhmud B. Copper release kinetics and ageing of insulation paper in oil-immersed transformers // Engineering. 2015. № 7. P. 514-529.
11. Lundgaard L.E., Hansen W., Linhjell D., Painter T.J. Aging of Oil - Impregnated Paper in Power Transformers // IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul. 2004. № 19 (1). P. 230-239.
12. Srinivasan M., Krishnan A. Effects of Environmental Factors in Transformer's insulation life // Wseas Transactions on Power Systems. 2013. № 8 (1). P. 35-44.
13. Zukowski P., Kołtunowicz T.N., Kierczyński K., Subocz J., Szrot M., Guttan M., Sebok M., Jurcik J. An analysis of AC conductivity in moist oil-impregnated insulation pressboard // IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul. 2015. № 22 (4). P. 2156-2164.
14. Martins M., Augusta G., Gomes A.R. Comparative study of the thermal degradation of synthetic and natural esters and mineral

oil: Effect of oil type in the thermal degradation of insulating kraft paper // IEEE Elec. Insul. Mag. 2012. № 28 (2). P. 22-28.

15. Vasin V.P., Dolin A.P. Development of methods of evaluation of power transformer insulation aging taking into account random exploitation factors // CIGRE. 2009. 111 с.

16. Nasrat L.S., Kassem N., Shukry N. Aging effect on characteristics of oil impregnated insulation paper for power transformers // *Engineering*. 2013. № 5. P. 1-7.

17. L'vov S.Yu., Lyut'ko E.O., Bondareva V.N., Komarov V.B., L'vov Yu.N. The development of coil short circuits when transformer windings become contaminated with metal-containing colloidal particles // *Power Technology and Engineering*. 2012. № 45 (5). P. 385-391.

18. Vita A., Patrocínio P.R.T., Godinho S.A. Peres E.G., Baudalf J. The effect of passivator additive used in transformers and reactors mineral oil to neutralize the sulfur corrosion and its influence on low thermal defect // CIGRE 2008. A 2-215.

19. Grayby I.A.R. Evaluation of transformer solid insulation [Электронный ресурс] // *Transformer Chemistry Services*. URL: <https://ru.scribd.com/document/356335729> (дата обращения: 21.05.2018).

20. Singh B.P., Murthy T.S.R., Jayaraman, G., Adikesavulu A.K., Malik J.M., Bhageria, S.C., Khan M.I. Effect of mercaptan sulphur on insulation performance of HVDC converter transformers // CIGRE. 2006. A 2-105.

21. Li J., He Z., Bao L., Yang L. Influences of Corrosive sulphur on copper wires and oil-paper insulation in transformers // *Energies*. 2011. № 4. P. 1563-1573.

22. El-Zahab E.A., Helmi D., Salah M., Alokabi A. Enhanced modeling and early detection of power transformers // CIGRE. 2012. A 2-108.

23. Ribeiro C.J., Marques A.P., Bezerra-Azevedo C.H., Poli-Souza D.C., Alvarenga B.P., Nogueira R.G. Fault and defects in power transformers-A case study [Электронный ресурс] // URL: <http://studylib.net/doc/18633368> (дата обращения: 22.05.2018).

24. Ciulavu C., Helerea E. Power transformer incipient faults monitoring // *Annals of the University of Craiova. Electrical Engineering series*. 2008. № 2. P. 72-77.

25. Rajurkar S.S., Nandapukur J.G., Kulkarni A.R. Analysis of power transformer failure in transmission utilities // 16th National power systems conference. India. Hyderabad. 2010. P. 180-185.

26. СТО 34.01-23.1-001-2017. Объемы и нормы испытаний электрооборудования. М.: ПАО «Россети», 2017. 262 с.

27. Mirzaie M., Gholami A., Tayebi H.R. Insulating condition assessment of power transformers using accelerated ageing tests // *Turk J Elec Eng & Comp Sci*. 2009. № 17 (1). P. 39-54.

28. Taghikhani M.A. Power transformer insulation lifetime estimation methods // *Inter. J. of Energy Engineering*. 2011. № 1 (1). P. 9-11.

29. Moravej Z., Bagheri S. Condition monitoring techniques of power transformers: A review // *J. of Operation and Automation in Power Engineering*. 2015. № 3 (1). P. 71-82.

30. Gao W., Bai C., Liu T. A dynamic integrated fault diagnosis method for power transformers [Электронный ресурс] // *The Scientific World Journal*. 2015. URL: <https://www.hindawi.com/journals/tswj/2015/459268/> (дата обращения: 22.05.2018).

31. IEEE Standard C57.104-2008 IEEE Guide for the Interpretation of Gases Generated in Oil-Immersed Transformers, 2009. 36 p.

32. РД 153-34.0-46.302-00. Методические указания по диагностике развивающихся дефектов трансформаторного оборудо-

вания по результатам хроматографического анализа газов, растворенных в масле. М.: ПАО «ЕЭС России», 2001. 41 с.

33. РД 34.46.303-98. Методические указания по подготовке и проведению хроматографического анализа газов, растворенных в масле силовых трансформаторов. М.: ПАО «ЕЭС России», 1998. 31 с.

34. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001. 263 с.

35. Turanova O.A., Bikkinyaeva Yu.K., Gafiyatullin L.G., Gnezdilov O. I., Kozlov V.K., Turanov A. N. Role of Aromatic Hydrocarbons in Sediment Formation in Transformer Oil // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2014. № 49 (6). P. 517-521.

36. Туранова О.А., Вандюков А.Е., Козлов В.К., Туранов А.Н. Исследование механизма образования осадка в трансформаторном масле ГК // *Оптика и спектроскопия*. 2013. № 114 (4). С. 628-631.

37. Гайнуллина Л.Р., Тутубалина В.П., Халампиди Х.Э. Зависимость диэлектрических характеристик трансформаторного масла от углеводородного состава // *Вестн. техн. ун-та*. 2016. № 19 (14). С. 53-55.

References

1. Srinivasan M., Krishnan A. Prediction of transformer insulation life with an effect of environmental variables // *Inter. J. of Computer Applic.*, 2012. № 55 (5). P. 43-48.

2. Srinivasan M., Krishnan A. Effects of environmental factors in transformer's insulation life // *Wseas Transactions on Power Systems*. 2013. № 5 (1). P. 35-44.

3. Lipshtejn N.A., SHahnovich M.I. Transformatornoe maslo. M.: Energoatomizdat, 1983. 296 p.

4. Chernozhukov I.I., Krejn S.Eh. Oxidizability of mineral oils. M.: GNTINGTL, 1955. 371 p.

5. Rizvanova G.I., Gafiyatullin L.G., Garifullin M.Sh., Kozlov V.K., Turanov A.N. Features of aging transformer oil in real-life conditions // *Proceedings of the higher educational institutions. Energy Sector Problems*. 2015. № 9-10. P. 91-94.

6. Saruhashi Daisuke, Bin Xiang, Zhiyuan Liu, Yanabu Satoru. Thermal degradation phenomena of flame resistance insulating paper and oils // *IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul.* 2013. Vol. 20 (1). P. 122-127.

7. Saha T.K. Purkait P. Investigations of Temperature Effects on the Dielectric Response Measurements of Transformer Oil - Paper Insulation System // *IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul.* 2008. № 23 (1). P. 252-260.

8. Li H., Zhong L., Yu Q., Mori S., Yamada S. The resistivity of oil and oil-impregnated pressboard varies with temperature and electric field strength // *IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul.* 2014. № 21 (4). P. 1851-1856.

9. Sarathi R., Yadav K.S., Swarna M. Understanding the surface discharge characteristics of thermally aged copper sulphide diffused oil impregnated pressboard material // *IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul.* 2015. № 22(5). P. 2513-2521.

10. Sevostyanova O., Pasalskiy B., Zhmud B. Copper release kinetics and ageing of insulation paper in oil-immersed transformers // *Engineering*. 2015. № 7. P. 514-529.

11. Lundgaard L.E., Hansen W., Linhjell D., Painter T.J. Aging of Oil - Impregnated Paper in Power Transformers // *IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul.* 2004. № 19 (1). P. 230-239.

12. Srinivasan M., Krishnan A. Effects of Environmental Factors in Transformer's insulation life // *Wseas Transactions on Power Systems*. 2013. № 8 (1). P. 35-44.

13. Zukowski P., Kołtunowicz T.N., Kierczyński K., Subocz J., Szrot M., Gutten M., Sebok M., Jurcik J. An analysis of AC conduc-

tivity in moist oil-impregnated insulation pressboard // IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul. 2015. № 22 (4). P. 2156-2164.

14. Martins M., Augusta G., Gomes A.R. Comparative study of the thermal degradation of synthetic and natural esters and mineral oil: Effect of oil type in the thermal degradation of insulating kraft paper // IEEE Elec. Insul. Mag. 2012. № 28 (2). P. 22-28.

15. Vasin V.P., Dolin A.P. Development of methods of evaluation of power transformer insulation aging taking into account random exploitation factors // CIGRE. 2009. 111 c.

16. Nasrat L.S., Kassem N., Shukry N. Aging effect on characteristics of oil impregnated insulation paper for power transformers // Engineering. 2013. № 5. P. 1-7.

17. L'vov S.Yu., Lyut'ko E.O., Bondareva V.N., Komarov V.B., L'vov Yu.N. The development of coil short circuits when transformer windings become contaminated with metal-containing colloidal particles // Power Technology and Engineering. 2012. № 45 (5). P. 385-391.

18. Vita A., Patrocínio P.R.T., Godinho S.A. Peres E.G., Baudal J. The effect of passivator additive used in transformers and reactors mineral oil to neutralize the sulfur corrosion and its influence on low thermal defect // CIGRE 2008. A 2-215.

19. Gray B. I.A.R. Evaluation of transformer solid insulation [Elektronnyj resurs] // Transformer Chemistry Services. URL: <https://ru.scribd.com/document/356335729> (data obrashcheniya: 21.05.2018).

20. Singh B.P., Murthy T.S.R., Jayaraman, G., Adikesavulu A.K., Malik J.M., Bhageria, S.C., Khan M.I. Effect of mercaptan sulphur on insulation performance of HVDC converter transformers // CIGRE. 2006. A 2-105.

21. Li J., He Z., Bao L., Yang L. Influences of Corrosive sulfur on copper wires and oil-paper insulation in transformers // Energies. 2011. № 4. P. 1563-1573.

22. El-Zahab E.A., Helmi D., Salah M., Alokabi A. Enhanced modeling and early detection of power transformers // CIGRE. 2012. A 2-108.

23. Ribeiro C.J., Marques A.P., Bezerra-Azevedo C.H., Poli-Souza D.C., Alvarenga B.P., Nogueira R.G. Fault and defects in power transformers-A case study [Elektronnyj resurs] // URL: <http://studylib.net/doc/18633368> (data obrashcheniya: 22.05.2018).

24. Ciulavu C., Helerea E. Power transformer incipient faults monitoring // Annals of the University of Craiova. Electrical Engineering series. 2008. № 2. P. 72-77.

25. Rajurkar S.S., Nandapukur J.G., Kulkarni A.R. Analysis of power transformer failure in transmission utilities // 16th National power systems conference. India. Hyderabad. 2010. P. 180-185.

26. CTO 34.01-23.1-001-2017. Scope and standards of electrical equipment testing. M.: PAO «Rosseti», 2017. 262 p.

27. Mirzaie M., Gholami A., Tayebi H.R. Insulating condition assessment of power transformers using accelerated ageing tests // Turk J Elec Eng & Comp Sci. 2009. № 17 (1). P. 39-54.

28. Taghikhani M.A. Power transformer insulation lifetime estimation methods // Inter. J. of Energy Engineering. 2011. № 1 (1). P. 9-11.

29. Moravej Z., Bagheri S. Condition monitoring techniques of power transformers: A review // J. of Operation and Automation in Power Engineering. 2015. № 3 (1). P. 71-82.

30. Gao W., Bai C., Liu T. A dynamic integrated fault diagnosis method for power transformers [Elektronnyj resurs] // The Scientific World Journal. 2015. URL: <https://www.hindawi.com/journals/tswj/2015/459268/> (data obrashcheniya: 22.05.2018).

31. IEEE Standard C57.104-2008 IEEE Guide for the Interpretation of Gases Generated in Oil-Immersed Transformers, 2009. 36 p.

32. RD 153-34.0-46.302-00. Methodical instructions for the diagnosis of developing defects in transformer equipment based on chromatographic analysis of gases dissolved in oil. M.: RAO «EEHS Rossii», 2001. 41 p.

33. RD 34.46.303-98. Methodical instructions for preparation and conducting chromatographic analysis of gases dissolved in oil for power transformers. M.: RAO «EEHS Rossii», 1998. 31 p.

34. Dvorkin V.I. Metrology and quality assurance of quantitative chemical analysis. M.: Himiya, 2001. 263 p.

35. Turanova O.A., Bikkinyeva Yu.K., Gafiyatullin L.G., Gnezdilov O. I., Kozlov V.K., Turanov A. N. Role of Aromatic Hydrocarbons in Sediment Formation in Transformer Oil // Chemistry and Technology of Fuels and Oils. 2014. № 49 (6). P. 517-521.

36. Turanova O.A., Vandyukov A.E., Kozlov V.K., Turanov A.N. Investigation of the mechanism of precipitate formation in transformer oil of GK brand // Optics and Spectroscopy. 2013. № 114 (4). P. 628-631.

37. Gajnullina L.R., Tutubalina V.P., Halampidi H.Eh. Dependence of dielectric characteristics of transformer oil on hydrocarbon composition // Herald of Kazan Technological University (KNRTU). 2016. № 19 (14). P. 53-55.