

# Исследование состава восковых отложений и процессов их образования в трансформаторном масле

М. Н. Лютикова, к. х. н.<sup>1,2</sup>, А. В. Ридель, к. т. н.<sup>1</sup>,  
С. В. Нехорошев, д. т. н.<sup>3</sup>, В. М. Муратова<sup>4</sup>

УДК 543.641:543.429.9

В настоящей работе представлены результаты по изучению элементного состава осадков, в том числе воскообразных, из высоковольтного маслонаполненного оборудования, в котором трансформаторное масло эксплуатировалось более 30 лет. С помощью метода масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой в составе осадков из трансформаторов и высоковольтных вводов обнаружены такие металлы, как Cu, Fe, Zn, Ni, Cd, Co, Pb, Cr, Mn. При этом в осадках из силовых трансформаторов в наибольшем количестве содержится железо (Fe) >> медь (Cu) > цинк (Zn), а в осадках из высоковольтных маслонаполненных вводов медь (Cu) ≈ железо (Fe) >> цинк (Zn). Проведены специальные опыты, подтверждающие механизм образования металлоорганических соединений в масле, в частности, образование солей стеариновой кислоты. Опыты заключались в приготовлении модельных растворов, приближенных к составу трансформаторного масла и состоящих из гексана, ионола, бутилстеарата и стеариновой кислоты; добавлении к ним порошкообразных металлов (Cu, Sn, Zn, Fe, Al) и их оксидов (CuO, SnO, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>); выдерживании смеси в течение 1–20 ч и последующем определении концентрации компонентов. Исследования показали, что соли карбоновых кислот в органической матрице образуются при взаимодействии карбоновой кислоты с металлами (Zn, Fe, Al) или их оксидными пленками (ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). С менее активными металлами (Cu и Sn), а также с их оксидами (CuO и SnO) расходование стеариновой кислоты не наблюдалось, то есть реакция между кислотой и добавками (Cu, Sn, CuO, SnO) не протекает, это указывает на то, что медь и олово в масляных осадках связаны с другими анионами, преимущественно с сульфид-ионом.

**Ключевые слова:** минеральное масло, воскообразный осадок, металлы, коллоиды, спектральные методы, металлоорганические соединения, соли органических кислот

<sup>1</sup> Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия.

<sup>2</sup> m.lyutikova@mail.ru.

<sup>3</sup> Ханты-Мансийская государственная медицинская академия, Ханты-Мансийск, Россия.

<sup>4</sup> Югорский государственный университет, Ханты-Мансийск, Россия.

### Введение

Основными компонентами изоляционной системы силового трансформатора до сих пор остаются минеральное нефтяное масло и бумага. Средний срок службы масла в трансформаторе составляет 25–30 лет. Трансформатор – сложная конструкция из различных металлических деталей (табл. 1), в состав которых входят медь, железо, кремний, алюминий, олово, висмут, никель, серебро и др. Постоянный контакт масляной изоляции с металлическими деталями приводит к образованию молекул органических соединений, включающих ионы различных металлов.

Наличие металлосодержащих соединений в изоляционном масле может негативно сказываться на долговечности и надежности изоляционной системы трансформатора, поскольку они: 1) катализируют окислительные процессы масла и бумажной изоляции [1–3]; 2) являются источниками образования коллоидных частиц, обладающих электрофоретической проводимостью [4, 5]; 3) способствуют формированию твердых осадков (в том числе, сульфидов металлов, которые образуются в результате контакта сероорганических соединений, содержащихся в нефтяном изоляционном масле, с металлическими конструкционными компонентами в электрооборудовании), обеспечивающих существование электропроводящих мостиков на поверхности бумаги и в толще масла [6, 7]; 4) инициируют образование воскообразных отложений (рис. 1), отрицательно влияющих на электроизоляционные свойства масла и бумаги [8, 9]; 5) могут служить индикатором износа или коррозии конструкционных материалов [10]. Следует отметить, что сформированные твердые частицы вызывают закупоривание охлаждающих каналов, повышение неоднородности и рост напряженности электрического поля, частичный пробой изоляции, перегрев, образование газовых микропузырьков, что, в конечном счете, может привести к разрушению диэлектрической системы «масло-целлюлоза» и витковому замыканию [5, 6, 11]. Так, авторами [12] описаны случаи повреждения 16-ти шунтирующих реакторов из-за развития витковых замыканий в результате загрязнения изоляции

Таблица 1. Примеры металлических деталей трансформатора

Металл или сплав	Где применяется
Медь	Обмотка трансформатора, гибкий спуск от высоковольтных вводов (коса), токопроводящая труба самого ввода
Электротехническая сталь (сплав Fe + Si до 3,3%)	Магнитопровод
Железо	Бак
Латунь (сплав Zn 50% + Sn, Ni, Pb, Mn, Fe)	Клеммы
Олово, висмут, никель, серебро	Припой, покрытие контактов устройств регулирования под напряжением (устройств РПН)



Рис. 1. Внешний вид воскообразных отложений на различных частях высоковольтных вводов с бумажно-масляной изоляцией

обмоток металлосодержащими коллоидными частицами, включающими ионы меди (I).

Согласно исследованиям авторов [13] металлоорганические соединения в маслах встречаются в виде солей нафтеновых (нафтенаты) и/или карбоновых кислот (формиаты, ацетаты, пропионаты и т. д.). Примеры химических структур данных соединений приведены на рис. 2.

Авторами [13] также показано влияние нафтенов на диэлектрические свойства трансформаторного масла. В частности, содержание нафтената меди концентрацией 0,1% приводит к увеличению тангенса диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) с 0,0001 до 0,10 при нагревании от 20 до 120 °С, а нафтенат свинца (0,1%) увеличивает  $\text{tg}\delta$  масла с 0,015 (при 20 °С) до 0,10 (при 60 °С). Наибольшее влияние на диэлектрические

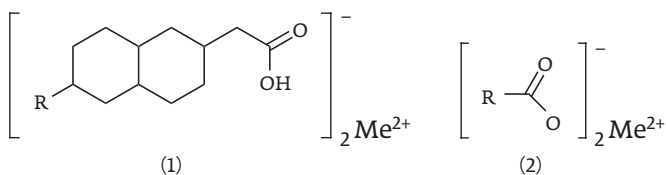


Рис. 2. Химические структуры солей нафтеновой (1) и карбоновой (2) кислот

потери масла оказывают нафтены щелочных и щелочноземельных металлов. Так,  $\text{tg } \delta$  масла при содержании нафтена натрия 0,05% уже при температуре 20 °С составляет 0,005. Диэлектрические потери масла при температуре 20 °С в случае наличия нафтена бария массовой концентрацией 0,025% составляют 0,04. Соли карбоновых кислот в небольших концентрациях (например, пальмитат меди  $C=0,001\%$  масс. и ацетат железа  $C=0,001\%$ ) практически не изменяют  $\text{tg } \delta$  масла. В целом, по данным авторов, способность металлоорганических соединений повышать диэлектрические потери масла в зависимости от природы металла может быть выражена следующим нисходящим рядом:  $\text{Co} > \text{Fe} > \text{Na} > \text{Pb} > \text{Ba} > \text{Zn} > \text{Cu}$ .

Ионы металлов, а также сами металлы оказывают влияние и на скорость окисления трансформаторного масла в случае его соприкосновения с металлическими поверхностями. Наибольшей каталитической активностью обладает медь. Остальные металлы можно расположить в ряд  $\text{Pb} > \text{Ni} > \text{Fe} > \text{Zn} > \text{Sn}$ . Самым инертным является алюминий.

Определение металлов в составе осадков и отложений, образующихся при эксплуатации различных нефтепродуктов, осуществляют рядом химических, физико-химических и физических методов (табл. 2). Как видно из представленной таблицы,

большая часть существующих методик определения элементного состава разработана для анализа смазочных масел. И лишь две методики позволяют определять элементы непосредственно в изоляционных маслах [14, 15]. Для определения металлов в твердой изоляции, в отложениях и самом масле предложена методика в работе [10], базирующаяся на атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС). Однако из всех возможных методов элементного анализа наиболее производительными, чувствительными и многоэлементными являются рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФС), атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП).

С практической точки зрения интересно понимать не только уровень накопления ионов металлов в масле из эксплуатационного оборудования, а также, в какой концентрации и какое влияние они оказывают на электроизоляционные свойства. Кроме того, представляет интерес, с какими компонентами в масле в наибольшей степени реагируют металлы и в какой форме (сам металл или его оксид). Настоящее экспериментальное исследование направлено на решение двух задач: 1) определение концентрации металлов в воскообразных и твердых отложениях из высоковольтного маслонаполненного оборудования;

Таблица 2. Стандартизованные методы определения микроэлементов в нефтепродуктах

Нормативный документ	Принцип метода	Объекты анализа	Определяемые элементы
ГОСТ 13538-68 [16]	Титриметрия	Присадки, масла	Ba, Ca, Zn
ASTM D3635-2013 [14]	ААС	Новое и эксплуатационное масло на основе нефти	Cu
ASTM D4628-02 [17]	ААС	Смазочные масла	Ba, Ca, Mg, Zn
УОР842-83 [18]	РФС	Смазочные масла, нефтепродукты, нефть	Ni, Fe, S, V
ASTM D4927-20 [19]	РФС	Смазочные масла, присадки	Ba, Ca, P, S, Zn
ASTM D6443-99 [20]	РФС	Неиспользованные смазочные масла и присадки	Ca, Cl, Cu, Mg, P, S, Zn
ASTM D6481-99 [21]	РФС	Смазочные масла	P, S, Ca, Zn
ASTM D6595-16 [22]	АЭС	Смазочные масла	Al, Ba, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Pb, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, K, Na, Si, Ag, Sn, Ti, W, V, Zn
ASTM D4951-02 [23]	АЭС-ИСП	Смазочные масла	Ba, B, Ca, Cu, Mg, P, S, Zn
ASTM D5185-02e2 [24]	АЭС-ИСП	Смазочные масла	Al, Ba, B, Ca, Cr, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Mo, Ni, P, K, Na, Si, Ag, S, Sn, Ti, V, Zn
ASTM D7040-04 [25]	АЭС-ИСП	Смазочные масла	P
ASTM D7151-05 [15]	АЭС-ИСП	Изоляционные масла	Al, Cd, Co, Cu, Fe, Pb, Ni, Sc, Si, Ag, Na, Sn, W, Y, Zn

2) проведение экспериментов для контроля образования солей органических кислот на примере стеариновой кислоты. Таким образом, целью настоящего исследования является определение концентрации ионов металлов в высокообразных отложениях из высоковольтного оборудования с использованием методики, базирующейся на МС-ИСП, и установление наибольшего влияния формы металлов (металл или оксид металла) на процесс образования солей органических кислот в трансформаторном масле.

## Объекты и методы исследования

### Объекты исследования

В качестве объектов исследования выступали высокообразные осадки из высоковольтных трансформаторов и высоковольтных вводов разного класса напряжения (от 110 до 500 кВ), срок эксплуатации которых более 30 лет. Подробная информация об объектах исследования приведена в табл. 3. С целью определения фоновой концентрации ионов металлов в неиспользованном масле, были взяты пробы масла 18 и 19,

проведено ускоренное старение (путем термического нагревания масла в герметичных условиях при температуре 120 °С в течение 96 ч). Полученные осадки из новых масел также подвергались анализу.

### Методы исследования

Воскообразные осадки 1-17 (табл. 3) были получены путем сбора их с разных частей, а также между слоями изоляции при разборе трансформаторов и вводов во время проведения капитальных ремонтов. Осадки из трансформаторного масла, составленного в лабораторных условиях выделяли фильтрованием через бумажный фильтр (размер пор 5-8 мкм).

Подготовка проб к анализу проводилась с использованием микроволнового разложения: осадки массой 0,2 г помещали в тефлоновый контейнер, добавляли 2 мл воды, 4 мл концентрированной азотной кислоты и 4 мл концентрированной соляной кислоты.

Разложение образцов проводилось в микроволновой печи Berghofspeedwavefour в течение 25 мин

Таблица 3. Объекты исследования

№ п/п	Наименование оборудования	Класс напряжения, кВ	Тип масла	Срок эксплуатации масла, лет	Внешний вид осадка из масла
1	Трансформатор 1	110	Парафиновое	31	Темно-коричневый рыхлый
2	Трансформатор 2	220	Парафиновое	30	
3	Трансформатор 3	500	Парафиновое	32	
4	Трансформатор 4	110	Парафиновое	31	
5	Трансформатор 5	110	Парафиновое	33	
6	Трансформатор 6	220	Парафиновое	30	
7	Трансформатор 7	220	Парафиновое	31	
8	Трансформатор 8	500	Парафиновое	30	
9	Трансформатор 9	500	Ароматическое	34	
10	Трансформатор 10	220	Ароматическое	35	
11	Трансформатор 11	110	Ароматическое	37	
12	Трансформатор 12	220	Ароматическое	34	
13	Ввод 1	220	Ароматическое	36	Темно-коричневый пастообразный
14	Ввод 2	220	Ароматическое	37	
15	Ввод 3	110	Ароматическое	33	
16	Ввод 4	110	Ароматическое	31	
17	Ввод 5	220	Ароматическое	32	
18	Емкость	–	Парафиновое свежее	0	Бежевый рыхлый
19	Емкость	–	Ароматическое свежее	0	



при температуре 210 °С. После разложения образец доводился деионизированной водой до конечного объема 15 мл.

Анализ образцов проводился на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой NexION 300D, (PerkinElmerInc., Shelton, CT 06484, USA), оснащенном газонаполняемой ячейкой системы DRC для удаления полиатомных ионов, образованных от интерференций, и семипортовым дозирующим клапаном FAST, а также автодозатором ESISCDX4 (ElementalScientificInc., Omaha, NE 68122, USA). Условия анализа приведены в табл. 4.

МС-ИСП-система подготавливалась к работе согласно заводским спецификациям и калибровалась путем внешней калибровки по многоэлементным стандартам. Стандартные растворы, содержащие по 0,5; 5; 10 и 50 мкг/л определяемых элементов, готовились перед началом работы из набора опорных растворов UniversalDataAcquisitionStandards Kit (#N9306225, PerkinElmerInc.) путем разбавления в деионизированной воде, подкисленной 1% HNO<sub>3</sub>.

Таблица 4. Условия анализа

Параметр	Значение
Мощность	1 500 Вт
Охлаждающий поток	18 л / мин
Вспомогательный поток (газ – аргон)	1,6 л / мин
Распылительный поток	0,98 л / мин
Система ввода	Концентрический распылитель ESISTPFA и фторопластовая распылительная камера ESIPFA (ElementalScientificInc., Omaha, NE 68122, USA)
Материал пробоотборных конусов	Платина
Инжектор	ESI, кварцевый, внутр. диам. 2,0 мм
Скорость ввода образца	637 мкл / мин
Скорость ввода стандарта	84 мкл / мин
Время пребывания на массе и режим сканирования	10–100 мс, Peak Hopping
Циклов сканирования на цикл чтения	1
Циклов чтения на реплику	10
Число реплик	3

По мере разбавления растворов основа кислотной матрицы остается, а концентрация уменьшается, что приближает приготовленные стандартные растворы по кислотности к объектам исследования. Для учета неполного соответствия матриц образцов и калибровочных растворов по кислотности и вязкости, при анализе применялась внутренняя стандартизация *online* по изотопу иттрий-89.

Внутренний стандарт – это элемент, присутствующий в одинаковых концентрациях во всех растворах: стандартных, холостых и анализируемых. Эмиссионный сигнал внутреннего стандарта используется для математической корректировки эффективности ввода растворов в прибор, уменьшает влияние флуктуаций мощности плазмы, скорости распыления раствора образца, скорости пробоподводящего потока аргона и т.д. Состав внутреннего стандарта должен соответствовать матрице, близкой по составу к анализируемым пробам. Поэтому, внутренний стандарт, содержащий 10 мкг / л Y, готовился из опорного стандарта иттрия (#N9300167, PerkinElmerInc.) на матрице, содержащей 8% 1-Butanol ((#1.00988, MerckKGaA), 0,8% TritonX-100 (Sigma #T9284 Sigma-Aldrich, Co.), 0,02% TMAH (#20932, Alfa-Aesar, WardHill, MA 01835 USA) и 0,02% EDTAcid (Sigma#431788 Sigma-Aldrich, Co). Такая матрица обычно используется для приготовления внутреннего стандарта для анализа объектов, представленных высокомолекулярными углеводородными соединениями.

Определяемые элементы и их изотопы: медь – 65Cu; железо – 57Fe; цинк – 67Zn; никель – 60Ni;

Таблица 5. Пределы определения элементов

Масса	Элемент	Предел определения, нг / г (ppb)
65	Cu	0,1
57	Fe	7
67	Zn	0,05
60	Ni	0,2
110	Cd	0,02
59	Co	0,008
208	Pb	0,005
52	Cr	0,3
55	Mn	0,04

кадмий – 110Cd; кобальт – 59Co; свинец – 208Pb; хром – 52Cr; марганец – 55Mn.

Железо определяли с использованием реакционной ячейки со вспомогательным газом NH<sub>3</sub>. Для расчета концентрации железа в растворе измеряли изотоп 57Fe, предел определения железа в измеряемом растворе составлял 7 нг/г (ppb).

Пределы определения приведены в табл. 5.

### Условия проведения эксперимента по синтезу металлоорганических соединений в масле

Эксперимент состоял из нескольких этапов:

1. Приготовление модельного раствора: в качестве базового раствора использовался гексан (1 мл), в котором растворяли антиокислительную присадку ионол, стеариновую кислоту и бутиловый эфир стеариновой кислоты (бутилстеарат). Начальная концентрация (C<sub>1</sub>) ионола – 2,5 мг/мл, стеариновой кислоты – 2,5 мг/мл, бутилстеарата – 2,5 мг/мл. Выбор состава модельного раствора объясняется несколькими моментами: гексан – одна из составляющих углеродородной основы масла; ионол – антиокислительная присадка, входящая в состав любого трансформаторного масла; стеариновая кислота и бутилстеарат содержатся в окисленном трансформаторном масле [26].
2. Измерение оптических спектров поглощения и последующий расчет начальных концентраций добавленных соединений (ионол, стеариновая кислота, бутилстеарат) с использованием предварительно построенных градуировочных зависимостей «Концентрация вещества в растворе – Оптическая плотность». Оптические плотности максимумов полос поглощения измерялись в области 3650 ± 2 см<sup>-1</sup>

(для ионола), 1743 ± 3 см<sup>-1</sup> (для бутилового эфира стеариновой кислоты) и 1713 ± 3 см<sup>-1</sup> (для стеариновой кислоты).

3. Добавление к приготовленным модельным смесям порошков металлов (Cu, Sn, Zn, Fe, Al) и оксидов металлов (CuO, SnO, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Марка и фракция металлов и их оксидов представлены в табл. 6.
4. Выдерживание модельных растворов с добавками при комнатной температуре (22 ± 2 °C) в течение 1 ч и 20 ч с периодическим перемешиванием.
5. Измерение оптических плотностей и расчет концентраций соединений (ионол, стеариновая кислота, бутилстеарат) в модельных растворах после их выдерживания (в течение 1 ч и 20 ч) с металлами (Cu, Sn, Zn, Fe, Al) и оксидами металлов (CuO, SnO, ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Таблица 6. Условия проведения эксперимента

Состав модельной смеси	Добавка	Марка/Фракция	Масса добавки, г	Время взбалтывания, ч
Исходный раствор гексан (1 мл), содержащий ионол (2,5 мг/мл), стеариновую кислоту (2,5 мг/мл), бутилстеарат (2,5 мг/мл)	Нет	Нет	0,00	1 20
	Медь Cu (порошок)	ПМС-Н/ менее 224 мкм	0,10	1 20
	Олово Sn (порошок)	ПО-1/ менее 45 мкм	0,10	1 20
	Цинк Zn (порошок)	ПЦР-2/ менее 63 мкм	0,10	1 20
	Железо Fe (порошок)	ПЖВ-2/ менее 160 мкм	0,10	1 20
	Алюминий Al (порошок)	ПА-1/ менее 45 мкм	0,10	1 20
	Оксид меди (II) CuO	чда/ менее 100 мкм	0,10	1 20
	Оксид олова (II) SnO	чда/ менее 100 мкм	0,10	1 20
	Оксид цинка ZnO	чда/ менее 100 мкм	0,10	1 20
	Оксид железа (III) Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	чда/ менее 100 мкм	0,10	1 20
	Оксид алюминия Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	чда/ менее 100 мкм	0,10	1 20

Расчет остаточной концентрации соединений (ионол, стеариновая кислота, бутилстеарат) в модельных растворах по формуле:

$$C_{\text{ост}}(X) = (C_2(X) / C_1(X)) \cdot 100\%,$$

где  $C_{\text{ост}}(X)$  – остаточная концентрация вещества X в модельном растворе после контакта полученной смеси в течение определенного времени с металлами или их оксидами (%);

$C_1(X)$  – начальная концентрация вещества X в модельном растворе до внесения металла или оксида металла (мг/мл);

$C_2(X)$  – концентрация вещества X в модельном растворе после добавления металла или оксида металла и выдерживания полученной смеси в течение определенного времени (мг/мл).

Регистрацию ИК-спектров полученных модельных растворов до и после их выдерживания с металлами (порошки) и оксидами металлов проводили на ИК-Фурье-спектрометре FT-801 (НПФ «Симекс», Россия) в режиме пропускания между стеклами из селенида цинка ZnSe. Для управления спектрометром и обработки ИК-спектров использовали программное

обеспечение «ZalR 3.5». Условия регистрации спектров: толщина слоя – 0,225 мм; спектральный диапазон волновых чисел 4000–650 см<sup>-1</sup>; разрешение 4 см<sup>-1</sup>; скорость сканирования – 1; число сканирований – 4.

### Обсуждение результатов исследования

В табл. 7 приведены результаты МС-ИСП-анализа. Из полученных результатов видно, что в наибольшем количестве в осадках из трансформаторов концентрируются такие металлы, как железо (от 0,096 до 0,299% масс.) >> медь (от 0,001 до 0,012% масс.) > > цинк (от 0,001 до 0,010% масс.). В осадках из высоковольтных вводов распределение металлов по их концентрациям выглядит немного иначе: медь (от 0,220 до 0,608% масс.) ≈ железо (от 0,299 до 0,403% масс.) >> >> цинк (от 0,022 до 0,090% масс.).

Концентрация металлов в воскообразных осадках из оборудования намного выше, чем в осадках, полученных при ускоренном старении в лабораторных условиях свежего масла (пробы 18 и 19), которое не контактировало с конструкционными материалами высоковольтного оборудования. Данный

Таблица 7. Элементный состав воскообразных отложений (% масс.)

№ п/п	Cu	Fe	Zn	Ni	Cd	Co	Pb	Cr	Mn
1	0,006	0,161	0,005	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,003
2	0,004	0,243	0,003	-	0,001	0,001	0,004	-	-
3	0,012	0,125	0,005	0,001	-	0,001	0,001	0,001	0,002
4	0,002	0,096	0,007	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	-
5	0,001	0,217	0,001	0,001	0,001	-	0,003	0,001	0,003
6	0,007	0,198	0,004	0,001	0,001	0,001	0,004	0,001	0,003
9	0,015	0,135	0,010	0,001	-	0,001	0,003	-	-
10	0,001	0,120	0,004	0,001	0,001	0,001	0,005	0,001	0,002
11	0,003	0,118	0,008	0,001	-	0,001	0,003	0,001	-
12	0,008	0,299	0,005	0,001	0,001	0,001	0,005	0,001	0,003
13	0,456	0,342	0,045	0,001	0,001	0,001	0,003	0,002	-
14	0,345	0,322	0,031	0,001	0,002	-	0,001	-	0,001
15	0,608	0,403	0,022	0,001	0,001	0,001	-	0,001	-
16	0,320	0,402	0,090	0,002	0,004	0,001	0,005	0,002	0,003
17	0,220	0,301	0,052	0,001	-	-	0,004	0,002	0,002
18	-	0,001	-	-	-	-	-	-	-
19	-	0,002	-	-	-	-	-	-	-

Примечание: «-» – не обнаружено. Пределы определения указаны в табл. 5. Относительное стандартное отклонение в условиях повторяемости при доверительной вероятности 0,95 для цинка, железа и меди не превышает 5%, для остальных элементов – не более 10%.

факт указывает на то, что в процессе работы электрооборудования с наибольшей вероятностью происходит вымывание элементов из конструктивных частей трансформаторов и вводов (остов, контактные части, лаки, уплотняющие резиновые детали и др.) в результате постоянного контакта их с трансформаторным маслом.

Стоит обратить внимание, что концентрация меди в воскообразных осадках из высоковольтных вводов (пробы 13–17) несколько выше, чем в осадках из трансформаторов (пробы 1–12). В брошюре СИГРЭ [27] приводятся данные о том, что в масляных осадках из высоковольтного оборудования медь в основном содержится в виде твердого сульфида меди (I). Там же описан механизм образования данного  $Cu_2S$ . Причина повышенного содержания меди в осадках, заключается в конструкции ввода с бумажно-масляной изоляцией. Основу внутренней изоляции ввода составляет бумажный остов, который выполняется путем намотки кабельной бумаги на центральную медную трубу. Объем масла в высоковольтном вводе намного меньше, чем в силовом трансформаторе (0,2 т против 40 т). Соответственно, соотношение медь/масло во вводе несколько больше, чем это же соотношение в силовом трансформаторе. Последнее создает условия взаимодействия между ионами меди и серы с образованием твердого осадка сульфида меди (I), при чем в масле из высоковольтных вводов наибольшей степени. К тому же, вводы до 1983 года выпуска, как правило, эксплуатируются с трансформаторным маслом марки ТКп и Т-750, содержащем повышенное количество сероорганических соединений. В работе [10] были представлены результаты, доказывающие наличие меди в слоях изоляции высоковольтных вводов, при этом концентрация меди возрастает от внешнего слоя к внутреннему, прилегающему к медному остову.

Как было отмечено выше, содержание металлов в осадках из нового масла, значительно ниже, чем в осадках из эксплуатационного масла. Последнее указывает

на образование металлоорганических соединений в масле в процессе его продолжительного соприкосновения с конструктивными элементами высоковольтного оборудования. В данном случае возникает вопрос: «С какими компонентами в масле в наибольшей степени реагируют металлы и в какой форме (металл или его оксид)?». Для поиска ответа проведены специальные опыты в лабораторных условиях. Эксперимент заключался в добавлении к модельным растворам поочередно порошков металлов (Cu, Sn, Zn, Fe, Al) и оксидов металлов ( $CuO$ ,  $SnO$ ,  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ) с последующим выдерживанием полученных систем в течение 1 ч и 20 ч. Подробно проведение данного эксперимента описано в разделе «Объекты и методы исследования».

В табл. 8 приведены результаты исследования остаточной концентрации веществ (ионол, бутилстеарат,

**Таблица 8.** Концентрация соединений в модельных растворах после их выдерживания с металлами и оксидами металлов

Добавка	Время взбалтывания, ч	Остаточная концентрация вещества, %		
		Ионол	Бутилстеарат	Стеариновая кислота
Нет	1	100	100	100
	20	100	100	100
Медь Cu (порошок)	1	100	100	100
	20	100	100	100
Олово Sn (порошок)	1	100	100	100
	20	100	100	100
Цинк Zn (порошок)	1	100	100	97
	20	100	100	78
Железо Fe (порошок)	1	100	100	98
	20	100	100	88
Алюминий Al (порошок)	1	100	100	97
	20	100	100	88
Оксид меди (II) $CuO$	1	100	100	100
	20	100	100	100
Оксид олова (II) $SnO$	1	100	100	100
	20	100	100	100
Оксид цинка $ZnO$	1	100	100	42
	20	100	100	0
Оксид железа (III) $Fe_2O_3$	1	100	100	62
	20	100	100	10
Оксид алюминия $Al_2O_3$	1	100	100	12
	20	100	100	0



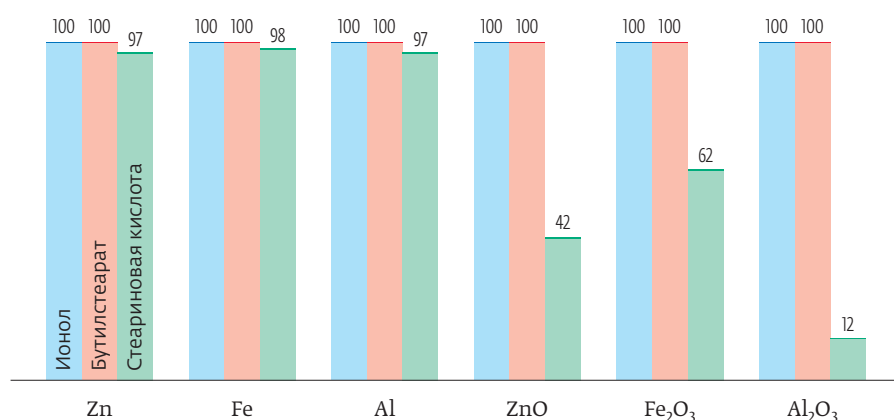


Рис. 3. Остаточная концентрация соединений в модельных растворах после их выдерживания с металлами и оксидами металлов в течение 1 ч

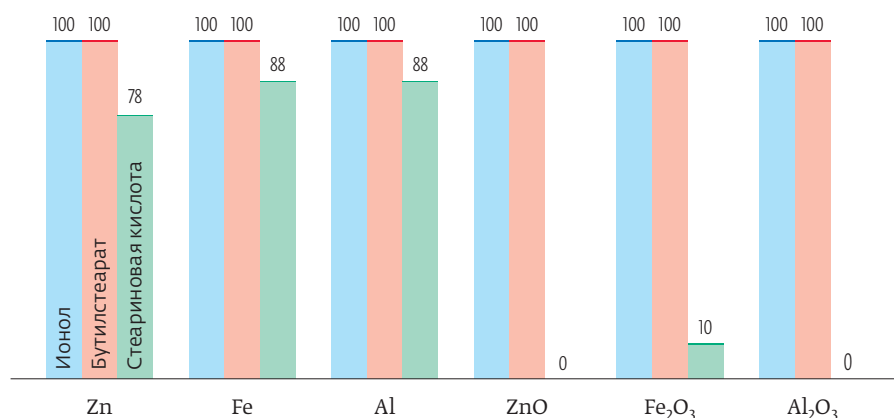


Рис. 4. Остаточная концентрация соединений в модельных растворах после их выдерживания с металлами и оксидами металлов в течение 20 ч

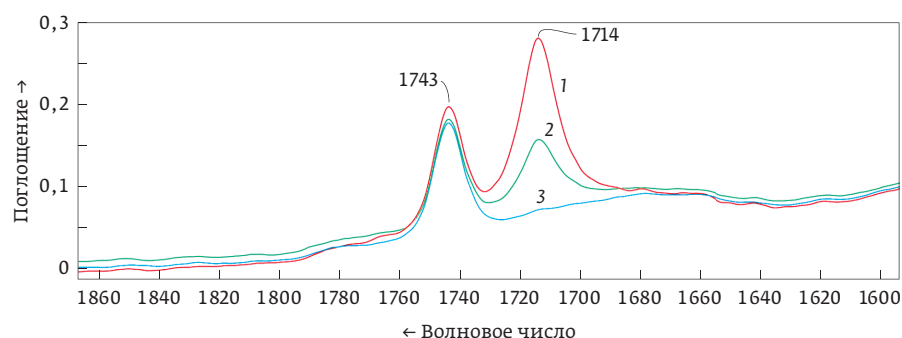


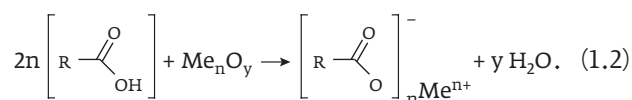
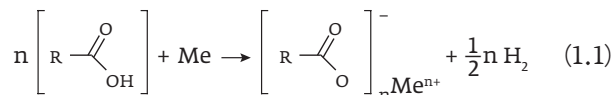
Рис. 5. ИК-спектр поглощения: 1 – модельный раствор; 2 – модельный раствор + порошок оксида цинка, время смешивания 1 ч; 3 – модельный раствор + порошок оксида цинка, время смешивания 20 ч

стеариновая кислота) в модельных растворах после контактирования с металлами и их оксидами. Видно, что концентрация ионола и бутилстеарата не изменилась в модельных растворах ни после выдержки с металлами, ни после выдержки с оксидами металлов. Основные изменения концентраций наблюдаются для стеариновой кислоты. Так, концентрация стеариновой кислоты снижается после 1 ч и 20 ч выдержки модельных растворов с такими металлами, как Zn, Fe и Al (рис. 3 и 4). Аналогичная ситуация фиксируется и для оксидов металлов. В частности, после выдержки модельных растворов с ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в течение 1 ч остаточное содержание стеариновой кислоты составило 42, 62 и 12%, соответственно, а в течение 20 ч – 0, 10 и 0% соответственно (рис. 3 и 4).

Динамика изменения концентрации стеариновой кислоты в модельных смесях проиллюстрирована также на рис. 5 по интенсивности полосы поглощения в области 1713 см<sup>-1</sup>. Для примера приведен ИК-спектр модельной смеси без добавок (1), модельной смеси после выдерживания ее с оксидом цинка в течение 1 ч (2) и модельной смеси после выдерживания ее с оксидом цинка в течение 20 ч (3). Концентрация бутилстеарата остается практически неизменной. В то время как концентрация стеариновой кислоты после 1 ч взаимодействия с ZnO снизилась на 58% от первоначального значения (2), а после 20 ч смешивания с ZnO – на 100% (3).

Вышесказанное свидетельствует о том, что стеариновая кислота взаимодействует с такими металлами, как Zn, Fe и Al, а также их оксидами – ZnO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с образованием стеаратов цинка, железа и алюминия. При

этом активность металлов, вступающих в реакцию можно расположить в следующий ряд:  $Zn > Fe \approx Al$ . Для оксидов ряд выглядит следующим образом:  $Al_2O_3 > ZnO > Fe_2O_3$ . Поскольку стеариновая кислота принадлежит к классу карбоновых кислот взаимодействие карбоновых кислот с металлами или их оксидами можно описать общими схемами реакций (1.1) и (1.2), соответственно:



Полученные результаты указывают на то, что наиболее интенсивное образование солей карбоновых кислот происходит по реакции 1.2, то есть с участием оксидов металлов.

## Заключение

Полученные результаты указывают на то, что при эксплуатации минерального масла в электрооборудовании происходит образование осадков различной консистенции. В состав таких осадков входят в том числе металлоорганические вещества. С использованием методики, базирующейся на высокочувствительном и многоэлементном методе – масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), установлен элементный состав воскообразных отложений из различного высоковольтного оборудования. В составе осадков из трансформаторов и высоковольтных вводов обнаружены такие металлы, как Cu, Fe, Zn, Ni, Cd, Co, Pb, Cr, Mn. При этом в осадках из силовых трансформаторов в наибольшем количестве содержится железо  $Fe \gg$  медь  $Cu >$  цинк  $Zn$ , а в осадках из высоковольтных маслонаполненных вводов медь  $(Cu) \approx$  железо  $(Fe) \gg$  цинк  $(Zn)$ .

Основными органическими соединениями, в состав которых входят ионы металлов, являются органические кислоты. Соли карбоновых кислот в органической матрице образуются при взаимодействии карбоновой кислоты с металлами (Zn, Fe, Al) или их оксидными пленками ( $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ). При этом наиболее интенсивно образование металлоорганических соединений происходит при реагировании карбоновой кислоты не с металлами (Zn, Fe, Al), а с их оксидами ( $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ).

Настоящее исследование не является исчерпывающим, так как проведено лишь при комнатной

температуре и времени выдерживания 1 ч и 20 ч, но будет продолжено для выяснения кинетики протекания реакций между металлами и компонентами масла в более широком временном и температурном диапазоне, приближенном к реальным условиям эксплуатации масла в трансформаторах (от  $-30$  до  $80$  °C).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 22-79-10198).

## Литература / References

1. 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): 2513-2521.
2. Sevostyanova O., Pasalskiy B., Zhmud B. Copper release kinetics and ageing of insulation paper in oil-immersed transformers. *Engineering.* 2015; 7: 514-529.
3. Zukowski P. et al. An analysis of AC conductivity in moist oil-impregnated insulation pressboard. *IEEE Trans. Dielec. and Elec. Insul.* 2015; 22 (4): 2156-2164.
4. Львов М. Ю. Коллоидно-дисперсные процессы в высоковольтных герметичных вводах трансформаторов. *Электрические станции.* 2000; 4: 49-52.  
L'vov M. Ju. Colloidal-dispersed processes in high-voltage sealed input transformers. *Jelektricheskie stancii = Electric stations.* 2000; 4: 49-52.
5. L'vov S. Yu. et al. The development of coil short circuits when transformer windings become contaminated with metalcontaining colloidal particles. *Power Technology and Engineering.* 2012; 45(5): 385-391.
6. 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.
7. 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): 230-239.
8. Лютикова М. Н., Коробейников С. М., Коновалов А. А. Изучение состава восковых отложений из высоковольтного оборудования. *Энергетик.* 2022; 10: 10-13.  
Ljutikova M. N., Korobejnikov S. M., Konovalov A. A. Study of the composition of wax deposits from high-voltage equipment. *Jenergetik = Energetik.* 2022; 10: 10-13.
9. Осотов В. Н. О влиянии масла марки ГК на надёжность электрооборудования. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.uraldiag.ru/UPLOAD/user/doklad-o-masle-gk.pdf>.  
Osotov V. N. On the influence of GK oil on the reliability of electrical equipment. <http://www.uraldiag.ru/UPLOAD/user/doklad-o-masle-gk.pdf>.
10. Korobejnikov S., Lyutikova M., Konovalov A. Spectral measurement of the precipitations composition in OIP insulation of the high-voltage bushings // 48<sup>th</sup> session CIGRE, 2020. Paper D1-110.
11. Nasrat L. S., Kassem N., Shukry N. Aging effect on characteristics of oil impregnated insulation paper for power transformers. *Engineering.* 2013; 5: 1-7.
12. 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. 2-215.
13. Липштейн Н. А., Шахнович М. И. *Трансформаторное масло.* М.: Энергоатомиздат, 1983. 296 с.  
Lipshetejn N. A., Shahnovich M. I. *Transformer oil.* Moscow: Jenergoatomizdat Publ., 1983. 296 p.

14. ASTM D3635-2013. Standard Test Method for Dissolved Copper In Electrical Insulating Oil By Atomic Absorption Spectrophotometry. *ASTM International*, 2013. 4 p.
15. ASTM D7151-05. Standard Test Method for Determination of Elements in Insulating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). *ASTM International*, 2005. 5 p.
16. ГОСТ 13538-68. Присадки и масла с присадками. Метод определения содержания бария, кальция и цинка комплексонометрическим титрованием. М.: ИПК Издательство стандартов, 1969. 10 с. GOST 13538-68. Additives and oils with additives. Method for determining the content of barium, calcium and zinc by complexometric titration. Moscow: *IPK Izdatel'stvo standartov Publ.*, 1969. 10 p.
17. ASTM 4628-02. Standard Test Methods for Analysis of Barium, Calcium, Magnesium, and Zinc in Unused Lubricating Oils by Atomic Absorption Spectrometry. *ASTM International*, 2003. 6 p.
18. ASTM UOP842-83. Nickel, Iron, Sulfur and Vanadium in Distillate, Residual Oils and Pitches by XRF. *ASTM International*, 1983. 9 p.
19. ASTM D4927-20. Standard Test Methods for Elemental Analysis of Lubricant and Additive Components – Barium, Calcium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc by Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy. *ASTM International*, 2021. 10 p.
20. ASTM D6443-99. Test Method for Determination of Calcium, Chlorine, Copper, Magnesium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc in Unused Lubricating Oils and Additives by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (Mathematical Correction Procedure). *ASTM International*, 1999. 7 p.
21. ASTM D6481-99. Standard Test Method for Determination of Phosphorus, Sulfur, Calcium, and Zinc in Lubrication Oils by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy. *ASTM International*, 1999. 4 p.
22. ASTM D6595-16. Standard Test Method for Determination of Wear Metals and Contaminants in Used Lubricating Oils or Used Hydraulic Fluids by Rotating Disc Electrode Atomic Emission Spectrometry. *ASTM International*, 2016. 6 p.
23. ASTM D4951-02. Standard Test Method for Determination of Additive Elements in Lubricating Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. *ASTM International*, 2003. 5 p.
24. ASTM D5185-18. Standard Test Method for Multielement Determination of Used and Unused Lubricating Oils and Base Oils by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). *ASTM International*, 2018. 9 p.
25. ASTM D7040-15. Standard Test Method for determination of Trace Elements in Middle Distillate Fuels by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). *ASTM International*, 2015. 6 p.
26. Лютикова М. Н., Коробейников С. М., Ридель А. В. Применение хромато-масс спектрометрии для определения кислотного состава трансформаторного масла. *Омский научный вестник*. 2023; 1(185): 109–113.  
Ljutikova M. N., Korobejnikov S. M., Ridel' A. V. Application of gas chromatography-mass spectrometry to determine the acid composition of transformer oil. *Omskij nauchnyj vestnik = Omsk Scientific Bulletin*. 2023; 1(185): 109–113.
27. Working Group A2.32 CIGRE. «Copper Sulphide in Transformer Insulation» (CIGRE Brochure № 378 April 2009, 38 p.).

Статья поступила в редакцию 23.08.2023  
Принята к публикации 22.09.2023

## КНИГИ ИЗДАТЕЛЬСТВА «ТЕХНОСФЕРА»



### СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ М. Отто

М.: ТЕХНОСФЕРА,  
2021. — 656 с.  
ISBN 978-5-94836-615-9

Цена 1600 руб.

Аналитическая химия, будучи наукой междисциплинарной, включает в себя множество разнообразных методов, использующих различные химические, физические, а в последнее время — и биологические явления.

В пятом издании известного учебника подробно рассмотрены современные методы математической обработки результатов химического анализа и наиболее актуальные проблемы аналитической химии — автоматизация анализа, анализ материалов, биологических объектов и объектов окружающей среды.

Автор учебника сумел изложить разнообразные методы анализа — от классических до самых современных — с единых позиций, основанных на представлении об аналитическом процессе как процедуре извлечения информации о веществе. Книга, безусловно, будет полезна студентам университетов, изучающим химию, и специалистам-химикам.

#### КАК ЗАКАЗАТЬ НАШИ КНИГИ?

✉ 125319, Москва, а/я 91; ☎ +7 495 234-0110; 📠 +7 495 956-3346; [knigi@technosfera.ru](mailto:knigi@technosfera.ru), [sales@technosfera.ru](mailto:sales@technosfera.ru)

23-25 ОКТЯБРЯ 2023

X МЕЖДУНАРОДНЫЙ  
ПРОМЫШЛЕННЫЙ ФОРУМ  
НЕРАЗРУШАЮЩИЙ КОНТРОЛЬ  
ИСПЫТАНИЯ • ДИАГНОСТИКА



МОСКВА | ЭКСПОЦЕНТР

## X ЮБИЛЕЙНЫЙ ПРОМЫШЛЕННЫЙ ФОРУМ

Крупнейшая специализированная выставка средств и технологий неразрушающего контроля, технической диагностики, мониторинга состояния и оценки ресурса на территории СНГ и Восточной Европы



**15 +**  
КРУГЛЫХ СТОЛОВ  
С УЧАСТИЕМ ЭКСПЕРТОВ



**3 000 +**  
РУКОВОДИТЕЛЕЙ  
И СПЕЦИАЛИСТОВ



**50 +**  
КОМПАНИЙ-ЛИДЕРОВ  
В ОБЛАСТИ НК И ТД



### В РАМКАХ РОССИЙСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОЙ НЕДЕЛИ

**32 000 +**  
ПОСЕТИТЕЛЕЙ

**7 000 +**  
М<sup>2</sup> ВЫСТАВОЧНОЙ ПЛОЩАДИ

**350 +**  
КОМПАНИЙ - УЧАСТНИЦ



### МЕРОПРИЯТИЯ ФОРУМА

- Всероссийский конкурс по НК «Дефектоскопист»
- Всероссийский конкурс выпускных квалификационных работ «Новая генерация»
- Национальная премия по НК И ТД
- Молодежная научно-техническая конференция
- Салон инноваций и стартапов

EXPO.RONKTD.RU  
+7 (499) 245-56-56

vk.com/RONKTD  
t.me/RSNTTD



РОССИЙСКОЕ ОБЩЕСТВО ПО НЕРАЗРУШАЮЩЕМУ  
КОНТРОЛЮ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКЕ