

ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ МАСЛА СИЛОВЫХ ТРАНСФОРМАТОРОВ

М. Каннингем, Д. Скелли
Соединенное Королевство

В. Соколов*, Б. Ванин
Россия

В. Бережной
Украина

Аннотация

В данной статье рассмотрен механизм растворимости газов и воды в масле, подкрепленный опытными данными. Показано, что коэффициенты растворимости не являются постоянными величинами, а зависят от состава жидкости и его изменения, связанного с побочными продуктами окисления. В статье представлены опытные данные по определению влагосодержания масла в эксплуатируемых трансформаторах, в том числе лабораторные исследования по влиянию ароматических соединений и побочных продуктов окисления масла на растворимость воды в масле; дана оценка выделения абсорбированной (связанной) воды в зависимости от температуры; рассмотрено влияние побочных продуктов окисления на результаты измерения влагосодержания различными методами.

Структура жидкости

Силы взаимодействия между молекулами жидкости подчиняются закону Леннарда-Джонса [1], гласящему, что молекулы отталкиваются друг от друга при приближении на расстоянии, близком к размеру молекулы, и притягиваются друг к другу, когда это расстояние увеличивается; однако, силы притяжения молекул, находящихся на большом расстоянии друг от друга, асимптотически приближаются к нулю.

В этих условиях молекулы жидкости объединяются в компактные гранулы (явление самоадсорбции), и жидкость может быть представлена в виде квазитвердых гранул, непрерывно скользящих относительно друг друга, и небольших промежутков между гранулами, в которых двигаются одиночные молекулы.

Размер этих промежутков можно оценить на основании плотности жидкости и ее корреляции по температуре в соответствии с формулой:

$$\rho_4^t = \rho_4^{20} - \alpha(t - 20) \quad (1)$$

Основной особенностью этой корреляции является то, что она практически линейна, т.е. коэффициент линейного расширения, который соответствует, например, минеральному маслу определенной плотности, практически не зависит от температуры в диапазоне ее изменения на несколько десятков градусов.

Он составляет около 7% при изменении температуры на 100°C.

Теоретическая модель трансформаторного масла может быть представлена в виде скользящих относительно друг друга частиц (гранул) и пустот между ними, составляющих значительную (около 10% и более для минерального масла) часть общего объема жидкости.

Объем пустот зависит от размера гранул (чем меньше размер гранул, тем меньше объем пустот). Среднее расстояние между молекулами находится в прямой зависимости от температуры вследствие усиливающейся тепловой флуктуации молекул, приводящих к расширению гранул и, соответственно, увеличению объема пустот. Это означает, что любая жидкость – это пористое вещество.

Растворимость газов в масле

Существует 2 возможных варианта распределения газа в масле:

- 1) Свободное расположение молекул газа в промежутках между гранулами жидкости;
- 2) Адсорбция молекул газа молекулами жидкости;

Соответственно, коэффициент растворимости В можно представить следующим образом:

$$V = V_1 + V_2 \quad (2)$$

Свободный газ

Во втором случае газ в масле несколько похож на тот, который находится снаружи жидкости, но проникает в лабиринты между гранулами. Концентрация газа в масле подчиняется закону Генри и равна:

$$A_g = B_1 \cdot \frac{p}{P_0} \quad (3)$$

Если газ является идеальным, то второе состояние невозможно (отсутствует адсорбция газа молекулами жидкости, а также самоадсорбция молекулами газа), а растворенный газ располагается в пустотах между гранулами жидкости.

Количество газа определяется как произведение объема пустот и концентрации газа. Соответственно, коэффициент растворимости B_1 можно выразить следующим образом:

$$B_1 = \lambda_0(1 + \beta t) \quad (4)$$

где B_1 – коэффициент растворимости; p – парциальное давление, P_0 – нормальное атмосферное давление;

λ_0 – эквивалентный объем пустот; $\beta \cong 3\alpha$ – коэффициент теплового расширения.

Для неидеального газа в случае, когда самоадсорбция является пренебрежимо малой, B_1 – это часть коэффициента растворимости, которая связана с проникновением газа в лабиринты между гранулами.

Необходимо подчеркнуть, что в данном случае коэффициент растворимости является линейной функцией и возрастает линейно с температурой. Типичным примером является растворимость водорода в масле (Рис. 1),

из которого следует, что водород слабо абсорбируется молекулами масла, имеющими большую подвижность. Растворимость с положительным температурным коэффициентом была отмечена для таких газов, как

N_2 , воздух, He, CO, O_2 , Ar. На основании вышесказанного следует, что повышение плотности масла приводит к снижению растворимости.

Адсорбированный газ

Газ, адсорбированный молекулами жидкости, составляет еще одну часть растворенного газа. Такое состояние характеризуется снижением растворимости газа при росте температуры вследствие обратимого характера абсорбции и десорбции (испарения) молекул газа с поверхности гранул в зависимости от температуры. Т.е. адсорбционная составляющая коэффициента растворимости газа находится в обратной зависимости от температуры.

Анализ показал, что B_2 зависит не только от температуры, но и от давления пара или точнее от отношения p/P_0 . Это означает, что закон Генри верен, если растворимость газа очень низкая (составляет несколько процентов) или в случае, когда $p \ll P_0$. К счастью, в большинстве практических случаев давление газа значительно меньше атмосферного.

Адсорбционная составляющая коэффициента растворимости и его обратная зависимость от температуры преобладают для таких газов как CH_4 , C_2H_2 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , других углеводородов и, особенно для H_2O .

В действительности трансформаторное масло является смесью компонентов. Для свежих масел типичным «переменным» параметром является количество ароматических углеводородов. Окисление масла приводит к образованию побочных продуктов, которые увеличивают количество адсорбирующихся веществ. Соответственно, адсорбционная составляющая коэффициента растворимости зависит от соотношения плотностей компонентов масла и соотношения относительных массовых концентраций.

Экспериментальное исследование

Исследование растворимости газов проведено под руководством проф. Р.Липштейна для трех типов масла (Таблица 1) при 20, 50, 90 и 100°C:

Таблица 1

Показатели	Тип масла		
	ГК	Т-1500	Синтетическое У-3
Плотность при 20С, г/см ³	0.856	0.869	0.968
Содержание ароматических углеводородов, %	1.6	14.0	66.0
Нафтены, %	40.3	37	0
Парафины, %	58.1	49	33.5

Результаты исследования представлены на Рис.1 – Рис.4.

Газы, растворимость которых увеличивается с ростом температуры, характеризуются тенденцией к снижению растворимости при увеличении плотности масла и содержания ароматических соединений.

Газы, растворимость которых в масле снижается с ростом температуры, характеризуются тенденцией к повышению растворимости при увеличении плотности масла и содержания ароматических соединений.

Очевидно, необходимо учитывать разницу в коэффициентах растворимости газов в минеральных маслах в типичном диапазоне плотности (0.85-0.90) и содержания ароматических соединений (0 - 20%), так как эта разница является весьма существенной.

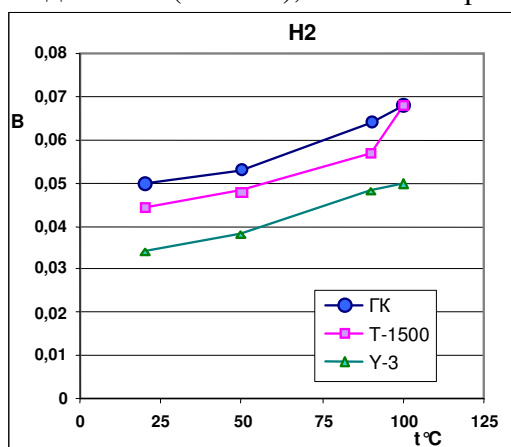


Рис. 1

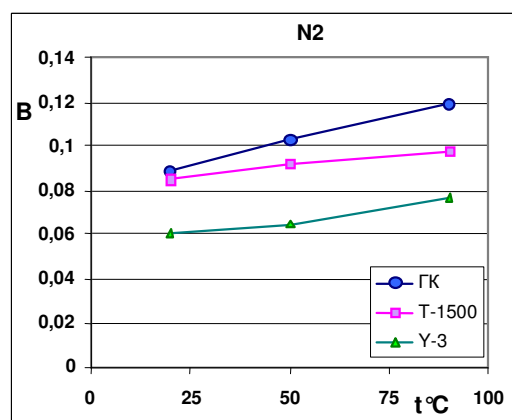


Рис. 2

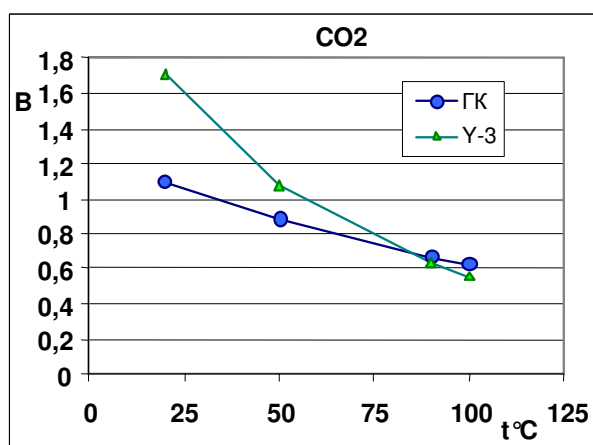


Рис. 3

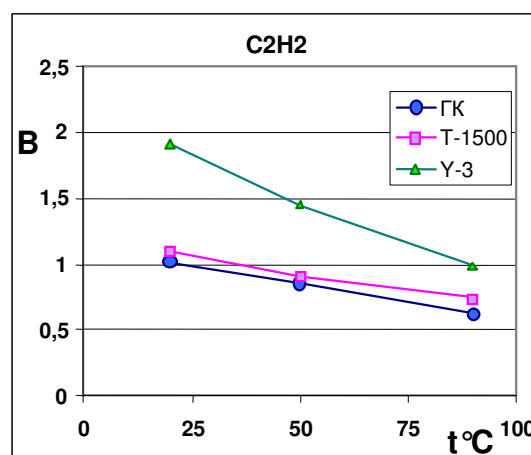


Рис. 4

Механизм растворимости воды в масле

В отличие от «реальных» газов, вода является паром и в большой степени подвержена самоадсорбции, что играет преимущественную роль в поведении паров воды при изменении температуры.

Самоадсорбция – это явление, при котором молекулы воды ассимилируются в группы из двух, трех и более молекул, подобно микроскопическим кристаллам. Это поясняет неограниченное увеличение растворимости воды в масле при приближении к давлению насыщения.

Насыщение жидкости водой – это состояние, при котором самоадсорбция воды становится преобладающей, а формирование крупных групп воды, образующих микроскопические капли воды, необратимым.

Соединения молекул воды и свободная вода в пустотах между гранулами молекул масла (в дальнейшем именуемые «свободной» водой) определяют относительное насыщение масла и отвечают за процесс миграции воды.

Еще одно отличие воды от реального газа состоит в том, что адсорбция воды «активными» молекулами масла, например, ароматическими соединениями, может быть полимолекулярной. Фактически, абсорбированная вода часто считается «связанной» водой, хотя она является результатом физических, а не химических взаимосвязей..

Наличие групп молекул воды из 2 составляющих (самоадсорбированная и адсорбированная вода) приводит к повышению точки росы масла; это означает, что для достижения уровня насыщения необходимо большее количество воды.

Соотношение количества воды, растворенной в масле, и воды в газовой среде над маслом (в свободном пространстве) называется коэффициентом растворимости воды.

Увеличение температуры ослабляет процессы адсорбции и самоадсорбции (в связи с разрушением групп молекул), и для достижения уровня насыщения необходимо большее количество воды.

Методы определения содержания и растворимости воды

Как правило, используются три группы методов определения влагосодержания:

- 1) Методы, основанные на экстракции воды и измерениях посредством химических реакций, в частности, кулонометрическое титрование по методу Карла Фишера и гидрид-кальциевый метод,
- 2) Методы, основанные на физической экстракции до уровня равновесия и измерениях с использованием газового хроматографа и фотоакустической эмиссии,
- 3) Метод емкостного датчика, которым косвенно измеряется относительное насыщение масла по соответствующему изменению проводимости чувствительной пленки.

В данной статье использованы результаты, полученные в основном двумя методами – кулонометрическим титрованием по методу Карла Фишера и методом фотоакустической эмиссии.

Растворимость воды в масле определялась посредством поддержания соответствующей концентрации паров воды в газовом пространстве до достижения равновесия с использованием определенной концентрации H_2SO_4 , а также поддержания постоянного давления пара.

Влияние температуры и содержания ароматических соединений на растворимость воды в масле

Температурная зависимость трех типов масла, указанных в Табл.1, исследовалась при температурах 20, 50

и 90С посредством поддержания давления пара воды в свободном пространстве на уровне 17.5 мм рт. ст. до достижения равновесия. Влагосодержание определялось кулонометрическим титрованием по методу Карла Фишера, а также методом газовой хроматографии.

Результаты (Таблица 2) подтвердили значительное влияние содержания ароматических соединений на растворимость воды. Адсорбционная составляющая растворенной воды может превысить в 10-20 раз количество воды, растворенной в масле без присадок при комнатной

температуре. С другой стороны, увеличение температуры приводит к значительному увеличению «свободной» воды.

Таблица 2 Растворимость воды в различных маслах

Марка масла	Влагосодержание, мкл/л		
	20°C/ 100%*	50°C/ 19%	90°C/ 3.19%
ГК	40/40* *	32/168	20/627
T-1500	81/81*	64/336.5	33/1035
Y-3	726/72 6	480/252 3	192/602 3

* числитель – температура масла, знаменатель – относительное насыщение;

** числитель – измерено при давлении пара 17.5 мм рт. ст., знаменатель – скорректировано до 100%-ного насыщения.

Влияние содержания ароматических соединений на растворимость воды в свежих и окисленных маслах

Содержание воды в масле прямо пропорционально относительной концентрации воды (относительному насыщению) до уровня насыщения. В [2] предложена следующая температурная зависимость растворимости воды в масле (W_s):

$$W_s = W_0 \cdot e^{\frac{B}{t+273}} \quad (5)$$

где W_0 и B – константы, различные для масел с разным содержанием ароматических соединений.

Известно также, что растворимость воды увеличивается для состаренных масел вследствие образования дополнительной адсорбированной воды, количество которой является также актуальным вопросом.

Стандартные образцы воды в масле были подготовлены посредством увлажнения предварительно высушенных образцов в камере влажности при относительном насыщении 98%, которое поддерживалось при помощи соответствующей концентрации H_2SO_4 . Для исследования были выбраны пять масел, значительно отличающиеся по содержанию ароматических соединений. Образцы были подготовлены при температуре 15 и 40°C. Исследовалась растворимость воды в масле вблизи уровня насыщения (относительная влажность в свободном пространстве – 98%).

Таблица 3 Уровень насыщения масла водой

Масло	Содержание ароматических соединений	Влагосодержание масла, г/т				
		Насыщение 98%				
		15°C		40°C		Ws*
Метод К. Фишера	Метод фотоакустической эмиссии	Метод К. Фишера	Метод фотоакустической эмиссии			
A	4	27	38	83	86.5	97.5
B	8	38	44	102	100	108
C	12	36	44	108	104	128.3
D	14	41	45	103	97.5	
F	19	52	52	126	110.5	162

* Уровень насыщения рассчитан по формуле (5)

Исследование подтвердило устойчивую корреляцию между растворимостью воды в масле и содержанием ароматических соединений.

Метод К.Фишера и метод фотоакустической эмиссии дали сопоставимые величины измеренного влагосодержания. Влагосодержание, измеренное обоими методами, соответствует также теоретическим данным, рассчитанным по формуле (5).

Два типа масла (А и D) были искусственно окислены в присутствии меди и кислорода до образования значительного количества кислот:

- масло А (4% ароматических соединений) – общее кислотное число 0.085 мг КОН/г,
- масло D (14% ароматических соединений) – общее кислотное число 0.071 мг КОН/г.

Растворимость воды в масле была измерена при тех же условиях, что и для свежих масел (Относительная влажность воздушной среды 98%, температура 15 и 40°С).

Таблица 4 Влияние окисления масла на насыщение водой

Мас-ло	Содержание ароматических соединений, %	Влагосодержание масла, г/г			
		15°С		40°С	
		Метод К. Фишера	Метод фотоакустической эмиссии	Метод К. Фишера	Метод фотоакустической эмиссии
А	4	38 (27)	39 (38)	88 (83)	85 (86.5)
D	14	59 (41)	47 (45)	155 (103)	103 (97.5)

Примечание: в скобках – неокисленное масло

Окисление масла не повлияло на растворимость воды в масле, когда влагосодержание измерялось равновесным методом фотоакустической эмиссии. Кулонометрическое титрование по методу Карла Фишера показало 50%-ное увеличение растворимости (масло D), что, вероятно, связано с воздействием побочных продуктов (см. ниже).

Миграция абсорбированной воды

Процесс адсорбции сопровождается высвобождением энергии. Процесс десорбции требует поступления энергии извне. Дополнительная энергия, необходимая для десорбции воды, может быть получена в результате нагрева или увеличения времени. Поэтому время сорбции и десорбции могут отличаться.

Десорбция влияет на результаты измерений влагосодержания посредством экстракции воды из масла, а также на процессы миграции воды.

Выделение адсорбированной воды исследовалось, используя предварительно нагретый герметизированный образец масла в течение 2-5 часов до температуры 70-100°С. Влагосодержание измерялось перед нагревом, после воздушного охлаждения нагретого образца (примерно через 30 минут после завершения нагрева) и после продолжительного выдерживания образца (в течение 19-24 часов) при комнатной температуре.

Результаты показали, что и свежее, и, особенно, эксплуатационное масло может содержать значительное количество адсорбированной воды, что влияет на количество «свободной» воды в зависимости от температуры.

Таблица 5 Примеры выделения воды в зависимости от температуры

Масло	Влагосодержание, г/т		
	После отбора пробы	После нагрева и немедленного воздушного охлаждения	После продолжительного охлаждения
Свежее ГК Содержание ароматических соединений 4%	20.7	32.2 (100°C, 2 ч)	23
Свежее Nytro 11 GX Содержание ароматических соединений 12%	19.6	(100°C, 2 ч) 31.4	
Свежее SHELL Diala AX Содержание ароматических соединений 8%	10.4	18 (80C, 4 ч)	10
Эксплуатационное Т-750 Содержание ароматических соединений 19%; Кислотное число 0.064 мг КОН/г; Поверхностное натяжение 32 дин/см; $\tan\delta_{90} = 5.3\%$	26.3	85 (100°C, 5 ч)	
Эксплуатационное ТКп Содержание ароматических соединений 23%; Кислотное число 0.133 мг КОН/г; Поверхностное натяжение 23.18 дин/см; $\tan\delta_{90} = 10.8\%$	25.8	50 (100°C, 4 ч)	
Эксплуатационное ГК Содержание ароматических соединений 3.5%; Кислотное число = 0.013 мг КОН/г	17.7	40.2 (100°C, 2 ч)	19
Эксплуатационное ТКп Содержание ароматических соединений 23%	30.2	45 (70°C, 4 ч)	23.2

Влияние выделенного количества адсорбированной воды на пробой масла

Очевидно, увеличение связанной воды должно влиять на пробой масла. Для того, чтобы оценить воздействие роста температуры масла и выделения связанной воды на пробой, образцы масла были испытаны в герметичной камере, надежно защищенной от проникновения атмосферной воды (Рис. 5).

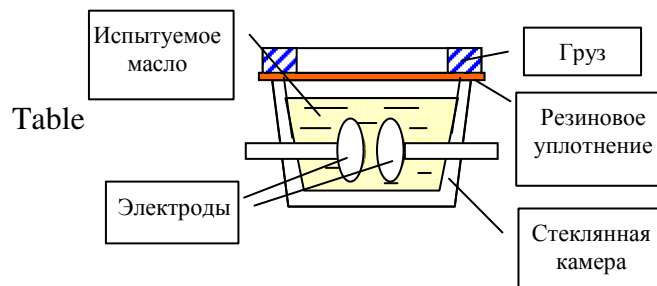


Рис. 5

Таблица 6

Влияние температуры масла на изменение влажности и пробивного напряжения

Образец	Состояние	Влагосодержание, мкл/л	Упр, кВ
1	Исходное	16.9	55.3
	После прогрева до 75°C и охлаждения	42.1	33.4
2	Исходное	26	73.6
	После прогрева до 75°C и охлаждения	48	58.0
3	Исходное	27	65.0
	После прогрева до 75°C и охлаждения	44	42.0

Данные Таблицы 6 четко показывают, что изменение состояния адсорбированной воды может существенно снизить электрическую прочность масла. Это явление следует учитывать и контролировать.

Влияние продуктов окисления на результаты измерения влагосодержания

Сравнительное измерение влагосодержания масел, состаренных в процессе эксплуатации, показало, что метод К.Фишера дает более высокие уровни влагосодержания по сравнению с равновесным методом фотоакустической эмиссии. Некоторые данные приведены в Таблице 6.

Таблица 6 Влагосодержание состаренных масел

Объект	W, мкл/л, метод К. Фишера	W, мкл/л, метод фотоакустической эмиссии	ΔW , мкл/л	Кислотное число, мг КОН/г
Блочный трансформатор	33.9	35	+2	0.122
Печной трансформатор	33.0	27	-6	0.078
Силовой понижающий трансформатор	29.0	22	-7	0.125
Силовой понижающий трансформатор	21.6	29	+7.4	0.087
Ввод	68.5	24	-47.5	0.17
Ввод	74.6	25	-49.4	0.241
Ввод	87.1	26	-61.1	0.241
Силовой трансформатор	66.6	60	-6.6	0.127
Силовой трансформатор	78.6	28	-50.6	0.157
Печной трансформатор	56.0	24	-32	0.263

Печной трансформатор	53.3	26	-27.3	0.223
Блочный трансформатор	71.5	31	-40.4	0.243

Было доказано, что основной причиной завышения влагосодержания масла, измеренного по методу Карла Фишера, является реакция раствора К. Фишера с проводящими продуктами старения.

Специальные испытания показали, что завышенное влагосодержание, измеренное по методу Карла Фишера, не оказывает значительного влияния на пробивное напряжение (Рис.6).

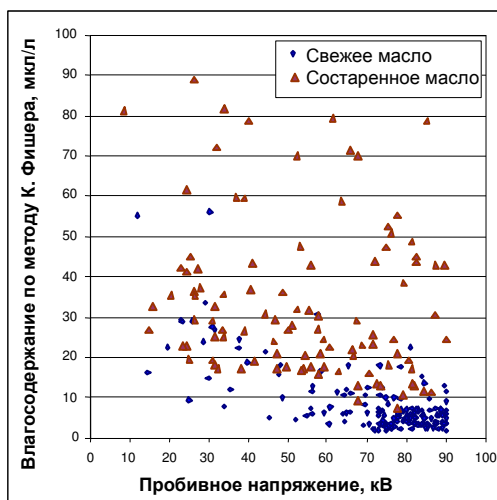


Рис. 6

Пробивное напряжение в зависимости от влагосодержания, измеренного по методу Карла Фишера

Свежее масло: 160 образцов, кислотное число < 0.004 мгКОН/г.

Состаренное масло: 100 образцов, кислотное число > 0.12 мгКОН/г.

Влияние сушки масла на величину влагосодержания, измеренного по методу Карла Фишера и методом фотоакустической эмиссии

Образцы масла с повышенным влагосодержанием были высушены посредством обработки цеолитом. Испытывались две группы состаренных в процессе эксплуатации масел: масла без признаков заметного окисления и группа сильно состаренных масел. Эффективная сушка была обеспечена 24-часовой обработкой с использованием 50 г цеолита на 125 г масла для заметно состаренных масел и 20 г цеолита на 100 г масла для сравнительно свежих масел.

Эксплуатационное масло без признаков заметного окисления

Таблица 7 Влияние сушки на данные влагосодержания

	Состояние масла	Кислотное число, мг КОН/г	Влагосодержание, г/т	
			Метод К. Фишера	Метод фотоакустической эмиссии
#1	Исходное	0.005	27	30
	После сушки	0.003	9	< 1
#2	Исходное	0.004	27	30

	Состояние масла	Кислотное число, мг КОН/г	Влагосодержание, г/т	
			Метод К. Фишера	Метод фотоакустической эмиссии
	После сушки	0.002	9	< 1
#3	Исходное	0.005	15	23
	После сушки	0.004	6	< 1
#4	Исходное	0.006	27	33
	После сушки	0.004	4.5	< 1
#5	Исходное	0.006	22	25
	После сушки	0.005	4.7	2

Эксплуатационное масло с признаками заметного окисления

Таблица 8 Влияние сушки на данные влагосодержания

	Состояние масла	Кислотное число, мг КОН/г	Влагосодержание, г/т	
			Метод К. Фишера	Метод фотоакустической эмиссии
#1	Исходное	0.157	78.6	28
	После сушки	0.065	58.5	< 1
#2	Исходное	0.206	94	34
	После сушки	0.131	56	< 1
#3	Исходное	0.162	32	17
	После сушки	0.120	27	< 1
#4	Исходное	0.103*	32	28
	После сушки	0.120	27	< 1
#5	Исходное	0.106	31	27
	После сушки	0.043	14	< 1
#6	Исходное	0.090*	30	25
	После сушки	0.030	15	< 1

* Наличие шлама

Во всех случаях сушка относительно свежих масел привела к значительному снижению влагосодержания, измеренного обоими методами. Но метод К.Фишера показал некоторую «остаточную» влагу, которая, скорее всего, вызвана причинами, не связанными с влагой. Сушка заметно окисленных масел не привела к существенному снижению влагосодержания, измеренного по методу К.Фишера, что подтверждает влияние иных факторов, помимо воды.

Таким образом, завышенное влагосодержание масла, измеренного кулонометрическим титрованием по методу К.Фишера, могут указывать на значительное окисление масла. Уровень реального влагосодержания может быть подтвержден путем использования других методов.

Удаление продуктов старения привело к снижению уровня влагосодержания, измеренного по методу Карла Фишера

В результате восстановления масла и удаления продуктов старения уровень влагосодержания, измеренного кулонометрическим титрованием по методу Карла Фишера, снизился, что подтверждает связь данных с продуктами окисления.

Таблица 9 Влагосодержание восстановленного масла

Мас-ло	Кислотное число, мгКОН/г		W, г/г (метод К.Фишера)	
	Окислен-ное	Восстанов-ленное	Окисленное	Восстановлен-ное
I	0.263	0.006	56.0	19.7
II	0.223	0.002	53.3	19.1
III	0.243	0.009	71.5	39.0

В процессе регенерации была обнаружена устойчивая корреляция между значением влагосодержания, измеренного по методу Карла Фишера, и кислотным числом (Рис. 7а). Равновесный метод не показал зависимости влагосодержания от кислотного числа (Рис. 7б).

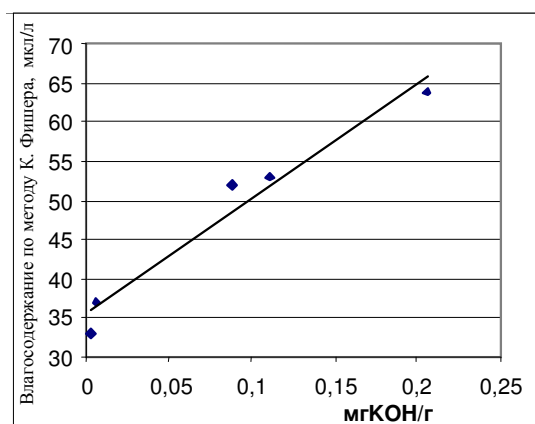


Рис. 7а

Зависимость влагосодержания, измеренного по методу Карла Фишера, от кислотного числа

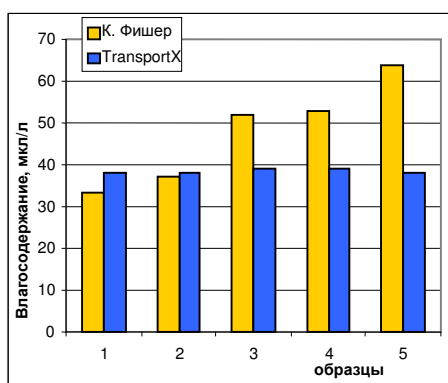


Рис. 7б

Выводы

1. Растворимость газа и воды в масле представлена в двух формах: свободное расположение молекул газа в пространстве между гранулами жидкости и адсорбция молекул газа молекулами жидкости.

2. В отличие от газов, вода в большей степени подвержена самоадсорбции, что играет преимущественную роль в поведении паров воды при изменении температуры.

Еще одно отличие воды от реального газа состоит в том, что адсорбция воды «активными» молекулами масла, например, ароматическими соединениями, может быть полимолекулярной, что приводит к значительному накоплению воды.

3. Свободная вода в полостях между гранулами молекул масла (реальная составляющая масла) определяет относительное насыщение масла и отвечает за процесс миграции воды.

4. Необходимо учитывать разницу в коэффициентах растворимости газов в минеральных маслах в типичном диапазоне плотности и содержания ароматических соединений, так как эта разница является весьма значительной.

5. Свежее и, особенно, состаренное в процессе эксплуатации масло может содержать значительное (часто заниженное) количество адсорбированной воды, что влияет на количество «свободной» воды в зависимости от температуры, а также способно значительно снизить диэлектрическую прочность масла. Для измерения полного влагосодержания необходима дополнительная энергия, например, нагрев масла.

Альтернативным способом может стать непрерывный контроль содержания воды в масле с учетом изменений температуры.

6. Продукты окисления могут влиять на результаты кулонометрического титрования по методу К.Фишера.

Завышенное количество измеренной воды в масле может указывать на значительное окисление масла. Реальное влагосодержание можно определить с использованием другого метода.

Литература

[1] J.O.Hirschfelder, Ch.F.Curtiss, R.B. Bird. Molecular theory of gases and liquids, University of Wisconsin 1954

[2] Moisture Equilibrium and moisture migration within transformer insulation. WG A 2.30 CIGRE A2 Web site