

Research of the Changes in the Structural Group Composition of Transformer Oil During Operation

Kurakina O.E.¹, Kozlov V.K.¹, Turanova O.A.², Turanov A.N.²

¹Kazan State Power Engineering University,
Kazan E.K. Zavoisky Physical-Technical Institute of the Kazan Scientific Center of the
Russian Academy of Sciences,
Kazan, Russian Federation

Abstract. The actual issue of the electric power industry is the diagnostics of equipment to timely detection of emerging defects and their prevention. The aim of presented work is the development of a method for monitoring the state of transformer equipment based on the determination of structural-group composition of transformer oil. The goal is achieved by measuring spectra of oil in the near-IR (infrared) region. The method of investigation is approximation of obtained spectra of transformer oils on the basis of reference compounds spectra. A new method for determining the structural group composition of oils was proposed. It is distinguished by a significant simplicity and directly related to the characteristics of the molecules in comparison with the existing methods for determining the structural group composition from nomograms. Optical spectra in the near-IR range of fresh and used samples of GK transformer oil in the range of 10250-11750 cm⁻¹ were recorded and analyzed. It was shown that during the aging transformer oil fraction of CH₂-groups decreases, CH₃-groups fraction increases somewhat, CH-groups fraction is significantly increased, thereby confirming the effect of increasing the proportion of aromatics in such systems reducing the amount of cycloalkanes, paraffins are most stable. This fact can be used to develop monitoring systems for power oil-filled transformers. Determination of the structural group composition of the oil and its changes during operation will allow monitoring the oil condition, the technical condition of the transformer and to determine the origin of thermal and discharge defects.

Keywords: spectroscopy, infrared spectroscopy, transformer oil.

DOI: 10.5281/zenodo.1343455

Cercetări asupra schimbării componenței structurale în grup a uleiului de transformator în procesul de exploatare

Kurachina O.E.¹, Kozlov V.C.¹, Turanova O.A.², Turanov A.N.²

¹FGBOU VPO Universitatea de Stat de energetică din Kazani,

²Institutul fizico-tehnic din Kazani E.C. Zavoischii FIȚ "CazHT RAN",
Kazani, Federația Rusă

Rezumat. Metodele existente de diagnoză a uleiului de transformator necesită prelevarea probelor și efectuarea cercetărilor sofisticate de laborator. Noi am studiat spectrele de permitivitate în diapazonul apropiat infraroșu (IR) a elementelor reprezentative de hidrocarburi din componența uleiurilor de transformator. A fost propusă o metodă nouă de determinare a componenței structurale în grup a uleiurilor corespunzător acestei benzi de absorbție, ce diferă prin simplitate considerabilă și este legată nemijlocit de caracteristicile moleculelor, comparativ cu metodele existente de determinare a componenței structurale în grup după nomograme. Sunt prezentate rezultatele analizei componenței structurale în grup a uleiului de transformator în baza datelor spectrelor optice în diapazonul apropiat infraroșu, ce permite determinarea ponderii fiecărei componente și formarea benzii analizate. Sunt înregistrate și analizate spectrele optice în diapazonul apropiat IR la probele uleiurilor de transformator proaspete și deșeuri de marca GK, în diapazonul 10250-11750 cm⁻¹. Este arătat, că pe parcursul îmbătrânirii uleiului de transformator ponderea grupurilor CH₂ se micșorează, la grupurile CH₃ se atestă o oarecare creștere, iar la grupurile CH - o creștere considerabilă, confirmând prin aceasta efectul creșterii compușilor aromatici în asemenea sisteme, reducerea cantității de naftene, iar parafinele sunt cele mai stabile. Acest fapt poate fi utilizat la elaborarea sistemelor de monitorizare a transformatoarelor de putere umplute cu ulei. Determinarea componenței structurale în grup a uleiului și a schimbărilor în procesul exploatării permite de a controla starea uleiului în practică, dar după starea sa - a controla starea tehnică a transformatorului și determina apariția în transformator a defectelor termice și de descărcări.

Cuvinte-cheie: spectroscopie, diapazonul infraroșu de radiație, ulei de transformator.

Исследование изменения структурно-группового состава трансформаторного масла в процессе эксплуатации

Куракина О.Е.¹, Козлов В.К.¹, Туранова О.А.², Туранов А.Н.²

¹ФГБОУ ВПО Казанский государственный энергетический университет,

²Казанский физико-технический институт им. Е.К. Завойского ФИЦ «КазНИЦ РАН»,
Казань, Российская Федерация

Аннотация. Актуальный вопрос электроэнергетики – диагностика оборудования для своевременного выявления зарождающихся дефектов и их предотвращения. Целью представленной работы является разработка метода мониторинга состояния трансформаторного оборудования на основе определения структурно-группового состава трансформаторного масла. Поставленная цель достигается за счет измерения спектров масла в ближней ИК-области. Методом исследования была выбрана аппроксимация полученных спектров трансформаторных масел на базе спектров эталонных соединений. Нами были изучены спектры пропускания в ближней ИК области характерных представителей углеводородных компонент трансформаторных масел – парафинов, нафтенов и ароматических соединений: изооктана, гексана, гексадекана, циклогексана и бензола. На основании индивидуальных спектров идентифицирована полоса поглощения трансформаторного масла. Предложен новый метод определения структурно-группового состава масел по этой полосе поглощения, отличающейся существенной простотой и непосредственно связанный с характеристиками молекул по сравнению с существующими методами определения структурно-группового состава по номограммам. Представлены результаты анализа структурно-группового состава трансформаторного масла на основе данных оптических спектров в ближнем инфракрасном диапазоне, позволяющие определить вклад каждого из компонент в формирование анализируемой полосы в спектре поглощения масла. Записаны и проанализированы оптические спектры в ближнем ИК-диапазоне свежего и отработанного образцов трансформаторного масла марки ГК, в области 10250-11750 см⁻¹. Показано, что в ходе старения трансформаторного масла доля СН₂-групп уменьшается, СН₃-групп несколько возрастает, СН-групп значительно увеличивается, тем самым подтверждая эффект увеличения доли ароматических соединений в таких системах, уменьшения количества нафтенов, а наиболее стабильны парафины. Данный факт можно использовать для разработки систем мониторинга силовых маслонаполненных трансформаторов. Определение структурно-группового состава масла и его изменения в процессе эксплуатации позволит на практике контролировать состояние масла, а по его состоянию контролировать техническое состояние трансформатора и определять возникновение в трансформаторе термических и разрядных дефектов.

Ключевые слова: спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, трансформаторное масло.

Введение

Известны различные методы определения состояния трансформаторного масла (ТМ), например, метод стандартного термоустойчивого старения требует продолжительного времени для получения кривых продолжительности жизни, особенно в случае возрастания температурных значений, близких к значениям рабочих температур минерального масла (до одного года). В [1] предложен метод, позволяющий сократить время проведения эксперимента, в качестве параметра деградации рассматривается удельное электрическое сопротивление. Также для оценки старения ТМ предлагалась спектроскопия ЯМР [2]. В [3] показан практический метод оценки остаточного времени жизни ТМ с использованием закона Аррениуса, который может быть применен к термическому разложению масла. Нами предложен новый метод определения структурно-группового

состава ТМ описанный в последующих разделах статьи.

Коммерческие оптоволоконные спектрометры AvaSpec (Avantes), USB4000 (Ocean Optics), Andor (Oxford Instruments) и др. позволяют решать широкий круг не только научных задач (фотоспектрометрия, колориметрия, радиометрия) и лабораторных исследований (определение концентрации растворов, толщины пленок, анализ крови), но и проводить мониторинг сложных инженерных систем (механические напряжения, вибрации) и окружающей среды (химический состав воздуха, воды). Оснащение силовых трансформаторов системой оптоволоконных кабелей с датчиками на концах открывает новый канал мониторинга состояния оборудования. Например, фирма Neoptix Canada LP уже выпускает, устанавливает и обслуживает системы температурного мониторинга обмоток трансформаторов и верхних слоев трансформаторного масла – Qualitrol серии T/Guard [4]. Аналогичным образом,

Установив оптоволоконно с датчиками на концах в трансформаторах и присоединив другие концы кабелей к оптическим спектрометрам, на основе анализа изменений спектров, т.е. структурно-группового состава трансформаторного масла, получаем систему мониторинга как состояния изоляционного масла, так и, соответственно, изменений в самом трансформаторе [5]. Структурно-групповой состав дает представление о составе масел и определяется с помощью номограмм для проведения структурно-группового анализа.

Независимо от типа изоляционного масла, т.е. минеральное, биологическое или синтетическое, применяемого на практике, в подавляющем большинстве случаев основа состава – углеводородные соединения, большая доля которых CH_3 -, CH_2 - и CH - группы [5]. В инфракрасном (ИК) диапазоне эти группы идентифицируются по характерным полосам поглощения валентных колебаний связи углерод–водород вблизи 3000 см^{-1} : CH_3 - группе соответствуют полосы при 2962 и 2872 см^{-1} ; CH_2 - группе 2926 и 2853 см^{-1} ; CH - группе 2890 см^{-1} . Как интенсивность, так и положение полос поглощения может зависеть от внутримолекулярных и межмолекулярных водородных связей, взаимодействия с ближайшими молекулярными группами, стерических эффектов. Третий обертоном перечисленных полос с учетом ангармонизма колебаний принадлежит диапазону $10250 - 11750 \text{ см}^{-1}$, что находится в ближней инфракрасной области и может быть зарегистрировано оптоволоконными спектрометрами и может позволить определять марку трансформаторных масел [6].

Очень часто углеводородные компоненты масел разделяют на три весьма условные группы: парафины, нафтены и ароматические соединения [3]. Характерные представители первой группы: изооктан, гексан и подобные молекулы без кольцевых структур; для второй группы можно указать циклогексан и другие насыщенные циклопарафины, а для третьей – бензол и соединения с ним. Для трансформаторного масла марки ГК соотношение трех указанных групп по содержанию атомов углерода приблизительно $58:40:2$ (в том же порядке перечисления) [7]. Поскольку в ходе эксплуатации масло деградирует (старее), к

тому же, к маслу добавляют присадки, например антиокислительные, то указанное соотношение меняется. Данное изменение состава открывает канал для мониторинга и контроля состояния эксплуатируемого маслonaполненного оборудования [7].

В представленной работе описаны результаты анализа структурно-группового состава образцов трансформаторного масла на основе аппроксимации оптических спектров в указанной выше области. Данный диапазон (ближний ИК) привлекателен простотой и дешевизной аппаратуры, по сравнению с приборами, работающими в средней ИК-области спектра, что является большим преимуществом в перспективе практических приложений, так как в настоящее время используются только спектры пропускания масел в ультрафиолетовой и фиолетовой области спектра [8,9,10].

Эксперимент

Образцы

Образец I – свежее трансформаторное масло марки ГК 2007 года выпуска (ОАО «Ангарская нефтехимическая компания» класс ПА, ТУ 38.101.1025–85).

Образец II – масло марки ГК 1971 года выпуска (ГОСТ 982–68), эксплуатировавшееся в трансформаторе ТДН–16000/110/6 до 2008 года.

Коммерческие изооктан $\text{C}(\text{CH}_3)_3\text{—CH}_2\text{—CH}(\text{CH}_3)_2$ и н-гексадекан марки О.С.Ч., гексан, циклогексан и бензол марки Х.Ч. исследованы без предварительной очистки.

Методы

Спектры пропускания записаны при комнатной температуре в кварцевых кюветах толщиной $l = 50 \text{ мм}$ на спектрофотометре СФ–56 в диапазоне длин волн от 600 до 1100 нм при ширине щели 1.0 нм . Погрешность установки длин волн $\pm 1.0 \text{ нм}$, шаг дискретизации 1.0 нм .

Аппроксимация оптических спектров масел после пересчета в зависимость оптической плотности (D) от волнового числа (K) осуществлена на основе суммы пяти компонент с помощью уравнения:

$$f = N_1 \cdot f_1 + N_2 \cdot f_2 + N_3 \cdot f_3 + N_4 \cdot f_4 + N_5 \cdot f_5,$$

где $N_1 \dots N_5$ – варьируемые параметры, а $f_1 \dots f_5$ – функции спектров поглощения изооктана, гексана, бензола, циклогексана и гексадекана, соответственно. Коэффициент

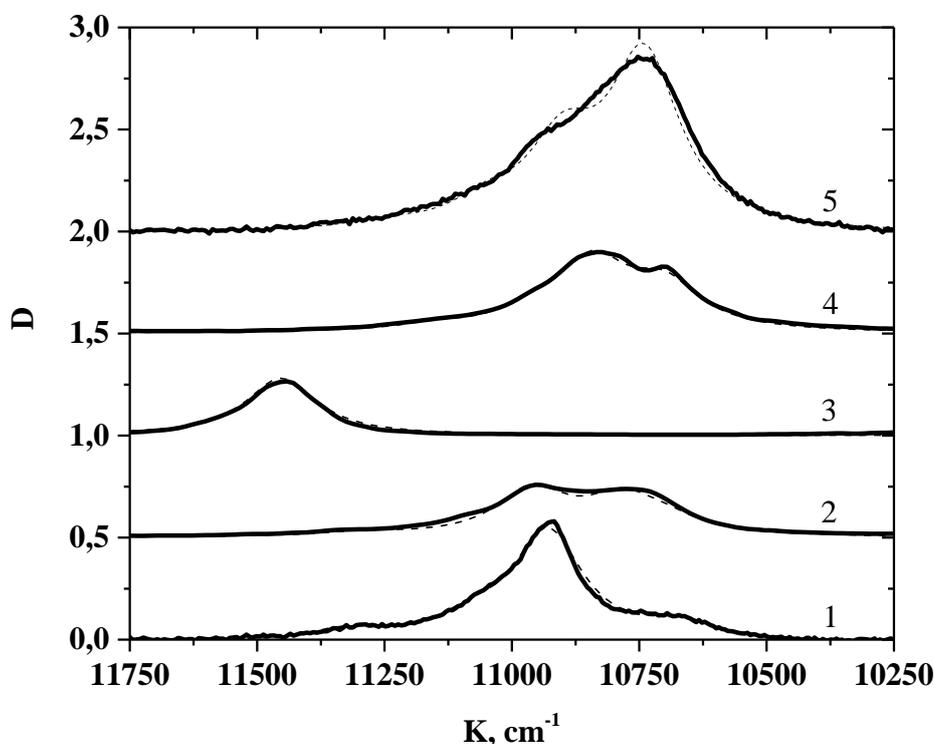
корреляции превышает 0.98 во всех описанных случаях.

Результаты и их обсуждение

Спектры всех образцов, изученных в данной работе, представлены на рис. 1 и 2. Выбор пяти базовых компонент: изооктана, гексана, бензола, циклогексана и гексадекана обусловлен не только тем, что перечисленные вещества являются характерными представителями трех условных групп (парафинов, нафтенов и ароматических соединений), но еще и тем фактом, что набор спектров этих веществ полностью перекрывает спектры масел марки ГК в изученном диапазоне. Аппроксимация каждого спектра пяти базовых соединений

выполнена как линейная комбинация нескольких (от одной для бензола до четырех для изооктана) функций Лоренца с коэффициентом корреляции ≥ 0.99 . Отметим, что наборы положений максимумов Лоренцевских функций очень близки между собой в спектрах разных базовых соединений. Не удивительно, ведь основа их состава – CH_3 -, CH_2 - и CH -молекулярные группы.

Максимум в спектре поглощения изооктана находится вблизи 10930cm^{-1} (рис.1), что соответствует полосе CH_3 -группы.



1 – Изооктан, 2 – гексан, 3 – бензол, 4 – циклогексан и 5 – гексадекан. Для наглядности спектры приведены со сдвигом по вертикали. (D - оптическая плотность, K - волновое число)

Рис. 1. Экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанные (пунктирные линии) спектры образцов в диапазоне $10250 - 11750\text{ cm}^{-1}$.

Две полосы сравнимой интенсивности при 10960 и 10780 cm^{-1} в спектре гексана отнесены к поглощениям CH_3 - и CH_2 - групп, соответственно. Бензол обладает лишь одной полосой – вблизи 11400 cm^{-1} от CH - группы. Спектр циклогексана состоит из двух явных полос с максимумами в 10840 и 10700 cm^{-1} , обе принадлежат CH_2 - группе. Для спектра

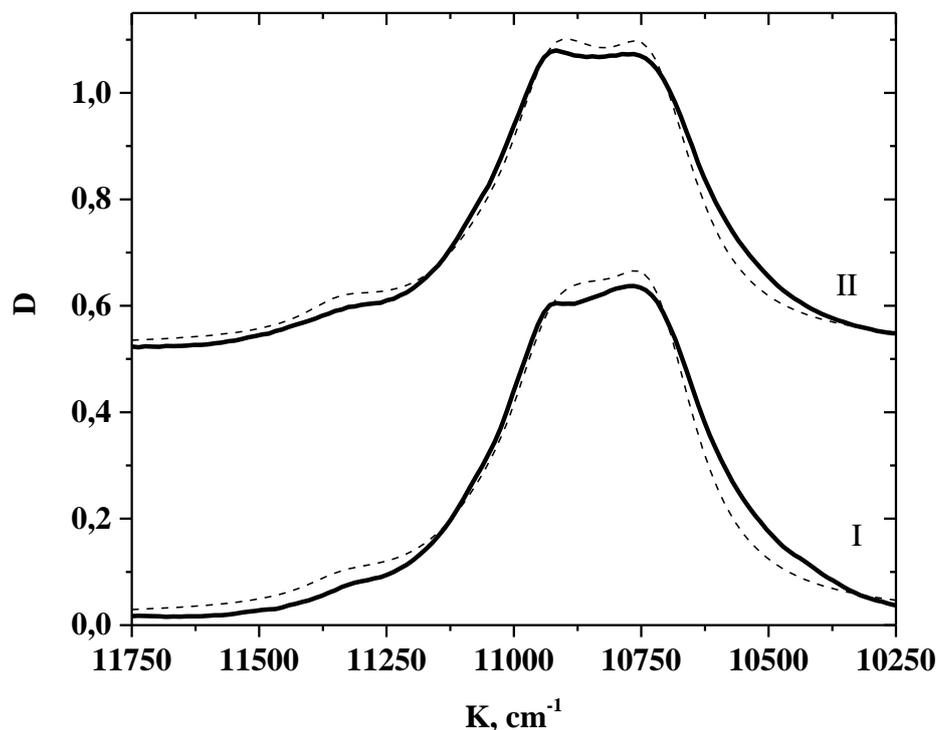
гексадекана можно указать две полосы: 10900 cm^{-1} от CH_3 - группы и 10740 cm^{-1} от CH_2 - группы. Сравнение спектров гексана и гексадекана между собой наглядно демонстрирует большую интенсивность полосы от CH_2 - группы в гексадекане, что в точности соответствует разнице молекулярных составов.

Спектры обоих образцов подраздела «Методы» формуле, полученные трансформаторного масла (рис. 2) были значения параметров подгонки приведены в аппроксимированы по приведенной в таблице 1.

Таблица 1.

Параметры аппроксимации спектров образцов I и II.

	N ₁ (изооктан)	N ₂ (гексан)	N ₃ (бензол)	N ₄ (циклогексан)	N ₅ (гексадекан)
Образец I (свежее масло) масло марки ГК 2007 года выпуска	0.26	0.38	0.06	0.62	0.39
Образец II (отработанное масло) масло марки ГК 1971 года выпуска (ГОСТ 982–68), эксплуатировавшееся в трансформаторе ТДН–16000/110/6 до 2008 года.	0.35	0.41	0.10	0.43	0.35



I (Свежее ТМ марки ГК) и II (отработанное ТМ марки ГК). Для наглядности спектры приведены со сдвигом по вертикали. (D - оптическая плотность, K- волновое число)

Рис. 2. Экспериментальные (толстые линии) и рассчитанные (пунктирные линии) спектры образцов в диапазоне 10250 – 11750 см⁻¹.

Наибольшее изменение – рост почти в 2 раза у параметра N_3 , соответствующего бензолу, т.е. СН- группе. Уменьшение в 1.44 раза параметра N_4 (циклогексан) однозначно демонстрирует уменьшение доли СН₂- групп. Заметное увеличение N_1 (изооктана) позволяет сделать вывод об увеличении количества СН- и СН₃- групп в образце, а изменение количества СН₂- групп, по-видимому, компенсировано за счет других компонент. Изменения параметров N_2 и N_5 малы.

С точки зрения разделения спектров масел на вклады от парафинов, нафтенов и ароматических соединений нетрудно убедиться, что полосу вблизи 11400 см⁻¹ следует отнести к ароматическим соединениям, а полосы парафинов и нафтенов перекрываются между собой, хотя сигналы от парафинов лежат ближе к 11000-10900 см⁻¹, в то время как сигналы нафтенов ближе к 10750-10700 см⁻¹. Исследование спектров пропускания трансформаторных масел в видимой и ближней ИК области проводилось нами в [11-13] и в работах [14-18], однако нигде ранее не определялся структурно-групповой состав масел из этих спектров.

Анализ полученных спектров позволяет судить об изменениях структурно-группового состава трансформаторного масла в ходе его старения, при возникновении термических и разрядных дефектов в трансформаторах [11,12], а сделанные заключения находятся в хорошем соответствии с результатами, полученными ранее [13], и именно на этих образцах методами ЯМР [19].

Выводы

Записаны и проанализированы оптические спектры в ближнем ИК-диапазоне свежего и отработанного образцов трансформаторного масла марки ГК. Результаты анализа структурно-группового состава масел по полосе поглощения в области 10250 – 11750 см⁻¹ позволяют на практике разработать метод мониторинга состояния, как самого масла, так и маслonaполненного оборудования.

Отмечено, что в ходе старения трансформаторного масла доля СН₂- групп уменьшается, СН₃- групп несколько возрастает, СН- групп значительно увеличивается. Таким образом подтвержден эффект увеличения доли ароматических

соединений в таких системах, уменьшения количество нафтенов, а наиболее стабильны парафины.

Научная новизна работы заключается в принципиально новом методе определения структурно-группового состава трансформаторных масел, основанном на измерении их спектров пропускания в ближней инфракрасной области спектра.

Литература (References)

- [1] Dumitran L.M., Setnescu R., Notingher P. V., Badicu L.V., Setnescu T., Method for lifetime estimation of power transformer mineral oil. *Journal Fuel*, London, 2014, v. 117, pp. 756-762, doi:10.1016/j.fuel.2013.10.002.
- [2] Kaanagbara L., Inyang H.I., Wu J., Hilger H., Aromatic and aliphatic hydrocarbon balance in electric transformer oils. *Journal Fuel*, London, 2010, v. 89, pp. 3114–3118, doi:10.1016/j.fuel.2010.02.013.
- [3] Meshkatoddini M.R., Aging Study and Lifetime Estimation of Transformer Mineral Oil. *American Journal of Engineering and Applied Sciences*, Dubai, 2008, v.1, pp. 384-388, doi : 10.3844/ajeassp.2008.384.388.
- [4] *Qualitrol T/Guard Fiber Optic Temperature Monitor* Available at: <http://www.qualitrolcorp.com/companies/neoptix>
- [5] Wilson A.C.M., *Insulating liquids: their uses, manufacture and properties*, London, 1980, 221 p.
- [6] Kozlov V.K., Garifullin M.S. Osobenosti opticheskikh harakteristik transformatornih masel razlichnih marok [Features optical characteristics of transformer oil of different brands. Proceedings of the higher educational institutions]. *Problems of power engineering*, 2015, no.11-12, pp.11-19. (In Russian). doi: 10.30724/1998-9903-2015-0-11-12-11-19.
- [7] *Sbornik rasporyaditel'nykh materialov po ekspluatacii energosistem. Elektrotehnicheskaya chast'* [Collection of administrative materials on the operation of power systems. Electrotechnical part], Part 2, Moscow, 2002, 161 p. (In Russian).
- [8] Fofana I., Bouaicha A., Farzaneh M., Sabau J. Ageing Behavior of Mineral Oil and Ester Liquids: a Comparative Study, *Annual Report Conference on Electrical Insulation Dielectric Phenomena*, Canada, 2008, pp. 87-90.
- [9] ASTM D 6802-02, "Test Method for Determination of the Relative Content of Dissolved Decay Products in Mineral Insulating Oils by Spectrophotometry", 2002.
- [10] ASTM D 6181, "Standard Test Method for Measurement of Turbidity in Mineral Insulating Oil of Petroleum Origin", 2003.
- [11] Kozlov V.K., Garifullin M.Sh., Transformer state diagnosis in optical spectra of transformer oil. *Journal of Engineering and Applied Sciences*, Egypt, 2016, pp.3042-3046 doi: 10.3923/jeasci.2016.3042.3046.

[12] Garifullin M.Sh., Kozlov V.K. Production technology and initial raw oil impact on transformer oil optical features during power transformer diagnostic. *International Journal of Pharmacy & Technology*, Hyderabad, 2016, v. 8, no.4, pp. 26753-26762 .

[13] Kurakina O.E., Turanova O.A., Kozlov V.K., Turanov A.N. Analis strukturno-gruppovogo sostava transformatornogo masla marki GK po dannin IK, Ramanovskogo rasseyaniya i YAMR spektroskopii [An analysis of the structural-group composition of the transformaldehyde oil of the GK brand from the data of IR, Raman scattering and NMR spectroscopy]. *Proceedings of universities. Problems of power engineering*, 2011, no. 11-12, pp.92-97. (In Russian).

[14] Karmakar S., Roy N.K., Kumbhakar P. Effect of ageing in transformer oil using UV-visible spectrophotometric technique. *J.Opt*, 2011, v. 40(2), pp.33-38, doi: 10.1007/s12596-011-0030-4

[15] Fofana I., Bouaicha A., Farzaneh M., Characterization of aging transformer oil-pressboard

insulation using some modern diagnostic techniques. *Eur. Trans. Electr. Power*, 2011, v. 21(1), pp. 1110-1127 doi: 10.1002/etep.499.

[16] Kathik R., Raja T.S.R. Investigations of transformer oil characteristics. *IEEJ Trans. Electr. Electron. Eng.*, 2012, v. 7(4), pp. 2543-2553 doi: 10.1002/tee.21742.

[17] Laskar S., Bordoloi S. Monitoring of moisture in transformer oil using optical fiber as sensor. *J. Phon*, 2013, pp.1-7 doi: 10.1155/2013/528478.

[18] Kalathiripi H., Karmakar S. Analysis of transformer oil degradation due to thermal stress using optical spectroscopic techniques. *Int. Trans. Electr. Energ. Syst.*, 2017, e2346. doi: 10.1002/etep.2346.

[19] Kozlov V., Turanov A. Transformer oil and modern physics. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2012, vol. 19, pp. 1485–1497. doi: 10.1109/TDEI.2012.6311491.

Сведения об авторах.



Куракина Ольга Евгеньевна, старший преподаватель. Область научных интересов: диагностика технического состояния маслонаполненного электрооборудования
E-mail: random_jj@mail.ru



Туранов Александр Николаевич, к.ф.-м.н., старший научный сотрудник. Область научных интересов: анализ состояния силовых элементов электроэнергетических сетей, исследование коллоидных смесей, наносистем, металломезогенов методами ядерного магнитного резонанса и диффузометрии
E-mail: sasha_turanov@rambler.ru



Козлов Владимир Константинович, д.ф.-м.н., профессор. Область научных интересов: диагностика технического состояния маслонаполненного электрооборудования
E-mail: kozlov_vk@bk.ru



Туранова Ольга Алексеевна, к.х.н, старший научный сотрудник. Область научных интересов: диагностика маслонаполненного оборудования энергосистем, исследование физико-химических свойств органических соединений, оптическая и магнитно-резонансная спектроскопия сложных систем
E-mail: lightur@mail.ru