

Исследование термической стабильности трансформаторного масла ВГ в присутствии индивидуальных сульфидов

Лейсан Р. Гайнуллина¹ gainullina7819@mail.ru
Валерия П. Тутубалина¹

¹ Казанский государственный энергетический университет, ул. Красносельская, 51, г. Казань, 420066, Россия

Реферат. В связи с известным негативным влиянием сераорганических соединений на качество трансформаторных масел и соответствующим удорожанием их производства, включающего различные способы очистки масляных фракций от сераорганических соединений были проведены исследования структурно-группового состава нефтяных сераорганических соединений и их влияния на эксплуатационные свойства трансформаторного масла. Изучено влияние индивидуальных сульфидов на термическую стабильность трансформаторного масла марки ВГ в электрическом поле напряженностью 30 кВ/см при изменении концентрации сульфидов в диапазоне от 0 до 1,0% от массы масла. Исследование проводилось с использованием метилбензилсульфида и метилфенилсульфида на основе трансформаторного масла марки ВГ без добавления традиционной присадки ионола. Для получения максимальной термической стабильности трансформаторного масла определена оптимальная концентрация индивидуальных сульфидов, составляющая 0,5% от массы масла. Анализ ингибирующей способности метилбензил- и метилфенилсульфида показал, что более эффективной присадкой к маслу является метилбензилсульфид, который повышает термическую стабильность масла и снижает количество поглощенного воздуха в большей степени (в 2,2 раза) по сравнению с метилфенилсульфидом, взятых при оптимальной концентрации, равной 0,5% от массы масла. Проведенный сравнительный анализ строения молекул метилбензилсульфида и метилфенилсульфида показал, что при одинаковой длине парафиновой цепи замена нафтенового цикла на ароматическое ядро приводит к снижению эффективности индивидуального сульфида в качестве антиокислительной добавки к маслу.

Ключевые слова: трансформаторное масло, термическая стабильность, индивидуальные сульфиды, ингибиторы, метилбензилсульфид, метилфенилсульфид

Research of thermal stability of the VG transformer oil in the presence of individual sulfides

Laysan R. Gaynullina¹ gainullina7819@mail.ru
Valeria P. Tutubalina¹

¹ Kazan State Power Engineering University Krasnoselskaya str., 51 Kazan, 420066, Russia

Summary. In connection with the known negative impact of organosulfur connections on quality of transformer oils and the corresponding rise in price of their production including various ways of cleaning of oil fractions of organosulfur connections re-researches of structural and group structure of oil organosulfur connections and their influence on operational properties of transformer oil have been conducted. Influence of individual sulfides on thermal stability of the brand VG transformer oil in electric field is studied by tension of 30 kV/cm at change of concentration of sulfides in range from 0 to 1,0% from the mass of oil. The research was conducted with use of methylbenzylsulfide and a metilfenilsulfide on the basis of the brand VG transformer oil without addition of an ionol. It is established that individual sulfides metilbenzil- and metilfenilsulfide treat the anti-oxidizing additives reducing oil aging speed. For obtaining the maximum thermal stability of transformer oil the optimum concentration of individual sulfides making 0,5% of the mass of oil is defined. The analysis of the inhibiting ability metilbenzil- and a metilfenilsulfida has shown that more effective additive to oil is methylbenzylsulfide which increases thermal stability of oil and reduces amount of the absorbed air more (by 2,2 times) in comparison with the metilfenilsulfide, 0,5% of the mass of oil taken at the optimum concentration equal. The carried-out comparative analysis of a molecular structure of methylbenzylsulfide and metilfenilsulfide has shown that with an identical length of a paraffin chain replacement of a naphthenic cycle by an aromatic kernel leads to decrease in efficiency of individual sulfide as anti-oxidizing additive to oil.

Keywords: transformer oil, thermal stability individual sulfides, inhibitors, methylbenzylsulfide, metilfenilsulfide

Введение

Сераорганические соединения, содержащиеся в масляных фракциях, ухудшают их качество, усложняют и удорожают производство из них трансформаторного масла. При производстве трансформаторных масел используют различные способы очистки масляных фракций от сераорганических соединений и комбинации различных методов [1–5].

Комплекс исследования структурно-группового состава нефтяных сераорганических

соединений показал, что некоторые из них могут быть применимы в виде присадок для повышения эксплуатационных свойств трансформаторного масла [6, 7].

Цель работы – исследовать влияние индивидуальных сульфидов на эксплуатационные свойства трансформаторного масла ВГ, производимого из парафинистых нефтей с использованием гидрокаталитических процессов.

Для цитирования

Гайнуллина Л.Р., Тутубалина В.П. Исследование термической стабильности трансформаторного масла ВГ в присутствии индивидуальных сульфидов // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 3. С. 336–340. doi:10.20914/2310-1202-2018-3-336-340

For citation

Gaynullina L.R., Tutubalina V.P. Research of thermal stability of the VG transformer oil in the presence of individual sulfides. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2018. vol. 80. no. 3. pp. 336–340. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2018-3-336-340

Материалы и методы

Масло ВГ может использоваться в электрооборудовании высших классов напряжения и по всем своим характеристикам отвечает требованиям стандарта МЭК 60296-2003 к маслам класса IIА.

Для чистоты эксперимента масло ВГ в своем составе не содержало традиционной

антиокислительной присадки – ионола (2,6 дитретичный бутилпаракрезол).

В процессе проведения эксперимента в качестве индивидуальных сульфидов использовали метилбензилсульфид (МБС) и метилфенилсульфид (МФС).

Физико-химические характеристики исследуемых индивидуальных сульфидов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Физико-химические свойства МБС и МФС

Table 1.

Physical and chemical properties of MBS and MFS

Показатель Index	МБС MBS	МФС MFS
Плотность density, ρ_4^{20}	1,0282	1,0756
Показатель преломления index of refraction, n_D^{20}	1,5643	1,5907
Молекулярная масса molecular weight	138	124
Элементный состав element structure, %:		
C	69,56	67,74
H	7,25	6,45
S	23,19	25,01

Воздействие МБС и МФС на эксплуатационные характеристики трансформаторного масла ВГ проводили в установке, представляющей собой модель секции трансформатора. Исследования проводили в электрическом поле напряженностью 30 кВ/см в присутствии медных и железных пластинок, взятых в количестве 0,2 и 0,3 см³ на 1 г масла, имитирующих конструкционные металлы трансформаторного оборудования и ускоряющие старение масла [8, 9].

Принятые экспериментальные условия исследования старения масла в электрическом поле соответствуют реальным условиям его эксплуатации в электрическом поле высокой напряженности при наличии кислорода воздуха и повышенных рабочих температурах, достигающих в верхних слоях масла в трансформаторном баке 95–105 °С.

При эксплуатации масла в маслonaполненном электрическом оборудовании в электрическом поле под воздействием высоких температур и кислорода воздуха происходит его термохимическое и электрическое старение, приводящее в связи с изменением молекулярного состава масла к ухудшению его эксплуатационных показателей, а именно пробивного напряжения, тангенса угла диэлектрических потерь, образованию осадка, воды и т. д. [9, 10].

Исследование влияния индивидуальных сульфидов МБС и МФС на термическую стабильность масла проводили в соответствии с ГОСТ 982-80.

В качестве исходного масла было использовано трансформаторное масло ВГ, в состав которого входит антиокислительная присадка ионол.

Результаты и обсуждение

Экспериментальные данные по исследованию термической стабильности, полученные в присутствии МБС и МФС, взятых в количестве 0,3; 0,5; 0,7 и 1,0%, приведены в таблице 2.

В соответствии с экспериментальными данными (таблица 2) при введении в состав масла ВГ индивидуальных сульфидов МБС и МФС наблюдается повышение термической стабильности масла, поскольку все параметры стабильности улучшаются по сравнению с параметрами исходного масла ВГ.

Сравнительный анализ, проведенный по экспериментальным данным (таблица 2) показал, что в качестве ингибирующей добавки МБС проявил себя в исследуемом процессе эффективнее МФС. Причем наибольшая активность исследуемых индивидуальных сульфидов проявилась при их введении в количестве 0,5%. Снижение или увеличение количества добавки МБС или МФС приводит к снижению термостабильности масла ВГ. Опытным путем доказано, что оптимальное количество сульфидов МБС и МФС, обеспечивающее максимальную термическую стабильность, составляет 0,5% от массы масла ВГ.

Влияние количества МБС и МФС на термическую стабильность масла ВГ

Table 2.

Influence of quantity of MBS and MFS on thermal stability of oil of the VG brand

Количество сульфида Amount of sulfide, %	Термическая стабильность по ГОСТ 982-80 Thermal stability in accordance with GOST 982-80		
	Кислотное число, мг КОН/1 г масла acid number, mg KOH/1 g of oil	Осадок Sludge, %	Вода Water, %
Исходное масло Initial oil	0,160	0,018	0,001
МБС 0,3	0,080	0,009	0,0007
МБС 0,5	0,005	0,00	0,00
МБС 0,7	0,090	0,011	0,0008
МБС 1,0	0,100	0,015	0,0009
МФС 0,3	0,097	0,010	0,0009
МФС 0,5	0,020	0,004	0,0007
МФС 0,7	0,100	0,013	0,0068
МФС 1,0	0,120	0,014	0,0083

Из таблицы 2 видно, что при введении 0,5% МБС в масло количество образовавшихся кислых соединений уменьшается в 32 раза по сравнению с исходным маслом ВГ и в 4 раза – по сравнению с маслом с 0,5% антиокислительной добавкой МФС. Количество образовавшегося осадка и воды составило 0 в отличие от исходного масла ВГ и масла с антиокислительной добавкой МФС.

Следовательно, МБС в исследуемом процессе является более эффективным по сравнению с МФС.

Проведенный сравнительный анализ строения молекул сульфидов МБС и МФС показал, что при одинаковой длине парафиновой цепи замена нафтенового цикла на ароматическое ядро приводит к снижению эффективности индивидуального сульфида в качестве антиокислительной добавки к маслу.

При эксплуатации масла в трансформаторах под действием электрического поля высокой напряженности, кислорода воздуха и повышенных рабочих температур в углеводородных соединениях масла начинаются процессы окислительного превращения с образованием кислых продуктов, увеличивающих скорость старения масла и коррозию конструктивных металлов. Образовавшийся осадок оседает на элементах конструкции трансформатора и их твердой изоляции, вызывая в значительной мере ухудшение условий отвода теплоты, нарастание диэлектрических потерь и повышение скорости старения электрооборудования. Кроме перечисленных процессов образования кислых продуктов и осадка, происходит выделение воды, которая оказывает сильное каталитическое воздействие на окислительное превращение углеводородов масла.

Помимо перечисленных продуктов при окислении углеводородов масел образуются

газообразные продукты, появление которых связано с перегревом элементов конструкции трансформатора или с воздействием электрических разрядов в изоляции.

Все перечисленные продукты окисления выделяются в результате воздействия на масло кислорода воздуха, и выход их зависит от концентрации воздуха в объеме масла. Особенно этот факт важен при эксплуатации трансформаторов со «свободным дыханием», которые имеют сообщение с атмосферным воздухом. Поэтому было изучено влияние концентрации индивидуальных сульфидов МБС и МФС на количество поглощенного маслом ВГ воздуха.

Экспериментальные данные показаны на рисунке 1. Из рисунка видно, что с увеличением концентрации индивидуальных сульфидов в масле от 0 до 0,5% происходит снижение количества поглощенного воздуха маслом. Дальнейшее повышение концентрации МБС и МФС от 0,5 до 1,0% сопровождается нарастанием количества поглощенного воздуха маслом ВГ.

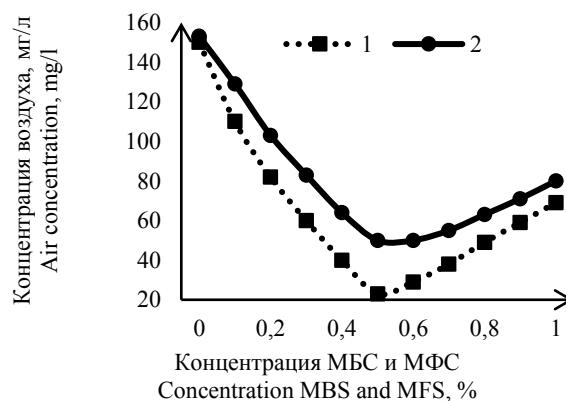


Рисунок 1. Влияние концентрации МБС и МФС на концентрацию воздуха в масле ВГ: 1 – МБС; 2 – МФС
Figure 1. Influence of the concentration of MBS and MFS on the air concentration in oil VG: 1 – MBS; 2 – MFS

Из рисунка видно, что кинетические закономерности поглощения воздуха маслом ВГ в присутствии сульфидов МБС и МФС подчиняются одним и тем же законам, о чем свидетельствует одинаковый ход кривых 1 и 2. Однако в присутствии МБС поглощается в 2,2 раза меньше воздуха по сравнению с МФС, что указывает на более высокую эффективность сульфида МБС по сравнению с сульфидом МФС.

Выводы

1. Исследовано влияние индивидуальных сульфидов: метилбензилсульфида и метилфенилсульфида на термическую стабильность трансформаторного масла ВГ в электрическом поле напряженностью 30 кВ/см.

2. Показано, что исследованные индивидуальные сульфиды являются антиокислительными ингибиторами, поскольку замедляют скорость снижения термической стабильности масла, о чем свидетельствуют низкие значения кислотных чисел, осадка и воды по сравнению с исходным маслом ВГ, в состав которого входит антиокислительная присадка ионол.

ЛИТЕРАТУРА

1 Гиматдинов Р.Р., Фахрутдинов Р.З. Состояние производства базовых масел в России // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 11. С. 58–62.

2 Борисов И.М., Газизова З.Ш., Шаяхметова Г.Р., Файзрахманов И.С. Каталитическое окисление нефтяных сульфидов пероксидом водорода под влиянием молибденовой или вольфрамовой кислот в присутствии добавок ацетона // Нефтехимия. 2015. Т. 55. № 3. С. 236–240.

3 Рахманов Э.В., Тараканова А.В., Валиева Т., Акопян А.В. и др. Окислительное обессеривание дизельной фракции пероксидом водорода в присутствии катализаторов на основе переходных металлов // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 1. С. 49–51.

4 Betiha M.A., Rabie A.M., Ahmed H.S., Abdelrahman A.A. et al. Oxidative desulfurization using graphene and its composites for fuel containing thiophene and its derivatives: An update review // Egyptian Journal of Petroleum. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.10.006>

5 Папина Е.Н., Майданцев С.А., Собчинский А.И. Технологии обессеривания высокосернистых нефтей: проблемы и перспективы // Молодежный научный вестник. 2017. № 11 (24). С. 154–158.

6 Харлампиди Х.Э., Гайнуллина Л.Р., Тутубалина В.П. Индивидуальные сернистые соединения – ингибиторы окисления углеводородов трансформаторного масла // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 7. С. 5–7.

7 Харлампиди Х.Э., Гайнуллина Л.Р., Тутубалина В.П. Влияние углеводородного состава и сернистых соединений на эксплуатационные свойства трансформаторного масла // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. № 6. С. 5–7.

8 Все о коррозии. URL: <https://www.okorrozii.com/metalloizdeliya.html>

3. Сравнительный анализ полученных экспериментальных данных показал, что метилбензилсульфид в изученном процессе является более эффективной ингибирующей присадкой, снижающей скорость старения масла, по сравнению с метилфенилсульфидом.

4. Установлено, что в присутствии метилбензилсульфида по сравнению с введением метилфенилсульфида в идентичных условиях эксперимента маслом поглощается в 2,2 раза меньше воздуха, образование кислых соединений в 4 раза меньше, а также не происходит выделения осадка и воды, что указывает на высокие показатели термической стабильности трансформаторного масла и ингибирующую способность метилбензилсульфида. Этот факт позволяет рекомендовать использование метилбензилсульфида в качестве ингибирующей присадки при производстве трансформаторных масел.

5. Оптимальная концентрация индивидуальных сульфидов в масле ВГ составляет 0,5% от массы масла.

9 Ризванова Г.И., Гафиятуллин Л.Г., Гарифуллин М.Ш., Козлов В.К. и др. Особенности старения трансформаторного масла в реальных условиях эксплуатации // Известия вузов. Проблемы энергетики. 2015. № 9-10. С. 91–94.

10 Лядов Н.М., Туранова О.А., Козлов В.К., Туранов А.Н. Изучение продуктов старения трансформаторного масла методом сканирующей электронной микроскопии // Химия и технология топлив и масел. 2013. № 4. С. 53–56.

11 Martin D., Cui Yi, Ekanayake C., Ma H. et al. An Updated Model to Determine the Life Remaining of Transformer Insulation // IEEE Transactions on Power Delivery. 2015. V. 30. № 1. P. 395–402. doi: 10.1109/TPWRD.2014.2345775

12 Wang X., Tang C., Huang B., Hao J. et al. Review of Research Progress on the Electrical Properties and Modification of Mineral Insulating Oils Used in Power Transformers // Energies. 2018. № 11. P. 487–518.

REFERENCES

1 Gimatdinov R.R., Fakhrutdinov R.Z. State of production of base oils in Russia. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University]. 2016. vol. 19. no. 11. pp. 58–62. (in Russian)

2 Borisov I.M., Gazizova Z.Sh., Shayakhmetova G.R., Faizrahmanov I.S. Catalytic oxidation of petroleum sulphides by hydrogen peroxide under the influence of molybdenum or tungstic acids in the presence of acetone additives. *Neftekhimiya* [Petrochemistry]. 2015. vol. 55. no. 3. pp. 236–240. (in Russian)

3 Rakhmanov E.V., Tarakanova A.V., Valieva T., Akopyan A.V. et al. Oxidative desulfurization of a diesel fraction with hydrogen peroxide in the presence of catalysts based on transition metals. *Neftekhimiya* [Petrochemistry]. 2014. vol. 54. no. 1. pp. 49–51. (in Russian)

4 Betiha M.A., Rabie A.M., Ahmed H.S., Abdelrahman A.A. et al. Oxidative desulfurization using graphene and its composites for fuel containing thiophene and its derivatives: An update review. *Egyptian Journal of Petroleum*. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.10.006>

5 Papina E.N., Maydantsev S.A., Sobchinsky A.I. Technologies of desulfurization of high-sulfur oils: problems and prospects. *Molodezhnyj nauchnyj vestnik* [Youth scientific bulletin]. 2017. no. 11 (24). pp. 154–158. (in Russian)

6 Kharlampidi Kh.E., Gaynullina L.R., Tutubalina V.P. Individual sulfur compounds – inhibitors of oxidation of hydrocarbons of transformer oil. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University]. 2016. vol. 19. No. 7. pp. 5–7. (in Russian)

7 Kharlampidi Kh. E., Gaynullina L.R., Tutubalina V.P. Influence of hydrocarbon composition and sulfur compounds on the operational properties of transformer oil. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta* [Bulletin of the Technological University]. 2016. vol. 19. no. 6. pp. 5–7. (in Russian)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Лейсан Р. Гайнуллина к.т.н., доцент, кафедра энергообеспечения предприятий и энергоресурсосберегающих технологий, Казанский государственный энергетический университет, ул. Красносельская, 51, г. Казань, 420066, Россия, gainullina7819@mail.ru

Валерия П. Тутубалина д.т.н., профессор, главный научный сотрудник, Казанский государственный энергетический университет, ул. Красносельская, 51, г. Казань, 420066, Россия

КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА

Лейсан Р. Гайнуллина написала рукопись, корректировала её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат
Валерия П. Тутубалина консультация в ходе исследования

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

ПОСТУПИЛА 21.07.2018

ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 18.08.2018

8 Vse o korrozii [Everything about corrosion]. Available at: <https://www.okorrozii.com/metalloizdeliya.html> (in Russian)

9 Rizvanova G.I., Gafiyatullin L.G., Garifullin M.Sh. et al. Features of transformer oil aging under real operating conditions. *Izvestiya vuzov. Problemy ehnergetiki* [Izvestiya Vuzov. Problems of energy]. 2015. no. 9-10. pp. 91–94. (in Russian)

10 Lyadov N.M., Turanova O.A., Kozlov V.K., Turanov A.N. Study of aging products of transformer oil by scanning electron microscopy. *Himiya i tekhnologiya topliv i masel* [Chemistry and Technology of Fuels and Oils]. 2013. no. 4. pp. 53–56. (in Russian)

11 Martin D., Cui Yi, Ekanayake C., Ma H. et al. An Updated Model to Determine the Life Remaining of Transformer Insulation. *IEEE Transactions on Power Delivery*. 2015. vol. 30. no. 1. pp. 395–402. doi: 10.1109/TPWRD.2014.2345775

12 Wang X., Tang C., Huang B., Hao J. et al. Review of Research Progress on the Electrical Properties and Modification of Mineral Insulating Oils Used in Power Transformers. *Energies*. 2018. no. 11. pp. 487–518.

INFORMATION ABOUT AUTHORS

Leysan R. Gaynullina Cand. Sci. (Engin.), associate professor, Power supply of enterprises and energy resource saving technologies department, Kazan State Power Engineering University, Krasnoselskaya str., 51 Kazan, 420066, Russia, gainullina7819@mail.ru

Valeria P. Tutubalina Dr. Sci. (Engin.), professor, Chief Researcher, Kazan State Power Engineering University, Krasnoselskaya str., 51 Kazan, 420066, Russia

CONTRIBUTION

Leysan R. Gaynullina wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism
Valeria P. Tutubalina consultation during the study

CONFLICT OF INTEREST

The authors declare no conflict of interest.

RECEIVED 7.21.2018

ACCEPTED 8.18.2018