

УДК 537.9;532.73-1

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ ГАЗОВ В РАПСОВОМ МАСЛЕ КАК ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ

© 2016 г. С. М. Коробейников¹, М. А. Анисеева²

¹Новосибирский государственный технический университет

²Филиал ОАО “Электросетьсервис ЕНЭС” – Новосибирская СПБ

E-mail: kor_ser_mir@ngs.ru; ama@nspb.ru

Поступила в редакцию 08.05.2014 г.

Экспериментально определены коэффициенты растворимости основных диагностических газов в товарном рапсовом масле при разных температурах. Наибольшие отличия растворимости газов в рапсовом и трансформаторном маслах зарегистрированы для этана и ацетилена, причем этан хуже растворяется в рапсовом масле, а ацетилен – лучше. Произведена первичная оценка использования этой жидкости в качестве электроизоляционного материала в маслонаполненном электрооборудовании.

DOI: 10.7868/S0040364415060137

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время представляет интерес применение растительного сырья для производства электроизоляционных жидкостей. Пока это экспериментальные разработки, имеющие, однако, практическое применение за рубежом (Бразилия, США). В нашей стране также имеется опыт использования растительного масла как технической жидкости, но в большей степени в качестве топлива (биодизель). В этом случае из рапсового масла производят метиловый эфир, использующийся как моторное топливо. Данные о применении рапсового масла в качестве электроизоляционной жидкости в нашей стране практически отсутствуют. Однако интерес к исследованиям в области изучения свойств этого вида растительного сырья в плане его использования в высоковольтном маслонаполненном электрооборудовании имеется. Предпосылками для исследовательских работ могут являться хорошие “холодостойкие” качества рапсового масла, что немаловажно для климата основной территории нашей страны, высокий процент жирности семян рапса (45–50%) способствует получению значительного количества исходного продукта. Решение вопроса об использовании растительных масел в электроэнергетике будет весьма важным с точки зрения экологической, биологической и пожарной безопасности. Возможны также и косвенные экономические выгоды: спрос на международном рынке, например, рапсового масла неуклонно растет, увеличение посевов масличных культур и использование кормовой части растений будет способствовать развитию сельского хозяйства [1, 2].

Важным условием эксплуатации электроизоляционных жидкостей в высоковольтном оборудовании является газостойкость – способность поглощать газы. Помимо газов, поглощенных, например, трансформаторным маслом в результате соприкосновения его поверхности в расширителе трансформатора с воздухом или азотом, в масле могут содержаться и другие газы, являющиеся продуктами ускоренного старения изоляции из-за ее чрезмерного нагрева, а также продуктами разложения под действием частичных разрядов и других отклоняющихся от нормы процессов. Повышение газостойкости масел может снизить опасность газового пробоя [3]. Важным свойством, характеризующим газостойкость изоляционных жидкостей, является растворимость газов в них. В работе [4] представлены результаты уточнения коэффициентов растворимости K_p исследованных газов для различных современных марок трансформаторных масел в диапазоне температур 20–45°C. В то же время в рапсовом масле, которое может рассматриваться как альтернативный, менее пожароопасный, более экологичный диэлектрик, производящийся из возобновляемых ресурсов, коэффициенты растворимости остаются неизвестными. Исследование теплофизических свойств веществ позволяет не только получить новые данные, но и расширить области применения [5].

Целью настоящей работы является определение коэффициентов растворимости газов в рапсовом масле при температурах 20 и 40°C.

Таблица 1. Результаты анализа растворенных в масле газов исходного рапсового масла на хроматографическом комплексе “Кристалл 5000М”

Название компонента	Водород (H ₂)	Оксид углерода (CO)	Диоксид углерода (CO ₂)	Этилен (C ₂ H ₄)	Этан (C ₂ H ₆)	Метан (CH ₄)	Ацетилен (C ₂ H ₂)
Концентрация компонента, % об.	0.00142	0.00123	0.01158	0.00027	0.00146	0.00011	0.00000

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Материалом для исследования является рапсовое масло рафинированное, дезодорированное первого сорта, ГОСТ 53457-2009, изготовитель – Россия, Ростовская область. Для проведения экспериментов была использована поверочная газовая смесь (ПГС) производства ООО “Мониторинг” (г. Санкт-Петербург). Анализы масла проводились на газохроматографическом комплексе “Кристалл 5000М” (ЗАО СКБ “Хроматэк” г. Йошкар-Ола). При отборе масла и газа применялись пробоотборники “ELCHROM” (ТУ 3418-027-11703970-05). Разные температурные режимы обеспечивались с помощью хладотермостата воздушного ХТ-3/40-1. Было проведено несколько серий экспериментов по изучению газового состава товарного рапсового масла и его способности растворять некоторые газы, которые принято считать диагностическими в высоковольтной электроэнергетике. Основные этапы проведения работ:

1) получение первоначальных сведений о газовом составе рапсового масла;

2) проверка времени достижения равновесия между газовой и жидкой фазой (или определение времени извлечения газов из масла), исследование достаточности времени извлечения газов из масла;

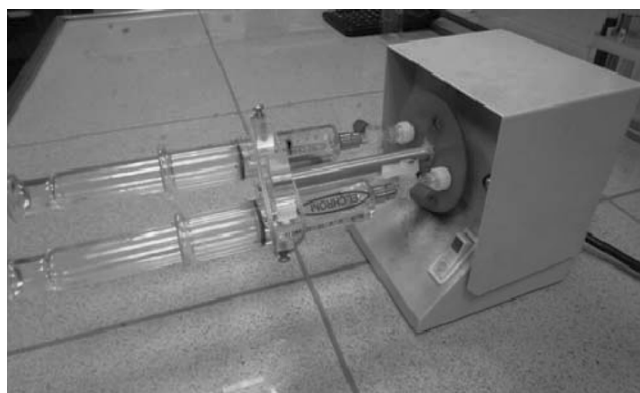


Рис. 1. Внешний вид УДР с установленными пробоотборниками.

3) определение коэффициентов растворимости газов в рапсовом масле при комнатной температуре и при температуре +40°C;

4) определение коэффициентов растворимости газов в электроизоляционной жидкости Ми-дел 7131.

Согласно методу равновесного извлечения газов в изолированное от атмосферы газовое пространство, описанному в [6], был подготовлен образец и проведен анализ растворенных газов исходного рапсового масла для получения первоначальных сведений о газовом составе (табл. 1).

Не обладая точными сведениями о вязкости рапсового масла, можно предположить, что традиционного времени на перемешивание жидкости в устройстве для достижения равновесия (УДР на рис. 1) с газовой смесью недостаточно, чтобы установилось равновесие согласно вышеупомянутой методике. В связи с этим было запланировано проведение эксперимента по определению времени установления равновесия между газовой и масляной фазами.

Посредством дегазации были достигнуты минимальные значения концентраций диагностируемых газов в масле пробоотборников (близких к пределам обнаружения хроматографа). Дегазация исходного масла проводилась вышеупомянутым методом равновесного извлечения газов в изолированное от атмосферы газовое пространство [2]: в пробоотборник с 10 мл масла добавлялось 10 мл инертного газа – аргона, после перемешивания смеси в УДР проводился анализ полученной газовой фазы пропуская ее через колонку хроматографа. При этом происходило выделение растворенных газов из масла за счет диффузии. Затем данная процедура повторялась с этим же пробоотборником несколько раз до получения приемлемых результатов (минимальных значений концентраций газов). Уровень дегазации рапсового масла можно оценить при сравнении данных колонки 2 в табл. 2 (концентрации газов в исходном масле) с данными колонок 3–6 (концентрации газов в пробоотборниках после дегазации).

С помощью баллона, заполненного аттестованной смесью диагностических газов с известной концентрацией – ПГС, была собрана установка по насыщению дегазированного рапсового

Таблица 2. Сопоставление уровней концентраций растворенных газов до и после дегазации

Название компонента	Концентрация газов в исходном товарном масле (из табл. 1)	Концентрация газов после обезгаживания, % об.			
		Пробоотборник 1	Пробоотборник 2	Пробоотборник 3	Пробоотборник 4
H ₂	0.00142	0	0	0.00009	0.00005
CO	0.00123	0.0001	0.00031	0.00049	0.00012
CO ₂	0.01158	0.00441	0.00544	0.0072	0.00347
CH ₄	0.00011	0	0	0.00001	0
C ₂ H ₄	0.00027	0.00001	0.00001	0.00001	0.00001
C ₂ H ₆	0.00146	0.00005	0.00011	0.0003	0.00016
C ₂ H ₂	0.00000	0	0	0	0
O ₂	2.30468	0.07022	0.46714	0.70218	0.0693
N ₂	14.74366	0.14073	1.80944	2.47859	0.27707

масла диагностируемыми газами (рис. 2). Соотношение масляной и газовой фазы составило 1 : 1 по объему. Смесь газов из ПГС под давлением выталкивала притертый стеклянный поршень пробоотборника до необходимого объема (10 мл).

После заполнения пробоотборников с маслом смесью газов пробы были подвергнуты перемешиванию в устройстве УДР в течение разных промежутков времени: 10, 20, 30 и 40 мин. Затем был проведен анализ полученных смесей. Результаты показали, что традиционного времени на перемешивание (для трансформаторного масла это 10-минутный период установления равновесия) с газовой фазой достаточно, чтобы установилось равновесие между жидкой и газовой фазой, так как уровень концентраций не снижается при 20, 30 и 40 мин обработки смеси в УДР (табл. 3 и рис. 3, 4).

Методика определения K_p заключалась в следующем. После добавления газовой смеси в пробоотборник начинается процесс растворения газов в масле, при этом концентрация газа в газовой части пробоотборника уменьшается, а в масляной – увеличивается. Считается, что равновесие по каждому газу устанавливается независимо друг от друга. При этом содержание газа в масле можно не определять экспериментально, а воспользоваться тем обстоятельством, что в состоянии равновесия количество газа в масле просто должно быть равным разности количеств газа в исходной смеси и в надмасляном промежутке. Можно показать, что в пренебрежении газосодержанием в дегазированном масле K_p определяется как

$$K_{pi} = (A_i - B_i)/B_i, \quad (1)$$

где A_i – концентрация i -газа в ПГС, B_i – концентрация i -газа в надмасляном пространстве.

Учет газов, оставшихся после дегазации в масле, с концентрацией C_i можно провести с помощью модификации выражения (1)

$$K_{pi} = (A_i - B_i)/B_i + C_i/B_i. \quad (2)$$

АНАЛИЗ И ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ ДАННЫХ

Данные для определения необходимых величин получены непосредственно с помощью газового хроматографа, а сопоставление результатов позволило оценить значение этих величин для исследуемых жидкостей.

Результаты расчетов коэффициентов растворимости диагностируемых газов при комнатной температуре (близкой к +20°C) приведены в табл. 4 для четырех пробоотборников. В шестой колонке показаны усредненные коэффициенты раствори-

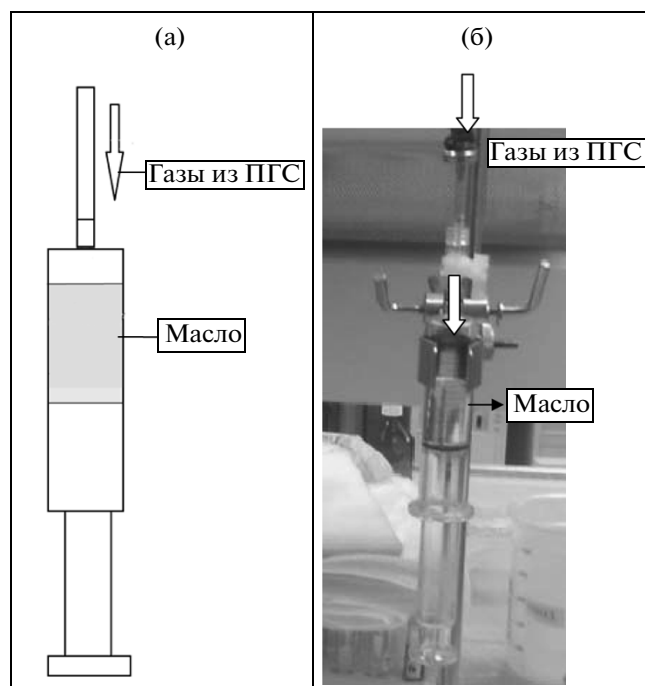


Рис. 2. Процесс добавления газов из ПГС в рапсовое масло: (а) – схема, (б) – вид установки.

Таблица 3. Концентрации газов в пробоотборниках при комнатной температуре

Название компонента	Концентрация газов в градуировочной смеси	Время перемешивания, мин			
		10	20	30	40
H ₂	0.00991	0.00927	0.00918	0.00953	0.00945
CO	0.04677	0.04167	0.04117	0.04247	0.04193
CH ₄	0.01083	0.00815	0.008	0.0082	0.00809
C ₂ H ₄	0.00879	0.00344	0.00334	0.00346	0.0034
C ₂ H ₆	0.0047	0.00177	0.00159	0.00168	0.00158
C ₂ H ₂	0.00094	0.00023	0.00026	0.00025	0.00023
CO ₂	0.40094	0.17129	0.16735	0.1712	0.16987
O ₂	0.99648	1.18373	1.33159	0.8912	0.8584
N ₂	2.94263	3.76035	4.44444	2.79578	2.71031

мости с точностью до двух значащих цифр, полученные согласно (1) и (2).

Подобным образом были определены коэффициенты растворимости для этих же газов при температуре +40°C. В табл. 5 показаны только средние значения коэффициентов.

Для сравнения были также определены данные показатели для диэлектрической жидкости — сложного синтетического эфира Мидел 7131, широко применяющегося в Европе более 30 лет. Эта жидкость находит применение в распределительных, силовых трансформаторах и другом электрооборудовании, прежде всего благодаря своей пожаробезопасности, отсутствию токсичности и полной биоразлагаемости [7].

Анализ полученных данных показывает, что растворимость газов в рапсовом масле в зависимости от температуры ведет себя примерно так же, как и растворимость газов в минеральном

трансформаторном масле. Более того, значения коэффициентов растворимости основных так называемых “диагностических” газов [8] близки к аналогичным коэффициентам для трансформаторного масла. Исключениями являются пониженная растворимость этана, а также повышенная растворимость ацетилена и углекислого газа. Что касается растворимости газов в Мидел 7131, их значения близки к соответствующим значениям для рапсового масла. Близость значений коэффициентов позволяет надеяться, что диагностика высоковольтного электрооборудования, заполненного как рапсовым маслом, так и Мидел 7131, не будет принципиально отличаться от диагностики традиционного маслonaполненного электрооборудования.

Однако возникает вопрос: будут ли те же газы, а именно водород, метан, этан, этилен, ацетилен, являться диагностическими для электрооборудо-

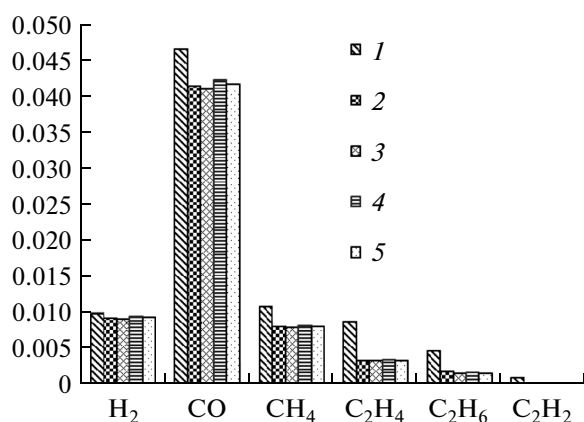


Рис. 3. Концентрации газов в пробоотборниках при комнатной температуре (для H₂, CO, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₂H₂): 1 – концентрация газов в баллоне, 2 – после перемешивания 10 мин, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40.

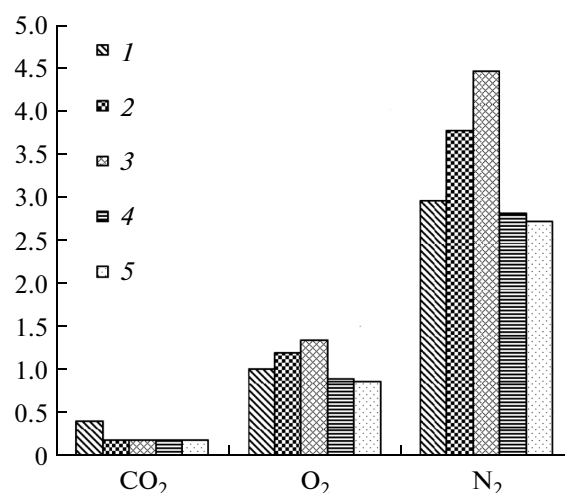


Рис. 4. Концентрации газов в пробоотборниках при комнатной температуре (для CO₂, O₂, N₂): 1–5 – как на рис. 3.

Таблица 4. Коэффициенты растворимости газов в рапсовом масле при температуре +20°C

Название компонента	Коэффициент растворимости				Среднее значение K_p
	Пробоотборник 1	Пробоотборник 2	Пробоотборник 3	Пробоотборник 4	
H ₂	0.048677	0.079521	0.06904	0.039874	0.06
CO	0.11543	0.136021	0.12239	0.101248	0.12
CH ₄	0.33869	0.35375	0.328834	0.320732	0.34
C ₂ H ₄	1.585294	1.631737	1.555233	1.540462	1.58
C ₂ H ₆	1.974684	1.955975	1.655367	1.797619	1.85
C ₂ H ₂	3.086957	2.615385	3.086957	2.76	2.89
CO ₂	1.360276	1.395817	1.340709	1.341939	1.36
O ₂	0.160857	—	—	0.118133	0.14
N ₂	0.085717	—	—	0.052526	0.07

Таблица 5. Сравнение коэффициентов растворимости газов в разных видах жидких диэлектриков

Название компонента	Коэффициенты растворимости			
	Трансформаторное масло при $T = +20^\circ\text{C}$ (данные из [5])	Рапсовое масло при $T = +20^\circ\text{C}$	Рапсовое масло при $T = +40^\circ\text{C}$	Жидкость Мидел 7131 при $T = +20^\circ\text{C}$
H ₂	0.05	0.06	0.04	0.08
CO	0.12	0.12	0.10	0.10
CH ₄	0.40	0.34	0.30	0.33
C ₂ H ₄	1.75	1.58	1.34	1.61
C ₂ H ₆	2.78	1.85	1.07	1.96
C ₂ H ₂	1.20	2.89	2.00	3.27
CO ₂	1.08	1.36	1.10	1.67
O ₂	0.15	0.14	0.16	0.15
N ₂	0.09	0.07	0.05	0.08

вания, заполненного рапсовым маслом? Для ответа на вопрос следует обратиться к сопоставлению составов рапсового и минерального масел. Основными компонентами минерального масла являются насыщенные циклопарафины C_nH_{2n} и насыщенные парафины C_nH_{2n+2} средней молекулярной массой 220–340 а.е. [7]. В рапсовом масле основные компоненты – эруковая кислота $CH_3-(CH_2)_7-CH=CH-(CH_2)_{11}-COOH$, а также олеиновая $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ и линолевая $CH_3(CH_2)_3-(CH_2CH=CH)_2(CH_2)_7COOH$ кислоты. Из их состава видно, что оба масла имеют близкие валовые элементные составы, соответственно, все вышеперечисленные газы будут образовываться в процессе разложения рапсового масла, и их появление будет указывать на определенные неблагоприятные процессы в маслонаполненном электрооборудовании.

Радикальное отличие рапсового масла от минерального масла состоит в наличии двойных связей в молекулах основных веществ рапсового

масла. Это обстоятельство приводит к слабой термоокислительной стабильности масла, что требует проведения дополнительных исследований по подбору и введению ингибиторов окисления.

Различие в составах приводит и к некоторому различию в растворимости. Наибольшее отличие наблюдается для ацетиленов, причем ацетилен, по сравнению с минеральным маслом, лучше растворим как в рапсовом масле, так и в Мидел 7131. По мнению авторов, это объясняется наличием двойных связей и кислотных групп в основных компонентах рапсового масла, а также наличием кислородных мостиков в эфире пентаэритрита, который является основой Мидел 7131.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены измерения коэффициентов растворимости основных диагностических газов в рапсовом масле. Показано, что растворимость газов в рапсовом масле в зависимости от температу-

ры ведет себя примерно так же, как и растворимость газов в минеральном трансформаторном масле. Более того, коэффициенты растворимости основных диагностических газов близки к аналогичным коэффициентам трансформаторного масла. Исключениями являются пониженная растворимость этана, а также повышенная растворимость углекислого газа, и в особенности ацетилена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Липштейн Р.А., Шахнович М.И.* Трансформаторное масло. М.: Энергоатомиздат, 1983. 296 с.
2. Энергетика и промышленность России – избранные материалы. Вып. 168. <http://subscribe.ru/archive/media.news.press.epg/200512/19060615.html>.
3. *Ушаков В.Я.* Современная и перспективная энергетика: технологические, социально-экономические и экологические аспекты. Томск: Изд-во ТПУ, 2008. 469 с.
4. *Бузаев В.В., Дарьян Л.А., Сапожников Ю.М.* Уточнение коэффициентов растворимости содержащихся в трансформаторном масле газов // Электрические станции. 2006. № 12. С. 58.
5. *Станкус С.В., Хайрулин Р.А., Мартынец В.Г., Безверхий П.П.* Исследования теплофизических свойств веществ и материалов в Новосибирском научном центре СО РАН в 2002–2012 годах // ТВТ. 2013. Т. 51. № 5. С. 769.
6. СТО 56947007-29.180.010.094-2011. Методические указания по определению содержания газов, растворенных в трансформаторном масле.
7. *Коробейников С.М.* Электрофизические процессы в газообразных, жидких и твердых диэлектриках. Процессы в жидкостях. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2010. 116 с.
8. *Коробейников С.М., Соловейчик Ю.Г., Бычков А.Л., Вагин Д.В., Мелехов А.В., Рыжкина А.Ю.* Растворение пузырьков диагностических газов в трансформаторном масле // ТВТ. 2011. Т. 49. № 5. С. 771.