

**МОДИФИКАЦИЯ ВЛАГОМЕРА
ДЛЯ УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА
ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В ТРАНСФОРМАТОРНОМ МАСЛЕ**

М. Н. Лютикова*, А. В. Ридель

*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия***m.lyutikova@mail.ru*

Аннотация. Цель работы — модификация известного влагомера трансформаторного масла путем мониторинга термостата на десорбционную колонку с возможностью подъема температуры и изучение степени полноты извлечения воды из матрицы масла. Принцип работы влагомера основан на электрохимическом методе, который включает в себя несколько последовательных этапов: извлечение молекул воды из матрицы масла сухим газом в десорбционной колонке при повышенной температуре, перенос парогазовой фазы сухим газом на чувствительный элемент и последующий электролиз воды. Мерой содержания воды в масле является сила тока, необходимая для электрического разложения воды, поглощенной в единицу времени. Модифицированный влагомер (десорбционная колонка с термостатом), в отличие от стандартного исполнения прибора (десорбционная колонка без термостата), позволяет измерять массовую долю воды в старых окисленных маслах из действующих высоковольтных трансформаторов с более высокой точностью. Результаты исследований показали, что нагрев пробы жидкого диэлектрика до 80 °С приводит к снижению вязкости трансформаторного масла. Данный факт способствует наиболее полному извлечению воды из матрицы изоляционной жидкости. Достоверное измерение массовой доли воды в жидком диэлектрике является одной из важных задач при диагностировании состояния изоляционной системы дорогостоящих высоковольтных трансформаторов.

Ключевые слова: минеральное изоляционное масло, метод Карла Фишера, влагосодержание, электрохимический метод определения воды

Благодарности: исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-79-10198 (<https://rscf.ru/project/22-79-10198/>).

Ссылка для цитирования: Лютикова М. Н., Ридель А. В. Модификация влагомера для усовершенствования электрохимического метода определения содержания воды в трансформаторном масле // Изв. вузов. Приборостроение. 2023. Т. 66, № 3. С. 223—233. DOI: 10.17586/0021-3454-2023-66-3-223-233.

**MODIFICATION OF THE MOISTURE METER TO IMPROVE THE ELECTROCHEMICAL METHOD
FOR DETERMINING THE WATER CONTENT
IN TRANSFORMER OIL**

M. N. Lyutikova*, A. V. Ridel

*Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia***m.lyutikova@mail.ru*

Abstract. The purpose of the work is to modify the known transformer oil moisture meter by mounting a thermostat on the desorption column with the possibility of raising the temperature and to study the degree of completeness of water extraction from the oil matrix. The principle of operation of the moisture meter is based on the electrochemical method, which includes several successive stages: extraction of water molecules from the oil matrix by dry gas in a desorption column at elevated temperature, transfer of the vapor-gas phase by dry gas to a sensitive element, and subsequent electrolysis of water. A measure of the water content in oil is the current strength required for the electrical decomposition of water absorbed per unit time. The modified moisture meter (desorption column with thermostat), in contrast to the standard version of the device (desorption column without thermostat), allows one to measure the mass fraction of water in old oxidized oils from existing high-voltage transformers with higher accuracy. Results of performed research show that heating a liquid dielectric sample to 80 °C leads to a decrease in the viscosity of transformer oil. This fact contributes to the most complete extraction of water from the matrix of the insulating liquid. Reliable measurement of the mass fraction of water in a liquid dielectric is one of the important tasks in diagnosing the state of the insulation system of expensive high-voltage transformers.

Keywords: mineral insulating oil, Karl Fischer method, moisture content, electrochemical method for water determination

Acknowledgments: the study was supported by the Russian Science Foundation, grant No. 22-79-10198 (<https://rscf.ru/project/22-79-10198/>).

For citation: Lyutikova M. N., Ridel A. V. Modification of the moisture meter to improve the electrochemical method for determining the water content in transformer oil. *Journal of Instrument Engineering*. 2023. Vol. 66, N 3. P. 223—233 (in Russian). DOI: 10.17586/0021-3454-2023-66-3-223-233.

Введение. Электроэнергетика является одной из крупных отраслей экономики любой страны. Электросетевые предприятия должны обеспечивать надежное бесперебойное распределение и передачу энергии ко всем объектам промышленности. Высококачественное электроснабжение достигается, в том числе, за счет средств и методов превентивной диагностики высоковольтного маслонаполненного оборудования подстанций, задачами которой являются выявление дефектов, вызывающих ухудшение изоляционных свойств материалов вплоть до опасного снижения электрической прочности.

Самой главной и опасной контролируемой примесью в системе „масло — твердая изоляция“ является влага, поскольку в силу своей полярной природы она способна вызывать ухудшение диэлектрических параметров изоляции оборудования [1—3]. Молекулы воды образуются в процессе старения жидкого диэлектрика, а также твердой целлюлозы. Появление повышенного содержания воды в масле, особенно из баков силовых трансформаторов с герметичной пленкой, может указывать на повреждения уплотнений и проникновение влаги извне [4]. Высокое влагосодержание как в масле, так и в твердой целлюлозной изоляции создает риск и угрозу выхода высоковольтного аппарата из строя [5, 6]. Поэтому при обнаружении превышения граничной концентрации воды в изоляционном масле очень важно своевременно провести профилактические мероприятия по ее снижению (сушка, регенерация, очистка, замена масла) и тем самым защитить главную целлюлозную изоляцию от переувлажнения, а значит, обеспечить надежную работу высоковольтного электросетевого оборудования.

С целью контроля поведения воды в системе „масло — целлюлоза“ содержание влаги в жидких диэлектриках (свежие, регенерированные, очищенные, подготовленные к заливу, эксплуатационные масла) строго нормируется в пределах 10—40 ppm (1 ppm = 1 г/т) в зависимости от типа оборудования [7—9].

В лабораториях для определения влагосодержания в жидкой изоляции применяются несколько методик, базирующихся на кулонометрии, электролизе, газовой хроматографии (ГХ), спектроскопии (рис. 1) [10—14]. Некоторые методики не стандартизованы, поскольку находятся в стадии исследований. В первую очередь это касается спектральных методов анализа. Многими специалистами все чаще поднимается вопрос о возможности применения ИК- и люминесцентной спектроскопии, спектроскопии ядерно-магнитного резонанса (ЯМР), спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для определения разных форм воды (растворенная, эмульсионная, связанная), существующих в минеральных изоляционных маслах [11—14].

На мировом уровне признан метод автоматического кулонометрического титрования с применением реактивов Карла Фишера. Поскольку реактив Фишера способен разрушать связанную воду, его считают методом анализа общего влагосодержания, позволяющим определять все формы воды, но при условии отсутствия частиц углерода и других мешающих соединений в окисленном масле [15]. В российских лабораториях до недавнего времени широко применялись химические методы, в число которых входит гидрид-кальциевый. Однако гидрид-кальциевый метод весьма трудоемок (испытание одной пробы масла занимает около 4 ч) и осуществляется на очень хрупком приборе, что не позволяет получать стабильные метро-

логические параметры, такие как сходимость, воспроизводимость. Кроме того, нижняя граница определяемой концентрации воды составляет 10 ppm, что указывает на невозможность измерения влагосодержания масла при концентрации воды в нем ниже 10 ppm. По тем же причинам не нашел широкого применения и газохроматографический метод анализа воды в масле.

Методы определения воды в изоляционных жидкостях	Стандарт	Принцип метода	Объект анализа	Форма воды в объекте
	Качественные методы			
	[ГОСТ 1547]	Визуализация	Минеральные масла	Растворенная, эмульсионная
	Химические методы			
	[ГОСТ 7822-75]	Измерение объема газа, выделившегося при взаимодействии веществ	Минеральные масла	Растворенная
	Электрохимические методы			
	[ГОСТ Р МЭК 60814-2013; ASTM D1533]	Кулонометрическое титрование	Минеральные масла Силиконовые жидкости Натуральные эфиры Синтетические эфиры	Общая (связанная, растворенная, эмульсионная)
	Нет стандарта	Кулонометрия с электролизом воды на чувствительном элементе	Минеральные масла	Растворенная
	Хроматографические методы			
	[РД 34.43.107-95; Методика НПО «Электрум»]	ГХ с прямым вводом пробы масла в испаритель	Минеральные масла	Общая (связанная, растворенная, эмульсионная)
	ГХ без вакуумирования	Минеральные масла	Растворенная	
Спектральные методы				
Нет стандартов	ИК-спектроскопия Люминесцентная спектроскопия ЯМР-спектроскопия ЭПР-спектроскопия	Минеральные масла Силиконовые жидкости Натуральные эфиры Синтетические эфиры	Растворенная, связанная, эмульсионная	

Рис. 1

В настоящее время в российских электросетевых лабораториях время для рутинных анализов проб масла наряду с методом Карла Фишера используется электрохимический метод с электролизом воды на чувствительном элементе. Данный метод базируется на парофазном способе извлечения молекул воды из анализируемого образца в десорбционной колонке, переносе парогазовой фазы сухим газом на чувствительный элемент, где происходит электролиз воды. Мерой влажности масла является сила тока (количество электричества), необходимая для электрического разложения всей влаги, поглощенной в единицу времени, при строго стабилизированном расходе газа-носителя с извлеченной влагой.

В отличие от метода Карла Фишера, электрохимический метод с электролизом воды на чувствительном элементе не требует использования реагентов и дорогостоящих расходных материалов. Кроме того, данный метод обладает высокой чувствительностью и позволяет измерять микроконцентрацию влаги в образце начиная с миллионных долей. Точность измерения влажности определяется точностью измерения силы тока и расхода газа. Этот метод может считаться абсолютным, не требующим эмпирической градуировки приборов.

Однако данный метод имеет существенный недостаток, связанный с полнотой извлечения влаги из пробы масла сухим газом-носителем (осушенный воздух) и переносом влаги на пленку сорбента, который нанесен на платиновую проволоку в чувствительном элементе. Дело в том, что полное извлечение влаги из масла при барботировании теоретически возможно только при бесконечном времени измерения. Использование барботирования в реальном

приборе требует расчета количества влаги, оставшегося в масле после барботирования, в течение времени измерения. Точно выполнить эти расчеты для всех видов масел (новых и находящихся в эксплуатации длительное время) фактически невозможно, поскольку количество влаги, оставшейся в масле после измерения, будет зависеть от химического состава и физических свойств масла. По мнению авторов настоящей статьи, одним из вариантов повышения степени извлечения влаги из толщи масла является нагрев масла во время анализа, который можно осуществить путем монтирования термостата на десорбционную колонку с возможностью регулирования температуры нагрева.

В этой связи цель настоящей статьи — модификация существующей установки путем монтирования термостата на десорбционную колонку с возможностью подъема температуры и исследование степени полноты извлечения воды из матрицы масла.

Эксперимент. Объект анализа. В процессе работы было испытано более 100 образцов масла из баков силовых трансформаторов разного класса напряжения (от 110 до 500 кВ). В табл. 1 приведено подробное описание анализируемых проб жидкостей. Так как ситуация, связанная с расхождением результатов определения воды в масле двумя методами, во многих образцах повторяется, в таблице описаны некоторые из образцов. К тому же такое представление материала исследования снижает нагрузку на специалистов при восприятии большого массива данных.

Таблица 1

№ п/п	Наименование оборудования	Тип защиты	Класс напряжения, кВ	Тип масла	Срок эксплуатации, лет
1	Емкость для хранения чистого неиспользованного масла	Герметичная	—	Парафиновое	0
2		Герметичная	—	Парафиновое	0
3		Герметичная	—	Парафиновое	0
4		Герметичная	—	Парафиновое	0
5	Трансформатор 1	Герметичная	110	Парафиновое	31
6	Трансформатор 2	Герметичная	500	Ароматическое	29
7	Трансформатор 3	Свободное дыхание	220	Ароматическое	28
8	Трансформатор 4	Герметичная	110	Нафтенное	6
9	Трансформатор 5	Герметичная	110	Нафтенное	31
10	Трансформатор 6	Свободное дыхание	220	Парафиновое	28
11	Трансформатор 7	Свободное дыхание	220	Нафтенное	28
12	Трансформатор 8	Герметичная	220	Нафтенное	30
13	Трансформатор 9	Герметичная	110	Парафиновое	6
14	Трансформатор 10	Герметичная	110	Парафиновое	6
15	Трансформатор 11	Герметичная	110	Нафтенное	27
16	Трансформатор 12	Герметичная	110	Парафиновое	26
17	Трансформатор 13	Герметичная	110	Ароматическое	28
18	Трансформатор 14	Герметичная	110	Ароматическое	29
19	Трансформатор 15	Свободное дыхание	220	Ароматическое	33
20	Трансформатор 16	Свободное дыхание	220	Парафиновое	31

Метод определения воды. Влагосодержание во всех пробах масла и эфиров определялось методом автоматического титрования с реактивом Карла Фишера [16], а также электрохимическим методом с электролизом воды на чувствительном элементе.

Кулонометрический чувствительный элемент (рис. 2) представляет собой стеклянную трубку 1, внутренняя поверхность которой покрыта тонким слоем влагопоглощающей пятиокиси

фосфора 2. В канале стеклянной трубки по спирали вплавлены платиновые (родиевые) проволочки 3, которые являются электродами. Питание электродов осуществляется постоянным током и на них происходит разложение воды, поглощенной пятиокисью фосфора.

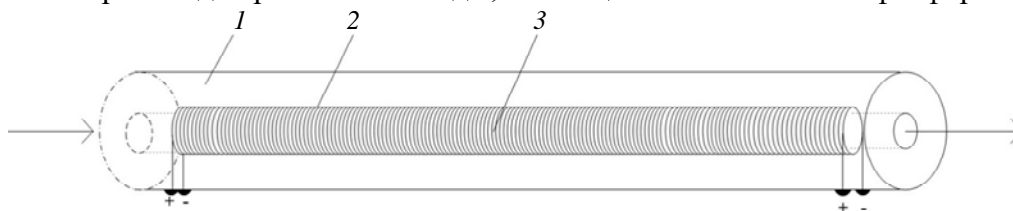
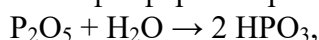
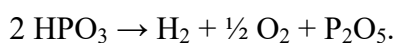


Рис. 2

При работе чувствительного элемента в нем непрерывно протекают два параллельных процесса: поглощение влаги пятиокисью фосфора с образованием фосфорного ангидрида:



и электролитическое разложение влаги с восстановлением пятиоксида фосфора из образовавшегося фосфорного ангидрида:



Таким образом, прямое измерение содержания влаги в контролируемом газе-носителе с извлеченной из пробы трансформаторного масла влагой заменяется измерением силы тока, необходимого для электролиза поглощенной влаги, и расхода газа, протекающего через датчик.

На рис. 3 приведена функциональная схема измерительного устройства с обогреваемой десорбционной колонкой, где 1 — осушитель воздуха; 2 — десорбционная колонка с термостатом; 3 — кулонометрический чувствительный элемент; 4 — источник питания; 5 — делитель напряжения; 6 — микроконтроллер; 7 — индикаторное устройство.

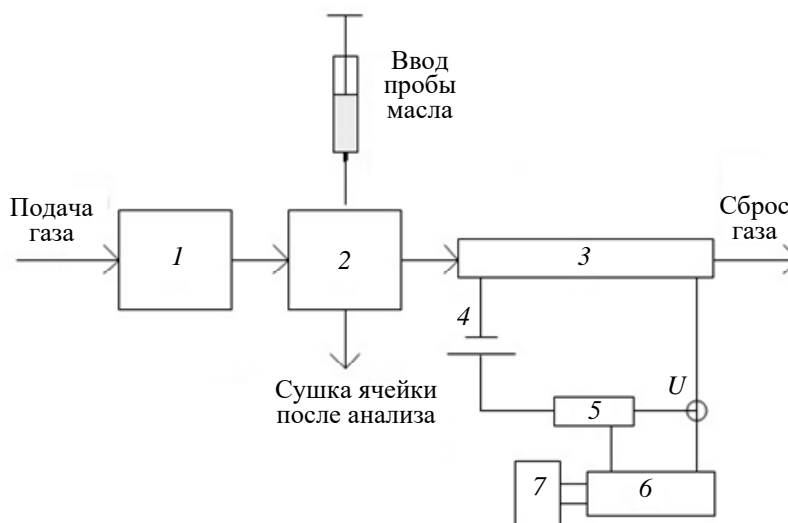


Рис. 3

Проба анализируемого изоляционного масла при помощи шприца-дозатора (объемом 2 мл) вводится в десорбционную колонку. Газ-носитель через стабилизатор давления газа проходит в кулонометрический осушитель 1 и поступает в десорбционную колонку 2. После барботирования нагретой пробы масла в десорбционной колонке газ-носитель с извлеченной влагой поступает в чувствительный элемент 3, где влага адсорбируется и проходит электролиз воды. Напряжение, пропорциональное току электролиза, снимается с делителя напряжения 5 и подается на один из аналоговых входов микроконтроллера 6. Напряжение U интегрируется микроконтроллером во времени, преобразуется в цифровой код, который поступает на индикаторное устройство 7. Показание цифрового табло соответствует массовой доле влаги анализируемого масла ($млн^{-1}$, ppm или г/т). По окончании цикла измерения (цикл равен 15 мин) проба масла через электромагнитный клапан сливается в дренаж.

С точки зрения полного извлечения влаги из непростой матрицы масла температура десорбционной колонки имеет большое значение. Десорбционную колонку следует рассматривать как герметичный сосуд с постоянным давлением и температурой. Проба масла, содержащая некоторое количество воды, вводится в колонку, нагретую до высоких температур. При этих условиях переход воды в пар ускоряется как за счет снижения вязкости масла, так и барботирования слоя масла сухим газом-носителем. Кроме того, согласно термодинамическим условиям существования фаз, при высоких температуре и давлении происходит испарение молекул воды не только с поверхности, но и в объеме жидкости. Молекулам воды и тяжелым углеводородам сообщается тепловая энергия, которая переходит в кинетическую энергию молекул, необходимую для преодоления барьера притяжения и покидания жидкости. Кинетическая энергия молекул воды в смеси различных углеводородов оказывается больше, поэтому вода быстрее переходит в парообразное состояние, чем остальные компоненты масла. Образовавшийся водяной пар из десорбционной колонки переносится потоком сухого воздуха на чувствительный элемент, где и происходит электролиз воды.

В целом, суть усовершенствованного электрохимического метода заключается в прямом вводе пробы масла (2 мл) в десорбционную колонку, температура которой 80 °С. При такой температуре вязкость масла значительно снижается (см. рис. 1), что способствует наиболее эффективному извлечению всех форм воды (связанная, растворенная, эмульсионная) из матрицы масла. Вода, извлеченная из пробы масла сухим газом, переходит в газообразное состояние. Водяной пар сухим газом-носителем (воздух) переносится на кулонометрический чувствительный элемент, где происходит электролиз воды.

Для контроля степени старения изоляционного масла на протяжении эксперимента измерялось кислотное число по методике, регламентируемой ГОСТ 5985-79.

Результаты исследований и их обсуждение. В табл. 2 приведены результаты измерения концентрации воды в образцах масла, полученные методом автоматического титрования с реактивом Карла Фишера (КФ-метод) и электрохимическим методом с электролизом воды на чувствительном элементе. При этом для электрохимического метода использовался обычный режим (десорбция воды из матрицы масла происходила при комнатной температуре), а также режим нагрева образца масла до 60 и 80 °С. Прослеживается четкая тенденция — чем выше температура в десорбционной колонке, тем выше степень извлечения влаги из матрицы масла.

Таблица 2

N — номер пробы изоляционной жидкости	Содержание воды в изоляционном масле, ppm или г/т			
	КФ-метод [16] при 20 °С	Электрохимический метод с электролизом воды на чувствительном элементе		
		при 20 °С (обычный метод)	при 60 °С (модифицированный с термостатируемой десорбционной колонкой)	при 80 °С (модифицированный с термостатируемой десорбционной колонкой)
1	41,5±2,9	37,5±0,9	39,8±1,7	41,0±1,7
2	6,2±0,9	3,9±0,7	5,0±0,7	6,1±0,6
3	11,7±1,2	9,6±0,7	10,2±1,1	11,3±0,7
4	7,2±1,0	5,3±0,3	6,1±0,5	7,3±0,8
5	10,2±1,0	7,6±0,6	8,4±0,8	9,7±0,5
6	2,4±0,5	2,0±0,4	2,1±0,5	2,8±0,4
7	6,4±0,9	4,8±0,5	5,0±0,6	5,6±0,5
8	5,7±0,7	3,2±0,5	4,3±0,5	5,2±0,4
9	8,2±0,9	5,8±0,6	6,5±0,6	8,0±0,6
10	7,9±0,7	5,1±0,4	6,4±0,6	7,5±0,7
11	9,8±0,9	6,2±0,3	7,3±0,9	9,1±0,6
12	18,4±2,8	10,4±0,4	12,3±0,5	16,5±0,9
13	10,7±1,4	5,6±0,5	6,5±0,6	8,6±0,6
14	7,7±0,8	3,2±0,3	4,2±0,4	6,0±0,8
15	12,9±1,3	6,0±0,5	8,3±0,9	10,9±1,1

N — номер пробы изоляционной жидкости	Содержание воды в изоляционном масле, ppm или г/т			
	КФ-метод [16] при 20 °С	Электрохимический метод с электролизом воды на чувствительном элементе		
		при 20 °С (обычный метод)	при 60 °С (модифицированный с термостатируемой десорбционной колонкой)	при 80 °С (модифицированный с термостатируемой десорбционной колонкой)
16	13,3±1,1	7,1±0,5	8,2±0,6	12,1±0,9
17	11,8±1,2	6,6±0,4	7,4±0,5	9,2±0,8
18	16,5±2,0	7,4±0,4	10,2±0,5	13,0±0,8
19	17,3±1,7	8,7±0,6	11,3±0,9	15,4±1,3
20	20,1±2,2	9,8±0,5	13,4±1,1	17,6±1,7

Определение воды титрованием с реактивами Карла Фишера [16] во всем мире считается арбитражным методом. Согласно методике предел воспроизводимости определяется как

$$R = 1,5 \cdot \sqrt{\bar{X}}, \quad (1)$$

где \bar{X} — среднearифметическое значение результатов двух испытаний, полученных в условиях воспроизводимости (двумя разными методами).

Результаты, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, будем считать удовлетворительными при выполнении условия

$$|R_k| \leq R_L, \quad (2)$$

$$R_k = |X_{\text{КФ}} - X_{\text{э.х}}|, \quad R_L = 0,84 \cdot R,$$

где $X_{\text{КФ}}$ — результаты, полученные по методу Карла Фишера; $X_{\text{э.х}}$ — результаты, полученные электрохимическим методом на влагомере с модифицированной термостатируемой колонкой; R_k — результат контрольной процедуры; R_L — предел внутрилабораторной прецизионности.

В табл. 3 показана воспроизводимость результатов модифицированного электрохимического анализа определения воды относительно результатов по методу Карла Фишера

Таблица 3

N	R_k	R_L	R_k	R_L	R_k	R_L
	при 20 °С		при 60 °С		при 80 °С	
1	4,0	7,9	1,7	8,0	0,5	8,1
2	2,3	2,8	1,2	3,0	0,2	3,1
3	2,1	4,1	1,5	4,2	0,4	4,3
4	1,8	3,1	1,1	3,2	0,1	3,4
5	2,6	3,7	1,7	3,8	0,5	4,0
6	0,4	1,9	0,4	1,9	0,4	2,0
7	1,6	3,0	1,4	3,0	0,8	3,1
8	2,5	2,6	1,4	2,8	0,5	2,9
9	2,4	3,3	1,9	3,4	0,2	3,6
10	2,7	3,2	1,4	3,4	0,4	3,5
11	3,7	3,6	2,6	3,7	0,7	3,9
12	8,0	4,8	6,2	4,9	2,0	5,3
13	5,1	3,6	4,2	3,7	2,1	3,9
14	4,5	2,9	3,5	3,1	1,7	3,3
15	6,9	3,9	4,6	4,1	2,0	4,3
16	6,2	4,0	5,2	4,1	1,3	4,5
17	5,2	3,8	4,3	3,9	2,6	4,1
18	9,1	4,4	6,3	4,6	3,5	4,8
19	8,7	4,5	6,1	4,8	1,9	5,1
20	10,2	4,9	6,6	5,2	2,5	5,5

Примечание. Жирным шрифтом выделены неудовлетворительные результаты при проведении оценки по условию $|R_k| \leq R_L$.

Как видно из табл. 3, значения влагосодержания в пробах масла, полученные методом титрования с реактивом Карла Фишера и электрохимическим методом при комнатной температуре, существенно различаются. Особенно сильное различие наблюдается для проб 11—20, где результат контрольной процедуры больше, чем предел внутрилабораторной прецизионности. Сопоставляя результаты, приведенные в табл. 3, с рис. 4, можно заметить, что расхождение результатов коррелирует со значением кислотного числа трансформаторного масла (I_A). Чем старше жидкий диэлектрик, тем больше расхождение результатов анализа воды в нем, полученных разными методами. Если за эталон измерения воды в масле принять метод Карла Фишера, то концентрация воды в пробах, измеренная электрохимическим методом без нагрева пробы в десорбционной колонке, существенно занижена.

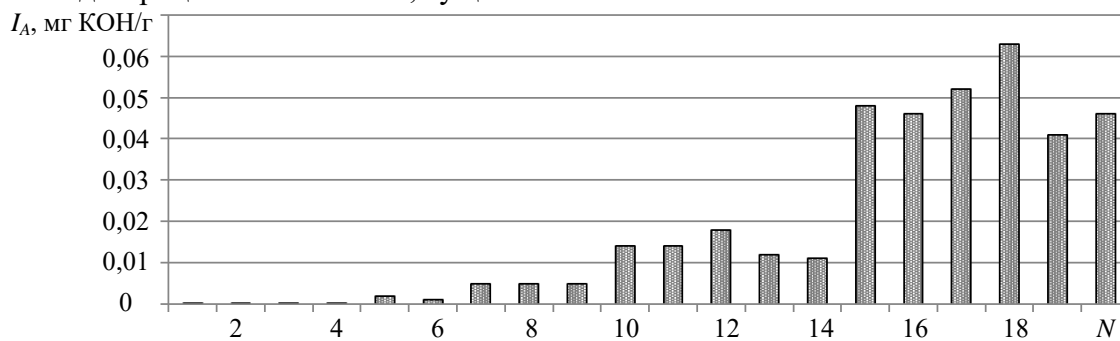


Рис. 4

Однако ситуация улучшается, когда десорбционная колонка оборудуется термостатом, который позволяет нагревать пробу при барботировании масла сухим воздухом. На момент испытаний из-за ограниченных технических возможностей нагрев пробы диэлектрической жидкости в десорбционной колонке осуществлялся только до 60 °С и до 80 °С. Как видно из результатов (см. табл. 2), нагрев пробы до 60 и 80 °С приводит к увеличению степени извлечения воды из матрицы масла, что отражается и на близости значений концентрации воды в диэлектрике, полученных двумя разными методами (см. табл. 3). Наилучшее значение относительного среднего отклонения результатов (полученных КФ-методом и электрохимическим с чувствительным элементом) достигается, когда десорбционная колонка в электрохимическом методе нагревается до 80 °С. В этом случае во всех образцах выполняется условие $|R_k| \leq R_L$, что указывает на хорошую воспроизводимость результатов, полученных двумя методами.

Вне зависимости от типа масла (парафиновое, нафтенное, ароматическое) и его начального химического состава в процессе эксплуатации электрооборудования происходит старение жидкого диэлектрика. В результате многочисленных окислительных реакций в масле образуются, в том числе, полярные вещества. В описываемом эксперименте наличие таких соединений подтверждается ростом значения кислотного числа (см. рис. 4). Известно, что такие соединения способствуют растворению воды в минеральном масле [17, 18]. Дело в том, что в результате поляризующего воздействия между поляризованными молекулами Н-О-Н и отдельными поляризованными функциональными группами (гидроксильными, карбонильными, карбоксильными, непредельными и др.) органических соединений формируется физически связанная вода.

В отличие от диспергированной воды в идеализированном чистом масле, физически связанная вода в загрязненном масле будет покрыта слоем поверхностно-активного вещества, что обеспечит существование стойких коллоидов. Для того чтобы измерить общее влагосодержание воды, необходимо разрушить связи в таких стойких коллоидах и высвободить молекулы воды. Учитывая, что в титровании по Карлу Фишеру применяются реактивы, взаимодействующие с многими компонентами пробы масла, можно с использованием КФ-метода измерить общее влагосодержание [15]. Что касается электрохимического метода с электроли-

зом воды на чувствительном элементе, то здесь возникает проблема с извлечением паров воды из углеводородной матрицы масла. В процессе барботирования пробы масла сухим воздухом в десорбционной колонке (см. 2, рис. 3) при комнатной температуре вязкость масла выше, чем при нагревании пробы масла до 60 и 80 °С. Чем выше вязкость масла, тем больше сопротивление при перемещении одной части среды относительно другой и тем больше воды удерживается в пробе масла. В табл. 2 хорошо прослеживается увеличение количества извлеченной влаги из масла с ростом температуры десорбционной колонки независимо от марки и возраста масла. Повышение температуры приводит к снижению вязкости масла, что способствует увеличению концентрации влаги в парогазовой смеси и снижению количества воды в масляной фазе.

Заключение. Представлен способ усовершенствования электрохимического метода определения воды в масле путем монтирования термостата на десорбционную колонку. Такой метод интересен тем, что является безреактивным.

Сопоставляя результаты электрохимического анализа без нагревания пробы масла в десорбционной колонке (обычный метод) с данными, полученными по методу кулонометрического титрования с реактивом Карла Фишера, можно отметить, что результаты различаются по воспроизводимости, что хорошо иллюстрирует табл. 3. Особенно результаты становятся не воспроизводимыми для окисленных проб масла, где относительное среднее отклонение составляет более 30 %. Иными словами, полученные результаты свидетельствуют о том, что разные методы контроля влагосодержания масла дают несравнимые результаты.

Модифицирование десорбционной колонки с помощью термостата позволяет производить нагрев пробы масла, что в целом сказывается на улучшении метрологических характеристик электрохимического метода. При нагревании пробы масла в десорбционной колонке влагомера до 80 °С результаты являются хорошо воспроизводимыми. Следовательно, существует необходимость серийного выпуска влагомера трансформаторного масла с термостатируемой десорбционной колонкой с возможностью регулирования температуры в диапазоне от 20 до 80 °С.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Arakelian V. G., Fofana I. Water in Oil-Filled High-Voltage Equipment. Part I: States, Solubility and Equilibrium in Insulating Materials // IEEE Electr. Insul. Magaz. 2007. Vol. 6 (4). P. 15—27.
2. Arakelian V. G., Fofana I. Water in Oil-Filled High-Voltage Equipment. Part II: Water Content as Physicochemical Tools for Insulation Condition Diagnostic // IEEE Electr. Insul. Magaz. 2007. Vol. 23 (5). P. 15—24.
3. Лютикова М. Н., Коробейников С. М., Рудель А. В. Анализ образования капель воды в трансформаторном масле и влияние на пробивную прочность жидкого диэлектрика // Промышленная энергетика. 2020. № 5. С. 18—24.
4. Du Y., Mamishev A. V., Lesieutre B. C., Zahn M., Kang S. H. Moisture solubility for differently conditioned transformer oils // IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation. 2001. Vol. 8 (5). P. 805—811.
5. Lupandina I., Gawlik W., Schrammel M., Ilgevicus A., Kurten M., Viereck K. Evaluation of dynamic loading capability for optimal loading strategies of power transformers // Proc. of the 48th CIGRE Session, Paris, 2020.
6. Metwally I. A. Failures, Monitoring and New Trends of Power Transformers // IEEE Potentials Magazine. 2011. Vol. 30 (3). P. 36—43.
7. IEEE Standard IEC 60422. Mineral Insulating Oils in Electrical Equipment—Supervision and Maintenance Guidance; International Electrotechnical Commission (IEC): Geneva, Switzerland, 2013.
8. IEEE Standard IEC 60296. Fluids for electrotechnical applications – Unused mineral insulating oils for transformers and switchgear; International Electrotechnical Commission (IEC): Geneva, Switzerland, 2012.
9. СТО 34.01-23.1-001-2017. Объем и нормы испытания электрооборудования. М.: ПАО „Россети“, 262 с.

10. Коробейников С. М., Лютикова М. Н. Методы контроля влагосодержания жидких диэлектриков. Состояние и проблемы // Изв. вузов. Проблемы энергетики. 2017. № 9—10. С. 32—49.
11. Туранов А. Н. Новые методы диагностики и изучения механизмов деградации трансформаторных масел: Автореф. дис. ... д-ра. техн. наук. Казань, 2021.
12. Kozlov V., Turanov A. Transformer oil and modern physics // IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation. 2012. Vol. 19 (5). P. 1485—1497.
13. Volkov M., Turanova O., Turanov A. Determination of moisture content of insulating oil by NMR method with selective pulses // IEEE Trans. on Dielectrics and Electrical Insulation. 2018. Vol. 25 (5). P. 1989—1991.
14. Kozlov V. K., Turanova O. A., Kurakina O. E., Turanov A. N. Determination of moisture content of insulating oils by CoCl₂ // Problemele Energeticii Regionale. 2021. Vol. 1 (49). P. 21—28.
15. Margolis S. A. Sources of Systematic Bias Reflected in an ASTM Collaborative Study on Water in Oil Measured by the Karl Fischer Method // Electrical Insulating Materials: Intern. Issues; Ed. M. M. Hirschler. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2000. P. 59—69.
16. IEEE Standard IEC 60814. Insulating liquids – Oil-impregnated paper and pressboard - Determination of water by automatic coulometric Karl Fischer titration; International Electrotechnical Commission (IEC): Geneva, Switzerland, 2014.
17. Kalariya K., Kannad H., Vyas D., Gandhi P. A review on ageing of power transformer and insulation life assessment // Advanced Research in Electrical and Electronic Engineering. 2014. Vol. 2. P. 117—122.
18. Ricardo D., Medina A. A., Romero E. E., Giuseppe R. M. Assessing degradation of power transformer solid insulation considering thermal stress and moisture variation // Electric Power Systems Research. 2017. Vol. 151. P. 1—11.

Сведения об авторах

- Марина Николаевна Лютикова** — канд. хим. наук, доцент; Новосибирский государственный технический университет, кафедра безопасности труда; E-mail: m.lyutikova@mail.ru
- Александр Викторович Ридель** — канд. техн. наук, ст. научный сотрудник; Новосибирский государственный технический университет, кафедра безопасности труда; ст. научный сотрудник; E-mail: ridel@corp.nstu.ru

Поступила в редакцию 29.09.22; одобрена после рецензирования 31.10.22; принята к публикации 25.01.23.

REFERENCES

1. Arakelian V.G., Fofana I. *IEEE Electr. Insul. Magaz.*, 2007, no. 4(6), pp. 15–27.
2. Arakelian V.G., Fofana I. *IEEE Electr. Insul. Magaz.*, 2007, no. 5(23), pp. 15–24.
3. Lyutikova M.N., Korobeynikov S.M., Ridel' A.V. *Promyshlennaya energetika*, 2020, no. 5, pp. 18–24. (in Russ.)
4. Du Y., Mamishev A.V., Lesieutre B.C., Zahn M., Kang S.H. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2001, no. 5(8), pp. 805–811.
5. Lupandina I., Gawlik W., Schrammel M., Ilgevicus A., Kurten M., Viereck K. *Proc. of 48th CIGRE Session*, Paris, 2020, D1-108.
6. Metwally I.A. *IEEE Potentials Magazine*, 2011, no. 3(30), pp. 36–43.
7. IEEE Standard IEC 60422. *Mineral Insulating Oils in Electrical Equipment – Supervision and Maintenance Quidance*, International Electrotechnical Commission (IEC), Geneva, Switzerland, 2013.
8. IEEE Standard IEC 60296. *Fluids for electrotechnical applications – Unused mineral insulating oils for transformers and switchgear*, International Electrotechnical Commission (IEC), Geneva, Switzerland, 2012.
9. STO 34.01-23.1-001-2017. *Ob'yem i normy ispytaniya elektrooborudovaniya* (STO 34.01-23.1-001-2017. Scope and standards for testing electrical equipment), Moscow, 262 p. (in Russ.)
10. Korobeynikov S.M., Lyutikova M.N. *Power Engineering: Research, Equipment, Technology*, 2017, no. 9-10, pp. 32–49. (in Russ.)
11. Turanov A.N. *Novyye metody diagnostiki i izucheniya mekhanizmov degradatsii transformatornykh masel* (New Methods for Diagnosing and Studying the Mechanisms of Degradation of Transformer Oils), Doctor's thesis, Kazan, 2021, 220 p. (in Russ.)
12. Kozlov V., Turanov A. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2012, no. 5(19), pp. 1485–1497.
13. Volkov M., Turanova O., Turanov A. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2018, no. 5(25), pp. 1989–1991.
14. Kozlov V.K., Turanova O.A., Kurakina O.E., Turanov A.N. *Problemele Energeticii Regionale*, 2021, no. 1(49), pp. 21–28.
15. Margolis S.A. *Electrical Insulating Materials: International Issues*, West Conshohocken, American Society for Testing and Materials, PA, 2000, pp. 59–69.

16. IEEE Standard IEC 60814. *Insulating liquids - Oil-impregnated paper and pressboard - Determination of water by automatic coulometric Karl Fischer titration*, International Electrotechnical Commission (IEC), Geneva, Switzerland, 2014.
17. Kalariya K., Kannad H., Vyas D., Gandhi P. *Advanced Research in Electrical and Electronic Engineering*, 2014, vol. 2, pp. 117–122.
18. Ricardo D., Medina A.A., Romero E.E., Giuseppe R.M. *Electric Power Systems Research*, 2017, vol. 151, pp. 1–11.

Data on authors

- Marina N. Lyutikova** — PhD, Associate Professor; Novosibirsk State Technical University, Department of Labor Safety; E-mail: m.lyutikova@mail.ru
- Alexander V. Ridel** — PhD, Senior Researcher; Novosibirsk State Technical University, Department of Labor Safety; Senior Researcher; E-mail: ridel@corp.nstu.ru

Received 29.09.22; approved after reviewing 31.10.22; accepted for publication 25.01.23.