

# МЕТОД ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА И КОМПЛЕКСНАЯ СПЕКТРАЛЬНАЯ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНАЯ ИДЕНТИФИКАЦИЯ СТРУКТУРЫ КОЛЛОИДНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В ТРАНСФОРМАТОРНОМ МАСЛЕ

А.Е. Обухов<sup>1</sup>, Л.Л. Чайков<sup>2,3</sup>, К.В. Коваленко<sup>2</sup>,  
С.В. Кривохиж<sup>2</sup>, А.Н. Лобанов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны РФ», e-mail: [25gosniihim@mil.ru](mailto:25gosniihim@mil.ru)

<sup>2</sup>ФГБУН ФИАН им. П.Н. Лебедева, e-mail: [koyal@sci.lebedev.ru](mailto:koval@sci.lebedev.ru); [lobanov@sci.lebedev.ru](mailto:lobanov@sci.lebedev.ru)

<sup>3</sup>НИЯУ МИФИ, e-mail: [chaik@sci.lebedev.ru](mailto:chaik@sci.lebedev.ru)

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение механизмов фазовых превращений углеводородов в нефтях и горюче-смазочных материалах (ГСМ) и структуры примесей в них (присадок и продуктов распада и синтеза) является одной из приоритетных задач нефтехимической, газовой и оборонной промышленности [1–10]. Поскольку при выполнении боевых задач технические средства используются в разных условиях (резкое изменение температуры, давления, влажности; воздействие разных источников электромагнитного поля – лазеров, ламп, потоков электронов и ионов и т.п.), необходима разработка новых спектральных методов лабораторного и полевого экспресс-контроля качества и эксплуатационных свойств ГСМ и их способности сохранять последние в течение длительного срока эксплуатации.

### 1.1. Постановка задачи метода атомно-молекулярной идентификации ГСМ

Рекомендация Минобороны для производителей ГСМ, получаемых из нефтей или других невозобновляемых веществ, заключается в формировании таких смесей углеводородов, химическое строение которых будет отвечать новому качеству топлив, масел и специальных жидкостей, что позволит выполнять сложнейшие боевые задачи. В этой связи представляется необходимым с помощью спектральных методов изучить физическую природу внутримолекулярных и межмолекулярных процессов и кинетику физико-химических процессов, протекающих в смесях углеводородов под действием локального электронно-колебательного возбуждения источниками разной природы и в различных агрегатных условиях, при резком изменении термодинамических параметров, появлении растворенной и эмульгированной воды, загрязняющих частиц, радикалов и ионов органических соединений и парамагнитных комплексов с металлами, диффундирующих в раствор при соприкосновении с материалом стенок сосудов или при хранении, транспортировке, перевозке, в электротехнических устройствах или двигателях. Результаты таких ис-

следований позволяют более четко сформулировать необходимые требования к применению физических методов для изучения свойств и осуществления контроля качества ГСМ.

Современные индустриальные масла состоят из минеральной основы и присадок, обеспечивающих необходимые эксплуатационные свойства ГСМ [10]. В большинстве случаев эти присадки находятся в масле в виде не истинного раствора, а в виде мицелл или других коллоидных образований (КО) [1–3]. В ряде случаев такие КО могут коагулировать, что приводит к увеличению их размеров и, как следствие, к выпадению комплексов с присадками в осадок (нагаро- и лакообразование и т.п.), что резко ухудшает эксплуатационные характеристики ГСМ. Стабилизация среднего размера КО, находящихся в масле, может наступать при остановке коагуляции, неустойчивости крупных КО или выпадении последних в осадок. Для ГСМ характерна эмульгируемость, т.е. склонность к образованию стабильных эмульсий при обводнении в процессе эксплуатации, что позволяет отнести их к дисперсным системам (жидкая дисперсионная среда и дисперсная фаза и высококонцентрированные структурированные системы). КО достигают размеров от нанометров до микрометров. Увеличение размеров КО приводит к их осаждению на стенках капилляров очистных фильтров (закупорка) и, как следствие, к прекращению течения топлив по трубопроводным системам техники [5].

Согласно современным представлениям, окисление углеводородов в ТМ происходит по цепному радикальному механизму с образованием в качестве промежуточных продуктов свободных радикалов и гидроперекисей. Например, углеводородный радикал (т. е. углеводород, из молекулярной структуры которого удален один или несколько атомов водорода) может соединяться с молекулой кислорода и образовывать перекись. Перекись, взаимодействуя с исходной молекулой углеводорода, образует свободный радикал и неустойчивую молекулу гидроперекиси, которая, разлагаясь, создает дополнительное количество радикалов, и далее процесс окисления приобретает разветвленный характер [4–10]. Образующиеся в ТМ кислоты и основания, как правило, нейтрализуют, а также подавляют медленно протекающие побочные реакции, например титрованием при пониженной температуре.

Во время работы высоковольтного наполненного маслом оборудования под действием электрического поля в масле образуется в 4–5 раз больше воды, чем при отсутствии поля. Размеры частиц осадка при наличии электрического поля также увеличиваются [4]. При повышении температуры вода из эмульсионного состояния частично переходит в рас-

творенное, поэтому электрическая прочность ТМ может незначительно повыситься, но при снижении температуры почти вся находящаяся в ТМ вода переходит в эмульсионное состояние. Осадок накапливается в зоне максимальной напряженности электрического поля, что ухудшает теплоотвод и, как следствие, ускоряет старение твердой изоляции. При исследовании растворимости воды в масле при различных значениях относительной влажности воздуха было получено семейство линейно нарастающих с температурой зависимостей, показывающих увеличение тангенса угла диэлектрических потерь [4]. Такое поведение может быть объяснено тем, что при разных температурах образуются разные молекулярные кластеры.

Для ТМ параметр «тангенс диэлектрические потерь»  $\operatorname{tg}\delta$  является основным показателем, характеризующим данный диэлектрик как электроизоляционный материал. Диэлектрические потери (ДЭП) вызываются ионной и электрофоретической проводимостью, т.е. движением электрических зарядов по направлению электрического поля [3–5]. Кислоты, коллоидные вещества, перекиси, адсорбированные на поверхности твердой изоляции, являются основной причиной повышения ДЭП. Количество растворенной воды в масле (истинный раствор) мало меняет  $\operatorname{tg}\delta$ , но присутствие незначительного количества воды в виде эмульсии резко увеличивает указанную величину. Поскольку в процессе эксплуатации ТМ количество кислот в масле постепенно возрастает, термин «стабильность» характеризует способность ТМ не окисляться кислородом воздуха при повышенной температуре.

Стабильность масел зависит: 1) от содержания в масле водорастворимых летучих и нелетучих кислот после окисления масла в легких условиях, отвечающих начальной стадии окисления ( $120^{\circ}\text{C}$ , время окисления 6 ч при пропускании через 1л масла воздуха со скоростью 50 мл/мин); 2) кислотного числа и количества осадка в масле по завершении процесса его искусственного глубокого старения [11]. Ввиду изложенного необходима разработка физико-оптических методов, позволяющих заменить перечисленные условные показатели качества ГМС на физически измеряемые спектральные параметры.

## 2. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ДИНАМИЧЕСКОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Для получения точной, научно обоснованной информации о физико-химических свойствах топлив и масел, например об условиях формирования процесса полимеризации углеводородов, увеличении содержания растворенной и коллоидной воды, образовании

микро- и наноразмерных частиц, в исследованиях широко используют методы динамического рассеяния света (ДРС), люминесценции, ЯМР-, ЭПР-, ИК-, рамановской и рентгеновской спектроскопии и др. [11, 12].

В зависимости от размера частиц дисперсной фазы и энергии их взаимодействия между собой и с дисперсионной средой система масло/вода может находиться в состояниях: связно-дисперсном, свободно-дисперсном, близком к состоянию истинного раствора. Фазовое состояние указанной системы изменяется при структурном или фазовом переходе, вызванном изменением внешних (температура, давление, сильное импульсное механическое воздействие и т.д.) или внутренних (введение различных по ароматичности добавок) факторов, связанных с взаимодействием углеводородных молекул с молекулами воды.

## **2.1. Дисперсная среда, дисперсная фаза, объемная концентрация коллоидных образований**

Для чистой жидкости флуктуации диэлектрической постоянной  $\epsilon$  обусловлены отклонениями от средних значений независимых термодинамических переменных – давления, энтропии и концентрации состава. Изобарические флуктуации плотности и флуктуации энтропии вызывают поляризованное рэлеевское рассеяние (центральная линия). Флуктуации концентрации компонентов в растворах также создают несмещенную линию, более узкую, чем флуктуации анизотропии и энтропии.

Если размеры частиц дисперсной фазы намного меньше длины волны света, то энергия поглощенного кванта света равна энергии испускаемого кванта и рассеяние будет рэлеевским (упругим). Решение уравнения Рэлея показывает, что интенсивность рассеянного света при прочих равных условиях зависит от размеров рассеивающих частиц и их концентрации.

Флуктуации концентрации частиц возникают и релаксируют медленнее остальных, и линия рассеяния света на этих флуктуациях самая узкая и самая интенсивная. В методе ДРС ширина и форма указанной линии измеряется с помощью оптической корреляционной спектроскопии [13–15], находящей временную корреляционную функцию интенсивности поля рассеянного света. Эта корреляционная функция связана с формой спектральной линии преобразованием Фурье, а ширина этой линии непосредственно определяется размером частиц.

Степень эмульгированности водой исследуемых ТМ определялась методом ДРС при рассеянии монохроматического света на флюктуациях концентрации частиц и коллоидных образований [16, 17]. Из найденных размеров частиц и измеренной полной интенсивности рассеянного света, используя коэффициенты преломления дисперсионной среды и дисперской фазы, определяли объемную концентрацию КО в эмульсии (в ТМ) с использованием приближения Рэлея – Ганса – Дебая [16, 18]. Измерения радиусов частиц и КО воды в ТМ и интенсивности рассеянного света проводили на установке, построенной по традиционной схеме ДРС [19].

## **2.2. Спектроскопия поляризованного рассеяния света на флюктуациях давления**

Флюктуации давления, являющиеся звуковыми волнами, создают волны массовой плотности. В спектре поляризованного света, рассеянного на флюктуациях давления, наблюдаются две компоненты Мандельштама – Бриллюэна (М–Б), смещенные относительно центральной линии (частоты возбуждающего света) на величину  $\pm \Omega$ , пропорциональную частоте звуковой волны в жидкости:  $\Omega = 2n(V/c) \omega_0 \sin(\Theta/2)$ , где  $\omega_0$  – частота световой волны,  $c$  – скорость света в вакууме,  $\Theta$  – угол рассеяния,  $V$  – скорость звуковой волны,  $n$  – коэффициент преломления. Частотная ширина спектральных компонент Мандельштама – Бриллюэна  $\Delta_{\text{МБ}}$  равна  $\alpha V$ , где  $\alpha$  – коэффициент поглощения гиперзвука (КПГЗ) [20].

## **2.3. Задача исследования и методика измерения оптических спектров**

В данной работе на практическом примере изменения физико-химических свойств используемого в силовом трансформаторе ТМ показано, что потеря эксплуатационных характеристик ТМ связана с несколькими физическими явлениями, которые могут быть установлены с помощью инновационных спектральных и лазерных методик. Предлагаемый экспресс-метод позволяет определить причины изменения физических параметров отработанного ТМ (ОТМ), по которым можно либо гарантированно продлить срок эксплуатации ТМ, либо указать на необходимость его срочной замены.

Измерение спектров проводилось с помощью плоско-параллельного сканирующего интерферометра Фабри – Перо и одночастотного твердотельного DPSS-лазера марки KLM 532/SLM-30 на длине волны  $\lambda = 532$  нм. По спектру поляризованного молекулярного рассеяния света, положению и полуширине компонент Мандельштама – Бриллюэна количественно определялась скорость гиперзвука и КПГЗ в свежем и отработанном ТМ. Измере-

ние спектров флюоресценции проводилось на спектрофотометре «Perkin–Elmer» в стандартной кювете размером 10×10 мм. Изучение зависимости скорости распространения и коэффициента поглощения гиперзвука от свойств ТМ проводилось в чистом и обводненном ТМ марки Т-1500 (ГОСТ 982-80), а также в пробах отработанного ТМ (ОТМ), взятых из работающих трансформаторов на ОАО «РЖД».

### 2.3.1. Скорость и коэффициент поглощения гиперзвука в ТМ

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости скорости и коэффициента поглощения гиперзвука в свежем ТМ, обводненном ОТМ и ОТМ, взятом из разных частей трансформатора.

Из экспериментальных зависимостей, представленных на рис. 1, видно, что 1) зависимости скорости и коэффициента поглощения гиперзвука в ТМ от температуры для всех образцов одинаковы, и поэтому свойство упругости ТМ не меняется как для свежего, так и для эксплуатируемого и обводненного ОТМ (рис. 1а); 2) при 35–40 °С наблюдается максимум зависимости КПГЗ от температуры (рис. 1б), что свидетельствует о нелинейных механизмах образования и распада КО; 3) наличие эмульсионной воды приводит к тому, что при низких и при высоких температурах значительно увеличивается КПГЗ в ТМ (рис. 1б), что указывает на независимость КПГЗ от сформировавшейся химической структуры смеси ТМ.

Кроме того, при гипсохромном смещении от длин волн 400–480 нм коэффициент пропускания света ТМ резко увеличивается и для ОТМ спектр сдвигается гипсохромно на 40–50 нм (рис. 2). Это показывает, что в смеси ТМ формируются химические структуры соединений с меньшим числом двойных (C=C) связей и с большим числом одинарных (C–C) углерод-углеродных связей.

Как следует из работ [21, 22], изменение положения и интенсивности спектра поглощения может происходить только при изменении характеристик переходов в электронных возбужденных состояниях молекул смеси углеводородов.

Под действием электрического поля работающего трансформатора в ТМ протекают химические реакции окисления и деструкции, приводящие к образованию ионов, радикалов и КО, которые в качестве продуктов деградации ТМ являются более устойчивыми формами [1, 4]. Размеры КО растут при увеличении температуры (рис. 3).

### **2.3.2. Особенности поведения размеров и концентрации частиц и коллоидных образований в ТМ**

Размеры и объемные концентрации  $C_v^{(I)}$  водных коллоидных образований изучались в следующих водных эмульсиях: FWTM – моющее средство «Фэри» с водой (30% от объема «Фэри») в трансформаторном масле; AWTM – ПАВ АОТ с водой (3% от веса АОТ) в трансформаторном масле; FWI20A – «Фэри» с водой (30% от объема «Фэри») в индустриальном масле И20А; эмульсол ЭМУ-1 в воде. Контрольные измерения проводились на взвеси калиброванных частиц латекса диаметром 0,4 мкм в воде.

Оказалось, что для взвеси частиц латекса определение  $C_v^{(I)}$  по измерениям интенсивности дает ошибку в сторону увеличения, но не более 44%, относительно концентрации  $C_{mix}$ , определяемой при приготовлении эмульсии. В то же время для всех исследованных эмульсий величина  $C_v^{(I)}$  оказывается меньше определяемой при разведении  $C_{mix}$  в 50–90 раз. Этому могут быть даны, как минимум, два объяснения.

Во-первых, не вся вода может быть собрана в коллоидные образования, некоторая ее часть (в данном случае эта часть оказывается наибольшей, 98–99%) может находиться в масле в виде истинного раствора. Однако при наличии в водной фазе достаточно большого количества поверхностно-активных веществ (ПАВ) такое предположение представляется неоправданным.

Во-вторых, водные КО могут включать в себя некоторое количество масла, поскольку из экспериментов по малоугловому рассеянию нейтронов [23] известно, что «капли» масла в воде на самом деле представляют собой агрегаты мелких (1–4 нм) мицелл, похожие на ягоды малины. Считается, что капли воды в ТМ окружены мицеллообразующими ПАВ. По-видимому, водные КО в масле должны иметь аналогичную структуру, и если между мицеллами воды имеется прослойка масла, то разность показателей преломления водных КО и масла уменьшается пропорционально доле воды в КО, а интенсивность рассеяния – квадратично. В то же время измерения показателя преломления водных КО на фазовом микроскопе [24–26] не подтвердили заметного падения указанной разности, и поэтому данные результаты требуют дальнейшего изучения.

### **3. УСТАНОВЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ТРАНСФОРМАТОРНОГО МАСЛА МЕТОДАМИ ИК-, ЭПР- ЯМР- и ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

#### **3.1. ИК-спектроскопия**

В [27] авторы изучили изменение структуры ИК-спектров ТМ и показали, что при работе трансформатора растет интенсивность сигнала на частотах 1711,23 (двойная C=O связь) и  $3425,5\text{ cm}^{-1}$  (C—OH связь), что свидетельствует о протекании реакций окисления веществ в ТМ. Тем самым было продемонстрировано, что ИК-спектроскопия позволяет по интенсивности сигналов на характеристических частотах надежно контролировать ход процесса деградации ТМ.

#### **3.2. Люминесцентная спектроскопия**

На рис. 4 представлены спектры возбуждения флюoresценции исследованного ТМ, из которых следует, что максимум спектра возбуждения флюoresценции ОТМ сдвигается на 50–100 нм в синюю область спектра по отношению к свежему ТМ (это соответствует сдвигу спектра пропускания, представленному на рис. 2). Изменение числа и интенсивности локальных максимумов спектра флюoresценции для ОТМ свидетельствует об изменении химического состава ТМ, вызванном присутствием продуктов деградации составляющих его веществ. Полученный в данной работе спектр флюoresценции ТМ представляет собой сумму отдельных полос, относящихся к индивидуальным веществам в смеси и образованных в результате окислительных и деструктивных процессов, протекающих в изолирующей обмотке из трансформаторной бумаги. Ввиду этого при работе трансформатора увеличивается вероятность электрического пробоя ТМ [4–8].

На рис. 4б представлен спектр возбуждения флюoresценции ТМ, полученный на длине волны регистрации  $\lambda = 532\text{ nm}$ . Из этого рисунка видно, что изменение указанного спектра более значительно, чем изменение спектра возбуждения флюoresценции, представленного на рис 4а. Наличие продуктов окисления в ОТМ при возбуждении флюoresценции приводит к появлению в диапазоне длин волн 390–470 нм других электронных переходов в электронных возбужденных состояниях новых соединений, что влечет за собой увеличение интенсивности флюoresценции [21, 22, 28].

Таким образом, изменение спектра возбуждения флюoresценции на длине волны  $\lambda = 532\text{ nm}$  является более информативным, чем на длине волны  $\lambda = 635\text{ nm}$ , поскольку ве-

личина интенсивности флюоресценции при регистрации на длине волны  $\lambda = 635$  нм (рис. 4а) уменьшается не более чем в два раза при появлении продуктов распада ТМ, тогда как соответствующая величина при регистрации на длине волны  $\lambda = 532$  нм (рис. 4б) уменьшается при значении  $\lambda_{\text{ex}} = 410\text{--}420$  нм примерно в четыре раза. Для оценки количества примесей в ТМ этот факт в практическом отношении очень важен.

В работе [27] в качестве физического измеряемого параметра использовался показатель окисления  $F_{\text{ок}}$ , который определяется как отношение спектральных интегральных интенсивностей флюоресценции в длинноволновом и коротковолновом диапазонах спектра:  $F_{\text{ок}} = W_{\max}(\lambda_{\text{син}})/W_{\max}(\lambda_{\text{кр,зел}})$ .

По мнению авторов, в исследованном образце ОТМ протекает процесс полимеризации, т. е. синтез из моно- и бициклических соединений ароматических рядов три- и пентациклических соединений, что приводит к увеличению полярности ТМ.

При этом, если кислотное число (КЧ) ТМ связать с наличием общего числа активных групп атомов, которые наиболее сильно изменяют свои нормальные координаты при электронных оптических переходах в структуре, то характер изменения спектрального показателя окисления  $F_{\text{ок}} = W_{\text{отн}}(\lambda_{\text{св}})/W_{\text{окисл}}(\lambda_{\text{кр,зел,син}})$  близок к характеру изменения КЧ, измеренного титрованием. Это позволяет с достаточной точностью установить факт протекания и время начала необратимых окислительных реакций в ТМ. Показатель  $F_{\text{ок}}$  является интегральной величиной, и поскольку в состав химической структуры антиокислительных присадок (например, агидола) входят ароматические соединения, то, кроме деструкции углеводородной основы, в ТМ наблюдается выработка присадок [10].

ТМ являются в основном минеральными и содержат парафиновые, нафтеновые и ароматические углеводороды (около 25%) [8–10], для которых зафиксирована флюоресценция. Флюоресценция масла обусловлена разрешенной природой электронного перехода из нижнего синглетного  $S^*_1$  электронного возбужденного состояния, в котором осуществляется сверхтонкое электронно-колебательное взаимодействие между группами квазиосцилляторов (сп-ЛКАО-МО для C=C связей) [29].

Установлено, что в ходе деградации ТМ содержание в них ароматических соединений и уровень кислотности ТМ повышаются, что ведет к увеличению числа двойных C=O и C=C связей [27]. Показано, что в ходе термической деструкции, имеющей место при дуговых разрядах в ТМ силового трансформатора, происходит дегидрирование парафино-

вых углеводородов с образованием нафтенов, которые подвергаются дегидрированию с образованием сопряженных двойных связей C=C и ароматических соединений.

В работах [30, 31] записаны, расшифрованы и сопоставлены спектры излучения свежего и состаренного в модельных условиях трансформаторного масла марки ГК в диапазоне длин волн от 200 до 650 нм при комнатной температуре. Подтверждено наличие в образцах антрацена и его производных в небольших концентрациях. Установлена линейная зависимость между интенсивностью излучения и кислотным числом.

### 3.3. ЭПР-спектроскопия

В работе [27] приведены данные ЭПР-спектроскопии образцов отработанного ТМ. В ЭПР-спектрах ОТМ найдены сигналы ионов железа Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup> и Fe<sup>+</sup> и ионов редкоземельных элементов Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> в окружении кислорода, а также ионов Ti<sup>3+</sup> в окружении серы. Увеличение концентрации ионов железа в ТМ прямо зависит от срока его эксплуатации. Кроме того, вследствие диффузии ионов металлов с поверхности стенок конструкционных емкостей трансформатора значительно меняется химический состав ТМ [4, 32].

Отметим, что, хотя концентрация ионов металлов в ОТМ очень мала и, на первый взгляд, не должна оказывать заметного влияния на эксплуатационные характеристики ТМ, они, как и любые другие парамагнитные комплексы, выступают центрами агрегации коллоидных структур, которые даже в малых концентрациях (10 млн<sup>-1</sup>) являются катализаторами процессов старения ТМ [4–7, 10]. Метод ЭПР-спектроскопии позволяет не только обнаружить парамагнитные частицы, но и установить их валентное состояние, что важно для оценок скорости и причин старения ТМ.

### 3.4. ЯМР-спектроскопия

Известно, что <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопия является быстрым, информативным и надежным методом определения влагосодержания в ТМ, позволяющим контролировать процессы, происходящие при его деградации [27, 33]. Результаты применения данного метода показали, что при определении влагосодержания в ТМ можно оценить соотношение связанных и несвязанных в мицеллы гидроксильных OH-групп. Для исследованного ТМ соотношение относительной интенсивности сигналов протонов, принадлежащих к связанным и несвязанным OH-группам в <sup>1</sup>H ЯМР-спектре, оказалось близким к 3/2, из чего следует, что доля воды, находящейся в масле в дисперсном состоянии, близка к 66%, т. е. велика.

Установлено, что в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  трансформаторного масла можно выделить группы сигналов ядер водорода, связанные с ароматическим циклом, метиленовыми и метиновыми фрагментами в структуре, а также с метильными группами в алкильной цепи нормального строения  $\text{CH}_3-\text{CH}_2$  и изостроения  $\text{CH}_3-\text{CH}$ . В спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  имеется сигнал атома углерода при карбонильной группе. Это совпадает с данными ИК-спектроскопии.

Таким образом, вследствие термодеградации ТМ в процессе эксплуатации трансформаторов в нем увеличивается содержание ароматических и олефиновых углеводородов и карбонильных групп, а также соединений ацетиленового ряда.

Поскольку ЯМР-спектроскопия позволяет достаточно точно определить соотношение массовых долей ядер углерода и водорода, а также число кислотных остатков в сложной смеси углеводородов ТМ, представляется возможным по ЯМР-спектрам контролировать значения кислотного или щелочного чисел, стабильность и другие показатели качества моторных топлив и масел.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что при совместном комплексном использовании методов динамического рассеяния света, ЭПР-, ЯМР-, ИК- и люминесцентной спектроскопии можно получить достаточно полное представление о внутримолекулярных и межмолекулярных процессах, протекающих в маслах, которые эксплуатируются в сложных условиях. Отмечены уникальные возможности комплексного спектрального метода атомно-молекулярной идентификации химического состава углеводородов для оценки их эксплуатационных свойств. В результате проведенных исследований ТМ:

1). Предложен комбинированный ЯМР-оптический метод определения числа и размеров частиц и коллоидных образований, количества растворенной и коллоидной (дисперсной) воды, скорости деструкции ТМ в зависимости от температуры и, продолжительности работы, изменения свойств электронных возбужденных состояний химических соединений в электрическом поле.

2). Методом ЭПР-спектроскопии обнаружено появление парамагнитных комплексов с ионами металлов в отработанном ТМ, что является одной из причин снижения его эксплуатационных свойств.

3). Методами ИК-, ЭПР- и ЯМР-спектроскопии выявлены необратимые изменения химического состава ТМ, вызванные его деградацией в процессе эксплуатации.

4). Методом люминесцентной спектроскопии установлены диапазоны оптического спектра по измерению относительного поглощения в которых может определяться разность кислотных чисел свежего и отработанного ТМ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Фукс Г.И.* Коллоидная химия нефти и нефтепродуктов. – М.: Знание, 1984. – 64 с.
2. *Капустин А.М., Кривохижса С.В., Ракаева Г.В., Чайков Л.Л.* О поведении и составе коллоидных образований в маслах // ХТТМ. – 1995. – №1. – С. 26–28.
3. Методы и средства диагностики изоляционных масел / под ред. В.К. Козлова – Казань: ИЦ Энергопрогресс, 2003. – 144 с.
4. *Маневич Л.О.* Обработка трансформаторного масла. – М.: Энергия, 1975. – 72 с. – (Б-ка электромонтера; вып. 408).
5. Применение горючего на военной технике / под ред. А.М. Сиренко. – М.: Воен. изд-во, 1989. – 349 с.
6. *Кисленко В.Н., Берлин А.А.* Окисление органических веществ передоксидом водорода // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, вып. 5. – С. 949–981.
7. *Денисов Е.Т., Мицкевич Н.И., Агабеков В.Е.* Механизмы жидкофазного окисления кислородсодержащих соединений. – Минск: Наука и техника, 1975. – 334 с.
8. *Липитейн Р.А., Шахнович М.И.* Трансформаторное масло. – М.: Энергоатомиздат, 1983. – 296 с.
9. *Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н.* Фундаментальные аспекты химии нефти. Природа смол и асфальтенов. – Новосибирск: Наука, 1995. – 192 с.
10. *Благовидов И.Ф.* Нефтяные масла и присадки к ним. – М.: Химия, 1970. – 422 с.
11. *Гришин Н.Н., Середа В.В.* Энциклопедия химмотологии. – М.: Перо, 2016. – 960 с.
12. *Обухов А.Е.* Спектроскопия основного и электронных возбужденных состояний. – М.: Спутник+, 2012. – 272 с.
13. Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов: пер. с англ. под ред. Г. Камминса и Э. Пайка. – М.: Мир, 1978. – 583 с.

14. Berne B.J., Pecora R. Dynamic light scattering. – Mineola, NY: Dover publ., inc., 1990. – 597 p.
15. Clark N. A. Lunacek J. H. Benedek, G. B. A study of Brownian motion using light scattering // Amer. J. Phys. – 1970. – Vol. 38, № 4. – P. 575–585.
16. Dhont J.K.G. An introduction to the dynamics of colloids. – Amsterdam etc.: Elsevier, 1996. – 660 p.
17. Van de Хюлст Г. Рассеяние света малыми частицами: пер. с англ. – М.: Изд-во иностр. лит., 1961. – 537 с.
- URL: [http://ikfia.ysn.ru/images/doc/Other\\_books\\_on\\_physics/Hulst1961ru.pdf](http://ikfia.ysn.ru/images/doc/Other_books_on_physics/Hulst1961ru.pdf).
18. Лопатин В.Н., Приезжаков А.В., Апонасенко А.Д., Шепелевич Н.В., Лопатин В.В., Пожиленкова П.В., Простакова И.В. Методы светорассеяния в анализе дисперсных биологических сред. – М.: Физматлит, 2004. – 384 с.
19. Коваленко К.В., Кривохижса С.В., Масалов А.В., Чайков Л.Л. Измерение размеров частиц методом корреляционной спектроскопии с помощью световодного щупа // Крат. сообщ. по физике ФИАН. – 2009. – №4. – С. 3–17.
20. Фабелинский И.Л. Избранные труды: в 2 т. Т. 1 / под ред. В.Л. Гинзбурга. – М.: Физматлит, 2005. – 448 с.
21. Obukhov A.E. Photoprocesses; evolution of the properties of excited states and transitions in series of laser – active N, O, S heterocyclic molecules; and the influence of conditions // Laser Physics. – 1996. – Vol. 6, № 5. – P. 890–905.
22. Obukhov A.E. The physical principles of simulating the structure and photophysical properties of complex heteroaromatic compounds by means of the LCAO MO SCF methods // Laser Physics. – 1997. – Vol. 7, № 5. – P. 1102–1131.
23. Larson-Smith K.L., Jackson A., Pozzo D.C. Small angle scattering model for Pickering emulsions and raspberry particles // J. Colloid Interface Sci. – 2010. – Vol. 343. – P. 36–41.
24. Коршак А., Игнатьев П., Лопарев А., Индукаев К., Осипов П. Лазерные микроскопы МИМ для нанотехнологий // Наноиндустрия. – 2007. – №5. – С. 76–79.
25. Bunkin N.F., Yurchenko S.O., Suyazov N.V. et al. Structure of the nanobubble clusters of dissolved air in liquid media // J. Biol. Phys. – 2012. – Vol. 38. – P. 121–126.
26. Bunkin N.F., Suyazov N.V., Shkirin A.V., Ignatiev P.S., Indukaev K.V. Nanoscale structure of dissolved air bubbles in water as studied by measuring the elements of the scattering matrix // J. Chem. Phys. – 2009. – Vol. 130. – P. 134308–134304.

27. Маркова Л.В., Мышикин Н.К., Макаренко В.М. Флуоресцентный метод оперативного контроля трансформаторного масла // ХТТМ. – 2016. – № 2. – С. 46–50.
28. Туранова О.А., Шарыпова А.Р., Суханов А.А. и др. Люминесценция трансформаторного масла марки ГК // Нефтехимия. – 2010. – Т. 50, № 6. – С. 472–475.
29. Обухов А.Е. Спектроскопия основного и возбужденных состояний многоатомных молекул в различных условиях. – М.: Спутник+, 2010. – 274 с.
30. Palmer J.A., Wang X., Mander A. et al. Effect of aging on the spectral response of transformer oil // Proceedings of the IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Anaheim, CA, USA, 2–5 April 2000. – [Anaheim, 2000]. – P. 460–464.
31. Parvin P., Shoursheini S.Z., Khalilnejad F. et al. Simultaneous fluorescence and breakdown spectroscopy of fresh and aging transformer oil immersed in paper using ArF excimer laser // Optics Lasers Eng. – 2012. – Vol. 50, № 11. – P. 1672–1676.
32. Stoll S., Schweiger A. Principles of pulse electron paramagnetic resonance // J. Magn. Res. – 2006. – Vol. 178. – P. 42.
33. Gunther H. NMR spectroscopy principles. Concepts and applications in chemistry. – John Wiley & Sons, 1995. – 602 p.

## ПРИЛОЖЕНИЕ

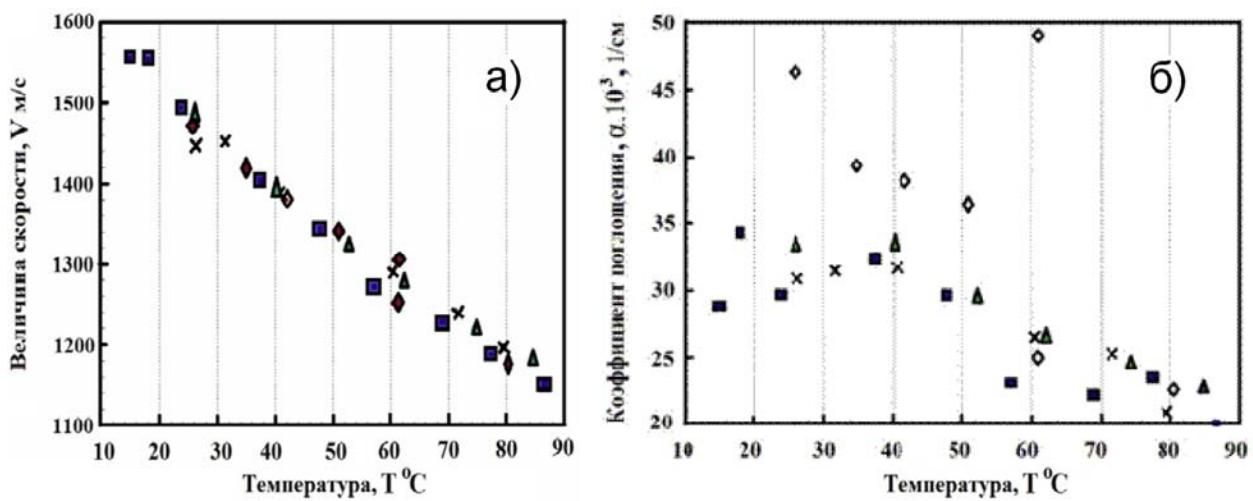


Рис. 1. Зависимость скорости (а) и поглощения (б) гиперзвука от температуры в ТМ:  
 (■) – свежее ТМ; (◆) – обводненное ОТМ; (▲) – образец ТМ из трансформатора на тяговой подстанции РЖД; (×) – образец ТМ из распределителя-переключателя напряжения

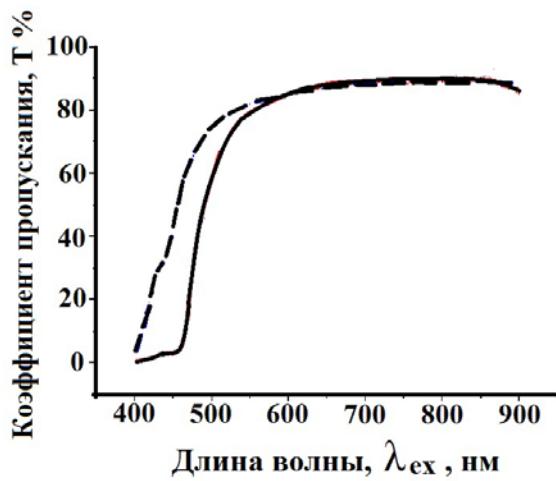


Рис. 2. Спектры пропускания свежего (—) и отработанного (---) ТМ

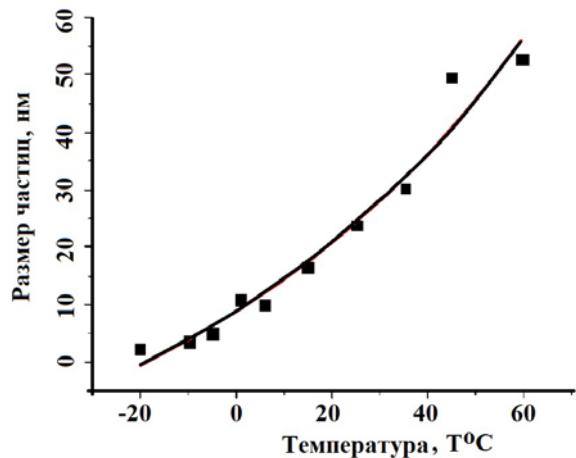


Рис. 3. Зависимость размера частиц от температуры ТМ в работающем трансформаторе

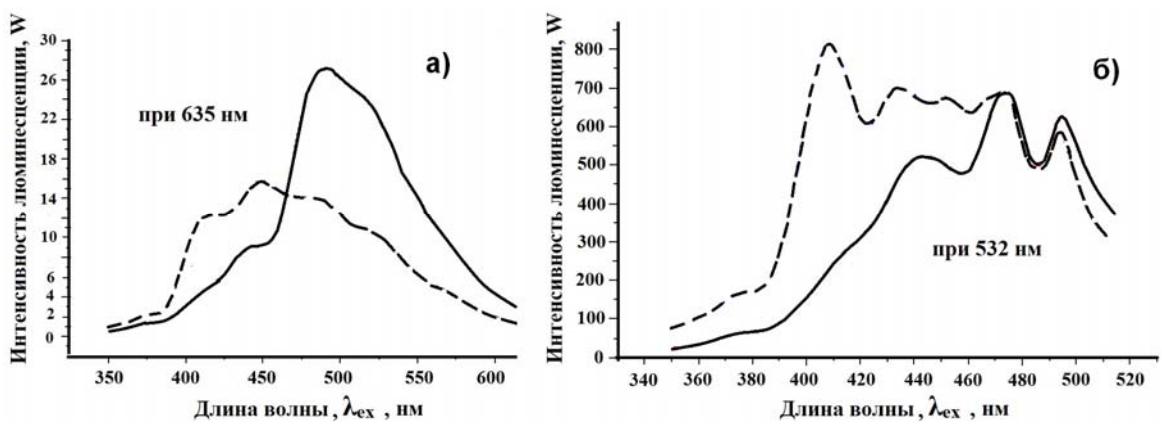


Рис. 4. Спектр возбуждения свежего (—) и отработанного (- - -) ТМ.  
Длина волны флюоресценции  $\lambda_{\text{ex}} = 635$  нм (а) и  $\lambda_{\text{ex}} = 532$  нм (б)