

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по оценке состояния бумажной изоляции обмоток силовых трансформаторов и шунтирующих реакторов по степени полимеризации

РАЗРАБОТАНЫ: Департаментом технического аудита и генеральной инспекции ОАО РАО "ЕЭС России", Филиалом ОАО "НТЦ Электроэнергетики" - научно-исследовательским институтом электроэнергетики (ВНИИЭ), Институтом физической химии и электрохимии РАН (ИФХЭ РАН).

ИСПОЛНИТЕЛИ: М.Ю.Львов, Ю.И.Медведев, Ю.Н.Львов, Я.В.Ланкау, В.Б.Комаров, Б.Г.Ершов, А.Ф.Селиверстов, В.Н.Бондарева.

УТВЕРЖДЕНЫ: Членом Правления, Техническим директором ОАО РАО "ЕЭС России" Б.Ф.Вайнзицером 13.12.2007.

Содержание

[Введение](#)

[1. Назначение и область применения](#)

[2. Термины, определения, обозначения, сокращения](#)

[3. Методика получения и регенерации растворов кадмийэтилендиаминового комплекса, применяемых для определения степени полимеризации бумажной изоляции трансформаторов](#)

3.1. Общие положения

3.2. Аппаратура и реактивы

3.3. Приготовление кадоксена

3.4. Анализ кадоксена

3.5. Регенерация кадоксена

[4. Методика определения степени полимеризации бумажной изоляции трансформаторов](#)

4.1. Общие положения

4.2. Перечень оборудования для определения степени полимеризации бумажной изоляции

4.3. Перечень необходимых реактивов

4.4. Отбор образца бумажной изоляции из трансформатора и подготовка его к анализу

4.5. Подготовка образца бумажной изоляции к анализу

4.6. Измерение вязкостных характеристик и расчет степени полимеризации бумажной изоляции

[5. Требования по безопасности при проведении работ по определению степени полимеризации бумажной изоляции трансформаторов](#)

Введение

В процессе эксплуатации силового трансформатора или шунтирующего реактора (в дальнейшем трансформатора) бумажная изоляция обмоток претерпевает деградацию, обусловленную развитием процессов деструкции и дегидратации (выделение воды), сопровождающихся ухудшением ее характеристик.

Как показывают отечественные и зарубежные исследования, объективным показателем, позволяющим оценивать износ изоляции обмоток, является степень полимеризации, прямо характеризующая глубину ее физико-химического разрушения в процессе эксплуатации.

При исчерпании ресурса бумажной изоляции обмоток трансформатора, то есть снижении степени полимеризации изоляции согласно РД 34.45-51.300-97 "Объем и нормы испытаний электрооборудования" до 250 единиц, резко возрастает риск повреждения трансформатора из-за возможности возникновения витковых замыканий под рабочим напряжением, при коротких замыканиях, а также при воздействии грозových и коммутационных перенапряжений вследствие снижения механической прочности бумаги и местного увеличения концентрации влаги из-за развития процесса дегидратации бумажной изоляции. Для объективной оценки износа изоляции обмоток трансформатора необходимо производить измерение степени полимеризации образца витковой изоляции, отобранного в одной из верхних катушек.

Измерение степени полимеризации проводят посредством определения вязкостных характеристик растворов бумажной изоляции. Для измерения степени полимеризации изоляции обмоток трансформаторов необходимо применять раствор кадмийэтилендиаминового комплекса (кадоксен) вследствие высокой стабильности вязкостных характеристик и отсутствия значимых деструктивных эффектов при растворении целлюлозы.

1. Назначение и область применения

Методические указания предназначены для персонала энергетических предприятий, занимающихся эксплуатацией и ремонтом силовых трансформаторов и шунтирующих реакторов.

Методические указания включают в себя методики получения и регенерации необходимых растворов кадмийэтилендиаминового комплекса, определения степени полимеризации бумажной изоляции обмоток трансформаторов, а также требования по безопасности при производстве работ.

2. Термины, определения, обозначения, сокращения

Кадоксен - водный раствор этилендиаминового комплекса кадмия ($\text{Cd}(\text{en})^3(\text{OH})^2$). Получается растворением окиси или гидроокиси кадмия в растворе этилендиамина. Кадоксен бесцветен, прозрачен и устойчив в течение 1,5 лет при 0 °С. Полностью растворяет бумажную изоляцию при концентрации $\text{Cd} \geq 5,5\%$ весовых и концентрации этилендиамина 27-28% весовых.

Степень полимеризации средневязкостная:

$$P_v = [\sum W_i \times P_i]^{1/\alpha} = \left[\frac{\sum n_i \times P_i^{\alpha+1}}{\sum n_i \times P_i} \right]^{1/\alpha},$$

где W_i - весовая доля молекул с числом мономерных фрагментов P_i ;

α - эмпирическая постоянная для данной системы полимер-растворитель при определенной температуре, ее величина обычно больше 0,5, но меньше 1.

Относительная вязкость представляет собой величину, равную отношению вязкостей раствора полимера (η) и растворителя (η_0), измеренных в одинаковых условиях.

Так как концентрации растворов, используемых для измерения вязкости, обычно, очень малы, можно считать, что плотности раствора и растворителя одинаковы. Это позволяет заменить отношение вязкостей раствора и растворителя отношением времен их истечения через капилляр вискозиметра при заданной постоянной температуре раствора T и растворителя T_0 .

$$\eta_{\text{отн.}} = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0}$$

Удельная вязкость ($\eta_{\text{уд}}$) есть отношение разности вязкостей раствора и растворителя к вязкости растворителя.

$$\eta_{\text{уд}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{отн.}} - 1 \approx \frac{\tau}{\tau_0} - 1$$

Приведенная вязкость есть отношение удельной вязкости раствора полимера к его концентрации C .

Характеристическая вязкость $[\eta]$ - предельное значение $\eta_{\text{уд}}/C$ или $\ln \eta_{\text{отн.}}/C$ при концентрации раствора, стремящейся к нулю (предельное разбавление). Определяют путем графической экстраполяции на $C = 0$ значений $\eta_{\text{уд}}/C$ (или $\ln \eta_{\text{отн.}}/C$), полученных для нескольких концентраций:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{\text{уд.}}}{C} \right) = \lim_{C \rightarrow 0} \left(\frac{\ln \eta_{\text{отн.}}}{C} \right)$$

Размерность вязкостных характеристик

Относительная и удельная вязкости - безразмерные величины, приведенная и характеристическая вязкости имеют размерность, обратную размерности концентрации. В настоящих методических указаниях, как и в химии полимеров,

концентрацию принято выражать в г/100 мл, поэтому размерности $\eta_{\text{уд.}} / \text{C}$ и $[\eta]$ выражены в 100 мл/г. По IUPAC (Международный союз по теоретической и прикладной химии) размерность $\eta_{\text{уд.}} / \text{C}$ и $[\eta]$ выражается в мл/г.

3. Методика получения и регенерации растворов кадмийэтилендиаминового комплекса, применяемых для определения степени полимеризации бумажной изоляции трансформаторов

3.1. Общие положения

Состояние бумажной изоляции трансформатора в эксплуатации может быть оценено по степени ее полимеризации, которая определяется вискозиметрическим методом по вязкостным характеристикам раствора бумажной изоляции в кадоксене.

Растворы бумажной изоляции в кадоксене обладают устойчивыми вязкостными характеристиками и используются для определения степени полимеризации бумажной изоляции трансформаторов в эксплуатации.

3.2. Аппаратура и реактивы

3.2.1. Перечень оборудования для получения кадоксена

- | | |
|--|---------|
| 1) Электродвигатель 220 В, 50 Вт | - 1 шт. |
| 2) Колба трехгорловая (1 л) с притертой или резиновой пробкой и турбиновой или винтовой мешалкой | - 2 шт. |
| 3) Термометр стеклянный для измерения температур в диапазоне от -10 °С до 0 °С | - 2 шт. |
| 4) Регулируемый автотрансформатор типа ЛАТР-1 | - 1 шт. |
| 5) Фильтр Шотта N 2 (2 л) | - 2 шт. |
| 6) Колба Бунзена (2 л) с резиновым кольцом | - 1 шт. |
| 7) Водоструйный насос или резиновая груша | - 1 шт. |
| 8) Бюретки для титрования | - 2 шт. |
| 9) Штатив химический с лапкой | - 1 шт. |
| 10) Воронка стеклянная (диаметр 100 мм) | - 1 шт. |
| 11) Баня водяная (5 л) | - 1 шт. |
| 12) Холодильник для перегонки этилендиамина | - 1 шт. |
| 13) Круглодонная колба (1 л) из термостойкого стекла | - 1 шт. |
| 14) Коническая колба (приемник, 1 л) | - 1 шт. |
| 15) Колбонагреватель или электроплитка с песчаной баней | - 1 шт. |

- | | |
|--|---------|
| 16) Дьюар для сухого льда | - 1 шт. |
| 17) Центрифуга (25, $V = 250$ мл) | - 1 шт. |
| 18) Холодильник для реактивов | - 1 шт. |
| 19) Набор ареометров (диапазон 0,700-1,840) | - 1 шт. |
| 20) Печь муфельная для прокаливания $Cd(OH)_2$ | - 1 шт. |
| 21) Тигли керамические ($V = 250$ мл) | - 3 шт. |
| 22) Весы лабораторные ВЛР-200 или аналогичные. | |

3.2.2. Перечень необходимых реактивов

- 1) Этилендиамин 50% водный раствор, ТУ 6-09-146 или технический (90%).
- 2) Окись кадмия (CdO), ХЧ, ГОСТ 11120-75.
- 3) Трилон Б, 0,1 Н раствор, ХЧ.
- 4) Индикаторы: метилоранж, хромоген черный ЕТ-00.
- 5) Аммиак водный, 1,0 Н раствор, ХЧ, ГОСТ 3760-79.
- 6) Цинковая пыль, ХЧ.
- 7) Сухой лед.
- 8) Хлористый натрий, ХЧ, ГОСТ 4233-77.
- 9) Серная кислота, фиксаналы нормадозы, ГОСТ 4204-77.
- 10) Аммония хлорид, ЧДА, ГОСТ 3773-72.

3.3. Приготовление кадоксена

50 или 90%-ный водный раствор этилендиамина в количестве до 1,5 л перегоняют над цинковой пылью или стружками. При этом, цинк находится под слоем кубовой жидкости. Отбирают фракцию, кипящую при 118 °С. Затем определяют содержание этилендиамина. Для этого в коническую колбу объемом 250 мл с притертой пробкой на аналитических весах берут навеску этилендиамина 0,1 г (погрешность $\pm 0,0002$ г), прибавляют 15-20 мл дистиллированной воды и 2 капли метилоража из индикаторной склянки. Оттитровывают 1,0 Н раствором серной кислоты до розового окрашивания (раствор в точке эквивалентности имеет "цвет чайной розы"). Содержание этилендиамина вычисляют по формуле:

$$\text{ЭД}(\%) = (B \times H \times 0,03 \times 100) / a,$$

где a - навеска этилендиаминa, г;

B - количество 1 Н раствора серной кислоты, израсходованного на титрование, мл;

H - нормальность раствора серной кислоты;

0,03 - масса этилендиаминa, соответствующая 1 мл 1 Н раствора серной кислоты.

Далее, из концентрированного раствора этилендиаминa приготавливают 29%-ый раствор, например:

Из товарного этилендиаминa путем перегонки над цинковой пылью получен "свежеперегнанный" раствор этилендиаминa объемом V ($V = 310$ мл) с концентрацией (C) по результатам титрования равной 90,56%. Плотность (ρ) раствора, измеренная ареометром составила 0,996 г/мл.

1) Масса этилендиаминa составляет:

$$M_{\text{ЭД}} = V \times \rho \times C = 310 \times 0,996 \times 0,9056 = 279,6 \text{ г}$$

2) Масса воды в 310 мл перегнанного раствора составляет:

$$\rho \times V - M_{\text{ЭД}} = 308,76 - 279,6 = 29,1 \text{ г}$$

3) Всего воды в приготавливаемом 29%-ом растворе этилендиаминa:

$$M_{\text{H}_2\text{O}} = 71 \times 279,6 / 29,1 = 683,1 \text{ г или мл.}$$

4) К 310 мл перегнанного раствора этилендиаминa следует добавить воды:

$$683,1 - 29,1 = 654 \text{ г или мл.}$$

Получили 964 мл 29%-ый раствора этилендиаминa.

5) Взвесить на аналитических весах с точностью до 0,1 окись кадмия в пластмассовом или стеклянном стакане из расчета 80 г CdO на 1000 мл 29%-ого раствора этилендиаминa, то есть в рассматриваемом примере:

$$M_{\text{CdO}} = 964 \times 80 / 1000 = (77,12 \pm 0,2) \text{ г.}$$

1 л 29%-ого раствора этилендиаминa (в рассмотренном примере - 964 ± 1 мл) помещают в трехгорлую колбу (рис.1), которую охлаждают при перемешивании раствора лопастной мешалкой с помощью ледяной бани (раствор хлористого натрия в воде с добавками сухого льда) до -3 °С. Динамику охлаждения раствора наблюдают по изменениям показаний термометра в трехгорлой колбе. При этом необходимо следить за тем, чтобы количество льда в водяной бане не превышало 2/3 по объему, а также за тем, чтобы трехгорлая колба не была затерта и разрушена образующимся в бане льдом.

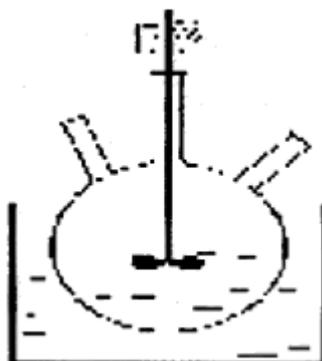


Рис.1. Схема установки для получения кадоксена

В охлажденный раствор при интенсивном перемешивании в течение 1-1,5 часов шпателем небольшими порциями добавляют окись кадмия (80 г на 1 л; для рассмотренного примера расчета - 77,12 г). При этом температура охлаждаемого раствора не должна подниматься выше, чем 0 °С. Каждую следующую порцию окиси кадмия засыпают в трехгорлую колбу спустя 1-2 минуты после исчезновения коричневого окрашивания раствора. После введения всего количества окиси кадмия раствор перемешивают еще 45-60 минут при температуре ниже 0 °С. Затем трехгорлую колбу с кадоксеном оставляют в холодильнике до следующего дня (минимум 8-10 часов), чтобы образовавшаяся гидроокись кадмия осела на стенках колбы. Затем полученный прозрачный раствор сливают в фильтр Шотта (N 2, $V = 1$ л) и фильтруют в колбу Бунзена посредством водоструйного насоса.

В том случае, если после этих операций раствор оказался мутным или опалесцирующим, его подвергают центрифугированию небольшими порциями, а затем фильтруют вновь. Прозрачный раствор полученного кадоксена сливают в темную склянку с притертой пробкой и хранят в холодильнике при температуре $T \leq 0$ °С.

3.4. Анализ кадоксена

Для определения содержания этилендиамина в кадоксене в коническую колбу (250 мл) отбирают приблизительно (1±0,2) г кадоксена, контролируя его вес на аналитических весах (погрешность ±0,0002 г), добавляют 20 мл воды и далее титруют серной кислотой в присутствии метилоранжа, как это описано выше (п.3.3).

Содержание кадмия определяют следующим образом: в коническую колбу взвешивают на аналитических весах 0,3 г кадоксена, прибавляют 20 мл воды, 1 мл буферного раствора (в 1 л раствора содержится 570 мл 23%-ого раствора аммиака и 70 г хлористого аммония, рН=10), добавляют индикатор - хромоген черный (1 весовая часть хромогена на 200 частей хлористого натрия) и оттитровывают 0,1 М раствором трилона Б, фиксируя переход от фиолетового к синему в отраженном свете.

Содержание кадмия (%) вычисляют по формуле:

$$C(\%) = (0,1124 \times V \times M \times 100) / a$$

где 0,1124 - масса кадмия, соответствующая 1 мл 0,1 М раствора трилона Б;

V - количество 0,1 М раствора трилона Б, пошедшее на титрование, мл;

M - молярность раствора трилона Б;

a - навеска кадоксена в г, отобранного для анализа.

Полученные растворы кадоксена содержат, обычно, этилендиамина - (27,7±0,5)% и кадмия - (5,6±0,2)%. Удельный вес растворов составляет 1,06-1,09 мг/мл.

3.5. Регенерация кадоксена

Использованный кадоксен (кадоксеновый раствор целлюлозы) сливают обычно в склянку с надписью "Слив кадоксена" (не более 1 л). Затем раствор перегоняют, отбирая фракцию по достижении температуры 118 °С, с любой скоростью. При этом комплексы целлюлозы с кадоксеном термически разрушаются. Полученный этилендиамин возможно укрепить свежеперегнанным товарным этилендиамином и использовать вновь для получения кадоксена.

Оставшуюся гидроокись кадмия прокалывают в керамических тиглях в муфельной печи при 400-600 °С до полного разложения и образования окиси, которую затем используют вновь.

4. Методика определения степени полимеризации бумажной изоляции трансформаторов

4.1. Общие положения

Определение степени полимеризации бумажной изоляции производится по вязкостным характеристикам проб изоляции в растворах кадмийэтилендиаминового комплекса (кадоксена), не разрушающих макромолекулы целлюлозы в процессе ее растворения и обладающих стабильными вязкостными характеристиками.

При этом лигноуглеводный комплекс изоляции, включающий лигнин в количестве до 3% весовых, растворяется полностью.

4.2. Перечень оборудования для определения степени полимеризации бумажной изоляции

- | | | |
|----|--|---------|
| 1) | Термостат циркуляционный для вискозиметрических испытаний | - 1 шт. |
| 2) | Вискозиметр стеклянный типа ВПЖ-1, ВПЖ-2, ВПЖ-4 | - 3 шт. |
| 3) | Колбы конические с притертыми стеклянными пробками (шлиф 14, $V = 25$ мл, вес не более 12 ± 2 г) | - 8 шт. |
| 4) | Пипетка химическая автоматическая ВЮНИТ или аналогичная ($V = 5$ мл) | - 2 шт. |
| 5) | Пипетка химическая ($V = 10$ мл), ГОСТ 20292-74* | - 2 шт. |

* На территории Российской Федерации действуют ГОСТ 29169-91, ГОСТ 29227-91-ГОСТ 29229-91, ГОСТ 29251-91-ГОСТ 29253-91. - Примечание изготовителя базы данных.

- | | | |
|-----|---|---------|
| 6) | Пипетка химическая ($V = 25$ мл) | - 1 шт. |
| 7) | Фильтр Шотта N 2 (1) ($V = 20-30$ мл) | - 2 шт. |
| 8) | Зажимы химические | - 2 шт. |
| 9) | Шкаф сушильный вакуумный $T = 200$ °С (ШСВ) | - 1 шт. |
| 10) | Холодильник | - 1 шт. |
| 11) | Весы аналитические ВЛР-200 или аналогичные | - 1 шт. |
| 12) | Колба Бунзена с воронкой Бюхнера | - 1 шт. |

4.3. Перечень необходимых реактивов

- | | |
|----|---|
| 1) | Раствор кадмийэтилендиаминового комплекса (кадоксен). |
| 2) | Спирт этиловый, ректификат. |
| 3) | Бензол, ХЧ. |
| 4) | 1,4-диоксан, ХЧ. |

4.4. Отбор образца бумажной изоляции из трансформатора и подготовка его к

анализу

Для объективной оценки состояния изоляции обмоток трансформатора необходимо проводить измерение степени полимеризации образца витковой изоляции, взятого из зоны обмотки, имеющей наибольшую температуру при эксплуатации трансформатора, чему в достаточной степени отвечает образец с верхних катушек обмоток.

Отбор образца витковой изоляции может быть выполнен на отключенном трансформаторе при проведении ремонта. Представительность заложенного в трансформатор образца целлюлозной изоляции, а также образцов барьерной изоляции в отношении достигнутого уровня деструкции изоляции обмоток не обеспечивается в полной мере, поскольку такие образцы расположены в баке трансформатора в условиях, не отвечающих наиболее нагретой зоне.

ВНИМАНИЕ. Отбор витковой изоляции требует большой аккуратности, чтобы не повредить изоляцию обмотки трансформатора, что может привести в дальнейшем к его повреждению. Для проведения анализа в соответствии с изложенной далее методикой с использованием кадоксена, необходимо отобрать порядка 2-3 г бумажной изоляции. При этом нет необходимости, чтобы отобранный образец изоляции был единым куском.

При возможности отбора витковой изоляции обмоток в доступном месте в одной из верхних катушек острым перочинным ножом или скальпелем аккуратно вырезается фрагмент внешнего слоя бумажной изоляции, прорезание других слоев не допускается. При этом вырезаемая площадь образца должна быть меньше площади внешней поверхности витка (располагаться внутри с некоторым отступом между верхним и нижним краем витка) с одной стороны, и не выходить за ширину намоточной бумаги (чтобы не нарушить плотность намотки). Затем делается подмотка изоляции полоской высушенной крепированной бумаги или лакотканью.

При наличии хрупкой и ветхой изоляции внешнего слоя витка необходимо аккуратно отделить необходимый фрагмент (или несколько фрагментов) внешнего слоя в месте ее отслоения.

Отобранный образец изоляции помещается в чистую и просушенную стеклянную емкость с притертой крышкой, в которую предварительно заливается трансформаторное масло из бака трансформатора. Емкость с трансформаторным маслом и помещенными образцами изоляции должна быть промаркирована и далее храниться при комнатной температуре в защищенном от света месте до проведения анализа.

При невозможности отбора витковой изоляции обмоток, наиболее представительным может являться образец бумажной изоляции, отобранный с отвода НН в доступном месте, наиболее приближенным к обмотке. Однако значение степени полимеризации такого образца будет заведомо выше, чем витковой, что может не позволить принять решение о состоянии бумажной изоляции обмоток трансформатора.

4.5. Подготовка образца бумажной изоляции к анализу

Подготовка пробы включает в себя отмывку пробы целлюлозной изоляции без потери ее массы от масла и присадок системой не разрушающих поли- и олигосахариды органических растворителей и водой при 90 °С с последующим инклюдированием и осушкой.

Бумажную изоляцию (0,3-0,5 г) измельчают (один мм в любом направлении) (250 меш.) и отмывают от трансформаторного масла и присадок тремя порциями 1,4-диоксана по 30 мл, затем - спиртобензольной смесью (50/50% объемных) при модуле 1:20 в течение двух часов. Затем образец переносят на воронку Бюхнера и промывают последовательно диоксаном, дистиллированной водой при 90 °С, этиловым спиртом. Далее образцы изоляции сушат на воздухе при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния. Затем изоляцию взвешивают. При количестве воздушно-сухого вещества 0,2 г и менее ее высушивают, согласно 2.15 при 70-105 °С под вакуумом до постоянного веса. Полученные таким образом образцы бумажной изоляции хранят в эксикаторе над пятиокисью фосфора вплоть до измерения вязкости их кадоксеновых растворов. При количестве воздушно-сухого вещества 0,3 г и более допускается определение влажности в отдельной навеске аналогично ГОСТ 16932-93 с точностью до пятого знака. В последнем случае в вискозиметрических исследованиях используется воздушно-сухая бумажная изоляция.

4.6. Измерение вязкостных характеристик и расчет степени полимеризации бумажной изоляции

В коническую колбу объемом 25 мл отбирают с точностью до четвертого знака навеску измельченной и подготовленной бумажной изоляции 0,02 г. Затем добавляют 10 мл кадоксена. Раствор взвешивают и его концентрацию рассчитывают из следующего соотношения:

$$C \text{ (г/мл)} = (\rho_{\text{к}} \times (100 - \varphi) \times a) / V,$$

где $\rho_{\text{к}}$ - плотность кадоксена, г/мл;

φ - влажность целлюлозы, % (для "абсолютно-сухой", т.е. высушенной под вакуумом до постоянного веса -

$\varphi \approx 2\%$, для "воздушно-сухой" - $\varphi \approx 6\%$);

\bar{a} - навеска целлюлозы, г;

E - вес раствора целлюлозы в кадоксене, г.

Колбу с раствором закрывают притертой стеклянной пробкой и периодически встряхивают до полного растворения образца изоляции, определяемого визуально (примерно 40 мин, но не менее 20 мин). Затем оставляют колбу с раствором в холодильнике на один час при температуре 0 °С. При данной температуре раствор устойчив более суток с момента изготовления.

По истечении одного часа (или на следующий день) раствор фильтруют через фильтр Шотта N 2 (1) в колбу объемом 25-30 мл и 8-10 мл его пипеткой заливают в колено вискозиметра, помещенного в циркуляционный термостат или, в зависимости от конструкции, термостатируемый стеклянный стакан при 20 °С ($\pm 0,1$ °С).

Тип используемых вискозиметров представлен на рис.2.

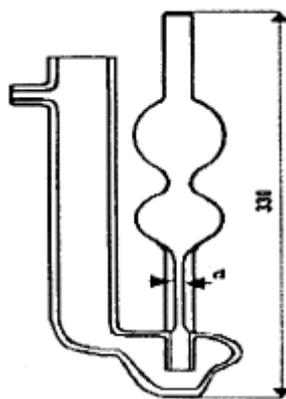


Рис.2.

Их оптимальные характеристики для достижения времени истечения раствора не менее 100 с, обеспечивающие необходимую точность вискозиметрических измерений, приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики используемых вискозиметров

N	Марка и тип вискозимера	Диаметр капилляра \bar{a} , мм	Диапазон измеряемой кинематической вязкости, сСт
1.	ВПЖ-1 (вискозиметр Убеллоде)	0,54	2-10
2.	ВПЖ-2	0,56	2-10
3.	ВПЖ-4 (вискозиметр Оствальда)	0,62	2-10

При выполнении анализа описанным ниже "экстраполяционным" методом следует использовать Вискозиметр Убеллоде (ВПЖ-1 или ВПЖ-2), в котором положение нижнего висящего уровня фиксировано, и средняя величина гидростатического давления, под действием которого происходит истечение раствора из капилляра, не зависит от объема жидкости в резервуаре. При этом раствор полимера при измерениях вязкости при нескольких концентрациях раствора разбавляют непосредственно в вискозиметре.

При необходимости определения относительной вязкости при нескольких концентрациях раствора посредством вискозиметра Оствальда (ВПЖ-4) готовят 40-50 мл раствора целлюлозной изоляции в кадоксене с концентрацией 2 г/л,

разбавлением аликвотных частей которого затем готовят не менее трех растворов меньших концентраций с тем, чтобы число измеряемых растворов составляло не менее четырех. Далее поочередно измеряют время истечения равных объемов приготовленных растворов и растворителя (кадоксена), очищая вискозиметр между измерениями, как это описано ниже.

Термостатирование раствора в вискозиметре перед измерениями времени истечения проводят не менее 20 минут (в летнее время при температуре оборотной воды >20 °С при термостатировании возможно использовать лед из дистиллированной воды, который для поддержания температуры в термостате порциями добавляют в термостат).

Затем измеряется время истечения раствора через капилляр вискозиметра посредством секундомера. Проводят не менее 5 измерений, как показано в табл.2. Далее раствор разбавляют несколько раз (не менее трех), доливая в колено вискозиметра по 1-2 мл кадоксена и замеряя при этом время истечения раствора (τ) при каждой операции разбавления.

Затем, промыв вискозиметр 2-3 раза чистым кадоксеном, замеряют время истечения чистого растворителя (τ_0).

Таблица 2. Времена истечения (τ) кадоксена (τ_0) и раствора изоляции ($t_1 - t_5$) при разбавлении

№ замера	τ_0	τ_1	τ_2 (+1,5 мл)	τ_3 (+1,5 мл)	τ_4 (+1,5 мл)	τ_5 (+1,5 мл)
1.	420,0	622,9	587,2	560,4	541,9	527,8
2.	419,7	623,4	586,8	560,8	542,5	527,4
3.	419,1	623,0	587,0	560,6	542,2	527,5
4.	419,0	623,5	586,8	560,5	542,5	527,3
5.	419,2	623,7	586,7	560,7	542,4	527,5
6.	419,1	-	-			-
7.	419,0					
Среднее	419,3	623,3	586,9	560,6	542,3	527,5

После окончания экспериментов использованный кадоксен сливают в склянку с надписью "Слив" для последующей регенерации, а использованную посуду моют сначала большим количеством водопроводной воды. Затем ополаскивают хромпиком и моют дистиллированной водой до "полного стекания". После этого сушат в сушильном шкафу, избегая "отпотевания" посуды.

Результаты измерений сводят в таблицу, как это показано ниже для приведенного примера.

Измерения вязкости:

Дата:

Объект: витковая целлюлозная изоляция из трансформатора типа _____ зав. № _____.

Навеска: 0,02260 г.

Растворитель: кадоксен (плотность при 20 °С - 1,098 г/мл).

Тип вискозиметра: Убеллоде (N 1), секундомер двухстрелочный.

N _____

Взято в вискозиметр: 8 мл раствора.

Температура опыта: $20 \pm 0,1$ °C.

Обработка результатов измерений.

Удельную вязкость находят из усредненных значений времен истечения по следующей формуле:

$$\eta_{\text{уд}} = (\tau_{\text{р-ра}} / \tau_{\text{р-ля}}) - 1,$$

где $\tau_{\text{р-ра}}$ - время истечения раствора;

$\tau_{\text{р-ля}}$ - время истечения растворителя.

Из тех же данных находят относительную вязкость по формуле:

$$\eta_{\text{отн.}} = \tau_{\text{р-ра}} / \tau_{\text{р-ля}}.$$

С учетом изменения концентрации при разбавлении для всех случаев находят величины $\eta_{\text{уд}} / C$ и $\ln \eta_{\text{отн.}} / C$ (приведенные удельная и относительная вязкости). Результаты измерений и расчетов сводят в таблицу 3, которая для рассматриваемого примера выглядит следующим образом.

Таблица 3. Обработка результатов измерений

N п.п.	$V_1 + V_2$, мл	C, г/100 мл	τ , с	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{уд}} / C$	$\eta_{\text{отн.}}$	$\ln \eta_{\text{отн.}} / C$
1	8	0	419,3	-	-	-	-
2	8	0,2399	623,3	0,4865	2,028	1,4865	1,6525
3	9,5	0,2021	586,9	0,3997	1,978	1,3997	1,6638
4	11	0,1745	560,6	0,3370	1,931	1,3370	1,6643
5	12,5	0,1535	542,3	0,2933	1,911	1,2933	1,6756
6	14	0,1371	527,5	0,2580	1,882	1,2580	1,6741

* Здесь $V_1 + V_2$ - общий объем раствора в вискозиметре;

C - концентрация раствора в вискозиметре;

τ - среднее время истечения растворов;

$\eta_{\text{уд}}$ и $\eta_{\text{уд}}/C$ - удельная и приведенная удельная вязкости соответственно;

$\eta_{\text{отн.}}$ и $\ln \eta_{\text{отн.}}/C$ - относительная и приведенная относительная вязкости соответственно.

Характеристическую вязкость раствора $[\eta]$ твердой целлюлозной изоляции находят экстраполяцией зависимостей $\eta_{\text{уд}}/C = f(C)$ и $\ln \eta_{\text{отн.}}/C = f(C)$ к нулевой концентрации посредством стандартной программы аппроксимации Origin для Windows или аналогичной.

Результаты аппроксимации для приведенного примера представлены ниже:

$$(\eta_{\text{уд}}/C) = (1,6898 \pm 0,0099) + (1,412 \pm 0,054) \times C, [\eta_x] = 1,6898,$$

$$\ln \eta_{\text{отн.}}/C = (1,7057 \pm 0,0073) - (0,2184 \pm 0,053) \times C, [\eta] = 1,7057.$$

Стандартная ошибка аппроксимации в обоих случаях не должна превышать 5%.

В случае расхождения результатов экстраполяции величину $[\eta]$ определяют, как среднюю из двух, полученных экстраполяцией значений $[\eta]$. Для рассматриваемого примера $[\eta] = 1,6978$. "Поправкой на кинетическую энергию", составляющей менее 2% измеряемой величины вязкости (в пределах ошибки измерений), можно пренебречь.

При удельной вязкости исходного раствора 0,6 и выше допустимо вычисление характеристической вязкости по п.3.4 ГОСТ 25438-82.

Средневязкостную степень полимеризации бумажной изоляции рассчитывают из соотношения:

$$[\eta_x] = 7,1 \times 10^{-3} \times P^{0,94},$$

где P - степень полимеризации.

Для приведенного примера $P_v = 340$.

Вывод: ресурс изоляции не исчерпан, т.к. $P_v > P_{\text{доп.}} = 250$ единиц.

5. Требования по безопасности при проведении работ по определению степени полимеризации бумажной изоляции трансформаторов

5.1. Окись кадмия относится к первому классу опасности, бензол - ко второму, этилендиамин и 1,4-диоксан - к 3 классу опасности по ГОСТ 12.1.007-76* ССБТ.

5.2. Предельно-допустимые концентрации (ПДК) в воздухе рабочей зоны:

- для окиси кадмия в виде аэрозолей - $0,1-0,03 \text{ мг/м}^3$,

- для этилендиамина в виде паров - 2 мг/м^3 ,

- для бензола в виде паров - 5 мг/м^3 ,

- для 1,4 - диоксана в виде паров - 10 мг/м^3 .

5.3. Водный раствор кадмийэтилендиаминового комплекса пожаровзрывобезопасен.

5.4. Этилендиамин и окись кадмия не образуют токсичные соединения в воздушной среде и сточных водах.

5.5. Работы, связанные с подготовкой проб бумажной изоляции, приготовлением и регенерацией кадоксена следует

проводить в местном вытяжном устройстве (вытяжном шкафу) при исправной системе вентиляции.

5.6. При работе с органическими растворителями, применяемыми при реализации методики пожарная безопасность должна отвечать требованиям ГОСТ 12.1.004-91* ССБТ.

5.7. При приготовлении раствора кадоксена и работах по подготовке проб бумажной изоляции работающий должен применять средства защиты согласно ГОСТ 12.4.011-89 ССБТ.

5.8. Для работы с кадоксеном и органическими растворителями допускаются лица не моложе 18 лет. Организация обучения работающих правилам безопасности труда согласно ГОСТ 12.0.004-90 ССБТ.

5.9. Водные растворы этилендиамина следует хранить в бутылках в темном месте. Бутылки с 1,4-диоксаном и бензолом должны храниться в металлической таре в специально отведенных местах.

Оксью кадмия следует пользоваться только в заводской упаковке и хранить в закрывающихся шкафах для химических реактивов.

Кадоксен следует хранить в герметических темных склянках с узким горлом только в холодильнике для реактивов.

5.10. При разливе растворителей на рабочую поверхность или кожу работающего необходимо смыть их водой. При попадании порошка окиси кадмия на рабочую поверхность следует его собрать, смыть 10% раствором соли аммония и водой.

5.11. При измерении СП все операции по приготовлению растворов целлюлозы равно как и при измерении времен их истечения производятся только резиновой грушей или автоматической пипеткой, съемные наконечники которой, а также вискозиметр и использованная лабораторная посуда отмываются затем большим количеством водопроводной воды, споласкиваются однократно хромпиком, а затем промываются дистиллированной водой.

5.12. Отработанные растворы бумажной изоляции в кадоксене подлежат регенерации согласно п.3.5 настоящих методических указаний, либо должны собираться в специальные плотно закрывающиеся емкости и сливаться в специально отведенных местах.