

Влияние антиоксидантов на устойчивость рапсового масла высоковольтного электрооборудования к окислению

АЛЬ-БАЗИЛИ Н.М., МУСИН Л.И., ХАМИДУЛЛИНА Л.Ш., БАГАВЕЕВ А.М., АХМАДУЛЛИН Р.М.

The effect of antioxidants on the resistance of rapeseed oil of high-voltage electrical equipment to oxidation

AL-BASIL N.M., MUSIN L.I., KHAMIDULLINA L.Sh., BAGAVEEV A.M., AHMADULLIN R.M.

Изучено влияние различных видов антиоксидантов на устойчивость рапсового масла к окислению при высоких температурах. Экспериментальные данные сравнивались с характеристиками трансформаторного масла MIDEL eN 1204 Fluid. Описаны процессы, обуславливающие старение масла.

Ключевые слова: высоковольтное оборудование, рапсовое масло, устойчивость к окислению, антиоксиданты.

DOI: 10.53891/00135860_2023_2_41

Использование минеральных трансформаторных масел представляет угрозу окружающей среде ввиду их стойкости к разложению микроорганизмами. Кроме того, минеральные масла обладают относительно невысокой температурой вспышки и горения, а следовательно, высокой взрыво- и пожароопасностью.

По этим причинам актуальна разработка альтернативных жидкостей-диэлектриков, обладающих повышенной температурой вспышки и воспламеняемости, а также быстрым разложением в присутствии микроорганизмов.

Некоторые масла растительного происхождения отвечают большинству характеристик, предъявляемых к трансформаторным маслам. При этом основной проблемой является их низкая стабильность против окисления, из-за чего масло быстро теряет свои характеристики; как следствие, требуются дополнительные меры по замене и периодическому мониторингу качества масла.

Растительные масла на 94 – 96 % состоят из смесей триглицеридов высших жирных кислот [1]. Различие их свойств обусловлено только жирными кислотами, которые отличаются следующими параметрами:

- длина цепи (количество атомов углерода);
- количество и положение двойных связей;
- положение в молекуле триглицерида.

Изменение этих характеристик обуславливает химические и физические различия масел.

Растительные масла по сравнению с мине-

The influence of various types of antioxidants on the resistance of rapeseed oil to oxidation at high temperatures has been studied. The experimental data were compared with the characteristics of the transformer oil MIDEL eN 1204 Fluid. The processes that cause the aging of the oil are described.

Key words: high-voltage equipment, rapeseed oil, oxidation resistance, antioxidants.

ральными подвергаются более интенсивному окислению под действием кислорода воздуха. Прогоркание растительных масел вызвано их окислением и характеризуется появлением неприятного вкуса и специфического запаха. Стабильность масла против окисления зависит от количества двойных связей в жирных кислотах. На первой стадии окисления при воздействии молекулярного кислорода с углеводородными остатками как насыщенных, так и ненасыщенных жирных кислот, образуются пероксидные радикалы. Окисление катализируется соединениями, способными образовывать свободные радикалы (пероксиды, переходные металлы), а также физическими воздействиями в виде тепла и света. Пероксидные радикалы иницируют неразветвлённые и разветвлённые цепные реакции, а также распадаются с образованием ряда вторичных производных – гидроксикислот, эпоксидов, кетонов и альдегидов [2]. Альдегиды и кетоны вызывают изменение вкуса и запаха масла. Для масел, в которых преобладают насыщенные жирные кислоты, характерно образование кетонов (кетонное прогоркание), для масел с высоким содержанием ненасыщенных кислот – альдегидное прогоркание. Для замедления и предотвращения химического прогоркания используют ингибиторы радикальных реакций, а также соединения, образующие комплексы с тяжёлыми металлами [2].

Один из методов исследования стабильности

растительных масел термическим способом – дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК); этим методом исследовалось влияние концентрации различных природных антиоксидантов на термостабильность ненасыщенных пищевых масел [3].

Статья посвящена исследованию влияния различных антиоксидантов/смеси антиоксидантов на устойчивость к окислению рапсового масла. В качестве ингибиторов окисления масел использовались следующие соединения:

– основание Манниха (Агидол-3) (ТУ 38.103368-94 с изменениями) 1-5, 2,6-дитрет-бутил-4-[(диметиламино)-метил] фенол (далее ОМ); может применяться в качестве ингибитора полимеризации [4], хорошо растворим в жирах;

– антиоксидант Агидол-2 (ГОСТ Р 55065-2012) 6,6'-метиленис (2-(третбутил)-4-метилфенол) (далее АГ-2); наряду с антиокислительными свойствами способен акцептировать металлы переменной валентности [5]. Это свойство АГ-2 является важным, так как в трансформаторных катушках используется медная проволока;

– бисфенол-5 (4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол)) [6] (ТУ 205956-005-44178696-2022) с чистотой 99,9 % мас. (далее БФ-5);

– трис (3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроксифенил)пропил)фосфит (далее ТТБФФ); обладает высокой антиоксидантной активностью в условиях ускоренного термического окисления парафиновых и минеральных масел. Антиоксидант синтезирован по методу [7].

Антиоксиданты вводились в пробы путем растворения рассчитанной навески вещества при нагревании до 75 °С.

Каталитическое окисление проб рапсового масла и определение содержания летучих низкомолекулярных кислот, кислотного числа и осадка проводилось в соответствии с ГОСТ 981-75 при 130 °С в течение четырех часов. В качестве катализатора использовались медь и железо.

Для полиолефинов испытания с целью определения ИВО (индукционное время окисления) стандартизованы, как с точки зрения рекомендуемого расхода окисляющего газа (кислорода), так и с позиции температуры изотермического сегмента [8, 9]. Применительно к растительным маслам такие стандарты отсутствуют. Методика по определению ИВО была разработана на основе литературных данных, относящихся к ближайшим молекулярным аналогам [10]. Определение индукционного периода

Таблица 1

Результаты испытаний образцов рапсового масла на стабильность против окисления

Вид масла	Количество АО, %	Содержание летучих низкомолекулярных кислот, мг КОН/1 г масла	Кислотное число, мг КОН/1 г масла	Содержание осадка, %
Рафинированное рапсовое масло без антиоксидантов	–	5,990	5,105	0,2770
Трансформаторное масло MIDEL eN 1204 Fluid, CAS 68956-68-3	*	3,630	3,840	0,0054
Рапсовое масло с АО: ОМ АГ-2 БФ-5	0,083 0,083 0,083	4,635	4,200	0,0306
Рапсовое масло с АО: ОМ АГ-2 БФ-5	0,167 0,167 0,167	2,870	3,665	0,0008
Рапсовое масло с АО: ОМ АГ-2 БФ-5	0,333 0,333 0,333	3,150	3,750	0
Рапсовое масло с АГ-2	0,5	3,790	4,190	0
Рапсовое масло с ОМ	0,5	2,740	3,660	0,0072
Рапсовое масло с БФ-5	0,5	2,220	3,290	0,0009
Рапсовое масло с ТТБФФ	0,5	3,060	3,570	0,0424

* Количество и вид используемого антиоксиданта неизвестно.

Таблица 2

Результаты испытаний образцов рапсового масла с различным содержанием ДФХ в БФ-5 на стабильность против окисления

Вид масла	Количество АО, % мас.	Содержание ДФХ, % от массы АО	Содержание летучих низкомолекулярных кислот, мг КОН/1 г масла	Кислотное число, мг КОН/1 г масла	Содержание осадка, %
Масло с БФ-5	0,5	0	2,220	3,29	0,0009
		1	2,060	3,14	0
		5	3,400	4,38	0,0308
		25	3,735	4,76	0,0436
Масло с ДФХ	0,5	100	5,660	5,38	0,0480

некаталитического окисления антиоксидантов в рапсовом масле проводилось методом дифференциально-сканирующей калориметрии прибором DSC 214 Polyma (NETSCH). Нагрев до температуры испытания осуществлялся со скоростью 10 К/мин в условиях постоянной продувки инертным газом (аргоном). Термограммы ДСК были зарегистрированы в атмосфере кислорода при температуре 150 °С и потоке кислорода 60 мл/мин. Для проведения термического анализа использовались алюминиевые тигли объемом 25 мкл, масса навески составляла 1,5 ÷ 2,5 мг. Результаты расчетов получен-

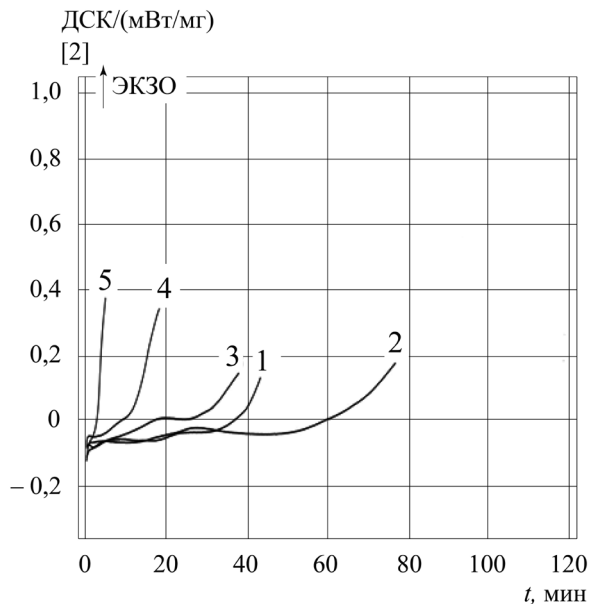


Рис. 1. Индукционный период некаталитического окисления образцов рапсового масла в присутствии смесевых антиоксидантов: 1 – масло со смесью АО 0,5% по массе (ОМ – 0,167 % мас.; АГ-2 – 0,167 % мас.; БФ-5 – 0,167 % мас.); 2 – масло со смесью АО 1 % по массе (ОМ – 0,333 % мас.; АГ-2 – 0,333 % мас.; БФ-5 – 0,333 % мас.); 3 – масло со смесью АО 0,25 % по массе (ОМ – 0,083 % мас.; АГ-2 – 0,083 % мас.; БФ-5 – 0,083 % мас.); 4 – трансформаторное масло MIDEL eN 1204 Fluid; 5 – нестабилизированное рапсовое масло. Индукционное время окисления, мин: 1 – 39,9; 2 – 69,0; 3 – 30,8; 4 – 4,6; 5 – 2,9

ных в виде графических и табличных данных были обработаны и автоматически рассчитаны программным обеспечением Proteus 7.0.

Результаты каталитического окисления масел приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 можно сделать вывод, что масло, в которое вводилась смесь трех видов антиоксидантов, с общей концентрацией 0,5 % по массе и индивидуально Основание Манниха с концентрацией 0,5 % по массе, показало сопоставимый результат относительно контрольных образцов. При каталитическом окислении наибольшей антиокислительной активностью обладает БФ-5 с чистотой 99,9 %. В ходе исследований

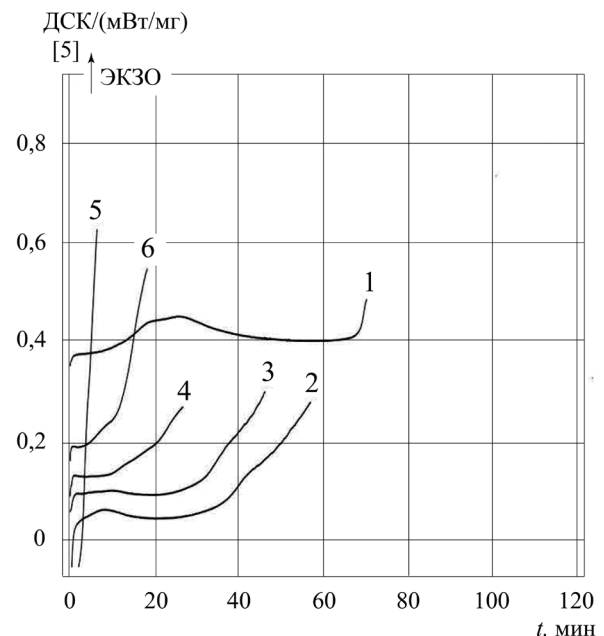


Рис. 2. Сравнение индукционного периода некаталитического окисления образцов рапсового масла в присутствии индивидуальных антиоксидантов: 1 – масло с БФ-5(ч) 0,5 % по массе; 2 – масло ОМ 0,5 % по массе; 3 – масло с ТТБФФ 0,5 % по массе; 4 – масло с АГ-2 0,5 % по массе; 5 – нестабилизированное рапсовое масло; 6 – трансформаторное масло MIDEL eN 1204 Fluid. Индукционное время окисления, мин: 1 – 68,3; 2 – 11,5; 3 – 11,2; 4 – 6,3; 5 – 2,9; 6 – 4,6

Таблица 3

Результаты испытаний трансформаторных масел на основе рапсового масла со смесью АО 0,25 % по массе (ОМ – 0,083 % мас.; АГ-2 – 0,083 % мас.; БФ-5 – 0,083 % мас.) – образец 1 и MIDEЛ eN 1204 Fluid

Показатель, ед. измерения	НД	Норма (подготовленное к заливке по РД 34.45-51.300-97)	Трансформаторное масло MIDEЛ eN 1204 Fluid	Образец 1
Цвет, ед.	Визуальный контроль	1,50	1,50	1,50
Прозрачность	Визуальный контроль	прозрачное		
Содержание механических примесей (класс промышленной чистоты)	ГОСТ 17216-2001	12,00	12,00	12,00
Температура вспышки в закрытом тигле, не ниже °С	ГОСТ 6356-75	135,00	более 258,00	245,00
Кислотное число, мг КОН/г, не более	ГОСТ 5985-79	0,02	0,02	0,09
Содержание водорастворимых кислот и щелочей, рН водной вытяжки, не менее	ГОСТ 6307-75	нет	нет	6,60
Влагосодержание, г/т, не более	ГОСТ Р МЭК 60814-2013	25,00	50,00	26,40
Пробивное напряжение, кВ, не менее	ГОСТ 6581-75	55,00	81,10	81,30
Тангенс угла диэлектрических потерь при 90 °С, %, не более	ГОСТ 6581-75	2,00	7,50	9,00

стабилизации полипропилена и каучука СКИ-3 [6] было выявлено увеличение антиокислительной активности при введении в состав БФ-5 продукта его окисления 3,3',5,5'-тетра-трет-бутил-4,4'-дифенохинон (далее ДФХ). В связи с этим было исследовано влияние ДФХ в составе БФ-5 и без него на устойчивость масла к окислению.

Результаты (табл. 2) свидетельствуют о том, что с увеличением содержания примеси ДФХ антиокислительная активность БФ-5 уменьшается.

Таким образом, наибольшее снижение каталитического окисления рапсового масла обеспечивается введением антиоксиданта БФ-5 в соотношении 0,5 % по массе с содержанием ДФХ не более 1 % мас.

Определение индукционного периода некаталитического окисления образцов рапсового масла проводилось методом дифференциально-сканирующей калориметрии. Результаты испытаний приведены на рис. 1 – 3.

Из рис. 1 следует, что увеличение концентрации смесевых антиоксидантов более 0,5 % не приводит к дальнейшему значительному росту стабильности рапсового масла. Однако стабильность масла с концентрацией АО 1 % по массе выше по сравнению с маслом, в котором концентрация АО составляет 0,5 % по массе.

Как следует из рис. 2, наибольшей стабильностью обладает рапсовое масло с антиоксидантом БФ-5 – 0,5 % мас.

Из рис. 3 следует, что стабильность рапсового масла уменьшается при увеличении массовой концентрации ДФХ в БФ-5. Предположительно ДФХ вступает в реакцию окисления остатка непредельной кислоты в масле, тем самым ускоряя процесс окисления. Соответственно, при использовании БФ-5 в качестве антиокислительной присадки к трансформаторному маслу, наиболее целесообразным является использование БФ-5 с наименьшим содержанием ДФХ в качестве примеси.

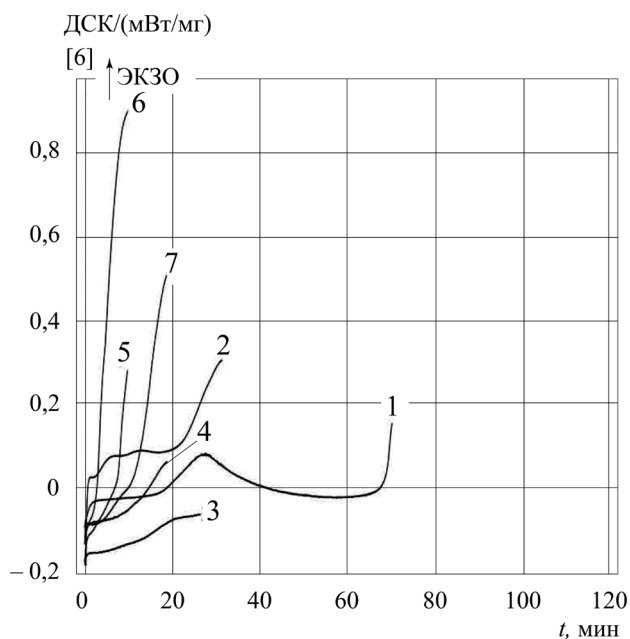


Рис. 3. Сравнение индукционного периода некаталитического окисления образцов рапсового масла с различным содержанием в составе БФ-5 продукта его окисления ДФХ: 1 – масло с БФ-5(ч) 0,5 % по массе; 2 – масло с БФ-5 0,5 % по массе (1 % ДФХ от массы АО); 3 – масло с БФ-5 0,5 % по массе (5 % ДФХ от массы АО); 4 – масло с БФ-5 0,5 % по массе (25 % ДФХ от массы АО); 5 – масло с ДФХ 0,5 % по массе; 6 – нестабилизированное рапсовое масло; 7 – трансформаторное масло MIDEL eN 1204 Fluid. Индукционное время окисления, 150 °С, мин: 1 – 68,3; 2 – 23,4; 3 – 11,6; 4 – 16,4; 5 – 7,4; 6 – 2,9; 7 – 4,6

Результаты исследования диэлектрических свойств трансформаторных масел на основе рапсового масла приведены в табл. 3, из которой следует, что образец 1, стабилизированный смесевыми антиоксидантами, сопоставим с маслом марки MIDEL eN 1204 Fluid.

Высокое значение тангенса угла диэлектрических потерь можно объяснить достаточно высокой вязкостью и повышенной температурой застывания, наличием в масле высокомолекулярных триглицеридов, большого числа полярных продуктов, а также влаги.

Таким образом, для стабилизации рапсового масла эффективны следующие антиоксиданты:

- БФ-5 0,5 % масс;
- смесь АО 0,5 % по массе (ОМ – 0,167 % мас; АГ-2 – 0,167 % мас; БФ-5 – 0,167% мас).

Выводы

1. Выявлено, что устойчивость рапсового масла к окислению снижается с увеличением содержания в БФ-5 продукта его окисления ДФХ. В связи с достаточно большой вязкостью и высокой

температурой застывания, наличием полярных продуктов, в том числе воды, стандартное товарное рапсовое масло не соответствует нормам на подготовленное к заливке в оборудование и, отчасти (по $\text{tg}\delta$), на эксплуатационное трансформаторное масло.

2. Результаты, полученные при исследовании окисления рапсового масла, могут быть использованы при разработке технологии приготовления трансформаторных масел на основе растительного сырья. Таким образом, в перспективе возможно замещение трансформаторного масла MIDEL eN 1204 Fluid на отечественное трансформаторное масло, изготовленное с добавлением антиоксиданта БФ-5.

Список литературы

1. **Растительные масла жирные.** БСЭ. Т. 28. М., 2015.
2. **Паронян В.** Технология жиров и жирозаменителей. М.: ДеЛи принт, 2006.
3. **Tan C.P., Che Man Y.B.** Recent developments in differential scanning calorimetry for assessing oxidative deterioration of vegetable oils. 2002. Trends in Food Science & Technology.
4. **Lednicer D., Hauser Ch.R.** N,N-Dimethylaminomethylferrocene methiodide. Organic Syntheses, Coll. 1973. Vol. 5; 1960. Vol. 40.
5. **ГОСТ Р 55065-2012.** Антиоксиданты фенольного типа. Агидол-2.
6. **Ахмадуллин Р.М., Гатиятуллин Д.Р., Васильев Л.А., Ахмадуллина А.Г., Мукменёва Н.А., Черезова Е.Н., Мингшу Йанг.** Эффективность 4,4'-бис(2,6-ди-трет-бутилфенол)а при стабилизации изопренового каучука и полипропилена // Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. Вып. 5.
7. **Akhmadullin R.M., Galiev M.F., Nugumano-va G.N., Cherezova E.N., Gazizov A.S., Verizhnikov L.V., Akhmadullina A.G., Diachkov I.M.** Synthesis and antioxidant properties of bis(3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)propyl)phosphate / Phosphorus, Sulfur, and Silicon and The Related Elements. 2021.
8. **ASTM D 3895-07.** Standard Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry.
9. **ISO 11357-6.** Differential scanning calorimetry (DSC). Determination of oxidation induction time (isothermal OIT) and oxidation induction temperature (dynamic OIT).
10. **Новаков И.А., Ваниев М.А., Сидоренко Н.В., Медведев Г.В., Бахир О.В., Гусев Д.О.** Влияние стабилизаторов на индукционное время окисления полидиуретанов // Известия ВолгГТУ. 2016. №4 (183).