

Helena Słowikowska*, Jelena Wasiukowa*, Barbara Goca**

DIAGNOSTYKA STARZENIA CIEPLNEGO ELEKTROENERGETYCZNYCH TRANSFORMATORÓW OLEJOWYCH

Streszczenie: Przeprowadzono badania zawartości tlenu i dwutlenku węgla oraz związków furanu rozpuszczonych w oleju transformatorowym w warunkach starzenia cieplnego układów elektroizolacyjnych papierowo-olejowych w skali laboratoryjnej oraz w próbkach olejów pobieranych z transformatorów pracujących. Tlenki węgla analizowano za pomocą chromatografii gazowej. Analizę związków furanu wykonywano przy użyciu chromatografii cieczowej. Wykazano pełną przydatność analizy związków furanu w diagnostyce transformatorów olejowych do jednoznacznego stwierdzenia starzenia cieplnego izolacji celulozowej. Wyniki pomiarów porównano z rezultatami prac innych autorów.

Słowa kluczowe: transformatory elektroenergetyczne, układ izolacyjny, starzenie cieplne

1. Wstęp

Do podstawowych zjawisk powodujących degradację układu izolacyjnego w olejowych transformatorach elektroenergetycznych należą jak wiadomo, zarówno wyłączenia elektryczne o różnej intensywności, jak i narażenia cieplne. W miejscu występowania narażenia następuje rozkład chemiczny, któremu towarzyszy wydzielanie się lotnych związków gazowych. Ich analiza umożliwia ocenę charakteru występującego zagrożenia oraz jego intensywność. Analiza o tym charakterze stanowi rutynową metodę diagnozowania transformatorów olejowych. Jest ona wykonywana, począwszy od lat 70-tych, za pomocą chromatografii gazowej.

* Instytut Elektrotechniki, Zakład Wysokich Napięć, Warszawa

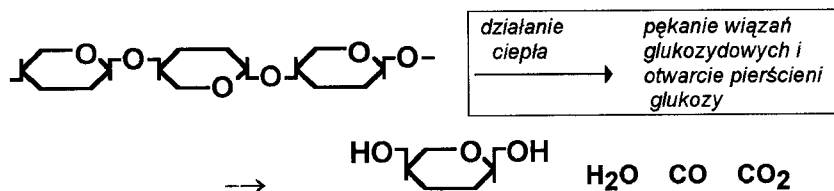
** Wojskowa Akademia Techniczna WAT, Warszawa

Jak do niedawna sądzono, symptomem procesu starzenia izolacji celulozowej są przede wszystkim tlenki węgla: CO i CO₂. Nagromadzone z upływem lat doświadczenia wykazały jednak znaczny stopień niepewności oceny występujących zjawisk w oparciu o stężenie ww. związków w oleju, jak i wzajemny ich stosunek. Jak bowiem stwierdzono, tlenowe związki węgla mogą tworzyć się zarówno z rozkładu papieru jak i innych materiałów organicznych, nie są więc specyficznymi dla starzenia izolacji celulozowej [1]. Na tworzenie się tlenków węgla wywierają ponadto wpływ takie czynniki jak: obecny w oleju tlen oraz wilgoć jak również temperatura pracy transformatora [2].

Trudności w interpretacji wynikające z ww. przesłanek oraz niejednoznaczność oceny wyników pomiarów w przypadku jednoczesnego występowania zagrożeń o różnym charakterze sprawiły, iż w ostatnich latach podjęta została inicjatywa rozszerzenia zakresu badanych związków. Sprzyjało tej inicjatywie wprowadzenie nowych technik pomiarowych, w tym przede wszystkim chromatografii cieczowej. Dzięki zastosowaniu tej metody stwierdzono, iż wśród produktów destrukcji celulozy występują specyficzne dla tego procesu związki furanu.

2. Procesy chemiczne towarzyszące degradacji celulozy

Celuloza, jak wiadomo, jest naturalnym polimerem którego łańcuchy zbudowane są z molekuł glukozy powiązanych ze sobą wiązaniami glikozydowymi. Proces degradacji cieplnej prowadzi w głównej mierze do przerywania łańcuchów i w konsekwencji — do ich skracania. Efektem procesu staje się przy tym wzrost liczby molekuł monomeru — glukozy, pojawiają się ponadto cząsteczki wody, tlenków węgla oraz kwasów organicznych (rys. 1).



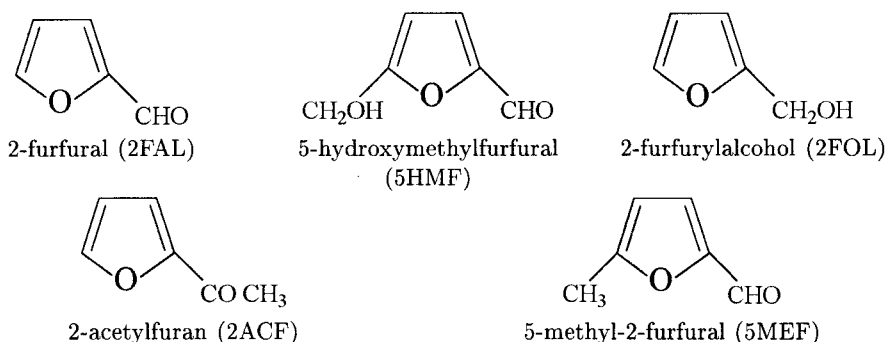
Rys. 1. Degradacja cieplna celulozy

Wysoka polarność molekuł glukozy sprawia, że pozostają one w papierze podlegając częściowo dalszej destrukcji. Wśród wytwarzanych w tych warunkach wtórnych produktów reakcji powstają związki furanu. Ich budowę oraz nazewnictwo racjonalne, jak i umowne przedstawia rysunek 2 [3].

Jako pierwszy tworzy się zwykle 5-hydroksymetylo-2-furfural (5HMF). Obecność wilgoci i tlenu sprzyja tworzeniu się dalszych pochodnych.

Do podstawowych zagadnień, które wymagały wnikliwego zbadania należały przede wszystkim:

- a) właściwości poszczególnych związków furanu w nawiązaniu do warunków pracy transformatora — w tym przede wszystkim: ich rozpuszczalności w oleju, trwałości



Rys. 2. Budowa i nazewnictwo związków furanu [3]

do temperatur nie przekraczających 110°C oraz odporności na działanie tlenu i wilgoci [4],

- b) współzależności pomiędzy ilością wytwarzanych związków furanu i podstawowymi wskaźnikami starzenia izolacji papierowej, tj. stopniem polimeryzacji papieru DP i wytrzymałością mechaniczną papieru na zerwanie W, jak również — z ilością wydzielanych CO i CO₂ [5, 6, 7].

Co do pierwszej grupy zagadnień doświadczenia jakie przeprowadzono w szeregu laboratoriów w skali laboratoryjnej, które następnie poddano dyskusji w Komitecie 15 CIGRE doprowadziły do sformułowania następujących wniosków:

- w oleju występują przede wszystkim 2FAL, 2ACF oraz 5MEF, pozostałe związki tj. 2FOL i 5HMF pozostają głównie w izolacji celulozowej (tab. 1)

Tabela 1. Współczynniki podziału dla związków furanu pomiędzy olej i papier [3]

Rodzaj związku	Temperatura stanu równowagi		
	25°C	70°C	90°C
2FAL	0,217	0,190	0,186
2ACF	0,612	0,376	0,355
5MEF	0,484	0,294	0,298
2FOL	0,026	0,077	0,041
5HMF	0,0008	0,0035	0,0023

- w nieobecności tlenu, do 110°C nie obserwuje się zmian stężenia żadnego ze związków furanu w funkcji temperatury,
- obecność tlenu wywiera różny wpływ na trwałość poszczególnych związków furanu. Ich uszeregowanie, począwszy od związku o najmniejszej trwałości, można przedstawić następująco:

$$2FOL > 5HMF > 2FAL > 5MEF > 2ACF \quad [3, 4]$$
- 2FAL i 5HMF występują zwykle w oleju w ilościach największych, toteż uwzględniając ich właściwości wymienione powyżej, uznane zostały za najbardziej odporno-

wiednie wskaźniki degradacji celulozy [5]. Część autorów proponuje nawet ograniczenie do posługiwania się wyłącznie jednym z ww. związków tj. 2FAL [6].

Zależnościom pomiędzy stężeniem 2FAL, CO i CO₂ oraz zmianami wartości DP celulozy w warunkach starzenia cieplnego poświęcone zostały prace Grupy Zadaniowej Komitetu 15 CIGRE w latach 1994–1996 [6]. Prowadzono je w skali laboratoryjnej, w hermetyzowanych układach papierowo-olejowych. W wyniku tych prac stwierdzono: „Przebieg zmian stężenia 2FAL i tlenków węgla wykazuje różnice; w okresie początkowym starzenia pomimo szybkiego wzrostu stężenia gazów CO i CO₂ w oleju, 2FAL nie występuje. W miarę zaawansowania procesu występuje tendencja do ustalania się ilości CO i CO₂, podczas gdy stężenie zarówno 2FAL, jak i pozostałych związków furanu ulega wyraźnemu wzrostowi”.

Powyższy brak zgodności, w szczególności w okresie początkowym starzenia dotyczy również DP, którego spadek wartości na początku jest znacznie szybszy aniżeli w późniejszym okresie.

Jako przyczynę odmiennego przebiegu zmian stężeń obu rodzajów związków upatruje się różnice w charakterze zmian strukturalnych zachodzących w celulozie w okresie początkowym starzenia i bardziej zaawansowanym. Proces starzenia inicjowany jest przez przerywanie wiązań najsłabszych (Van der Waalsa oraz wodorowych) [7]; jak się przypuszcza — zrywaniu tych wiązań nie towarzyszy uwalnianie się molekuł glukozy, będących prekursorem związków furanu [6].

Z chwilą pojawienia się 2FAL i 5HMF zależności pomiędzy logarytmem stężenia obu ww. związków (obecnych zarówno w papierze jak i oleju) oraz stopniem polimeryzacji DP mają charakter liniowy, przy czym obecność wilgoci i tlenu wywiera wpływ na nachylenie tej charakterystyki.

Badania transformatorów potwierdzają wzrost zawartości związków furanu w miarę rozwoju starzenia przy czym nie zawsze pokrywa się on z zawartością CO i CO₂ [8]. Za przykład mogą posłużyć wyniki badania przekładników prądowych zainstalowanych w latach 50-tych (tab. 2).

Tabela 2. Wyniki pomiarów przekładników prądowych [8]

Przekładnik	CO	CO ₂	2FAL	5HMF
1.	737	3630	16,3	3,4
2.	1470	8160	7,4	2,3
3.	427	2710	7,0	2,0
4.	534	3090	11,3	1,3

Po odstawieniu z eksploatacji 3-ci przekładnik został rozebrany; mimo niskiej zawartości związków węgla stwierdzono, iż wewnętrzne warstwy papieru w ok. 20% uległy zwęgleniu, a DP pozostałych warstw nie przekraczała 300, co wskazywało na wyraźne obniżenie własności mechanicznych papieru.

Mając powyższe na względzie, w ramach dalszych prac CIGRE uznano za zasadne wykonywanie pomiarów związków furanu, rozpuszczonych w olejach transformatorowych, w szczególności 2FAL, w celu dokonania oceny zasięgu zjawiska występowania przegrzań izolacji celulozowej transformatorów pracujących.

Decyzję tę poprzedzono badaniem przeszło 5000 transformatorów o różnych napięciach i mocach oraz różnym okresie pracy. Na ich podstawie wykazano co następuje: — mieralne ilości furfuralu w 30% zbadanych transformatorów a w szczególności w transformatorach pracujących powyżej 10 lat; w tej grupie transformatorów mieralne ilości furfuralu wykazywano w ok. 60% jednostek, w tym przede wszystkim w transformatorach małej mocy.

W dalszym ciągu przewidywane jest gromadzenie danych z pomiarów związków furanu ze szczególnym uwzględnieniem 2FAL.

Przedmiotem prac podjętych w Zakładzie Wysokich Napięć Instytutu Elektrotechniki przy współpracy z Wojskową Akademią Techniczną było opracowanie metodyki badań związków furanu [9] oraz badania nad tworzeniem się związków furanu w modelach izolacji papierowo-olejowych poddanych starzeniu cieplnemu.

3. Badania własne

3.1. Aparatura i materiały

Modele laboratoryjne układu izolacyjnego transformatorów olejowych objętości 300 ml: papier elektroizolacyjny transformatorowy o grubości 0,08 mm i gramaturze 4,5 g/m², olej transformatorowy odgazowany i odwilgocony do zawartości wody ok. 5 ppm. Stosunek wagowy izolacji papierowej do oleju — 7% i 14% wagowych.

Pomiary składu gazów oraz zawartości związków furanu przeprowadzano stosując aparaturę pomiarową:

- chromatograf gazowy SRI Instruments 8610C, USA, z kolumną pakowaną ϕ 4 mm, wypełnioną Parapak Q, wyposażony w detektor FID z metanizerem,
- chromatograf cieczowy Pye Unicam wyposażony w kolumnę Eurospher 100-C-18, 7 μ m, o wymiarach 250×4mm. Stosowano detektor UV o zmiennej długości fali.

3.2. Warunki prób starzeniowych

Próby starzenia cieplnego prowadzono w temperaturze 140°C, przez okres od 24 do ok. 300 godzin.

Przyjęte w badaniach: temperatura starzenia oraz czas trwania narażenia nie powodowały przekroczenia dopuszczalnych dla warunków pracy transformatorów wartości: wytrzymałości mechanicznej na zrywanie (minimum 30% wartości wyjściowej), liczby kwasowej oleju poniżej 0,1 mg KOH/g) oraz wody (poniżej 40 ppm wag.).

3.3. Analiza chromatograficzna

Oznaczanie zawartości tlenków węgla rozpuszczonych w oleju. Do oznaczania tlenków węgla rozpuszczonych w oleju zastosowano metodę „strippingu” zgodnie z wymaganiami normy międzynarodowej IEC [10].

Próbki oleju o objętości 1,5 ml, pobierane z ampuł szklanych, wstrzykiwano do szklanego naczynia umieszczonego na drodze przepływu gazu nośnego. W wyniku

barbotażu następowało uwalnianie gazów z oleju i przenoszone do kolumny chromatograficznej.

Metodyka oznaczania zawartości związków furanu. Przygotowywanie próbek przeprowadzano poprzez ekstrakcję acetonitrylem zgodnie z Publikacją 1198 IEC [11]. W ekstraktach oznaczano: 5HMF, 2FOL, 2FAL, 2ACF i 5MEF.

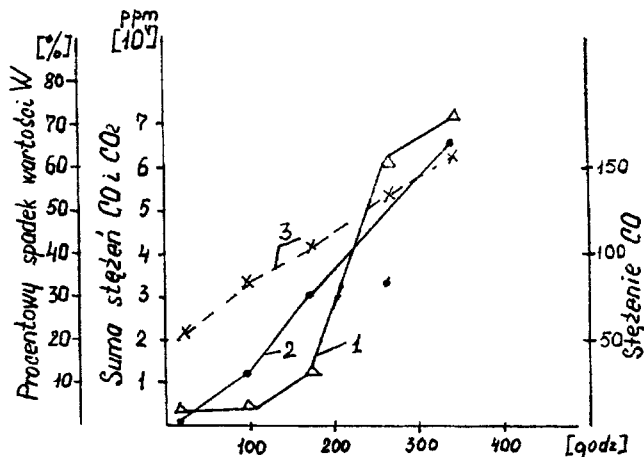
W pomiarze chromatograficznym jako fazę ruchomą stosowano mieszaninę metanolu i wody (20:80) z prędkością przepływu 0,5 ml/min. Stosowano detektor UV o zmiennej długości fali. Badane związki wykrywano przy długości fali 276 i 215 nm.

4. Wyniki badań i ich dyskusja

4.1. Badania laboratoryjne

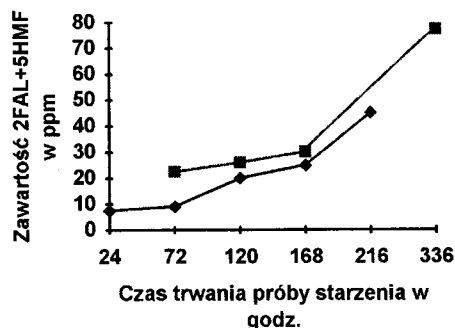
Uzyskane w badaniach wyniki pomiarów zawiera tabela 3 oraz rysunki 3 i 4. Na ich podstawie stwierdzono co następuje:

- podobnie jak wykazano w pracach innych autorów, wśród oznaczanych związków rozpuszczonych w oleju dominującym okazał się 2FAL; jego stężenie w warunkach prób laboratoryjnych przyspieszonego starzenia, kształtowało się na poziomie od kilku do kilkudziesięciu $\mu\text{g/l}$; stężenia na poziomie pojedynczych $\mu\text{g/l}$ wykazywał 5HMF, najniższe z mierzonych wartości dotyczył 2FOL. Wykrywalność wynosiła od 0,01 do 0,03 $\mu\text{g/l}$,
- zgodnie z pracami prezentowanymi na obradach CIGRE [6] udział CO i CO₂ w oleju wykazywał wzrost zbliżony do liniowego z wyjątkiem początkowego okresu starzenia, w którym intensywność tworzenia się gazów, w szczególności CO, była mniejsza (rys. 3),



Rys. 3. Zmiana stężenia CO (krzywa 1), sumy CO i CO₂ (krzywa 2) oraz zmiany wytrzymałości mechanicznej papieru W (krzywa 3)

- jeśli chodzi o związki furanu — w szczególności 2FAL i 5HMF — możliwe było rozróżnienie 2 etapów wzrostu stężenia związków furanu w oleju: stężenie utrzymujące się na niższym poziomie w początkowym okresie starzenia (quasi-stabilizacja) a następnie — wyraźny wzrost przy zaawansowaniu procesu starzenia (rys. 4). I w tym przypadku przebieg zmian pokrywał się z wynikami badań uzyskanymi w innych laboratoriach [4, 5].



Rys. 4. Zmiany stężenia 2FAL i 5HMF podczas starzenia ciepłego modeli w temperaturze 140°C przy zawartości papieru 7% i 14%

4.2. Pomiar olejów transformatorów z eksploatacji

Rozpatrzono przypadki transformatorów pracujących, w których ocena charakteru narażenia w oparciu o stężenie tlenków węgla w oleju nie była jednoznaczna. Badania rozszerzono o pomiar związków furanu. Ich wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki badania transformatorów

Nr. kol.	Wyniki analizy gazów rozpuszczonych w olejach				Wyniki oznaczeń związków furanu w $\mu\text{g/l}$				
	powietrze w %	CO ₂ ppm	CO ppm	H ₂ +C _x H _y ppm	2FAL	5HMF	2ACF	5MEF	2FOL
1	5,9	651	<50	428	brak	brak	brak	brak	brak
2	7,7	<100	4118	2286	jw.	jw.	jw.	jw.	jw.
3	5,6	7841	8251	3347	jw.	jw.	jw.	jw.	jw.
4	8,5	3791	395	3790	jw.	jw.	jw.	jw.	jw.
5	3,3	14858	225	923	jw.	jw.	jw.	jw.	jw.
6	7,5	8603	660	1055	3,0	0,88	0,1	0,5	0,07
7	5,7	12422	388	608	3,38	0,48	0,2	0,6	0,09
8*	5,4	23238	570	501	brak	brak	brak	0,39	brak

* — liczba kwasowa oleju $L_k = 0,121 \text{ mg/g}$

W 5-ciu przypadkach (poz. 1-5 w tabeli 3) nie stwierdzono mierzalnych ilości związków furanu. Wynik ten umożliwił wykluczenie wystąpienia przegrzania izolacji

papierowej; obecność dużych stężeń tlenków węgla w tych przypadkach należało wiązać z narażeniami o charakterze elektrycznym. Jak wykazały wcześniejsze prace [7] wyładowaniom elektrycznym towarzyszy również występowanie związków furanu, wysoka temperatura narażenia sprawia jednak, iż ulegają one natychmiastowemu rozkładowi.

Wyniki pomiarów kolejnych 2 transformatorów, (poz. 6 i 7 w tabeli 3) wykazały obecność tlenków węgla o stężeniu niższym od zarejestrowanych powyżej. W obu przypadkach obecność związków furanu, w tym 2FAL o znacznym stężeniu, jednoznacznie wykazały ciepły charakter procesu zachodzącego w izolacji papierowej.

W obecności silnie zestarzonego oleju, którego liczba kwasowa przekroczyła 0,1 mg KOH/g (poz. 8 w tabeli 3), jedynie mierzalnym związkiem furanu okazał się 5MEF. Można przypuszczać, że mamy w tym przypadku do czynienia z niekorzystnym wpływem produktów starzenia oleju na trwałość tych związków. Dalsze badania w tym zakresie są w toku.

5. Wnioski

Opracowana w ZWN/IEL przy współpracy z WAT metoda pomiaru związków furanu przy zastosowaniu chromatografii cieczowej, umożliwia ocenę ilościową 5-ciu związków rozpatrywanych w badaniach diagnostycznych transformatorów

Uzyskane wykrywalności ($\leq 0,03 \mu\text{g/l}$) są zgodne z otrzymanymi przez innych autorów.

Potwierdzony został wzrost dynamiki tworzenia się 2FAL charakterystyczny dla rozwoju procesu starzenia izolacji celulozowej transformatorów, jak również nieliniowa zależność pomiędzy sumą stężeń CO i CO₂ i zawartością związków furanu.

Przebieg zmian stężenia związków furanu w oleju, okazał się charakterystyczny dla procesu starzenia cieplnego układu papier-olej bez względu na udział występującej izolacji papierowej.

Wykazano przydatność stosowania pomiaru związków furanu w diagnostyce transformatorów olejowych.

W odróżnieniu od przyjętych ostatnio koncepcji ograniczania się do pomiaru 2FAL autorzy postulują śledzenie wszystkich, występujących w oleju związków furanu tak długo, jak długo nie zostaną w pełni rozpoznane czynniki mające wpływ na ich obecność, w tym m.in. kwasowość oleju.

Zaobserwowany wpływ kwaśnych produktów starzenia oleju na rozkład związków furanu wymaga szerszych badań.

Literatura

- [1] **Lawson W.G., Simons M.A., Gale P.H.:** *Thermal aging of Cellulose Paper Insulation.* IEEE Trans. EI-12, No. 1, pp. 61-66, 1977
- [2] **Morison E.L.:** *Evaluation of the Thermal Stability of Electrical Insulating Paper.* IEEE Trans., EI-3, pp. 76, 1968

- [3] **Allan D. M.** and **Jones C.F.:** *Thermal-Oxidative Stability and Oil-Paper Coefficients of Selected Model Furan Compounds at Practical Temperatures.* XIX Intern. Symp. ISH, August 28 – September 1, 1995
- [4] **Unsworth J., Mitchell F.:** *Degradation of Electrical Insulating Paper Monitored using High Performance Liquid Chromatography.* IEEE Trans. Electr. Insul., 25, August 1991
- [5] **Ali M., Eley C., Emsley A. M., Heywood R., Xaio X.:** *Measuring and Understanding the Ageing of Kraft Insulating Paper in Power Transformers.* IEEE Electr. Mag., 1996
- [6] **de Pablo A.:** *Report on the Activities of Task Force 03. Application of Liquid Chromatography.* Working Group 15.01. Paris, 1996, prace niepublikowane
- [7] **Słowikowska H.:** *Analiza procesu starzenia cieplnego elektroizolacyjnych papierów nawojowych w układach olejowych z uwzględnieniem metody spektroskopii w podczerwieni.* Praca doktorska realizowana w Instytucie Elektrotechniki, 1984
- [8] **Samat A. J., Spicar E.:** *Application of HPLC Oil Analysis for Controlling Factory Tests of Large Power Transformers.* Proc. CIGRE Conf., Paris, 1988, Paper 15-08
- [9] **Słowikowska H., Goca B., Wasiukowa J., Błądek J.:** *Zastosowanie metod chromatograficznych w ocenie starzenia cieplnego izolacji celulozowej transformatorów olejowych.* Chemia Analityczna (Polish Academy of Sciences Committee on Anal. Chem., 1997 (w druku)
- [10] *Guide for the sampling of gases and of the oil from oil-filled electrical equipment and for the analysis of free and dissolved gases.* Publikacja 567 IEC, Second edition, 1992-07
- [11] *Mineral insulating oils. Methods for the determination of 2-furfural and related compounds.* Publikacja 1198 IEC, First edition 1993-09