

Jerzy Wodziński*

ZWIĄZKI FURANU W DIAGNOSTYCE TRANSFORMATORÓW

Streszczenie: W referacie przeanalizowano możliwości zastosowania związków furanu do oceny zmian starzeniowych zachodzących w izolacji celulozowej transformatora. Z punktu widzenia koncentracji, stabilności i właściwości metrologicznych najlepiej do celów diagnostycznych nadaje się aldehyd furfurylowy (furfural).

Słowa kluczowe: diagnostyka, celuloza, związki furanu, furfural, kolorymetria trójchromatyczna

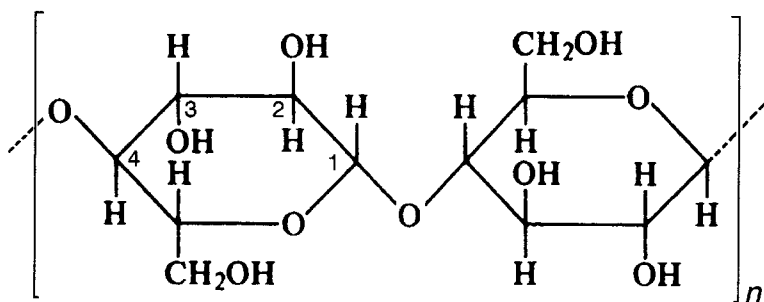
1. Wstęp

Ocena stanu izolacji olejowej transformatora w czasie eksploatacji, analiza przyczyn defektów a także prognozowanie dalszej jego eksploatacji należy obecnie do rutynowych działań. Prowadzona jest bądź okresowo bądź w systemie on-line. Wypracowane metody diagnozowania oparte na analizie wzajemnych relacji pomiędzy wybranymi składnikami gazów rozpuszczonych w oleju, pozwalają w miarę dokładnie przewidzieć dalsze losy transformatora. Znacznie większe trudności sprawia ocena izolacji celulozowej. W czasie normalnej eksploatacji jest niedostępna. Również w czasie przeglądów próbki mogą być pobrane tylko z miejsc dostępnych. A więc niekiedy nie najbardziej zdegradowanych. W celu określenia średniego stopnia polimeryzacji należy pobrać próbki o odpowiednio dużej masie. Stanowi to również problem nawet wtedy, jeśli mogą to być mikropróbki [1]. Zwrócono więc uwagę na produkty związane ze starzeniem celulozy. Produkty gazowe, takie jak CO i CO₂, jakkolwiek bezpośrednio związane z procesem starzenia wyrobów celulozowych, nie mają w tym przypadku zbyt wielkiej wartości diagnostycznej. Stanowią bowiem także produkt starzenia oleju transformatorowego. Wartość taką mają związki furanu, których zawartość w oleju ma związek tylko z degradacją celulozy.

* Politechnika Łódzka, Katedra Wysokich Napięć, ul. B. Stefanowskiego 18/22, 90-924 Łódź

2. Starzenie celulozy

Celuloza jest wielocukrem o budowie łańcuchowej. Łańcuch składa się głównie z $n = 2000 \div 3000$ powiązanych β -glikozydowo reszt glikozy. Wraz z celulozą występują zwykle inne wielocukry, z których dwa są pentozanami [4]. Średni stopień polimeryzacji materiałów celulozowych stosowanych w układach izolacyjnych transformatorów wynosi ok. $n_{\text{sr}} = 1500$. Pod wpływem działania temperatury i wyładowań niezupełnych celuloza ulega depolimeryzacji. W znacznym stopniu przyspiesza ją obecność tlenu i cząstek wody. Proces ten jest związany przede wszystkim z pogarszaniem się właściwości mechanicznych wyrobów celulozowych. Przy średnim stopniu polimeryzacji 150 papier izolacyjny traci zupełnie wytrzymałość mechaniczną (rozsypuje się). W tym zjawisku upatruje się głównego niebezpieczeństwa dla układu izolacyjnego transformatora, bowiem wytrzymałość dielektryczna początkowo nie ulega zauważalnemu zmniejszeniu. Znaczne obniżenie właściwości mechanicznych w połączeniu z działaniem sił zwarciovych może prowadzić do rozluźnienia uzwojeń a w dalszej konsekwencji do zwarć itp.



Rys. 1. Jednostka monomerowa celulozy

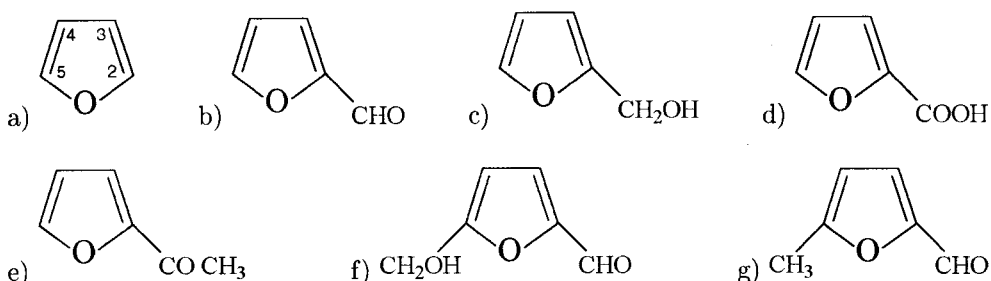
W procesie starzenia celulozy powstają różne związki chemiczne w tym także wolne rodniki, które następnie wchodzi w różnego rodzaju reakcje. Jak wynika z badań przy zastosowaniu elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR) w procesie termicznego starzenia izolacji celulozowej otrzymuje się widmo charakterystyczne dla rodników alkoksylowych powstających w wyniku zerwania pierścienia w pozycji C1 lub C4 jednostki glikozydowej (rys. 1). Przy starzeniu pod wpływem wyładowań niezupełnych w warstwie izolacji, na którą działają bezpośrednio wyładowania oprócz sygnału związanego z procesem termicznym pojawiają się składowe związane z procesem radiacyjno-fotochemicznym. Może to być wynik obecności rodnika nadtlenkowego bądź indywiduów paramagnetycznych powstałych w wyniku oderwania atomu wodoru w pozycji C2, C3 lub C4 (rys. 2) [10]. Rodniki charakteryzują się określoną trwałością termiczną. Zanikają wchodząc w reakcje chemiczne drugiego rzędu: rekombinacji i dysproporcjonacji. W [10] podano stałą czasową zaniku rodników powstałych w wyniku starzenia cieplnego. W temperaturze 20°C wynosiła ona ok. 50 godz.



Rys. 2. Widmo EPR celulozy starzonej termicznie (a) i pod wpływem wyladowań niezupełnych (b) [10]

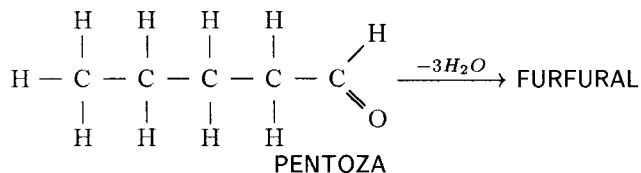
3. Związki furanu

W procesie starzenia celulozy może pojawiać się 6 różnych związków furanu (rys. 3).



Rys. 3. Furan (a) i jego pochodne: b) aldehyd furfurylowy (furfural), c) alkohol furfurylowy, d) kwas furano-2-karboksylowy, e) 2-acetylfurfural, f) 5-hydroxymetylofurfural, g) 5-metylofurfural [4, 9, 11]

Ich powstanie to wynik reakcji między produktami degradacji celulozy: wolnymi molekułami glikozy, drobinami wody, tlenkami węgla, kwasami organicznymi i wspomnianymi wyżej rodnikami [2]. Umsworth [11] podaje przykłady takich reakcji a jedną z nich prowadzącą do 5-hydroxymetylofurfuralu omawia bardziej szczegółowo. Pochodne furanu mogą być także generowane w wyniku reakcji chemicznych, w których biorą udział pentozany a więc nie sama celuloza. W wyniku hydrolizy otrzymuje się pentozę a dalej aldehyd furfurylowy (furfural). Taką możliwość ilustruje rysunek 4 [4].



Rys. 4. Reakcja przemiany pentozy w furfural

Z badań starzeniowych prowadzonych na próbkach wynika, że występuje wyraźna zależność pomiędzy zawartością pochodnych furanu (przede wszystkim furfuralu) a średnim stopniem polimeryzacji [5, 6, 7, 9]. Istnieje więc potencjalna możliwość wykorzystania tego związku do śledzenia i oceny stanu izolacji celulozowej transformatora w okresie jego eksploatacji.

4. Wartość diagnostyczna pochodnych furanu

Wartość diagnostyczna poszczególnych pochodnych jest związana z takimi cechami jak:

- wydajność źródła generującego dany związek,
- stabilność cieplna,
- odporność na reakcje utleniania,
- odporność na wpływ wilgoci zwartej w celulozie i oleju.

W przypadku pierwszym największą koncentrację przy badaniach modelowych i w badanych transformatorach uzyskuje się dla furfuralu i 5-hydroxymetylofurfuralu. Z badań prowadzonych przez Umswortha [11] wynika, że furfural pojawia się w znaczącej ilości (2 ppm) w starzonym papierze w temperaturze 110°C już po 100h ekspozycji. Koncentracja drugiego jest na ogół mniejsza średnio pięciokrotnie. Koncentracja pozostałych pochodnych jest jeszcze mniejsza [7, 9].

Ocena stabilności termicznej jest dość rozbieżna. Według Allana [2] przy temperaturze 110°C (bez obecności tlenu) nie obserwuje się praktycznie zmian koncentracji pochodnych furanu w oleju transformatorowym. Natomiast wg [11] najmniej stabilny jest kwas furano-2-karboksylowy, najbardziej zaś acetylofurfural i metylofurfural. Natomiast [9] podaje, że trwałość cieplna pochodnych furanu można uszeregować: alkohol furfurylowy > 5-hydroxymetylofurfural > furfural > 5-metylofurfural = acetylofurfural.

Tlen zawarty zarówno w wyrobach celulozowych jak i w oleju, ze względu na swoją reaktywność także w stosunku do pochodnych furanu, wpływa w istotny sposób na ich koncentrację [2, 9]. Najłatwiej wchodzi w proces utleniania alkohol furfurylowy. Szybkość zaniku jest silnie związana z temperaturą. Podobnie choć wolniej zanika 5-hydroxymetylofurfural. Furfural należy do pochodnych, które słabo reagują na obecność tlenu. Jest to dość nieoczekiwany rezultat. Aldehydy bowiem dość łatwo utleniają się do kwasów. Można przypuszczać, że ubytki furfuralu są uzupełniane na drodze utleniania alkoholu furfurylowego. Pozostałe związki słabo reagują na obecność tlenu.

Woda zawarta w oleju i celulozie ma również znaczący wpływ na generację i zmiany w koncentracji pochodnych furanu (hydroliza). Z tego względu wyniki pomiarów uzyskanych w transformatorach o różnej ochronie przed wpływem wilgoci mogą się w istotny sposób różnić przy tym samym narażeniu izolacji celulozowej.

Z podanych wyżej uwag wynika, że z punktu widzenia generacji, trwałości i wyraźnego powiązania ze średnim stopniem polimeryzacji aldehyd furfurylowy najlepiej nadaje się do oceny procesów starzeniowych zachodzących w izolacji stałej transformatorów.

5. Właściwości i pomiar aldehydu furfurylowego

Pochodna furanu aldehyd furfurylowy (furfural) jest jednym z najprostszych aldehydów heterocyklicznych. Ma konsystencję oleistą. Temperatura wrzenia 162°C. Łatwo rozpuszcza się w wodzie, alkoholu i eterze. Z octanem aniliny daje żółte a chlorowodorkiem aniliny czerwone zabarwienie.

Pomiaru koncentracji furfuralu można dokonać stosując chromatograf cieczowy bądź spektrometr masowy. Są to metody, przy użyciu których można określić koncentracje wszystkich pochodnych furanu, o ile przekraczają one próg czułości tych metod. Jednak są to metody pracochłonne, wymagające kosztownego oprzyrządowania i wysoko kwalifikowanej obsługi. Znacznie prostszą metodą, wykorzystującą właściwość zmiany barwy pod wpływem związków aniliny, jest metoda kolorymetrii trójkromatycznej przy użyciu dwuwiązkowego spektrofotometru [3, 8, 11]. Najczęściej stosuje się w tym celu dwuwiązkowe spektrofotometri. Pozwalają one na porównanie ze sobą dwóch strumieni świetlnych:

1. przechodzącego przez wzorec o znanej koncentracji furfuralu,
2. przechodzącego przez badaną próbkę [8].

Zdolność rozdzielcza tego typu przyrządów $\Delta\lambda = 1 \div 0,1 \text{ nm}$, co odpowiada względnej rozdzielczości widmowej $\lambda/\Delta\lambda = 10^3$. Czułość metody sięga do 0,1 ppm. Jest więc porównywalna z poprzednimi. Przygotowanie właściwych wzorców jest dość proste. Muszą jednak być chronione przed światłem i nie mogą być zbyt długo przechowywane. Dotyczy to szczególnie małych koncentracji furfuralu. Zaleca się preparowanie ich bezpośrednio przed pomiarem [8].

6. Wnioski wypływające z badań starzenia izolacji stałej transformatora przy zastosowaniu pomiaru koncentracji furfuralu w oleju

Ustalenie kryteriów liczbowych, które pozwoliłyby ocenić, podobnie jak w przypadku starzenia oleju, stan izolacji stałej w eksploatowanym transformatorze, napotyka jak dotąd, na poważne trudności. Zawartość bowiem pochodnych furanu rozpuszczonych w oleju zależy od wielu czynników, które ze starzeniem celulozy jako takim nie mają nic albo niewiele wspólnego (konstrukcja, znamionowa moc i napięcie itp.). Przy nielicznych ale silnie degradowanych termicznie gorących punktach, wzrost koncentracji furfuralu niekoniecznie w krótkim czasie musi w zauważalny sposób wzrastać. Szczególnie w przypadku, gdy dyfuzja związku z miejsca jego generowania jest utrudniona. Wydaje się, że obecnie należy traktować koncentrację furfuralu, jako pomocniczą wielkość. Przyspieszenie jej wzrostu połączone z przyrostem zawartości np. CO i CO₂ w oleju, może sugerować zaawansowaną degradację izolacji celulozowej transformatora. Za wartość świadczącą o zaawansowanej degradacji przyjmują autorzy publikacji z tej dziedziny zawartość furfuralu na poziomie 5 ppm przy rocznym przyroście 0,1 ppm [7, 9]. Zatem okresowe badanie poziomu i dynamiki wzrostu furfuralu rozpuszczonego w oleju może stanowić cenną wskazówkę dotyczącą proce-

sów starzeniowych zachodzących w izolacji celulozowej transformatora w czasie jego eksploatacji.

Przykładem wyników uzyskanych w eksploatacji są przytoczone w [7] rezultaty badań 5005 transformatorów o różnych mocach, napięciach znamionowych i czasach eksploatacji. Najciekawsze dotyczą zależności koncentracji furfuralu od okresu eksploatacji. Wynika z nich, że koncentracja powyżej 1 ppm występowała w 4,6% transformatorów o krótszej niż 5 lat eksploatacji a w ok. 19% eksploatowanych powyżej 35 lat. Natomiast koncentrację powyżej 5 ppm stwierdzono tylko w ok. 2,5% transformatorów, głównie o najdłuższym okresie pracy.

Literatura

- [1] Allan D. M., Jones C. F.: *New Technique for Small Sample Analysis of Cellulosic Insulation in Power Transformer*. 9th ISH, Graz, 1995, p. 1003-I
- [2] Allan D. M., Jones C. F.: *Thermal — Oxidative Stability and Oil-Paper Partition Coefficients of Selected Model Furan Compounds at Practical Temperatures*. 9th ISH, Graz, 1995, p. 1004-I
- [3] Burton P. J., Carballeira M., Duval M., Fuller C. W., Grahame J., de Pablo A., Spicar E.: *Applications of Liquid Chromatography to the Analysis of Electrical Insulating Materials*, CIGRE, 1988, p. 15–08
- [4] Fieser L. F., Fieser M.: *Chemia organiczna*. PWN, Warszawa, 1958
- [5] Kaźmierski M., Pinkiewicz I.: *Nowoczesna diagnostyka transformatorów energetycznych*. Biul. Instytutu Energetyki, nr 5, 1994, s. 319
- [6] Oommen T. V., Petrie E. M., van Breemen R. B., Haney C. A.: *Analysis of Furanic Compounds from Cellulose Aging by GC-MS and Attempts to Correlate with Degree of Polymerization*, CIGRE, Berlin, 1993, p. 110–09
- [7] De Pablo A., Andersson R., Knab H. J., Pahlavanpour B., Radoux M., Serena E., Tumietti W.: *Furanic Compounds analysis as a Tool for Diagnostic and Maintenance of oil-paper Insulation Systems*, CIGRE, Berlin, 1993, p. 110–09
- [8] Pahlavanpour B., Duffy G.: *Rapid Spectrofotometry Analysis of Furfuraldehyde in transformer oil*, CIGRE, Berlin, 1993, p. 110–11
- [9] Słowikowska H., Słowikowski J.: *Postępy w interpretacji wyników badań chromatograficznych w diagnostyce transformatorów olejowych*. Międzyn. Konf. Transformatorowa, Kolobrzeg 97, Konstrukcja, Produkcja, Eksploatacja, Diagnostyka. Kolobrzeg, 1997, s. 149
- [10] Szczepański i in.: *Degradacja izolacji papierowej impregnowanej i syntetycznej. Wybrane zagadnienia*. PAN Komitet Elektrotechniki. PWN, Warszawa, 1986
- [11] Unsworth J., Mitchell F.: *Degradation of Electrical Insulation Paper Monitored with High Performance Liquid Chromatography*, IEEE Trans. On Electrical Insulation, vol. 25, nr 4, 1990, p. 737

FURANIC COMPOUNDS IN TRANSFORMER DIAGNOSTIC

Application of various furanic compounds to the assessment of ageing development in transformer cellulose insulation has been analysed in this paper. It turned out that furfuralaldehyde is the most suitable from the point of view of stability, concentration and metrological features.