

doi:10.15199/48.2016.10.22

Rozpuszczalność wody w estrze syntetycznym oraz mieszaninie estru z olejem mineralnym w aspekcie suszenia izolacji celulozowej

Streszczenie. W artykule omówiono problematykę rozpuszczalności wody w estrze syntetycznym w aspekcie suszenia izolacji celulozowej transformatora. Zwrócono uwagę na bardzo duże, w stosunku do innych cieczy elektroizolacyjnych, graniczne nasycenie estru syntetycznego wodą. Na podstawie wyników badań, opisanego w artykule eksperymentu, wykazano możliwość zastosowania estru syntetycznego do efektywnego suszenia izolacji celulozowej.

Abstract. The article concerns the water solubility in synthetic ester in aspect of drying of transformer's cellulose insulation. In particular, attention was drawn to the very high water saturation limit of the synthetic ester compared to the other electro-insulating liquids. It was concluded, on the basis of experiment results, that synthetic ester can be used for efficient drying of transformer's cellulose insulation. (**Water solubility in synthetic ester and mixture of ester with mineral oil in aspect of cellulose insulation drying**).

Słowa kluczowe: ester syntetyczny, graniczne nasycenie estru wodą, suszenie izolacji celulozowej, transformator energetyczny.

Keywords: synthetic ester, water saturation limit of ester, drying of cellulose insulation, power transformer.

Wstęp

W ostatnich latach coraz większym zainteresowaniem cieszą się cieczce alternatywne w odniesieniu do oleju mineralnego, do których zaliczyć należy przede wszystkim estry naturalne i syntetyczne. Cieczone te znajdują coraz częściej zastosowanie w transformatorach dystrybucyjnych WN/SN, SN/SN i SN/nN [1]. Sporadycznie cieczone te wykorzystuje się również w transformatorach najwyższych napięć [2, 3].

Rosnącą popularność estrów należy wiązać przede wszystkim z tym, że charakteryzują się one wysoką temperaturą zapłonu par i wysoką temperaturą palenia. Wartości te są znacznie wyższe niż w przypadku oleju mineralnego [3-5]. Z tego właśnie względu estry chętnie są wybierane do transformatorów mających pracować w miejscach, gdzie pożar jest szczególnie groźny.

Inną bardzo istotną zaletą estrów jest ich zdolność do biodegradacji. Ma to fundamentalne znaczenie w przypadku wycieku cieczy z transformatora. Cieczone te nie są toksyczne i szkodliwe dla środowiska wodnego. Z tego względu chętnie są stosowane w transformatorach wykorzystywanych w morskiej energetyce wiatrowej.

Przenikalność elektryczna względna estru (3,2) jest znacznie większa od przenikalności oleju mineralnego (2,2). Zważywszy, że przenikalność elektryczna względna zaimpregnowanej celulozy wynosi około 4,5, to wyższa wartość przenikalności estrów jest niewątpliwie zaletą. W uwarstwionym szeregowo układzie celuloza-ester będzie występował bardziej wyrównany rozkład natężenia pola elektrycznego niż to jest w przypadku układu celuloza-olej mineralny.

Rozważając zalety estrów należy też pamiętać o ich wadach, do których niewątpliwie należy ich dużo większa lepkość w stosunku do oleju mineralnego, co w pewnym stopniu zmniejsza efektywność chłodzenia. Kolejną wadą estrów jest ich cena, która jest kilkukrotnie wyższa od ceny oleju mineralnego.

Bardzo istotną właściwością, którą różnią się estry od oleju mineralnego, jest rozpuszczalność wody. W niniejszym artykule rozpuszczalność wody należy rozumieć jako graniczne nasycenie cieczy elektroizolacyjnej wodą. Z danych dostępnych w literaturze wynika, że największą rozpuszczalnością wody charakteryzuje się ester syntetyczny, następnie ester naturalny a najmniej wody w formie rozpuszczonej może znaleźć się w oleju mineralnym.

Z danych przedstawionych w [6] wynika, że graniczne nasycenie wodą estru syntetycznego, estru naturalnego i oleju mineralnego dla temperatury 20°C wynosi odpowiednio 1758 ppm, 858 ppm i 47 ppm, natomiast dla temperatury 70°C wynosi odpowiednio 3527 ppm, 1928 ppm i 308 ppm.

W literaturze odnaleźć można doniesienia na temat wykorzystania rozpuszczalności wody w cieczkach elektroizolacyjnych do suszenia izolacji celulozowej transformatora. Nadmienić tu należy, że w tradycyjnym układzie izolacyjnym papier-olej mineralny ponad 90% wody znajduje się w izolacji stałej. Dlatego też efektywność suszenia izolacji poprzez ciecz elektroizolacyjną, zależy w znacznym stopniu od rozpuszczalności wody. Z informacji przedstawionych w [7] wynika, że zastosowanie podgrzanego, cyrkulującego oleju mineralnego do suszenia izolacji celulozowej nie jest efektywne, czas suszenia jest bardzo długi i zależy od temperatury cieczy i prędkości jej cyrkulacji.

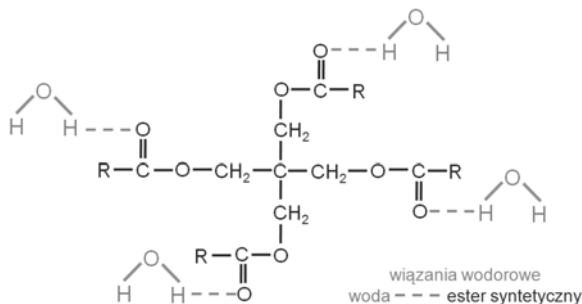
Autorzy pracy [8] opisali efekt osuszenia izolacji celulozowej po wymianie oleju mineralnego na ester naturalny. Dzięki zastosowaniu estru naturalnego możliwe było osuszenie izolacji celulozowej z poziomu 3% do 0,8%. Suszenie to trwało 125 dni, a temperatura izolacji wynosiła 85°C. Niestety w artykule brak jest informacji na temat stosunku masy cieczy do masy celulozy w badanym modelu, co utrudnia wnioskowanie na temat efektywności suszenia.

Poniżej została opisana problematyka rozpuszczalności wody w estrze syntetycznym w aspekcie suszenia izolacji celulozowej transformatora. Do rozważań wybrano ester syntetyczny ze względu na jego większą rozpuszczalność wody w stosunku do innych cieczy transformatorowych.

Graniczne nasycenie wodą estru syntetycznego i mieszaniny estru syntetycznego z olejem mineralnym

Różną rozpuszczalność wody w oleju mineralnym i w estrze syntetycznym należy tłumaczyć różną polarnością cząsteczek wchodzących w skład tych cieczy. Olej mineralny jest cieczą słabo polarną. Natomiast obecne w estrach syntetycznych wiązania estrowe czynią tę ciecz polarną. Estry syntetyczne mają od 2-4 wiązań estrowych na cząsteczkę [1]. Taka polarna cząsteczka estru może się łączyć z inną silnie polarną cząsteczką jaką jest woda. W takiej sytuacji powstaje wiązanie wodorowe pomiędzy

atomem wodoru należącym do cząsteczki wody a atomem tlenu należącym do cząsteczki estru, co przedstawiono na rysunku 1.



Rys.1. Cząsteczka estru syntetycznego z przyłączonymi za pomocą wiązań wodorowych czterema cząsteczkami wody; R – grupa alkilowa o wzorze sumarycznym od C₅H₁₁ do C₉H₁₉

Graniczne nasycenie oleju mineralnego i estru syntetycznego wodą zostało wyznaczone w kilku jednostkach naukowych [6, 9-11]. Należy jednak zwrócić uwagę, że osiągnięte w nich wyniki, szczególnie dla estru syntetycznego, są często rozbieżne [12]. Rozbieżność dostępnych w literaturze danych wynika prawdopodobnie z zastosowanej metody oceny granicznego nasycenia cieczy wodą.

Jedną z metod jest przygotowanie nasyconej wodą cieczy poprzez bezpośrednie dodanie wody i pomiar zawartości wody metodą Karla Fischera. Ta metoda charakteryzuje się jednak słabą powtarzalnością wyników [9]. Znacznie lepszą powtarzalnością charakteryzują się wyniki uzyskane za pomocą metody opisanej w publikacji [13]. Metoda ta opiera się na kondycjonowaniu cieczy elektroizolacyjnej w szczelnie zamkniętym naczyniu z poduszką powietrzną przy trzech różnych wartościach temperatury. Po uzyskaniu stanu równowagi zawilgocenia, dla każdego poziomu temperatury, mierzone są następujące parametry cieczy: zawartość wody (*WCL*), względne nasycenie cieczy wodą (*RS*) oraz temperatura (*T*). Za pomocą tak zebranych danych oraz przy wykorzystaniu wzoru Arrheniusa w postaci:

$$(1) \quad \log S = \log \left(\frac{WCL}{RS} \cdot 100 \right) = A - \frac{B}{T},$$

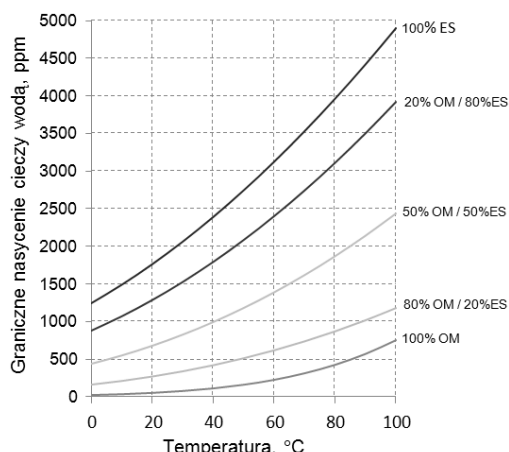
możliwe jest wyznaczenie współczynników *A* i *B* charakterystycznych dla danej cieczy elektroizolacyjnej. Współczynniki te umożliwiają wyznaczenie granicznego nasycenia cieczy wodą (*S*) w funkcji temperatury.

Za pomocą powyżej opisanej metody wyznaczono współczynniki *A* i *B* dla cieczy elektroizolacyjnych powstałych po zmieszaniu w różnych proporcjach oleju mineralnego i estru syntetycznego. Uzyskane wyniki przedstawiono w tabeli 1. Ponadto w tabeli tej umieszczono, zaczerpnięte z publikacji [6], wyniki dla cieczy bazowych estru syntetycznego i oleju mineralnego.

Tabela 1. Współczynniki *A* i *B* wyznaczone dla cieczy bazowych oleju mineralnego (OM) i estru syntetycznego (ES) oraz mieszanin powstałych po zmieszaniu cieczy bazowych w różnych proporcjach

Ciecz	Współczynniki	
	A	B
100% OM [6]	7,288	1646,897
80% OM / 20% ES	5,393	867,128
50% OM / 50% ES	5,421	759,341
20% OM / 80% ES	5,366	661,599
100% ES [6]	5,320	608,281

Na rysunku 2 przedstawiono graniczne nasycenie cieczy elektroizolacyjnych, wyszczególnionych w tabeli 1, w funkcji temperatury.



Rys.2. Graniczne nasycenie wodą estru syntetycznego i oleju mineralnego oraz mieszanin powstałych po zmieszaniu tych cieczy w różnych proporcjach

Podczas prowadzenia badań związanych z wyznaczaniem granicznego nasycenia mieszanin wodą zauważono, że po zmieszaniu oleju mineralnego i estru syntetycznego o tym samym względnym nasyceniu wodą powstaje ciecz wypadkowa, której względne nasycenie cieczy jest większe od cieczy bazowych. Spostrzeżenie to było inspiracją do przeprowadzenia obliczeń mających dać odpowiedź na pytanie o ile zmieni się względne nasycenie wodą mieszaniny powstałej w wyniku połączenia oleju mineralnego i estru syntetycznego. Przedstawione poniżej rozważania dotyczą sytuacji zmieszania oleju mineralnego i estru syntetycznego o względnym nasyceniu wodą równym 80% dla temperatury 20°C. Przeprowadzając obliczenia z wykorzystaniem wzoru (1) oraz danych zestawionych w tablicy 1 można dojść do następujących wniosków. Po zmieszaniu oleju mineralnego i estru syntetycznego w proporcjach odpowiednio 1:4 uzyskano mieszaninę o względnym nasyceniu równym 88%, natomiast w sytuacji odwrócenia proporcji otrzymano ciecz wypadkową o względnym nasyceniu wodą równym 114%. W tym przypadku przekroczona została graniczna wartość nasycenia cieczy wodą, co skutkuje pojawieniem się wody w formie wolnej – wydzielonej z mieszaniny.

Zdaniem autora, wzrost nasycenia cieczy wodą należy wiązać ze spadkiem granicznego nasycenia estru wodą, wywołanego zajęciem grup estrowych przez cząsteczki oleju mineralnego.

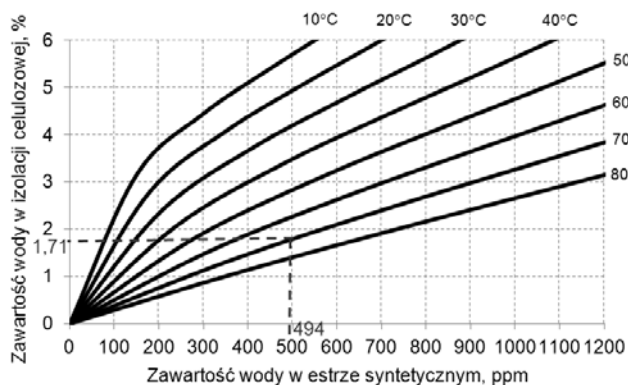
Suszenie izolacji celulozowej za pomocą estru syntetycznego

Głównym celem przeprowadzonych badań było sprawdzenie skuteczności suszenia za pomocą estru syntetycznego izolacji celulozowej transformatora zaimpregnowanej uprzednio olejem mineralnym.

Przed rozpoczęciem badań modelowych przeprowadzono rozważania teoretyczne na temat skuteczności suszenia izolacji celulozowej. Rozważania te przeprowadzono dla izolacji transformatora typu ANER3E 160000/220 PN. Masa celulozy w takim transformatorze wynosi 1243 kg (w tym 260 kg papieru i 983 kg preszpanu), natomiast masa oleju mineralnego jest równa 41750 kg [14]. Ze względu na większą gęstość estru syntetycznego niż oleju mineralnego, masa estru w takim transformatorze będzie wynosić około 45502 kg. Zakładając wyjściowe

zawilgocenie celulozy na realnym poziomie równym 3,3%, masa wody w izolacji celulozowej wynosi 41,02 kg. Do obliczeń przyjęto zawartość wody w estrze syntetycznym równą 59 ppm, a zatem zawartość wody w estrze syntetycznym przed rozpoczęciem suszenia wynosi 2,68 kg. Łączna masa wody w transformatorze, po wymianie oleju mineralnego na ester syntetyczny, wynosi 43,7 kg. Do rozważań przyjęto, że cała izolacja podczas suszenia ma temperaturę równą 70°C.

Po pewnym czasie od zamiany cieczy ustali się stan równowagi zawilgocenia izolacji celulozowej i estru syntetycznego. Stan równowagi zawilgocenia wystąpi dla zawartości wody w estrze równym około 494 ppm i zawartości wody w celulozie na poziomie około 1,71%. Wyznaczenie tych wartości było możliwe dzięki zastosowaniu krzywych równowagi zawilgocenia dla układu izolacyjnego ester syntetyczny – celuloza (rys. 3) zaczerpniętych z publikacji [6].



Rys.3. Krzywe równowagi zawilgocenia dla izolacji celuloza-ester syntetyczny [6]

Dla zawartości wody w estrze na poziomie 494 ppm i zawartości wody w celulozie na poziomie 1,71% masa wody w obu tych materiałach będzie równa odpowiednio 22,48 kg i 21,26 kg. Sumaryczna masa wody w obu tych materiałach po procesie suszenia wynosi 43,74 kg, co jest wartością zbliżoną do masy wody przed rozpoczęciem suszenia izolacji.

Rozważania teoretyczne wykazały, że zastosowanie estru syntetycznego do suszenia izolacji celulozowej daje znaczące efekty. Po jednokrotnej wymianie oleju mineralnego na ester syntetyczny uzyskano spadek zawilgocenia izolacji celulozowej z 3,3% do 1,71%, to jest o 1,59 punktu procentowego.

Kolejnym etapem oceny skuteczności suszenia izolacji celulozowej za pomocą estru syntetycznego było przeprowadzenie badań laboratoryjnych. Do badań przyjęto warunki suszenia zbliżone do tych zaprezentowanych w rozważaniach teoretycznych.

Przy użyciu komory klimatycznej przygotowano izolację celulozową zaimpregnowaną olejem mineralnym, której zawartość wody w preszpanie wynosiła 3,38%, a w papierze 3,09%. Grubość preszpanu była równa 2 mm, natomiast grubość papieru wynosiła 0,05 mm. Zawartość wody w tych materiałach wyznaczono za pomocą metody Karla Fischera zgodnie z normą [15]. Stosunek masy celulozy (24,35 g w tym 6,49 g papieru i 17,86 g preszpanu) do masy oleju mineralnego (658,6 g) wynosił 0,037 i był zbliżony do stosunku masy izolacji z transformatora typu ANER3E 160000/220 PN (0,030).

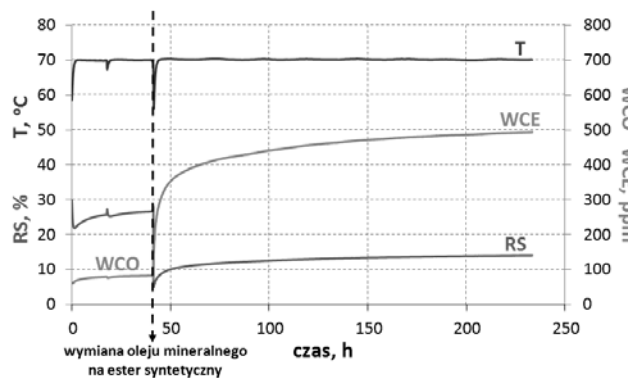
Tak przygotowaną izolację złożoną z oleju mineralnego i celulozy zamknięto w szczelnym, szklanym naczyniu, wewnątrz którego znajdowała się sonda pojemnościowa. Za pomocą sondy pojemnościowej wyposażonej również w czujnik temperatury mierzono względne nasycenie cieczy

wodą oraz temperaturę cieczy. Wielkości te były rejestrowane co pięć minut. Ponadto na dnie naczynia znajdowało się mieszadło magnetyczne, które wymuszało ruch cieczy w całej jej objętości. W ten sposób przygotowane naczynie (rys. 4) umieszczono w cieplarni, której zadaniem było utrzymywanie temperatury izolacji na stałym poziomie równym 70°C.



Rys.4. Układ pomiarowy wykorzystany w procesie suszenia celulozy za pomocą estru syntetycznego

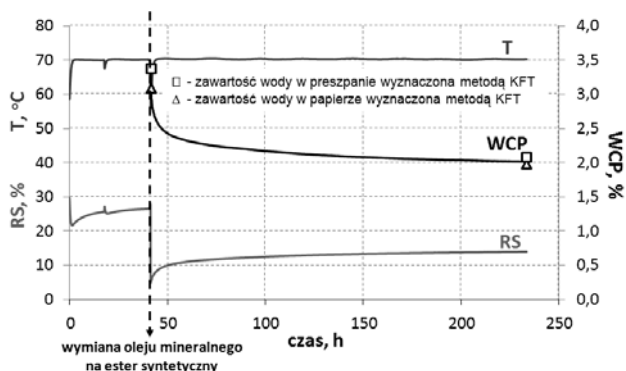
Po czasie 41 h wymieniono olej mineralny na suchy ester syntetyczny. Zawartość wody w estrze zmierzona metodą kulometryczną Karla Fischera wynosiła 59 ppm. Po wymianie cieczy układ ponownie umieszczono w cieplarni na czas 192 h (8 dób). W tym czasie obserwowano wzrost zawilgocenia estru syntetycznego opisanego na rysunku 5 za pomocą względnego nasycenia wodą (RS) oraz zawartości wody w cieczach wyrażonej w ppm wagowo (WCO – zawartość wody w oleju mineralnym, WCE – zawartość wody w estrze syntetycznym). Przedstawiona na rysunku 5 zawartość wody w oleju mineralnym (WCO) i estrze syntetycznym (WCE) wyznaczona została na podstawie wzoru (1), danych z tabeli 1 oraz zmierzonych za pomocą sondy pojemnościowej wartości względnego nasycenia cieczy wodą i temperatury cieczy.



Rys.5. Względne nasycenie cieczy wodą (RS), zawartość wody w oleju mineralnym (WCO) i zawartość wody w estrze syntetycznym (WCE) w zależności od czasu suszenia izolacji celulozowej; temperatura w trakcie eksperymentu (T)

Rysunek 6 stanowi modyfikację rysunku 5. Zawartość wody w cieczy wyrażoną w ppm zastąpiono zawartością wody w izolacji stałej wyrażoną w procentach wagowo (WCP). Zawartość wody w papierze i preszpanie przed i po suszeniu izolacji została wyznaczona za pomocą metody Karla Fischera, natomiast zawartość wody w izolacji celulozowej podczas procesu suszenia została oszacowana na podstawie wyników pomiarów zawartości wody w estrze oraz masy izolacji celulozowej.

Analizując wykresy przedstawione na rysunkach 5 i 6 można stwierdzić, że po wymianie oleju mineralnego na ester syntetyczny (41 h eksperymentu) rozpoczęła się migracja wody z izolacji celulozowej do estru. Skutkiem tego był wzrost względnego nasycenia estru wodą (RS) oraz zawartości wody w estrze wyrażonej w ppm (WCE). Wzrostowi zawilgocenia estru syntetycznego towarzyszył spadek zawartości wody w celulozie (WCP), co przedstawiono na rysunku 6. Obserwowano dynamiczną migrację wody przez pierwsze trzy doby po wymianie cieczy. W tym czasie zawartość wody w izolacji celulozowej spadła z 3,3% do 2,15%, to jest o 1,15 punktu procentowego. Przez pozostały czas suszenia celulozy zawartość wody w izolacji celulozowej zmalała zaledwie o około 0,13 punktu procentowego do poziomu 2,02%.



Rys.6. Względne nasycenie cieczy wodą (RS) i zawartości wody w izolacji celulozowej (WCP) w zależności od czasu jej suszenia; temperatura w trakcie eksperymentu (T)

W eksperymencie przyjęto stosunek masy celulozy do masy estru nieco mniejszy niż w analizie teoretycznej zagadnienia, co sprawiło, że zawilgocenie celulozy po procesie suszenia w eksperymencie wynosi 2,02%, a w analizie teoretycznej 1,71%.

Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że wzrost procentowej zawartości oleju mineralnego w estrze syntetycznym skutkuje obniżeniem granicznego nasycenia wodą cieczy wypadkowej.

Po zmieszaniu oleju mineralnego i estru syntetycznego o tym samym względnym nasyceniu wodą powstaje mieszanina, której względne nasycenie będzie większe od nasycenia cieczy bazowych.

Duża rozpuszczalność wody w estrze syntetycznym, około 35 razy większa (dla temperatury 20°) niż w oleju mineralnym, sprawia że tę właściwość można wykorzystać w procesie suszenia izolacji celulozowej.

Na podstawie przeprowadzonych rozważań teoretycznych oraz eksperymentu stwierdzono zadawalającą skuteczność osuszenia izolacji celulozowej za pomocą estru syntetycznego, po jednokrotnej wymianie oleju mineralnego na ester. Przeprowadzając wymianę estru kilkukrotnie lub susząc izolację celulozową za pomocą cyrkulującego i osuszanego estru syntetycznego możliwe jest znaczące poprawienie skuteczności suszenia.

Należy zwrócić uwagę na fakt, że efektywność suszenia izolacji celulozowej za pomocą estru syntetycznego zależy od wielu czynników, z których najważniejszymi są:

- stosunek masy estru do masy celulozy,
- wyjściowy poziom zawilgocenia celulozy,

- wyjściowa zawartość wody w estrze,
- temperatura izolacji podczas suszenia,
- procedura suszenia – jednokrotna wymiana oleju mineralnego na ester syntetyczny, kilkukrotna wymiana estru lub suszenie izolacji za pomocą cyrkulującego estru syntetycznego osuszanego na bieżąco poza transformatorem.

Autor: dr inż. Piotr Przybyłek, Politechnika Poznańska, Instytut Elektroenergetyki, ul. Piotrowo 3a, 60-965 Poznań, E-mail: piotr.przybylek@put.poznan.pl

LITERATURA

- [1] CIGRE Brochure nr 436, Experiences in service with new insulating liquid, 2010
- [2] Fritsche R., Rimmele U., Trautmann F., Schäfer M., Prototype 420 kV power transformer using natural ester dielectric fluid, *TJH2b-19th Annual High Voltage Electrical Equipment & Management Conf.*, TechCon North America, Phoenix, USA, 2014
- [3] MIDEL 7131 synthetic ester transformer fluid – Product guide, *M&I Materials*, www.midel.com z dnia 12.05.2016
- [3] PN-EN 60296, Ciecze stosowane w elektrotechnice – świeże mineralne oleje elektroizolacyjne do transformatorów i aparatury łączeniowej, 2012
- [4] PN-EN 61099, Ciecze elektroizolacyjne – Wymagania techniczne dla świeżych syntetycznych estrów organicznych do zastosowań elektrycznych, 2011
- [5] PN-EN 62770, Ciecze stosowane w elektrotechnice – Świeże naturalne estry do transformatorów i podobnych urządzeń elektrycznych, 2014
- [6] Przybyłek P., Water saturation limit of insulating liquids and hygroscopicity of cellulose in aspect of moisture determination in oil-paper insulation, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 23 (2016), n.3, 1886-1893
- [7] Koestinger P., Aronsen E., Boss P., Rindlisbacher G., Practical experience with the drying of power transformers in the field, applying the LFH technology, CIGRE Session 2004, A2-2005
- [8] Moore S., Rapp K., Baldyga R., Transformer insulation dry out as a result of refilling with natural ester fluid, *IEEE/PES Transmission and Distribution Conference and Exposition*, maj 2012
- [9] Fofana I., Arakelian V.G., Water in oil-filled high-voltage. Equipment Part I: States, solubility, and equilibrium in insulating materials, *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 23 (2007), n.4, 15-27
- [10] Jovalekic M., Kolb D., Tenbohlen S., Bates L., Szweczyk R., A methodology for determining water saturation limits and moisture equilibrium diagrams of alternative insulation systems, *IEEE International Conference on Dielectric Liquids (ICDL)*, June 2011, 1-5
- [11] Water solubility algorithms for dielectric liquids, *DOMINOTM Application Bulletin*, Serial number: MKT-AB 11 Rev B, December 1999, 1-3
- [12] Przybyłek P., Rozpuszczalność wody w cieczach izolacyjnych w aspekcie badania ich zawilgocenia przy użyciu sondy pojemnościowej, *Przegląd Elektrotechniczny*; 11a(2012), 347-350
- [13] Przybyłek P., Siodła K. Application of capacitive sensor for measuring water content in electro-insulating liquids. *Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability* 2016; 18 (2): 181–185, <http://dx.doi.org/10.17531/ein.2016.2.4>
- [14] Mościcka-Grzesiak H., Zawilgocenie izolacji celulozowej w liczbach w aspekcie zjawisk fizycznych oraz konsekwencji eksploatacyjnych, *Międzynarodowa Konferencja Transformator'11*, czerwiec 2011, T.6/1-9
- [15] PN-EN 60814, Ciecze izolacyjne - Papier i preszpan nasycane olejem -- Oznaczanie wody za pomocą automatycznego miareczkowania kulometrycznego Karla Fischera, 2002