

**Jarosław MOLEND**

Instytut Technologii Eksploatacji – PIB, Radom

**Marta CICHAWA**

Politechnika Radomska, Radom

## **PORÓWNANIE KINETYKI TERMOOKSYDACJI MINERALNYCH I SYNTETYCZNYCH OLEJÓW TRANSFORMATOROWYCH**

### **Słowa kluczowe**

Oleje transformatorowe, termooksydacja, starzenie oleju, kinetyka termooksydacji.

### **Streszczenie**

W artykule porównano kinetykę terooksydacji mineralnych i syntetycznych olejów transformatorowych, zbadaną na podstawie wyników oznaczania liczby kwasowej oraz analizy widm IR. Obróbka matematyczna uzyskanych widm pozwoliła na wyodrębnienie nakładających się pasm spektralnych oraz obliczenie pola powierzchni pasma analitycznego, charakterystycznego dla produktów termooksydacji. Badania przeprowadzono dla laboratoryjnie terooksydowanych próbek oleju mineralnego (Nytro 10GBN) i estrowego (Midel 7131). Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że kinetykę powstawania tlenoorganicznych produktów starzenia oleju mineralnego można opisać modelem liniowym, natomiast kinetykę powstawania związków karboksylowych w oleju estrowym modelem wielomianowym trzeciego stopnia.

## Wprowadzenie

Oleje transformatorowe stanowią integralną część transformatora, który łącznie z przekładkami rdzenia, wykonanymi z celulozy tworzy izolację papierowo-olejową. Olej szczelnie wypełnia kadź transformatora, co dodatkowo umożliwia wyparcie powietrza z różnych zagłębień konstrukcyjnych, a także odprowadzenie ciepła, powstającego podczas normalnej pracy transformatora. W trakcie eksploatacji olejów działają na nie wymuszenia chemiczne i termiczne. Zmiany chemiczne w olejach zachodzą przede wszystkim na skutek procesów destrukcyjnych, w tym termooksydacji. Zmiany te zachodzą tym szybciej, im wyższa jest temperatura. Na utlenianie katalitycznie oddziałują metale, szczególnie miedź oraz żelazo. Katalizowane reakcje utleniania prowadzą do powstania alkoholi, kwasów, hydroksykwasów, estrów oraz produktów kondensacji i polikondensacji, np. żywic i asfaltenów [1–3]. Wysokie temperatury towarzyszące uszkodzeniom elektrycznym i cieplnym powodują degradację składników oleju, która prowadzi do powstawania produktów gazowych takich jak: tlenek węgla, dwutlenek węgla, a także gazowych węglowodorów nasyconych i nienasyconych. Rozpuszczone w oleju produkty starzenia negatywnie wpływają na jego właściwości elektroizolacyjne [4, 5]. W związku z powyższym konieczna jest systematyczna diagnostyka stanu oleju transformatorowego. W praktyce umożliwia ona prawidłowe planowanie i zarządzanie eksploatacją transformatorów, co prowadzi w konsekwencji do podwyższenia niezawodności systemów energetycznych [6, 7]. Jednym z elementów wspomagających decyzje, dotyczące przeglądu i konserwacji transformatorów, może być znajomość kinetyki termooksydacji olejów transformatorowych.

Celem pracy było zbadanie kinetyki termooksydacji mineralnych i syntetycznych olejów transformatorowych nowej generacji, przebiegającej w modelowych warunkach laboratoryjnych.

### 1. Metodyka badań

Do badań wykorzystano komercyjne oleje transformatorowe, tj.: olej mineralny Nytro 10GBN oraz syntetyczny olej estrowy typu Midel 7131.

Oleje poddano procesowi termooksydacji w temperaturze 70°C (średnia temperatura, w której pracuje olej transformatorowy), przy przepływie powietrza wynoszącym 15 l/h oraz w obecności metalicznej miedzi. Proces termooksydacji prowadzono przez 3995 godzin. W tym czasie pobierano periodycznie próbki do badań instrumentalnych.

W celu zbadania kinetyki termooksydacji przeprowadzono, dla pobranych próbek, badania spektrofotometryczne w zakresie IR oraz oznaczono całkowitą liczbę kwasową. Widma rejestrowano za pomocą spektrofotometru System 2000

(prod. Perkin Elmer), stosując technikę HATR (kryształ ZnSe). Podczas badań spektralnych stosowano następujące parametry analityczne:

- zakres spektralny:  $4000\div 650\text{ cm}^{-1}$ ,
- rozdzielczość:  $4\text{ cm}^{-1}$ ,
- ilość skanów tła oraz próbki: 30.

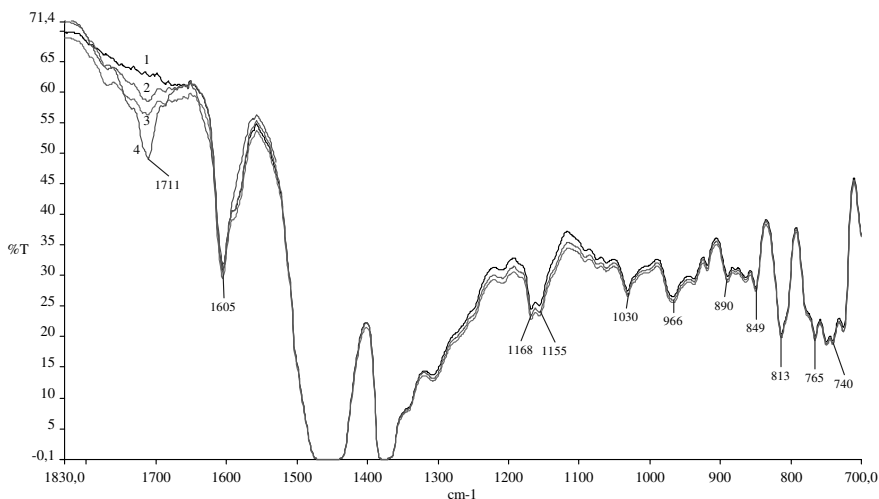
Zmiany termooksydacyjne w oleju mineralnym oceniono na podstawie analizy pól powierzchni sygnału spektralnego w zakresie  $1805\div 1660\text{ cm}^{-1}$  [8], natomiast w oleju syntetycznym w zakresie  $1870\div 1600\text{ cm}^{-1}$ . W przypadku widm próbek oleju Midel 7131 konieczne było przeprowadzenie matematycznego rozdzielenia nakładających się sygnałów spektralnych w ocenianym obszarze. Obróbkę matematyczną widm przeprowadzono za pomocą programu komputerowego Grams, stosując opcję dopasowania krzywych Gaussa (Curve fit).

Liczbę kwasową oznaczono metodą miareczkowania potencjometrycznego zgodnie z wymaganiami normy PN-88/C-04049, za pomocą automatu titrującego DL 20 (prod. Mettler Toledo).

## 2. Wyniki badań i ich analiza

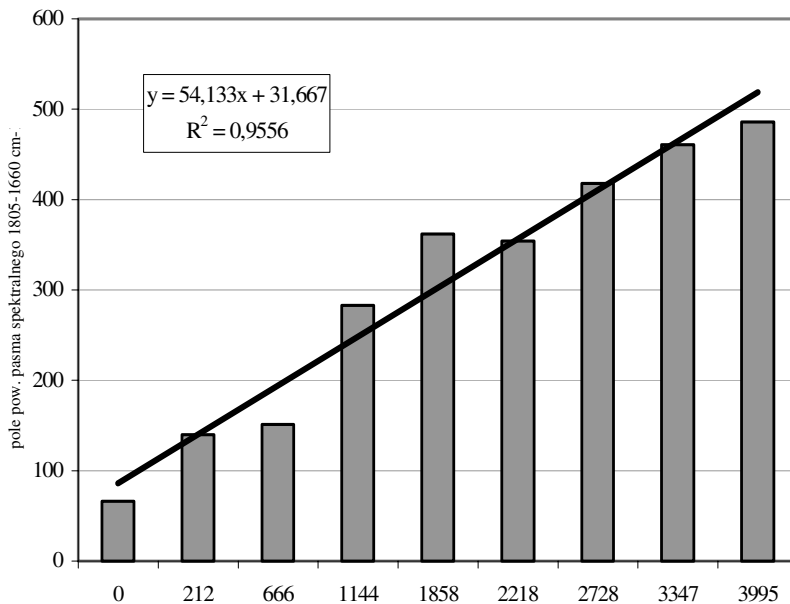
### 2.1. Zmiany termooksydacyjne w mineralnym oleju transformatorowym

Podczas badań kinetyki termooksydacji pobierano próbki oleju i prowadzono badania spektralne w zakresie podczerwieni. Zestawienie wybranych widm przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Zestawienie wybranych widm mineralnego oleju transformatorowego: 1 – olej świeży, 2 – olej po 666 h termooksydacji, 3 – olej po 2218 h termooksydacji, 4 – olej po 3995 h termooksydacji

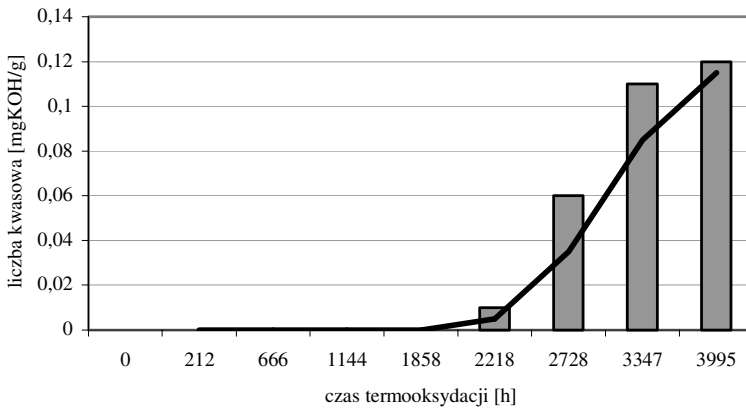
Porównanie widm w podczerwieni wskazuje, że wraz z wydłużaniem czasu termooksydacji obserwuje się wzrost pola powierzchni pasma związanego z drganiami grup karbonylowych. Wykorzystując tę cechę wyznaczono pole powierzchni pasma grup karbonylowych we wszystkich widmach, zarejestrowanych dla próbek oleju termooksydowanego. Uzyskane rezultaty w postaci zależności pola powierzchni pasma spektralnego ( $1805\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$ ) od czasu termooksydacji przedstawiono na rys. 2.



Rys. 2. Zależność pola powierzchni pod pikiem w zakresie  $1805\text{--}1660\text{ cm}^{-1}$  od czasu termooksydacji

Analiza danych, przedstawionych na rys. 2, wskazuje, że uzyskano zależność liniową pomiędzy korelowanymi parametrami, o wysokim współczynniku dopasowania, tj.:  $R^2 = 0,9556$ . Można więc przyjąć, iż wzrost zawartości związków tlenowych, w warunkach symulowanej termooksydacji, jest dobrze opisywany modelem liniowym. Uzyskane wyniki pokazują także, że metoda spektrofotometrii w podczerwieni jest przydatna do badania kinetyki powstawania związków tlenoorganicznych podczas termooksydacji oleju transformatorowego, a tym samym może być zastosowana do diagnostyki zawartości związków polarnych w olejach eksploatowanych w transformatorach.

Uzyskane rezultaty badań spektralnych odniesiono następnie do wyników oznaczeń liczby kwasowej, tj. parametru rekomendowanego przez Ramową Instrukcję Eksploatacji Transformatorów [9]. Uzyskaną zależność liczby kwasowej oleju utlenianego od czasu termooksydacji przedstawiono na rys. 3.

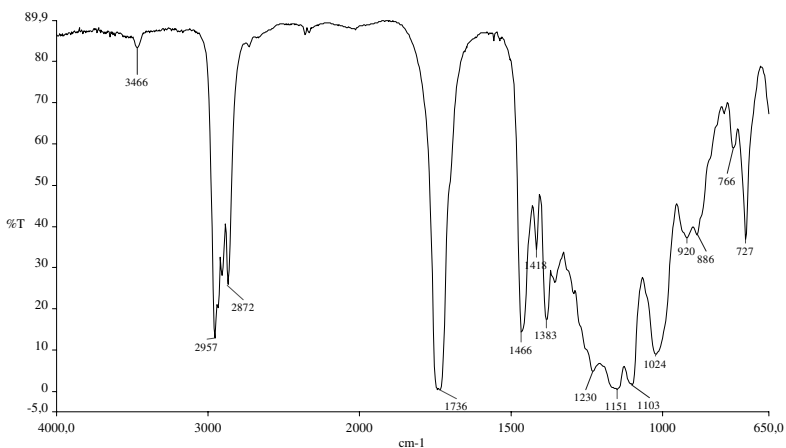


Rys. 3. Zależność liczby kwasowej mineralnego oleju transformatorowego od czasu termooksydacji

Wyniki wskazują, iż dopiero termooksydacja przez ponad 2000 godzin powoduje generowanie wolnych kwasów karboksylowych w takich ilościach, które umożliwiają ich detekcję za pomocą miareczkowania potencjometrycznego, stosowanego podczas oznaczania liczby kwasowej. Niemniej jednak obserwowane zmiany liczby kwasowej wykazują silnie rosnącą zależność, wskazującą, iż po 2000-godzinnej termooksydacji przebiega intensywny proces generowania tlenoorganicznych produktów starzenia oleju, głównie o strukturze kwasów karboksylowych.

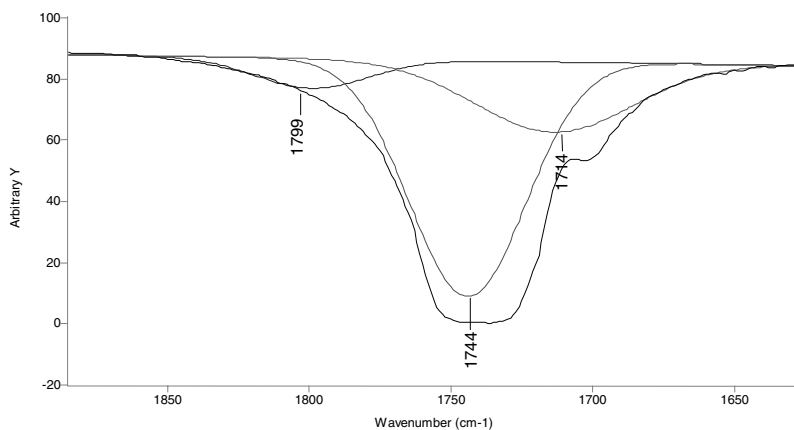
## 2.2. Zmiany termooksydacyjne w syntetycznym oleju transformatorowym

Rys. 4 przedstawia widmo syntetycznego oleju transformatorowego przed termooksydacją.



Rys. 4. Widmo IR syntetycznego oleju transformatorowego typu Midel 7131 przed termooksydacją

W widmie IR świeżego syntetycznego oleju transformatorowego stwierdzono pasmo spektralne w zakresie liczb falowych  $1870\div 1600\text{ cm}^{-1}$ , związane z obecnością grupy karbonylowej w strukturze estrowej. Sygnał ten jest zlokalizowany w obszarze widmowym, w którym mogą występować także pasma, pochodzące od produktów termooksydacji. Powoduje to konieczność stosowania obróbki matematycznej zarejestrowanych widm, polegającej na rozdzieleniu nakładających się pasm. Przykładowy wynik przeprowadzonej operacji przedstawiono na rys. 5.

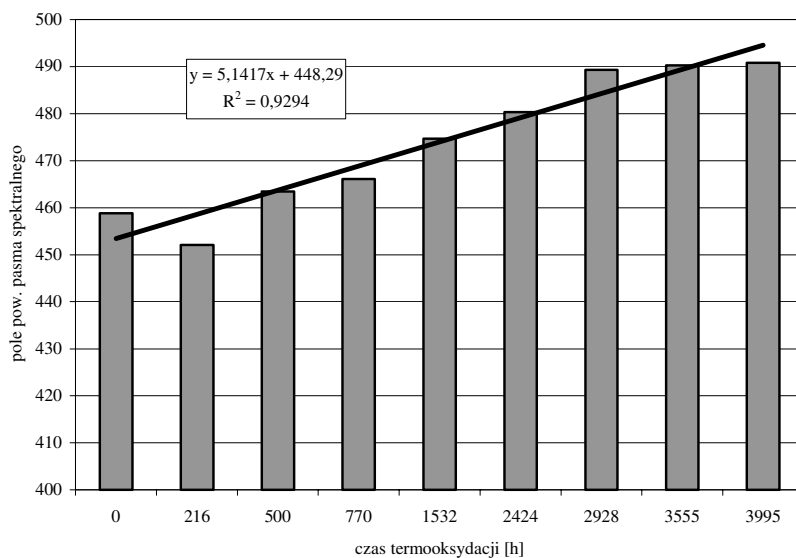


Rys. 5. Rozdział nakładających się pasm w widmie IR syntetycznego oleju transformatorowego po 3995 godz. termooksydacji

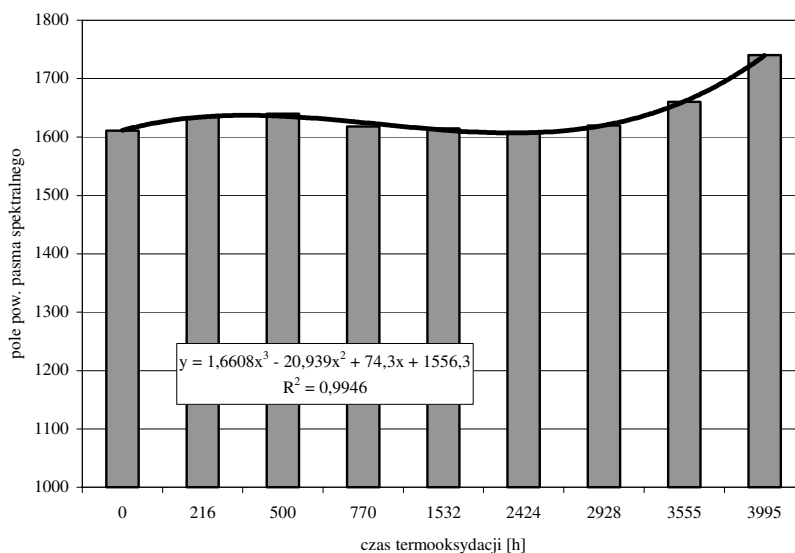
Matematyczna obróbka widma pozwoliła na wyodrębnienie trzech sygnałów przy liczbach falowych:  $1799$ ,  $1744$  i  $1714\text{ cm}^{-1}$ . Występowanie tych pasm wynika z obecności w oleju: laktonów, estrów i kwasów karboksylowych. Widocznej zmianie ulega jedynie ilość kwasów karboksylowych i laktonów. Uzyskane rezultaty w postaci zależności pola powierzchni pasma spektralnego przy  $1799\text{ cm}^{-1}$  od czasu termooksydacji przedstawiono na rys. 6.

W wyniku badań modelowych uzyskano zależność liniową pomiędzy korelowanymi parametrami, która charakteryzuje się wysokim współczynnikiem dopasowania  $R^2 = 0,9294$ . Tak więc wzrost zawartości produktów o strukturze laktonów, które powstają w warunkach symulowanej termooksydacji, można opisać modelem liniowym.

W przypadku kwasów karboksylowych nie uzyskuje się zależności liniowej pomiędzy badanymi cechami, co przedstawiono na rys. 7. Zaobserwowane zmiany mogą być opisane modelem wielomianowym trzeciego stopnia.

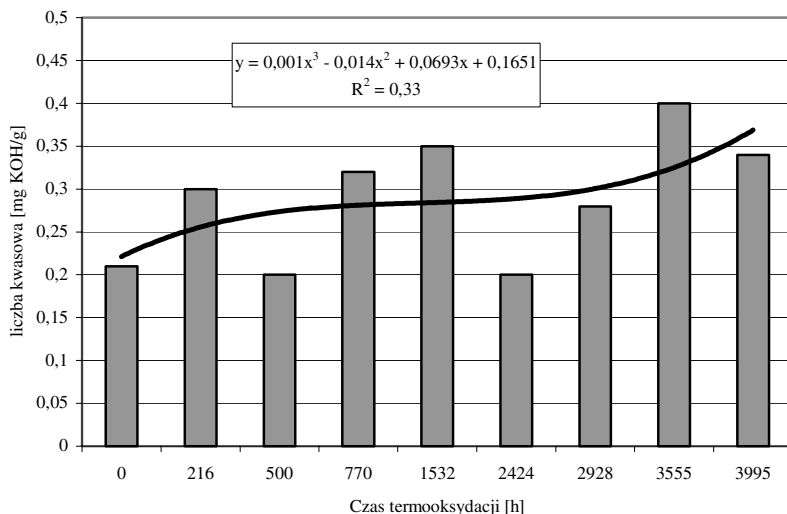


Rys. 6. Zależność pola powierzchni pod pikiem przy liczbie falowej  $1799\text{ cm}^{-1}$  od czasu termooksydacji syntetycznego oleju transformatorowego Midel 7131



Rys. 7. Zależność pola powierzchni pod pikiem przy liczbie falowej  $1714\text{ cm}^{-1}$  od czasu termooksydacji syntetycznego oleju transformatorowego Midel 7131

Podobnie jak dla oleju mineralnego, dla pobranych próbek oleju syntetycznego oznaczono liczbę kwasową. Uzyskaną zależność liczby kwasowej utlenionego oleju od czasu termooksydacji przedstawiono na rys. 8.



Rys. 8. Zależność liczby kwasowej od czasu termooksydacji syntetycznego oleju transformatorowego Midel 7131

Wyniki badania liczby kwasowej wskazują, że utlenianie nie powoduje wyraźnego podwyższenia liczby kwasowej oleju syntetycznego, jak to obserwowano w przypadku oleju mineralnego, a więc proces powstawania związków tlenoorganicznych jest znacznie wolniejszy. W wyniku badań uzyskano zależność wielomianową trzeciego stopnia pomiędzy korelowanymi parametrami, jednak charakteryzuje się ona niskim współczynnikiem dopasowania  $R^2 = 0,33$ , a więc wyniki charakteryzują się dużym rozproszeniem wokół linii trendu. Zarejestrowany przebieg zmian liczby kwasowej w czasie termooksydacji jest zbliżony z trendem obserwowanym podczas badań spektralnych, co może potwierdzać odmienny, niż w przypadku olejów mineralnych, mechanizm zmian termooksydacyjnych badanego oleju syntetycznego.

## Podsumowanie

Przeprowadzone prace wykazały, że zastosowanie spektrofotometrii w podczerwieni jest dogodną metodą, pozwalającą na skuteczne monitorowanie kinetyki zmian zawartości produktów termooksydacji, generowanych podczas starzenia olejów transformatorowych zarówno mineralnych, jak i syntetycznych. Stwierdzono, iż kinetyka procesu powstawania produktów tlenoorganicznych



w olejach mineralnych, opisywana zmianami pola powierzchni pasma spektralnego, odpowiadającego łącznej ilości wszystkich produktów karbonylowych, może być opisana modelem liniowym. Natomiast w przypadku olejów estrowych kinetyka zmian zawartości kwasów karboksylowych jest opisywana modelem wielomianowym trzeciego stopnia.

Obserwacje te wskazują na odmienne mechanizmy generowania związków tlenoorganicznych w oleju mineralnym i syntetycznym. Przebiegi krzywych opisujących kinetykę starzenia się badanych olejów wskazują także, iż olej syntetyczny, pomimo wyższej początkowej liczby kwasowej, wykazuje słabszą dynamikę wzrostu produktów tlenoorganicznych, które dodatkowo podczas użytkowania podlegają najprawdopodobniej innym przemianom chemicznym, wpływającymi na przebieg krzywej kinetycznej, opisanej wielomianem trzeciego stopnia. Przykładowo efektem przebiegających procesów chemicznych jest powstawanie nietypowych karbonylowych produktów starzenia, jakimi są laktony. Szczegółowa analiza zmian termooksydacyjnych, przebiegających w oleju syntetycznym, jest możliwa dzięki matematycznej obróbce widm w podczerwieni, polegającej na rozdzieleniu nakładających się pasm spektralnych.

## Bibliografia

1. Abou El Naga H.H., Salem A.E.M.: Base oils thermooxidation. *Lubrication Engineering*, 1986, 42, 4.
2. Abou El Naga H.H., Salem A.E.M.: Testing the thermooxidation of lubricating oils via differential thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis*, 1987, 32, 5.
3. Zając M., Wójtowicz M., Molenda J., Rogoś E.: Wydłużenie cyklu życia olejów transformatorowych. Materiały konferencyjne „Transformatory w eksploatacji”, Sieniawa, 2003, 1–12.
4. Molenda J., Wójtowicz M.: Wybrane aspekty eksploatacji mineralnych olejów transformatorowych. *Problemy Eksploatacji*, 2002, 1–7.
5. Buchacz T., Olech W., Olejniczak H.: Badania oleju mineralnego i jego substytutów w diagnostyce technicznej transformatorów. Materiały konferencyjne „50 lat doświadczeń Energopomiaru”, ZPBE Energopomiar-Elektryka sp z o.o, Gliwice, 2003, 151.
6. Słowikowski J.: Diagnostyka a zarządzanie eksploatacją transformatorów na przykładzie jednostek II grupy charakteryzujących się długim okresem pracy. Materiały konferencyjne „Transformatory w eksploatacji”, Sieniawa 2002, 29–34.
7. Domzalski T., Olech W.: Zasady nowoczesnej diagnostyki transformatorów. Materiały Konferencyjne „Transformator 2000”, Pieczyńska, 2000, 23–33.

8. Molenda J., Zając M.: Zastosowanie spektrofotometrii w podczerwieni do diagnozowania stanu technicznego transformatorów. *Problemy Eksploatacji*, 2005, 1, 91–98.
9. Ramowa Instrukcja Eksploatacji Transformatorów. *Energopomiar-Elektryka*, Gliwice, 2006.

Recenzent:

**Marian W. SUŁEK**

### **Kinetics of thermal oxidation of mineral and synthetic transformer oils**

#### **Key words**

Transformer oil, thermal oxidation, oil ageing, kinetics of thermal oxidation.

#### **Summary**

In this paper kinetics of thermal oxidation of mineral (Nytro 10GBN) and synthetic transformer oils (Midel 7131) were compared. Research was based on results of acid number determination and analysis of IR spectrum. Mathematical describe of obtained spectrum allowed to separate overlapping spectral bands and calculate of analytical band's field, characteristic for thermal oxidation products. It has been found that the kinetics of oxygen-containing products formation can be described by linear model, and the kinetics of carboxylic compounds formation in oil can be described by polynomial model of third degree.