

Izotermy sorpcji wody sit molekularnych 3A i 13X w aspekcie ich wykorzystania do suszenia układu izolacyjnego transformatora

Streszczenie. W pracy przedstawiono problematykę zawilgocenia układu izolacyjnego transformatora. Główny nacisk położono na metody suszenia izolacji za pomocą sit molekularnych 3A i 13X. Przedstawiono izotermy sorpcji wody dla tych materiałów. Ponadto przedstawiono wyniki badań potwierdzające możliwość zastosowania wybranych sit molekularnych do efektywnego suszenia oleju mineralnego.

Abstract. The paper presents the problems of moisture in the transformer insulation system. The main emphasis was put on drying methods of insulation by means of molecular sieves 3A and 13X. The water sorption isotherms for these materials are presented. In addition, the research results confirming the utility of chosen molecular sieves for the effective drying of mineral oil are presented. (**Water sorption isotherms for 3A and 13X molecular sieves in the aspect of their use for drying the transformer insulation system**).

Słowa kluczowe: transformator, układ izolacyjny, suszenie, sito molekularne.

Keywords: transformer, insulation system, drying, molecular sieve.

Wprowadzenie

Transformatory energetyczne są jednymi z kluczowych urządzeń z punktu widzenia niezawodności funkcjonowania systemu elektroenergetycznego. Bardzo ważne jest ich utrzymywanie w należytym stanie technicznym, w celu minimalizacji ryzyka wystąpienia awarii systemowych. Elementem transformatora, którego kondycja determinuje warunki jego pracy, jest układ izolacyjny. Podstawowymi częściami składowymi typowego układu izolacyjnego transformatora energetycznego są: izolacja stała oraz ciecz elektroizolacyjna.

Jednym z podstawowych parametrów pozwalających na ocenę kondycji izolacji jest jej zawilgocenie. Woda w układzie izolacyjnym znajduje się zarówno w cieczy elektroizolacyjnej, jak również w izolacji celulozowej transformatora. Z biegiem lat eksploatacji wzrost zawartości wody w układzie izolacyjnym transformatora jest nieunikniony. Do głównych przyczyn zawilgocenia izolacji należy zaliczyć:

- niecałkowite wysuszenie masywnych elementów izolacji stałej podczas produkcji transformatora i wtórne zawilgocenie izolacji podczas procesów montażowych,
- przenikanie wilgoci z atmosfery,
- degradację materiałów izolacyjnych [1].

Podczas pracy transformatora woda bezustannie migruje pomiędzy celulozą a cieczą elektroizolacyjną, dążąc do ustalenia się stanu równowagi zawilgocenia. Migracja wody zachodzi w takt zmian temperatury. Wzrost temperatury układu izolacyjnego powoduje migrację wody z izolacji celulozowej do oleju, natomiast jej spadek wiąże się z jej migracją w odwrotnym kierunku. Należy zaznaczyć, że nawet ponad 93% wody w układzie izolacyjnym mieści się w materiałach celulozowych.

Obecność wody w układzie izolacyjnym transformatora elektroenergetycznego stanowi duży problem techniczny. Zawilgocenie pogarsza właściwości elektryczne oraz przyspiesza procesy starzeniowe materiałów elektroizolacyjnych [2, 3].

Uzasadnione jest zatem podejmowanie działań, których celem jest przeciwdziałanie zawilgoceniu się układu izolacyjnego transformatora lub jego suszenie w sytuacji, gdy do zawilgocenia już doszło.

Niniejszy artykuł podejmuje tematykę wykorzystania sit molekularnych do suszenia oleju transformatorowego. Dzięki wykorzystaniu zjawiska dążenia układu izolacyjnego celuloza-olej do stanu równowagi zawilgocenia możliwe jest również pośrednie suszenie izolacji stałej. Migracja wody na drodze celuloza – ciecz elektroizolacyjna – sito

molekularne, skutkuje zmniejszeniem stopnia zawilgocenia izolacji celulozowej.

Na podstawie studiów literaturowych wybrano materiały charakteryzujące się dużą higroskopijnością, które mogłyby zostać wykorzystane do suszenia układu izolacyjnego. Były to tlenek glinu, silikażel oraz sita molekularne. Na podstawie badań rekonesansowych opisanych w pracy [4] wytypowano dwa z nich, a mianowicie sito molekularne 3A i 13X. Materiały te charakteryzują się bardzo dużą zdolnością do sorpcji wody nawet przy niskim poziomie wilgotności względnej otoczenia, co ma kluczowe znaczenie dla suszenia układu izolacyjnego transformatora. Materiały te poddano dalszym badaniom, a ich wyniki zaprezentowano w niniejszej publikacji. Dla wybranych sit molekularnych wyznaczono izotermy sorpcji wody, a następnie sprawdzono możliwość ich wykorzystania do suszenia oleju mineralnego.

Metody suszenia transformatora „in situ”

Metody suszenia transformatora w miejscu jego zainstalowania są stosowane ze względu na brak konieczności transportowania urządzenia do zakładu remontowego, co najczęściej związane jest z trudnościami logistycznymi oraz dużymi kosztami. Można wyróżnić dwie grupy metod suszenia izolacji stałej transformatora w miejscu jego zainstalowania.

Pierwsza grupa metod oparta jest na suszeniu izolacji stałej przy użyciu próżni. Po wypompowaniu cieczy elektroizolacyjnej z kadzi transformatora przykładane jest podciśnienie, które powoduje usunięcie wody z zawilgoconej izolacji do otoczenia. Efektywność tej metody jest zależna od wartości wytworzonego podciśnienia. W celu przyspieszenia procesu suszenia stosuje się różne metody podgrzewania izolacji. Wzrost temperatury izolacji stałej uzyskuje się najczęściej za pomocą:

- wstępnego nagrzania gorącą cieczą elektroizolacyjną,
- gorącego powietrza,
- natrysku gorącym olejem,
- przepływu przez uzwojenia prądu stałego lub o niskiej częstotliwości (metoda LFH),
- specjalnego solwentu (suszenie ewaporacyjne).

Wadą tej grupy metod jest konieczność odstawienia transformatora z ruchu na czas przeprowadzenia suszenia. Ograniczeniem jest również konieczność wytworzenia próżni. W przypadku transformatorów o niedostatecznej wytrzymałości i szczelności kadzi wytworzenie wymaganego podciśnienia może być niemożliwe. Działanie podciśnienia może wywołać również efekt uboczny w

postaci deimpregnacji celulozy, powodując pogorszenie jej parametrów elektrycznych.

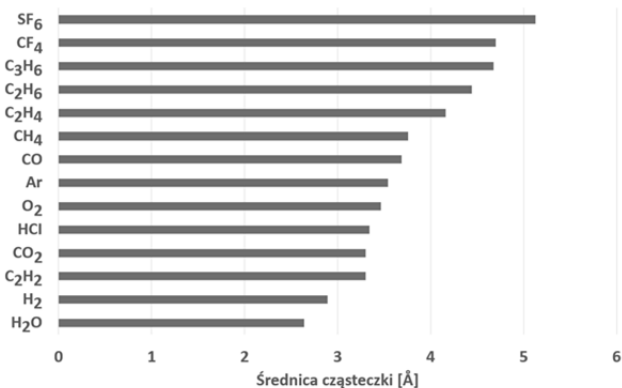
Druga grupa metod suszenia izolacji stałej wykorzystuje zjawisko dążenia układu celuloza – ciecz elektroizolacyjna do stanu równowagi zawilgocenia. Ciągłe osuszanie cieczy elektroizolacyjnej w obiegu zewnętrznym, poza kładzią transformatora, powoduje migrację wilgoci z izolacji celulozowej o dużej wilgotności względnej do cieczy elektroizolacyjnej o małym względnym nasyceniu wodą. Do suszenia oleju mineralnego najczęściej wykorzystywane są agregaty o dużej mocy. Suszenie izolacji stałej za pośrednictwem oleju mineralnego jest mało wydajne ze względu na małą rozpuszczalność wody. Dużo lepsze wyniki suszenia można uzyskać wykorzystując ester syntetyczny charakteryzujący się bardzo dużą rozpuszczalnością wody [5].

Alternatywnym sposobem suszenia cieczy elektroizolacyjnych za pomocą agregatu jest wykorzystanie do tego celu sorbentów charakteryzujących się wysoką higroskopijnością. Suszenie cieczy elektroizolacyjnych przy użyciu materiałów higroskopijnych jest mniej wydajne od suszenia za pomocą agregatu, jednakże może posłużyć do ciągłego, a nie doraźnego suszenia układu izolacyjnego. Utrzymywanie zawilgocenia układu izolacyjnego transformatora energetycznego na stałym, niskim poziomie, poprzez ciągłe osuszanie cieczy elektroizolacyjnej przy użyciu adsorbentów, spowoduje wydłużenie czasu życia układu izolacyjnego oraz poprawę parametrów eksploatacyjnych urządzenia.

Izotermi sorpcji wody sit molekularnych 3A i 13X

Charakterystyka sit molekularnych

Sita molekularne, które zostały zbadane w aspekcie wykorzystania ich do suszenia układu izolacyjnego transformatora, to krystaliczne glinokrzemiany nazywane zeolitami. Ich podstawową cechą charakterystyczną jest występowanie struktury krystalicznej z jednorodnym systemem porów. Występowanie w zeolitach bardzo rozbudowanej przestrzeni wewnętrznej, która jest dostępna wyłącznie dla cząsteczek o średnicy mniejszej od średnicy krytycznej okien, powoduje powstawanie efektu sitowo molekularnego. Na rysunku 1 przedstawione zostały średnice wybranych cząsteczek. Do dyfuzji, przez pory sita molekularnego 3A, zdolne są wyłącznie cząsteczki o średnicy mniejszej niż 3Å, natomiast w przypadku sita molekularnego 13X wartość graniczna średnicy cząsteczek zdolnych do penetracji materiału wynosi 9Å. Dodatkowo sita molekularne charakteryzują się bardzo dużą stabilnością termiczną, która pozwala na regenerację zeolitów (przeprowadzenie procesu desorpcji) w wysokiej temperaturze [6].



Rys. 1. Średnica wybranych cząsteczek, na podstawie [7] *Metodyka wyznaczenia izoterm sorpcji wody*

W celu wyznaczenia izoterm sorpcji wody, badane materiały zostały wysuszone w temperaturze 250°C (sito molekularne 3A) oraz 300°C (sito molekularne 13X), a następnie zamknięte w naczynkach wagowych w celu wyznaczenia ich suchej masy. W kolejnym etapie eksperymentu, badane próbki były kondycjonowane w szczelnym naczyniu z powietrzem o wymuszonej wilgotności względnej oraz temperaturze. Do wymuszenia ściśle określonej wilgotności względnej powietrza wykorzystane zostały nasycone roztwory soli. Zgodnie z [8] wilgotność względna powietrza nad nasyconym roztworem soli, w stanie równowagi zawilgocenia, nie zmienia się, a jej wartość zależy od rodzaju zastosowanej soli oraz temperatury. W tabeli 1 zostały zestawione sole wykorzystane w badaniach wraz z odpowiadającymi im wartościami wilgotności względnej powietrza nad lustrem roztworu powstałego po ich rozpuszczeniu w wodzie, dla ustalonej temperatury T wynoszącej 35°C oraz 50°C.

Tabela 1. Nasycone roztwory soli oraz odpowiadające im wilgotności względne powietrza, dla $T=35^{\circ}\text{C}$ oraz $T=50^{\circ}\text{C}$ [8]

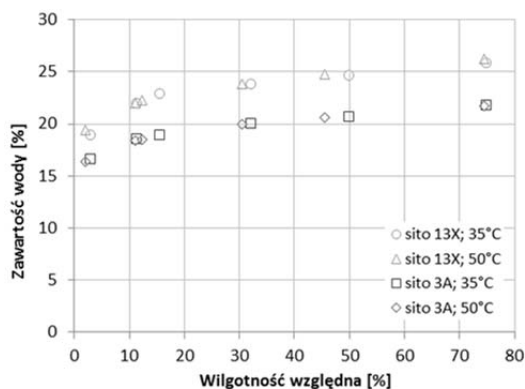
Nazwa soli	Fluorek cezu	Chlorek litu	Jodek litu	Chlorek magnezu	Azotan magnezu	Chlorek sodu
RH, %	2,69	11,25	15,57	32,05	49,91	74,87
$T=35^{\circ}\text{C}$	$\pm 0,63$	$\pm 0,22$	$\pm 0,08$	$\pm 0,13$	$\pm 0,29$	$\pm 0,12$
RH, %	2,11	11,10	12,38	30,54	45,44	74,43
$T=50^{\circ}\text{C}$	$\pm 0,40$	$\pm 0,22$	$\pm 0,05$	$\pm 0,14$	$\pm 0,60$	$\pm 0,19$

W celu zapewnienia stałej temperatury naczynie z badanymi sitami i roztworem soli zostało zamknięte w cieplarni laboratoryjnej. Do kontroli warunków panujących w naczyniu zastosowany został rejestrator temperatury (T) i wilgotności względnej powietrza (RH).

Wyznaczona, w początkowym etapie badań, masa suchych próbek posłużyła do określenia metodą grawimetryczną ilości wody, którą badane sita molekularne adsorbowały w trakcie kondycjonowania. Sorbenty były ważone w około tygodniowych odstępach czasu, a ich stopień zawilgocenia wyznaczany był jako różnica pomiędzy masą próbki kondycjonowanej a masą próbki suchej. Badanie było prowadzone, aż do momentu ustabilizowania się ich masy.

Wyniki badań

W wyniku przeprowadzonego eksperymentu wyznaczona została zawartość wody w sitach molekularnych 3A oraz 13X kondycjonowanych w różnych warunkach temperatury i wilgotności powietrza (rys. 2).



Rys. 2. Zawartość wody w sitach 3A oraz 13X kondycjonowanych w powietrzu o różnej wilgotności względnej, dla temperatury 35°C i 50°C

Na podstawie rysunku 2 można stwierdzić, że sита molekularne wykazują bardzo duży potencjał do sorpcji wody już przy niewielkich wartościach wilgotności względnej powietrza. Jest to szczególnie korzystne w przypadku zastosowania sit molekularnych do suszenia cieczy elektroizolacyjnej charakteryzującej się niską wartością względnego nasycenia wodą. Można również zauważyć, że zmiana temperatury o 15°C miała niewielki wpływ na zdolność badanych sit molekularnych do adsorpcji wody. Z tego względu, w dalszej części artykułu, opierano się wyłącznie na wynikach badań uzyskanych dla temperatury 35°C.

Uzyskane wyniki można opisać za pomocą izoterm sorpcji Langmuira określonej wzorem

$$(1) \quad a = a_m \frac{Kp}{1+Kp},$$

gdzie: a – adsorpcja rzeczywista [mol/g], a_m – pojemność adsorpcyjna [mol/g], K – stała równowagi adsorpcji [-], p – ciśnienie adsorbentu [Pa].

Zależność pomiędzy adsorpcją rzeczywistą (a) oraz zawartością wody w sicie molekularnym wyrażoną w % (WCS) określona jest wzorem:

$$(2) \quad a = \frac{WCS}{100 \cdot M},$$

gdzie: M – masa molowa wody [18 g/mol], natomiast związek pomiędzy ciśnieniem adsorbentu (p) a wilgotnością względną (RH) wyrażoną w % opisany jest zależnością:

$$(3) \quad p = RH \cdot p',$$

gdzie: p' – ciśnienie nasyconej pary wodnej w temperaturze 35°C równe 5,622 kPa.

Równanie izoterm Langmuira (1) można zapisać w postaci liniowej ($y = ax + b$)

$$(4) \quad \frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m K} \left(\frac{1}{p} \right),$$

która umożliwia obliczenie współczynników równania (2) przy użyciu zależności

$$(5) \quad a = \frac{1}{\frac{1}{a_m} K}$$

oraz

$$(6) \quad b = \frac{1}{a_m}.$$

Wyniki obliczeń współczynników a_m i K zostały zestawione w tabeli 2.

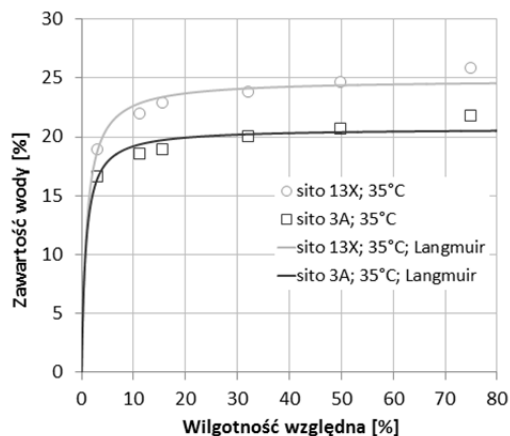
Tabela 2. Wartości współczynników a_m oraz K izoterm sorpcji wody Langmuira dla sit molekularnych 3A oraz 13X w temperaturze 35°C

Rodzaj sorbentu	Sito molekularne 3A	Sito molekularne 13X
a_m , mol/g	0,0115	0,0138
K	22,6335	18,1950

Na rysunku 3 przedstawiona została zawartość wody w sitach molekularnych 3A i 13X kondycjonowanych w powietrzu o różnej wilgotności względnej dla temperatury równej 35°C wraz z izotermami sorpcji wody wyznaczonymi według modelu Langmuira.

Cechą charakterystyczną modelu adsorpcji Langmuira jest tworzenie jednocząsteczkowej (monomolekularnej) warstwy adsorpcyjnej. Ustalenie się stanu równowagi pomiędzy liczbą cząsteczek ulegających adsorpcji, a liczbą cząsteczek ulegających desorpcji następuje po zapelnieniu wszystkich centrów aktywnych (tj. miejsc, na których zachodzi proces adsorpcji). Wyniki uzyskane metodą eksperymentalną nieznacznie odbiegają od

przedstawionego na rysunku 3 modelu teoretycznego ze względu na występowanie nieznacznie wzrostu adsorpcji wody w zakresie wysokich wartości wilgotności względnej (izoterma Langmuira jest w tym zakresie wilgotności względnych równoległa do osi x). Zjawisko to może być związane z zachodzeniem na powierzchni sit molekularnych zjawiska adsorpcji wielowarstwowej.



Rys.3. Porównanie izoterm sorpcji wody dla sit molekularnych 3A i 13X wyznaczonych dla temperatury 35°C

Znając wielkość pojemności adsorpcyjnej odpowiadającej utworzeniu monowarstwy (wartość współczynnika a_m), możliwe jest wyznaczenie powierzchni właściwej sorbentów określonej w m^2/g (S_m) na podstawie zależności:

$$(7) \quad S_m = a_m N \omega_m,$$

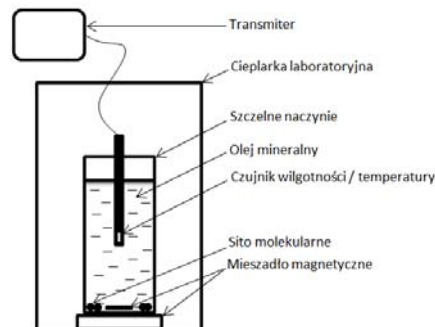
gdzie: N – liczba Avogadro [1/mol], ω_m – powierzchnia zajmowana przez cząsteczkę adsorbentu w monowarstwie [m^2].

W tabeli 3 zestawione zostały obliczone powierzchnie właściwe badanych sit molekularnych. Do obliczeń przyjęto powierzchnię zajmowaną przez cząsteczkę wody ω_m równą 0,069696 nm^2 .

Tabela 3. Powierzchnia właściwa badanych sit molekularnych

Rodzaj sorbentu	Sito molekularne 3A	Sito molekularne 13X
S_m , m^2/g	483	580

Bardzo duża zdolność do adsorpcji wody już przy małych wartościach wilgotności względnej powietrza sprawiła, że zasadne było przeprowadzenie dalszych badań w celu sprawdzenia możliwości aplikacji badanych sorbentów do suszenia transformatorowego oleju mineralnego.



Rys.4. Schemat układu pomiarowego do badania zawilgocenia oleju mineralnego w trakcie jego suszenia za pomocą sit molekularnych

Wykorzystanie sit molekularnych do suszenia oleju mineralnego

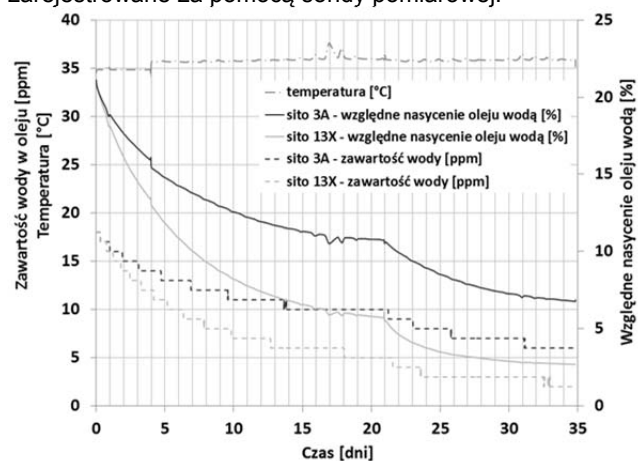
Procedura badań i układ pomiarowy

W celu sprawdzenia możliwości aplikacji badanych sorbentów do suszenia transformatorowego oleju mineralnego wykorzystany został układ, którego schemat został przedstawiony na rysunku 4.

W szczelnym naczyniu o pojemności 1000 ml, umieszczone zostało 850 ml oleju mineralnego. Do pomiaru względnego nasycenia oleju wodą (RS), zawartości wody (WCL) oraz temperatury oleju (T_o) wykorzystano sondę wyposażoną w czujnik pojemnościowy oraz czujnik temperatury. W celu wyeliminowania wpływu temperatury na pomiar zawilgocenia oleju układ został zamknięty w ciepłarni laboratoryjnej. Temperatura układu pomiarowego była utrzymywana na poziomie 35°C . Po ustaleniu się stanu równowagi termodynamicznej ($RS=21,2\%$, $T_o=35^{\circ}\text{C}$) do oleju dodano 0,1002 g sita molekularnego 13X. Wartość ta została wyznaczona na podstawie uzyskanych izoterm sorpcji wody w powietrzu i powinna pozwolić na wysuszenie badanej próbki oleju do poziomu $RS\approx 3\%$. Analogicznie postąpiono w przypadku badania zdolności do osuszania oleju transformatorowego za pomocą sita molekularnego 13X. Do próbki oleju o takich samych parametrach dodano 0,0864 g sita 13X. Po ustaleniu się stanu równowagi w układach pomiarowych dosypano dodatkowo 0,1085 g sita molekularnego 3A oraz 0,0850 g sita molekularnego 13X.

Wyniki badań

Na rysunku 5 przedstawione zostały wyniki zarejestrowane za pomocą sondy pomiarowej.



Rys.5. Porównanie wyników suszenia oleju mineralnego sitem molekularnym 3A oraz sitem molekularnym 13X

Przeprowadzone badania wykazały możliwość zastosowania sit molekularnych do skutecznego suszenia oleju mineralnego. Stwierdzono większą zdolność do sorpcji wody w oleju przez sito 13X w porównaniu z sitem 3A. Te same wnioski płyną z wcześniej przytoczonych badań higroskopijności tych materiałów w powietrzu.

Uzyskany efekt osuszenia oleju mineralnego (rys. 5) odbiegał od spodziewanego rezultatu wynikającego z opracowanych dla sit molekularnych 3A i 13X izoterm sorpcji wody. Rozbieżność pomiędzy spodziewanymi a uzyskanymi efektami suszenia może być związana z obecnością w oleju rozpuszczonych gazów, które wnikać do przestrzeni wewnątrzkrystalicznej sita mogą wpływać na jego zdolność do sorpcji wody. Zagadnienie to będzie przedmiotem dalszych badań.

Podsumowanie

Przeprowadzone badania wykazały, że sita molekularne 3A i 13X charakteryzują się bardzo dużą zdolnością do sorpcji wody nawet przy niskim poziomie wilgotności względnej otoczenia, co warunkuje ich zastosowanie do suszenia układu izolacyjnego transformatora. Stwierdzono większą higroskopijność sita 13X w porównaniu z sitem 3A. W badanym zakresie temperatury nie stwierdzono jej wpływu na zdolność sit do sorpcji wody.

Wyniki badań potwierdziły zasadność zastosowania sit molekularnych do suszenia oleju mineralnego. Konieczne jest jednak sprawdzenie przyczyn różnej zdolności sit do adsorpcji wody w powietrzu i oleju.

Kierunki dalszych badań związane będą z:

- selektywnością sorpcji cząsteczek (gazów i wody) rozpuszczonych w cieczy elektroizolacyjnej przez sita molekularne,
- wytrzymałością mechaniczną sit,
- elektryzacją statyczną oleju podczas jego przepływu przez kolumnę wypełnioną sitem,
- możliwością wykorzystania sit molekularnych do efektywnego osuszania estrów syntetycznych.

Badania finansowane ze środków MNiSW na prowadzenie badań naukowych w ramach działalności statutowej, nazwa zadania: „Wyznaczanie izoterm sorpcji wody wybranych sorbentów”.

Autorzy: mgr inż. Mateusz Cybulski, Politechnika Poznańska, Instytut Elektroenergetyki, Zakład Wysokich Napięć i Materiałów Elektrotechnicznych, ul. Piotrowo 3a, 60-965 Poznań, E-mail: mateusz.e.cybulski@doctorate.put.poznan.pl; dr hab. inż. Piotr Przybyłek, Politechnika Poznańska, Instytut Elektroenergetyki, Zakład Wysokich Napięć i Materiałów Elektrotechnicznych, ul. Piotrowo 3a, 60-965 Poznań, E-mail: piotr.przybylek@put.poznan.pl.

LITERATURA

- [1] Working Group A2.30, Moisture Equilibrium and Moisture Migration within Transformer Insulation Systems, *Cigre Brochure*, 349 (2008)
- [2] Working Group D1.01, Ageing of cellulose in mineral-oil insulated transformers, *Cigre Brochure*, 323 (2007)
- [3] Safidine L., Zafour A. H., Fofana I., Skender A., Guerbas F., Boucherit A., Transformer oil reclamation by combining several strategies enhanced by the use of four adsorbents, *IET Generation, Transmission & Distribution*, 11 (2017), n. 11, 2912-2920
- [4] Cybulski M., Przybyłek P., Zastosowanie sorbentów o wysokiej higroskopijności do suszenia układu izolacyjnego transformatora energetycznego, *Poznan University of Technology Academic Journals*, (2018), nr 94, 29-40
- [5] Przybyłek P., Drying transformer cellulose insulation by means of synthetic ester, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 24 (2017), n.4, 2643-2648
- [6] Sarbak Z., Adsorpcja i adsorbenty, Wydawnictwo Naukowe UAM, (2000)
- [7] Sircar S., Myers A.L., Gas Separation by Zeolites, Handbook of Zeolite Science and Technology, (2003)
- [8] Greenspan L., Humidity Fixed Points of Binary Saturated Aqueous Solutions, Journal of Research of the National Bureau of Standards – A, Physics and Chemistry, 81A (1977), no. 1, 89-96