

# Ekstrakcja wody z elektroizolacyjnych materiałów włóknistych do metanolu

**Streszczenie.** W artykule przedstawiono wyniki badań czasu ekstrakcji wody z elektroizolacyjnych materiałów włóknistych do metanolu. Badania zostały przeprowadzone w aspekcie wykorzystania pośredniej metody spektrofotometrycznej do pomiaru zawartości wody w elektroizolacyjnych materiałach włóknistych oraz suszenia układów izolacyjnych wykonanych z tych materiałów. Badanymi obiektami były próbki materiałów celulozowych o różnej grubości oraz papier aramidowy.

**Abstract.** In the article the investigation results of water extraction time from electro-insulating fibrous materials to methanol were presented. The research were conducted in aspect of using indirect spectrophotometric method for measurement of water content in electro-insulating fibrous materials and drying of insulation system made of these materials. Investigated objects were cellulosic materials with different thickness and aramid paper. (*Water extraction from electro-insulating fibrous materials to methanol*).

**Słowa kluczowe:** pomiar zawartości wody, suszenie izolacji, pośrednia metoda spektrofotometryczna, ekstrakcja wody do metanolu.

**Keywords:** measurement of water content, insulation drying, indirect spectrophotometric method, water extraction to methanol.

doi:10.12915/pe.2014.10.05

## Wprowadzenie

Proces zawilgacania układów izolacyjnych urządzeń elektroenergetycznych stanowi poważny problem eksploatacyjny, szczególnie istotny w przypadku transformatorów energetycznych. Wysoki poziom zawilgocenia izolacji stanowi poważne zagrożenie awaryjne szczególnie w sytuacji potrzeby zwiększenia obciążenia jednostki do mocy znamionowej lub konieczności okresowego jej przeciążenia.

W wyniku wysokiego poziomu zawilgocenia dochodzi do przyspieszonego procesu depolimeryzacji celulozy, czego konsekwencją jest spadek jej wytrzymałości mechanicznej [1, 2]. Wytrzymałość ta jest istotna w przypadku wystąpienia przepięć, które mogą doprowadzić do odkształceń uzwojeń i do zerwania kruchej celulozy [1]. Innymi następstwami znaczącego zawilgocenia układu izolacyjnego jest spadek jego wytrzymałości elektrycznej, obniżenie napięcia zapłonu wyładowań niezupełnych oraz wzrost mocy strat dielektrycznych [3, 4]. Wraz ze wzrostem zawilgocenia zwiększa się również prawdopodobieństwo wystąpienia groźnego zjawiska bąbelkowania, z ang. *bubble effect* [5, 6]. Im wyższe zawilgocenie izolacji celulozowej bądź aramidowej tym niższa temperatura inicjacji tego zjawiska [7].

W związku z powyższymi zagrożeniami istnieje potrzeba badań diagnostycznych izolacji urządzeń elektroenergetycznych w aspekcie ich zawilgocenia. W sytuacji stwierdzenia wysokiego poziomu zawilgocenia niezbędne jest przeprowadzenie dość trudnego procesu suszenia izolacji lub wycofanie jednostki z ruchu.

Od kilkunastu lat rozwijane są techniki pomiaru zawilgocenia izolacji urządzeń elektroenergetycznych oparte na odpowiedzi dielektrycznej układu izolacyjnego. Do metod tych zalicza się analizę odpowiedzi dielektrycznej w funkcji częstotliwości – FDS (*Frequency Domain Spectroscopy*), pomiar prądu ładowania i rozładowania – PDC (*Polarisation and Depolarisation Current measurement*) oraz pomiar napięcia powrotnego – RVM (*Recovery Voltage Measurement*) [8, 9].

Największą zaletą wyżej przytoczonych metod jest fakt, iż nie wymagają one pobrania próbki. Z kolei największą ich wadą jest konieczność wyłączenia urządzenia z eksploatacji podczas jego badania. Pomiar odpowiedzi dielektrycznej nie jest trudny. Problem stanowi poprawne zinterpretowanie otrzymanych wyników. Wnioskowanie o poziomie zawilgocenia układu izolacyjnego jest możliwe jedynie dzięki wzorcom uzyskanym na modelach

laboratoryjnych o różnym stopniu zawilgocenia. Aby poprawnie wyznaczyć zawilgocenie w przygotowanych modelach niezbędne są wiarygodne metody laboratoryjne oceny zawartości wody w materiałach włóknistych impregnowanych cieczami elektroizolacyjnymi.

Najbardziej znaną i jednocześnie znormalizowaną [10] metodą laboratoryjną pomiaru zawartości wody w materiałach celulozowych impregnowanych olejem jest miareczkowanie odczynnikami Karla Fischera – KFT (*Karl Fischer Titration*).

W ostatnich latach na Politechnice Poznańskiej prowadzone są prace nad nowymi metodami laboratoryjnej oceny stopnia zawilgocenia izolacji celulozowej. Metody te wykorzystują spektrofotometrię w bliskiej podczerwieni (NIR). Metody wyznaczania zawilgocenia w materiałach celulozowych przy użyciu spektrofotometrii w bliskiej podczerwieni można podzielić na bezpośrednią [11] i pośrednią [12]. W niniejszej pracy przedstawiono pośrednią metodę spektrofotometryczną służącą do oceny zawilgocenia materiałów włóknistych.

W metodzie wykorzystywane jest pochłanianie fali elektromagnetycznej o długości od 1850 do 2050 nm przez wodę, w tzw. paśmie diagnostycznym wody. Do obliczeń wykorzystuje się wartość absorpcji przy długości fali 1939 nm, dla której pochłanianie promieniowania jest największe. Spektrofotometr wykonuje pomiar natężenia promieniowania padającego na próbkę oraz natężenia promieniowania przechodzącego przez badaną próbkę. W ten sposób wyznaczane jest widmo absorpcji badanej próbki w zależności od długości fali. Absorbancja wyrażona jest wzorem:

$$(1) \quad A = \log \frac{I_0}{I_1}$$

gdzie:  $A$  – absorbancja,  $I_0$  – natężenia promieniowania padającego na próbkę,  $I_1$  – natężenia promieniowania przechodzącego przez badaną próbkę.

W metodzie spektrofotometrycznej pośredniej mierzona jest absorbancja fali elektromagnetycznej przechodzącej przez metanol, w którym znajduje się woda wyekstrahowana wcześniej z zawilgoczonego materiału. Na podstawie liniowej zależności absorpcji od stężenia wody w metanolu można wyznaczyć masę wyekstrahowanej z badanej próbki wody. Odnosząc wyznaczoną masę wody

do suchej masy próbki można obliczyć procentowe zawilgocenie badanego materiału.

W artykule [12] wykazano możliwość wykorzystania powyżej opisanej metody do wyznaczania zawartości wody w materiałach celulozowych. Natomiast głównym celem opisanych w niniejszym artykule badań było stwierdzenie jaki czas jest niezbędny do wyekstrahowania wody z próbek materiałów włóknistych do metanolu. Informacja ta jest przydatna w kontekście wykorzystania pośredniej metody spektrofotometrycznej do pomiaru zawartości wody w elektroizolacyjnych materiałach włóknistych oraz suszenia układów izolacyjnych za pomocą metanolu.

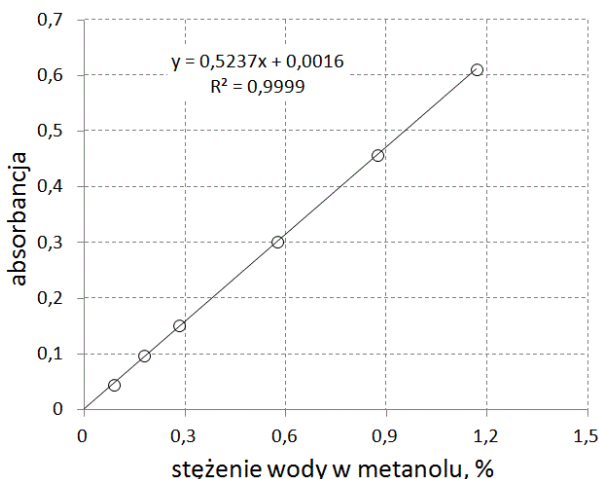
### Metoda pośrednia spektrofotometryczna oceny zawilgocenia materiałów włóknistych

Do obliczenia procentowej zawartości wody w materiale włóknistym, za pomocą metody pośredniej spektrofotometrycznej, konieczna jest znajomość zależności absorpcji fali o długości 1939 nm od stężenia wody w metanolu.

W celu wyznaczenia zależności absorpcji od stężenia wody w metanolu do kuwety spektrofotometrycznej wprowadzono metanol czysty do analizy – cz.d.a. (o zawartości wody poniżej 0,02%) i wykonano badania absorpcji w paśmie diagnostycznym wody. Następnie za pomocą strzykawki mikrolitrowej wstrzykiwano do metanolu kolejne naważki wody uzyskując w ten sposób różne stężenia wody w metanolu  $C_p$ . Pomiędzy kolejnymi zmianami stężenia wody w metanolu wykonywano badania absorpcji.

W celu wyznaczenia absorpcji fali, wynikającej jedynie z dodanej naważki wody, od wartości absorpcji uzyskanej podczas pomiaru metanolu cz.d.a. z naważką odejmowano wartość absorpcji uzyskaną podczas pomiarów samego metanolu cz.d.a. W ten sposób uzyskano dane, które pozwoliły na przygotowanie wykresu opisującego zależność absorpcji fali o długości 1939 nm od stężenia wody w metanolu (rys. 1).

Badania spektrofotometryczne wykonywano aż do uzyskania trzech widm, dla których wartości absorpcji, dla długości fali 1939 nm nie różniły się o więcej niż 0,001 Abs. Zazwyczaj wystarczały trzy pomiary dla każdej z badanych próbek.



Rys. 1. Absorbancja fali o długości 1939 nm w funkcji stężenia wody w metanolu

### Wyznaczanie zawartości wody

W celu wyznaczenia procentowej zawartości wody  $WCP_{NIR}$  w badanym materiale należy najpierw obliczyć stężenie wody w metanolu według wzoru (2). Wzór ten powstał na podstawie funkcji opisującej zależność

absorbancji Abs od stężenia wody w metanolu  $C_p$  przedstawionej na rysunku 1.

$$(2) \quad C_p = \frac{Abs - 0,0016}{0,5237}$$

Następnie korzystając z obliczonego stężenia wody w metanolu  $C_p$  oraz masy metanolu  $M_m$  należy obliczyć masę wody  $M_w$  wyekstrahowaną z próbki:

$$(3) \quad M_w = \frac{C_p \cdot M_m}{100\% - C_p}$$

Znając masę wody  $M_w$  oraz masę suchego papieru  $M_{ps}$  obliczoną ze wzoru:

$$(4) \quad M_{ps} = M_{pm} - M_w$$

możliwe jest obliczenie procentowej zawartości wody w papierze  $WCP_{NIR}$  na podstawie równania:

$$(5) \quad WCP_{NIR} = \frac{M_w}{M_{ps}} \cdot 100\%$$

### Badania czasu potrzebnego do ekstrakcji wody z materiałów włóknistych do metanolu

Objektami badań były próbki materiałów izolacyjnych włóknistych stosowanych do budowy izolacji stałej transformatorów elektroenergetycznych. W badaniach wykorzystano papier oraz dwa preszpany o różnej grubości wyprodukowane na bazie celulozy Kraft oraz papier aramidowy. W tabeli 1 zamieszczono właściwości badanych próbek.

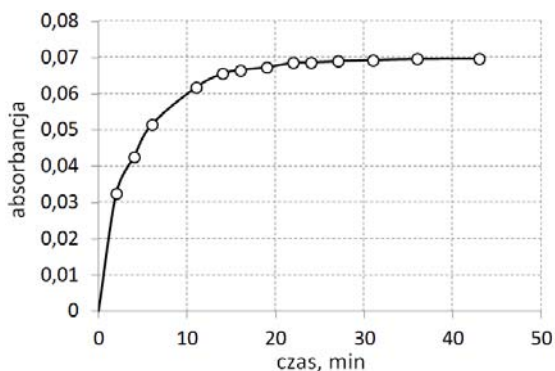
Tabela 1. Właściwości badanych próbek materiałów włóknistych

Nazwa próbki	grubość [mm]	gramatura [g/m <sup>2</sup> ]	gęstość [kg/m <sup>3</sup> ]
papier celulozowy	0,055	47,6	865,45
preszpan 0,5 mm	0,519	527,5	1016,37
preszpan 1 mm	1,026	1140,7	1111,79
papier aramidowy	0,057	40,4	708,77

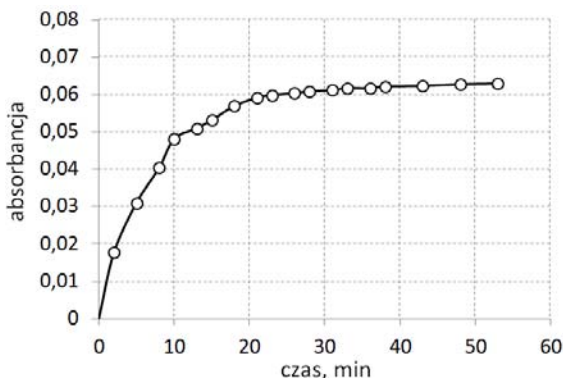
Przed rozpoczęciem badań próbki materiałów włóknistych były kondycjonowane w komorze klimatycznej przez okres 15 dni w powietrzu o wilgotności względnej równej 35% i temperaturze wynoszącej 23°C.

Procedura badania obejmowała następujące kroki:

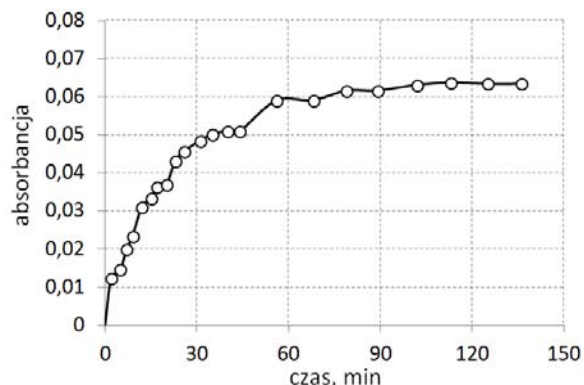
- wprowadzenie do kuwety spektrofotometrycznej metanolu cz.d.a. o znanej masie,
- pomiar absorpcji w paśmie diagnostycznym wody dla metanolu cz.d.a.,
- wprowadzenie do kuwety spektrofotometrycznej wypełnionej metanolem cz.d.a. próbki materiału włóknistego kondycjonowanego wcześniej w komorze klimatycznej,
- pomiar absorpcji w paśmie diagnostycznym wody dla metanolu, do którego wprowadzona została próbka materiału włóknistego; pomiary absorpcji wykonywano w odstępach czasowych; kryterium końca pomiaru było ustalenie się wartości absorpcji, dla długości fali równej 1939 nm, na poziomie nie zmieniającym się przez czas 20 min o więcej niż 0,001 Abs.



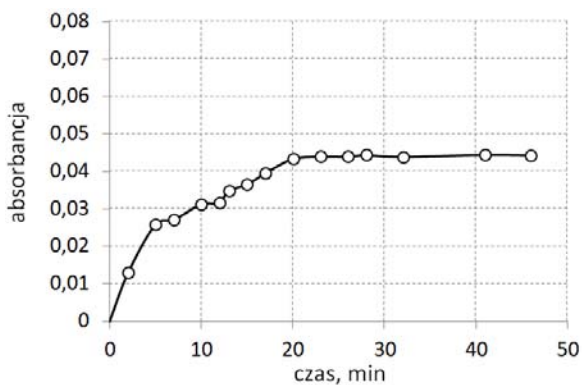
Rys.2. Zmiana absorbancji fali o długości 1939 nm w funkcji czasu ekstrakcji wody z **papieru celulozowego** do metanolu, czas do ustalenia się absorbancji wyniósł ok. **24 min**



Rys.3. Zmiana absorbancji fali o długości 1939 nm w funkcji czasu ekstrakcji wody z **prespanu 0,5 mm** do metanolu, czas do ustalenia się absorbancji wyniósł ok. **38 min**



Rys.4. Zmiana absorbancji fali o długości 1939 nm w funkcji czasu ekstrakcji wody z **prespanu 1 mm** do metanolu, czas do ustalenia się absorbancji wyniósł ok. **102 min**



Rys.5. Zmiana absorbancji fali o długości 1939 nm w funkcji czasu ekstrakcji wody z **papieru aramidowego** do metanolu, czas do ustalenia się absorbancji wyniósł ok. **23 min**

Na rysunkach od 3 do 6 przedstawiono zmiany absorbancji fali o długości 1939 nm w funkcji czasu ekstrakcji wody z różnych materiałów włóknistych do metanolu. Zamieszczone na poniższych rysunkach wartości absorbancji uzyskano odejmując wartość absorbancji zmierzoną dla metanolu cz.d.a. od wartości absorbancji dla metanolu z badanym materiałem.

W tabeli 2 zamieszczono dane pozwalające na wyznaczenie zawartości wody w badanych próbkach za pomocą pośredniej metody spektrofotometrycznej.

Tabela 2. Wielkości zmierzone wykorzystane do obliczenia zawartości wody w badanych próbkach materiałów włóknistych

Nazwa próbki	$M_{pm}$ [g]	$M_m$ [g]	$Abs_M$	$Abs_{Mzp}$
papier celulozowy	0,0739	3,6411	0,9851	1,0548
prespan 0,5 mm	0,0741	3,8517	0,9864	1,0494
prespan 1 mm	0,0735	3,9974	0,9831	1,0465
papier aramidowy	0,0739	3,8496	0,9825	1,0268

W tabeli 2 odpowiednie symbole oznaczają  $M_{pm}$  – masa próbki materiału włóknistego po kondycjonowaniu przez 20 dni w powietrzu o wilgotności względnej 35% i temperaturze 23°C [g],  $M_m$  – masa metanolu cz.d.a. [g],  $Abs_M$  – wartość absorbancji dla długości fali 1939 nm wyznaczona dla metanolu cz.d.a.,  $Abs_{Mzp}$  – wartość absorbancji dla długości fali 1939 nm wyznaczona dla metanolu cz.d.a. z próbką po zakończonym procesie ekstrakcji wody.

Zamieszczone w tabeli 2 dane pozwoliły na wykonanie obliczeń z zastosowaniem wzorów od (2) do (5). Wyniki obliczeń zestawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wyniki obliczeń prowadzące do wyznaczenia zawartości wody  $WCP_{NIR}$  w badanych materiałach włóknistych

Nazwa próbki	Abs	$C_p$ [%]	$M_w$ [mg]	$WCP_{NIR}$ [%]
papier celulozowy	0,0697	0,1300	4,735	6,84
prespan 0,5 mm	0,0630	0,1172	4,516	6,49
prespan 1 mm	0,0634	0,1180	4,717	6,86
papier aramidowy	0,0443	0,0816	3,142	4,44

W tabeli 3 odpowiednie symbole oznaczają  $Abs$  – absorbancja wyznaczona z odejmowania  $Abs_{Mzp} - Abs_M$ ,  $C_p$  – stężenie wody w metanolu [g],  $M_w$  – masa wody wyekstrahowanej z próbki [mg],  $WCP_{NIR}$  – zawartość wody w badanej próbce [%].

Na podstawie przeprowadzonych badań sformułowano następujące wnioski:

- czas ekstrakcji wody z materiału do metanolu mocno zależy od jego grubości; w przypadku papieru celulozowego o grubości 0,055 mm wystarczyło zaledwie 24 minuty aby wyekstrahować wodę z próbki, natomiast w przypadku prespanu o grubości 1,026 mm czas ten wyniósł aż 102 minuty,
- papiery celulozowy i aramidowy, charakteryzujące się podobną grubością, miały zbliżony czas potrzebny do wyekstrahowania wody z materiału wynoszący odpowiednio 24 i 23 minuty,
- na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że badany materiał aramidowy charakteryzuje się mniejszą higroskopijnością niż materiały celulozowe, co jest zgodne z informacjami na ten temat przedstawionymi w publikacjach [7,13],

- w wyniku kondycjonowania próbek w powietrzu o wilgotności względnej 35% i temperaturze 23°C przez okres 20 dni, materiały celulozowe papier i preszpan 1 mm osiągnęły zbliżony poziom zawilgocenia mieszczący się w zakresie od 6,5 do 6,8%.

### Badania międzylaboratoryjne

Przy okazji prac wykonywanych w ramach grupy roboczej Cigre D1.52 [14] porównano wynik zawartości wody w preszpanie uzyskane za pomocą metody pośredniej spektrofotometrycznej i metod znormalizowanych [10] opartych na reakcji Karla Fischera. Badania zawartości wody metodą Karla Fischera zostały przeprowadzone w trzynastu laboratoriach na terenie Europy. Po odrzuceniu wartości znacznie odbiegających od pozostałych obliczono wartość średnią wynoszącą 5,33% wagowo. Natomiast wynik uzyskany w Politechnice Poznańskiej za pomocą pośredniej metody spektrofotometrycznej wyniósł 5,26%. Otrzymano bardzo dobrą zgodność wyników uzyskanych znormalizowanymi metodami Karla Fischera oraz opracowaną metodą pośrednią spektrofotometryczną.

### Podsumowanie

Przeprowadzone badania pozwoliły na ocenę czasu potrzebnego do wyekstrahowania wody z materiałów włóknistych do metanolu. Czas ten mocno zależy od grubości próbki. W przypadku preszpanu o grubości 1 mm czas ten wynosił aż 102 minuty. W kontekście wykorzystania metanolu w pośredniej metodzie spektrofotometrycznej służącej do pomiaru zawartości wody czas ten jest dość długi. Zmniejszenie tego czasu można uzyskać w stosunkowo prosty sposób, poprzez rozwarstwienie badanego materiału włóknistego. W aspekcie potencjalnego wykorzystania metanolu do suszenia układu izolacyjnego uzyskany czas ekstrakcji wody jest zadawalający.

Przeprowadzone badania międzylaboratoryjne potwierdziły możliwość zastosowania opracowanej metody spektrofotometrycznej do oceny zawilgocenia materiałów celulozowych zaimpregnowanych olejem mineralnym.

Opracowywana metoda pomiaru zawartości wody może mieć bardzo szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu takich jak np. spożywczym czy farmaceutycznym.

### LITERATURA

- [1] Aging of cellulose in mineral-oil insulated transformers, *Cigre Brochure* 323, (2007)
- [2] Przybyłek P., Mościcka-Grzesiak H., The Influence of Water Content and Ageing Degree of Paper Insulation on Its Mechanical Strength, w materiałach *the 2010 IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, (2010), 92-94
- [3] Moisture equilibrium and moisture migration within transformer insulation systems, *Cigre Brochure* 349, (2008)
- [4] Przybyłek P., Nadolny Z., Mościcka-Grzesiak H., Bubble Effect as a Consequence of Dielectric Losses in Cellulose Insulation, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 17 (2010), No 3, 913-919
- [5] Oommen T.V. and Lindgren S.R., Bubble evolution from transformer overload, *Transmission and Distribution Conference Exposition*, 1 (2001), 137-142
- [6] Przybyłek P., Badania temperatury inicjacji efektu bąbelkowania w izolacji papier-olej, *Przegląd Elektrotechniczny*, 11b (2010), 166-169
- [7] Przybyłek P., A comparison of bubble evolution temperature in aramid and cellulose paper, w materiałach *the 2013 IEEE International Conference on Solid Dielectrics*, (2013), 983-986
- [8] Dielectric response diagnoses for transformer windings, *Cigre Brochure* 414, (2010)
- [9] Gielniak J., Ekanayake C., Walczak K., Graczkowski A., Gubański S., Dielectric responses of new and aged transformer pressboard in dry and wet states, w materiałach *2005 International Symposium on Electrical Insulating Materials*, (2005), 386-389
- [10] PN-EN 60814, Ciecze izolacyjne. Papier i preszpan nasycane olejem. Oznaczanie wody za pomocą automatycznego miareczkowania kulometrycznego Karla Fischera, (2002)
- [11] Bródka B., Przybyłek P., Wykorzystanie spektrofotometrii w bliskiej podczerwieni do wyznaczania zawartości wody w izolacji papierowo-olejowej, *Pomiary Automatyka Kontrola*, 54 (2008), nr 2008'10, 679-681
- [12] Przybyłek P., Metoda pośrednia wyznaczania zawilgocenia materiałów celulozowych za pomocą spektrofotometrii w bliskiej podczerwieni, *Pomiary Automatyka Kontrola*, 59 (2013), nr 2/2013, 142-145
- [13] Jovalekic M., Kolb D., Tenbohlen S., Bates L., Szewczyk R., A methodology for determining water saturation limits and moisture equilibrium diagrams of alternative insulation systems, w materiałach *IEEE International Conference on Dielectric Liquids*, (2011), 1-5
- [14] Cigre WG D1.52 Moisture measurement in insulating fluids and transformer insulation

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