



Budapest University of Technology and Economics

Department of Electric Power Engineering

High Voltage Laboratory

Rézszulfid (Cu_2S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

Németh Bálint, BME

Csépes Gusztáv, Diagnostics Kft.

Laczkó Zsolt, MVM-OVIT Zrt.

Bálint Németh

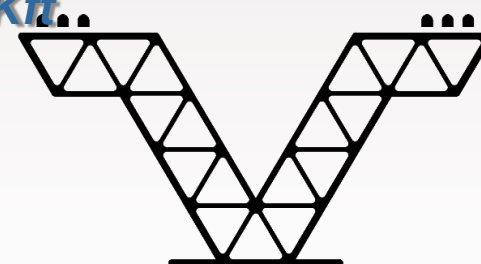
nemeth.balint@vet.bme.hu

Gusztáv Csépes

csepes.gusztav@vet.bme.hu

Zsolt Laczkó

laczko.zsolt@ovit.hu



**HIGHVOLTAGE
LABORATORY**

Kénszulfid (Cu_2S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

Tartalomjegyzék

1. Előzmények
2. Röviden a „corrosive sulphur” (korrozív kén) problematikájáról
3. **Rézsulfid (Cu_2S)** lerakódás folyamata és veszélyessége
4. Polarizációs spektrum mérési módszerek: RVM, FDS és PDC
5. Miért lehetne hatékony az RVM a **Cu_2S** lerakódás kimutatásában?
6. BME kísérletek rövid áttekintése
7. RVM alkalmazhatósága a **Cu_2S** kimutatásában
8. Konklúziók

Kénszulfid (Cu_2S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

Előzmények

- CIGRE WG A2.32 **2008-ban** kiadott egy **korrozív kénes TB-t**.
- Volt egy kérdés a zárót tanulmányban: „**Az olajvizsgálatokon kívül villamos vizsgálatokkal is lehetne, pl. polarizációs spektrum módszerekkel, FRA-al vizsgálni a Cu_2S , rézsulfid lerakódást?**”
- A **BME hatalmas kutatást hajtott végre** az 1970-es években, így a BME **rendelkezik olyan ismeretekkel**, amely alapján vizsgálható ez a tématerület (BME=Villamosmérnöki és Informatikai Kar, Villamos Energetika Tanszék, Nagyszültségu Technika és Berendezések Csoport).
- **Újabb** korrozív kénes CIGRE WG alakult (**WG A2.40**), amelynek tagja **Német Bálint, 2014 tavaszán Budapesten is volt WG ülés** (korábban tag volt Zsolnai (Laboncz) Szilvia is).
- Ebben az előadásban **csak az RVM módszer Cu_2S lerakódás kimutatási lehetőségének vizsgálatáról** lesz szó.

Kénszulfid (Cu_2S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

A „korzóív kén” problematikája

- A probléma valószínűleg régi, de az utóbbi 10-15 évben került felszínre
- A problémáról először 1990-ben Amerikában írtak, de 2004-től már világszerte beszámolnak ilyen jellegű jelenségekről.
- **Szinte minden főbb gyártó és számos olajszállító érintett.**
- Ezen tématerületen **nem lehet meg nem említeni a DBDS** vegyületet, mert ez az adalék rézsulfid képződést okoz (**DBDS=dibenzyl-disulfide**).
- **DBDS:** szintetikus antioxidánsként adják az olajba (néhány száz ppm).
- A szokásos adalék, a **DBPC-t (2,6-di-terc-butyl-4metilfenol)** nem tartalmaz ként.

Szulfidképződési mechanizmus

- Ez egy nagyon összetett folyamat és messze vagyunk a teljes megértéstől.
- **Legvalószínűbb változat: DBDS olajban, magas hőfokon, rézoldódás, „réz szállító” közbenső termékek, majd rézsulfid képződés és lerakódás.**
- **Cu_2S lerakódás:** réz, papír felületére, de behatol a papír belsejébe is.

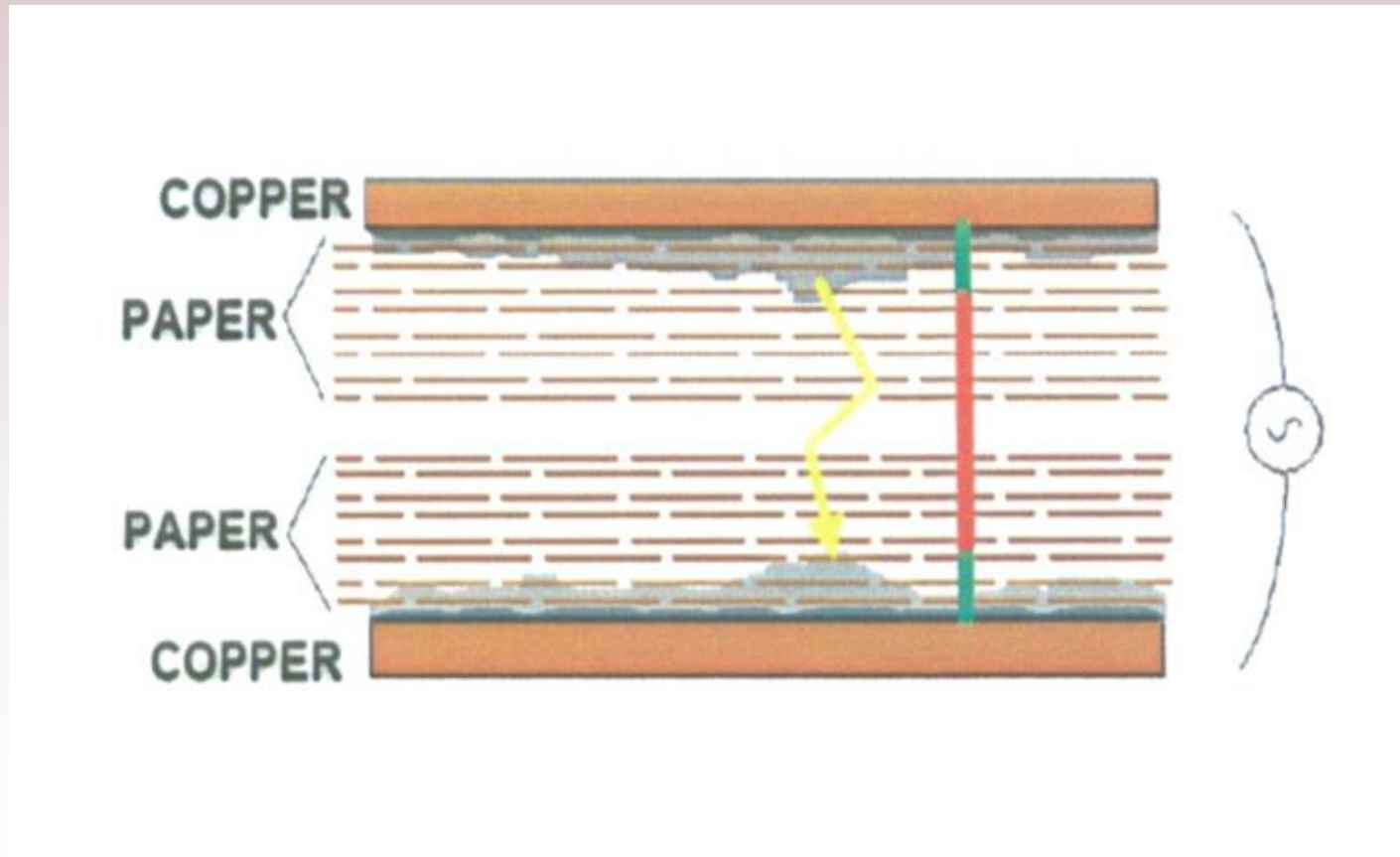
Rézsulfid (Cu_2S) lerakódástól a meghibásodásig

- A **rézsulfid félvezető**, „nem túl jó”, ha ilyen anyagot tartalmaz a szigetelés.
- A rézsulfid jelenléte nem **fog feltétlen meghibásodáshoz vezetni.**
- Függ a **Cu_2S mennyiségtől** valamint az **elhelyezkedéstől.**

Kénszulfid (Cu_2S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

A meghibásodás kialakulásához alapvetően két út vezethet:

- A kisebb villamos szilárdságú rézsulfid rétegről rétegre behatol a szigetelésbe, többé-kevésbé impregnálódik vele a papír, végül vezető híd képződik a szigetelésben.



Korrozív kén hatására keletkező vezető hidak a szigetelés belsejében

Kénszulfid (Cu_2S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

Cu_2S felületi lerakódásának a hatása átütési szilárdságra

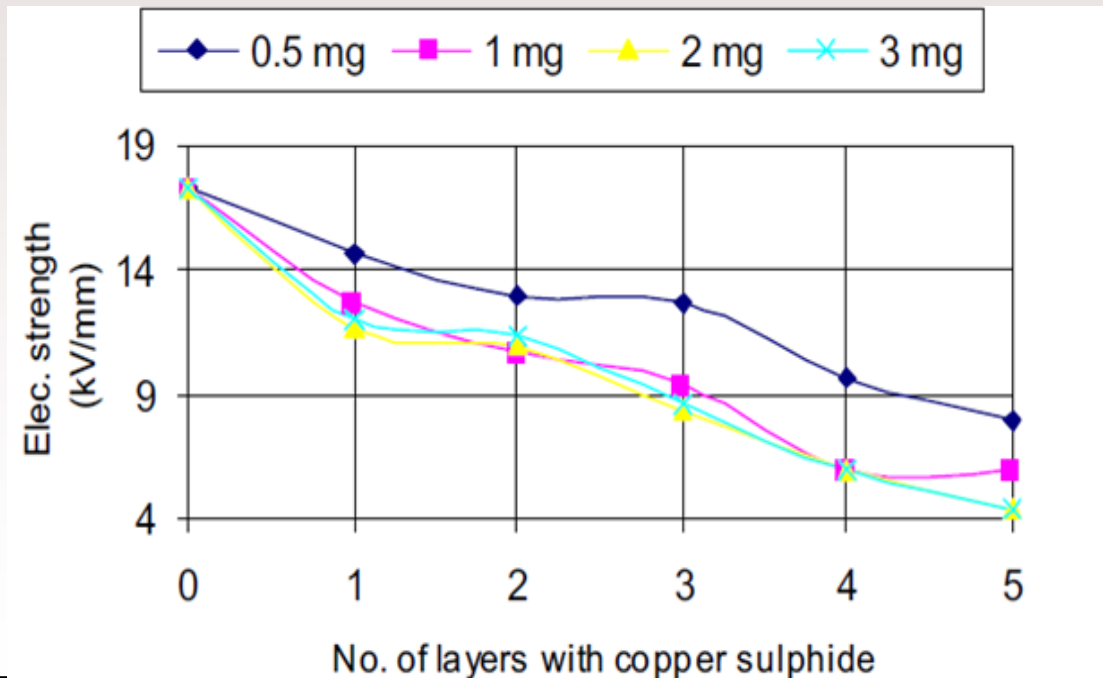
- Egy vizsgálatból az alábbi volt látható: az eredeti 17kV/mm papír átütési szilárdság kb. 4kV/mm-re csökken, ahogy nő a Cu_2S mennyisége.
- Megjegyzendő, hogy a Cu_2S ebben a kísérletben csak a felületen rakódott le, nem hatolt be a papír belsejébe: papír impregnálás esetén az átütési szilárdság tovább csökkent volna.
- Összesen 5 réteg papír volt vizsgálva itt, mert ez a tipikus szám trafók esetében. Ez a vizsgálat 25°C-on volt, de 70°C-on és 100°C-on az átütési szilárdság tovább romlott.

Papír villamos szilárdság változása

Cu_2S lerakódás esetén:

jelenléte felületi károsodásokat okoz, csökkenti a papír rétegek közötti átütési szilárdságot.

Cu_2S mennyiségének a növelése és a papír rétegek csökkenti az átütési szilárdságot.



Kénszulfid (Cu_2S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

Néhány példa a rézsulfid lerakódás különböző megjelenési formáira

- A **vezető felületén** és a legbelső rétegen, majd tovább terjed a többi rétegre kifelé: **bal felső, jobb alsó kép**
- Lerakódás a legkülső papír rétegen, vagy távtartókon, vagy a távtartó alatt: **jobb felső kép.**
- **Cu_2S** képződhet a több vagy az összes papírrétegen többé-kevésbé egy időben: **bal alsó kép.**



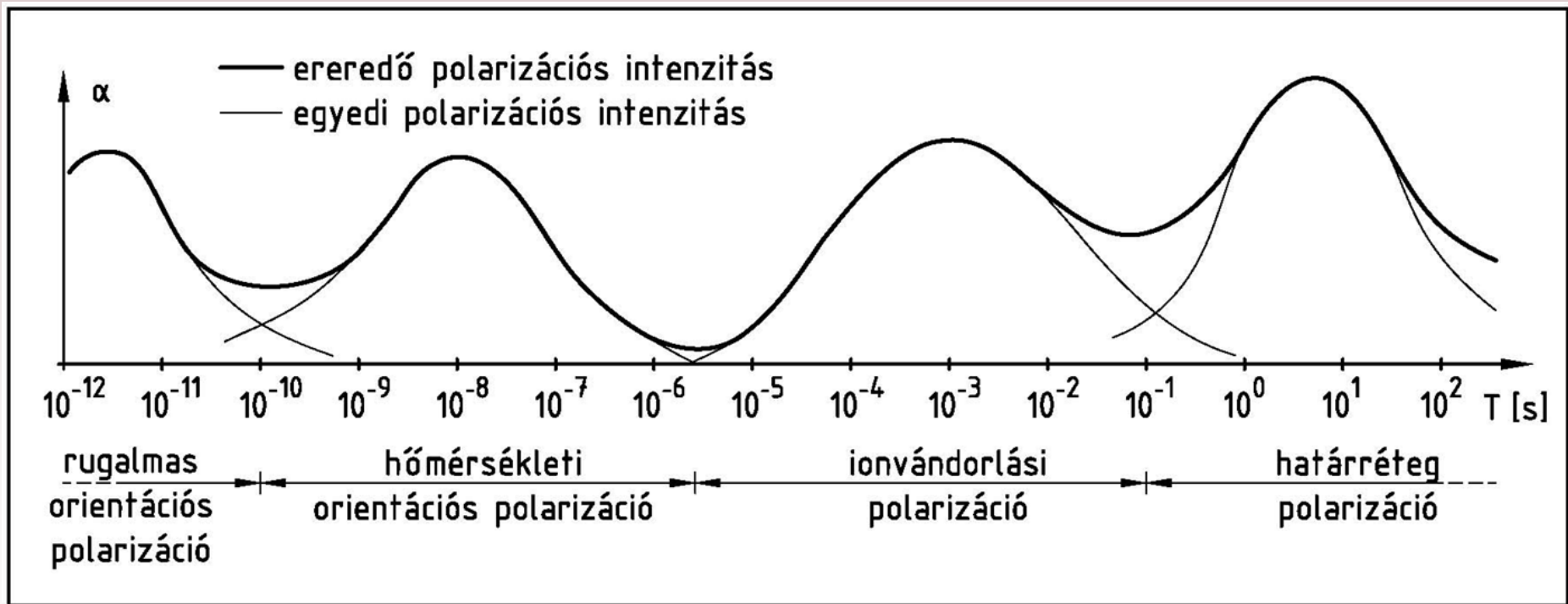
Kénszulfid (Cu_2S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

Rézsulfid képződés detektálása

- A transzformátor üzeme során kialakuló „hot spot”, részleges kisülés, ív, nedvesség stb. elősegíti és **felgyorsítja a kémiai reakciókat**, így a stabil, **nem korrozív kénvegyületek korrozívvá válhatnak**.
- **Hogyan tudhatjuk meg, hogy rézsulfid képződött ?**
- Nincs változás az olaj összetevőikben, a szokásos olaj paraméterekből nem lehet megállapítani (talán még akkor sem, ha korrozív összetevők fogyását mérjük).
- Néhány esetben a **HGA-ban lehet kismértékű jelzés** (hely túlmelegedés), de eddig nem voltak tipikus esetek még a meghibásodás előtti napon sem.
- Most vizsgálat alatt vannak a **polarizációs spektrum módszerek**, mint trafó kapcsokon végrehajtható **villamos módszerek**, ehhez járulnak hozzá a **BME vizsgálatok**.

Kénszulfid (Cu_2S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

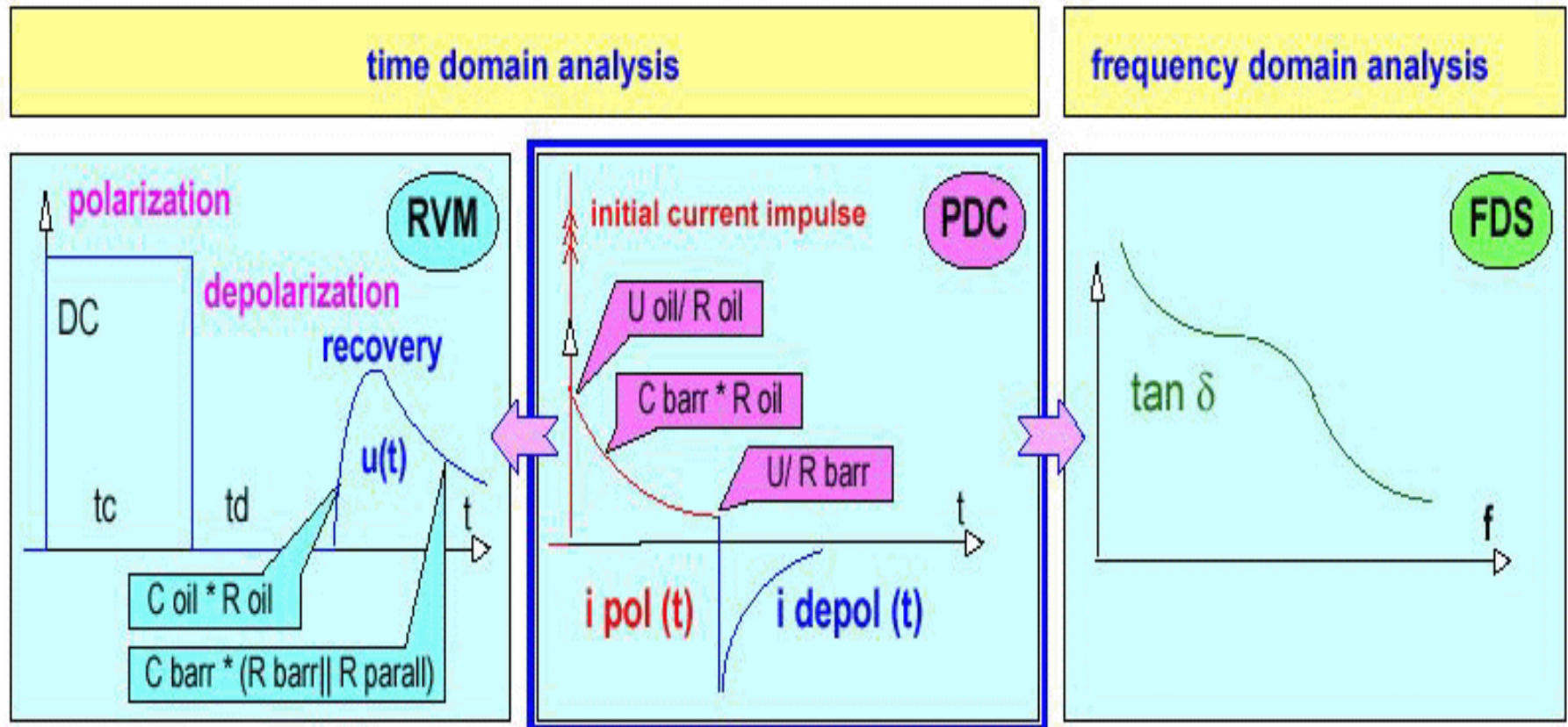
Különböző polarizációk időállandó szerinti eloszlása



Kénszulfid (Cu₂S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

Polarizációs spektrum módszerek

- Visszatérő feszültség: RVM - Return Voltage Measurement (időtartomány)
- PDC - Polarisation and Depolarisation Currents, (időtartomány)
- FDS - Frequency Domain Spectroscopy: $C/\tan\delta$ frekvencia függése



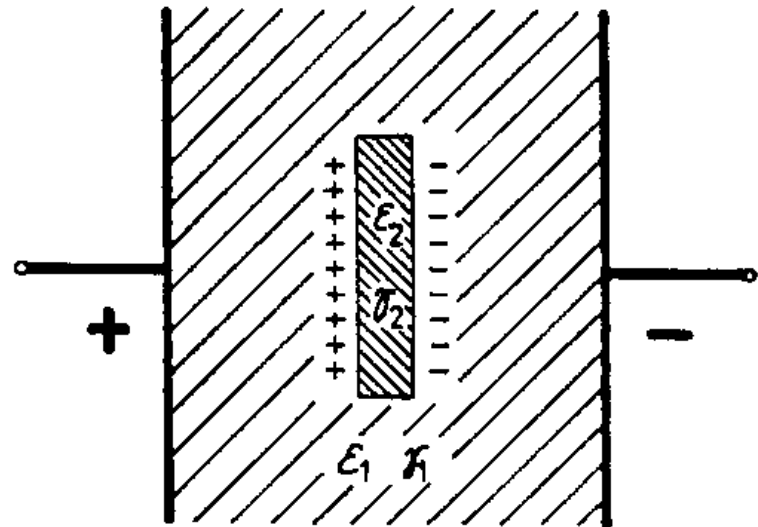
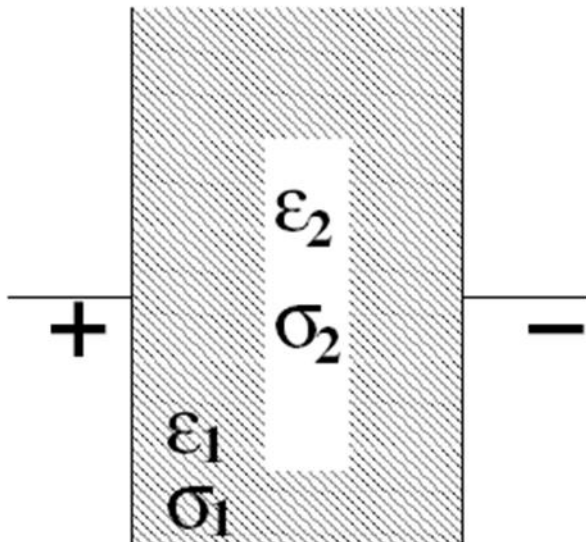
Kénszulfid (Cu₂S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

Határréteg polarizáció

- Akkor alakul ki, amikor a szigetelőanyag **különböző „arányú” permittivitással és fajlagos vezetőképességgel** rendelkezik, ill. ha nem teljesül az alábbi egyenlőség:

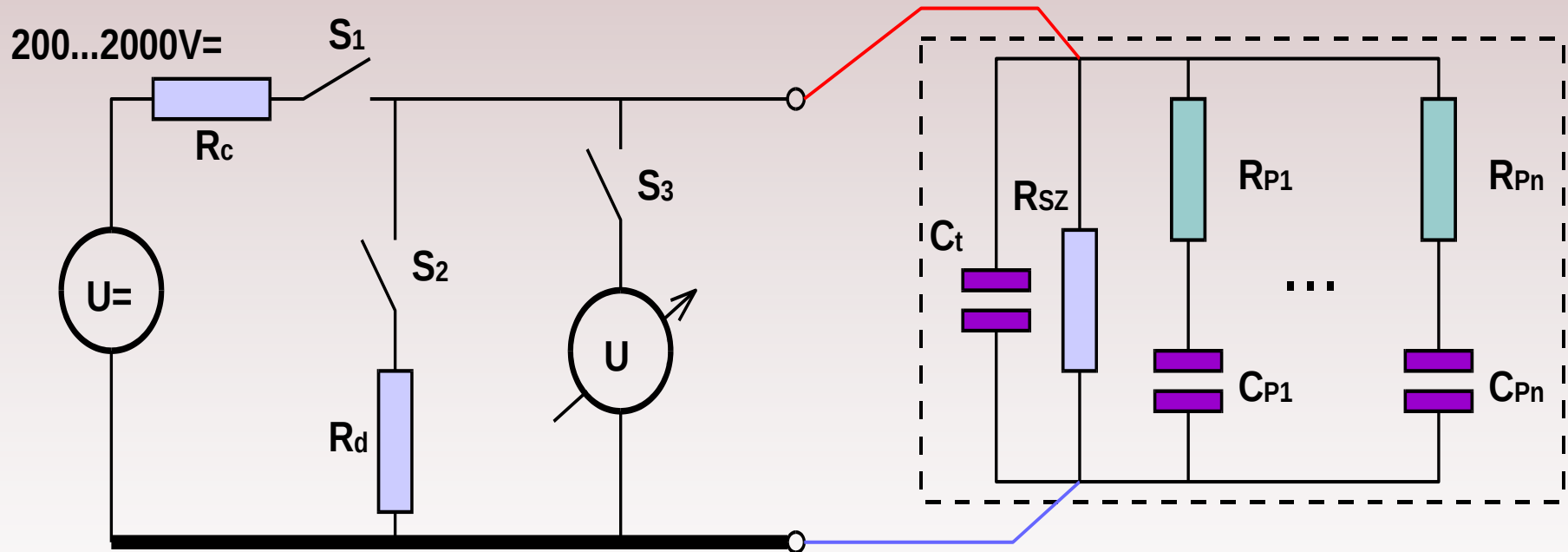
$$\epsilon_1 \sigma_2 = \epsilon_2 \sigma_1$$

- Ez ritkán teljesül, az olaj-papíros szigetelésnél **nem**, ezért a határfelületi vezetési folyamatban odaszállított töltések felhalmozódnak és ez **képez dipólust**, vagyis **polarizációt**. A polarizáció **időállandója** nagy, a **10⁻³ – 10⁺³ s**.
- Az RVM e polarizáció időállandóját és intenzitását méri.
- Miért alkalmas az RVM a rézsulfid lerakódás vizsgálatára?



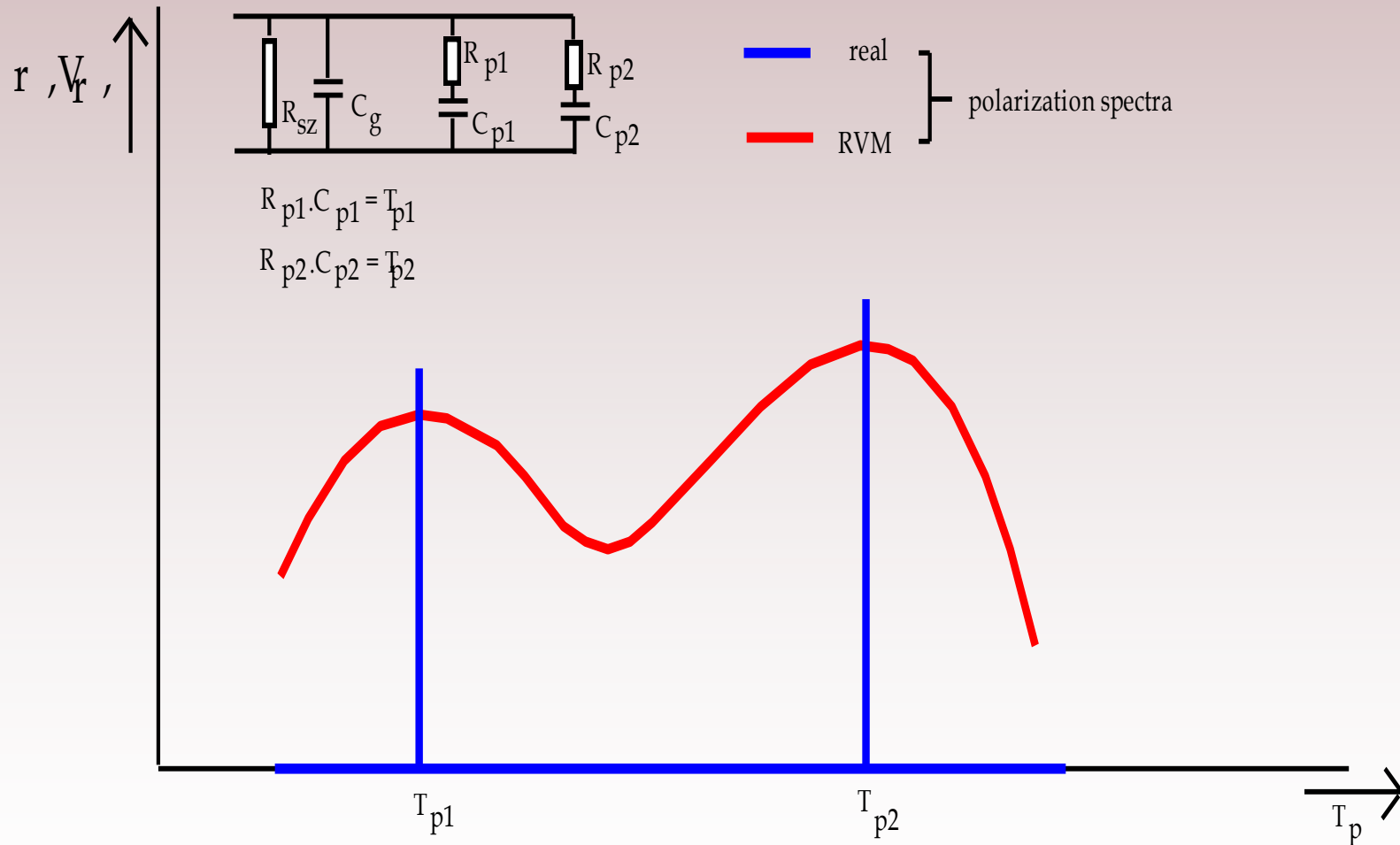
Kénszulfid (Cu_2S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

RVM mérés sematikus ábrája



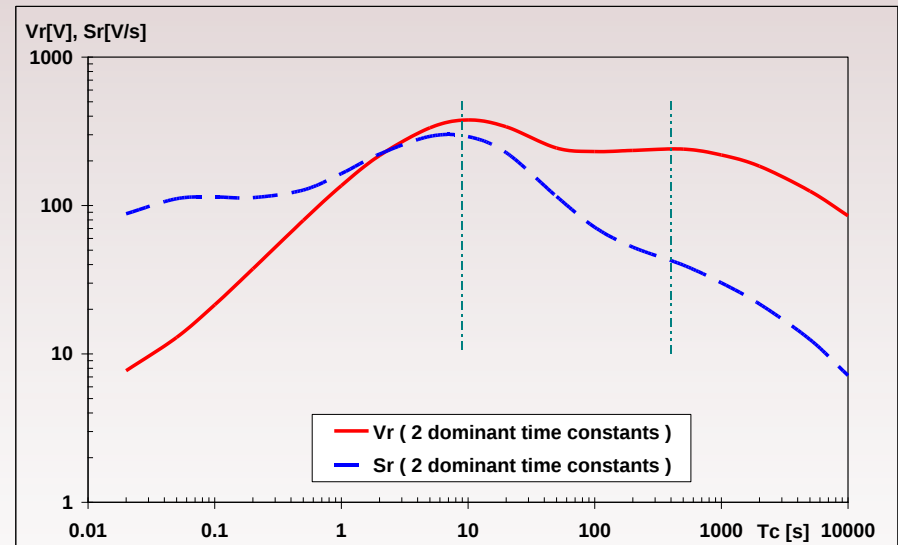
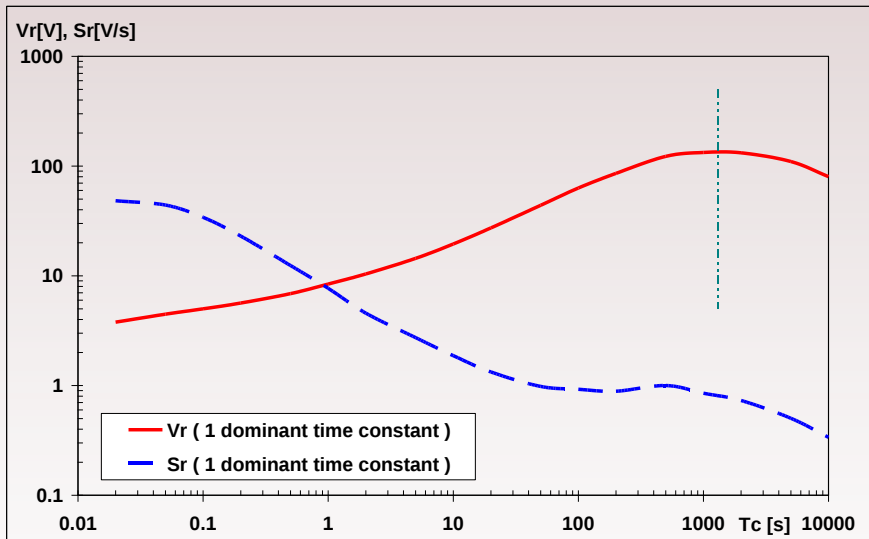
Kénszulfid (Cu₂S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

Igazi spektrum és az RVM „kvázi” spektruma két időállandó esetén

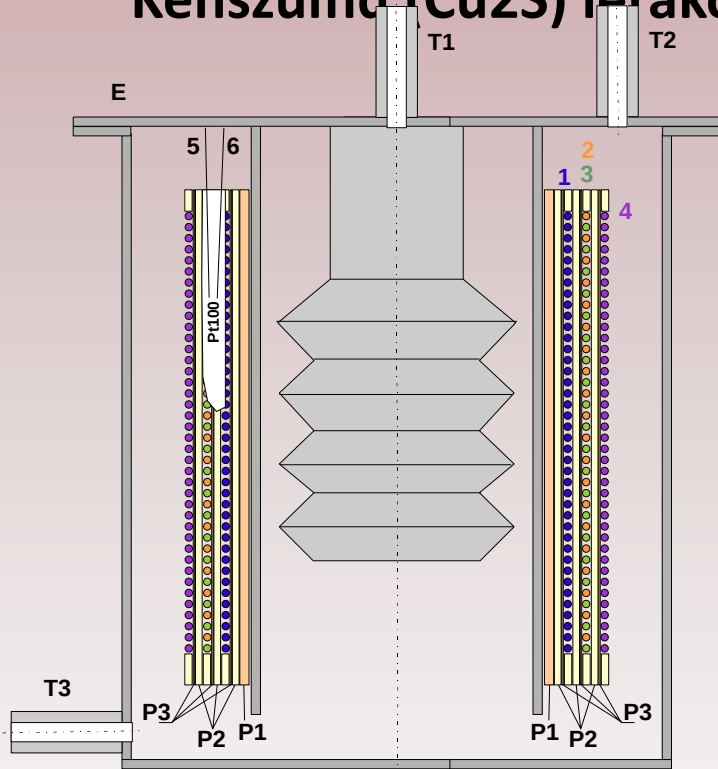


Kénszulfid (Cu_2S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

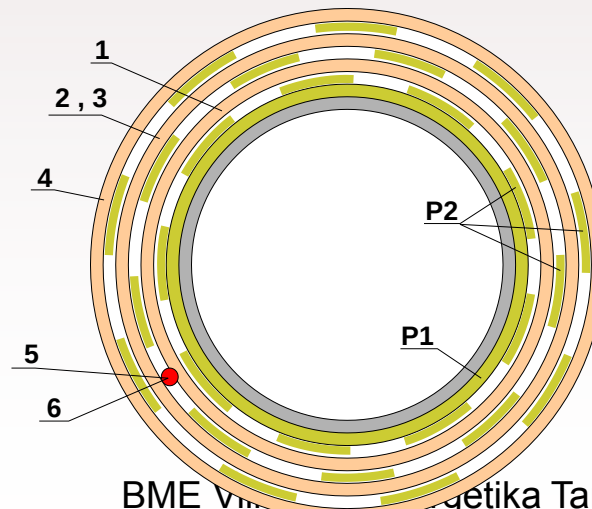
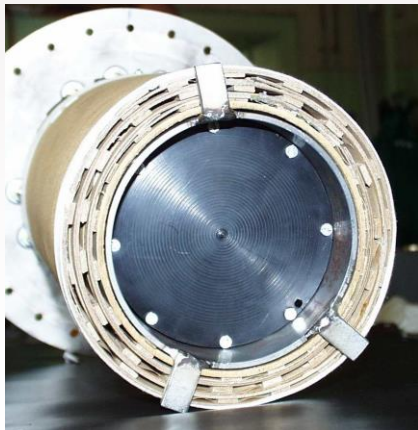
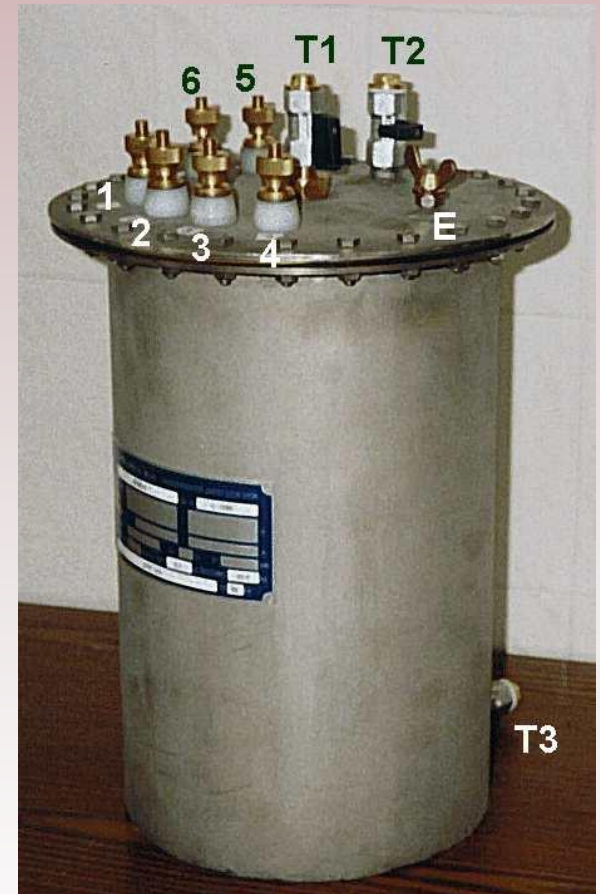
Tipikus egy ill. két domináns időállandójú RVM spektrumok: csak elnedvesedés, vagy elnedvesedés és öregedés.



Kénszulfid (Cu_2S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel



BME vizsgálatok RVM modell



BME Villamos Energetika Tanszék
Nagyfeszültségű Laboratórium

Kénszulfid (Cu₂S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

A trafó kisminta rövid áttekintése: geometria és más adatok

Az trafó kisminta főbb adatai:

Presspan	800 g
Távtartók	460 g
Lágy papír	185 g
Réz vezető	3,5kg
Szilárd szigetelő:	1445 g
Olaj	8,79 kg (10 l (0,879 kg/dm ³))

Olaj/szilárd szigetelés arány: 6

Szigetelőolaj típusa: Nynas Nytro Libra (inhibitor nélküli).

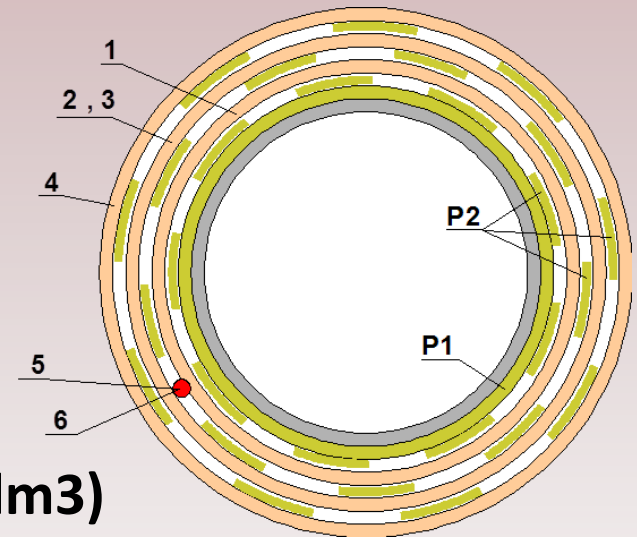
Tipikus adatok: $\tan \delta$ (90°C)=0,0010; határfelületi fesz: 48mN/m;

Sav=<0,01 mgKOH/g; non-corrosive, DBDS és fém passzivátor nem mérhető.

Két kisminta: Modell 2: „0” DBDS, Modell 4: kb. 198ppm DBDS adalék.

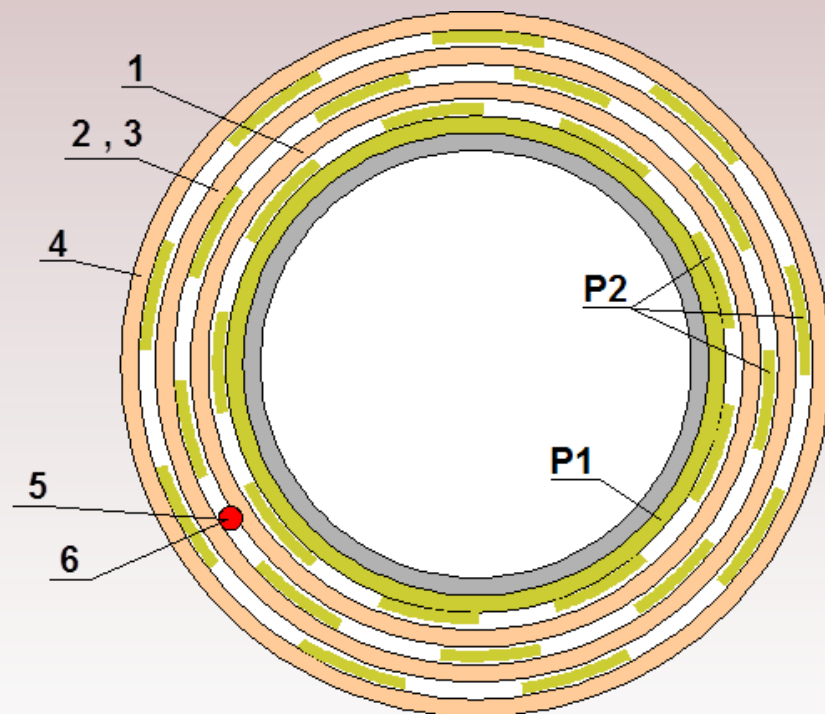
Belső 4-es tekercs és külső 1-es tekercsek: 146 menet, 2 réteg papír.

Középső 2-3 tekercsek (bifiláris): 73 menet, 2 réteg papír tekercsenként.



Geometrical and other properties

- P1 belső presspan cső: 3 mm vastag, 135/141 mm átmérő, 300 mm hosszú.
- P2 jelű, 18 db közbenső presspan távtartó, 2 mm vastag, 10mm széles, 300 mm hosszú, 1mm-es olajcsatornák.
- E: tank földelési pont
- Tank rozsdamentes acélból készült
- Hőmérséklet szenzor: 100ohm, Pt100.



A modell előzetes mérési eredményei

A 2 és 3 jelű elektróda között nagyobb, mert bifiláris tekercselésűek.

Measurements between various terminals of model BME - Trf 1.	C in nF before drying	C in nF after drying	$10^4 \text{ tg}\delta$ before drying	$10^4 \text{ tg}\delta$ after drying
1 - and all others grounded to tank	1.41	1.236	1741	70
2 - and all others grounded to tank	9.973	9.566	2884	55
3 - and all others grounded to tank	9.914	9.570	2851	60
4 - and all others grounded to tank	1.498	1.243	1764	60
2,3 - and all others grounded to tank	1.947	1.737	1960	63
1,4 - and all others grounded to tank	2.409	2.324	1940	54

Kénszulfid (Cu₂S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

- A kisminták papírjának a **kiindulási víztartalma kb. 0,7%**, de nem volt homogén nedvesség-eloszlású.
- A vákuum alatt betöltött **új Nynas Nytro Libra olaj kb. 2-5ppm** víztartalmú volt.
- A 4-es modellbe kb. **198 ppm DBDS** került.
- Az öregítés egy **hőmérséklet szabályozott** kemencében történt.
- Néhány napig kb. 90°C-on homogenizálás.

Öregítési ciklusok

1. **8 days at 90°C** (01.08 – 09.08. 2013) previous heating cycles to condition
2. **RVM measurement at 22°C** (12.08 – 29.08. 2013)
3. **7 days at 95°C** (10.09 – 17.10. 2013) heating cycle
4. **RVM measurement at 22°C** (19.09 – 01.10. 2013)
5. **7 days at 100°C** (02.10 – 09.10. 2013) heating cycle
6. **RVM measurement at 22°C** (10.10 – 22.10. 2013)
7. **5 days at 110°C** (24.10 – 29.10. 2013) heating cycle
8. **RVM measurement at 22°C** (31.10 – 12.11. 2013)

Kénszulfid (Cu_2S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

Öregítési ciklusok (folyt)

1. 7 days at 120°C (18.11 – 25.11. 2013) heating cycle
2. RVM measurement at 22°C (26.11 – 12.12. 2013)
3. RVM measurement at 22°C (06.01 – 15.01. 2014)
4. 5 days at 130°C (16.01 – 21.01. 2014) heating cycle
5. RVM measurement at 22°C (22.01 – 31.01. 2014)
6. 3 days at 150°C (07.02 – 10.02. 2014) heating cycle
7. RVM measurement at 22°C (11.02 – 20.02. 2014)
8. Taking oil samples (06.03. 2014)
9. 3 days at 150°C (17.03. – 20.03. 2014) heating cycle
10. RVM measurement at 22°C (21.03 – 07.04. 2014)
11. 3 days at 150°C (xx.04. – yy.04. 2014) heating cycle
12. RVM measurement at 22°C (later)

Kénszulfid (Cu₂S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

Az olaj legfontosabb paramétereinek öregítés előtt és után

Measured parameters	Model Number 2 (without DBDS)		Model Number 4 (with DBDS)	
	Before ageing	After ageing	Before ageing	After ageing
Breakdown voltage	>70	69	>70	43
DDF (tgδ) at 90°C	<0,0010	0,0078	<0,0010	0,0061
Acidity (mgKOH/g)	<0,01	0,07	<0,01	0,21
Water content (ppm)	<5	11,8	<5	17,4
Interfacial tension (mN/m)	48	16,4	48	14,5
corrosive sulphur	non-corrosive		non-corrosive	
DBDS (ppm)	not-detectable		197,8	2014.04.30:21ppm 2014.08.21: 3,6ppm
Antioxidant (ppm)	not-detectable	not-detectable	not-detectable	
Metal passivator additives	not-detectable		not-detectable	
Aromatic content (%)	9		9	

Kénszulfid (Cu₂S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

Az olaj legfontosabb paramétereinek öregítés előtt és után

Measured parameters	Model Number 2 (without DBDS)			Model Number 4 (with DBDS)		
	Before ageing	After ageing	DGA after ageing ppm	Before ageing	After ageing	DGA after ageing ppm
Breakdown voltage (kV)	>70	69	H ₂ =<10	>70	43	H ₂ =92
DDF (tgδ) at 90°C	<0,0010	0,0078	CH ₄ =134	<0,0010	0,0061	CH ₄ =243
Acidity (mgKOH/g)	<0,01	0,07	C ₂ H ₆ =189	<0,01	0,21	C ₂ H ₆ =201
Water content (ppm)	<5	11,8	C ₂ H ₄ =20	<5	17,4	C ₂ H ₄ =33
Interfacial tension (mN/m)	48	16,4	C ₂ H ₂ =0	48	14,5	C ₂ H ₂ =0
corrosive sulphur	non-corrosive		CO=1394	non-corrosive		CO=3969
DBDS (ppm)	not-detectable		CO ₂ =115105	197,8	2014.04.30:21ppm 2014.08.21: 3,6ppm	CO ₂ =141093
Antioxidant (ppm)	not-detectable	not-detectable	O ₂ =0,7%	not-detectable		O ₂ =0,23%
Metal passivator additives	not-detectable		N ₂ =5,89%	not-detectable		N ₂ =4,75%
Aromatic content (%)	9			9		

Kénszulfid (Cu₂S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

Polimerizációs fok vizsgálata (Degree of Polymerisation (DP))

- Az öregítés folyamat indításánál a **papír új volt, valószínűleg a DP>1000**
- Az öregítés végén **az átlag DP a DBDS nélküli modellnél 244**, a DBDS tartalmú modellnél (tehát ahol öregedés gátló volt beoldva) az átlag **DP 325** körül volt, tehát nagyobb volt, mint öregedés gátló nélkül.

SEM-EDS vizsgálatok

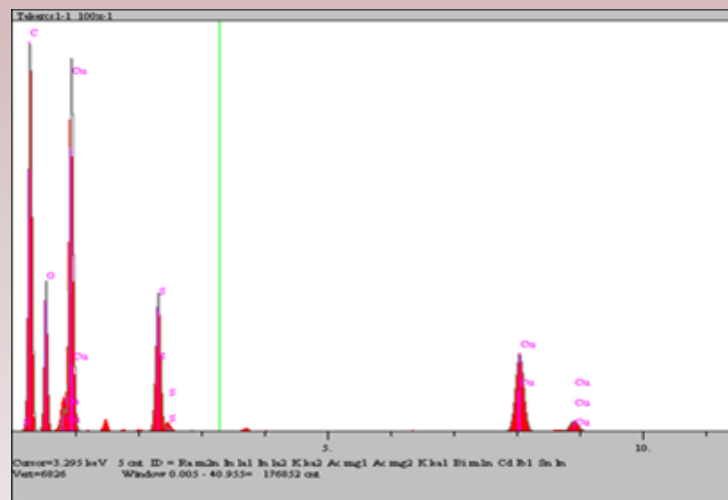
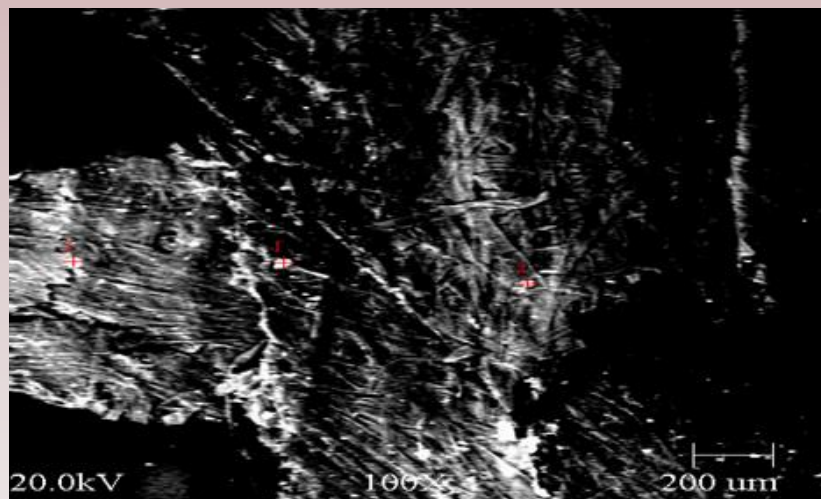
- Transzformátor rézhuzalok **szigetelőpapír** felületén lévő fémkoncentrációra az öregítési vizsgálatok után un. **SEM-EDS vizsgálatok** is el lettek végezve.
- SEM-EDS=Scanning Electron Microscopy- Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, azaz **pásztázó elektronmikroszkópos technika**.
- A spektrumokban a besugárzó elektronok által keltett karakterisztikus röntgensugárzásuk alapján **azonosíthatók az elemek és kiszámítható megoszlásuk a vizsgált területen** (a minta felületén ill. a felület alatti néhány száz µm-es rétegben) **atomszázalékos ill. tömegszázalékos** koncentrációban megadva.

Kénszulfid (Cu_2S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

SEM-EDS vizsgálatok (folyt.)

- A cél a papírok felületén **olyan lerakódások** mérése, ahol **réz-szulfid volt** és csak a lerakódott szilárd anyag **szén(C)-, oxigén(O)-, réz(Cu)- és kén(S)- volt mérve**.
- A felvételeken jól látható a **papír szálak szerkezete**, ill. az egymást keresztező rostok között, a felületükön a jóval világosabb kisebb-nagyobb foltok.
- **A foltok közül sok a réz-szulfid kiválás**, de van köztük **szinte tiszta** réztartalmú, vagy nagyrészt **vastartalmú** ill. kalciumtartalmú szemcsék is.
- Ezen elemek nagyobb rendszámúak, mint a papírt alkotó szén és oxigén, így a nagy rendszámú elemet tartalmazó **felület jóval világosabb színű**.
- A vizsgált területek piros kerettel, a **vizsgált pontok piros kereszttel és mindegyik számmal van megjelölve**.

Egy mintavételi helyről készült SEM felvétel, egy pont spektruma az alább látható. Az elemzések részletes eredményeit a táblázatok tartalmazzák.



Az 1. számú papírdarab felületének részlete (100xnagyítás)

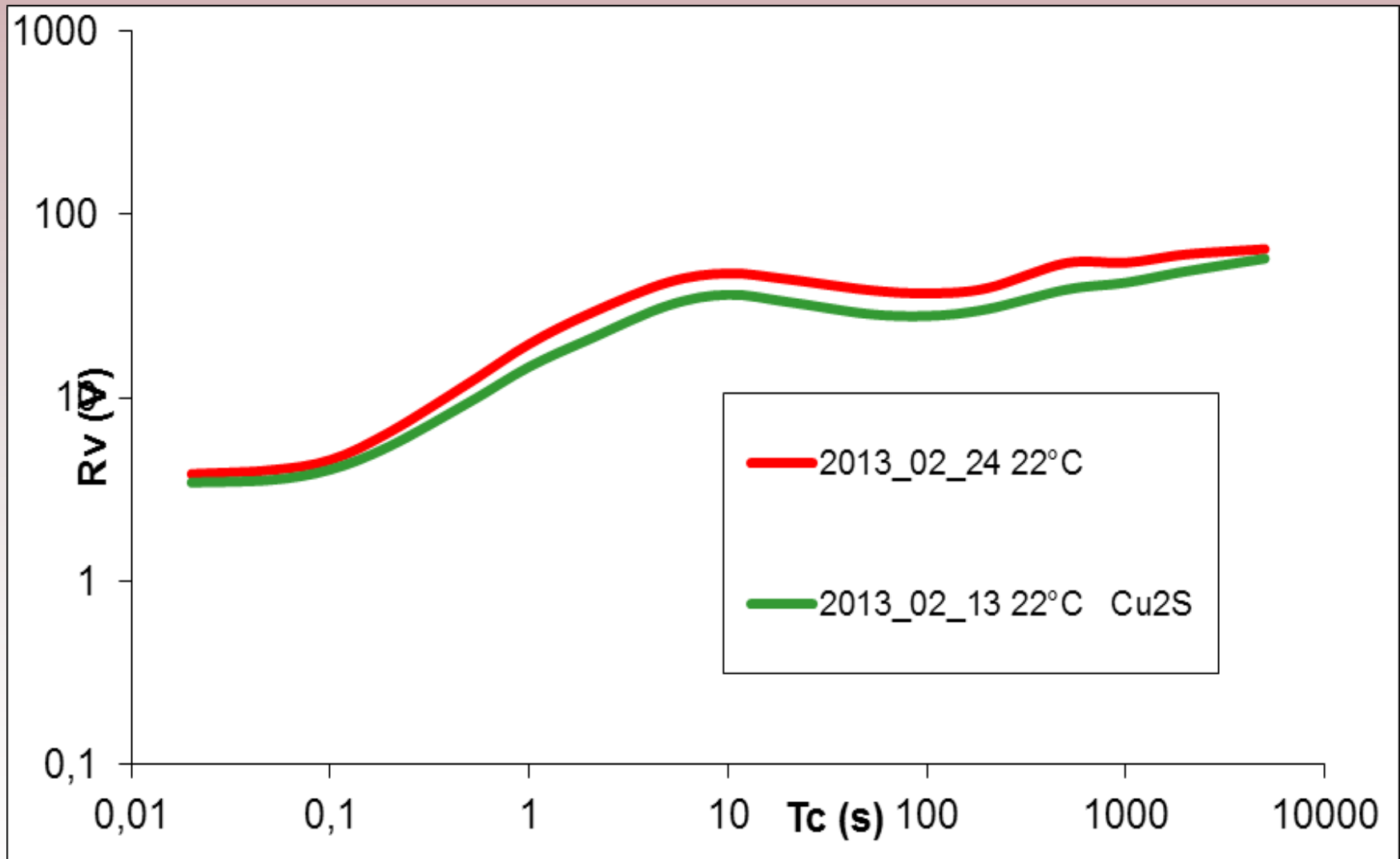
Mintavételi pontok az 1. számú papírdarab felületén és a az 1. pont spektruma

Element	analysing line	conc.1 atom%	conc.1 mass%	conc.2 atom%	conc.2 mass%	conc.3 atom%	conc.3 mass%
C	Ka	77.031	64.713	71.006	64.365	74.386	68.374
O	Ka	19.379	21.686	28.744	34.708	25.520	31.248
S	Ka	1.071	2.403	0.113	0.273	0.032	0.080
Cu	Ka	2.519	11.197	0.136	0.653	0.062	0.299
Total		100.000	100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

Table: elementary composition in the sampling point

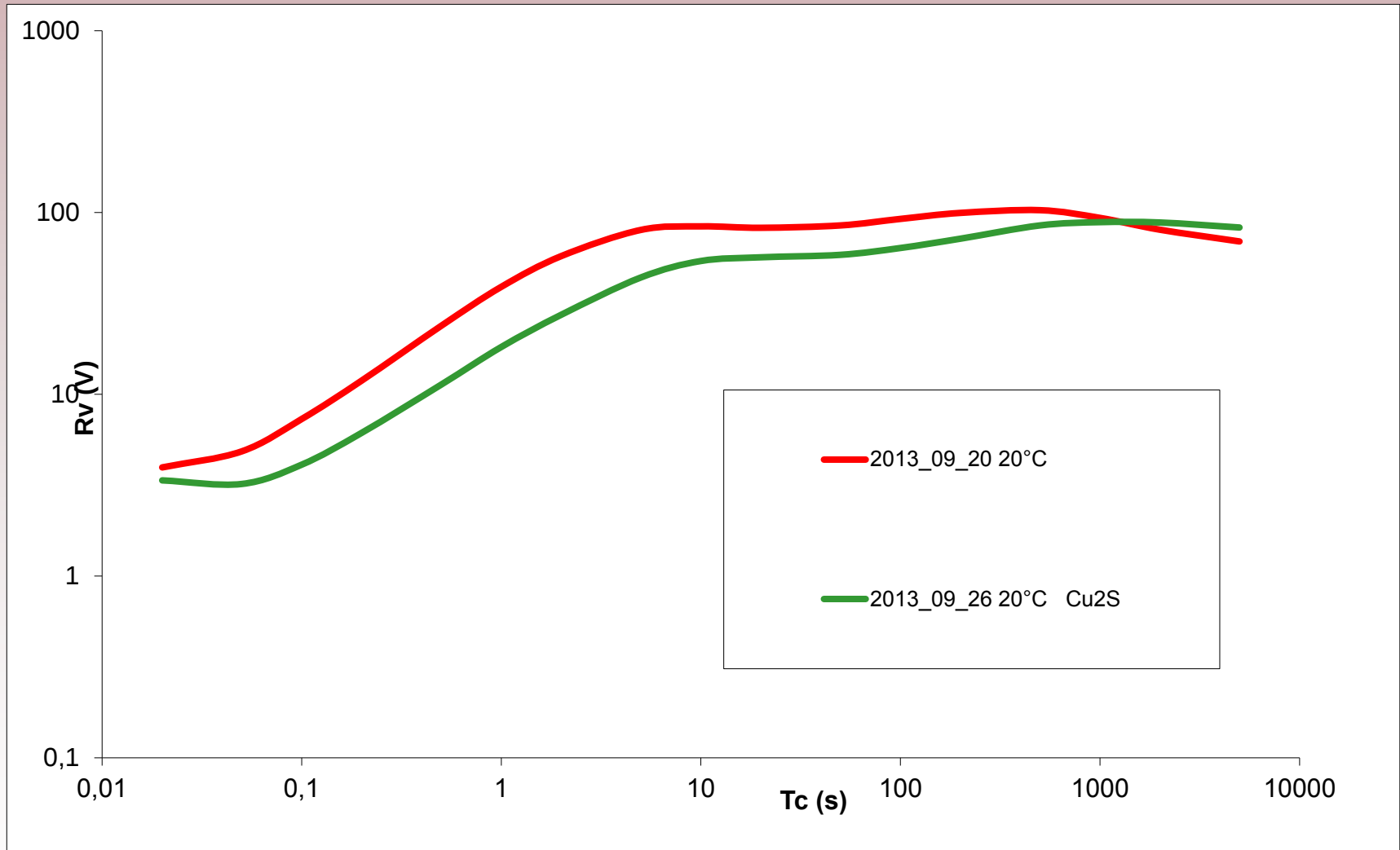
Elemi összetétel a mintavételi pontokban

Piros 2-es modell DBDS nélkül, zöld 4es modell DBDS-el.



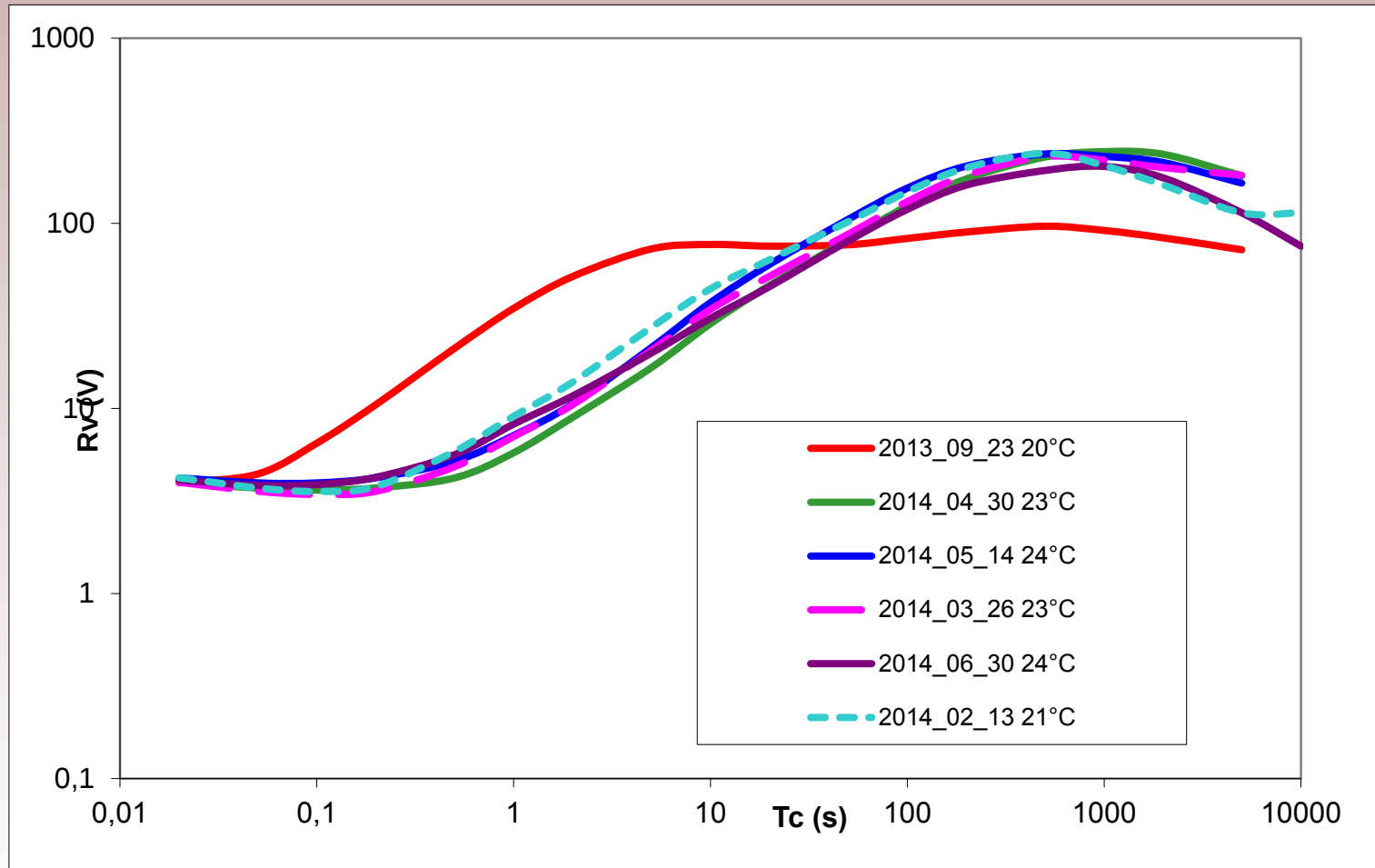
3-as tekercs RVM görbái 8 nap 90°C-on történő kondicionálás után

Piros 2-es modell DBDS nélkül, zöld 4es modell DBDS-el.



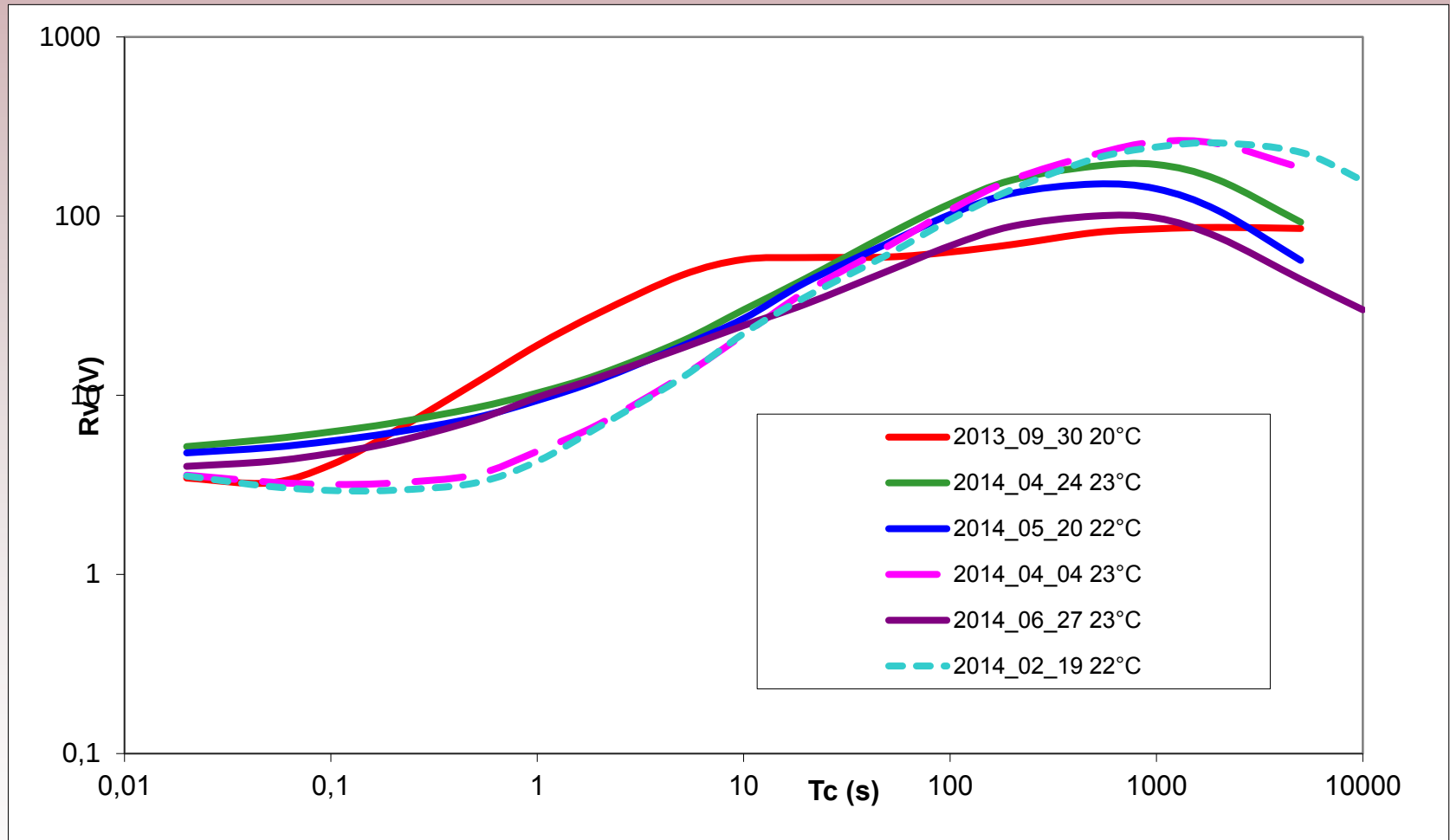
3-as tekercs RVM görbái 7 nap 95°C-on, 7 nap 95°C-on történő kondicionálás után

RVM görbék, 2-es modell DBDS nélkül, 3-as tekercs



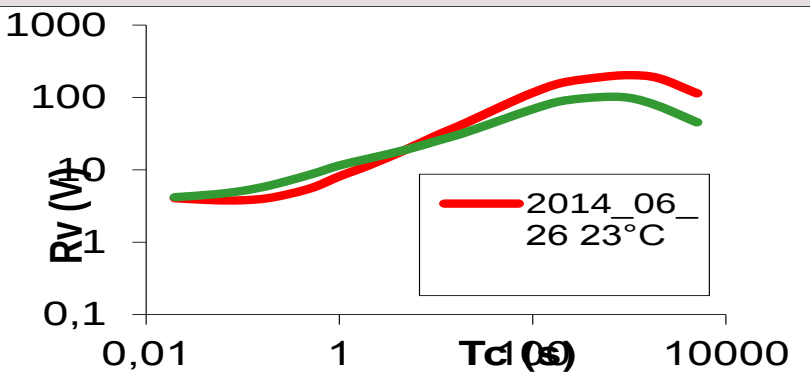
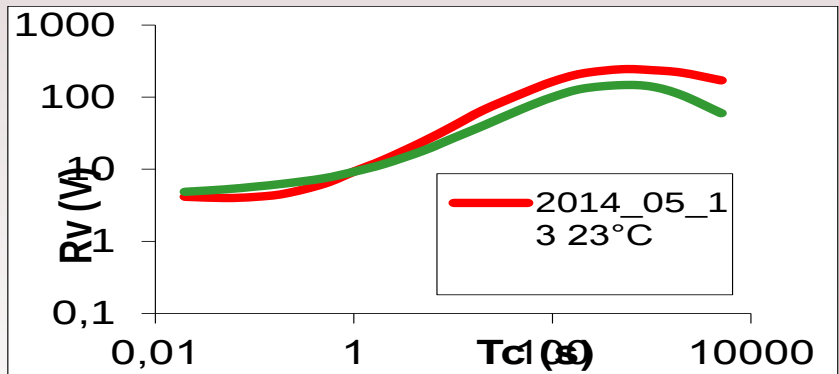
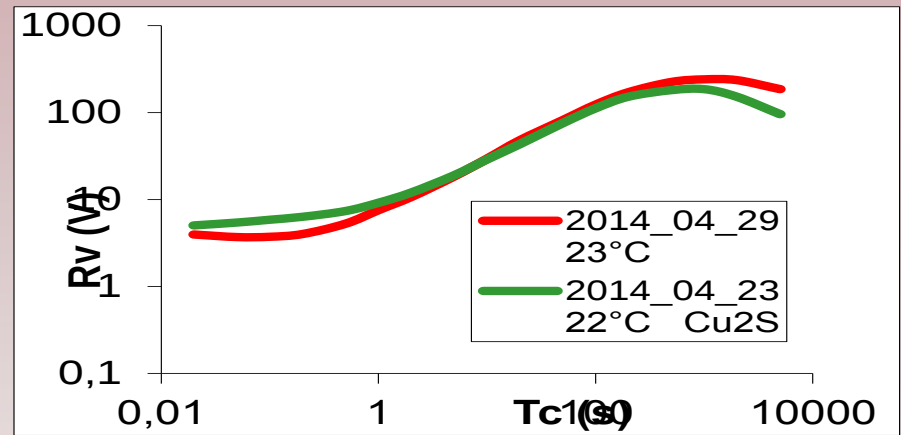
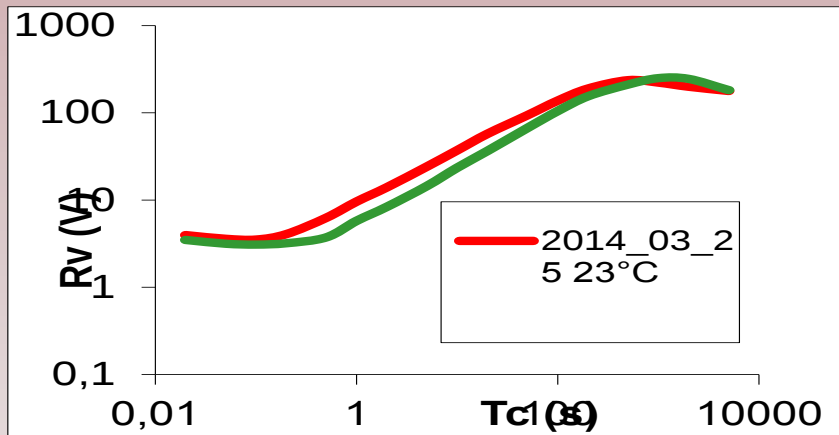
DBDS modell RVM görbéinek a változása az öregítés alatt

RVM görbék, 4-es modell DBDS-el, 3-as tekercs



DBDS nélküli modell RVM görbéinek a változása az öregítés alatt

A 3-as tekercs RVM görbéi: piros DBDS nélkül, zöld DBDS-el



The last 4 RVM curves measured during the ageing process

Az öregítés alatt 16-szor volt RVM mérés, itt az utolsó 4 mérés látható. Az olajat nézve a DBDS-es, a papírt nézve pedig az öregedés gátló nélküli modell öregedett jobban.

Kénszulfid (Cu_2S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

Konklúziók

- Jól ismert, hogy az RVM görbék érzékenyek a nedvesség és öregedési termékekre, vagyis ami megváltoztatja a határfelületi polarizációt.
- A BME munkák célja annak megállapítása, hogy az RVM, mint polarizációs spektrum módszer alkalmas-e a felvezető tulajdonságú rézsulfid lerakódás kimutatására.
- A rézsulfid a lerakódhat a papír felületére, sőt impregnálhatja a papírt, megváltoztatja a határréteg polarizációt, félvezető tulajdonságú, így jó esély van arra, hogy az RVM módszerrel detektálhassuk a lerakódást.
- Ha mindhárom domináns időálló forrás (víz, öregedési termék és rézsulfid), jelen van, akkor az eredő RVM spektrum mindhármát jellemezni fogja, megfelelő módszerekkel szét kell választani melyik időálló milyen jelenségre jellemző.
- Ha egy jelenség csak kis intenzitással van jelen, akkor „nem látszik ki” az erősebb polarizációk közül.
- A BME öregítés során kapott RVM spektrumok azt mutatják, hogy a víz és az öregedés jelenlétét jellemző időállóak mellett megjelentek újabbak is.

Kénszulfid (Cu_2S) lerakódás kimutathatósága RVM módszerrel

Konklúziók (folyt.)

- Elemezve az **öregedést DBDS-el és DBDS nélkül látható**, hogy **van különbség** az RVM görbék között.
- Ha a rézsulfid **lerakódás elér egy kritikus mennyiséget**, akkor az RVM módszerrel **követhető lehet a lerakódás**.
- Esetünkben elért **egy kritikus szintet**, ez **látható volt az SEM-EDS vizsgálatokból**.
- Az RVM görbéken látható, hogy **új domináns időállandók jelentek meg**, de nehéz azonosítani, melyik időállandó melyik jelenséget (víz, öregedés vagy Cu_2S).
- Tehát kijelenthető, hogy az **RVM módszer érzékeny** a félvezető tulajdonságú rézsulfid lerakódásra.
- De **további módszerekkel többet tudunk mondani** a víz és öregedési termékekről (pl. olajvizsgálatokon keresztül), és ha a rézsulfid lerakódás elér egy kritikus értéket, akkor van **esély a rézsulfid lerakódás detektálására**.
- Ha a lerakódás **nem ér el egy kritikus szintet**, akkor **ez a jelenség rejtve maradhat** a trafó szigetelésben mindig erős elnedvesedés és öregedés jelensége mellett.

Köszönöm a figyelmet!



BME
Budapest, 1111, Egry J. u. 18.
tel.: 1-463-2784, fax.: 1-463-3231

