

## HODNOCENÍ ZPLODIN VZNIKLÝCH PŘI ZAHŘÍVÁNÍ A HOŘENÍ TRANSFORMÁTOROVÉHO OLEJE

MARTIN TRČKA<sup>a</sup>, LENKA KLIMKOVÁ<sup>a</sup>,  
ADAM THOMITZEK<sup>a</sup> a HANA VĚŽNÍKOVÁ<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Katedra požární ochrany, <sup>b</sup> Katedra bezpečnostního managementu, Fakulta bezpečnostního inženýrství, VŠB-TU Ostrava, Lumírova 13/630, 700 30 Ostrava-Výškovice  
martin.trcka@vsb.cz

Došlo 1.2.16, přijato 18.3.16.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Klíčová slova: stárnutí transformátorového oleje, transformátorový olej, požáry transformátorů

### Úvod

Kapaliny používané jako olejová náplň transformátorů jsou součástí jejich elektroizolačního systému. Jedná se o hořlavé kapaliny, které slouží k izolaci a rozptylu tepla, vzniklého v provozních podmínkách transformátoru. V důsledku této funkce dochází ke stárnutí olejů, které vede ke změnám fyzikálních, chemických nebo elektrických vlastností. Trčka a spol. hodnotili vliv stárnutí oleje na jeho bezpečnostní parametry, kdy bylo zjištěno, že dochází ke změnám chemického složení olejů a jeho požárně technických charakteristik<sup>1</sup>. Tyto změny se mohou projevit také na vlastnostech kouře, vznikajícího při tepelné degradaci či hoření oleje.

Kouř představuje jedno z hlavních nebezpečí při požáru. Jednak obsahuje toxické složky, které lidi ohrožují přímo na životech, ale také díky absorpci a rozptylu světla znesnadňuje orientaci osob.

K hodnocení kouře tak můžeme použít nejen chemico-analytické metody (např. FTIR), ale také metody pro určení optické hustoty kouře, která je v normě ČSN EN ISO 5659-2 definována jako míra stupně neprůhlednosti, či jako negativní dekadický logaritmus relativní průhlednosti světla<sup>2</sup>. Optickou hustotu kouře (OHK) lze přepočítat na hodnotu dohlednosti (či viditelnosti) podle grafické závislosti, kterou ve své práci uvádí Tadahisa Jin<sup>3</sup>.

Autoři tohoto článku hodnotili vliv stárnutí transformátorového oleje s ohledem na složení kouře a jeho optickou hustotu.

### Experimentální část

Transformer Oil Y3000

K dispozici byly vzorky oleje Transformer Oil Y3000. Hodnocen byl olej nový a použitý. Již na první pohled byl mezi novým a starým vzorkem rozdíl v jejich zabarvení. Nový olej je oproti použitému světlejší, oba jsou však čiré, bez viditelného zákalu. Liší se rovněž viskozita obou vzorků. Dynamická viskozita nového oleje je 0,114 a použitého 0,169 Pa s (měřeno na Höpplerově viskozimetru při teplotě 22 °C). Dále je možné konstatovat, že hustota použitého oleje je vyšší 0,8636 g ml<sup>-1</sup> oproti 0,8357 g ml<sup>-1</sup> u nového oleje. Již pouhým pohledem lze tedy dojít k závěru, že během používání došlo u oleje k některým změnám.

Zkušební metody a použité přístroje

Pro hodnocení vlastností kouře byly použity dvě metody:

- infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR),
- stanovení specifické optické hustoty kouře dle ČSN EN ISO 5659-2.

#### Analýza složení kouře FTIR

Příprava plynných zplodin tepelné degradace obou vzorků byla provedena podle DIN 53 436 a jejich analýza byla provedena metodou FTIR na přístroji Thermo Scientific™ Nicolet™ iS™10 FT-IR Spektrometr. Přístroj je vybaven detektorem DTGS a děličem paprsku KBr. Pomocí tohoto zařízení jsou zaznamenávána infračervená spektra ve střední oblasti. Přístroj je řízen programem OMNIC 9. Pro plynné vzorky je přístroj vybaven vyhřívanou kyvetou s 10 m optickou dráhou.

K tepelné degradaci vzorku docházelo při konstantní teplotě 600 °C v křemenné trubici, po které přejíždí kruhová píčka rychlostí 1 cm min<sup>-1</sup>. Jako oxidační medium byl použit vzduch, který byl do trubice se vzorkem nasáván čerpadlem, které bylo umístěno za analyzátozem. Vzduch procházel aparaturou kontinuálně rychlostí 2,3 dm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Plynná kyveta byla vyhřívaná na 165 °C, aby nedocházelo ke kondenzaci plynných látek. Mezi křemennou trubicí pro přípravu zplodin a kyvetou pro analýzu byla spojovací trubice, která byla vyhřívaná na 120 °C, aby bylo zabráněno kondenzaci vznikajících látek. Analýza byla prováděna metodou „Series“, která je součástí ovládacího a vyhodnocovacího programu OMNIC 9 a umožňuje pravidelný záznam spekter v čase. Spektra byla měřena ve spektrálním rozsahu 4000 až 500 cm<sup>-1</sup> a znamenána v intervalu 0,516 min po dobu 45 min, celkem bylo získáno 87 spekter u každého vzorku. Každé spektrum bylo vytvořeno z 8 skenů při rozlišení 0,5 cm<sup>-1</sup>.

Interpretace výsledků byla provedena pomocí databáze, která je součástí programu OMNIC 9.

### Stanovení optické hustoty kouře

Norma ČSN EN ISO 5659-2 uvádí, že vzorky jsou testovány při dvou hustotách tepelného toku, a to 25 a 50 kW m<sup>-2</sup>. Zkouška se provádí s nebo bez pomocného zapalovacího plamínku, a to při obou hustotách tepelného toku. Doba jedné zkoušky činí 10 min. Během této doby se zaznamenává intenzita záření prošlého zkušební komorou. Z těchto hodnot se pak počítá měrná (specifická) optická hustota, ve kterém je také zohledněn objem zkušební komory, plocha vzorku a vzdálenost mezi optickou sondou a detektorem prošlého záření.

## Výsledky a diskuse

### Hodnocení složení kouře FTIR

Jako hlavní složky plyných zplodin obou vzorků byly identifikovány voda, oxid uhelnatý a uhlíčitý. Plyný oxid uhelnatý se projevuje širokým absorpčním dubletem s maximy cca 2130 a 2170 cm<sup>-1</sup>. Oxid uhlíčitý má velmi intenzivní pás s maximem vlnočtu 2350 cm<sup>-1</sup> (valenční vibrace), který je v totální absorpci, takže jej nelze použít pro kvantitativní vyhodnocení. Další pás o slabé intenzitě má maximum na vlnočtu 668 cm<sup>-1</sup> (deformační vibrace).

Oxid uhelnatý byl přítomen ve zplodinách vzorku 2 (použitý olej) od začátku stanovení v koncentracích jednotek ppm. Nárůst koncentrací tohoto plynu u vzorku 1 (nový olej) byl zaznamenán v čase 24,80 min a maximum (535 149 ppm) bylo dosaženo v čase 27,90 min. U vzorku 2 byl zaznamenán nárůst koncentrace v čase 29,90 min a maximum (překročení rozsahu) bylo dosaženo v čase 32,50 minut. Vzorek 2 produkoval oxid uhelnatý v koncentracích nad 100 ppm po dobu 12,5 min, vzorek 1 pouze po dobu 7,5 min. Ve zplodinách vzorku 2 je tedy obsaženo více oxidu uhelnatého než u vzorku 1. Oxid uhlíčitý byl indikován ve zplodinách obou vzorků od počátku stanovení v nízkých koncentracích. Ke zvyšování koncentrace došlo nejprve u vzorku 1, a to v čase 24,80 min, a u vzorku 2 až v čase 29,90 min, tedy ve stejných časech jako zvyšování koncentrace CO. Během 1. minuty bylo dosaženo horního limitu koncentrace. Doba, po kterou byly indikovány zvýšené koncentrace, trvala u vzorku 1 prakticky až do konce stanovení, zatímco u vzorku 2 se zvýšení koncentrace oxidu uhlíčitého projevilo pouze do 40,30 min. U obou vzorků byly pozorovány dvě maxima uvolňování plyných zplodin. Z toho by bylo možno usuzovat, že při prvním vznícení dochází ke vzniku hořlavých zplodin, které vyhoří při druhém vznícení. Z průběhu vzniku obou oxidů vyplývá, že ke vznícení vzorku 1 došlo dříve, než ke vznícení vzorku 2. Navíc se ze vzorku 2 uvolňuje oxid uhelnatý už před vznícením. Tyto skutečnosti je možné odůvodnit tím, že těkavější látky ze vzorku 2, který prošel určitou dobou používání, v průběhu používání vytékaly. Oxid uhelnatý, který se z něj uvolňuje, může být znakem toho, že tepelná odolnost používaného vzorku 2 je již narušena a během jeho používání došlo k oxidaci provázené vznikem kyslíkatých sloučenin.

Ve spektrech byly dále nalezeny funkční skupiny uhlovodíků. Nejdůležitější pásy alifatických uhlovodíků se projevují v důsledku valenční vibrace vazeb C-H v oblasti kolem 3000 cm<sup>-1</sup> a deformační vibrace -CH kolem 1460 cm<sup>-1</sup> a 1380 cm<sup>-1</sup>. Délka řetězce daného uhlovodíku, resp. počet skupin CH<sub>2</sub> v řetězci se projevuje na intenzitě a tvaru píku umístěného na 720 cm<sup>-1</sup> (deformační kyvadlová vibrace).

U obou vzorků byly prokázány valenční vibrace CH<sub>2</sub> a CH<sub>3</sub> funkčních skupin. Jejich maxima při vlnočtu 2963 cm<sup>-1</sup> a 2933 cm<sup>-1</sup> odpovídají asymetrickým vibracím CH<sub>3</sub> a CH<sub>2</sub> funkčních skupin alifatických uhlovodíků. Další široký pás s pozicí mezi 2885 až 2840 cm<sup>-1</sup> odpovídá symetrickým vibracím těchto funkčních skupin. Pásky deformačních vibrací těchto funkčních skupin mají u obou vzorků maxima kolem 1460 a 1380 cm<sup>-1</sup>. U obou vzorků se podle polohy těchto pásů jedná o alifatické uhlovodíky.

Velmi slabý pík byl nalezen u vzorku 2 u 720 cm<sup>-1</sup>. Přítomnost toho píku signalizuje, že v řetězci uhlovodíku jsou minimálně 3 až 4 uhlíky. Jeho intenzita absorpce je velmi nízká (0,03). U vzorku 1 tento pík nebyl detegován.

Z porovnání intenzit absorpce vibrací CH<sub>3</sub> a CH<sub>2</sub> funkčních skupin vyplývá, že vzorek 1 vykazuje vyšší koncentrace uhlovodíků v plynném stavu (0,176/0,129 pro 2963 cm<sup>-1</sup> a 0,212/0,157 pro 2933 cm<sup>-1</sup>). Symetrické vibrace obou funkčních skupin tvoří jeden absorpční pás mezi 2885 až 2840 cm<sup>-1</sup> bez výrazného rozlišení, s nižší intenzitou absorpce (0,1/0,07).

Intenzity těchto funkčních skupin se zvyšovaly až do dosažení maximální hodnoty absorpce, tj. 6, a pak docházelo k postupnému snižování jejich intenzit. Toto snižování souvisí s vyhořením vzorku a promýváním květy proudícím vzduchem. Před dosažením maxima a po jeho dosažení byly zaznamenány další absorpční pásy, které indikují změny ve složení plyných zplodin.

Intenzita absorpce funkčních skupin CH<sub>3</sub> a CH<sub>2</sub> se s časem zvyšuje u obou vzorků. U vzorku 1 je zvýšení výraznější a po 16 min zahřívání vzrostla intenzita maxima pásů přibližně na desetinásobek, zatímco u vzorku 2 došlo pouze k nárůstu o několik procent. Také intenzita deformačních vibrací se obdobným způsobem zvýšila. Ve 21. minutě dosáhly pásy CH<sub>3</sub> a CH<sub>2</sub> u vzorku 1 maxima, u vzorku 2 byla intenzita nezměněná proti stavu v 16. minutě.

Po dosažení maxima, které bylo dosaženo dříve vzorkem 1, dochází k poklesu intenzit absorpce.

V čase 16 min po zahájení byl u vzorku 1 nalezen nový široký pás mezi 2810 cm<sup>-1</sup> až 2870 cm<sup>-1</sup>, který může být přiřazen valenční vibraci vazby C-H v alkylové skupině aldehydů. Jeho intenzita je nízká (0,03). Zároveň byl nalezen pík na pozici 1743 cm<sup>-1</sup> s intenzitou 0,14, který je přiřazován karbonylové skupině aldehydů, tím byla přítomnost aldehydů potvrzena. V čase 25,3 min od zahájení záhřevu byl u vzorku 1 nalezen nový pík, který se nacházel na pozici 1105 cm<sup>-1</sup> a měl intenzitu absorpce 1,160. Tento pík je jednou z charakteristických vibrací vazby C-O. Programem OMNIC 9 byl identifikován jako kyselina mravenčí.

Tabulka I

Porovnání naměřených hodnot specifické optické hustoty kouře, obou testovaných olejů

Čas [min]	Bez plamene <sup>a</sup>				S plamenem <sup>a</sup>			
	25 kW m <sup>-2</sup>		50 kW m <sup>-2</sup>		25 kW m <sup>-2</sup>		50 kW m <sup>-2</sup>	
	nový olej	použitý olej	nový olej	použitý olej	nový olej	použitý olej	nový olej	použitý olej
2	39,50	49,61	307,48	406,84	226,05	132,98	365,44	405,57
4	277,00	227,41	770,15	NS	461,53	456,03	NS	NS
6	768,16	748,64	684,95	NS	572,58	666,35	768,00	NS
8	803,48	NS	596,25	NS	NS	NS	647,81	NS
10	748,69	NS	536,84	803,25	NS	NS	572,53	724,22

<sup>a</sup> NS – nelze stanovit

U vzorku 2 tento pik v daném čase nalezen nebyl, ani pás funkční skupiny aldehydů na pozici 2810 cm<sup>-1</sup> až 2870 cm<sup>-1</sup>.

V čase 28,9 min od zahájení zahřívání se u vzorku 2 sice projevil pás na pozici 2810 cm<sup>-1</sup> až 2870 cm<sup>-1</sup>, který je připisován valenční vibraci vazby C-H v alkylové skupině aldehydů, s maximem intenzity absorpance 0,06 u vlnočtu 2742 cm<sup>-1</sup>, nicméně vibrace karbonylové vazby aldehydů (1743 cm<sup>-1</sup>) nalezena nebyla, takže výskyt aldehydů je u tohoto vzorku sporný.

U alifatických uhlovodíků je možné podle přítomnosti a tvaru píku na pozici 720 cm<sup>-1</sup> posuzovat délku řetězce. Velmi slabý pik byl nalezen při zahájení měření u vzorku 2. Přítomnost tohoto píku signalizuje, že v řetězci uhlovodíků jsou minimálně 3 až 4 uhlíky. Jeho intenzita absorpance je velmi nízká (0,03). U vzorku 1 tento pik při zahájení měření nebyl detegován.

#### Stanovení specifické optické hustoty kouře

Specifická optická hustota se dle normy uvádí v 10. minutě, případně také její maximální hodnota. V některých případech byla hustota kouře tak velká, že hodnota intenzity světla prošlého záření v 10. minutě byla nulová, což vedlo k nemožnosti výpočtu specifické optické hustoty. Proto byly hodnoty optické hustoty počítány po 2 min, aby bylo možné lépe porovnat hodnocené oleje, viz tab. I.

Z naměřených hodnot je patrné, že použitý olej dosahoval většinou vyšších hodnot maximální specifické optické hustoty, často až nad měřitelnou mez použitého detektoru záření. Také normou stanovená specifická optická hustota v 10. minutě je vždy u použitého oleje vyšší, než u oleje nepoužitého.

#### Závěr

Pomocí metody FTIR spektroskopie a stanovením specifické optické hustoty kouře dle normy ČSN EN ISO 5659-2 byl zjišťován vliv stárnutí transformátorového oleje na složení a vlastnosti kouře vzniklého při tepelné degradaci. Ve zplodinách byly po celou dobu stanovení obsaženy tyto plynné látky: voda, oxid uhličitý, oxid uhelnatý a alifatické uhlovodíky. Kolem 16. minuty od zahájení byly pozorovány vibrační pásy, které mohou označovat přítomnost aldehydů. Vliv stárnutí se projevil v rozdílných koncentracích oxidů uhlíku a v rozdílných intenzitách dalších sloučenin, které byly hodnoceny pouze kvalitativně. Zplodiny použitého oleje obsahují více oxidu uhelnatého, a také intenzity píku přiřazeného kyselině mravenčí jsou vyšší. Proto lze zplodiny hoření vzorku používaného oleje považovat za nebezpečnější. Rozdíl nelze kvantitativně posoudit, zejména s ohledem na rozdíl mezi výsledkem zkoušky v laboratorním měřítku a hořením v reálné situaci.

Další změny v důsledku stárnutí se projeví ve snadnějším vznícení vzorku nového oleje. To může být způsobeno tím, že olej během svého používání ztratil těkavější složky směsi minerálních uhlovodíků, které jej tvoří. Tomu odpovídá i detekce píku při vlnočtu 720 cm<sup>-1</sup> u tohoto vzorku na začátku stanovení. Rozdíl mezi oběma vzorky se také projevil v průběhu oxidace. U nového oleje byly nalezeny vibrační pásy, které odpovídají aldehydům. U použitého oleje je výskyt aldehydů sporný.

Hodnoty specifické optické hustoty obou olejů byly stanoveny co 2 min až do 10. minuty. Z naměřených hodnot je patrné, že použitý olej dosahoval většinou vyšších hodnot maximální optické hustoty, často až nad měřitelnou mez použitého detektoru záření. Také normou stanovená specifická optická hustota v 10. minutě je vždy u použitého oleje vyšší, než u oleje nepoužitého. Sledované časy vzplanutí vzorku ukazují opět na to, že ve složení použitého oleje je zřejmě menší podíl těkavějších uhlovodíků, což vedlo k prodloužení doby do vzplanutí vzorku.

## LITERATURA

1. Trčka M.: Chem. Listy 109, 957 (2015).
2. ČSN EN ISO 5659-2: Plasty – Vývoj dýmu – Část 2: Stanovení optické hustoty v jednoduché komoře (květen 2013).
3. Jin T.: J. Fire Flammability 9, 135 (1977).

**M. Trčka<sup>a</sup>, L. Klimková<sup>a</sup>, A. Thomitzek<sup>a</sup>, and H. Věžníková<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>Department of Fire Protection, <sup>b</sup>Department of Security Management, Faculty of Safety Engineering, Technical University of Ostrava): **Evaluation of Combustion Products Generated during Heating and Burning of Transformer Oil**

The authors evaluated the influence of aging of mineral Transformer Oil Y3000 on the composition of the smoke and its optical density. The composition of the smoke was analyzed by FTIR spectroscopy. The preparation of the gaseous products of thermal degradation of oils was performed according to the standard of DIN 53436 at 600 °C. As main components of gaseous products, the carbon monoxide and dioxide were identified, and also determined quantitatively. The optical smoke density was measured according to the standard of DIN EN ISO 5659-2. The samples were tested at two densities of the heat flow, namely 25 and 50 kW m<sup>-2</sup>. The test was performed with and without an auxiliary ignition flame, with both of the densities of the heat flow.