



3 – 5, rue de Metz
Session 1992
75010 Paris
Septembre

30 Août – 5

12-104

COMMENT LES PRODUITS DE LA DECOMPOSITION DE L'HUILE ISOLANTE PEUVENT AFFECTER LA VIE DES TRANSFORMATEURS

par

A. BASSETTO F^{o*}
CPFL

M.S. COSTA PEREIRA

V. PET1U
CEMIG

(Brésil)

1. INTRODUCTION

On a longtemps utilisé l'huile isolante et le papier Kraft comme matériau isolant de base dans les transformateurs électriques. Pendant leur durée de vie, les huiles s'oxydent et forment des produits de décomposition. Au stade initial de l'oxydation, des composés polaires non acides tels que les alcools, aldéhydes, cétones, etc... sont produits. Au fur et à mesure que l'oxydation se poursuit, il se forme également des acides et même des boues.

Le retraitement de l'huile est efficace pour éliminer les acides et la boue même sur des huiles très dégradées. Dans ce cas, toutefois, une grande quantité de polaires non acides demeurent en solution dans les huiles retraitées. Etant donné que ces composés sont des précurseurs d'acides, la résistance des huiles à l'oxydation diminue. Si l'huile devient très acide, les acides favorisent la décomposition du papier Kraft réduisant ainsi la durée de vie des transformateurs.

Ces recherches ont été menées dans le but d'évaluer l'influence de l'augmentation de concentration en polaires non acides sur la résistance à l'oxydation des huiles non inhibées qui ont vieilli apparemment en service, ont été retraitées et oxydées en laboratoire. On a étudié également les effets des polaires non acides sur le vieillissement du papier Kraft. On a utilisé une spectroscopie aux infra-rouges pour mesurer la

pendant la durée de vie.

Mots clés

Vieillessement - huile isolante - papier Kraft

2. ESSAIS

On a recueilli des échantillons d'huiles inhibées à base de naphène sur des transformateurs de puissance en service. Pour éviter une contamination éventuelle par des résidus d'huiles vieilles, on a tout d'abord vérifié que l'on avait utilisé la totalité des huiles sur des transformateurs de puissance neufs. Le choix des échantillons reposait sur la tension interfaciale et l'intensité de la bande d'absorption au carbonyle de 1710 cm^{-1} des huiles. Sur cette bande, l'absorption des produits d'oxydation d'huile à déterminer est plus rapide et plus intense qu'à 1775 cm^{-1} où il se produit une absorption des produits provenant d'une oxydation plus sévère [2]. On a utilisé un spectrophotomètre avec cellule au bromate de potassium (KBr) présentant un parcours optique de $0,50\text{ nm}$. La cellule de référence était remplie d'un échantillon d'huile neuve non oxydée. On a réalisé les mesures conformément à la méthode ASTM D 2144 [3].

On a analysé les huiles dont la tension interfaciale variait de 1 à 40 nm/m (dynes/cm). Afin de

concentration des polaires acides et non acides ayant le groupe carbonyle (C = O) en mesurant l'intensité de la bande d'absorption sur 1710 cm^{-1} des huiles testées.

Au cours des essais de vieillissement, on a également mesuré la tension inter-faciale (TIF) et l'indice de neutralisation des huiles. La performance des huiles non inhibées vieillies en service en cours de vieillissement dépendait beaucoup plus de la quantité restante de composés non acides après retraitement que de la tension inter-faciale et de l'indice de neutralisation atteint. Le numéro pair et cette huile devait renfermer une concentration résiduelle de polaires non acides après retraitement. Malheureusement, par suite de limitations pratiques, il n'a pas été possible d'obtenir des indices de neutralisation très voisins pour les huiles de certaines paires.

Afin de les comparer avec des huiles neuves, la totalité des échantillons présentant une tension inter-faciale minimale de 40 nm/m ont été retraités. On a réchauffé un litre de chaque échantillon d'huile à 50°C et on a réalisé une percolation à travers une colonne à l'aide de 90 grammes (environ 10% en volume) de bauxite activée de $20\text{-}60$ au tamis. On a utilisé de la bauxite activée car il s'agit d'un substitut de l'argile savonneuse utilisée par plusieurs sociétés d'électricité brésiliennes. On a répété la procédure chaque fois qu'une tension interfaciale minimale de 40 nm/m n'était pas atteinte. Puis, on a filtré les échantillons d'huile sur un filtre papier ayant une porosité de $0,6\text{ micromètre}$.

On a réalisé le vieillissement dans des éprouvettes ouvertes contenant 60 ml d'huile. On a utilisé comme référence un échantillon d'huile neuve. On a réchauffé les huiles à 100°C pendant 384 heures . Toutes les 48 heures , on a mesuré 2 fois la tension inter-faciale, l'indice de neutralisation et l'intensité de la bande d'absorption au carbonyle sur 1710 cm^{-1} . On avait prévu un vieillissement modéré de manière à pouvoir suivre avec précision l'étape d'oxydation initiale car, en pratique, les huiles vieillissent rarement à une tension inter-faciale de moins de 20 nm/m . Par conséquent, on n'a pas utilisé de catalyseur au cuivre de même que l'on n'a pas fait passer des bulles d'oxygène à travers les huiles en cours de vieillissement.

Afin de déterminer les effets des polaires non acides résiduels et l'influence de l'inhibiteur d'oxydation 2,6-di-tertiaire-butyl-para-cresol (DBPC) sur le vieillissement du papier Kraft, on a choisi de faire vieillir une partie des huiles étudiées au contact des échantillons de papier Kraft. On a utilisé un échantillon d'huile neuve une fois de plus comme référence. On a retraité les échantillons d'huile dans les mêmes conditions que celles fixées pour l'étude. On a ajouté à des aliquotes de trois des huiles environ $0,3\%$ en volume de DBPC (on a identifié

comparer les performances des huiles pendant un vieillissement en laboratoire, on les a numérotées et groupées en quatre paires. Deux huiles devaient présenter des valeurs de tension inter-faciale approximative avant et après retraitement pour former une paire. On a donné à la première huile de chaque paire un numéro impair. Sa teneur en polaires non acides après retraitement devait être assez faible pour ne pas être détectée au spectrophotomètre à infra-rouges sur 1710 cm^{-1} . On a identifié la seconde huile de la paire à l'aide d'un

Le tableau I montre les résultats d'essais obtenus avant et après retraitement des huiles.

Tableau 1: Propriétés des huiles avant et après le vieillissement

Huile N°	TIF (mN/m)		IN (mgKOH/g)		IR a 1710 cm^{-1} (unité d'absorb./cm)			Composition Carbonique		
	Ava Reg	Après Reg.	Ava Reg	Après Reg.	Ava Reg	Après Reg.	Après Vieil.	Ca %	Cn %	Cp%
1	42,8	42,8*	0,0	0,01*	ND	ND*	ND	11	41	48
2	40,8	44,3	0,0	0,01	0,7	0,5	0,8	12	39	49
3	36,3	43,1	0,0	0,01	ND	ND	0,6	13	37	50
4	37,5	42,7	0,0	0,01	0,7	0,5	0,8	11	41	48
5	22,5	40,9	0,0	0,01	0,7	ND	ND	3	44	53
6	22,0	40,9	0,0	0,01	6,0	4,6	5,2	11	41	48
7	20,2	41,1	0,0	0,01	0,6	ND	ND	2	47	51
8	19,9	41,4	0,0	0,02	3,1	1,9	5,3	9	51	40

* Cette huile était nouvelle et n'a pas été régénérée.

Les valeurs originelles sont été répétées.

ND-Non Detectée

Ca% - carbone Aromatique

Cn% - Carbone Naphthenique

Cp% - Carbone Paraffinique

L'huile n°1 est l'huile neuve utilisée comme référence. Lors de l'analyse des données enregistrées avant retraitement, il faut noter que la tension inter-faciale de l'indice de neutralisation ne se corrèle pas à l'intensité de la bande d'absorption au carbonyle sur 1710 cm^{-1} . L'intensité de la bande d'absorption au carbonyle avait toutefois tendance à augmenter pour certaines des huiles les plus dégradées par suite des concentrations élevées en produits d'oxydation.

L'efficacité de la bauxite activée pour l'élimination de composés polaires non acides est considérablement réduite pour les huiles ayant

les huiles inhibées par un "i" après leur numéro). On a fait sécher les échantillons de papier Kraft en étuve à 100°C pendant 6 heures. Puis, on a introduit en double (deux éprouvettes) 0,53 g de papier dans des éprouvettes ouvertes contenant 60 mm d'échantillons d'huile. Le rapport de masse du papier et de l'huile était de 1/100. On a réchauffé les échantillons de papier d'huile à 100°C. Le vieillissement a duré 384 heures pour les huiles non inhibées et 1152 heures pour les huiles inhibées. On a réalisé un double des essais sur le degré de polymérisation (DP) [4] sur les échantillons de papier. On a également mesuré la tension inter-faciale, l'indice de neutralisation, l'intensité de la bande d'absorption au carbonyle sur 1710 cm^{-1} et la teneur en DBPC (cet essai a été mené exclusivement sur les échantillons d'huiles inhibées).

3. RESULTATS ET DISCUSSION

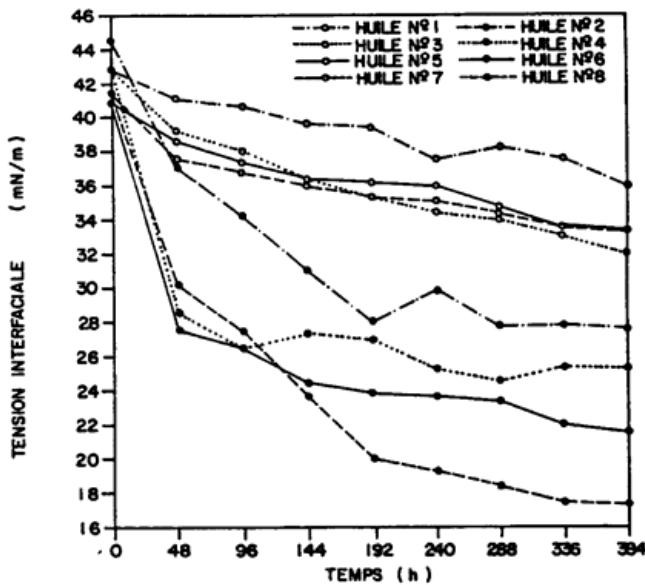


Figure 1: Tension interfaciale en fonction du temps

des huiles numéro 5 et 7 était de beaucoup supérieure à celle des huiles numéro 2 et 4. Si l'on avait utilisé uniquement les valeurs de la tension inter-faciale et de l'indice de neutralisation obtenues avant retraitement comme paramètres pour évaluer les huiles, il semble que ces huiles à numéros impairs auraient vieilli plus vite. L'influence négative des polaires non acides devient plus évidente lors de l'analyse des huiles numéro 2 et 4 dont la tension inter-faciale était très élevée et l'indice de neutralisation très bas avant

une plus grande intensité de bande d'absorption au carbonyle sur 1710 cm^{-1} . Même si les valeurs de tension inter-faciale et de l'indice de neutralisation obtenues après retraitement sont identiques à celles rencontrées chez des huiles neuves, la réduction de la bande d'absorption au carbonyle sur 1710 cm^{-1} est très limitée. On n'a pas détecté de résidus de composés polaires non acides après retraitement lorsque l'intensité de la bande d'absorption au carbonyle sur 1710 cm^{-1} des huiles vieilles en service était inférieure à 0,6 unité d'absorbance/cm (tableau 1). La retraitement des huiles a permis une réduction de 20 à 40% de l'intensité de la bande au carbonyle sur 1710 cm^{-1} à des valeurs supérieures à 1,0 unité d'absorbance/cm.

On a tracé les courbes de la tension inter-faciale (figure 1) et de l'indice de neutralisation (figure 2) enregistrés en cours de vieillissement, par rapport au temps. Comme on peut le voir dans les deux figures et dans le tableau 1, la performance des huiles de chaque paire dépend beaucoup plus de la concentration des polaires non acides résiduels que de la tension inter-faciale et de l'indice de neutralisation obtenus pendant le vieillissement en service. Par exemple, la performance

Figure 2: Indice de neutralisation en fonction du temps

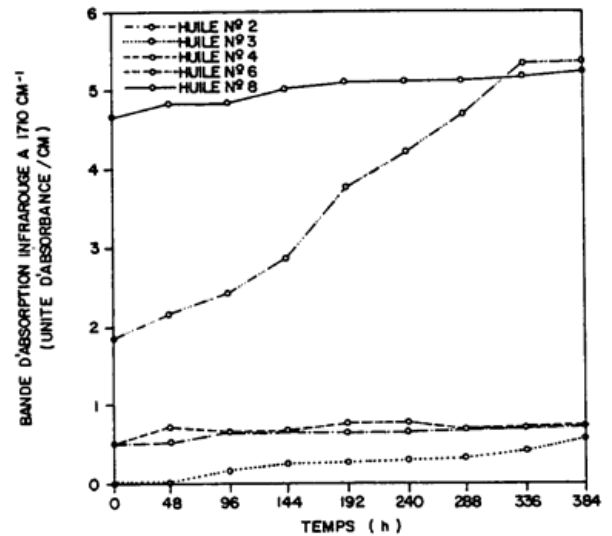


Figure 3: Absorption infrarouge à 1710 cm^{-1} en fonction du temps

Le tableau I montre également la composition de type carbone des huiles [6] et révèle des faits intéressants. Tout d'abord, les huiles de retraitement ayant une composition du type carbone proche les unes des autres ont donné des performances différentes principalement en raison des polaires non acides résiduelles. Par exemple, les huiles n° 1 et 2 ont présenté une composition

retraitement. Leurs performances avaient tendance à se rapprocher de celles des huiles n° 6 et 7 plutôt que des huiles n° 1 et 3. Afin de confirmer les données obtenues grâce à cette étude, on a vieilli 23 autres huiles dans des conditions semblables et elles ont présenté des résultats comparables. La figure 3 montre l'intensité de la bande d'absorption au carbonyle sur 1710 cm^{-1} . On a mesuré une augmentation de l'intensité de cette bande en cours de vieillissement pour toutes les huiles portant un numéro pair qui renfermaient des concentrations résiduelles de polaires non acides après retraitement. l'exception de l'huile numéro 3, on n'a pas observé une telle augmentation pour les autres huiles de retraitement portant des numéros impairs avec des concentrations indétectables de polaires non acides (tableau 1).

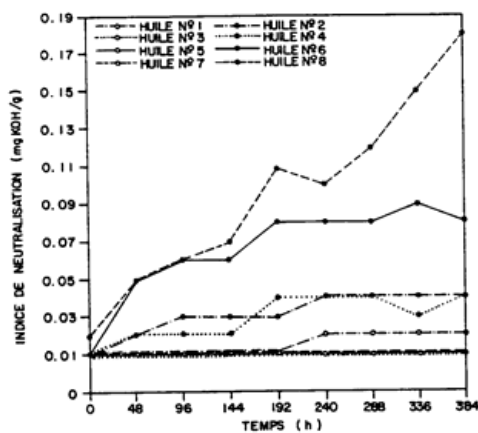


Tableau II: Vieillessement d'huiles non-inhibées et papier Kraft

Huile n°	Type D'essais	Temps D'oxydation (h)			
		0	192	288	384
1	TFI (mN/m)	42.8	37.4	35.4	32.3
	IN (mgKOH/g)	0.01	0.01	0.02	0.02
	IR at 1710 cm^{-1} (unité d'absorb./cm)	ND	ND	ND	ND
	DP	1067	855	784	716
	Teneur en eau (ppm)	31	-	-	13
5	TFI (mN/m)	40.9	35.1	33.8	32.6
	IN (mgKOH/g)	0.01	0.02	0.02	0.02
	IR at 1710 cm^{-1} (unité d'absorb./cm)	ND	0.5	0.6	0.6
	DP	1067	860	759	703
	Teneur en eau (ppm)	39	-	-	11
6	TFI (mN/m)	40,9	-	16,0	16,9
	IN (mgKOH/g)	0,01	0,15	0,17	0,29
	IR at 1710 cm^{-1} (unité d'absorb./cm)	4,6	7,1	7,4	7,4
	DP	1067	519	504	463
	Teneur en eau (ppm)	44	-	-	18

du type carbone très voisine de même que des valeurs de tension inter-faciale et d'indice de neutralisation proches avant et après retraitement. Le second aspect important concernant la composition des huiles se réfère au pourcentage de carbones aromatiques. Les huiles de retraitement ayant un très faible pourcentage de carbones aromatiques et une concentration indétectable de polaires non acides présentaient de très bonnes performances. La teneur en carbone aromatique des huiles n° 5 et 7 était respectivement de 3 à 2 % mais leurs performances étaient très bonnes (figure 1 et 2). Toutefois, les informations fournies par l'essai de composition du type carbone ne sont pas concluantes. Des recherches plus détaillées sont nécessaires principalement pour déterminer le pourcentage de plusieurs hydrocarbures aromatiques (aromatiques mono-, di-, tri-, et polycycliques) qui affecte différemment la stabilité des huiles.

acides. Comme les acides, en association avec l'eau, rompent les liaisons glucosidiques entre les anneaux de glucose formant la molécule de cellulose [7], il se produit une chute brutale du DP des échantillons de papier vieilli. Le DBPC ajouté aux huiles n° 61 et 81 a minimisé les effets polaires non acides sur la décomposition des échantillons de papier vieilli dans ces huiles (figure 5). Le DBPC a retardé à la fois la transformation des polaires non acides en composés acides et le vieillissement ultérieur du papier. Même ainsi, en raison des composés non acides, ces huiles de retraitement inhibées ont présenté une plus mauvaise performance que l'huile de référence inhibée (huile n° 11). Comme on le voit sur tableau 3, pendant le vieillissement, les huiles n° 61 et 80 ont présenté une diminution plus rapide du DBPC, des valeurs des tensions inter-faciales plus faibles et des indices de neutralisation plus élevés. Même si on avait laissé le temps à l'inhibiteur de s'épuiser complètement, une grande quantité de polaires non acides auraient été transformés en polaires acides presque simultanément avec l'épuisement du DBPC dans ces huiles.

7	TFI (mN/m)	41.1	33.9	32.6	31.3
	IN (mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.02
	IR at 1710 cm ⁻¹ (unité d'absorb./cm)	ND	ND	0.5	0.5
	DP	1067	829	767	712
	Teneur en eau (ppm)	38	-	-	10
8	TFI (mN/m)	41.4	12.1	11.8	*
	IN (mgKOH/g)	0.02	1.05	1.76	2.00
	IR at 1710 cm ⁻¹ (unité d'absorb./cm)	1.9	23.0	37.3	*
	DP	1067	289	289	221
	Teneur en eau (ppm)	47	-	-	44

* ALUCINE LECTURE OBTENUEE PENDENT L'ESSAIS

Le tableau II et la figure 4 montrent les effets des composés polaires non acides sur le papier Kraft vieilli dans des huiles non inhibées. Les échantillons de papier vieilli dans les huiles n° 5 et 7 se sont dégradé pour atteindre des valeurs de DP voisines de celles obtenues pour les échantillons vieillis dans l'huile n°1. Ces résultats deviennent plus significatifs car les huiles n° 5 et 7 ont atteint des valeurs de tension inter-facial. proches de 20 mN/m avant retraitement (tableau 1). Le papier vieilli dans les huiles n° 6 et 8 qui renfermait des concentrations décelables de polaires non acides présentaient des performances beaucoup plus mauvaises. Les polaires non acides dissous dans ces huiles ont donné lieu à la formation de nombreux

Tableau III: Vieillissement d'huiles inhibées et papier Kraft.

Huile n°	Type D'essais	Temps D'oxydation (h)				
		0	192	384	768	1152
11	TFI (mN/m)	42.8	39.2	37.5	32.0	27.6
	IN (mgKOH/g)	0.01	0.01	0.01	0.02	0.04
	IR à 1710 cm ⁻¹ (unité d'absorb./cm)	ND	ND	ND	ND	ND
	DP	1067	911	763	622	586
	Teneur en eau (ppm)	31	-	-	-	18
	DBPC (%)	0.32	0.32	0.32	0.30	0.30
	6l	TFI (mN/m)	40.9	32.7	29.7	25.8
IN (mgKOH/g)		0.01	0.03	0.06	0.10	0.13
IR à 1710 cm ⁻¹ (unité d'absorb./cm)		4.6	5.6	5.7	5.9	6.2
DP		1067	685	647	544	441
Teneur en eau (ppm)		44	-	-	-	16
DBPC (%)		0.32	0.29	0.27	0.23	0.23
8l		TFI (mN/m)	41.4	32.5	30.1	25.3
	IN (mgKOH/g)	0.02	0.03	0.04	0.10	0.11
	IR à 1710 cm ⁻¹ (unité d'absorb./cm)	1.9	2.0	2.2	2.5	2.8
	DP	1067	744	716	564	498
	Teneur en eau (ppm)	47	-	-	-	16
	DBPC (%)	0.32	0.29	0.25	0.23	0.20