



**XX SNPTEE
SEMINÁRIO NACIONAL
DE PRODUÇÃO E
TRANSMISSÃO DE
ENERGIA ELÉTRICA**

Versão 1.0

22 a 25 Novembro de 2009
Recife - PE

GRUPO -XIII

GRUPO DE ESTUDO DETANSFORMADORES, REATORES, MATERIAIS e TECNOLOGIAS EMERGENTES- GTM

DETERMINAÇÃO DO COEFICIENTE DE SOLUBILIDADE OSTWALD EM MODERNOS ÓLEOS DE TRANSFORMADORES

**Marc Cyr M.Sc.(*)
Morgan Schaffer Inc.**

**Fabien Aulagnier Ph.D
Morgan Schaffer Inc.**

RESUMO

A determinação da precisão dos coeficientes de solubilidade Ostwald é crítica nas análises apropriadas dos gases dissolvidos em óleos de transformadores. Variações nos coeficientes de solubilidade Ostwald podem ser grandes em certos gases nos vários tipos de óleos examinados neste trabalho. Os níveis de acetileno, por exemplo, podem estar três vezes abaixo, se um coeficiente específico de solubilidade não for utilizado.

Palavras CHAVES

Transformador, óleo, gases dissolvidos, Ostwald, solubilidade.

1.0 - INTRODUÇÃO

Análises de gases dissolvidos em óleo tem sido um método chave para determinar as condições de um transformador desde sua introdução no começo dos anos 70. Envolve a identificação dos gases que são formados no líquido isolante a quantificação de cada gás presente. A medição precisa e acurada de cada gás depende parcialmente de sua solubilidade no óleo. Classicamente, isto é expresso como solubilidade Ostwald e é bem conhecido em vários óleos minerais.

Mais tarde, óleos de diferentes composições tais como aqueles de origem vegetal, silicones e outros fluidos especiais surgiram no Mercado, através da demanda de clientes para suas aplicações especiais de fluidos dielétricos. Isto trouxe a preocupação de que a solubilidade Ostwald poderia ser diferente para certos gases de um óleo para outro e que esses erros de medição analíticos poderiam ocorrer durante a análise de gases dissolvidos, levando à diagnósticos errados do transformador.

2.0 - EQUILÍBRIO GAS LÍQUIDO

A análise de gases dissolvidos em óleo como medida pelo método ASTM D3612A e D3612C (1) pode ser descrita como medições sobre um equilíbrio específico de gás/líquido. Para os propósitos deste artigo, o equilíbrio é definido com taxas fixas de volume de gás e óleo a 25 °C e pressão parcial de 1 atmosfera de puro gás que está sendo estudado.

Sobe estas condições, o volume de gás dissolvido em um volume de óleo pode ser definido como Coeficiente de Solubilidade Ostwald, K, (2).

(*). Adresse of principal author 8300 Saint Patrick, suite 150, LaSalle, Quebec, Canada, H8N 2H1
Tel: (514) 739-1967 – Fax: (514) 739-0434 – Email: mcyrr@morganschaffer.com

$$K = V_g / V_l$$

Desta forma o coeficiente Ostwald de um sistema de gás e óleo a 25°C no qual a pressão parcial do gás está a uma atmosfera pode ser obtido simplesmente estabelecendo a correta pressão parcial do acima do líquido e então medir-se a quantidade de gás dissolvido no óleo.

Ambos os métodos ASTM usam sistemas fechados para se conhecer o volume total V_t assim como conhecer os volumes de óleo V_o . Para gases com solubilidade variável Ostwald K , então aquela quantidade de gases no headspace está relacionada com aqueles no óleo e pode ser expressa como eficiência da extração E_i .

$$E_i = 1 / (1 + ((KV_o)/(V_t - V_o)))$$

Em sistemas fechados, como aqueles utilizados no ASTM D3612, em temperatura e pressão fixas aonde os volumes de óleo V_o e headspace V_t são conhecidos, a porcentagem de gás no headspace para aquela no óleo pode ser calculada e expressada como eficiência na extração E_i .

2.1 Experimento

Foi estabelecido um sistema em equilíbrio entre vários gases e diferentes óleos estudados. Em um vidro simples (impinger) Fig.-1, foi meio cheio com cada óleo (2). Um gás disponível, com alta pureza foi borbulhado através do regulador de corrente de gás de maneira a não pressurizar o sistema acima da pressão atmosférica. O frasco (impinger) foi então colocado em um forno sob temperatura controlada e deixado a estabilizar por até quatro horas em uma temperatura de 25°C.

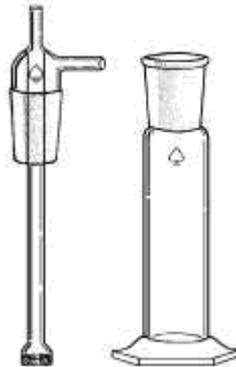


Figure 1- Frasco impinger

Foi tomado um cuidado grande para se estabelecer o fluxo de gás que aproximaria a pressão de uma atmosfera tão perto quanto possível sem causar uma sobre pressurização do sistema.

A pureza dos gases usados neste experimento é mostrada na Tabela 1.

Gás	% Mínima de Pureza
H2	99.99
N2	99.998
CO	99.5

O2	99.995
CH4	99.97
CO2	99.8
C2H2	99.6
C2H4	99.5
C2H6	99.0

Tabala 1- Pureza dos gases experimentais

O óleo foi retirado do impinger utilizando-se uma seginga de amostragem de óleo. Isto foi feito através de uma linha de metal colocada no fundo do impinger. Foi removido 30 cc de óleo com o gás ainda borbulhando no impinger. A análise do óleo foi realizada imediatamente.

A solubilidade Ostwald foi determinada também utilizando-se uma mistura de gás padrão certificado. Um padrão contendo todos os gases em concentração nominal de 1% volume/volume também foi utilizado para a determinação da solubilidade Ostwald, a precisão da concentração de cada gás na mistura foi dada a mais ou menos 0,01%. O oxigênio não estava presente neste padrão por questões de segurança e a matriz usada era o nitrogênio, Tabela 2.

Gás	% composição do Mix de gás
H2	1.00
N2	91.98
CO	0.999
O2	Nil
CH4	0.999
CO2	1.01
C2H2	1.01
C2H4	1.01
C2H6	1.00

Tabela 2- Composição do padrão de Gás

A quantidade total de gás contido no óleo foi determinada usando-se um extrator de Mercúrio idêntico ao descrito no método ASTM D3612 (3). A Figura 2 é um diagrama do instrumento utilizado. O procedimento de degaseificação foi modificado para permitir os sucessivos passos de extração, e com isso permitir uma total degaseificação do óleo e uma medição física do conteúdo de gás contido no óleo. O aparato utilizado foi evacuado a pelo menos 10^{-4} torr utilizando-se uma bomba simples, seguida de uma bomba de difusão, e o gás foi então coletado usando-se uma bomba de Mercúrio, e o volume exato de gás foi determinado a pressão e temperatura ambiente. O volume total de gás foi determinado adicionando-se as medições de várias passagens.

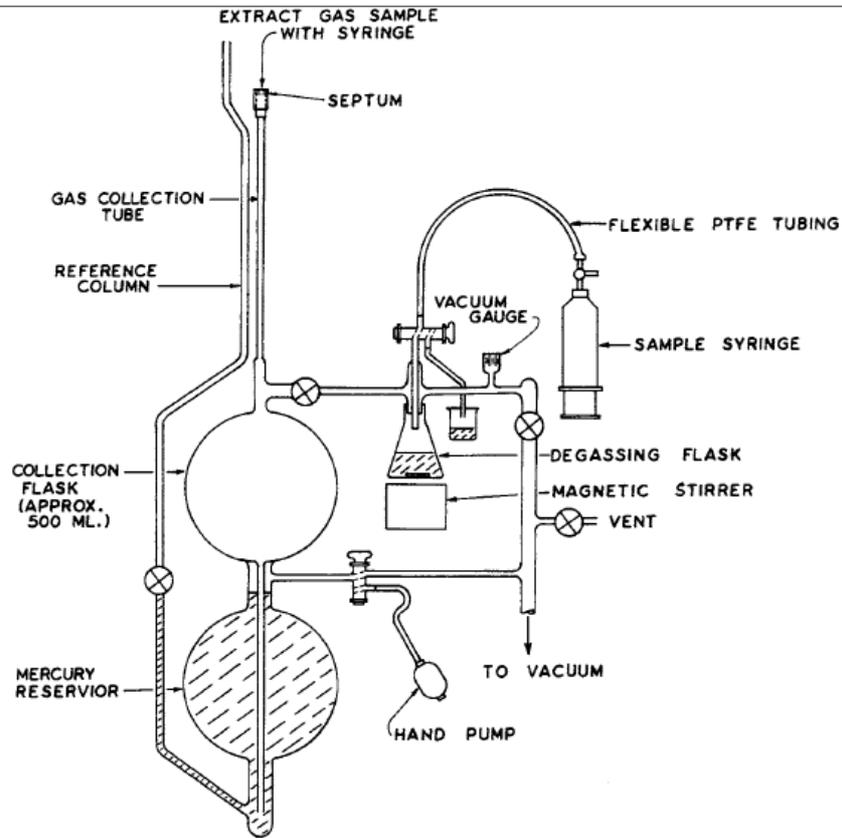


Figura 2- Extrator de Mercúrio do método ASTM D3612

O conteúdo de gás contido no óleo foi avaliado através de cromatografia gasosa.

2.2 RESULTADOS

As Tabelas 3 a 6 dão o resultados obtidos em 4 óleos estudados. O primeiro conjunto de resultados em cada tabela fornece o Coeficiente Ostwald para gases puros e o segundo conjunto para 1% da mistura de gases usando-se cromatografia para se determinar a concentração individual de gases. O número de replicas para cada experimento é dado pelo N; pelo menos 3 determinações foram feitas para cada gás em cada óleo. A % de desvio relativo é dado para cada conjunto experimental

Gas	K gas mix 1%			K pur gas			K pur/ki 1% (%)
	Average	% rel st dev	N	Average	% rel st dev	N	
H ₂	0.0504	1.4	3	0.0556	1.3	5	110.4
O ₂				0.172	0.2	3	
N ₂	0.0903	0.1	3	0.0907	0.8	3	100.4
CH ₄	0.423	0.2	3	0.429	0.3	3	101.5
CO	0.125	0.3	3	0.132	0.9	3	105.3
CO ₂	1.10	0.5	3	1.09	0.5	3	99.4
C ₂ H ₂	1.25	0.7	3	1.24	0.6	3	99.6
C ₂ H ₄	1.81	0.5	3	1.84	0.2	3	101.7
C ₂ H ₆	2.88	0.7	3	2.82	0.2	3	97.8

Tabela 3 Coeficiente Ostwald para Voltesso 35

Gas	K gas mix 1%			K pur gas			K pur/ki 1% (%)
	Average	% rel st dev	N	Average	% rel st dev	N	
H2	0.0411	1.4	4	0.0470	1.1	3	114.4
O2				0.134	0.4	3	
N2	0.0743	1.4	4	0.0728	1.2	3	98.0
CH4	0.341	1.6	4	0.341	0.7	3	100.1
CO	0.108	1.8	4	0.111	2.0	3	102.6
CO2	1.54	1.7	4	1.54	0.6	3	99.9
C2H2	2.58	1.4	4	2.68	0.8	3	103.7
C2H4	1.67	1.4	4	1.69	0.2	3	101.3
C2H6	2.14	1.3	4	2.16	0.3	3	101.3

Tabela 4 Coeficiente Ostwald para Envirotemp FR3

Gas	K gas mix 1%			K pur gas			K pur/ki 1% (%)
	Average	% rel st dev	N	Average	% rel st dev	N	
H2	0.0479	2.3	3	0.0510	1.5	3	106.4
O2				0.152	0.6	3	
N2	0.0909	1.1	3	0.0872	0.7	3	95.9
CH4	0.378	0.2	3	0.381	1.3	3	100.7
CO	0.130	0.4	3	0.127	1.6	3	98.2
CO2	2.08	0.5	3	2.05	0.6	3	98.4
C2H2	4.26	1.3	3	4.38	2.9	4	102.8
C2H4	1.85	1.3	3	1.87	3.4	5	101.3
C2H6	2.20	1.9	3	2.19	4.6	7	99.2

Tabela 5 Coeficiente Ostwald para Midel 7131

Gas	K gas mix 0.2%			K pur gas			K pur/ki 1% (%)
	Average	% rel st dev	N	Average	% rel st dev	N	
H2	0.0869	2.1	3	0.0924	0.6	3	106.3
O2	0.267	0.4	3	0.266	1.4	3	99.6
N2	0.155	0.6	3	0.157	0.4	3	101.4
CH4	0.580	1.4	3	0.569	0.3	3	98.2
CO	0.189	0.4	3	0.204	1.4	3	108.0
CO2	1.63	0.2	3	N/A			
C2H2	2.04	0.4	3	N/A			
C2H4	2.18	0.7	3	N/A			
C2H6	3.10	0.2	3	N/A			

Tabela 6 Coeficiente Ostwald para Silicone M50 EL

2.3 Discussão

2.3.1 Reproducibilidade do Método

As Tabelas 3 a 6 demonstram que o procedimento analítico é muito preciso. A Reproducibilidade está dentro de 2% na maioria dos gases para todos os tipos de óleo. Esta reproducibilidade é válida para ambas as medições de gás puro como na mistura de gases. Infelizmente nenhum dado de precisão ou influencia é dado no método D2780 o qual poderia auxiliar na interpretação da qualidade dos resultados.

2.3.2 Resultados de Gás Puro e 1% de mistura de gases

O coeficiente de solubilidade Ostwald não parece alterar com a concentração de gases nos vários tipos de óleo. Uma exceção notável é o hidrogênio. A solubilidade do hidrogênio parece diminuir com a concentração de óleo saturado em nitrogênio. Uma diferença de 14% é notada para o FR3 e pode ser contabilizada por alguma mudança de classificação nas propriedades do nitrogênio saturado FR3

2.3.4 Impacto nos resultados analíticos se a correção da solubilidade não for feita

Existem diferenças substanciais nos coeficientes de solubilidade Ostwald entre os diferentes tipos de óleos usados neste estudo. A Tabela 6 fornece o erro introduzido na determinação de cada gás para os vários tipos de óleo se o Coeficiente de Solubilidade Ostwald do Voltesso 35 for usado como padrão. Os valores da mistura de gases foram usados para silicone quando os valores de gás puro não estavam disponíveis.

Gas	Voltesso 35 Referência ASTM	Voltesso 35 % diferença Experimental	Envirotemp FR3 % diferença Experimental	Midel 7131 % diferença Experimental	Silicone M50 EL % diferença Experimental
H2	0.0558	100	84	91	166
O2	0.179	96	75	85	149
N2	0.0968	94	75	90	162
CH4	0.438	98	78	87	130
CO	0.133	99	83	95	153
CO2	1.17	93	132	175	139
C2H2	1.22	102	220	359	167
C2H4	1.76	105	96	106	124
C2H6	2.59	109	83	85	120

Tabela 7 Impacto variando-se o Coeficiente Ostwald por tipo de óleo

A comparação dos resultados experimentais com aqueles mostrados no ASTM D3612 mostra pequenas diferenças entre os dados experimentais e os dados de referência. Com exceção do etano e do dióxido de carbono, o coeficiente experimental Ostwald é muito perto dos 5% aceitáveis para cada outro. Aos melhores resultados são aqueles para o acetileno, se o óleo for analisado utilizando-se o método C e nenhuma correção foi feita para o tipo de óleo, o acetileno pode ser subestimado por um fator até 3 vezes abaixo do valor atual do caso do Midel. A mesma subestimação pode ocorrer, ainda que para uma pequena extensão para o FR3, e o silicone. No caso do silicone pode ser visto que todos os gases serão subestimados na ordem de 30 a 40% caso nenhuma específica correção for feita para o Coeficiente Ostwald exato. Estas são somente estimações para a incerteza do método C desde que o coeficiente Ostwald necessita ser determinado a 70°C, mas variações podem ser piores uma vez que a solubilidade Ostwald tem a tendência de diminuir com o aumento da temperatura para os C como o etileno.

2.3.5 Importância do método de extração

Conhecendo-se o exato coeficiente de solubilidade Ostwald tem-se o grau de variação de impacto na precisão do resultado analítico dependendo de qual método de degaseificação for utilizado. A Figura 3 mostra a eficiência da extração em ambos métodos clássicos ASTM D3612. O método de Mercurio a pistão e o headspace D3612 C tem a função do específico Coeficiente de Solubilidade Ostwald.

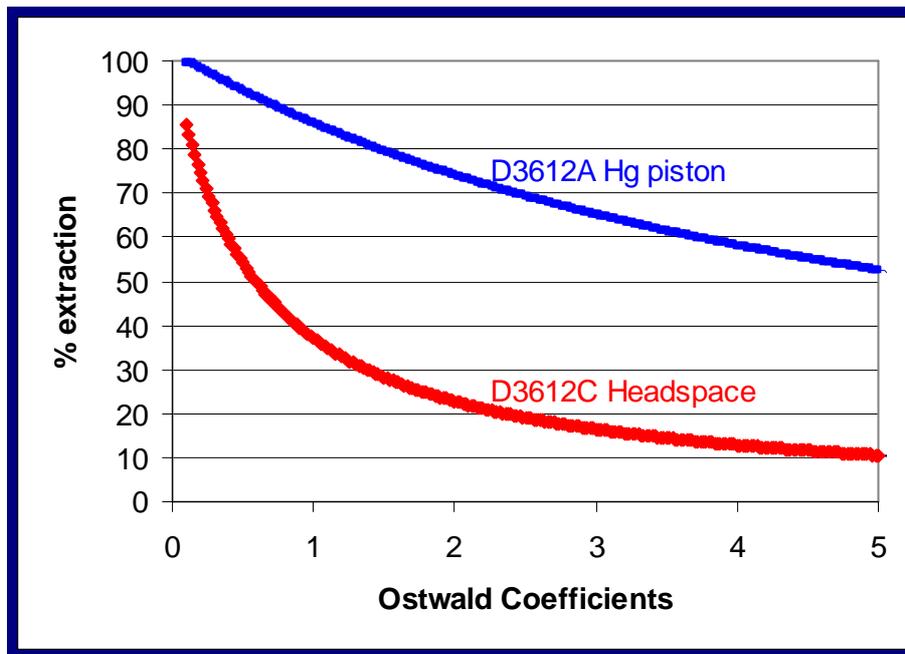


Figura 3 Impacto analítico do coeficiente Ostwald depende do método utilizado

As formas das curvas de eficiência de extração dependem do headspace em relação às taxas de óleo dos métodos de extração. Por causa do volume de headspace é muito menor em relação ao volume de óleo no método headspace do que no método mercúrio, a inclinação da curva é muito mais pronunciada em coeficientes Ostwald menores, como visto na curva de baixo. Isto implica que variações absolutas pequenas na solubilidade Ostwald menor em relação ao no coeficiente de solubilidade Ostwald irão levar a grande erros analíticos para gases de baixa solubilidade usando-se o headspace.

3.0 - CONCLUSÃO

A determinação de coeficientes específicos de solubilidade Ostwald é crítico quando se realiza análises de gases dissolvidos em óleo. Os resultados das análises devem ser corrigidos para o tipo de óleo durante a análise de gás dissolvidos em óleo não importando qual seja o método utilizado. A introdução de novos tipos de óleos e formulações devem ser acompanhadas dos próprios coeficientes de solubilidade Ostwald caso os resultados devam criar senso no futuro. Novos métodos tais como o de análise de headspace são muito mais vulneráveis a variações no coeficiente Ostwald, e isto deve ser levado em consideração na revisão de resultados.

Os laboratórios que possuam um bom pistão desgaseificador podem estabelecer a solubilidade Ostwald para diferentes óleos com a necessidade de mínimos gastos em materiais.

4.0 - REFERÊNCIAS

- (1) ASTM Standard, Estimation of solubility of gases in petroleum liquids, ASTM D2779-69.
- (2) ASTM Standard, Solubility of fixed gases in Liquids ASTM D2780-92.
- (3) ASTM Standard, Analysis of gases dissolved in electrical insulating oil by gas chromatography, ASTM D3612-02.

5.0 - BIOGRAFIA

Marc Cyr obteve grau de Mestre em Química Analítica em 1995 pela Universidade de Montreal. Tem sido o Gerente dos Laboratórios da Morgan Schaffer Incorporated desde 2001. Atualmente é o sub-chairman do comite ASTM D27.03 em testes analíticos de óleo de transformadores. Também é ativo no CIGRE como membro do TF 15 em monitoramento de gases em óleo de transformadores.