

Piotr PRZYBYŁEK
Jarosław GIELNIAK

CONCENTRATION ANALYSIS OF GASES FORMED IN MINERAL OIL, NATURAL ESTER, AND SYNTHETIC ESTER BY DISCHARGES OF HIGH ENERGY

ANALIZA STĘŻEŃ GAZÓW POWSTAJĄCYCH NA SKUTEK ODDZIAŁYWANIA ŁUKU ELEKTRYCZNEGO NA OLEJ MINERALNY ORAZ ESTRY NATURALNE I SYNTETYCZNY*

The paper describes physical foundations of gases generation in different electroinsulating liquids. The authors reviewed literature concerning the analysis of gases generated in these liquids as a result of discharges of low energy. The main purpose of the research was to compare gases formed in mineral oil, natural ester, and synthetic ester resulting from discharges of high energy, which has not been studied so far. The comparison was done both in terms of gases composition and their concentration. The purpose of the research was to give an answer to the question: which of the analysed liquids ensure higher operation safety if there is a discharge of high energy in the insulating system.

Keywords: transformer, diagnostics, mineral oil, natural ester, synthetic ester, electric arc, discharge of high energy, gases, gas chromatography.

W pracy opisano podstawy fizyczne związane z powstawaniem gazów w różnych cieczach elektroizolacyjnych. Dokonano przeglądu literatury dotyczącego analizy gazów generowanych w tych cieczach w wyniku wylądowań zupełnych. Głównym celem badań było porównanie gazów powstających w oleju mineralnym, estrze naturalnym oraz estrze syntetycznym w wyniku oddziaływania na te ciecze wylądowań zupełnych o bardzo dużej energii, co dotychczas nie było przedmiotem badań. Porównania dokonano zarówno pod kątem składu gazów jak i ich stężenia. Wyniki badań miały przede wszystkim dać odpowiedź na pytanie: która z analizowanych cieczy charakteryzuje się większym bezpieczeństwem eksploatacji w sytuacji wystąpienia w układzie izolacyjnym wysokoenergetycznego wylądowania zupełnego.

Słowa kluczowe: transformator, diagnostyka, olej mineralny, ester naturalny, ester syntetyczny, łuk elektryczny, wylądowania zupełne, gazy, chromatografia gazowa.

1. Introduction

Mineral oil is the most frequently applied liquid in power devices. However, for the last 20 years we have been observing interest increase of alternative liquids, including synthetic esters and natural esters [1, 10]. These liquids, in comparison to mineral oil, have properties which are considered as their advantages. These properties are, first of all, ecological values (biodegradability, non-toxicity), operation safety linked with a high flash point and fire point [1, 2, 4, 13, 14], and also high water solubility [1, 19, 20].

Fire safety is one of most important problems faced by manufacturers and users of electrical power devices. It refers mainly to devices filled with electroinsulating liquids used in urban areas and densely populated. The companies which deal with insuring electropower devices are more and more aware of the fire risk involved with application of different kinds of electroinsulating liquids. Thus, they required the information about fire-hazard specificity of an applied liquid [1-3, 16, 18].

Synthetic esters are used mainly in distribution transformers and transformers installed at places whose fire safety and environment protection issues are the most important. They are used more and more often in grid transformers and special transformers which work in traction, high-speed trains, and wind farms. Synthetic esters are commonly applied when high temperature of device operation is expected, often in connection with resistant to high temperature solid

insulation, e.g. aramid paper. The first grid transformers filled with synthetic esters were installed in Europe in 2003 [1, 10].

Natural esters are commonly used in the USA to replace mineral oil in distribution transformers of up to 60 kV. In Europe, the first commercial application of natural esters in transformers took place in the late 1990s [1, 21].

Electroinsulating liquids, alternative to mineral oil, such as synthetic ester and natural ester are chosen by operators more and more often but still with substantial wariness. It results from the fact that, opposite to mineral oil, properties of these liquids are not well-known yet. One of the most essential properties involving transformer operation safety are gas properties of the liquid. A few scientific centres in the world are doing research on an analysis of gasses generated in alternative electroinsulating liquids when there are discharges of low energy and also overheating in the insulating system. These research are targeted at pointing gases which are characteristic for a given type of defect and at determining values of typical concentrations of particular gases. These investigations are necessary to conduct Dissolved Gas Analysis (DGA) for transformers insulated with the new electroinsulating liquids. We should note here that the DGA method is considered as the one of the most important diagnostic method of the power transformers.

2. Physical foundations of gases generation in electroinsulating liquids

Mineral oils are a mixture of naphthenic hydrocarbons (C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2}), paraffin hydrocarbons (C_nH_{2n+2}), and aromatic hydrocarbons (C_nH_n). In their structure they have groups of CH, CH₂, and CH₃ linked together by carbon-carbon bonds. Breaking the C-C or C-H bonds can be caused by electrical or thermal faults. It results in appearing small (among many other more complex forms) unstable fragments in radical or ionic form (H[•], CH₃[•], CH₂[•], CH[•], C[•]) which violently recombine into molecules such as hydrogen or hydrocarbons with one, two, three or four atoms of carbon. Also, solid particles of carbons and hydrocarbon polymers are generated. The gases dissolve in the electroinsulating liquid or concentrate in the space over the liquid if they are generated violently and in a very large amount [17].

The reasons of natural and synthetic ester decomposition, as in the case of mineral oil, are electrical and thermal faults. A large number of ester groups and chains (from 16 to 18 carbons) in connection with the lack of naphthenic and aromatic structures, which occur in mineral oil, makes the composition of esters substantially different. Although the gases generated by electrical and thermal faults are the same for mineral oil and esters, we should point out a considerable difference in the amount of the generated gases and different solubility of these gases in electroinsulating liquids. The example here can be carbon monoxide and dioxide, which are generated in large quantities in the case of thermal exposure of esters [9, 10, 22].

Like in the case of mineral oil, the main reasons of ester decomposition is breaking the carbon-hydrogen and carbon-carbon bonds. This way, free radicals of hydrogen and hydrocarbon radicals are generated. They can bind to other molecules, generating in this way hydrogen, methane, ethane, propane, butane. Further decomposition can lead to forming such products as: ethylene, acetylene, propylene, or in extreme cases – carbon particles.

During discharges of low energy, such as partial discharges, the weakest C-H bonds are broken (338kJ/mole), which is caused by the ionisation effect. Much higher energy is necessary for the scission of single bonds C-C (607 kJ/mole), double bonds C=C (720 kJ/mole) or triple bonds C≡C (960 kJ/mole) [16, 17].

It results from the literature that the characteristic gases which are generated in mineral oil as a result of discharge of high energy are C₂H₂, H₂, CH₄, C₂H₄, where acetylene is considered as the key gas [6, 11, 16, 17].

Generation of acetylene requires the temperature of at least 800°C, and its rapid quenching to lower temperatures, which enables the stability of this gas. Acetylene is thus formed in significant quantities mainly in arcs, where the conductive ionized channel is at several thousand of degrees Celsius, and the interface with the surrounding oil is necessarily below 400°C. This gas can also be generated at the temperature below 800°C, but in much smaller amounts. At the temperature within the range from 500°C to 800°C, we can observe formation of carbon molecules. This effect takes place mainly when the arc occurs or the oil is locally overheated [17].

As it was mentioned before, the main reasons of gas generation, both for mineral oil and esters is breaking carbon-hydrogen and carbon-carbon bonds. Therefore, the gases which are generated as a result of decomposition of these liquids are mainly hydrogen and hydrocarbons. Due to the chemical composition of oil and esters, we should expect significant differences in the amount of the generated gases.

3. Qualitative and quantitative analysis of gases generated in electroinsulating liquids - literature review

According to standard IEC 60599 [17], electric defects which occur in the insulating system can be divided into partial discharges, discharges of low energy and discharges of high energy. Below is a review of literature concentrating on the analysis of gases generated as a result of discharges of low energy in different electroinsulating liquids.

I. U-Khan, Z. Wang, I. Cotton, and S. Northcote presented in [23] results of DGA investigations for electroinsulating liquids exposed to the discharges of low energy. The research was done in the point-to-plate electrodes configuration with the interelectrode gap of 15 mm. In order to provide a sufficiently high concentration of the gases, they led to twenty breakdowns in each of the investigated liquids. After the breakdown, voltage was immediately switched off using an over-current relay, whose value was set for 3 A on the primary winding of the test transformer. The duration of discharge was in the range from 20 to 100 ms. Samples for the experiments were taken by means of a valve placed in the bottom of a tight vessel. According to the authors of [23], when we can provide a sufficiently long time between the breakdown and taking the sample, we can expect a uniform distribution of the gases in the whole volume of the liquid. Unfortunately, the authors did not reveal the value of this time. Table 1 presents their research results.

Table 1. Research results obtained by the authors of [23] concerning exposure of different electroinsulating liquids to discharges of low energy

LIQUID GAS	GAS CONCENTRATION, ppm					
	MINERAL OIL		NATURAL ESTER		SYNTHETIC ESTER	
	BEFORE	AFTER	BEFORE	AFTER	BEFORE	AFTER
H ₂	5	901	8	191	7	97
CH ₄	1	145	1	14	0	9
C ₂ H ₆	0	24	2	10	0	2
C ₂ H ₄	1	270	1	63	1	26
C ₂ H ₂	1	1540	6	280	0	126
CO	18	6	6	51	9	37
TDCG	26	2886	24	609	17	297

On the basis of the conducted experiments concerning exposure of electroinsulating liquids to discharges of low energy, the authors of [23] pointed out that acetylene is one of the key gases generated in the case of all the investigated liquids. All the investigated samples were characteristic of a high concentration of this gas. Despite the same exposure of the liquids, they found from 5 to 10 times greater acetylene concentration in mineral oil than for esters. The authors of [23] also found high concentration of hydrogen and ethylene for the liquids exposed to discharges of low energy. They also pointed out less intense generation of combustible gases in esters, in comparison to mineral oil. According to the authors of this work, this can make identification of defects more difficult.

M. Jovalekic, D. Vukovic, and S. Tenbohlen presented in [12] research results of the influence of discharges of low energy on gas generation in different electroinsulating liquids. The investigated liquids underwent 90 lightning impulses (1.2/50 μs) in the point-to-point configuration (interelectrode gap equal to 4 mm) in a tightly closed vessel of the volume of 1618 ml. Next, each of the liquids was stirred so as to obtain a uniform gas distribution in its whole volume. At the next step, a sample was taken and the chromatographic analysis was done. The results are presented in Table 2.

Table 2. Research results obtained by the authors of [12] concerning exposure of different electroinsulating liquids to discharges of low energy

LIQUID GAS	GAS CONCENTRATION, ppm		
	MINERAL OIL	NATURAL ESTER	SYNTHETIC ESTER
H ₂	1775	605	558
CH ₄	155	99	120
C ₂ H ₆	<1	<1	<1
C ₂ H ₄	214	229	118
C ₂ H ₂	2100	953	915
CO	<1	155	308
TDCG	4244	2041	2019

Impulse voltage was equal to 134 kV, which meant energy in capacitors equal to 409.6 J (four-stage generator). However, only from 0.1 to 1% of this energy was used in liquid decomposition process. Most of the energy was converted into heat in the damping resistor of the generator.

On the basis of the obtained results, the authors of [12] found that the key gases generated at this type of defect are hydrogen and acetylene. For esters, they also found the presence of carbon monoxide, as opposite to mineral oil, where this gas was not found.

R. Eberhardt et al in [5] also analysed the influence of discharge of low energy on gas generation in mineral oil, natural ester, and synthetic ester. The investigations were done in a vessel of the volume of 17 litres in the plate-to-U-shape electrode. There was pressboard placed between the electrodes. Alternating voltage was raised in such a way that the discharge appeared after about 20 seconds. Each sample underwent the electric breakdown ten times. The authors found that acetylene is the key gas at this type of defect. Its largest increase was found for natural ester. The increase of acetylene concentration in mineral oil and synthetic ester was similar. They found a considerable difference in gas generation between natural ester and synthetic ester. For natural ester, they proved the presence of acetylene and ethane. They also concluded that there is no increased generation of carbon monoxide and dioxide for both natural and synthetic ester.

C. Perrier, M. Marugan, M. Saravolac, and A. Beroual proved in [15] that when mineral oil and esters are exposed to discharges of low energy then mainly hydrogen and acetylene are generated.

Summing up the presented above literature review, we can conclude that in the research conducted up to now, the authors have concentrated mainly on the analysis of gases generated as a result of short duration discharges of low energy. The authors of this article conducted experiments of exposing the liquids to the discharge in the form of the electric arc of very high energy, reaching 5 kJ. The conditions of these experiments and their results are presented in the subsequent chapter.

4. Investigations of gases generated in electroinsulating liquids by discharge of high energy

4.1. The aim of the study

The aim of the research was to compare gases generated in mineral oil, natural ester (manufactured on the basis of soybean oil), and synthetic ester by discharge of high energy. The comparison was done both in terms of gas composition and their concentration. The purpose of the study was to give an answer to the question: which of the

analysed liquids ensure higher operation safety if there is a discharge of high energy in the insulating system.

Resulting from the discharge of high energy, very large quantities of gases were generated in the liquids in the form of bubbles, which migrated to the headspace. The quantity of the generated gases was so large that it caused significant pressure changes in the chamber. Due to a short discharge time (5, 10, or 15 s) and taking the samples immediately after the arc extinction, only a slight amount of the generated gas was able to dissolve in the liquid. That is why the authors analysed the gas mixture taken from the headspace.

4.2. System for gas generating and research procedure

For exposing the investigated liquids to discharge of high energy, the authors used a hermetic chamber which had been used before for investigations of the dielectric response of pressboard samples [7, 8]. The chamber was rebuilt for the needs of this experiment (Fig. 1). The walls of this chamber were made of a glass pipe, whereas the base and the lid were discs made of organic glass. All screw connections were made as gas tight using oil resistant seals of the O-ring type. After assembling the chamber, a tightness test was done using compressed air. No pressure drop was found in the whole system (within forecast pressure ranges which could occur during the experiment), thus the system was considered as gas tight.

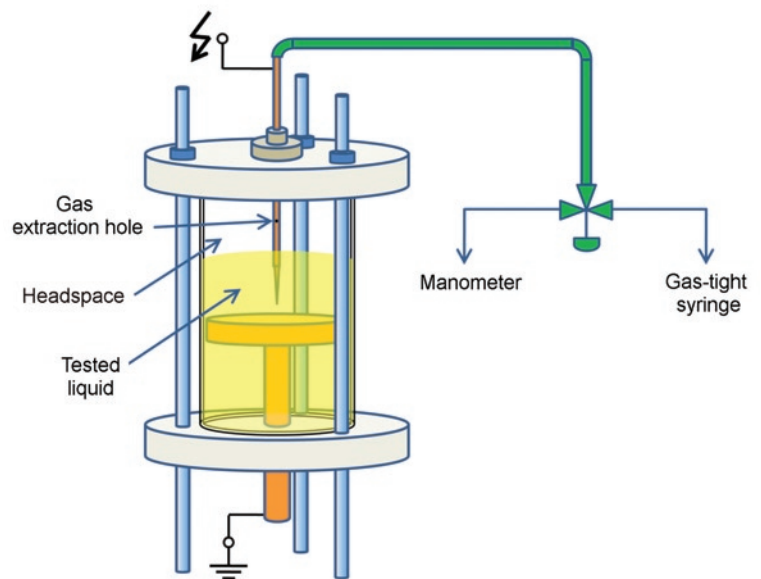


Fig. 1. Sketch of the chamber for exposing the insulating liquids to discharge of high energy

The volume of the chamber was 1800 cm³, after including the volume of the electrode (which was 106 cm³) the authors determined the volume of the liquid in the chamber. The height of the liquid column in the chamber was 15.5 cm, thus knowing the dimensions of the chamber, it is possible to calculate the oil volume. The calculated oil volume was equal to 1360 cm³. The volume of the air remaining in the chamber (the volume of headspace) was thus equal to 334 cm³.

The electric arc was generated in the point-to-plate electrodes configuration. The gap between the electrode was 3 mm. The point electrode was connected to a source of high voltage, whereas the plate electrode was grounded. A special point electrode was designed to allow investigating pressure changes in the chamber and taking gas samples from headspace without any contact with atmospheric air.

The electrode was made in the form of a brass pipe (of external diameter 3 mm and internal diameter 2 mm) ending with a copper cone on one side. The pipe, in the part which was above the liquid level had a gas extraction hole of the diameter of 1 mm. The other end of the point electrode was connected by means of dielectric pipes made of PCV with a three-way valve. The valve allowed connecting the system with the pressure meter or a gas tight syringe used for taking gas from headspace.

Voltage was supplied to the chamber by means of the system presented in Figure 2. An autotransformer (AT1) was applied in the voltage regulation system, current and voltage in the autotransformer circuit were measured. The voltage supplied from the autotransformer was raised using a high voltage transformer (TR1) of the ratio of 110000/220. On the HV side, voltage was measured using electrostatic kilovoltmeters, and current by means of a milliammeter. For reducing discharge current, the authors used a non-linear damping resistor R1.

After arc ignition in the chamber (arc ignition took place at 25 kV for mineral oil, 24 kV for synthetic ester, and 25 kV for natural ester), voltage values on upper windings of AT1 and TR1 decreased. Voltage and current of arc for all liquids were similar and they were 2.5 kV and 140 mA, respectively.

The arc current corresponds to the value of the current measured on the low side of the transformer TR1, which was 70 A during arc ignition (the TR1 ratio is 500, thus current transforming took place according to transformer ratio: $70 \text{ A}/500 = 140 \text{ mA}$). Therefore, the power which was released on the arc was $2.5 \text{ kV} \cdot 0.14 \text{ A} = 350 \text{ W}$, which corresponds to the released energy: 1750, 3500, and 5250 J, respectively for the duration of arc 5, 10, and 15 s.

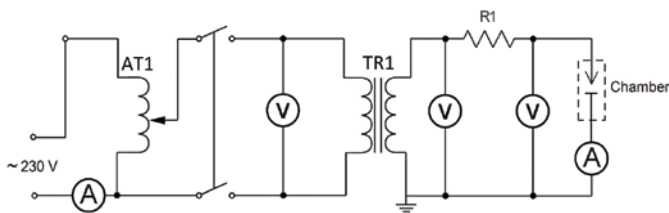


Fig. 2. Scheme of the high voltage test system

All the investigated liquids were exposed to electric arc for 5, 10, and 15 s. The procedure of exposing the liquid to the electric arc was proceeded as follows:

- liquid conditioning in the air of atmospheric pressure to obtain relative saturation of the liquid equal to 40%, 4.5 litre of each investigated liquid was prepared,
- filling the chamber with the investigated liquid: the volume of the liquid was 1360 cm³,
- sealing the chamber by tightening all screw connections,
- connecting the pressure meter,
- connecting the supply and grounding wires to the suitable electrodes,
- setting the three-way valve in a position which allows pressure measurement,
- raising voltage until the moment of arc ignition,
- keeping the arc for 5 s,
- leaving the chamber for 1 minute to let the gas bubbles generated in the liquid migrate to the headspace,
- measurement of headspace pressure,
- suitable setting the three-way valve and taking 12 ml of the gas for the chromatographic analysis.

Then for each of the liquids the above presented activities were repeated twice (excluding first activity) increasing every time the duration of arc by 5 s.

The authors used a gas chromatograph type 8610C TOGA supplied by SRI Instruments for the analysis of generated gases. The chromatograph is equipped with two detectors: the flame ionisation detector FID and the thermal conductivity detector TCD. By means of the FID we can subsequently detect the following gases: carbon monoxide, methane, carbon dioxide, ethylene, ethane, acetylene, propane, propylene, whereas by means of the TCD we can detect subsequently: hydrogen, oxygen, and nitrogen.

4.3. Research results and conclusions

Table 3 and Figures from 3 to 15 present results of a qualitative and quantitative analysis of the gases generated in mineral oil, natural ester, and synthetic ester during discharge of the time of 5, 10, and 15 s.

In order to measure the pressure of headspace a manometer was used. Table 4 and Figure 16 present results of these investigations.

Table 3. The concentration of gases generated in mineral oil, natural ester, and synthetic ester during discharge of the time of 5, 10, 15 s; area – area of the peak (on the gas chromatogram) which is proportional to butane concentration, TCG – Total Combustible Gas

GAS \ LIQUID	MINERAL OIL			NATUTAL ESTER			SYNTHETIC ESTER		
	5 s	10 s	15 s	5 s	10 s	15 s	5 s	10 s	15 s
H ₂ , %	6.228	8.671	12.82	3.143	4.047	7.087	2.605	5.213	7.065
O ₂ , %	17.30	16.73	15.06	18.22	17.883	17.12	18.33	17.61	17.40
N ₂ , %	73.25	70.96	63.41	74.30	75.39	72.55	75.72	73.74	72.06
CO, %	0.0409	0.0204	0.0380	0.6576	0.8518	1.402	1.043	2.114	2.886
CH ₄ , %	0.3111	0.4609	0.7092	0.0436	0.0505	0.0943	0.0386	0.0871	0.1190
CO ₂ , %	0.0694	0.1175	0.0483	0.1017	0.1078	0.1270	0.0825	0.0990	0.1223
C ₂ H ₄ , %	0.2827	0.3789	0.5804	0.0578	0.0721	0.1315	0.0474	0.1103	0.1501
C ₂ H ₆ , %	0.0055	0.0086	0.0133	0.0006	0.0009	0.0010	0.0008	0.0018	0.0024
C ₂ H ₂ , %	2.816	3.763	5.678	1.395	1.769	2.957	0.9189	1.970	2.724
C ₃ H ₈ , %	0.0003	0.0004	0.0006	-	-	-	-	-	0.0002
C ₃ H ₆ , %	0.0260	0.0376	0.0575	0.0021	0.0021	0.0034	0.0020	0.0049	0.0064
C ₄ H ₁₀ , area	32.90	48.30	71.40	6.10	7.10	10.90	4.24	7.70	14.64
TCG, %	9.7105	13.3408	19.897	5.2997	6.7934	11.6762	4.6557	9.5011	12.9531

On the basis of the results presented above, the following conclusions were drawn:

- for all tested liquids a very high concentration of hydrogen and acetylene were measured, while in the case of esters also a high concentration of carbon monoxide was found; for the experimental conditions, the concentrations of these gases exceed 1% (10.000 ppm); these gases can be used to identify a high energy discharge defect,
- the sum of combustible gases (excluding butane for which it was impossible to carry out a quantitative analysis due to the lack of this gas in the gas mixture used for calibration of the chromatograph) is about 38% higher for mineral oil than for both esters (Fig. 15) – this indicates a greater exploitation safety of esters in the case of electric arc ignition,

- during high energy discharge the increase of headspace gas pressure for all investigated liquids was observed (Fig. 16).

A substantial concentration increase of combustible gases in the insulating system generated during electric arc leads to a very high risk of ignition of these gases. Such ignition was observed while investigating synthetic ester at the time of exposing to the discharge equal to 15 seconds. Figure 17 presents the gas concentration in headspace in the situations when gas ignition took place and it did not.

The authors found a significant difference between the composition of the gas mixture in synthetic ester in the case of the experiment with and without combustible gas ignition. In the case with no ignition, the sum of combustible gases was 12.9%, whereas in the case of ignition the concentration of these gases was merely 3.8%. Moreover, in the experiment where gas ignition took place, the authors observed

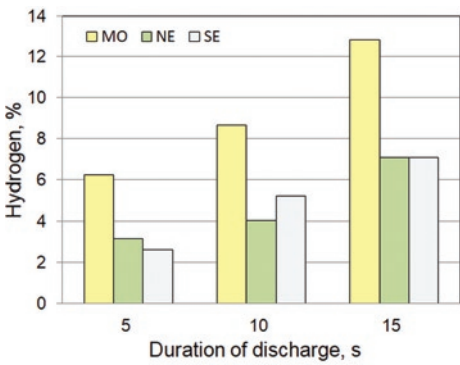


Fig. 3. The concentration of hydrogen depending on discharge duration for mineral oil (MO), natural ester (NE), and synthetic ester (SE)

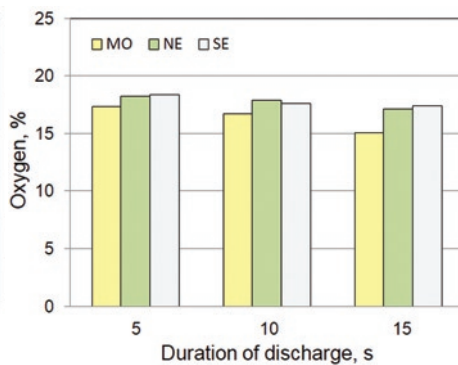


Fig. 4. The concentration of oxygen depending on discharge duration for mineral oil (MO), natural ester (NE), and synthetic ester (SE)

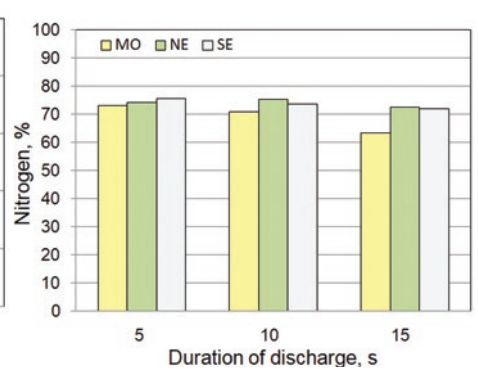


Fig. 5. The concentration of nitrogen depending on discharge duration for mineral oil (MO), natural ester (NE), and synthetic ester (SE)

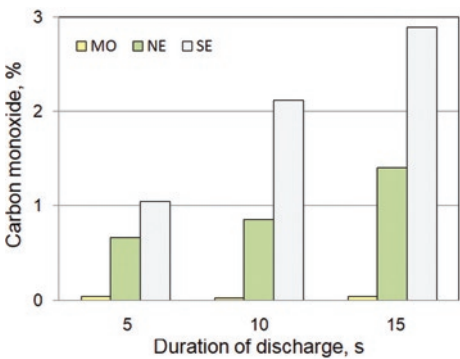


Fig. 6. The concentration of carbon monoxide depending on discharge duration for mineral oil (MO), natural ester (NE), and synthetic ester (SE)

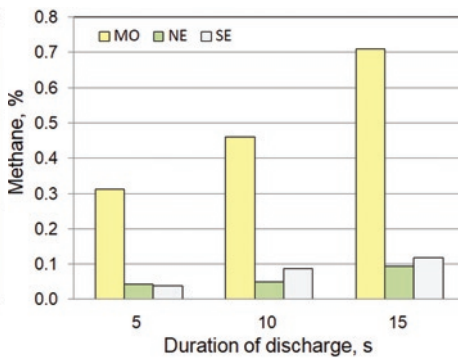


Fig. 7. The concentration of methane depending on discharge duration for mineral oil (MO), natural ester (NE), and synthetic ester (SE)

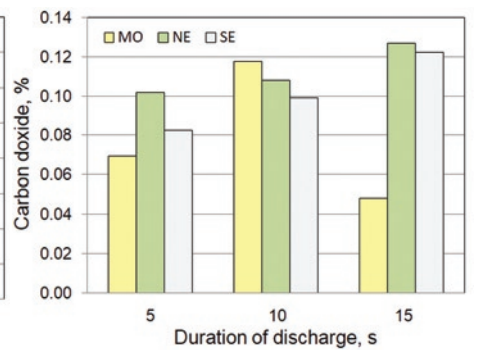


Fig. 8. The concentration of carbon dioxide on discharge duration for mineral oil (MO), natural ester (NE), and synthetic ester (SE)

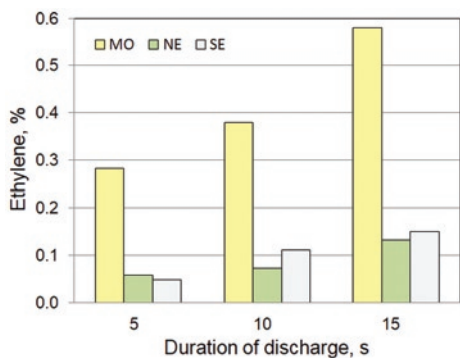


Fig. 9. The concentration of ethylene depending on discharge duration for mineral oil (MO), natural ester (NE), and synthetic ester (SE)

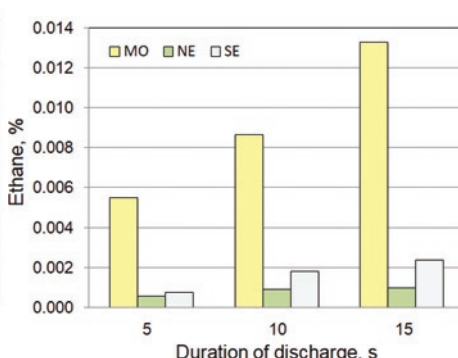


Fig. 10. The concentration of ethane depending on discharge duration for mineral oil (MO), natural ester (NE), and synthetic ester (SE)

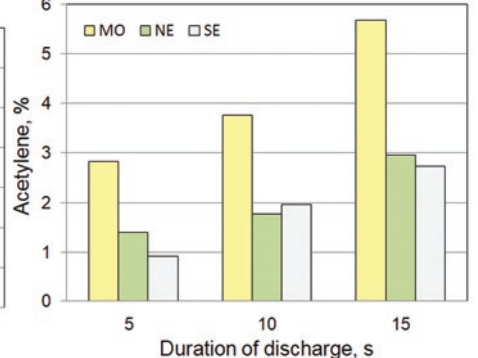


Fig. 11. The concentration of acetylene depending on discharge duration for mineral oil (MO), natural ester (NE), and synthetic ester (SE)

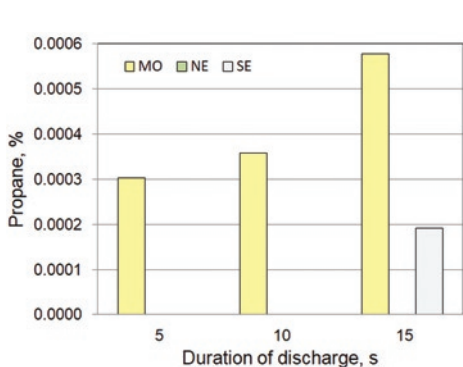


Fig. 12. The concentration of propane depending on discharge duration for mineral oil (MO), natural ester (NE), and synthetic ester (SE)

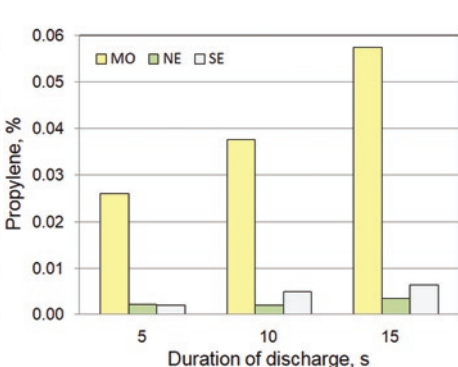


Fig. 13. The concentration of propylene depending on discharge duration for mineral oil (MO), natural ester (NE), and synthetic ester (SE)

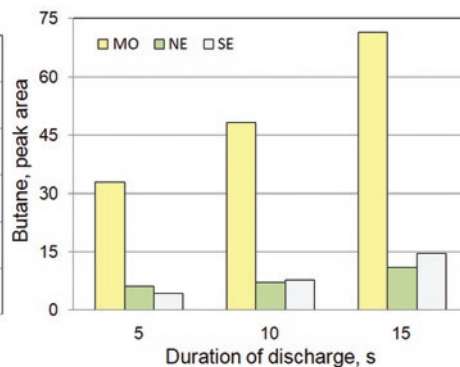


Fig. 14. The concentration of butane depending on discharge duration for mineral oil (MO), natural ester (NE), and synthetic ester (SE)

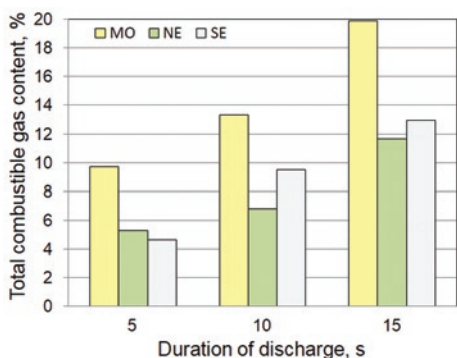


Fig. 15. The total combustible gas content depending on discharge duration for mineral oil (MO), natural ester (NE), and synthetic ester (SE)

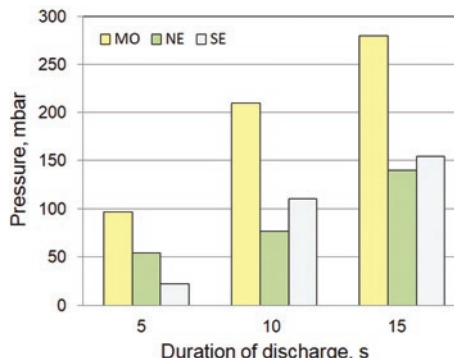


Fig. 16. Headspace gas pressure depending on discharge duration for mineral oil (MO), natural ester (NE), and synthetic ester (SE)

Table 4. Headspace gas pressure measured immediately after extinction of the arc for discharge duration 5, 10, and 15 s

LIQUID	MINERAL OIL			NATURAL ESTER			SYNTHETIC ESTER		
DURATION	5 s	10 s	15 s	5 s	10 s	15 s	5 s	10 s	15 s
PRESSURE, mbar	97	210	280	54	77	140	22	111	154

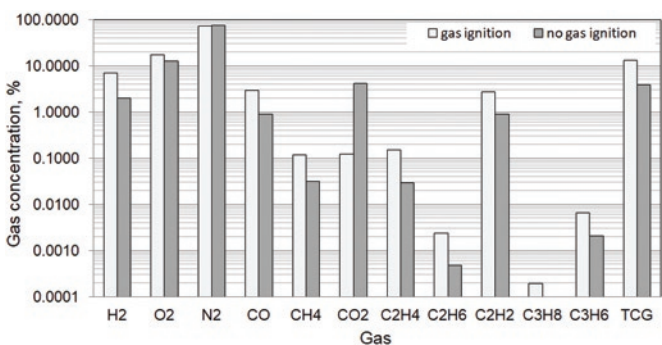


Fig. 17. Comparison of gas concentrations in the cases of gas ignition and no ignition; arc duration 15 s

much lower oxygen concentration and considerably higher concentration of carbon monoxide in comparison to the experiment where ignition did not occur. Gas ignition resulted in negative pressure in the measurement system at the level of 402 mbar in reference to the atmospheric pressure. In the experiment where gas ignition did not occur, the increase of pressure was found at the level of 154 mbar over the atmospheric pressure.

In all the liquids, at the moment of electric arc ignition, sudden oil degradation was observed, whose result apart from generation of

combustible gases was the occurrence of carbon particles. This effect was the most noticeable for mineral oil. Figure 18 presents photographs of mineral oil colour changes during the investigation.

4. Conclusions

The conducted research confirmed that during the discharges of high energy in natural ester and synthetic ester, the same gases are generated as for mineral oil. These gases are: hydrogen, hydrocarbons (first of all with one, two, or three carbon atoms), carbon monoxide and dioxide. This conclusion is very important due to the diagnostics of devices insulated with these liquids. Generation of the same gases allows perform the gas analyses at the same configuration of the chromatograph.

It is important, however, that in the particular electroinsulating liquids, at the same type of defect, gases are generated of completely different concentrations, which is vital in terms of interpretation of research results obtained by means of the DGA method.

It was found a greater value of total combustible gases by about 38% in mineral oil than in both esters. This points out higher operation safety of esters in the case of arc ignition. For all the investigated liquids, the characteristic gases occurring at a very high concentration were hydrogen and acetylene, whereas for esters, the authors also found a high concentration of carbon monoxide. These

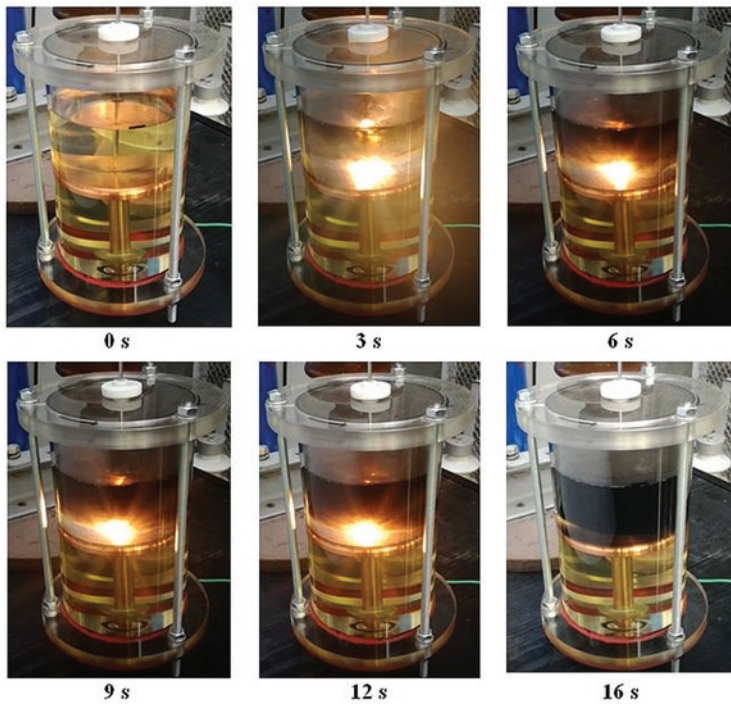


Fig. 18. The changes of mineral oil colour during the experiment: 0 s – before arc ignition, in the 3rd, 6th, 9th and 12th second of discharge duration, and in the 16th s – after the arc extinction

gases can be applied for identifying the defect which is discharge of high energy.

Most of the conclusions resulting from the conducted research are in agreement with the experiment results described in articles [12, 15, 23], by contrast they are not in agreement with the experiment results described in [5]. The authors of this work did not find excessive generation of carbon monoxide for both natural and synthetic esters.

Acknowledgement

The research was financed from resources of the Ministry of Science and Higher Education for statutory activities No 04/41/DS-PB/4288, name of the task: Analysis of aging processes caused by partial discharge and electric arc in the aspect of gas evolution in mineral oil and new insulating liquids (natural ester, synthetic ester)

References

1. Cigre Brochure 436, Experience in service with new insulating liquids, 2010.
2. Dombek G. Wykorzystanie alternatywnych cieczy elektroizolacyjnych w kontekście minimalizacji zagrożenia pożarowego transformatorów energetycznych, *Przegląd Naukowo-Metodyczny. Edukacja dla Bezpieczeństwa* 2016; 30(1): 857–865.
3. Dombek G, Nadolny Z. Liquid kind, temperature, moisture, and ageing as an operating parameters conditioning reliability of transformer cooling system. *Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability* 2016; 18 (3): 413–417, <https://doi.org/10.17531/ein.2016.3.13>.
4. Dombek G, Nadolny Z. Thermal properties of a mixture of synthetic and natural esters in terms of their application in high voltage power transformers. *Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability* 2017; 19 (1): 62–67, <https://doi.org/10.17531/ein.2017.1.9>.
5. Eberhardt R, Wieser B, Lick W, Muhr H M, Pukel G, Schwarz R, Baumann F. Dissolved gas analysis investigations on ester liquids after breakdown. In proc of: IEEE International Conference on Dielectric Liquids 2011, <https://doi.org/10.1109/ICDL.2011.6015447>.
6. FIST 3-30 Transformer maintenance. US Department of the Interior Bureau of Reclamation; 2000.
7. Gielniak J, Graczkowski A, Gubanski S, et al. Influence of thermal ageing on dielectric response of oil-paper insulation. *Materials Science-Poland* 2009; 27(4/2): 1199–1205.
8. Gielniak J, Graczkowski A, Moscicka-Grzesiak H. Does the Degree of Cellulose Polymerization Affect the Dielectric Response? *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 2011; 18(5): 1647-1650, <https://doi.org/10.1109/TDEL.2011.6032835>.
9. Hanson D, Li K, Plascencia J, Beauchemin C, Claiborne C, Cherry D, Frimpong G, Luksich J, Lemm A, Martin R. Understanding dissolved gas analysis of ester: an updated review of gas generated in ester liquid by stray gassing, thermal decomposition and electrical discharge. In proc. of: Electrical Insulation Conference (EIC) 2016: 138–144, <https://doi.org/10.1109/EIC.2016.7548611>.
10. IEEE Std. C57.104-1991, Guide for the interpretation of gases generated in oil immersed transformers, 1992, <https://doi.org/10.1109/IEEESTD.1992.106973>.
11. IEEE Std. C57.155, IEEE Guide for Interpretation of Gases Generated in Natural Ester and Synthetic Ester-Immersed Transformers; 2014, <https://doi.org/10.1109/IEEESTD.2014.6966710>.
12. Jovalekic M, Vukovic D, Tenbohlen S. Dissolved gas analysis of alternative dielectric fluids under thermal and electrical stress. In proc of: IEEE International Conference on Dielectric Liquids 2011, <https://doi.org/10.1109/ICDL.2011.6015457>.
13. Longva K. Natural ester distribution transformers; improved reliability and environmental safety. *Nordic Insulation Symposium* 2005: 293–295.
14. Oommen T V. Vegetable oils for liquid – filed transformers. *IEEE Electrical Insulation Magazine* 2002; 18(1): 6-11, <https://doi.org/10.1109/57.981322>
15. Perrier C, Marugan M, Saravolac M, Beroual A. DGA comparison between ester and mineral oils. In proc of: International Conference on Dielectric Liquids 2011, <https://doi.org/10.1109/ICDL.2011.6015411>.
16. Piotrowski T. DGA: od defektu do diagnozy. W materiałach V Konferencji Naukowo-Technicznej Transformatory Energetyczne i Specjalne: Przyszłość i Środowisko 2004; 221–226.
17. IEC 60599, Mineral oil-filled electrical equipment in service - Guidance on the interpretation of dissolved and free gases analysis, 2015.
18. PN-EN 61100, Klasyfikacja cieczy elektroizolacyjnych według temperatury palenia i dolnej wartości opałowej, 2007.

19. Przybyłek P, Siodła K. Application of capacitive sensor for measuring water content in electro-insulating liquids. *Eksploracja i Niezawodność – Maintenance and Reliability* 2016; 18 (2): 181–185, <https://doi.org/10.17531/ein.2016.2.4>
20. Przybyłek P. Water saturation limit of insulating liquids and hygroscopicity of cellulose in aspect of moisture determination in oil-paper insulation. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 2016; 23(3): 1886–1893, <https://doi.org/10.1109/TDEI.2016.005627>.
21. Rapp K J, Luksich J. Application of Natural Ester Insulating Liquids in Power Transformers. In proc of: My Transfo 2014 Conference; 2014.
22. Tj|H2b Analytical Services, Inc., Understanding Dissolved Gas Analysis of Ester fluids-Part 2 Thermal Decomposition of Ester Fluids; 2012.
23. U-Khan I, Wang Z, Cotton I, Northcote S. Dissolved gas analysis of alternative fluids for power transformers. *IEEE Electrical Insulation Magazine* 2007; 23(5), 5–14, <https://doi.org/10.1109/MEI.2007.4318269>.

Piotr PRZYBYŁEK

Jarosław GIELNIAK

Institute of Electric Power Engineering
Poznan University of Technology
ul. Piotrowo 3a, 60-965 Poznań, Poland

E-mails: piotr.przybylek@put.poznan.pl,
jaroslaw.gielniak@put.poznan.pl

Dr hab. inż. Piotr Przybyłek

Instytut Elektroenergetyki
Politechnika Poznańska
ul. Piotrowo 3a, 60-965 Poznań, Polska
E-mail: piotr.przybylek@put.poznan.pl

Dr hab. inż. Jarosław Gielniak

Instytut Elektroenergetyki
Politechnika Poznańska
ul. Piotrowo 3a, 60-965 Poznań, Polska
E-mail: jaroslaw.gielniak@put.poznan.pl

Analiza stężeń gazów powstających na skutek oddziaływania łuku elektrycznego na olej mineralny oraz estry naturalne i syntetyczny

Słowa kluczowe: transformator, diagnostyka, olej mineralny, ester naturalny, ester syntetyczny, łuk elektryczny, wyładowania zupełne, gazy, chromatografia gazowa

Streszczenie: W pracy opisano podstawy fizyczne związane z powstawaniem gazów w różnych cieczach elektroizolacyjnych. Dokonano przeglądu literatury dotyczącego analizy gazów generowanych w tych cieczach w wyniku wyładowań zupełnych. Głównym celem badań było porównanie gazów powstających w oleju mineralnym, estrze naturalnym oraz estrze syntetycznym w wyniku oddziaływania na te ciecze wyładowań zupełnych o bardzo dużej energii, co dotychczas nie było przedmiotem badań. Porównania dokonano zarówno pod kątem składu gazów jak i ich stężenia. Wyniki badań miały przede wszystkim dać odpowiedź na pytanie: która z analizowanych cieczy charakteryzuje się większym bezpieczeństwem eksploatacji w sytuacji wystąpienia w układzie izolacyjnym wysokoenergetycznego wyładowania zupełnego.

1. Wprowadzenie

Olej mineralny jest najczęściej wykorzystywaną cieczą w urządzeniach elektroenergetycznych. Jednakże w ostatnich 20 latach obserwuje się wzrost zainteresowania cieczami alternatywnymi, do których zaliczyć można estry syntetyczne oraz estry naturalne [1, 10]. Ciecze te, w porównaniu z olejem mineralnym, charakteryzują się cechami, które uznawane są za ich zalety. Do tych cech należą przede wszystkim walory ekologiczne (biodegradowalność, nietoksyczność), bezpieczeństwo eksploatacji związane z wysoką temperaturą zapłonu oraz palenia [1, 2, 4, 13, 14], a także duża rozpuszczalność wody [1, 19, 20].

Bezpieczeństwo pożarowe jest jednym z istotniejszych problemów, z jakimi borykają się producenci oraz użytkownicy urządzeń elektroenergetycznych. Dotyczy to przede wszystkim urządzeń wypełnionych cieczami elektroizolacyjnymi, wykorzystywanych w obszarach zabudowanych oraz gęsto zaludnionych. Firmy zajmujące się ubezpieczeniem urządzeń elektroenergetycznych są coraz bardziej świadome ryzyka pożarowego związanego z zastosowaniem różnych rodzajów cieczy elektroizolacyjnych. W związku z tym wymagają

od użytkowników tych urządzeń określenia specyfiki pożarowej zastosowanych cieczy [1-3, 16, 18].

Estry syntetyczne są stosowane głównie w transformatorach rozdzielczych oraz transformatorach instalowanych w miejscach, w których bezpieczeństwo pożarowe oraz względy ochrony środowiska są najistotniejsze. Coraz częściej używa się ich w transformatorach sieciowych oraz w transformatorach specjalnych, pracujących w trakcji, lokomotywach wysokich prędkości i farmach wiatrowych. Estry syntetyczne są powszechnie stosowane tam, gdzie spodziewana jest wysoka temperatura pracy urządzeń, często w połączeniu z odporną na wysoką temperaturę izolacją stałą, np. papierem aramidowym. Pierwsze transformatory sieciowe napełniane estrami syntetycznymi zainstalowano w Europie w 2003 roku [1, 10].

Estry naturalne są stosowane powszechnie w Stanach Zjednoczonych do zastępowania oleju mineralnego w transformatorach rozdzielczych na napięcie do 60 kV. W Europie, pierwsze komercyjne zastosowanie estru naturalnego w transformatorach miało miejsce pod koniec lat 90-tych ubiegłego wieku [1, 21].

Ciecze elektroizolacyjne, alternatywne dla oleju mineralnego, takie jak ester syntetyczny i ester naturalny, są wybierane przez operatorów sieci coraz chętniej, ale wciąż z dużą rezerwą. Wynika ona z tego, że w przeciwieństwie do oleju mineralnego, właściwości tych cieczy nie zostały jeszcze dobrze poznane. Jedną z istotniejszych właściwości związanych z bezpieczeństwem eksploatacji transformatorów są właściwości gazowe cieczy. W kilku ośrodkach naukowych na świecie trwają obecnie prace związane z analizą gazów generowanych w alternatywnych cieczach elektroizolacyjnych w sytuacji wystąpienia w układzie izolacyjnym wylądowań niezupełnych i zupełnych oraz przegrzań. Prace te są ukierunkowane na wskazanie gazów charakterystycznych dla danego rodzaju defektu oraz na wyznaczenie wartości typowych stężeń poszczególnych gazów. Prace te są niezbędne do prowadzenia badań diagnostycznych DGA (*Dissolved Gas Analysis*) dla transformatorów izolowanych nowymi cieczami elektroizolacyjnymi. Należy w tym miejscu zaznaczyć, że metoda DGA jest uważana za podstawową metodę diagnostyczną transformatorów najwyższych napięć.

2. Podstawy fizyczne związane z powstawaniem gazów w cieczach elektroizolacyjnych

Oleje mineralne są mieszaniną węglowodorów naftenowych (C_nH_{2n} , C_nH_{2n-2}), parafinowych (C_nH_{2n+2}) i aromatycznych (C_nH_n). Posiadają w swojej strukturze grupy CH, CH₂ i CH₃ połączone ze sobą za pomocą wiązań węgiel-węgiel. Zerwanie wiązań C-C lub C-H może być spowodowane narażeniami elektrycznymi lub cieplnymi oleju mineralnego. Efektem tego jest powstawanie małych (pośród wielu bardziej złożonych form), niestabilnych cząsteczek w formie rodnikowej lub jonowej (H[•], CH₃[•], CH₂[•], CH[•], C[•]), które gwałtownie rekombinują do cząsteczek gazów takich jak wodór, czy węglowodory z jednym, dwoma, trzema lub czterema atomami węgla. Powstają również stałe cząstki węgla i polimery węglowodorowe. Gazy rozpuszczają się w cieczy elektroizolacyjnej lub koncentrują się w przestrzeni nad cieczą w sytuacji gdy ich generacja przebiega gwałtownie i powstają w bardzo dużej ilości [17].

Przyczynami rozkładu estrów naturalnych i syntetycznych, podobnie jak w przypadku oleju mineralnego, są narażenia elektryczne i termiczne. Duża liczba grup estrowych i łańcuchów estrowych (od 16 do 18 atomów węgla) w połączeniu z brakiem struktur naftenowych i aromatycznych, które występują w oleju mineralnym, nadaje estrom znacznie inny skład. Chociaż gazy generowane pod wpływem naprężeń elektrycznych i termicznych dla oleju mineralnego i estrów są takie same, to należy zauważyć znaczną różnicę w ilości

generowanych gazów oraz w różnej rozpuszczalności tych gazów w cieczach elektroizolacyjnych. Przykładem mogą być tu tlenek i dwutlenek węgla, które powstają w bardzo dużych ilościach w przypadku narażenia termicznego estrów [9, 10, 22].

Podobnie jak w przypadku oleju mineralnego, głównymi przyczynami rozkładu estrów jest zrywanie wiązań węgiel-wodór oraz węgiel-węgiel. W ten sposób powstają wolne rodniki wodorowe i węglowodorowe. Mogą one łączyć się z innymi cząsteczkami tworząc w ten sposób wodór, metan, etan, propan, butan. Dalszy rozkład może prowadzić do formowania się takich produktów jak: etylen, acetylen, propylen lub w ekstremalnych przypadkach cząstek węgla.

Podczas wyładowań o małej energii, takich jak wyładowania niezupełne dochodzi do zrywania najsłabszych wiązań C-H (338 kJ/mol) wywołanego zjawiskiem jonizacji. W takiej sytuacji powstaje głównie wodór. Znacznie większa energia jest potrzebna do zerwania silniejszych wiązań C-C (607 kJ/mol), podwójnych wiązań C=C (720 kJ/mol) lub wiązań potrójnych C≡C (960 kJ/mol) [16, 17].

Z danych literaturowych wynika, że gazami charakterystycznymi, które powstają w wyniku wyładowań zupełnych w oleju mineralnym, są C₂H₂, H₂, CH₄, C₂H₄, przy czym acetylen uważany jest za gaz kluczowy [6, 11, 16, 17].

Powstanie dużych ilości acetyleny wymaga temperatury powyżej 800°C i jej szybkiego spadku, co warunkuje stabilność tego gazu. Acetylen jest formowany w znacznych ilościach głównie w sytuacji wystąpienia łuku elektrycznego. Obecność łuku wiąże się z wystąpieniem kanału wyładowczego, którego temperatura wynosi kilka tysięcy stopni Celsjusza, natomiast otaczający olej ma temperaturę poniżej 400°C co sprzyja tworzeniu się acetyleny. Gaz ten może również powstawać w temperaturze poniżej 800°C, ale w dużo mniejszych ilościach. W temperaturze z zakresu od 500°C do 800°C obserwuje się formowanie cząsteczek węgla. Zjawisko to występuje głównie w sytuacji wystąpienia łuku bądź lokalnego przegrzania oleju [17].

Jak wspomniano wcześniej, głównymi przyczynami powstawania gazów, zarówno w przypadku oleju mineralnego jak i estrów, jest zrywanie wiązań węgiel-wodór oraz węgiel-węgiel. W związku z tym gazami powstającymi w wyniku rozkładu tych cieczy są głównie wodór i węglowodory. Ze względu na skład chemiczny oleju i estrów należy się jednak spodziewać znaczących różnic w ilości generowanych gazów, w poszczególnych cieczach.

3. Analiza jakościowa i ilościowa gazów powstających w cieczach elektroizolacyjnych – przegląd literatury

Zgodnie z normą PN-EN 60599 [17] defekty elektryczne występujące w układzie izolacyjnym można podzielić na wyładowania niezupełne, wyładowania zupełne o małej energii i wyładowania zupełne o dużej energii. Poniżej przedstawiono przegląd literatury skupiając się na analizie gazów powstających na skutek wyładowań zupełnych w różnych cieczach elektroizolacyjnych.

I. U-Khan, Z. Wang, I. Cotton i S. Northcote w pracy [23] przedstawili wyniki badań DGA dla cieczy elektroizolacyjnych poddanych oddziaływaniu łuku elektrycznego o małej energii. Badania przeprowadzili w układzie ostrze-płyta z odległością międzyelektrodową wynoszącą 15 mm. Aby zapewnić odpowiednio duże stężenie gazów doprowadzali do dwudziestu przebiegów każdej z badanych cieczy. Po wystąpieniu przebiegu napięcie było natychmiast wyłączane poprzez zastosowanie przekaźnika nadprądowego, którego wartość po stronie pierwotnej transformatora probierczego była ustawiona na 3 A. Czas wyłączenia napięcia po wystąpieniu wyładowania mieścił się w zakresie od 20 do 100 ms. Próbkę do

badan pobierane były za pomocą zaworu umieszczonego na dnie szczelnego naczynia. Według autorów pracy [23], w sytuacji zapewnienia odpowiednio długiego czasu pomiędzy wystąpieniem przebicia a pobraniem próbki, można oczekiwać równomiernego rozkład gazów w całej objętości cieczy. Niestety autorzy nie podali jaki to był czas. W tablicy 1 przytoczono wyniki ich prac.

Tablica 1. Wyniki badań uzyskane przez autorów pracy [23] związane z narażeniem różnych cieczy elektroizolacyjnych na oddziaływanie wyładowań zupełnych (wz)

GAZ \ CIECZ	STĘŻENIE GAZU, ppm					
	OLEJ MINERALNY		ESTER NATURALNY		ESTER SYNTETYCZNY	
	PRZED WZ	PO WZ	PRZED WZ	PO WZ	PRZED WZ	PO WZ
H ₂	5	901	8	191	7	97
CH ₄	1	145	1	14	0	9
C ₂ H ₆	0	24	2	10	0	2
C ₂ H ₄	1	270	1	63	1	26
C ₂ H ₂	1	1540	6	280	0	126
CO	18	6	6	51	9	37
TDCG	26	2886	24	609	17	297

Na podstawie przeprowadzonych badań związanych z narażaniem cieczy elektroizolacyjnych na oddziaływanie wyładowań zupełnych o małej energii autorzy pracy [23] wskazali, że acetylen jest jednym z kluczowych gazów powstających w przypadku wszystkich badanych cieczy. Wszystkie badane próbki charakteryzowały się dużym stężeniem tego gazu. Pomimo tego samego narażenia cieczy stwierdzili od 5 do 10 razy większe stężenie acetylenu w oleju mineralnym niż w przypadku estrów. Autorzy pracy [23] stwierdzili również duże stężenie wodoru i etylenu dla cieczy narażonych na wyładowania zupełne o małej energii. Wskazali również na mniej intensywną generację gazów w estrach w stosunku do oleju mineralnego. Zdaniem autorów tej pracy może to utrudniać identyfikację defektów.

M. Jovalekic, D. Vukovic i S. Tenbohlen w pracy [12] przedstawili wyniki badań wpływu wyładowań zupełnych na generację gazów w różnych cieczach elektroizolacyjnych. Badane ciecze zostały poddane 90 uderzeniom piorunowym (1,2/50 μs) w układzie ostrze–ostrze (odstęp między elektrodami równy 4 mm) w szczelnie zamkniętym naczyniu o objętości 1618 ml. Następnie każda z cieczy była mieszana, aby uzyskać jednorodny rozkład gazów w całej jej objętości. W kolejnym kroku pobierano próbkę i wykonywano analizę chromatograficzną, której wyniki przedstawiono w tablicy 2.

Tablica 2. Wyniki badań uzyskane przez autorów pracy [12] związane z narażeniem różnych cieczy elektroizolacyjnych na oddziaływanie wyładowań zupełnych

GAZ \ CIECZ	STĘŻENIE GAZU, ppm		
	OLEJ MINERALNY	ESTER NATURALNY	ESTER SYNTETYCZNY
H ₂	1775	605	558
CH ₄	155	99	120
C ₂ H ₆	<1	<1	<1
C ₂ H ₄	214	229	118
C ₂ H ₂	2100	953	915
CO	<1	155	308
TDCG	4244	2041	2019

Napięcie udarowe było równe 134 kV, co przekładało się na energię na kondensatorach równą 409,6 J (generator czterostopniowy). Jednak jedynie od 0,1 do 1% tej energii brało udział w rozkładzie cieczy. Większość energii była zamieniana na ciepło w rezystorze tłumiącym generatora.

Na podstawie otrzymanych wyników autorzy pracy [12] stwierdzili, że gazami kluczowymi powstającymi przy tym typie defektu jest wodór i acetylen. W przypadku estrów stwierdzili też obecność tlenku węgla w przeciwieństwie do oleju mineralnego, gdzie tego gazu nie oznaczono.

R. Eberhardt i inni w pracy [5] również analizowali wpływ wyładowań zupełnych na generację gazów w oleju mineralnym, estrze naturalnym oraz estrze syntetycznym. Badania przeprowadzili w naczyniu o objętości 17 litrów w układzie płyta–elektroda w kształcie litery U. Pomiedzy elektrodami umieszczony był preszpan. Napięcie przemienne było podnoszone w ten sposób, aby wyładowanie zupełne pojawiło się po około 20 sekundach. Dokonywano dziesięciokrotnego przebiccia elektrycznego każdej próbki. Autorzy pracy stwierdzili, że acetylen jest kluczowym gazem przy tym typie defektu. Przy czym największy jego wzrost w stosunku do wartości wyjściowej stwierdzili dla estru naturalnego. Przyrost acetyleny w oleju mineralnym i estrze syntetycznym był na zbliżonym poziomie. Stwierdzili znaczną różnicę w generacji gazów pomiędzy estrem naturalnym i estrem syntetycznym. W przypadku estru naturalnego wykazali obecność acetyleny i etanu. Stwierdzili również, że nie następuje wzmożona generacja tlenku i dwutlenku węgla w przypadku estrów zarówno naturalnego jak i syntetycznego.

C. Perrier, M. Marugan, M. Saravolac i A. Beroual w pracy [15] wykazali, że w przypadku narażeń oleju mineralnego oraz estrów na wyładowania zupełne o małej energii powstają głównie wodór i acetylen.

Podsumowując wyżej przytoczony przegląd literatury można stwierdzić, że w dotychczas prowadzonych badaniach autorzy skupili się głównie na analizie gazów powstających w wyniku krótkotrwałego oddziaływania wyładowania zupełnego o małej energii. Autorzy niniejszej pracy przeprowadzili badania dla narażeń cieczy wyładowaniem zupełnym w postaci łuku elektrycznego o bardzo dużej energii sięgającej 5 kJ. Warunki tych badań oraz ich wyniki przytoczono w kolejnym rozdziale.

4. Badania gazów generowanych w cieczach elektroizolacyjnych na skutek oddziaływania wyładowań zupełnych

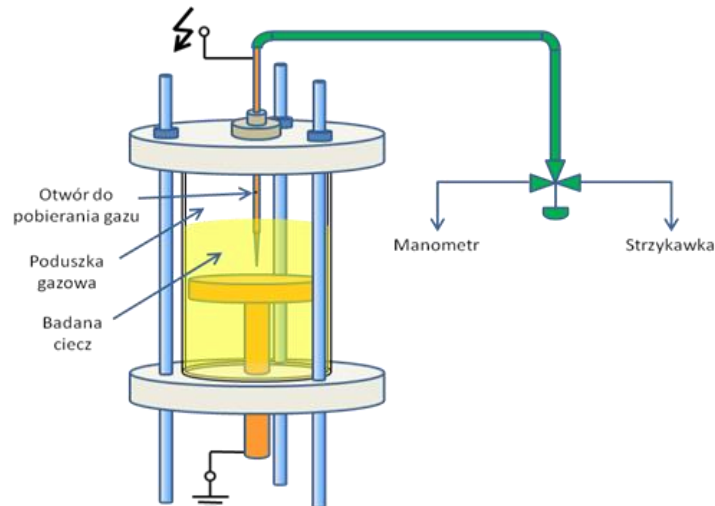
4.1. Cel badań

Celem badań było porównanie gazów wygenerowanych w oleju mineralnym, estrze naturalnym (wyprodukowanym na bazie oleju sojowego) oraz estrze syntetycznym w wyniku oddziaływania na te cieczy wyładowań zupełnych. Porównania dokonano zarówno pod kątem jakościowym jak i ilościowym. Wyniki przeprowadzonych badań miały przede wszystkim dać odpowiedź na pytanie: która z analizowanych cieczy charakteryzuje się większym bezpieczeństwem eksploatacji w sytuacji wystąpienia w układzie izolacyjnym wyładowań zupełnych.

Pod wpływem łuku o wysokiej energii w cieczach generowane były bardzo duże ilości gazów w postaci pęcherzy, które przedostawały się do poduszki gazowej nad lustrem cieczy. Ilość generowanych gazów była na tyle duża, że powodowała znaczące zmiany ciśnienia w komorze. Ze względu na krótki czas trwania wyładowań (5, 10 lub 15 s) oraz pobieranie próbek niezwłocznie po wygaszeniu łuku elektrycznego tylko nieznaczna część wygenerowanego gazu miała szansę rozpuścić się w cieczy. Dlatego też analizowano mieszaninę gazów pobraną z przestrzeni nad badaną cieczą.

4.2. Układ do generowania gazów i procedura badań

Do narażania badanych cieczy wyładowaniami zupełnymi wykorzystano hermetyczną komorę używaną wcześniej do badań odpowiedzi dielektrycznej próbek preszpanowych [7, 8], którą przebudowano na potrzeby niniejszego eksperymentu (rys. 1). Ściany komory wykonano z rury szklanej natomiast podstawę oraz pokrywę komory stanowiły krążki ze szkła organicznego. Wszystkie połączenia śrubowe wykonano jako gazoszczelne stosując olejoodporne uszczelki typu *O-ring*. Po zmontowaniu komory przeprowadzono próby szczelności z użyciem sprężonego powietrza. Nie stwierdzono spadku ciśnienia w całym układzie (w przewidywanych zakresach ciśnienia, jakie mogło wystąpić podczas eksperymentu), zatem układ uznano za gazoszczelny.



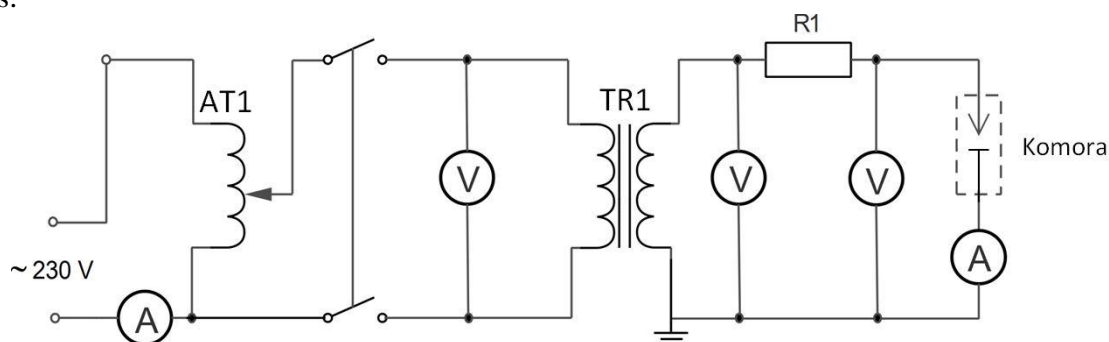
Rys. 1. Szkic komory do narażania cieczy izolacyjnymi wyładowaniami zupełnymi

Komora ma objętość 1800 cm^3 , po uwzględnieniu objętości elektrody, która wynosiła 106 cm^3 wyznaczono objętość cieczy w komorze. Wysokość słupa cieczy w komorze wynosiła $15,5 \text{ cm}$, zatem znając wymiary komory można obliczyć objętość oleju. Obliczona objętość oleju była równa 1360 cm^3 . Objętość pozostałego w komorze powietrza była zatem równa 334 cm^3 .

Łuk elektryczny był wywoływany w układzie ostrze–płyta. Odległość między elektrodami wynosiła 3 mm . Elektroda ostrzowa była podłączona do źródła wysokiego napięcia natomiast elektroda płaska była uziemiona. Aby umożliwić badanie zmian ciśnienia w komorze oraz pobieranie próbek gazu znad powierzchni cieczy bez kontaktu z powietrzem atmosferycznym zaprojektowano specjalną elektrodę ostrzową. Elektroda ta była wykonana w postaci mosiężnej rurki (o średnicy zewnętrznej 3 mm i wewnętrznej 2 mm) zakończonej z jednej strony miedzianym stożkiem. Rurka, w części która znajdowała się nad powierzchnią cieczy, miała wywiercony otwór o średnicy 1 mm . Drugi koniec elektrody ostrzowej podłączony był z użyciem dielektrycznych rurek wykonanych z PCV z zaworem trójdrożnym. Zawór umożliwiał łączenie układu z manometrem lub gazoszczelną strzykawką wykorzystywaną do pobierania gazu znad powierzchni cieczy.

Doprowadzenie napięcia do komory zapewniał układ przedstawiony na rysunku 2. W układzie do regulacji napięcia wykorzystano autotransformator (AT1), prąd i napięcie w obwodzie autotransformatora były monitorowane. Napięcie podawane z autotransformatora podnoszono z użyciem transformatora wysokiego napięcia (TR1) o przekładni $110000/220$. Po stronie WN mierzono napięcie z użyciem kilowoltomierzy elektrostatycznych oraz prąd z użyciem miliamperomierza. Do ograniczania prądu wyładowania zastosowano nieliniowy opornik wodny R1.

Po zapłonie łuku w komorze (zapłon łuku następował w wypadku oleju mineralnego przy napięciu 25 kV, estru syntetycznego przy napięciu 24 kV i estru naturalnego przy napięciu 25 kV), wartości napięcia panującego na uzwojeniach górnych AT1 i TR1 ulegały obniżeniu. Napięcie i prąd łuku dla wszystkich cieczy były podobne i wynosiły odpowiednio 2,5 kV i 140 mA. Pomiar prądu łuku znajduje odzwierciedlenie w wartości prądu notowanego po stronie niskiej układu, który podczas zapłonu łuku wynosił 70 A (przekładnia TR1 wynosi 500 zatem transformacja prądu zachodziła zgodnie z przekładnią: $70 \text{ A} / 500 = 140 \text{ mA}$). Moc jaka wydzielana się na łuku wynosiła zatem $2,5 \text{ kV} \cdot 0,14 \text{ A} = 350 \text{ W}$, co odpowiada wydzielonej energii: 1750, 3500 i 5250 J odpowiednio dla czasów oddziaływania łuku 5, 10 i 15 s.



Rys. 2. Schemat układu probierczego wysokiego napięcia

Wszystkie badane cieczy poddano narażeniu łukiem elektrycznym przez 5, 10 i 15 s. Procedura narażania cieczy łukiem elektrycznym przebiegała następująco:

- kondycjonowanie cieczy w powietrzu o ciśnieniu atmosferycznym do uzyskania zawilgocenia względnego cieczy równego 40%; przygotowano po 4,5 litra każdej z badanych cieczy,
- zalanie komory badaną cieczą – objętość cieczy wynosiła 1360 cm^3 ,
- uszczelnienie komory, poprzez dokręcenie wszystkich połączeń śrubowych,
- podłączenie manometru,
- podłączenie przewodów zasilającego i uziemiającego do odpowiednich elektrod,
- ustawienie zaworu trójdrożnego w pozycji umożliwiającej pomiar ciśnienia,
- podnoszenie napięcia aż do momentu zapłonu łuku,
- utrzymanie łuku przez 5 s,
- pozostawienie komory na czas 1 min celem ujścia powstałych w cieczy pęcherzyków gazu do przestrzeni gazowej nad lustrem cieczy,
- pomiar ciśnienia w przestrzeni gazowej,
- odpowiednie ustawienie zaworu trójdrożnego i pobranie 12 ml gazu do analizy chromatograficznej.

Następnie dla każdej z cieczy powtarzano dwukrotnie czynności od punktu 2 do 11 wydłużając każdorazowo czas utrzymania łuku (punkt 8) o 5 s.

Do analizy gazów wygenerowanych w trakcie oddziaływania zupełnych na olej mineralny, ester naturalny oraz ester syntetyczny wykorzystano chromatograf gazowy typ 8610C TOGA firmy SRI Instruments. Chromatograf wyposażony jest w dwa detektory płomieniowo-jonizacyjny FID (ang. *Flame Ionization Detector*) i cieplno-przewodnościowy

TCD (ang. *Thermal Conductivity Detector*). Za pomocą detektora FID oznaczane są kolejno następujące gazy: tlenek węgla, metan, dwutlenek węgla, etylen, etan, acetylen, propan, propylen, natomiast za pomocą detektora TCD oznaczane są kolejno: wodór, tlen i azot.

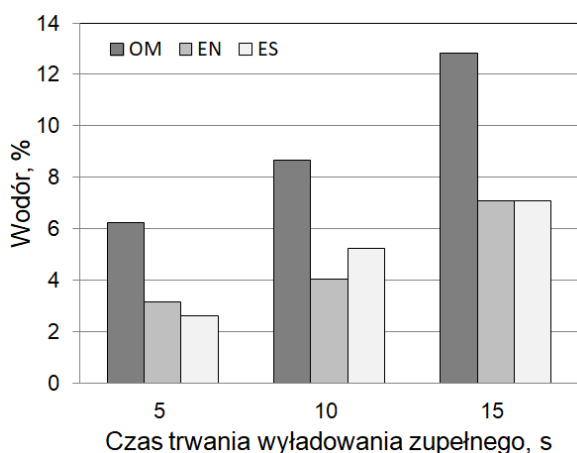
4.3. Wyniki badań i wnioski

W tablicy 3 oraz na rysunkach od 3 do 15 przedstawiono wyniki analizy jakościowej i ilościowej gazów powstałych w oleju mineralnym oraz w estrze naturalnym i syntetycznym w trakcie trwania wyładowania zupełnego o czasie 5, 10 i 15 sekund.

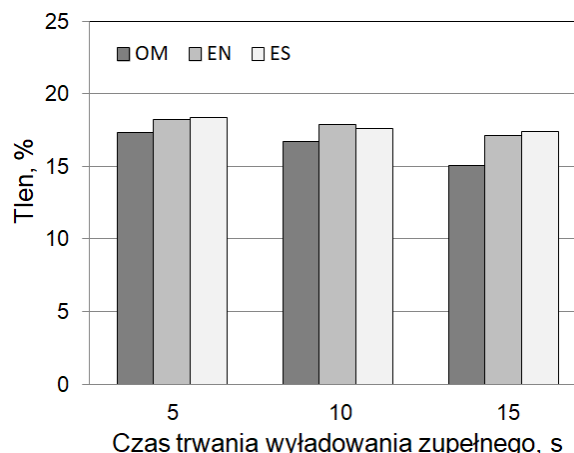
Do pomiaru ciśnienia gazu znajdującego się nad lustrem oleju wykorzystano manometr. W tablicy 4 oraz na rysunku 16 przedstawiono wyniki tych badań.

Tablica 3. Zestawienie gazów powstałych w oleju mineralnym oraz w estrze naturalnym i syntetycznym w trakcie trwania wyładowania zupełnego o czasie 5, 10 i 15 sekund; area – pole powierzchni pików na chromatogramie gazowym proporcjonalne do stężenia butanu, TCG (*Total Combustible Gas*) – suma gazów palnych

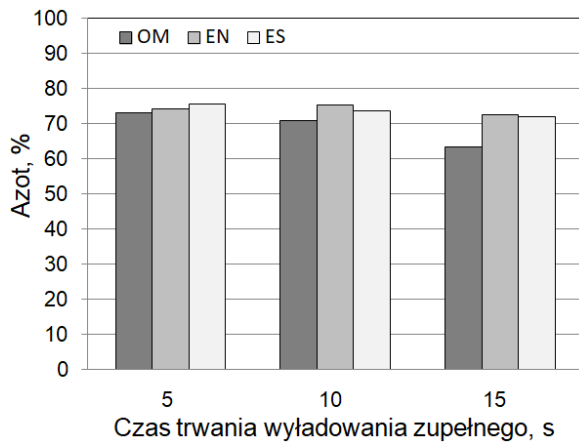
GAZ \ CIECZ	OLEJ MINERALNY			ESTER NATURALNY			ESTER SYNTETYCZNY		
	5 s	10 s	15 s	5 s	10 s	15 s	5 s	10 s	15 s
H ₂ , %	6,228	8,671	12,82	3,143	4,047	7,087	2,605	5,213	7,065
O ₂ , %	17,30	16,73	15,06	18,22	17,883	17,12	18,33	17,61	17,40
N ₂ , %	73,25	70,96	63,41	74,30	75,39	72,55	75,72	73,74	72,06
CO, %	0,0409	0,0204	0,0380	0,6576	0,8518	1,402	1,043	2,114	2,886
CH ₄ , %	0,3111	0,4609	0,7092	0,0436	0,0505	0,0943	0,0386	0,0871	0,1190
CO ₂ , %	0,0694	0,1175	0,0483	0,1017	0,1078	0,1270	0,0825	0,0990	0,1223
C ₂ H ₄ , %	0,2827	0,3789	0,5804	0,0578	0,0721	0,1315	0,0474	0,1103	0,1501
C ₂ H ₆ , %	0,0055	0,0086	0,0133	0,0006	0,0009	0,0010	0,0008	0,0018	0,0024
C ₂ H ₂ , %	2,816	3,763	5,678	1,395	1,769	2,957	0,9189	1,970	2,724
C ₃ H ₈ , %	0,0003	0,0004	0,0006	-	-	-	-	-	0,0002
C ₃ H ₆ , %	0,0260	0,0376	0,0575	0,0021	0,0021	0,0034	0,0020	0,0049	0,0064
C ₄ H ₁₀ , area	32,90	48,30	71,40	6,10	7,10	10,90	4,24	7,70	14,64
TCG, %	9,7105	13,3408	19,897	5,2997	6,7934	11,6762	4,6557	9,5011	12,9531



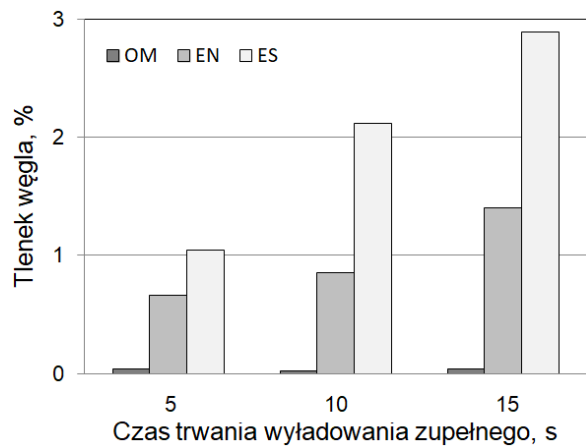
Rys. 3. Stężenie **wodoru** w zależności od czasu trwania wyładowania zupełnego dla oleju mineralnego (OM), estru naturalnego (EN) oraz estru syntetycznego (ES)



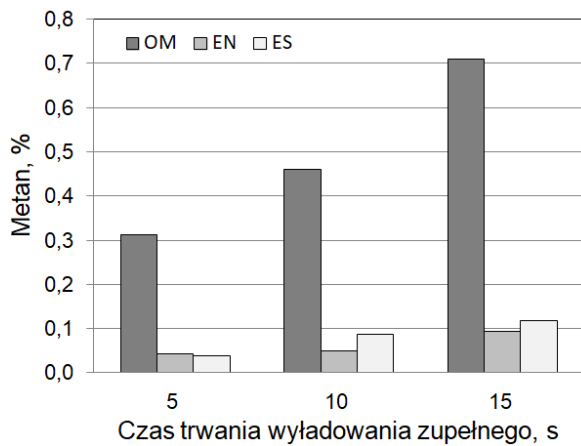
Rys. 4. Stężenie **tłenu** w zależności od czasu trwania wyładowania zupełnego dla oleju mineralnego (OM), estru naturalnego (EN) oraz estru syntetycznego (ES)



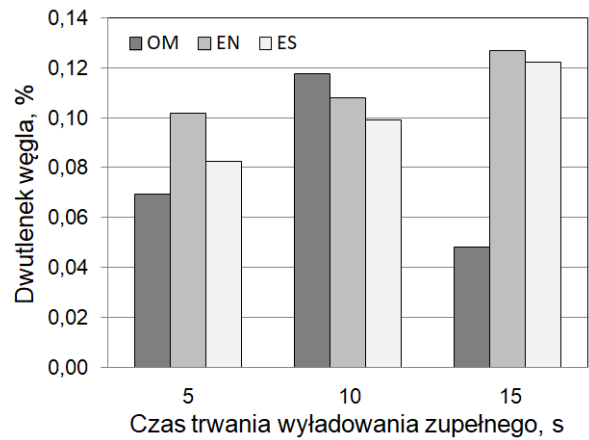
Rys. 5. Stężenie **azotu** w zależności od czasu trwania wyładowania zupełnego dla oleju mineralnego (OM), estru naturalnego (EN) oraz estru syntetycznego (ES)



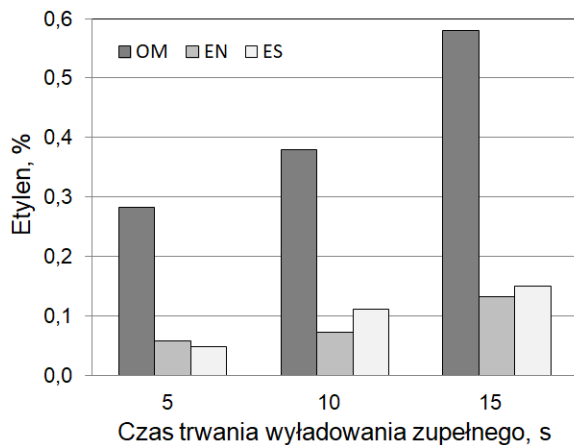
Rys. 6. Stężenie **tlenku węgla** w zależności od czasu trwania wyładowania zupełnego dla oleju mineralnego (OM), estru naturalnego (EN) oraz estru syntetycznego (ES)



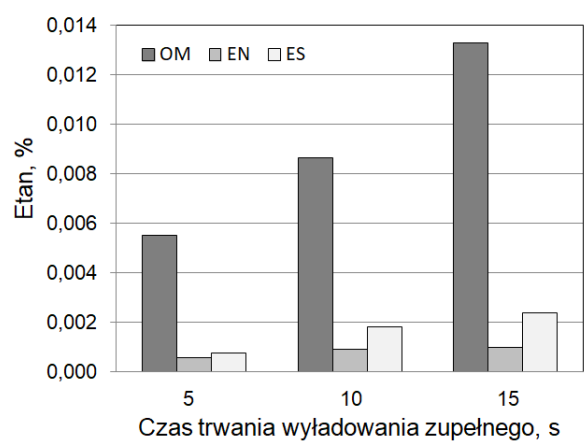
Rys. 7. Stężenie **metanu** w zależności od czasu trwania wyładowania zupełnego dla oleju mineralnego (OM), estru naturalnego (EN) oraz estru syntetycznego (ES)



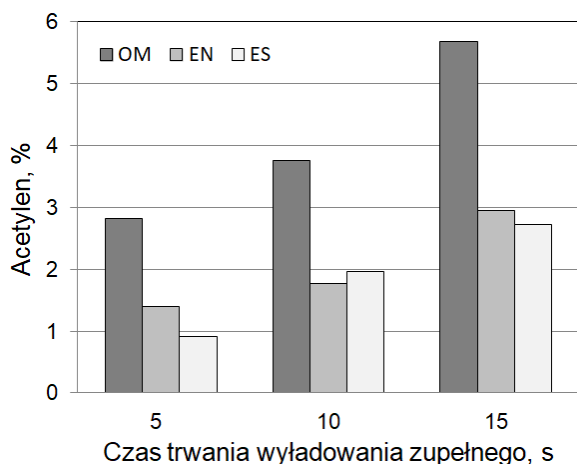
Rys. 8. Stężenie **dwutlenku węgla** w zależności od czasu trwania wyładowania zupełnego dla oleju mineralnego, estru naturalnego (EN) oraz estru syntetycznego (ES)



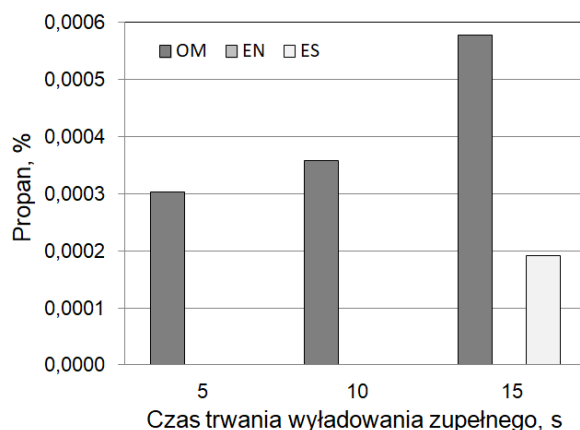
Rys. 9. Stężenie **etylenu** w zależności od czasu trwania wyładowania zupełnego dla oleju mineralnego (OM), estru naturalnego (EN) oraz estru syntetycznego (ES)



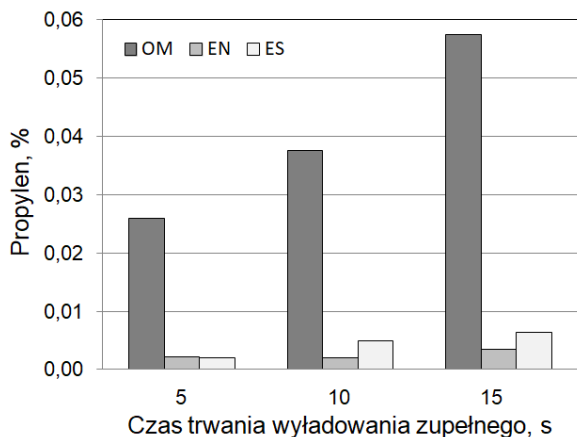
Rys. 10. Stężenie **etanu** w zależności od czasu trwania wyładowania zupełnego dla oleju mineralnego (OM), estru naturalnego (EN) oraz estru syntetycznego (ES)



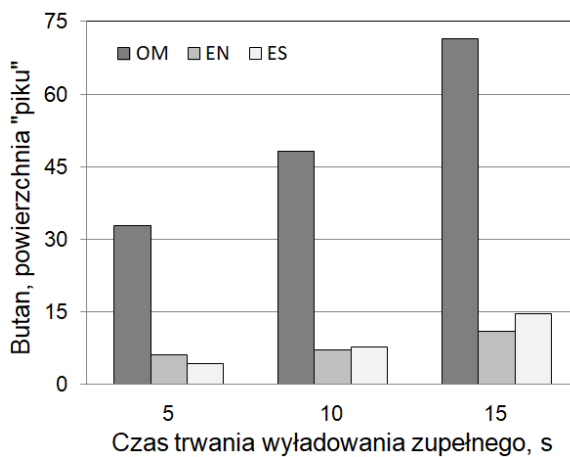
Rys. 11. Stężenie **acetylenu** w zależności od czasu trwania wyładowania zupełnego dla oleju mineralnego (OM), estru naturalnego (EN) oraz estru syntetycznego (ES)



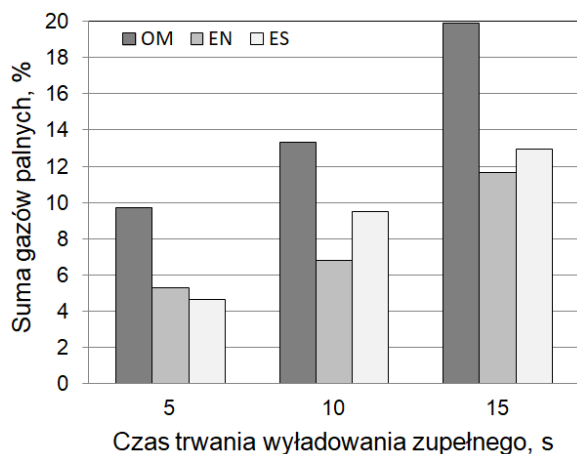
Rys. 12. Stężenie **propanu** w zależności od czasu trwania wyładowania zupełnego dla oleju mineralnego (OM), estru naturalnego (EN) oraz estru syntetycznego (ES)



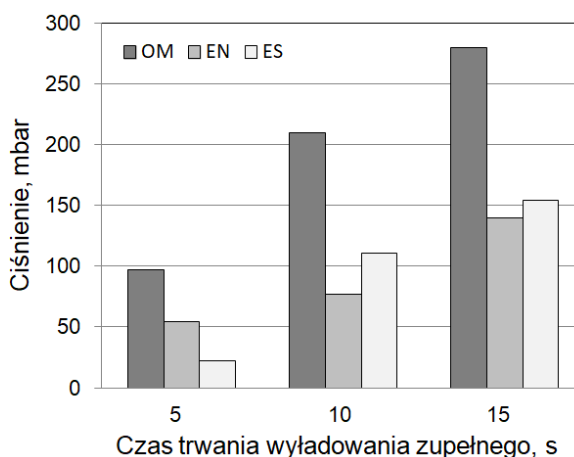
Rys. 13. Stężenie **propylenu** w zależności od czasu trwania wyładowania zupełnego dla oleju mineralnego (OM), estru naturalnego (EN) oraz estru syntetycznego (ES)



Rys. 14. Stężenie **butanu** w zależności od czasu trwania wyładowania zupełnego dla oleju mineralnego (OM), estru naturalnego (EN) oraz estru syntetycznego (ES)



Rys. 15. **Suma gazów palnych** w zależności od czasu trwania wyładowania zupełnego dla oleju mineralnego (OM), estru naturalnego (EN) oraz estru syntetycznego (ES)



Rys. 16. **Ciśnienie gazu** nad lustrem cieczy w zależności od czasu trwania wyładowania zupełnego dla oleju mineralnego (OM), estru naturalnego (EN) oraz estru syntetycznego (ES)

Tablica 4. Ciężnienie gazu nad lustrem cieczy elektroizolacyjnej zmierzone bezpośrednio po wygaszeniu łuku trwającego 5, 10 i 15 sekund

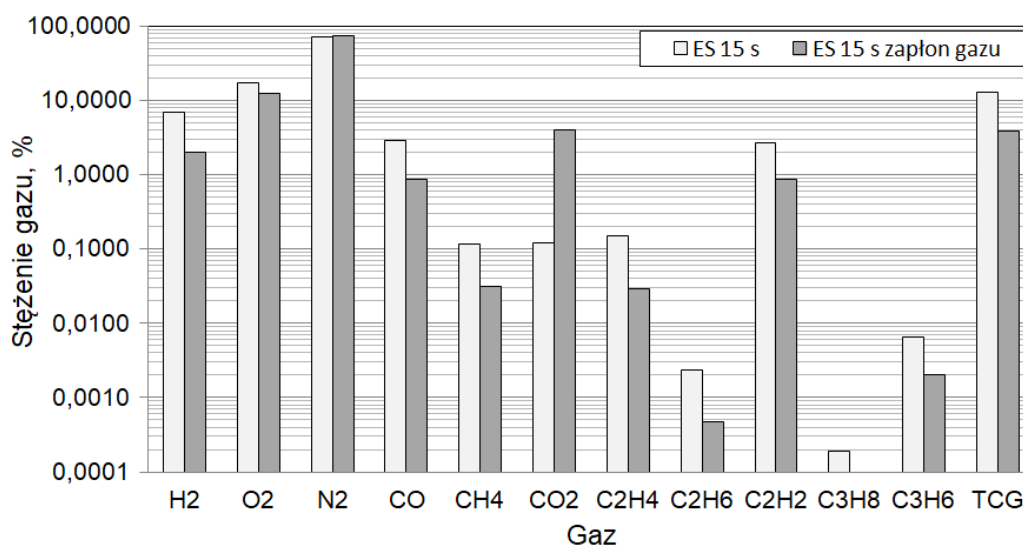
Ciecz	Olej mineralny			Ester naturalny			Ester syntetyczny		
	Czas	5 s	10 s	15 s	5 s	10 s	15 s	5 s	10 s
Ciężnienie, mbar	97	210	280	54	77	140	22	111	154

Na podstawie powyżej przedstawionych wyników wyciągnięto następujące wnioski:

- w przypadku wszystkich zbadanych cieczy elektroizolacyjnych stwierdzono występowanie następujących gazów palnych: wodoru, tlenku węgla, metanu, etylenu, etanu, propylenu oraz butanu
- w przypadku estru naturalnego nie stwierdzono obecności gazu palnego propanu
- dla wszystkich badanych cieczy, gazami kluczowymi, występującymi w bardzo dużym stężeniu, były wodór i acetylen, natomiast w przypadku estrów stwierdzono również występowanie dużego stężenia tlenku węgla. Dla przyjętych warunków eksperymentu stężenia tych gazów przekraczają wartość 1% (10000 ppm). Gazy te mogą być wykorzystywane do identyfikacji defektu jakim jest wyładowanie o dużej energii
- suma gazów palnych (z pominięciem butanu, dla którego niemożliwe było przeprowadzenie analizy ilościowej ze względu na brak tego gazu w mieszaninie gazowej używanej do kalibracji chromatografu) jest o około 38% większa w przypadku oleju mineralnego niż w przypadku obu estrów. Wskazuje to na większe bezpieczeństwo eksploatacji urządzeń wypełnionych estrami w sytuacji wystąpienia wysokoenergetycznego wyładowania zupełnego
- wzrostowi sumy gazów palnych (rys. 15) generowanych w trakcie oddziaływania wyładowania zupełnego, dla wszystkich badanych cieczy, towarzyszył wzrost ciśnienia w układzie pomiarowym (rys. 16).

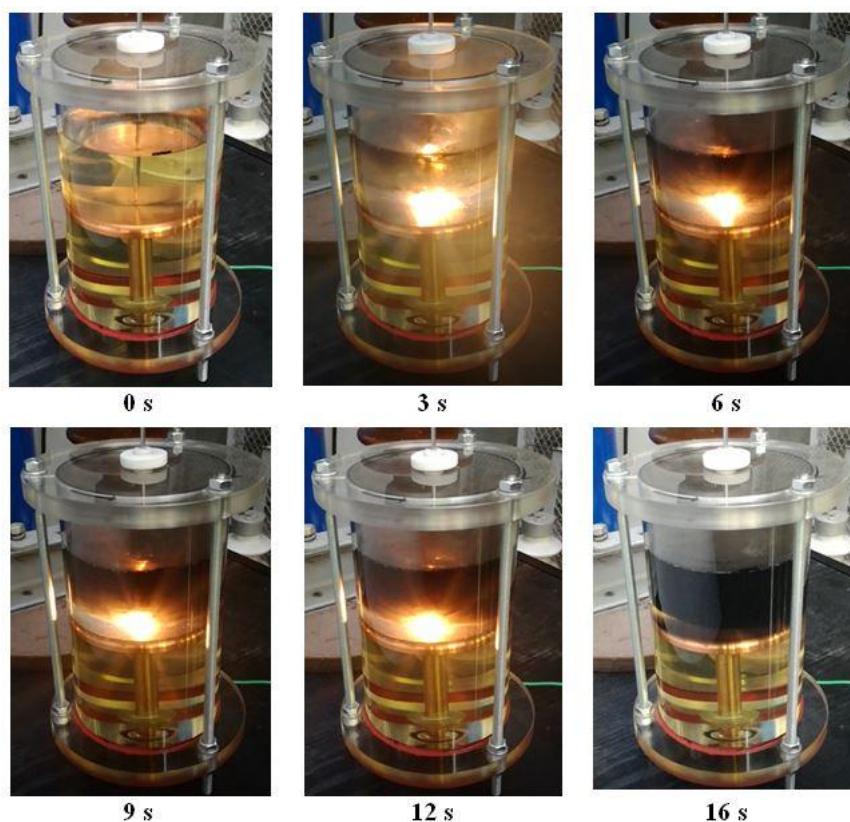
Znaczący wzrost stężenia gazów palnych w układzie izolacyjnym generowanych w czasie występowania łuku elektrycznego niesie ze sobą bardzo duże ryzyko wystąpienia zapłonu tych gazów. Taki zapłon zaobserwowano w przypadku badania estru syntetycznego przy czasie ekspozycji na wyładowanie zupełne równym 15 sekund. Na rysunku 17 przedstawiono wyniki badań stężenia gazów nad lustrem estru w sytuacji gdy niedoszło i w sytuacji gdy doszło do zapłonu gazów.

Stwierdzono znaczną różnicę pomiędzy składem mieszaniny gazowej pobranej z lustra estru syntetycznego w przypadku eksperymentu bez zapłonu i z zapłonem gazów palnych. W przypadku braku zapłonu suma gazów palnych wynosiła 12,9%, natomiast w przypadku zapłonu stężenie tych gazów wynosiło zaledwie 3,8%. Ponadto w eksperymencie, w którym doszło do zapłonu gazów, zaobserwowano znacznie mniejsze stężenie tlenu i znacznie większe stężenie dwutlenku węgla w stosunku do badania, w którym do zapłonu nie doszło. W wyniku zapłonu gazów doszło do wytworzenia podciśnienia w układzie pomiarowym na poziomie 402 mbar poniżej ciśnienia atmosferycznego. W przypadku eksperymentu, w którym nie nastąpił zapłon gazu, stwierdzono nadciśnienie na poziomie 154 mbar powyżej ciśnienia atmosferycznego.



Rys. 17. Porównanie stężeń gazów powstałych w estrze syntetycznym w trakcie trwania wyładowania zupełnego o czasie 15 sekund w przypadku braku zapłonu gazów palnych (ES 15 s) i w sytuacji ich zapłonu (ES 15 s zapłon gazu)

We wszystkich cieczach w momencie zapłonu łuku elektrycznego obserwowano gwałtowną degradację oleju, której wynikiem oprócz powstania gazów palnych było wystąpienie stałych cząstek węgla w cieczach elektroizolacyjnych. Efekt ten najbardziej wyeksponował się w przypadku oleju mineralnego. Na rysunku 18 zamieszczono zdjęcia przedstawiające barwę oleju mineralnego w trakcie badania gazów powstających w wyniku oddziaływania łuku elektrycznego. Na zdjęciach widać wpływ łuku elektrycznego na degradację oleju.



Rys. 18. Barwa oleju mineralnego w trakcie badania generowanych gazów; 0 s – przed zapłonem łuku; w 3, 6, 9 oraz 12 sekundzie trwania wyładowania zupełnego, w 16 s – bezpośrednio po wyłączeniu napięcia

4. Podsumowanie

Przeprowadzone badania potwierdziły, że w trakcie oddziaływania na ester naturalny i ester syntetyczny wyładowań zupełnych powstają te same gazy jak w przypadku oleju mineralnego. Do gazów tych należy zaliczyć wodór, węglowodory, przede wszystkim z jednym, dwoma i trzema atomami węgla oraz tlenek i dwutlenek węgla. Wniosek ten jest bardzo istotny ze względu na diagnostykę urządzeń izolowanych tymi cieczami. Powstawanie tych samych gazów daje możliwość wykonania analiz gazowych przy tej samej konfiguracji chromatografu.

Istotne jest jednak, że w poszczególnych cieczach elektroizolacyjnych, przy tym samym typie defektu, powstają gazy w zupełnie różnych stężeniach, co ma bardzo duże znaczenie w kontekście interpretacji wyników badań uzyskanych za pomocą metody DGA.

Stwierdzono o około 38% większą sumę gazów palnych w oleju mineralnym niż w obu estrach. Wskazuje to na większe bezpieczeństwo eksploatacji estrów w sytuacji wystąpienia wysokoenergetycznego wyładowania zupełnego. Dla wszystkich badanych cieczy, gazami charakterystycznymi, występującymi w bardzo dużym stężeniu, były wodór i acetylen, natomiast w przypadku estrów stwierdzono również występowanie dużego stężenia tlenu węgla. Gazy te mogą być wykorzystywane do identyfikacji defektu jakim jest wyładowanie zupełne o dużej energii.

Większość wniosków płynących z przeprowadzonych badań jest zgodnych z wynikami prac opisanymi w artykułach [12, 15, 23], natomiast nie są zgodne z wynikami prac opisanymi w publikacji [5]. Autorzy tej pracy nie stwierdzili, wzmożonej generacji tlenu węgla w trakcie wyładowania zupełnego w przypadku estrów zarówno naturalnego jak i syntetycznego.

Podziękowania: Praca sfinansowana ze środków przekazanych przez MNiSzW na działalność statutową nr 04/41/DSPB/4288, nazwa zadania: *Analiza procesów starzeniowych wywołanych oddziaływaniem wyładowań niezupełnych i łuku elektrycznego w kontekście wydzielania się gazów w oleju mineralnym oraz w nowych cieczach elektroizolacyjnych (ester naturalny, ester syntetyczny).*

Literatura

1. Cigre Brochure 436, Experience in service with new insulating liquids, 2010.
2. Dombek G., Wykorzystanie alternatywnych cieczy elektroizolacyjnych w kontekście minimalizacji zagrożenia pożarowego transformatorów energetycznych, Przegląd Naukowo-Metodyczny. Edukacja dla Bezpieczeństwa 2016; 30(1), 857–865.
3. Dombek G, Nadolny Z. Liquid kind, temperature, moisture, and ageing as an operating parameters conditioning reliability of transformer cooling system. Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability 2016; 18 (3): 413–417, <http://dx.doi.org/10.17531/ein.2016.3.13>.
4. Dombek G, Nadolny Z. Thermal properties of a mixture of synthetic and natural esters in terms of their application in high voltage power transformers. Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability 2017; 19 (1): 62–67, <http://dx.doi.org/10.17531/ein.2017.1.9>.

5. Eberhardt R., Wieser B., Lick W., Muhr H.M., Pukel G., Schwarz R., Baumann F., Dissolved gas analysis investigations on ester liquids after breakdown. In proc of: IEEE International Conference on Dielectric Liquids 2011, <https://doi.org/10.1109/ICDL.2011.6015447>.
6. FIST 3-30 Transformer maintenance. US Department of the Interior Bureau of Reclamation; 2000.
7. Gielniak, J.; Graczkowski, A.; Gubanski, S.; et al., Influence of thermal ageing on dielectric response of oil-paper insulation. *Materials Science-Poland* 2009; 27(4/2): 1199–1205.
8. Gielniak J, Graczkowski A, Moscicka-Grzesiak H. Does the Degree of Cellulose Polymerization Affect the Dielectric Response? *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 2011; 18(5): 1647-1650, <https://doi.org/10.1109/TDEI.2011.6032835>.
9. Hanson D., Li K., Plascencia J., Beauchemin C., Claiborne C., Cherry D., Frimpong G., Luksich J., Lemm A., Martin R., Understanding dissolved gas analysis of ester: an updated review of gas generated in ester liquid by stray gassing, thermal decomposition and electrical discharge. In proc. of: Electrical Insulation Conference (EIC) 2016; 138–144, <https://doi.org/10.1109/EIC.2016.7548611>.
10. IEEE Std. C57.104-1991, Guide for the interpretation of gases generated in oil immersed transformers, 1992, <https://doi.org/10.1109/IEEESTD.1992.106973>.
11. IEEE Std. C57.155, IEEE Guide for Interpretation of Gases Generated in Natural Ester and Synthetic Ester-Immersed Transformers; 2014, <https://doi.org/10.1109/IEEESTD.2014.6966710>.
12. Jovalekic M., Vukovic D., Tenbohlen S., Dissolved gas analysis of alternative dielectric fluids under thermal and electrical stress. In proc of: IEEE International Conference on Dielectric Liquids 2011, <https://doi.org/10.1109/ICDL.2011.6015457>.
13. Longva K., Natural ester distribution transformers; improved reliability and environmental safety. *Nordic Insulation Symposium* 2005; 293–295.
14. Oommen T.V., Vegetable oils for liquid – filed transformers. *IEEE Electrical Insulation Magazine* 2002; 18(1), 6-11, <https://doi.org/10.1109/57.981322>.
15. Perrier C., Marugan M., Saravolac M., Beroual A., DGA comparison between ester and mineral oils. In proc of: International Conference on Dielectric Liquids 2011, <https://doi.org/10.1109/ICDL.2011.6015411>.
16. Piotrowski T., DGA: od defektu do diagnozy. W materiałach V Konferencji Naukowo-Technicznej Transformatory Energetyczne i Specjalne: Przyszłość i Środowisko 2004; 221–226.
17. IEC 60599, Mineral oil-filled electrical equipment in service - Guidance on the interpretation of dissolved and free gases analysis, 2015.

18. PN-EN 61100, Klasyfikacja cieczy elektroizolacyjnych według temperatury palenia i dolnej wartości opałowej, 2007.
19. Przybyłek P, Siodła K. Application of capacitive sensor for measuring water content in electro-insulating liquids. *Eksploatacja i Niezawodność – Maintenance and Reliability* 2016; 18 (2): 181–185, <http://dx.doi.org/10.17531/ein.2016.2.4>.
20. Przybyłek P., Water saturation limit of insulating liquids and hygroscopicity of cellulose in aspect of moisture determination in oil-paper insulation. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation* 2016; 23(3): 1886–1893, <https://doi.org/10.1109/TDEI.2016.005627>.
21. Rapp K.J. , Luksich J. , Application of Natural Ester Insulating Liquids in Power Transformers. In proc of: My Transfo 2014 Conference; 2014.
22. TJ|H2b Analytical Services, Inc., Understanding Dissolved Gas Analysis of Ester fluids-Part 2 Thermal Decomposition of Ester Fluids; 2012.
23. U-Khan I. , Wang Z., Cotton I., Northcote S., Dissolved gas analysis of alternative fluids for power transformers. *IEEE Electrical Insulation Magazine* 2007; 23(5), 5–14, <https://doi.org/10.1109/MEI.2007.4318269>.