



Seminario

Azufres Corrosivos en Aceites

Aislante de Transformadores

Miguel Angel Salvatella Santaella
Jefe del Laboratorio Químico





INTRODUCCIÓN y ANTECEDENTES.

- Aproximadamente desde el año 1999 en adelante se han producido una serie de fallos inesperados y del mismo tipo en transformadores de potencia (alrededor de 50 casos conocidos en todo el mundo) en un periodo muy corto de funcionamiento del equipo (de 7 a 10 años) .
- El fallo ha sido como consecuencia de la descarga de arcos de energía entre los arrollamientos de las bobinas por pérdida de aislamiento.
- Las investigaciones “post-mortem” certifican que su origen se encuentra en la precipitación de cristales de sulfuro de cobre en la celulosa de los devanados.



¿PERO QUE HA OCURRIDO PARA QUE ESTE FENÓMENO APAREZCA DESDE ESA ÉPOCA EN ESA CANTIDAD?.

¿ESTE FALLO NO SE DABA ANTES EN LOS TRANSFORMADORES DE POTENCIA?

¿ENTONCES CUALES SON LOS FACTORES CLAVE QUE HAN INFLUIDO PARA QUE ESTA SITUACIÓN SE HAYA DESARROLLADO DE ESTA MANERA?

- ACEITES DIELECTRICOS. Composición
- TRANSFORMADORES. tipo y diseño





Aceites Dieléctricos. Composición I

Los aceites minerales dieléctricos están compuestos principalmente de C e H, formando moléculas hidrocarbonadas con diferentes estructuras. La forma de estas estructuras condiciona el comportamiento fisicoquímico de los aceites y por consiguiente sus aplicaciones electrotécnicas

Parafina



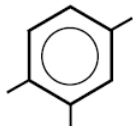
Isoparafina



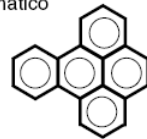
Nafteno



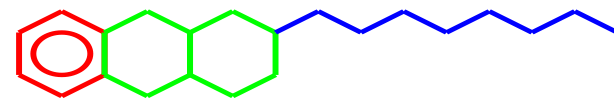
Aromático



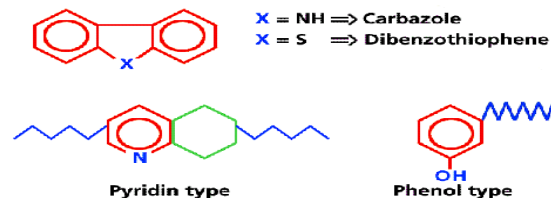
Poliaromático



Hipótesis molécula tipo en aceites minerales



Heteroátomos en aceites minerales

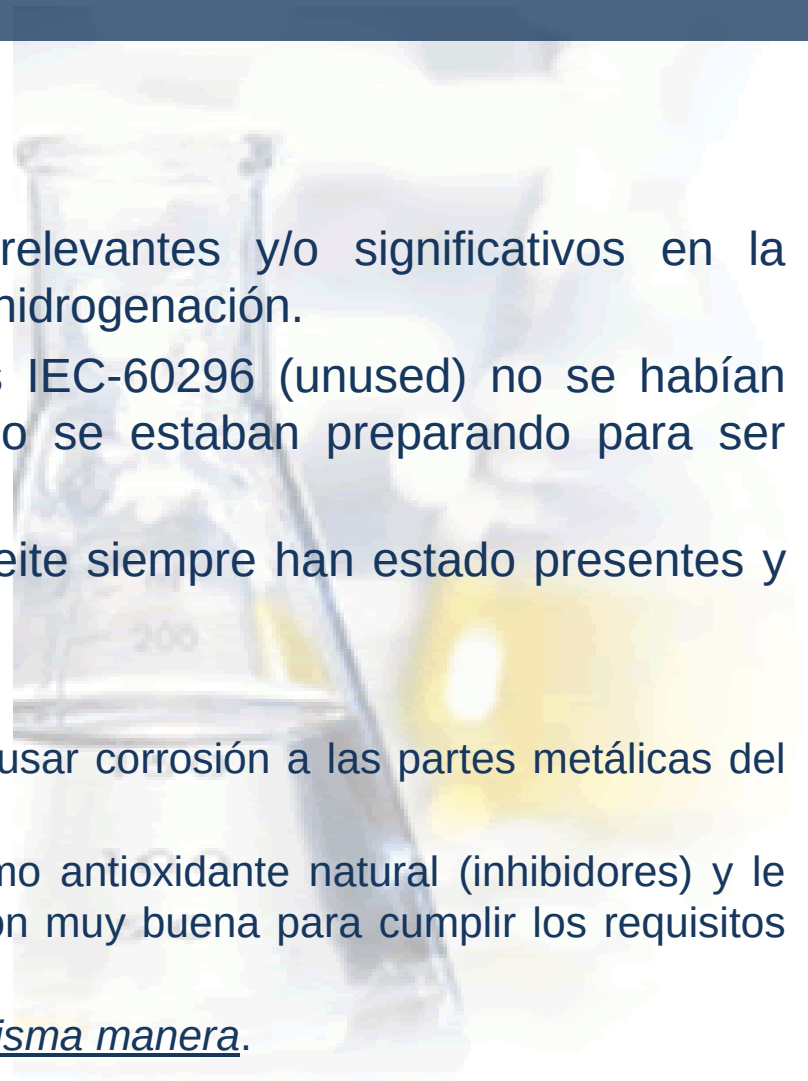


Prácticamente la totalidad de los heteroátomos están enlazados a las estructuras aromáticas, por lo que si se extraen éstas mediante separación física, se extraerá todo el azufre, nitrógeno, etc..



Aceites Composición.

- No han existido cambios importantes, relevantes y/o significativos en la fabricación del aceite desde el proceso de hidrogenación.
- Las especificaciones para aceites nuevos IEC-60296 (unused) no se habían modificado, hasta entonces, en todo caso se estaban preparando para ser revisadas con mayores exigencias.
- Las moléculas órgano sulfuradas en el aceite siempre han estado presentes y pueden actuar de dos formas diferentes:
 - **Negativa:** Algunos “tipos” de azufre pueden causar corrosión a las partes metálicas del transformador.
 - **Positiva:** ejercen una función fundamental como antioxidante natural (inhibidores) y le confieren al aceite una estabilidad a la oxidación muy buena para cumplir los requisitos establecidos en la Norma IEC 61125C.
 - Aunque no todos los azufres reaccionan de la misma manera.





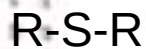
Aceites con moléculas organo sulfuradas

Las pequeñas moléculas que contienen azufre en su composición son mas reactivas que las de cadena larga.

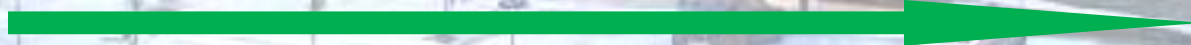
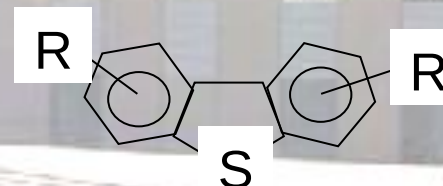
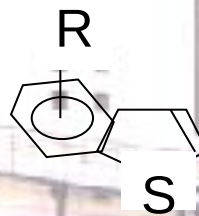
Sulfuros elementales, mercaptanos, tioésteres, disulfuros y polidisulfuros, tiofenos, dibenzotiofenos, etc., son grupos de posibles familias presentes en los aceites aislantes.

Las pequeñas moléculas conteniendo azufre no suelen estar presentes en los aceites de tranformadores de potencia.

Normalmente las moléculas presentes en la mayoría de estos aceites minerales que contienen azufre son de cádena larga. El contenido total puede variar en la actualidad entre 0.01 y 0.20 wt%



Decrece la reactividad



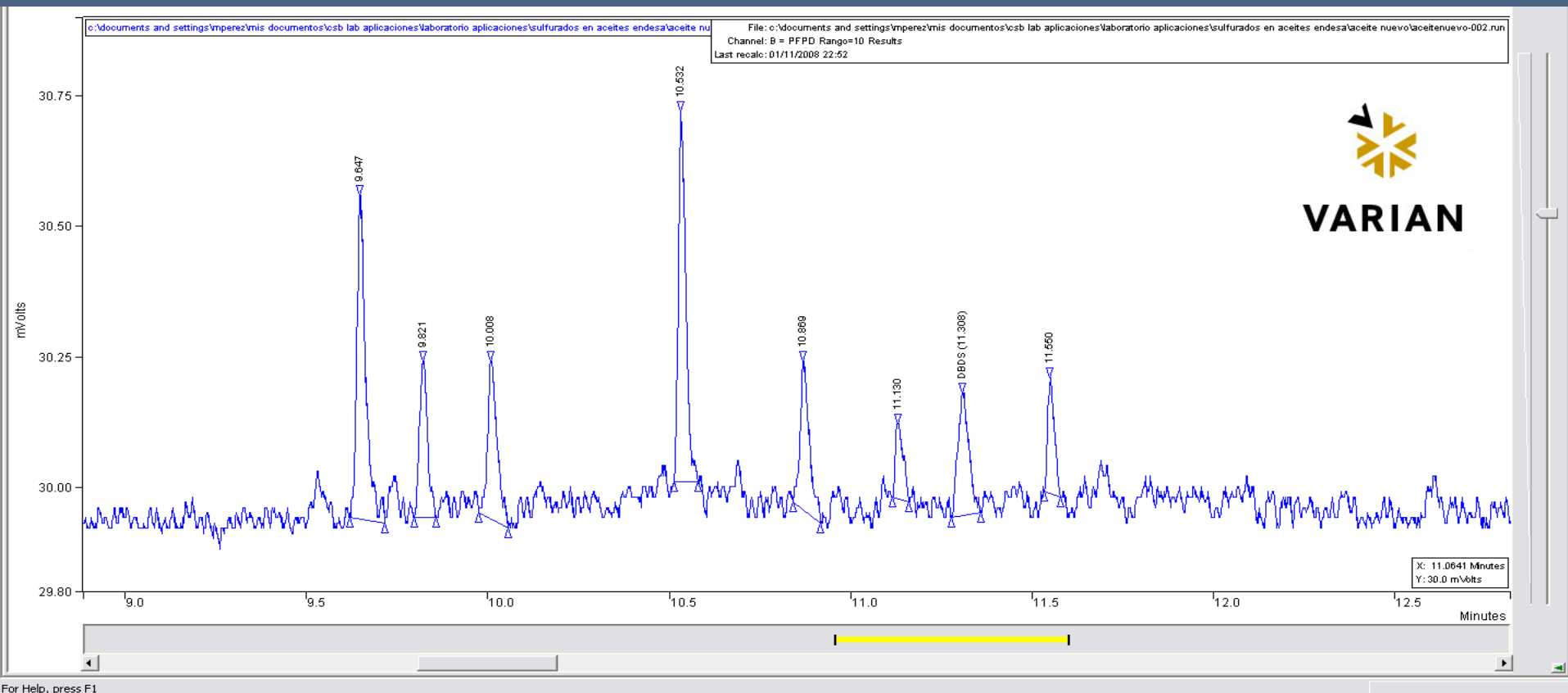


Aceites con moléculas organo sulfuradas

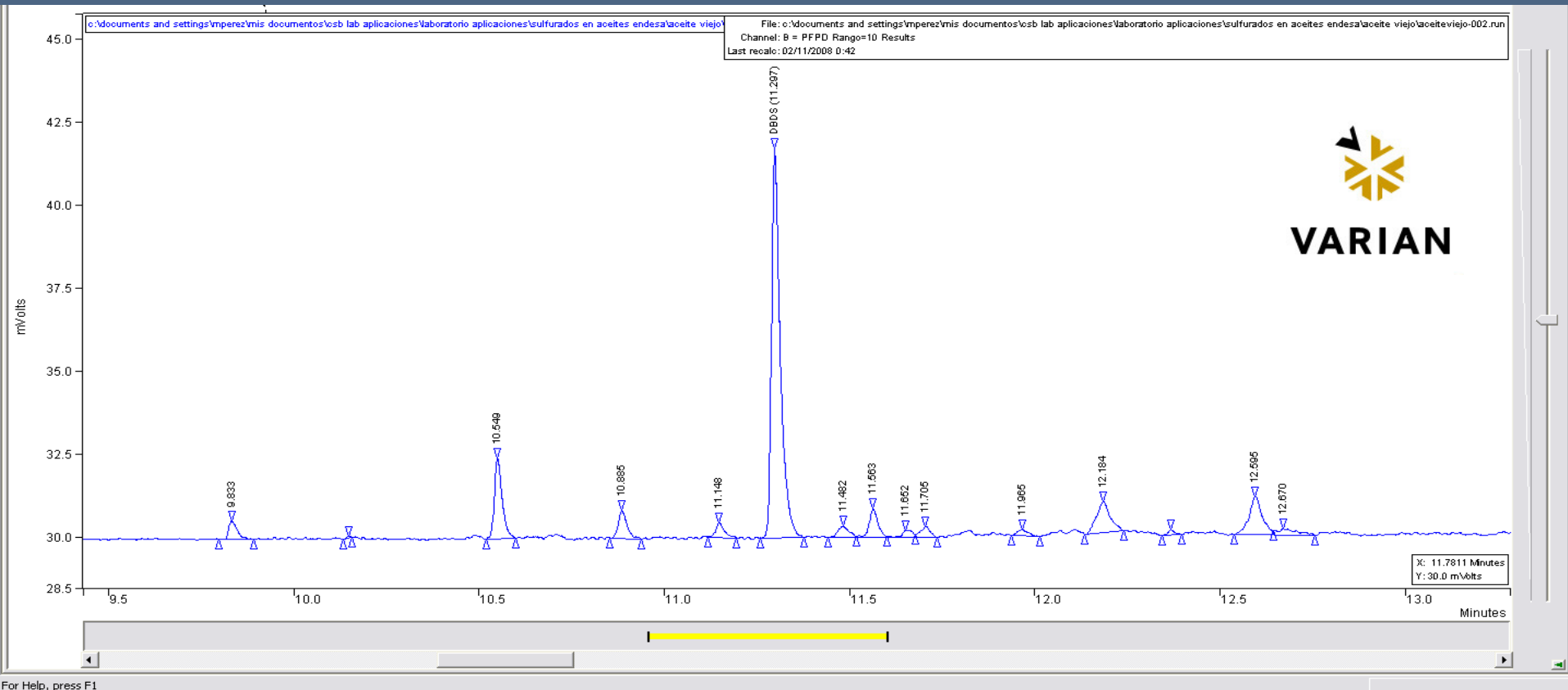
En la actualidad el proyecto AZCO (Azufre Corrosivo) ENE-2009, es un proyecto de investigación de Endesa y la Univ. de Sevilla, comprometido, entre algunos de sus objetivos, en **la identificación de componentes contaminantes responsables de este fenómeno y su desarrollo**, que incluye:

1. Análisis composicional de diferentes tipos de aceites nuevos y usados.
 - Examen de los grupos presentes en diferentes aceites, estudio exhaustivo e identificación de las especies (familias) de compuestos de azufre y su cuantificación.
2. Seguimiento, evolución y comportamiento de las especies y componentes seleccionados en diferentes tipos de transformadores
3. Determinación de las fases cristalinas emergentes en el transcurso de la reacción.
 - Estudiar mediante difracción de rayos X, las fases de cristalización del Cu₂S.

El proyecto esta en su primera fase y no se tienen aún conclusiones relevantes al respecto, no obstante, a modo de ejemplo se muestran a continuación dos cromatografías de dos aceites: uno nuevo y otro usado, correspondiente a las actividades incluidas en el punto 1, donde se puede comprobar la excepcional selectividad del método y del equipo, permitiendo la eliminación de la matriz de hidrocarburos.



Análisis de trazas de compuestos sulfurados corrosivos de un aceite nuevo mediante GC/PFPD detector fotométrico de llama de pulsos para cromatografía de gases
Contenido total de compuestos sulfurados 8 ppm, DBDS 1 ppm. DEDS no detectado.



Análisis de trazas de compuestos sulfurados corrosivos de un aceite usado (used) mediante GC/PFPD detector fotométrico de llama de pulsos para cromatografía de gases.

Contenido total de compuestos sulfurados 64 ppm, DBDS 35 ppm, DEDS no detectado.



TRANSFORMADORES

- Se han producido cambios en el diseño.
- Equipos mas compactos (diseños al límite)
(menor volumen de aceite-menor protección)
- Temperaturas de trabajo mas altas
(en operación normal y sobrecargado)
- Emplazamientos (mayor temperatura ambiental)
- Condiciones de uso y operación (redes con alto nivel de transitorios).
- Transformadores tipo sellados (ausencia de oxígeno, con cámara de nitrógeno). Reactancias. Generadores.

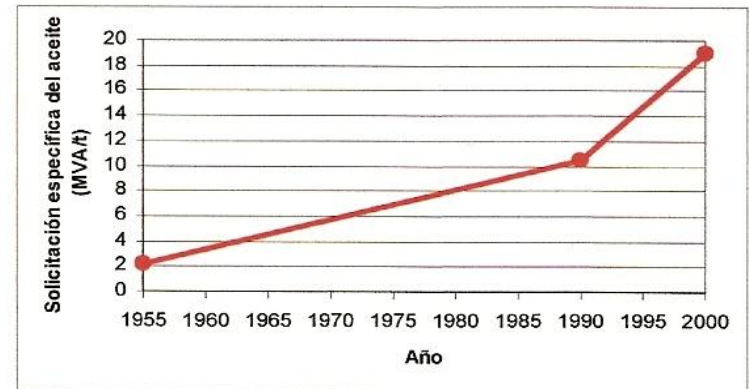




- VARIACIÓN DEL VOLUMEN DE ACEITE AISLANTE EN EL TRANSFORMADOR EN FUNCIÓN DEL AÑO DE FABRICACIÓN.

AÑO DE FABRICACIÓN	LITROS DE ACEITE AISLANTE /KVA
1915	7.5
1945	2
1960	1.2
1977	0.5
Fabricaciones recientes	0.4

Cambios en los transformadores



Fuente: W. Lick et al., CDM 2006, Chandong (Corea)

Hay una disminución en el volumen de líquido aislante y por tanto un **AUMENTO DEL STRESS ELÉCTRICO EN EL ACEITE.**



CONCLUSIONES

UNA COMBINACIÓN DE AMBOS FACTORES (no han existido cambios en el proceso de fabricación del aceite, y sin embargo si los ha habido en el diseño de los transformadores) HA RESULTADO SER LA CAUSA PRINCIPAL PARA LA APARICIÓN DE ESTE FENÓMENO EN LOS FALLOS DE LOS TRANSFORMADORES DE POTENCIA.

ESTAS MOLÉCULAS ÓRGANO SULFURADAS PRESENTES COMO UN ANTIOXIDANTE NATURAL, DEBIDO AL STRESS ELÉCTRICO QUE EL ACEITE SUFRE EN EL INTERIOR DEL EQUIPO, DEPENDIENDO DEL DISEÑO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN DEL TRAFIO, PUEDEN CAMBIAR SU FUNCIÓN Y VOLVERSE CORROSIVAS.

ESTO ES LO QUE REALMENTE SE CONOCE COMO AZUFRE POTENCIALMENTE CORROSIVO.

En los test realizados cuyo resultado ha sido positivo en azufre corrosivo, el DBDS ha estado presente en la mayoría de ellos, no en todos los casos, no obstante se considera un elemento muy importante a tener muy en cuenta en la valoración del fenómeno.





Factores para la elección de unidades con alto riesgo de fallo por azufre corrosivo.

- Tipo de equipo (reactor, reactancia, generador, etc..)
- No son de respiración abierta.
- A mayor antigüedad del equipo, menor riesgo
- No tienen barnizados el arrollamiento de cobre.
- Con temperaturas del aceite en máxima carga altas
- ¿Durante cuanto tiempo se está en estas condiciones?
- ¿Cuál es la máxima temperatura ambiente? ¿Cuántas veces se alcanza?
- ¿Es una red con muchos transitorios?



NORMAS DE ENSAYO

Como consecuencia de la aparición de este fenómeno las Normas de ensayo han ido modificándose y evolucionando para obtener unos test con las mejores condiciones de reproducibilidad y siempre contemplando el peor caso posible y/o probable.

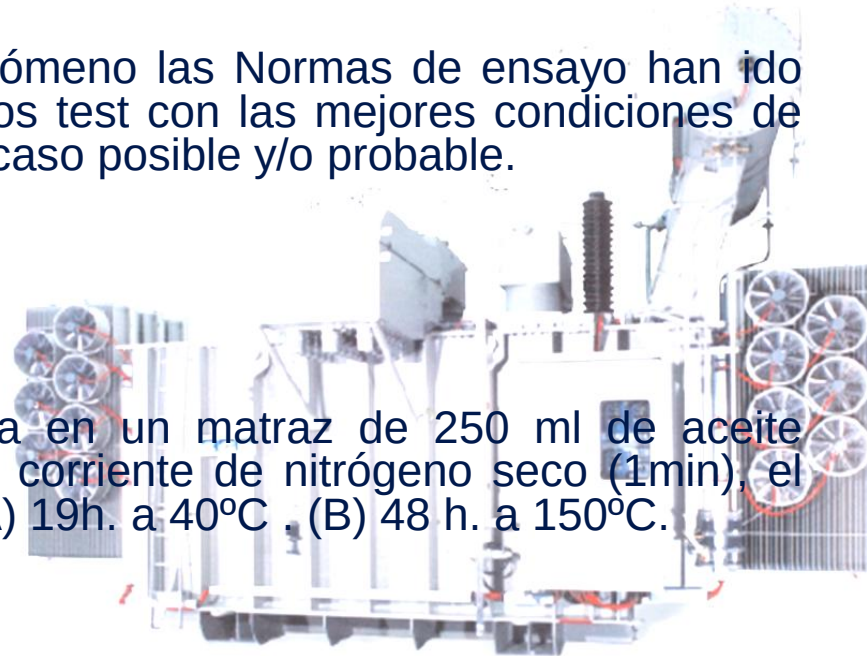
Procedimiento operatorio

1.- ASTM D1275 A y ASTM 1275 B.

Emplea una tira de cobre doblada y sumergida en un matraz de 250 ml de aceite desgasificado, y posteriormente tratado con una corriente de nitrógeno seco (1min), el erlenmeyer con tapón es introducido en estufa: (A) 19h. a 40°C . (B) 48 h. a 150°C.

2.- IEC 62535 Ed. 1.0 2008-10.

Emplea un conductor de cobre encintado 30 mm con 4 capas de papel. Se vierten 50 ml. de aceite en un matraz abierto de 100 ml. protegido de la luz durante 60min. Y se transfieren 15 ml de este aceite a un vial de 20 ml de volumen (espacio en cabeza), se quitan las 3 capas superiores del papel dejando solo la que esta en contacto con el cobre. Se sella el vial con un septum y se introduce en estufa a 150°C durante 72 horas.





NORMAS DE ENSAYO. Interpretación resultados

1.- ASTM D 1275 B

Inspección visual de la pletina y comparar con carta ASTM D130.





NORMAS DE ENSAYO. Interpretación resultados. Parte I

2.- IEC 62535 Ed.1.0 2008-10

Inspección visual de la pletina y el papel y comparar con carta CIGRE.

Pletina

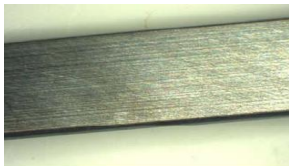
Papel

Negativo

Positivo

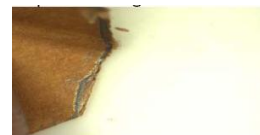
Sin depósitos

Depósitos en pliegues



Depósitos en Bordes.

Depósitos pesados en superficie.



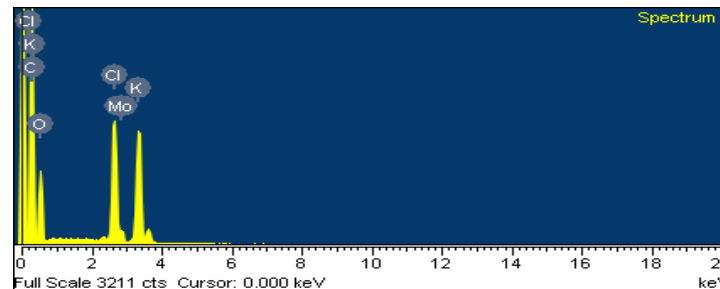
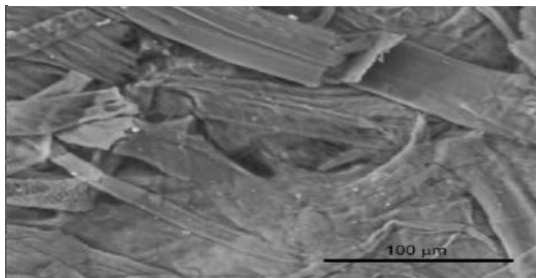


NORMAS DE ENSAYO. Interpretación resultados. Parte II

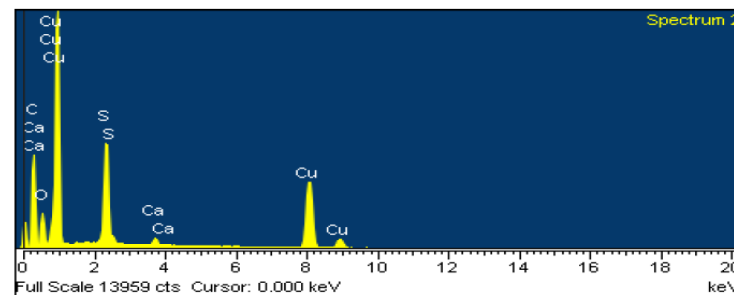
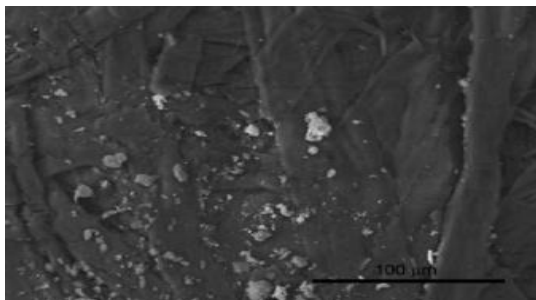
2. IEC 62535 Ed.1.0 2008-10. Análisis de Cu_2S en papel por SEM/EDX

Medida cualitativa y cuantitativa que detecta no solo cantidades significativas de Cu_2S , sino su proporción y el % de porcentaje atómico.

Azufre No Corrosivo



Azufre Potencialmente Corrosivo





Ejemplos de tres casos reales de aceites usados según IEC 62535 Ed.1.0 2008-10 “Método de ensayo para la detección de azufre potencialmente corrosivo en aceites aislantes nuevos y usados”.

1.- Aceite con azufre potencialmente corrosivo

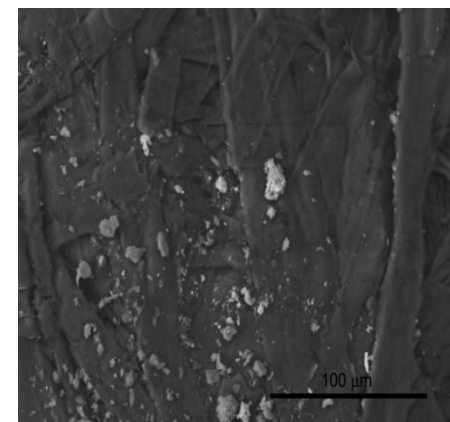
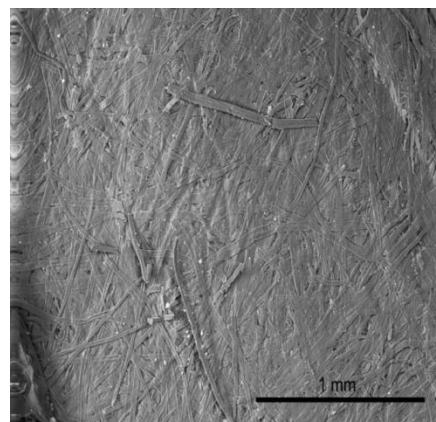
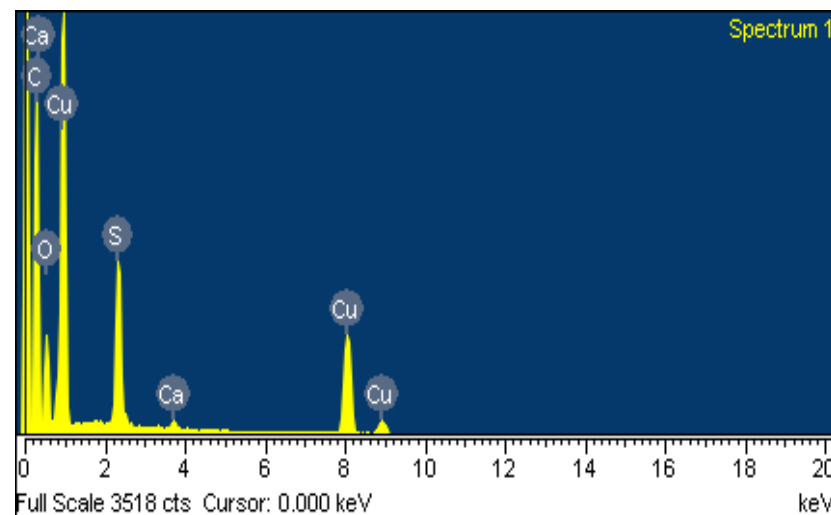
Oxidación pletina y papel (visual)

Tipo	Muestra XXXXXXXXXX	Ref. Cigre TF A2.32.01
Pletina de Cobre		
Papel Aislante		



Inspección papel. (SEM/EDX)

Muestra	Espectro	Cu (átomo%)	S (átomo%)	Cu/S	Presencia Cu ₂ S
XXXXXXx	1	5.09	2.31	2.20	POSITIVA
	2	3.56	1.56	2.28	POSITIVA
	3	4.20	1.82	2.31	POSITIVA
	4	3.06	1.40	2.19	POSITIVA
	5	3.81	1.77	2.15	POSITIVA
POSITIVA					





2.- Aceite conteniendo azufre pero no potencialmente corrosivo.

Oxidación pletina y papel (visual)

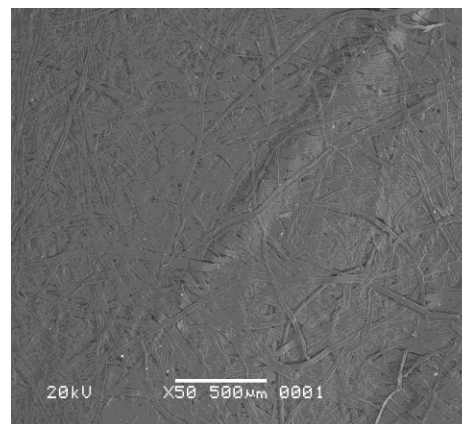
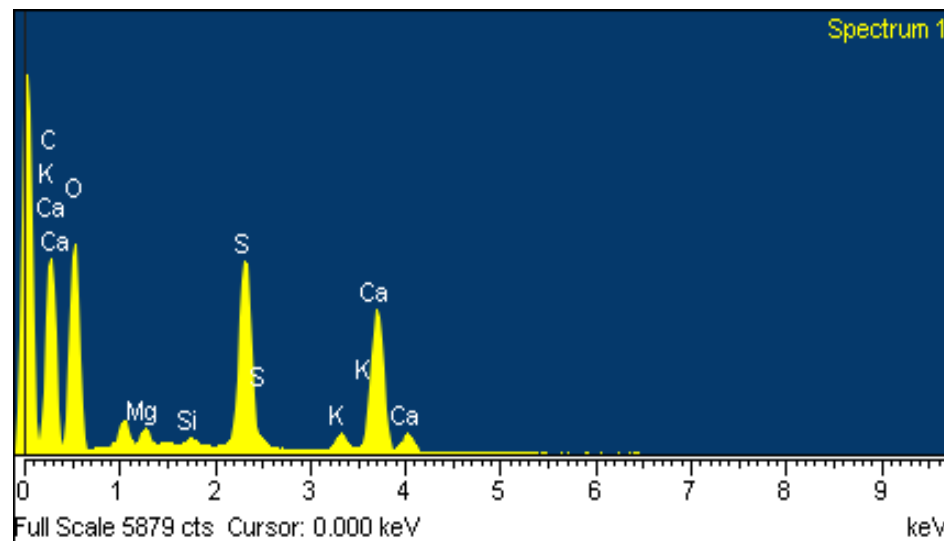
Tipo	Muestra XXXXXXXXXX	Ref. Cigre TF A2.32.01
Pletina de Cobre		
Papel Aislante		



Inspección papel. (SEM/EDX)

Muestra	Espectro	Cu (átomo%)	S (átomo%)	Cu/S	Presencia Cu ₂ S
XXXXXXx	1	0,00	2,71	0,00	NEGATIVO
	2	5,46	2,87	1,90	POSITIVO
	3	0,00	1,33	0,00	NEGATIVO
	4	8,59	0,42	20,45	NEGATIVO
	5	0,00	0,07	0,00	NEGATIVO
	6	0,07	2,23	0,03	NEGATIVO
	7				NEGATIVO

Obsérvese la presencia a 2,3 keV. del pico de azufre, sin embargo no hay precipitación de cristales de sulfuro de cobre.





3.- Aceite no corrosivo

Oxidación pletina y papel (visual)

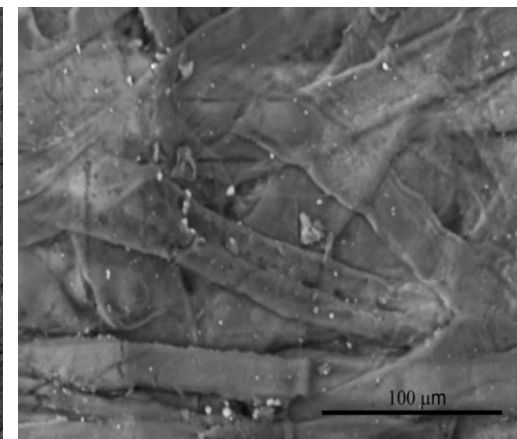
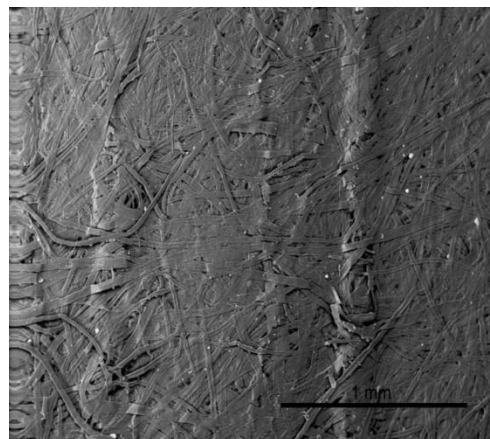
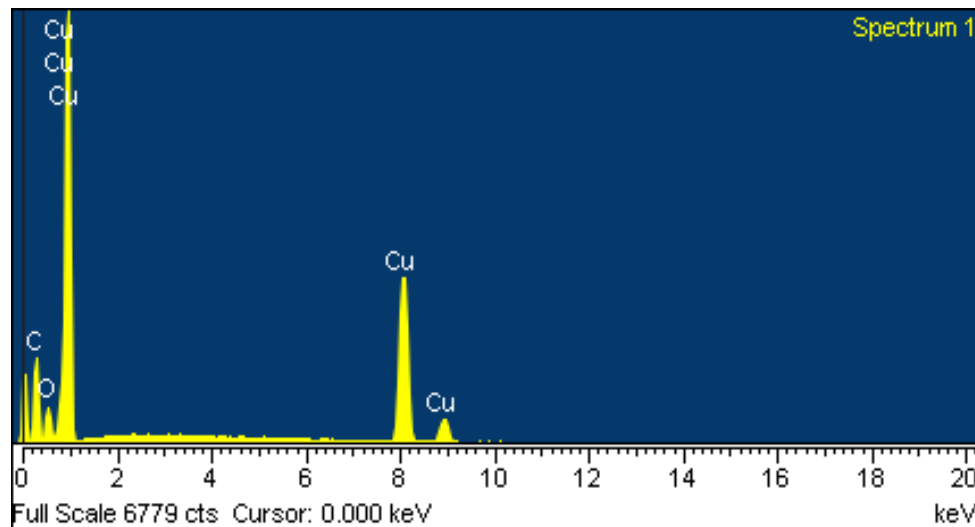
Tipo	Muestra XXXXXXXXXX	Ref. Cigre TF A2.32.01
Pletina de Cobre		
Papel Aislante		



Muestra	Espectro	Cu (átomo%)	S (átomo%)	Cu/S	Presencia Cu ₂ S
XXXXXXx	1	20.17	-	-	NEGATIVA
	2	16.90	0.11	154	NEGATIVA
	3	12.64	0.10	126	NEGATIVA
	4	14.81	-	-	NEGATIVA
	5	9.81	-	-	NEGATIVA

NEGATIVA

Obsérvese no hay pico de azufre en el espectro.





Ejemplo del grado de ataque del azufre del mismo aceite en la cuba y C.T.C.

cuba



conmutador de tomas en carga.





Comparación entre las Normas ASTM 1275 A , 1275 B y IEC-CIGRÉ

	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
1275A	 Non Corrosive (3B)	 Corrosive (4A)	 Non Corrosive (1A)	 Non Corrosive (1A)
1275B	 Corrosive (4B)	 Corrosive (4C)	 Non Corrosive (1B)	 Non Corrosive (2A)
CIGRE	 Corrosive	 Corrosive	 Corrosive	 Non Corrosive



Conclusiones de las Normas de Referencia.

Respecto al procedimiento operatorio:

- ✓ La metodología IEC utilizando pletina de Cu enrollada con papel representa una situación mas reproducible a la situación que se da en el trafo que la ASTM.
- ✓ El aumento en el tiempo de oxidación 48 h. (ASTM) frente a 72 h. (IEC) representa, en principio, las peores condiciones posibles de trabajo en el transformador, por tanto, en el método IEC existe un coeficiente mayor de seguridad ante el resultado.
- ✓ Las condiciones de oxidación en ASTM pueden reproducir mejor el comportamiento de determinados equipos (atmosferas exentas de oxígeno), transformadores sellados con nitrógeno (no de respiración abierta), no obstante este aspecto queda minimizado, dado que el escaso O₂ presente en el vial (IEC) es consumido por la oxidación del aceite a esa temperatura (150°C).
- ✓ De ASTM a IEC se ha pasado de la inspección visual en pletina de cobre a la misma en pletina pero añadiendo otro testigo mas, el papel.
- ✓ El cambio mas relevante a favor de IEC es que introduce una técnica instrumental SEM/EDX, que tiene la capacidad de detectar y medir los cristales de sulfuro de cobre. Por tanto su resolución es mas fiable.



Novedades y Aspectos de mejora IEC 62535.

- De nuevo el proyecto AZCO (Azufre Corrosivo), contempla, entre otro de sus objetivos, la adecuación y mejora de la metodología empleada en la Norma IEC 62535 para hacerla mas segura y fácil de manejar.
- Como anteriormente se ha mencionado no todos los azufres reaccionan de la misma manera, y por tanto su comportamiento ante el ataque a la pletina puede, en algunos casos, que no coincidan con los placa indicada en los patrones de referencia en cuanto a la coloración y afectación de esta.
- Mediante el SEM/EDX debería resolverse esa problemática, pero la realidad es bien distinta, a pesar de la potencialidad del método, en algunos casos, el analista de microscopía, se convierte en una factor muy importante en el resultado final, ya que su experiencia, habilidad en el manejo del equipo, tiempo en la búsqueda de los cristales de Cu_2S , hacen que el ensayo pueda variar drásticamente pudiendo dar resultados falsamente negativos.
- El procedimiento de la Norma basado en el estudio composicional de 5 partículas brillantes seleccionadas aleatoriamente entre las detectadas en un área reducida (no hay una búsqueda exhaustiva de toda la superficie) puede suministrar resultados negativos para muestras con contaminación de sulfuro de cobre.
- Estos casos han sido vistos y evaluados, por lo que se ha procedido a estudiar también con una técnica complementaría a través de microfluorescencia de rayos X (mXRF).

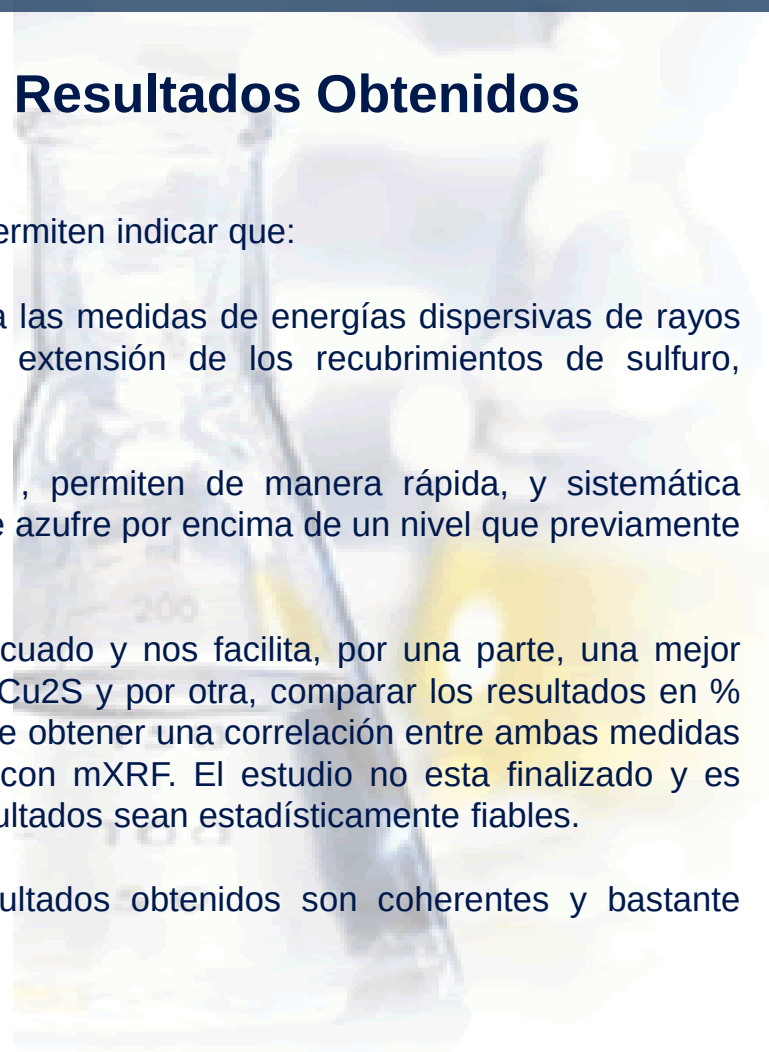


Aspectos de mejora para IEC 62535. Resultados Obtenidos

Los estudios y ensayos realizados hasta el momento nos permiten indicar que:

- Los análisis de microscopía electrónica de barrido, junto a las medidas de energías dispersivas de rayos X, (SEM/EDX) suministran información precisa sobre la extensión de los recubrimientos de sulfuro, morfología y tamaño promedio de las partículas.
- Los análisis de microfluorescencia de rayos X (mXRF) , permiten de manera rápida, y sistemática determinar muestras que contienen cantidades de sulfuro de azufre por encima de un nivel que previamente se haya seleccionado en el proceso de medida.
- Un uso combinado de ambas técnicas se considera adecuado y nos facilita, por una parte, una mejor búsqueda por toda la superficie del papel de depósitos de Cu_2S y por otra, comparar los resultados en % peso y % atom., con los obtenidos en SEM/EDX, al objeto de obtener una correlación entre ambas medidas que nos permitan llegar a dar resultados definitivos solo con mXRF. El estudio no esta finalizado y es necesario ensayar un mayor nº de muestra para que los resultados sean estadísticamente fiables.

Pero podemos adelantar que hasta el momento los resultados obtenidos son coherentes y bastante concordantes.





Propuesta de soluciones Azufre Corrosivo

1. Transformadores nuevos:

Fácil solución: homologación, calificación y selección de aceites, cuyo test en azufre corrosivo sea negativo.

2. Transformadores y equipos en servicio:

- Cambio de aceite, por otro cuyo ensayo previo sea negativo en azufre corrosivo.

Solución cara, pero efectiva recomendable para pequeños volúmenes de aceite (C.T.C.)

Inconveniente: En los mejores casos de sustitución de aceite en campo, aproximadamente del orden del 3 al 5% del aceite antiguo se ha quedado impregnado entre los devanados y el núcleo.

- Tratamiento de pasivación con producto habilitado a efecto.

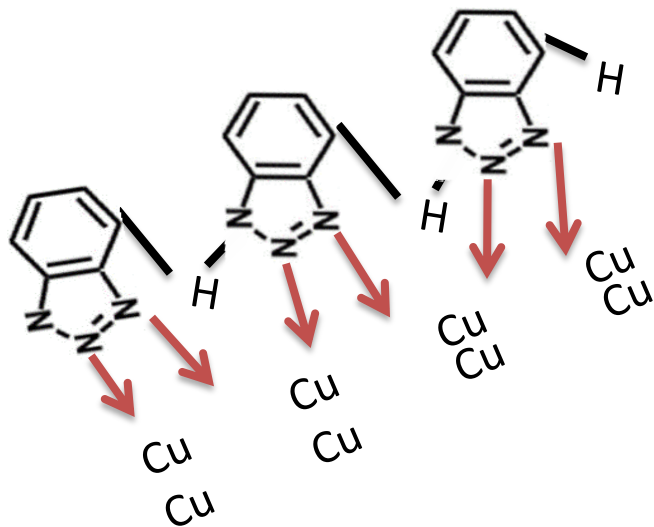
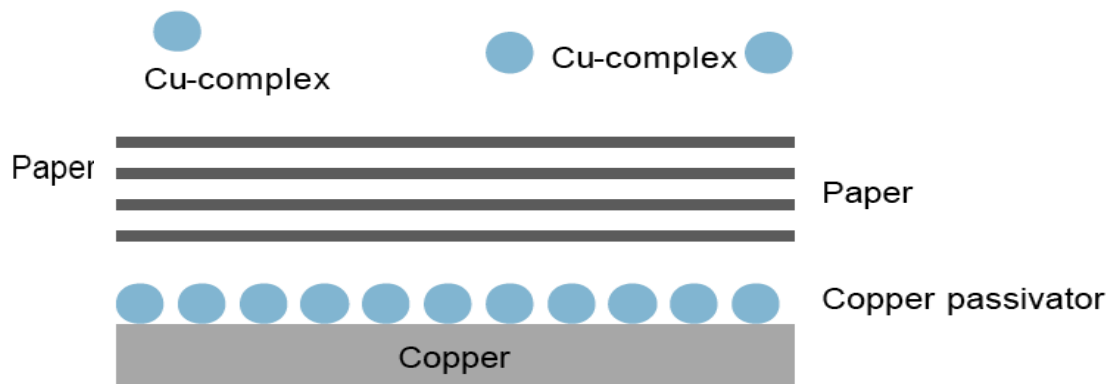
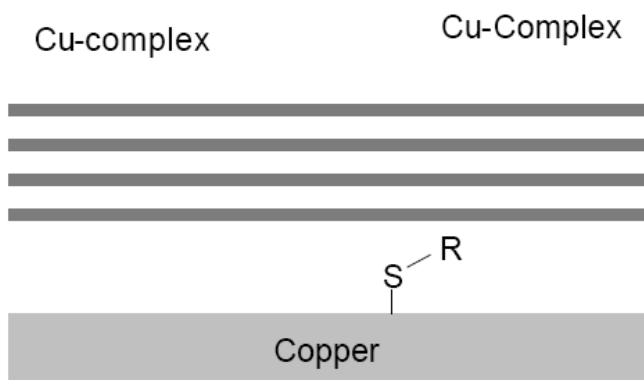
(Benzotriazol, Tolutriazol, Irgamet 39, Nypass, etc..)

Solución barata pero es necesario control exhaustivo del pasivador mediante ensayo periódico HPLC.





Actuación pasivador



BENZOTRIAZOL



Propuesta de soluciones. Pasivación del aceite.

- La concentración recomendada es de 100 ppm
- En los primeros momentos de adición del producto hay que tener un control mas exhaustivo y periódico, ya que, éste puede disminuir de forma rápida por absorción en la celulosa del equipo.
- El pasivador pierde su total efectividad cuando baja de 20 ppm, aunque se recomienda que se añada de nuevo cuando alcance las 50 ppm.
- Por tanto es recomendable realizar un test al añadir el pasivador y otro a los seis meses para comprobar su consumo y evolución.

Experiencia laboratorio.

- 10 equipos pasivados Endesa España, con irgamet 39, con concentraciones comprendidas entre 120 y 97 ppm. Después de pasivar se realizó test IEC-62535, con resultado negativo.
- Al cabo del año se midió la concentración y esta se ha reducido en un 33% de promedio. No en todos los casos de la misma manera, diferentes horas de funcionamiento y cargas, etc., como pauta general, parece que hay mas consumo en un trafo de generación que en uno de distribución, pero hay que estudiar mas casos y tipos para tener conclusiones mas fiables.
- En cuanto a la propiedades F-Q del aceite después de añadir el pasivador, no se ha observado alteración alguna ni en la composición ni en su estabilidad. En el DGA se ha producido un incremento porcentual en la mayoría de los gases combustibles, sobretodo en el hidrógeno, pero nada relevante.
- Solo un caso después de un año al repetir el test IEC-62535, volvió a dar positivo. Se están investigando las causas, puede que sea como consecuencia de la concentración de compuestos azufrados en ese aceite.



Situación en España.

- La información es escasa, y encima es tratada de manera confidencial, por tanto difícil de plasmar esta casuística.
- Oficialmente, a través de los datos que obran en nuestro poder, de los transformadores gestionados por este laboratorio, no ha existido comunicación de incidentes motivado por esta causa.

En muchas ocasiones las investigaciones forensicas tuteladas por las compañías de seguros, en un pasado reciente al ennegrecimiento observado en las paredes de las bobinas, después del incidente, era identificado como deposiciones de lodos como consecuencia de la degradación del aceite, por tanto no se catalogaba el origen del suceso en el grupo adecuado.

- Hasta ahora se han realizado 250 ensayos en este laboratorio de diferentes equipos y de diferentes empresas de la red eléctrica Española , de ellos el 40% ha dado positivo en el test IEC-62535.
- Los aceites ensayados pertenecían a 5 marcas distintas y se han encontrado en 7 máquinas de diferentes fabricantes de transformadores.
- Se esta elaborando un mapa de impacto del parque de subestaciones, con una clasificación en función del proveedor del aceite, lote, fabricante del trafo, antigüedad del equipo, nº de serie, tipo de trafo, etc..(elaboración en proceso, datos actuales insuficientes para tener conclusiones).



RECOMENDACIONES :

1. Disponer de un catálogo de aceites que hayan superado el test de azufre corrosivo. IEC-62535.
2. Recepcionen siempre el aceite nuevo según especificaciones IEC-60296, (incluyendo el nuevo test de corrosividad), por cada trafa nuevo o trafa en servicio que cambia el aceite, en todos los lotes suministrados ya sea en cisternas o bidones. !Evitaran SORPRESAS!.
3. En un trafa en servicio, no realizar ningún tratamiento hasta:
 - Saber si el aceite es potencialmente corrosivo
 - Si lo fuera (+), valorar si la unidad tiene un alto riesgo (ver factores de riesgo). Que un aceite sea potencialmente corrosivo no necesariamente quiere decir que el transformador pueda verse afectado por este fenómeno.
4. Después de considerar que la unidad es de alto riesgo.
 - Si opta por el cambio de aceite, es conveniente saber la concentración de compuestos azufrados, ya que al quedar un resto (3-5%) en los devanados, puede que el ensayo del test IEC-62535 pueda seguir dando positivo.
 - Si opta por pasivar siga las directrices anteriormente enunciadas, RECUERDE el tratamiento es efectivo siempre que se sigan los controles periódicos establecidos.





GRACIAS POR SU ATENCIÓN