

Tepelné stárnutí izolačního systému olej-papír

P. Trnka, R. Polanský

Katedra technologií a měření, Fakulta elektrotechnická, ZČU v Plzni,
Univerzitní 26, Plzeň

E-mail : pavel@ket.zcu.cz, rpolansk@ket.zcu.cz

Anotace:

Globální ekologické a ekonomické tlaky na průmysl reflektuje i výzkum v oblasti izolačních tekutin. Společnosti, které používají velké množství izolačních tekutin (např. energetika) zvažují možnosti náhrady elektroizolačních tekutin na bázi ropných uhlovodíků jinými ekonomicky i ekologicky výhodnějšími. Z tohoto důvodu je třeba výzkumu v oblasti vhodných syntetických a přírodních izolačních tekutin věnovat pozornost. Nová izolační tekutina musí splňovat náročné požadavky průmyslu na elektroizolační vlastnosti, ale také mnoho jiných parametrů. Důraz je dále kladen na biologickou odbouratelnost, tepelnou odolnost a vodivost, nehořlavost, viskozitu atd. Použitá látka nesmí být toxická, ani produkty jejího rozkladu nesmí být toxické. Tento příspěvek se zabývá testováním životnosti tří syntetických izolačních tekutin, kdy jejich vlastnosti jsou vztahovány ke třem běžně používaným tekutinám minerálního původu.

ÚVOD

Výzkum v oblasti možných aplikací biodegradabilních elektroizolačních tekutin probíhá v mnoha laboratořích po celém světě, např. [8], [1], [3]. Tento výzkum probíhá ve dvou směrech. Jeden je zaměřen na nové syntetické izolační tekutiny. Druhým směrem jsou izolační tekutiny vyráběné rafinací olejů rostlinných. Obecně lze říci, že v minulých dvaceti letech se výzkum zaměřil zejména na syntetické oleje. Byla jich vytvořena celá řada. Jejich nevýhodou byla většinou cena. V mnohých případech zejména zpočátku docházelo při jejich tepelném rozkladu ke vzniku toxických zplodin. Problémy byly s jejich vyšší viskozitou, nižší teplotou vzplanutí, chováním při nízkých teplotách apod. Postupem času vznikly syntetické kapaliny vysoké kvality, které se v současné době vyrábějí. Pro praktické uplatnění v provozu je třeba znát jejich charakteristické vlastnosti, aby bylo možno dané zařízení správně navrhnout. Jedna z důležitých vlastností izolační kapaliny je její životnost. Záleží zde na specifických podmínkách, v jakých bude nasazena, tj. na degračních faktorech. V elektrotechnických aplikacích musí taková kapalina splňovat řadu elektroizolačních vlastností, jako jsou hodnoty průrazného napětí, ztrátového činitele, rezistivity, permitivity a mnohé další. Dalšími faktory, které je třeba sledovat, je již zmíněná toxicita vůči životnímu prostředí, biodegradabilita, schopnost odvádět teplo, viskozita, závislostí vlastností na teplotě, barva atd. Důležité jsou i chemické vlastnosti. Je nutno vybrat izolační tekutinu, ve které se ostatní komponenty zařízení nerozpouští a nedochází k žádným reakcím. Další vlastností je vztah kapaliny k absorpci vody a jak se absorbovaná voda v kapalině chová. Zda dochází k rovnoměrnému rozložení molekul vody v objemu oleje nebo vzniká-li voda emulgovaná.

Používané minerální oleje

Stále ještě nejpoužívanějšími elektroizolačními kapalinami jsou oleje minerální získávané destilací z ropy. Ropa je směsí nejen kapalných, ale také plyných a tuhých látek. Převážnou část tvoří uhlovodíky (97 %), dále sloučeniny síry, kyslíku a dusíku a kovy obsaženy v organických a anorganických solích. Dále rozpuštěné tuhé látky jako parafín. Mezi rozpuštěné plynné látky patří především ethan, butan, oxid uhličitý, dusík nebo vzácné plyny. Kapalné látky tvořící značnou část ropy jsou různé uhlovodíky jako n-alkany, izoalkany, cykloalkany, aromáty a alkeny. Dále jsou obsaženy i různé sloučeniny obsahující heteroatomy (dusík, síra, kyslík). Protože ropa má podle svého původu rozdílné složení, mají rozdílné složení a poněkud odchylné vlastnosti i oleje z ní vyrobené.

Parafinické oleje jsou nasycené uhlovodíky s rozvětvenými (izoalkany, izoparafíny) a nerozvětvenými (n-alkany, parafíny) řetězci s obecným vzorcem C_nH_{2n+2} (např. n-hexan C_6H_{14}). Jsou chemicky stálé, s vysokým bodem vzplanutí, dobrou viskozitní křivkou; obvykle však tuhnoucí při teplotách blízkých nule.

Naftenické oleje jsou cyklické nasycené uhlovodíky s obecným vzorcem C_nH_{2n} (např. cyklohexan C_6H_{12}). Jsou chemicky méně stálé než parafíny, ale s nízkým bodem tuhnutí.

Další obsahují cyklické aromatické uhlovodíky s obecným vzorcem C_nH_{2n-6} (např. benzen C_6H_6).

Syntetické izolační tekutiny

Syntetické oleje se dělí zejména podle svého vzniku. Rozdělujeme je na [9]:

- kapaliny vzniklé polymerací nenasyčených uhlovodíků (polybutyleny) – nepolární, ekologicky nezávadné látky vykazující odolnost proti oxidaci a záření. Vyznačují se dobrými elektroizolačními vlastnostmi a stabilitou i při vyšších teplotách. Nejčastěji se používají jako kabelové oleje a k impregnaci svitkových kondenzátorů.

- chlorované uhlovodíky (deriváty benzenu a difenylu) – stupněm chlorování se mění elektroizolační vlastnosti. Používání těchto kapalin bylo pro svoji ekologickou závadnost a zdraví škodlivým účinkům zakázáno.

- fluorované sloučeniny – mají výborné elektroizolační vlastnosti, ale při jejich použití se musí brát v úvahu toxicita fluoru. Při vyšších teplotách se fluorované kapaliny snadno vypařují, ale do teploty 500 °C jsou chemicky velice stabilní. Během elektrického výboje však vznikají kyseliny obsahující fluor, který působí agresivně na izolační systém a kovy. Podobného agresivního napadení kovových částí v transformátoru dosahují tyto kapaliny pokud obsahují vlhkost. Používají se jako náplň transformátorů a výkonových spínačů, kde se uplatňují jejich zhašecí účinky;

- organické estery – nejvíce se používají pro plnění vysokofrekvenčních kondenzátorů, jenž vykazují při vysokých frekvencích malý činitel dielektrických ztrát. V současnosti se již tyto oleje používají i v transformátorech (např. MIDEL 7131, ARAL 4569). Vyznačují se vysokým bodem vzplanutí a hoření, ale také větší viskozitou než obvyklé minerální oleje, což se u transformátorů projeví ve vyšších energetických nákladech na provoz oběhových čerpadel a ve zhoršeném přestupu tepla.

- silikonové kapaliny – velkou předností těchto izolačních kapalin je nehořlavost, ekologická nezávadnost, tepelná stálost v širokém rozmezí teplot a výborné elektroizolační vlastnosti. Z chemického hlediska jsou silikonové kapaliny organokřemičité makromolekulární sloučeniny obsahující organický radikál, který bývá methylové (-CH₃), ethylové (-C₂H₅) nebo fenylové (-C₆H₆) skupiny. Jejich bod tuhnutí je nízký, nepodléhají oxidaci a jiným chemickým procesům jako minerální oleje. Nepůsobí agresivně na ostatní materiály a nemají výrazně nepříznivé fyziologické účinky.

Další možností v této oblasti jsou syntetické oleje na přírodní bázi, které se snaží vykompenzovat některé nestabilní vlastnosti rostlinných olejů. Zmíněné oleje jsou zatím ve stadiu výzkumu. K tomuto účelu se zkoumají např. molekuly trialkylesteru kyseliny citronové, dialkylestery kyseliny jablečné, alkylestery ethoxylovaných alkoholů a nejnověji také alkylestery vybraných aminokyselin. Vhodným výběrem alkylů při syntéze molekuly alkylesteru dochází k eliminaci nestability typické pro přírodní triacylglyceroly a tudíž ke zvýšení termicko-oxidační stability.

Oleje na rostlinné bázi

Rostlinné oleje používané v elektrotechnice jsou z chemického hlediska směsí esterů, glycerinů a nenasycených mastných kyselin. Dělí se na nevysýchavé (ricinový, řepkový) a vysýchavé (lněný, dřevný).

Nevysýchavé oleje, konkrétně ricinový olej, se používají k napouštění papírových kondenzátorů zejména pro stejnosměrné obvody. Vysýchavé oleje

se používají jako přísady do některých elektroizolačních laků. U těchto olejů dochází k chemické reakci vlivem tepla a světla při styku se vzduchem, přičemž vzniká na jejich povrchu tenká lesklá tvrdá vrstva s dobrými elektroizolačními vlastnostmi. Tyto látky mají charakter tvrditelných hmot, kterou získávají přítomností nenasycených mastných kyselin. Chemický proces je urychlován zvýšením teploty, intenzity světla nebo působením katalyzátorů.

V elektrotechnice se rostlinné izolační rostlinné oleje hodí spíše pro nízkonapěťová zařízení. Pro napětí vn se využívají jen pro speciální případy a na krátkou dobu. Nevýhodou těchto olejů je, že při výrobě je na molekule látky vázáno velké množství obsahu vody, které se jen velmi těžko zbavuje. Její obsah je možné snížit na 100 ppm zahřátím na 100 °C a rozprášením ve vakuu (10 mBar).

EXPERIMENT

V tomto příspěvku jsou představeny výsledky testování šesti vybraných izolačních olejů a to přímo v systému olej-papír. Vybrány byly tři běžně používané izolační oleje minerálního původu a tři zástupci nových syntetických olejů. Jak již bylo zmíněno, testován byl celý systém olej-papír (lepenka). Pro testy byla použita běžně používaná elektrotechnická lepenka.

Testované syntetické oleje

Testovány byly tyto tři syntetické oleje: Dibutylftalát (DBP) – dibutylester kyseliny ftalové - je bezbarvá nebo slabě nažloutlá viskózní kapalina, která je za běžných fyzikálně-chemických podmínek stabilní. Při teplotách nad bodem varu (340 °C) a při hoření se však látka rozkládá za vzniku toxických zplodin. Látka je možno používat pouze do výrobků pro průmyslové účely.

Dioktyladipát (DOA) – Di(2-ethylhexyl) ester kyseliny adipové – je bezbarvá nebo slabě nažloutlá viskózní kapalina, která není klasifikována jako nebezpečná látka. Nemá nepříznivé účinky na životní prostředí a je považována za biodegradabilní.

Diisobutyladipát (DIBA) – bis(2-methylpropyl) ester kyseliny adipové – není s platnou legislativou klasifikován jako nebezpečná látka. Dle dostupných informací nemá nepříznivé účinky na životní prostředí. Látka je bezbarvá, nebo slabě nažloutlé barvy, za běžných fyzikálně-chemických podmínek stabilní.

Tab. 1: Specifikace značení použitých olejů v experimentu.

<i>Minerální oleje</i>	<i>Syntetické oleje</i>
M1	DBP (dibutyl ftalát)
M2	DOA (dioktyladipát)
M3	DIBA (diisobutyladipát)

Lepenka

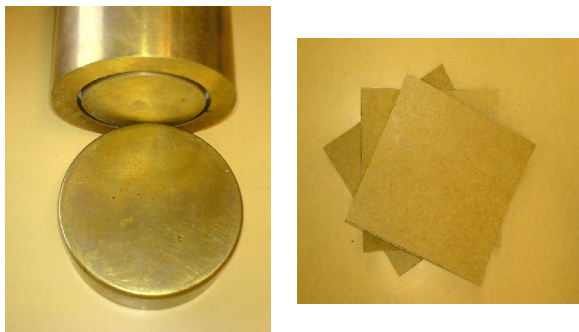
Plošné vzorky lepenky o rozměrech 100×100 mm a tloušťce 0.5 mm byly celé ponořeny do zkoumaných kapalin, obr 1.b).

Teplotní expozice

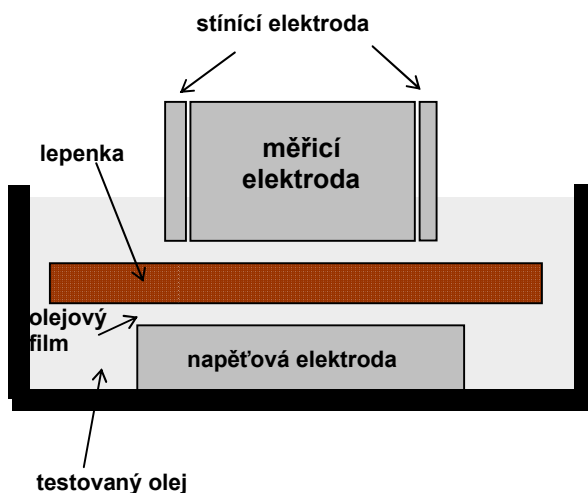
Popsané vzorky systému olej papír pro šest testovaných olejů byly podrobeny tepelnému stárnutí. Tepelné stárnutí probíhalo při 90 °C za omezeného přístupu vzduchu. Odběry pro měření dat v první etapě experimentu byly realizovány v časech: 0, 50, 125, 225, 500, 1000, 2000 hodin teplotní expozice.

Během tepelného stárnutí izolačních systémů olej-papír byly sledovány vybrané elektrické parametry. Testovány byly: ztrátový činitel $\text{tg}\delta$, kapacita C (pF), permitivita ϵ , minutový polarizační index p_i a izolační odpor R (Ω).

Pro měření elektrických parametrů byl použit tříelektrodový systém (obr. 1), kdy měřený vzorek lepenky ponořený v testovaném oleji tvořili izolační systém, obr. 2.



Obr. 1: a) Elektrodový systém pro měření elektrických parametrů, b) vzorky elektrotechnické lepenky.

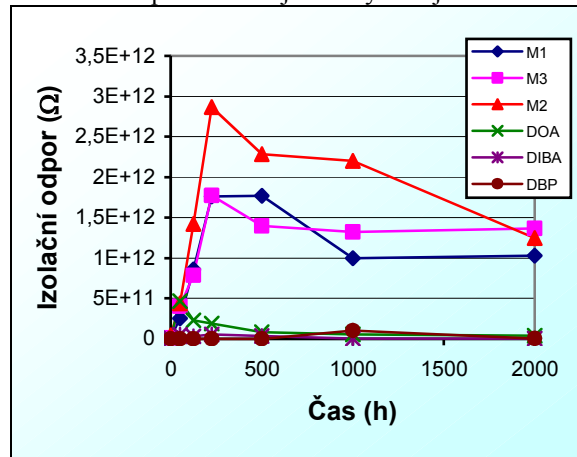


Obr. 2: Měření elektrických parametrů na systému olej-papír. Průřez měřícím uspořádáním.

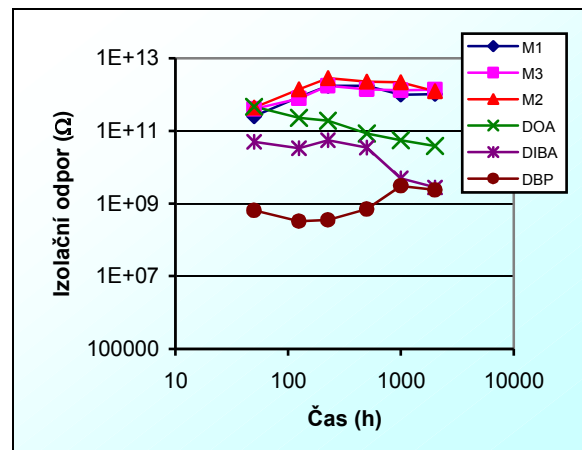
VÝSLEDKY TESTŮ

Naměřené časové závislosti sledovaných elektrických parametrů jsou uvedeny v následujících grafech.

Obr. 3 zachycuje naměřené výsledky izolačního odporu v závislosti na čase teplotní expozice. Izolační odpor byl měřen na systému olej-papír (lepenka) v uvedených časech teplotní expozice. Měřen byl v elektrodovém systému zobrazeném na obr. 2 při napětí 500 V v čase 1min. Na obr. 4 je stejná závislost vynesena v logaritmickém měřítku. Zde je dobře patrný rozdíl naměřených odporů syntetických a minerálních olejů. Také se zde projevil pokles odporu vzorků se syntetickými oleji, což odpovídá počínající degradaci. Výrazně nejnižších hodnot izolačního odporu dosahují vzorky s olejem DBP.

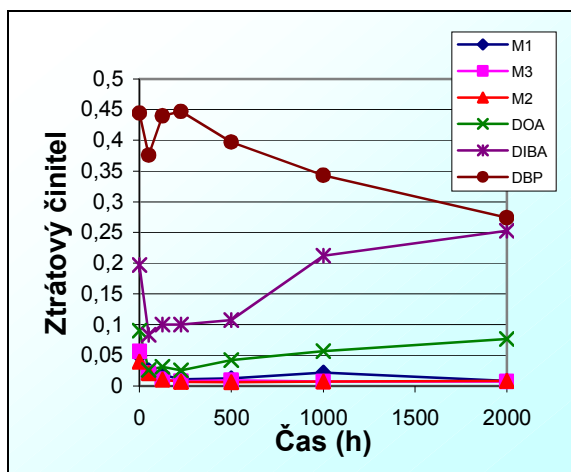


Obr. 3: Naměřené závislosti izolačního odporu.



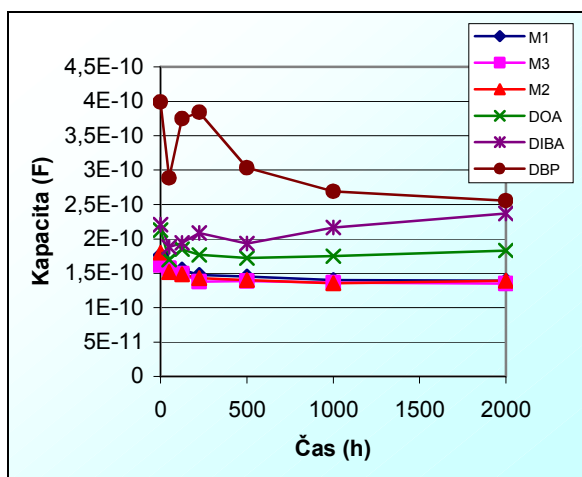
Obr. 4: Naměřené závislosti izolačního odporu vynesené v logaritmickém měřítku.

Na obr. 5 jsou v grafu vyneseny výsledky měření ztrátového činitele. Minerální oleje mají téměř podobné vlastnosti, zatímco syntetické vykazují určité rozdíly. Nejhorších výsledků, tj. nejvyšších hodnot ztrátového činitele dosahují opět vzorky se syntetickým olejem DBP ($\text{tg}\delta$ až 0,4). Naproti tomu vzorky s minerálními oleji se pohybují okolo $\text{tg}\delta \cong 0.01$.



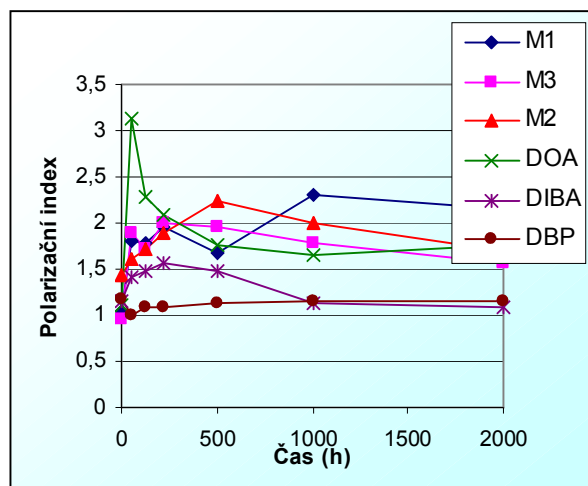
Obr. 5: Naměřené závislosti ztrátového číselníku.

Dalším sledovaným parametrem byla kapacita vzorků. Naměřené výsledky jsou zobrazeny v obr. 6. Největší kapacitu, což odpovídá výsledkům měření ztrátového číselníku vykazují vzorky s olejem DBP. Lepších výsledků dosahují vzorky s olejem DIBA, následovány olejem DOA. Minerální oleje vykazují nejlepší a téměř shodné výsledky.



Obr. 6: Naměřené závislosti kapacity.

V grafu na obr. 7 jsou výsledky měření minutového polarizačního indexu. Ze závislosti je patrný nárůst polarizačního indexu u všech testovaných olejů po začátku teplotních expozic. To lze vysvětlit mírným vysušením olejů i lepenky. V tomto testu vykazovaly nejhorší výsledky oleje DBP a DIBA. Jelikož byly paralelně k těmto testům prováděny také termogravimetrické testy [9], je ověřeno, že nízké hodnoty polarizačního indexu v počátku nebyly způsobeny vyšším obsahem vlhkosti. Také nízký polarizační index u vzorků s olejem DBP a DIBA nejsou důsledkem přítomné vlhkosti, ale jsou odrazem jejich odlišných elektrických vlastností.



Obr. 7: Naměřené hodnoty polarizačního indexu

ZÁVĚR

Výsledky provedeného výzkumu degradace elektrických parametrů v závislosti na tepelné degradaci prokázaly rozdíly mezi izolačními systémy založenými na bázi minerálních, nebo syntetických elektroizolačních kapalin. Pokud sledujeme naměřené charakteristiky (obr. 3-7), dojdeme k závěru, že elektrické parametry mají vzorkové izolační systémy s minerálními oleji lepší. Naopak oleje syntetické mají vlastnosti horší. Vůbec nejhorší elektrické parametry byly naměřeny s olejem DBP, který je navíc zařazen mezi látky pouze pro průmyslové upotřebení díky možnosti vzniku toxických zplodin. Sledované vzorky s olejem DBP vykazují lepší vlastnosti pouze v menším rozptylu naměřených hodnot v testované sérii, než je tomu u ostatních olejů. Na výsledcích měření izolačního odporu či ztrátového číselníku se projevil důsledek degradace teplotou. Je zde patrný mírný nárůst ztrátového číselníku na vzorcích se syntetickými oleji a naopak pokles izolačního odporu. Je zajímavé, že degradační změny jsou zachyceny touto fenomenologickou metodou, zatímco sledováním strukturálních změn zatím degradace nebyla prokázána [10].

PODĚKOVÁNÍ

Tento výzkum byl podporován projektem POSTDOC-07 MŠMT. Řešitelé projektu děkují za poskytnutou podporu.

LITERATURA

- [1] Ahmad A. L., Sumathi S., Hameed, B. H. Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC, Chemical Engineering Journal 118, pp. 99–105, 2006.
- [2] ČSN EN ISO 3675 Crude petroleum and liquid petroleum products - Laboratory determination of density - Hydrometer method.

- [3] Ferrari R., da Silva Oliveira V., Scabio A. Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters, *Scientia Agricola*, Vol. 62, no. 3, May/June 2005, pp. 291-295, Piracicaba, Brazil.
- [4] Fofana I., Borsi H., Gockenbach E., Farzaneh M. Aging of transformer insulating materials under selective conditions, *European transactions on Electrical Power*, Available from: <http://www.interscience.wiley.com> Accessed: 2007-06-01.
- [5] Hosier I. L., Vaughan A. S., Montjen, F. A. Ageing of biodegradable oils for high voltage insulation systems, *IEEE CEIDP 2006*, pp. 481-484, ISBN 1-4244-0547-5, October 2006, Kansas City, USA.
- [6] IEC 354 Loading guide for oil-immersed power transformers.
- [7] Suwarno, M. Ilyas Study on the Characteristics of Jatropha and Ricinus Seed Oils as Liquid Insulating Materials, *IEEE CEIDP 2006*, pp. 162-165, ISBN 1-4244-0547-5, October 2006, Kansas City, USA.
- [8] Sun C., Li J., Li, X., Grzybowski, S. Electric Properties of Vegetable Oil-Based Dielectric Liquid and Lifetime Estimation of the Oil-Paper Insulation, *IEEE CEIDP 2006*, pp. 680-683, ISBN 1-4244-0547-5, October 2006, Kansas City, USA.
- [9] Mentlik V., Prosr P., Pihera J., Polanský R. New Possibilities of the Oil-paper Insulating Systems, *20th Nordic Insulation Symposium*, pp. 157-160, ISBN 978-82-519-2232-6, Jun 2007 Kgs. Lyngby, Denmark.
- [10] Mentlík V., Polanský R., Prosr P., Trnka. P. Použití termogravimetrie při diagnostice kapalin, *Monitorovacie a diagnostické systémy transformátorov*, 6.-7. 11. 2007, Teplička nad Váhom.
- [11] Prosr, P. Diagnostické metody pro monitorovací systém výkonových transformátorů, In *Proceedings of the 5th international conference Elektro 2004*, Žilina, Žilinská univerzita, 2004. s. 245-248, ISBN 80-8070-252-7.
- [12] Pihera, J. *Nové materiály pro elektrotechniku*, [disertační práce], Plzeň, Západočeská univerzita v Plzni, 2005, 109 s.