

Termogravimetrie kapalných izolantů

R. Polanský, P. Trnka

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

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

Anotace:

Článek se zabývá použitím termogravimetrie v oblasti diagnostiky elektroizolačních kapalin. Možnosti této metody jsou prezentovány na projektu, jehož cílem je zkoumání eventuální náhrady klasických minerálních olejů vhodným olejem syntetickým. Prezentované výsledky velmi dobře poukazují na rozdíly mezi jednotlivými oleji z hlediska jejich odolnosti vůči teplotnímu nárůstu. Termogravimetrií také nebyly v souladu se skutečností zaznamenány žádné výrazné změny sledovaných vlastností, které by poukazovaly na degradaci testovaných systémů vlivem aplikovaného zrychleného tepelného stárnutí. Z výsledků výzkumu je zřejmé, že termogravimetrie se zdá být velmi vhodným doplňkem k běžným fenomenologickým metodám.

ÚVOD

Hlavní cíl projektu, ze kterého vychází tento článek, spočívá ve zkoumání možnosti náhrady klasických minerálních olejů vhodnými oleji syntetickými (v dalších fázích řešení jsou uvažovány též produkty přírodní). Pro porovnávání vybraných olejů byly vybrány jak metody fenomenologické, tak i metody strukturální. Získané výsledky již byly průběžně publikovány v České republice [1], [2] i v zahraničí [3], [4].

Článek si bere za cíl ukázat možnosti jedné z termoanalytických metod – termogravimetrie – při jejím nasazení za účelem diagnostiky stavu elektroizolačních kapalin. Termogravimetrie (TGA), jako taková, je technika, při níž je měřena hmotnost látky jako funkce teploty, zatímco je tato látka vystavena řízenému teplotnímu programu. Termogravimetrie patří do skupiny termických analýz, které tvoří poměrně rozsáhlou podskupinu analýz strukturálních. Všem termickým analýzám je společné, že je vzorek tepelně namáhán určitým režimem řídicím průběh analýzy.

MOŽNOSTI MINERÁLNÍCH A SYNTETICKÝCH OLEJŮ V ELEKTROTECHNICE

Zatímco minerální oleje jsou multikomponentní směsi uhlovodíků určitého destilačního rozmezí, přírodní oleje jsou podstatně jednodušší skupinou látek vysokovroucího charakteru a vzájemně podobného chemického složení. Podobná situace je i u syntetických esterů polyfunkčních alkoholů, které se po syntéze často záměrně nerektifikují, aby byla zachována variabilita produktů. Technické požadavky na takováto maziva musí tedy respektovat odlišnosti v chemickém složení, což se např. u esterů při podobných elektroizolačních vlastnostech projevuje v teplotně-viskozitních parametrech, v termicko-oxidační stabilitě a ve snížené hořlavosti [5]. Odlišná bývá také hustota blížící se k 1000 kg/m³, což značně zvyšuje hmotnost náplně elektroizolačního oleje v

elektrickém zařízení, oproti minerálnímu oleji až o 15 %. U velkoobjemových zařízení je to již významná odlišnost v hmotnosti náplně, s níž by se mělo počítat při jeho projekci [5], [6]. Také kinematická viskozita syntetických kapalin bývá vyšší, což se projeví ve vyšších energetických nákladech na provoz oběhových čerpadel a ve zhoršeném přestupu tepla.

Nízkoteplotní vlastnosti syntetických a minerálních transformátorových olejů jsou podobné, esterové kapaliny mají tendenci rozpouštět větší množství vody než oleje minerální, což se nepříznivě projeví v elektrických vlastnostech. Oxidační stabilita bude nejvyšší u esterových kapalin za předpokladu, že nebudou obsahovat nenasycené vazby, jako je tomu u nemodifikovaných rostlinných olejů. Esterové oleje jsou labilní v kyselém nebo alkalickém prostředí, protože dochází k hydrolytickému štěpení esterové vazby. Při zvýšené teplotě jsou tyto vazby atakovatelné i pouhou přítomností vody. Takovýto rozklad oleje se projeví vzestupem kyselosti, způsobeným volnými karbonovými kyselinami jako hydrolytickými produkty a zakalením oleje vinou vyloučeného a nemísitelného glycerolu [7], [8]. Mírně zvýšená kyselost bývá pro esterové kapaliny charakteristická, u všech olejových základů však může být také způsobena přítomností antioxidantů na bázi stíněných alkylfenolů [9].

SPECIFIKACE POUŽITÝCH OLEJŮ A PROCESU STÁRNUTÍ

Elektroizolační oleje jsou kapaliny, u nichž není jejich mazivost dominantní vlastností, nýbrž jsou podstatné jejich elektroizolační vlastnosti a termicko-oxidační stabilita. Pro účely experimentu byly zvoleny dvě základní skupiny izolačních olejů (viz tab. 1).

Tab. 1: Testované oleje

Minerální oleje	Syntetické oleje
Technol	DBP (dibutylftalát)
ITO 100	DOA (dioktyladipát)
BTSi	DIBA (diisobutyladipát)

První skupinu tvořily tři běžně dostupné a komerčně využívané minerální oleje založené na ropné bázi, druhou skupinu tvořily tři oleje na bázi syntetických esterů.

Stručná charakteristika použitých syntetických olejů:

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 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 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.

Experiment započal optimalizací teploty zrychleného laboratorního stárnutí kombinovaného izolačního systému olej-papír [4]. Na základě prvních orientačních výsledků termogravimetrie byla jako vhodná teplota stárnutí zvolena teplota 90 °C. Vzorky elektrotechnické lepenky o velikosti 10x10 cm byly ponořeny do testovaných olejů a v zakrytých skleněných nádobách vystaveny uvedené teplotě. Proces stárnutí v současné době stále probíhá. Vlastnosti samotných olejů i kombinovaného izolačního systému olej-papír byly prozatím vyhodnoceny v dodaném stavu a následně v těchto časových intervalech stárnutí: 50, 125, 225, 500, 1000 a 2000 hodin.

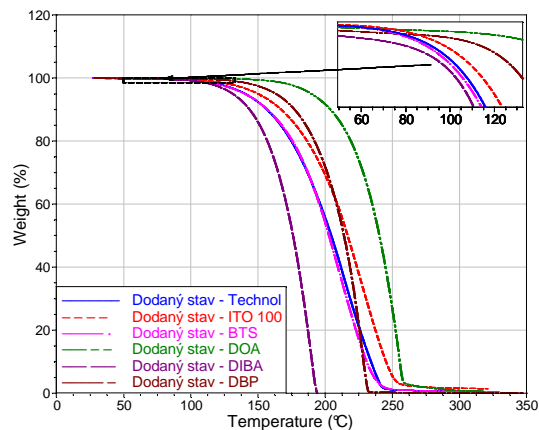
SPECIFIKACE MĚŘÍCÍ APARATURY A PŘÍPRAVA VZORKŮ

Termogravimetrická analýza byla provedena na Simultánním termickém analyzátoru firmy TA Instruments SDT Q600. Z důvodu rychlého přestupu tepla byly použity poměrně malé navážky vzorků (v rozmezí od 18 do 21 mg) a lineární teplotní režim s rychlostí ohřevu 5 °C/min. Všechna měření probíhala v otevřených hliníkových kelímcích. V případě analýzy samotných olejů byly oleje nakapány přímo do hliníkových kelímků, při analýze nasáklé lepenky byly vzorky vysekuty průbojníkem. Teplotní rozsah měření byl od pokojové teploty do 320 °C. Analýzy probíhaly v aktivní atmosféře proudícího vzduchu (průtok 100 ml/min). Pro teplotní kalibraci a kalibraci tepelného toku byly použity safír a zinek.

DISKUZE VÝSLEDKŮ

Termogravimetrie samotných olejů

Termogravimetrická analýza samotných olejů velmi dobře zdůrazňuje rozdíly mezi jednotlivými oleji. Jako příklad poslouží obr. 1, který ukazuje termogravimetrické křivky (závislost hmotnosti vzorku, resp. jejího úbytku na teplotě) olejů v dodaném stavu (stav před tepelným stárnutím).

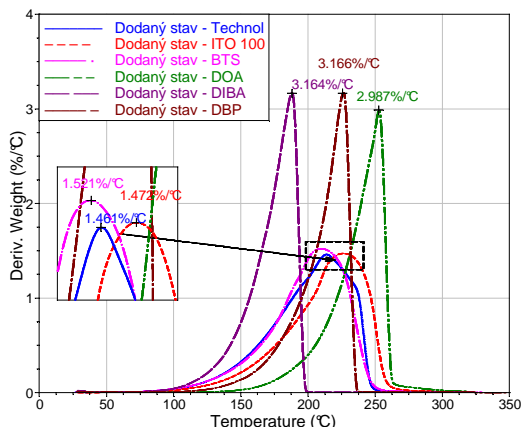


Obr. 1: Termogravimetrické křivky samotných olejů v dodaném stavu

Jak je z obr. 1 zřejmé, rozkladná reakce všech testovaných olejů je čistě jedнокroková.

Počáteční teplota rozkladu všech minerálních olejů je velmi podobná a lze říci, že mírný pokles hmotnosti u nich lze zaznamenat již v rozmezí teplot 60 – 70 °C. Oproti tomu syntetické oleje jsou z tohoto hlediska navzájem více odlišné. Jak lze z grafu vyčíst, nejnižší počáteční teplotu rozkladu vykazuje olej DIBA, který se navíc rozkládá jako vůbec první ze všech testovaných olejů. Teplota počátku reakce oleje DBP je o něco málo vyšší než u olejů minerálních, avšak průběh celého jeho rozkladu je s oleji minerálními srovnatelný. Jako výrazně nejlepší (ze všech testovaných olejů) lze z tohoto hlediska označit olej DOA, který se začíná rozkládat až v rozmezí teplot 100 – 130 °C.

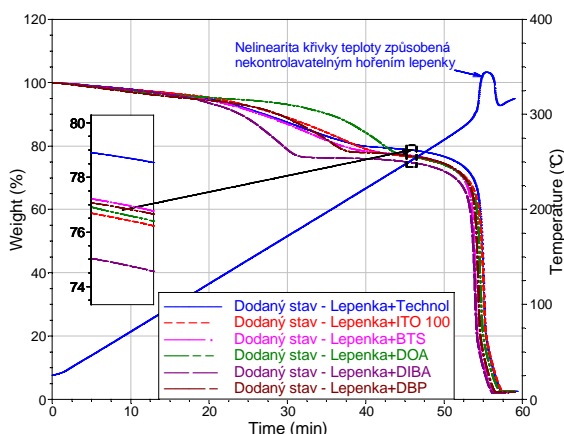
Dalším velmi zajímavým zjištěním je fakt, že rozkladná reakce je u všech syntetických olejů znatelně prudší (termogravimetrická křivka klesá prudčeji) v porovnání s oleji minerálními. Mnohem lépe lze tento rozdíl pozorovat, pokud si vyneseme průběh první derivace termogravimetrických křivek (derivační termogravimetrie – DTG) všech olejů (viz obr. 2). Křivky DTG ukazují, že maximální rychlost rozkladu syntetických olejů je okolo 3 %/°C, minerální oleje se oproti tomu rozkládají rychlostí pouze cca 1,5 %/°C. I v tomto případě křivky naznačují, že minerální oleje mají, na rozdíl od syntetických, velmi podobné vlastnosti (tepelný rozklad všech tří minerálních olejů dosahuje maxima okolo teploty 220 °C). U syntetických dosahují oleje maxima rozkladu v tomto pořadí: olej DIBA (187 °C), olej DBP (226 °C) a jako poslední olej DOA (252 °C).



Obr. 2: Derivativní termogravimetrie samotných olejů v dodaném stavu

Termogravimetrie kombinovaného izolačního systému olej-papír

Termogravimetrie byla také provedena na kombinovaném izolačním systému olej-papír. V tomto případě obsahuje termogravimetrická křivka dvě výrazné oblasti poklesu hmotnosti vzorku (viz obr. 3).

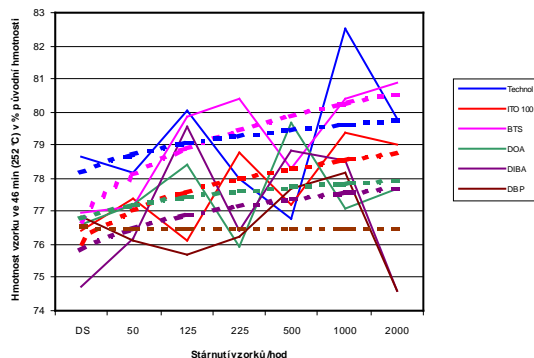


Obr. 3: Porovnání TGA křivek kombinovaného systému olej+papír pro dodaný stav

V první fázi se rozkládá především nasáklý olej, ve fázi druhé samotná lepenka. Při rozkladu lepenky docházelo v aparatuře SDT k intenzivnímu a nekontrolovatelnému hoření, které se projevilo netypickým průběhem závislosti vývoje hmotnosti vzorku na teplotě. Z tohoto důvodu jsou na obr. 3 vyneseny termogravimetrické křivky v závislosti na čase. Pro snazší odečet teploty je graf na obr. 3 taktéž doplněn křivkou nárůstu teploty pece.

Pokud se zaměříme na první oblast termogravimetrických křivek jednotlivých izolačních systémů, vidíme, že se oleje chovají při svém rozkladu (tedy „odpařování oleje z lepenky“) velmi podobně jako při analýze samotných olejů. Rozdíl lze spatřovat pouze v tom, že TGA křivky kombinovaného systému mají již od svého počátku tendenci mírně klesat, tento pokles odpovídá s největší pravděpodobností odchodu zbytkové vlhkosti původně obsažené v lepence. Mezi odezněním první rozkladné reakce a začátkem rozkladu lepenky se

termogravimetrické křivky na krátký okamžik ustálí. Tento okamžik (konkrétně hmotnost, na které se křivky ustálí) je velmi důležitý, nabízí se totiž možnost za určitých okolností na jeho základě hodnotit množství oleje obsaženého v lepence. Tedy v jistém slova smyslu schopnost jednotlivých olejů nasáknout do vnitřní struktury lepenky (viz detail na obr. 3). Obrázek 4 zobrazuje vyhodnocení ustálené hmotnosti vzorků ve 46. minutě ohřevu (cca 252 °C) pro všechny typy olejů v závislosti na úrovni stárnutí.

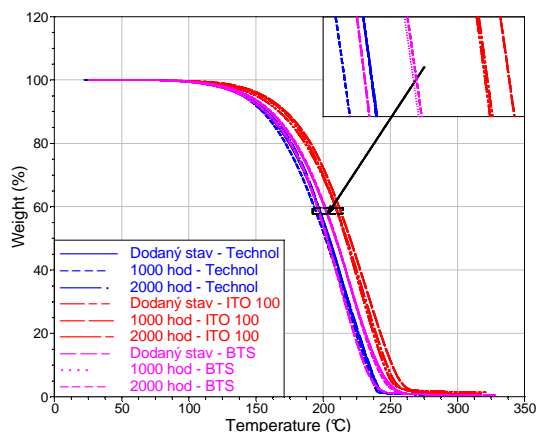


Obr. 4: Ustálená hmotnost vzorků ve 46. minutě ohřevu (cca 252 °C)

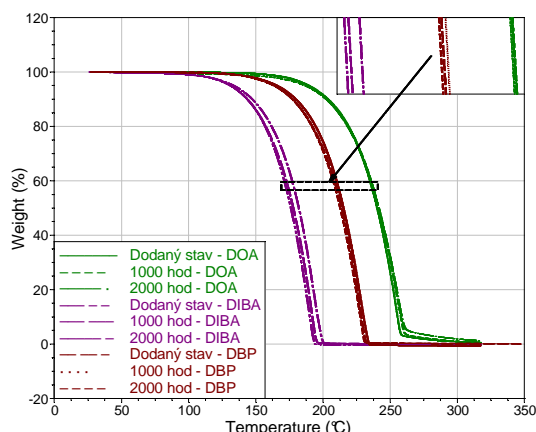
Na první pohled působí chování jednotlivých olejů na obr. 4 jako náhodné. Přidáme-li ke křivkám logaritmické spojnice trendu (na grafu zobrazeny jako čárkované čáry), vidíme, že ustálená hmotnost má v závislosti na stárnutí tendenci mírně růst, dochází tedy ke zmenšování obsahu jednotlivých olejů ve vnitřní struktuře lepenky. Zajímavým se jeví fakt, že tento trend je výraznější u všech minerálních olejů, naopak spojnice trendu všech tří olejů syntetických se drží na hodnotách v dolní polovině grafu. Na závěr je ovšem nutné poznamenat, že pro přesnou kvantitativní analýzu obsahu olejů není možno naměřené výsledky použít, poněvadž byly měřeny pouze s četností jedna!

Vliv tepelného stárnutí

Obrázky 5 a 6 dokumentují chování samotných minerálních i syntetických olejů v průběhu tepelné expozice vzorků.



Obr. 5: TGA křivky minerálních olejů v závislosti na stárnutí (pro dodaný stav, 1000 a 2000 hodin)



Obr. 6: TGA křivky syntetických olejů v závislosti na stárnutí (pro dodaný stav, 1000 a 2000 hodin)

Jako příklad byly vybrány výsledky pro dodaný stav, po 1000 a 2000 hodinách expozice. Z průběhu těchto křivek není prozatím (ani v případě nejdelší expozice – 2000 hodin) zřejmý trend, který by vypovídal o výrazné degradaci. Jelikož výsledky analýzy kombinovaných izolačních systémů olej-papír jsou obdobné, nejsou v tomto článku prezentovány.

Závěrečné shrnutí výsledků

Prezentované výsledky velmi dobře poukazují na rozdíly mezi jednotlivými oleji z hlediska jejich odolnosti vůči teplotnímu nárůstu. Dosažené výsledky ale ani po 2000 hodinách zrychleného stárnutí prozatím neprokazují žádné výrazné změny sledovaných vlastností, které by poukazovaly na degradaci testovaných systémů. Tento fakt vypovídá o zatím dobré stabilitě testovaných olejů (oleje obsahují inhibitor, který aktivně zabraňuje termooxidačnímu stárnutí). Z dosažených výsledků lze v tomto okamžiku pouze předpokládat, že mechanismus stárnutí bude v rámci jednotlivých olejů odlišný.

PODĚKOVÁNÍ

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

LITERATURA

[1] Prosr, P., Pihera, J., Polanský, J., Trnka, P. „Teplotní stabilita izolačních kapalin“. In Diagnostika '07. Plzeň : Západočeská univerzita, 2007. s. 279-282. ISBN 978-80-7043-557-1.

[2] Prosr, P., Pihera, J., Polanský, R., Trnka, P. „FT-IR spektroskopie rozkladových plynů izolačních kapalin“. In Diagnostika '07. Plzeň : Západočeská univerzita, 2007. s. 283-286. ISBN 978-80-7043-557-1.

[3] Prosr, P., Polanský, R., Pihera, J., Trnka, P., „Influence of oil type on the oil-paper insulation properties“. In 2007 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Vancouver : IEEE DEIS, 2007. s. 77-80. ISBN 1-4244-1481-4.

[4] Mentlík, V., Prosr, P., Pihera, J., Polanský, R. „New Possibilities of the Oil-paper Insulating system“. In Proceedings of the 20th Nordic Insulation Symposium. Trondheim : Tapir Academic Press, 2007. s. 157-160. ISBN 978-82-519-2232-6.

[5] R. Ap. Ferrari, V. da Silva Oliveira, A. Scabio „Oxidative stability of biodiesel from soybean oil fatty acid ethyl esters“, Scientia Agricola, vol.62 no.3 Piracicaba, Brazil, May/June 2005, pp. 291-295.

[6] ČSN EN ISO 3675: Ropa a kapalně ropné výrobky – Laboratorní stanovení hustoty – Stanovení hustoměrem, 1999.

[7] Ya.I. Tur'yan, E. Stochkova, O.Yu. Berezin, I. Kuselman, A. Shenhar ”pH-Metric determination of acid numbers in petroleum oils without titration” Talanta 47, 1998, pp. 53–58

[8] A.L. Ahmad, S. Sumathi, B.H. Hameed “Coagulation of residue oil and suspended solid in palm oil mill effluent by chitosan, alum and PAC”, Chemical Engineering Journal 118, 2006, pp. 99–105.

[9] I. L. Hosier, A. S. Vaughan and F. A. Montjen “Ageing of biodegradable oils for high voltage insulation systéme“, IEEE CEIDP 2006, USA, pp. 481-484.