

天然酯绝缘油的基础特性及其应用研究

袁飞¹, 李沐², 王华兴¹, 邹积鹏¹, 贾斌¹

(1. 国网山东省电力公司泰安供电公司, 山东 泰安 271000; 2. 国网山东省电力公司经济技术研究院, 济南 250021)

摘要:介绍了天然酯绝缘油国内外的研究现状和相关研究成果,对比研究了不同厂家型号天然酯绝缘油与矿物绝缘油在理化特性和电气特性上的差异,介绍了天然酯绝缘油的理化、电气特性对其应用于变压器中的影响。通过对天然酯绝缘油理化特性的分析,为天然酯绝缘油在电力设备中的应用提供理论依据,并结合近年来的研究成果、理论实践,分析总结了目前天然酯绝缘油在电力领域应用上的优点及存在的不足,提出了相应的解决方案。

关键词:天然酯绝缘油;电气特性;理化特性;氧化安定性

中图分类号:TQ645;TM21

文献标识码:A

文章编号:1003-7969(2020)06-0058-05

Basic properties and application of natural ester insulating oil

YUAN Fei¹, LI Mu², WANG Huaxing¹, ZOU Jipeng¹, JIA Bin¹

(1. State Grid Shandong Electric Power Company Tai'an Power Supply Company, Tai'an 271000, Shandong, China; 2. State Grid Shandong Electric Power Company Economics Technology Research Institute, Jinan 250021, China)

Abstract:The research status and the relevant research results of natural ester insulating oil at home and abroad were introduced. The physicochemical properties and electrical properties of natural ester insulating oil and mineral insulating oil from different manufacturers were compared. The effects of the physicochemical properties and electrical properties of natural ester insulating oil on its application in the transformers were introduced at the same time. Based on the analysis and research on basic physicochemical properties of natural ester insulating oil, it could provide theoretical basis for the application of natural ester insulating oil in the transformer. Based on recent research results and theoretical practices, the advantages and disadvantages of natural ester insulating oil applied in the field of electric power were analyzed, and the corresponding solutions were put forward.

Key words:natural ester insulating oil; electrical property; physicochemical property; oxidation stability

目前,电力系统中所用的液体绝缘材料主要是从石油中炼制的矿物绝缘油。矿物绝缘油具有良好的绝缘性能、冷却性能及低廉的成本,在油浸绝缘高电压设备中已有上百年的应用历史。但矿物绝缘油的主要化学成分是碳氢化合物,即烃类化合物,燃点140℃左右,不能满足矿山、矿井、军事设施及高层建筑等对消防、安全有较高要求区域的需求^[1];其次,矿物绝缘油生物降解率低于30%,是一种非环保型液体绝缘材料,广泛分布在农村、水源附近、城市街道等地方的油浸式电力变压器,如果发生泄漏

将会造成严重的环境污染^[2]。天然酯绝缘油是一种高燃点、环保型液体绝缘介质,其燃点高于300℃,已经达到难燃油的标准,防火安全性能突出,并具有良好的电气特性,在球盖电极及标准2.5mm油隙条件下击穿电压高达70~80kV,具备作为变压器设备内部绝缘冷却介质的基础。同时,天然酯绝缘油具有很好的吸水性,能够有效地吸收绝缘纸板中的水分,有利于缓解绝缘材料的老化,进而增加变压器的使用寿命。

基于以上天然酯绝缘油基础理化特性的研究成果,天然酯绝缘油正逐步应用于大型电力设备中^[3-4]。

1 概述

国外对天然酯绝缘油的研究已超过一个半世纪的历史,天然酯绝缘油用作电气设备的绝缘材料可

收稿日期:2019-08-31;修回日期:2019-10-08

作者简介:袁飞(1984),男,高级工程师,硕士,研究方向为电力系统及其自动化(E-mail) feiyuan_dd@163.com。

追溯到1858年亚麻籽油在电缆中的应用^[5]。早期的研究表明,天然酯绝缘油具有闪点高的优点,但其抗氧化性能差、黏度大、产能低,其用途局限于电力电容器。

随着矿物油大量使用后对环境危害的影响日益显现,为加强环境保护,美国在1990年颁布环保法令,严禁矿物绝缘油泄漏对环境造成污染。为解决日益重要的环保问题和满足可持续发展的要求,开发绿色环保的天然酯绝缘油变压器逐渐成为液体电介质研究的热点,并带动了各国再次研究新型天然酯绝缘油应用的高潮。2000年总部位于美国威斯康辛州密尔沃基的Cooper公司开发出Envirotemp FR3天然酯绝缘油^[6],M&I MATERIALS研制出MIDEL® eN^[7]。

2009年日本AE帕瓦株式会社通过对棕榈油进行改性,研制出不含任何降凝剂且闪点为186℃的低黏度棕榈油Palm Fatty Acid Ester(PFAE),作为天然酯绝缘油发展应用的另一个方向^[8]。

天然酯绝缘油主要来源于大豆、油菜籽、棕榈、椰子、油茶籽等,并在电力设备中得到了超过十年、上百万台的工程应用。国外开展天然酯绝缘油的研究较早,已形成相关技术与标准体系。

我国20世纪50年代初电力设备生产曾选用以大豆油为主的天然酯绝缘油,但由于受到精炼改性等方面的技术限制,其理化和电气特性不完全符合绝缘油的标准要求,且原材料短缺,因此限制了天然酯绝缘油的发展应用^[9-10]。

近些年来,随着经济和社会的不断发展,国内对环保和安全意识逐渐增强,天然酯绝缘油的研究与应用受到越来越多专家学者的重视,国内多家研究机构对天然酯绝缘油制备工艺及性能、天然酯绝缘油的油/纸复合特性、油中溶解气体分析等内容进行了深入研究,推动了多条天然酯绝缘油生产线的投运,并制定颁布了数项天然酯绝缘油相关国家及行业标准。

目前,国内市场应用比较广泛的天然酯绝缘油产品主要有广东卓原新材料有限公司生产的RAPO,河南省电力公司电力科学研究院研制的NP,武汉南瑞及湖北泽电生产的VinsOil以及嘉吉公司的FR3。

2 天然酯绝缘油性能

天然酯绝缘油和矿物油在分子构成和结构特征上具备相似性和差异性,宏观表现在理化特性和电气特性上的相似和差异,例如在外观上均为油状液体,具有一定的黏度,在纯净状态下都具有很高的电气强度,都具有冷却散热的功能;但是天然酯绝缘油

的凝点、闪点、运动黏度、介质损耗因数和介电常数都比矿物油的高,这些差异都是由于天然酯绝缘油和矿物油的分子构成和结构特征不同而造成的,从分子及原子角度入手,通过微观机理研究才能深入揭示天然酯绝缘油和矿物油这种相似性与差异性的原因。

天然酯绝缘油属于酯类油,是由一系列脂肪酸的甘油三酯组成,甘油三酯分子则由甘油基团和脂肪酸基团构成,不仅含有碳、氢两种原子,还含有氧原子。

2.1 天然酯绝缘油的理化特性

天然酯绝缘油的理化特性包括物理特性和化学特性。其中物理特性是其固有物理属性,主要有密度、运动黏度、凝点(倾点)等。国内市场上主流厂家的天然酯绝缘油物理特性检测值如表1所示。

表1 天然酯绝缘油物理特性参数

项目	RAPO	VinsOil	NP	FR3
密度(20℃)/ (kg/m ³)	0.92	0.91	0.91	0.92
运动黏度(40℃)/ (mm ² /s)	36.07	32.17	31.96	34.31
运动黏度(100℃)/ (mm ² /s)	8.26	7.68	7.66	8.17
闪点(开口)/℃	322	326	322	320
燃点/℃	357	355	350	360
倾点/℃	-21	-11	-11	-13

由表1可见,天然酯绝缘油在40℃时运动黏度约为33 mm²/s,同温度下矿物绝缘油的运动黏度仅为9.2 mm²/s,天然酯绝缘油运动黏度较矿物绝缘油的高。随着温度的升高,天然酯绝缘油与矿物绝缘油运动黏度的差距逐渐缩小。由于天然酯绝缘油运动黏度的大小影响变压器的散热冷却效果,天然酯绝缘油变压器散热设计时应重点考虑天然酯绝缘油与矿物绝缘油运动黏度差异而导致的影响。

天然酯绝缘油的化学特性主要有酸值、水分、腐蚀性硫、2-糠醛、氧化安定性等。国内市场上主流厂家的天然酯绝缘油化学特性检测值如表2所示。

表2 天然酯绝缘油化学特性参数

项目	RAPO	VinsOil	NP	FR3
酸值(KOH)/ (mg/g)	0.029	0.05	0.045	0.031
水分/(mg/L)	10.33	51.96	35	18.48
腐蚀性硫	非腐蚀性	非腐蚀性	非腐蚀性	非腐蚀性
2-糠醛/(mg/L)	0	0	0	0
氧化安定性	差	差	差	差

酸值表示油中有机酸的含量,可反映油的老化

情况。油中所含酸性产物会使油的导电性增高,降低油的绝缘性能,在运行温度较高时还会促使固体纤维质绝缘材料老化和造成腐蚀,缩短设备使用寿命。

绝缘油中水分的存在,会降低绝缘油的电气强度,绝缘油中的游离水在电场作用下发生极化,沿着电场分布形成电场小桥,使得介电强度降低。将绝缘油中水分控制在较低水平,一方面是防止温度降低时油中游离水的形成,另一方面也有利于控制变压器中固体纤维绝缘材料中的含水量,降低固体纤维绝缘材料的老化速率。

天然酯绝缘油与矿物绝缘油分子结构差异大,矿物绝缘油中含有一定量的不饱和烃、烷烃、芳香烃等烃类物质,属于憎水基团。而天然酯绝缘油的主要成分是甘油三酯,含有羟基和羰基等亲水基团,在相同温度下天然酯绝缘油的相对饱和含水量远远大于矿物绝缘油,其含水量达到 300 mg/L(20℃)时,标准条件下的击穿电压依然可保持在 60 kV 以上,仍然具有良好的电气特性。此外,在相同的条件下,

天然酯绝缘油吸收固体绝缘材料中水分的能力强于矿物绝缘油,使得绝缘纸板中的含水量保持在较低水平,有利于延长固体绝缘材料的使用寿命。

氧化安定性用于表征绝缘油抵抗氧气、温度等作用而保持其性能不发生永久变化的能力,是绝缘油的一项重要性能指标。氧化安定性是变压器油选择的主要依据,通常天然酯绝缘油氧化安定性差,需要添加抗氧化剂和金属离子钝化剂来提高其氧化安定性。抗氧化剂可以延缓天然酯绝缘油的氧化速度,延长其寿命以满足变压器对绝缘用油的要求。金属离子钝化剂可与多价金属离子络合后形成稳定的可溶性金属结合物,从而使金属离子失去氧化催化能力。

2.2 天然酯绝缘油的电气特性

绝缘油的电气特性主要包括击穿电压、体积电阻率、介质损耗因数等,这些电气特性直接影响绝缘油在油浸式电力设备中的应用,大量试验和理论研究表明天然酯绝缘油具有良好的电气特性。国内市场上主流厂家的天然酯绝缘油电气特性参数如表 3 所示。

表 3 天然酯绝缘油电气特性参数

项目	RAPO	VinsOil	NP	FR3
击穿电压/kV	81	80.2	80.1	80.2
介质损耗因数(tanδ)/%				
25℃	0.027	0.18	0.06	0.03
90℃	0.041 2	1.2	1.045	0.55
100℃	0.696	1.63	1.47	0.71
体积电阻率/(Ω·cm)				
25℃	4.80×10^{13}	9.15×10^{12}	1.56×10^{13}	4.92×10^{13}
90℃	5.09×10^{12}	7.80×10^{11}	1.12×10^{12}	3.73×10^{12}
100℃	3.06×10^{12}	6.27×10^{11}	9.15×10^{11}	2.88×10^{12}

介质损耗因数越大,介质温度越高,材料老化就越快,同时介质损耗所引起的温度不断升高会导致击穿,其特点为电压作用时间长,击穿电压较低。在实际应用中,由于天然酯绝缘油是脂肪酸甘油三酯的混合物,分子结构中存在羧基、酰基等极性基团,空间结构不对称,具有极性。因此,天然酯绝缘油的极性强度于矿物油,使得油品应用过程中介质损耗因数会发生大幅上升,然后保持稳定。

体积电阻率是反映油品受潮和极性物质影响程度的指标,尤其对油中离子电导损耗的反映最为灵敏,无论是酸性或者中性氧化产物,都会引起电导率的显著变化。在天然酯绝缘油的实际应用中,油品注入变压器后,油品电导率升高,导致变压器产品绝缘电阻下降,其体积电阻率先下降后逐步趋于稳定。

2.3 天然酯绝缘油的优势

天然酯绝缘油相对于传统的矿物绝缘油,其优势主要体现在以下几个方面:

(1)绿色环保。天然酯绝缘油的生物降解率高(大于 95%),可自行降解,不会对土地、水源等造成污染,适用于水源地、农田、景区、街道等环境敏感地区。

(2)节约能源。天然酯绝缘油来源于各种植物,可有效降低对石油产品的依赖,避免石油产量下降而引发的能源紧缺。

(3)防火安全性能高。天然酯绝缘油属于 K 级绝缘液体,具备优异的抗燃特性,适用于人口密集地区。

2.4 天然酯绝缘油的局限性

目前天然酯绝缘油的应用仍存在一定的局限

性:①天然酯绝缘油较矿物绝缘油价格高 1.5 ~ 3 倍,价格偏高;②天然酯绝缘油黏度较大,不利于散热;③天然酯绝缘油抗氧化能力差,在使用环节需采取密封措施,防止天然酯绝缘油氧化。

3 天然酯绝缘油应用于电力设备中的设计要点

当天然酯绝缘油应用于电力设备中时,最重要的就是在保证安全可靠运行的同时,保证其使用寿命不低于传统的油浸式设备,例如油浸式电力变压器、油浸式套管、电力电容器等,因此在基于天然酯绝缘油的理化和电气特性方面,需从以下几个方面对油浸式电力设备的设计进行修正。

3.1 电气绝缘设计及配合

天然酯绝缘油应用的电力设备设计中,电气绝缘设计主要取决于油纸绝缘配合,可以从以下几个方面进行考虑:

(1) 介电常数

表 4 对比了天然酯绝缘油、矿物绝缘油及油浸绝缘纸板的介电常数。由表 4 可见,天然酯绝缘油的相对介电常数大于矿物绝缘油,更接近于油浸绝缘纸板,因此在工频交流电压下,天然酯绝缘油油纸绝缘系统中的电场分布更加均匀,这有益于天然酯绝缘油在特定的绝缘结构下承受更高的电压。

表 4 天然酯绝缘油、矿物绝缘油及油浸绝缘纸板的介电常数 (25 °C)

油品	纸板	纯油
矿物绝缘油	4.5	2.2
天然酯绝缘油	4.6	3.2

(2) 工频耐压

绝缘油击穿电压的测定是一个非常有效的衡量绝缘液体耐压特性的参数,其主要受到体积效应的影响,同时又与绝缘油的纯净度、湿度等相关。目前未使用过的新型矿物油可根据 GB 2536 (IEC 60156) 的标准考核其绝缘强度。表 5 为绝缘油 AC 击穿电压对比。

表 5 绝缘油 AC 击穿电压的对比 kV

试验	矿物绝缘油	天然酯绝缘油
IEC 60156 (2.5 mm)	70	75
ASTM 1816 (1 mm)	-	37
ASTM 1816 (2 mm)	60	76
ASTM D877	55	46

(3) 不同含水量下的耐电场强度

天然酯绝缘油与矿物绝缘油分子结构不同,矿物绝缘油中含有一定量的不饱和烃、烷烃、芳香烃等物质,烃类物质属于憎水基团^[11-12]。而天然酯绝缘油的主要成分是甘油三酯,甘油三酯中含有羟基和

羰基等亲水基团,在相同温度下天然酯绝缘油的相对饱和含水量远远大于矿物绝缘油,其含水量达到 250 mg/kg 时,击穿电压 (2.5 mm) 保持在 75 kV 以上,具有良好的电气性能。

(4) 电压等级范围

天然酯绝缘油变压器在国外已研制成功并挂网运行的最高电压等级为 420 kV,而在国内 10、35、110、220 kV 天然酯绝缘油变压器已研制成功,目前正在逐步推广应用。

3.2 冷却结构设计及温升控制

变压器中热量的传递方式主要由绝缘油的热传导和对流来实现,其中对流主要是通过液体的流动来实现热量的转移,与绝缘液体的黏度系数、比热容、热膨胀率相关,其中黏度系数是一个非常重要的参数。天然酯绝缘油的动力黏度随温度变化趋势如图 1 所示。

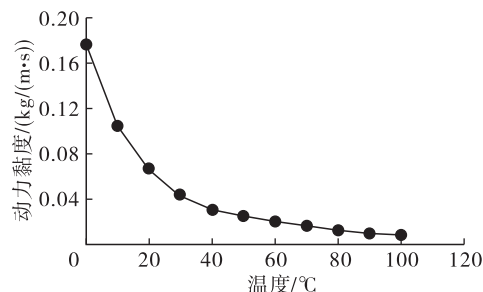


图 1 天然酯绝缘油动力黏度随温度变化曲线

变压器在正常的工作温度下,天然酯绝缘油的黏度系数大于矿物油,因此天然酯绝缘油的流动性更差,在相同的冷却结构及热量条件下该特性将加大变压器顶层与底层的绝缘油温度差,尤其当变压器采用自然油循环的冷却方式时,上述温度差特性最为明显。而采用强油循环的冷却方式时,选择适用于高黏度绝缘液体的油泵并设定合适的功率值,将大幅改善由于天然酯绝缘油的黏度系数高而造成的散热不利的影

4 结论

天然酯绝缘油具有燃点高、环保特性好等突出优点,但也具备氧化安定性较差、运动黏度较大等缺点,不同型号的天然酯绝缘油的理化、电气特性差距较小。天然酯绝缘油应用于电力设备中时,在防火安全及环保特性上较传统油浸式电力设备具有较大优势,其缺点主要在于对工艺的要求较高,并且目前的价格较为高昂,影响了天然酯绝缘油的进一步推广和应用。此外,天然酯绝缘油的标准体系及应用规程尚未完全建立,未来需进一步开展天然酯绝缘油的相关技术标准体系建设。

(下转第 68 页)

- 花生籽粒中邻苯二甲酸酯的分布特征[J]. 应用生态学报, 2013, 24(12):3523-3530.
- [7] 林琳, 孙敬敬, 张文斌, 等. 花生油加工与贮藏过程中的主要安全问题研究[J]. 食品安全质量检测学报, 2019, 10(9):2456-2461.
- [8] 刘玉兰, 张明明, 朱远坤, 等. 储存条件对塑料瓶装大豆油中塑化剂含量影响的研究[J]. 中国油脂, 2015, 40(6):43-48.
- [9] 屈蓉, 吴先富, 马玲云, 等. 邻苯二甲酸酯法规、测试标准及分析方法研究概述[J]. 药物分析杂志, 2013, 33(9):1471-1479.
- [10] 刘玉兰, 张明明, 杨金强, 等. 水蒸汽蒸馏法对油脂中DBP和DEHP脱除效果的研究[J]. 现代食品科技, 2017, 33(5):176-182.
- [11] 霍明昕, 宋郭静, 杨武, 等. 水环境中邻苯二甲酸酯去除研究进展[J]. 科技导报, 2013, 31(20):74-79.
- [12] 赵曼, 马传国, 陈小威, 等. 食用油脂生产过程中邻苯二甲酸酯类的迁移规律及其脱除方法的研究进展[J]. 中国油脂, 2019, 44(4):86-90.
- [13] 张明明, 刘玉兰, 杨金强, 等. 油脂中邻苯二甲酸酯类塑化剂的吸附脱除研究[J]. 粮油食品科技, 2015, 23(5):32-36.
- [14] 张乐忠, 胡家朋, 赵升云, 等. 活性炭改性研究新进展[J]. 材料导报, 2016, 23:435-438.
- [15] 孙倩, 方琴, 陈玉婷, 等. 活性炭表面化学改性技术的研究进展与展望[J]. 广东化工, 2012, 39(9):18-19.
- [16] 舒玲, 安毅, 王晓晗, 等. 选择吸附性活性炭颗粒的制备及性能[J]. 浙江大学学报(农业与生命科学版), 2015, 41(1):111-118.
- [17] LI L, SUN Q J, XIN S G, et al. Detection of phthalate esters from plastic packaging materials into edible oil by gas chromatography-mass[J]. Appl Mech Mater, 2013, 395/396:355-358.
- [18] VENKATA MOHAN S, SHAILAJA S, RAMA KRISHNA M, et al. Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: a kinetic study[J]. J Hazard Mater, 2007, 146(1/2):278-282.
- [19] XIE H J, MA Q, TAN W, et al. Adsorption of phthalate esters (PAEs) from aqueous solution onto activated carbons from *Softstem bulrush* [J]. Adv Mater Res, 2011, 152/153:791-796.
- [20] 熊进, 汪海波, 欧其语, 等. 草鱼鱼鳞对对苯二酚的吸附特性及其机理[J]. 食品科学, 2011, 32(21):118-122.
- [21] ZHOU X Y, WEI J F, ZHANG H, et al. Adsorption of phthalic acid esters (PAEs) by amphiphilic polypropylene nonwoven from aqueous solution: the study of hydrophilic and hydrophobic microdomain [J]. J Hazard Mater, 2014, 273:61-69.
- [22] 张鹏伟, 王郑, 余丹, 等. 银杏叶粉末活性炭对水中DBP的吸附效能与机理[J]. 湖北农业科学, 2013, 52(10):2290-2294.
- [23] ZHANG H, FANG D L, KONG Z Y, et al. Enhanced adsorption of phthalic acid esters (PAEs) from aqueous solution by alkylbenzene-functionalized polypropylene nonwoven and its adsorption mechanism insight [J]. Chem Eng J, 2018, 331:406-415.
- [24] 黄彬. 污泥基吸附剂对邻苯二甲酸二甲酯(DMP)吸附性能研究[D]. 广州:广州大学, 2016.

(上接第61页)

目前,我国天然酯绝缘油的应用虽正处于初期阶段,但天然酯绝缘油的制备工艺及技术已达到了世界先进水平,且天然酯绝缘油来源广泛,可利用转基因技术大量种植油料作物获得,提高产量后,可降低天然酯绝缘油的生产成本。因此,天然酯绝缘油将具有十分广阔的市场应用前景与良好的社会、经济效益。

参考文献:

- [1] MCSHANE C P, RAPP K J, CORKARAN J L, et al. Aging of kraft paper in natural ester dielectric fluid[C]//Proceeding of 14th ICDL. Austria, Graz: IEEE, 2002:173-180.
- [2] OOMMEN T V. Vegetable oils for liquid-filled transformers[J]. IEEE Electr Insul M, 2002, 18(1):6-11.
- [3] 李晓虎, 李剑, 孙才新, 等. 植物油中提取的环保液体绝缘材料[J]. 重庆大学学报(自然科学版), 2005, 28(1):36-41.
- [4] 张召涛. 植物绝缘油中特征气体及油纸吸湿特性与纳米粒子分散稳定性研究[D]. 重庆:重庆大学, 2012.
- [5] 刘光祺. 可再生变压器用植物绝缘油的性能研究[D]. 西安:西安交通大学, 2013.
- [6] MCSHANE C P. Vegetable oil based dielectric coolants [J]. IEEE Ind Appl Mag, 2002, 8(3):34-41.
- [7] 向清, 李亚飞, 王伟, 等. 植物绝缘油浸纸板电气性能的研究[J]. 高压电器, 2017, 53(11):127-131.
- [8] OHKI Y. News from Japan [J]. IEEE Electr Insul M, 2011, 27(3):55-57.
- [9] 刘光祺, 钟力生, 于钦学, 等. 植物绝缘油研究现状[J]. 绝缘材料, 2012, 45(3):34-39.
- [10] 李剑, 姚舒瀚, 杜斌, 等. 植物绝缘油及其应用研究关键问题分析与展望[J]. 高电压技术, 2015, 41(2):353-363.
- [11] 党剑亮. 典型故障下菜籽绝缘油中溶解气体的研究[D]. 重庆:重庆大学, 2007.
- [12] 蔡胜伟, 王飞鹏, 陈程, 等. 植物绝缘油击穿放电故障特征气体分析[J]. 重庆大学学报, 2017, 40(12):52-58.