

POLITECHNIKA POZNAŃSKA
WYDZIAŁ INŻYNIERII ŚRODOWISKA I ENERGETYKI
INSTYTUT ELEKTROENERGETYKI



Autoreferat rozprawy doktorskiej

**Wpływ warunków starzenia estru naturalnego na jego właściwości
w aspekcie wydłużenia czasu eksploatacji
układu izolacyjnego transformatora energetycznego**

mgr inż. Dominika Szcześniak

Promotor: dr hab. inż. Piotr Przybyłek, prof. PP

Poznań, 2025

Spis treści

1. Wprowadzenie	3
2. Hipotezy badawcze i zakres prac.....	4
3. Wybrane wyniki badań i wnioski	5
3.1. Starzenie hydrolityczne estru naturalnego.....	5
3.2. Starzenie oksydacyjne estru naturalnego.....	7
3.3. Wpływ starzenia hydrolitycznego i oksydacyjnego na strukturę chemiczną estru naturalnego	8
3.4. Wpływ starzenia hydrolitycznego i oksydacyjnego na rozpuszczalność wody w estrze i krzywe równowagi zawilgocenia w układzie papier-ester	11
3.5. Porównanie procesu starzenia izolacji celulozowej impregnowanej olejem mineralnym lub estrem naturalnym	14
3.6. Nanomodyfikacja estru naturalnego przy użyciu fulerenu C ₆₀ w celu poprawy jego stabilności oksydacyjnej	17
4. Podsumowanie.....	20
Literatura	22

1. Wprowadzenie

Od około 30 lat w sektorze elektroenergetycznym obserwuje się rosnący nacisk na rozwój technologii zrównoważonych i przyjaznych dla środowiska, co stanowi istotny impuls do poszukiwania alternatywnych dla oleju mineralnego cieczy elektroizolacyjnych. Jedną z tego typu cieczy jest ester naturalny. Początek badań nad jego zastosowaniem przypada na lata 90. XX wieku [1]. Za wykorzystaniem tej cieczy do celów elektroizolacyjnych przemawia szereg zalet, m.in. wysoka biodegradowalność, pozyskiwanie z odnawialnych surowców, znacznie wyższa temperatura zapłonu i palenia par w porównaniu do oleju mineralnego, a także dobre właściwości elektroizolacyjne [2]. Historia stosowania estrów naturalnych w transformatorach jest stosunkowo krótka i obejmuje niespełna trzy dekady. Okres ten nie pozwolił na pełne poznanie właściwości tej cieczy, szczególnie tych, które ulegają zmianom pod wpływem różnych procesów starzenia. Choć istnieją już normy i broszury techniczne [3-5], w których sprecyzowano zarówno wymagania dotyczące stosowania estrów naturalnych w transformatorach energetycznych, jak i metody oceny ich właściwości np. stabilności oksydacyjnej [6], to nadal istnieje potrzeba prowadzenia badań nad zmiennością właściwości tych cieczy w czasie oraz wpływu tych zmian na kondycję całego układu izolacyjnego. Wynika to między innymi z faktu, że estry naturalne pozyskiwane są z bardzo szerokiej gamy surowców, co prowadzi do dużej różnorodności zawartych w nich kwasów tłuszczowych. Rodzaj tych związków chemicznych istotnie wpływa na właściwości cieczy, takie jak lepkość, stabilność oksydacyjną czy temperaturę płynięcia. W związku z tym istnieje potrzeba dalszego prowadzenia systematycznych badań nad tym, jak właściwości estrów zmieniają się pod wpływem różnych warunków starzenia i jaki wpływ mają te zmiany na stan techniczny układu izolacyjnego.

W kontekście procesów starzenia estrów naturalnych zauważalna jest istotna luka badawcza. O ile mechanizm i skutki oksydacji tych cieczy są stosunkowo dobrze poznane, to proces hydrolizy – czyli reakcja estru z wodą – pozostaje wciąż niewystarczająco opisany. Oba mechanizmy starzenia prowadzą do wzrostu liczby kwasowej estru, która w praktyce jest powszechnie stosowanym wskaźnikiem oceny stanu cieczy izolacyjnej. Jednak interpretacja tego wzrostu bywa problematyczna, gdyż wysoka liczba kwasowa jest często utożsamiana z zaawansowanym procesem oksydacji. Proces ten wiąże się z pogorszeniem właściwości elektrycznych estru, co może skutkować przedwczesnym wycofaniem cieczy z eksploatacji. Tymczasem przyczyną wysokiej wartości liczby kwasowej może być hydroliza, której wpływ na właściwości estru nie musi być tak destruktywny jak w przypadku utleniania. W związku z tym, w pracy podjęto badania, których wyniki mają być podstawą do dogłębnego zrozumienia mechanizmów starzenia estru i wpływu procesów utleniania i hydrolizy na jego właściwości, co jest kluczowe dla rzetelnej diagnostyki estrów naturalnych oraz izolacji celulozowej impregnowanej tymi cieczami. Zaobserwowany podczas badań rekonesansowych ubytek wody w estrze związany z jego hydrolizą stał się dla autorki pracy motywacją do podjęcia badań związanych z porównaniem dynamiki starzenia izolacji celulozowej impregnowanej olejem mineralnym i estrem naturalnym. Z kolei wyniki badań właściwości estru poddanego procesowi utleniania skłoniły autorkę do sprawdzenia antyoksydacyjnych właściwości fulerenu C_{60} w kontekście spowolnienia procesu starzenia estru naturalnego.

Szczegółowa analiza literatury, przeprowadzona w pierwszych pięciu rozdziałach pracy, pozwoliła na zidentyfikowanie luk badawczych dotyczących zmian właściwości estru naturalnego wynikających z procesów jego starzenia. Na tej podstawie sformułowano hipotezy oraz określono cele badawcze.

2. Hipotezy badawcze i zakres prac

Na podstawie analizy literatury przeprowadzonej w części teoretycznej rozprawy doktorskiej stwierdzono, że krótki okres gromadzenia doświadczeń związanych z eksploatacją transformatorów energetycznych wypełnionych estrami naturalnymi nie umożliwił dostatecznie dobrego poznania mechanizmów starzenia estrów i materiałów celulozowych nimi impregnowanych. Stanowi to ograniczenie w ich użytkowaniu na szeroką skalę. Ponadto informacje zawarte w literaturze naukowej nie wyczerpują zagadnień związanych z hydrolitycznym i oksydacyjnym mechanizmem starzenia estrów, co może prowadzić do błędnej interpretacji wyników badań diagnostycznych tych cieczy, szczególnie w przypadku analizy liczby kwasowej estru. Stwierdzono, że zasadne jest poznanie mechanizmów starzenia estru naturalnego ze szczególnym uwzględnieniem zmian zachodzących w trakcie tych procesów w obrębie jego struktury chemicznej, które z kolei wpływają na właściwości estru istotne z punktu widzenia eksploatacji transformatora. Omówiona w części teoretycznej pracy wysoka rozpuszczalność wody w estrze jak również proces jego hydrolitycznego starzenia stały się inspiracją do przeprowadzenia analizy potencjału estru naturalnego do spowolnienia procesu depolimeryzacji izolacji celulozowej. W oparciu o analizę literatury i szereg badań rekonesansowych postawiono następującą hipotezę.

Hipoteza 1

Warunki starzenia estru naturalnego w sposób decydujący mogą wpłynąć na strukturę chemiczną estru naturalnego, a co za tym idzie, również na jego właściwości istotne z punktu widzenia eksploatacji transformatora energetycznego. Przy czym procesy starzenia oksydacyjnego i hydrolitycznego estru naturalnego mogą w diametralnie różny sposób wpływać na te właściwości, w pierwszym przypadku całkowicie dyskwalifikując ciecz z dalszego użytkowania, a w drugim przypadku przyczyniać się nawet do wydłużenia czasu eksploatacji jednostki poprzez osuszanie układu izolacyjnego.

Ponadto na bazie analizy literatury wskazano, że jednym z głównych ograniczeń w stosowaniu estru naturalnego na szeroką skalę jest jego słaba stabilność oksydacyjna. W oparciu o dane literaturowe wskazujące na możliwość rozpuszczenia nanocząsteczek fulerenu w estrze naturalnym i omówiony w rozprawie jego potencjał antyoksydacyjny postawiono następującą hipotezę.

Hipoteza 2

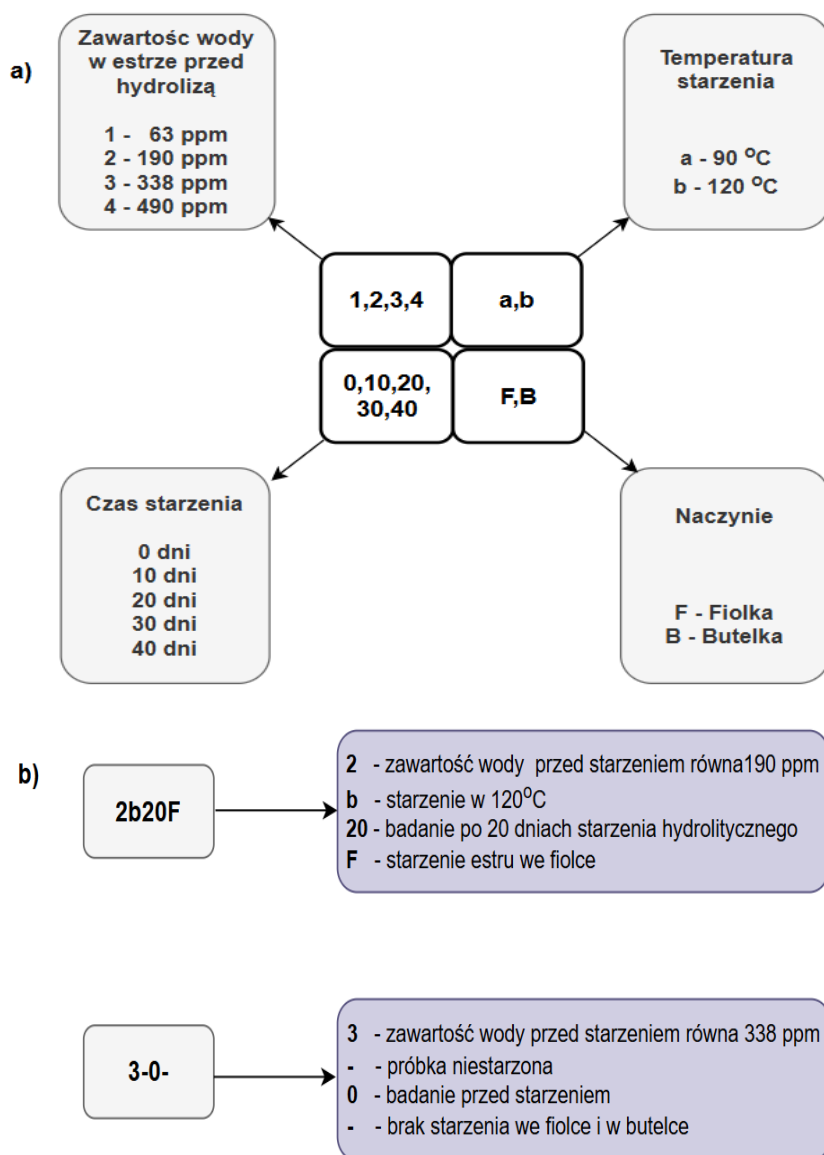
Istnieje możliwość poprawy stabilności oksydacyjnej estru naturalnego poprzez jego nanomodyfikację przy użyciu fulerenu C₆₀, który pełni rolę inhibitora procesu utleniania.

W części eksperymentalnej pracy przedstawiono wyniki szeroko zakrojonych prac badawczych mających na celu udowodnienie wyżej przedstawionych hipotez.

3. Wybrane wyniki badań i wnioski

3.1. Starzenie hydrolityczne estru naturalnego

Starzenie hydrolityczne estru naturalnego zostało przeprowadzone w celu analizy wpływu tego typu degradacji na zmianę jego właściwości fizykochemicznych i elektrycznych. Do starzenia hydrolitycznego przygotowano ester naturalny FR3 o czterech początkowych poziomach zawartości wody równych 63 ppm, 187 ppm, 338 ppm i 491 ppm. Starzenie estru było prowadzone w temperaturze 90 °C i 120 °C przez czas 10, 20 30 i 40 dni we fiolkach oraz w butelkach. Z uwagi na mnogość wariantów starzenia hydrolitycznego zastosowano oznaczenia próbek jak na rysunku 3.1. Uzyskane wyniki pomiarów porównane zostały z wartościami kryterialnymi dla tej cieczy określonymi w normie IEC 62975:2024 [4].



Rys. 3.1. Oznaczenia próbek;
a) wyjaśnienie oznaczenia próbek estru naturalnego, b) przykład

W tablicy 3.1 przedstawiono oznaczenia komórek dla tablicy 3.2, które korespondują ze stanem estru naturalnego.

Tablica 3.1. Wyjaśnienie oznaczeń kolorów komórek w tablicy 3.2

Kolor komórki	Stan estru naturalnego wg normy IEC 62975
	dobry
	średni
	zły
	brak danych

W tablicy 3.2 przedstawiono porównanie właściwości estru naturalnego o różnym początkowym poziomie zawartości wody przed starzeniem i po upływie 40 dni starzenia hydrolitycznego prowadzonego w temperaturze 120 °C.

Tablica 3.2. Zestawienie wyników właściwości estru przed i po procesie starzenia hydrolitycznego w temperaturze 120°C

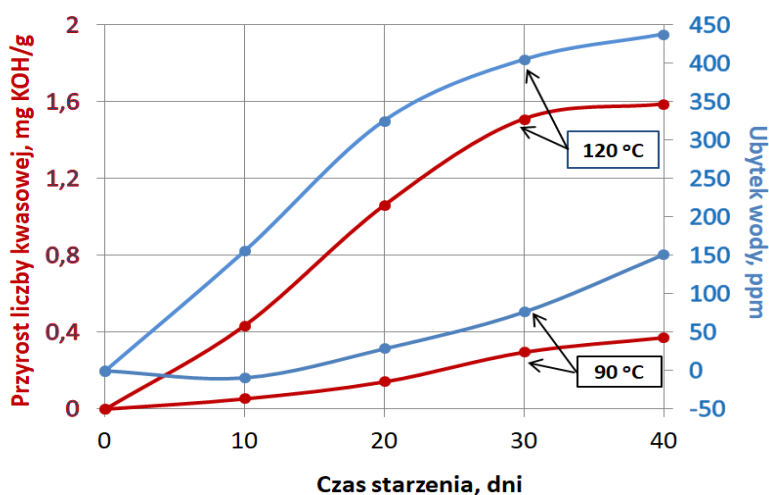
Oznaczenie próbki	1-0-	1b40B	2-0-	2b40B	3-0-	3b40B	4-0-	4b40B
Czas starzenia, dni	0	40	0	40	0	40	0	40
Zawartość wody, ppm	63 ±3	48 ±3	187 ±6	45 ±3	338 ±8	66 ±3	491 ±10	33 ±2
Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,03 ±0,02	0,25 ±0,04	0,03 ±0,02	0,62 ±0,04	0,03 ±0,02	1,01 ±0,05	0,03 ±0,02	1,42 ±0,05
Lepkość kinematyczna dla 40 °C, mm ² /s	33,0 ±6,3	33,5 ±6,4	33,1 ±6,4	33,6 ±6,4	33,0 ±6,3	34,3 ±6,4	33,0 ±6,3	33,6 ±6,4
Napięcie międzyfazowe, mN/m	24,3	23,4	24,1	22,8	24,0	21,7	23,6	21,2
Napięcie przebicia, kV	63,7	70,0	56,5	60,9	46,7	55,5	36,8	59,2
Współczynnik strat dielektrycznych dla 50 °C, 90 °C*, %	0,27	0,63	0,33	0,67	0,28	1,52	0,34	0,94
								5,49*
Rezystywność dla 50 °C, GΩm	57,5	22,1	49,0	19,6	52,0	8,3	42,1	13,7
Przenikalność elektryczna, -	3,05	3,06	3,07	3,06	3,07	3,07	3,06	3,07

Proces hydrolizy estru naturalnego jest mechanizmem starzenia, który wykazuje pewne pozytywne skutki dla właściwości tej cieczy elektroizolacyjnej. Główną oznaką tego procesu jest ubytek wody, który wynika z reakcji wody z resztami kwasów tłuszczowych estru naturalnego. Prowadzi to do wzrostu liczby kwasowej estru, której wartość przekracza wartości kryterialne, jednak w wyniku zmniejszania zawartości wody poprawie ulega napięcie przebicia.

Analizując dane przedstawione w tablicy 3.2 zaobserwowano, że po 40 dniach starzenia zawartość wody we wszystkich przygotowanych próbkach estru, niezależnie od ich początkowej zawartości wody, była na zbliżonym poziomie. Nasuwa to zatem pytanie czy istnieje graniczna ilość wody, poniżej której proces hydrolizy zostaje zatrzymany. Należy

podkreślić, że proces hydrolizy prowadzony w temperaturze 120 °C nie wpływa zasadniczo na napięcie międzyfazowe oraz lepkość, co ma związek z produktami reakcji hydrolizy estru. Głównymi produktami tej reakcji są długolącuchowe kwasy słabe i niepolarne, które nie wpływają na napięcie międzyfazowe. Natomiast lepkość estru pozostaje praktycznie niezmieniona w procesie starzenia, co wynika z braku wysycania wiązań podwójnych w jego strukturze.

Na podstawie wyników badań zawartości wody oraz liczby kwasowej estru naturalnego starzonego we fiolkach dla temperatury 90 °C i 120 °C sporządzono rysunek 3.2, który umożliwia porównanie dynamiki procesu hydrolizy estru naturalnego w zależności od czasu dla obu temperatur.



Rys. 3.2. Przyrost liczby kwasowej i ubytek wody w estrze naturalnym w czasie starzenia hydrolitycznego w temperaturze 90 °C i 120 °C

Największa intensywność procesu hydrolizy została zaobserwowana w trakcie pierwszych 20 dni starzenia w temperaturze 120 °C. Ponadto zauważono, że prowadzenie procesu hydrolizy w temperaturze 120 °C prowadzi prawie do trzykrotnie wyższego ubytku zawartości wody niż w temperaturze 90 °C. Oznacza to, że intensywność tego procesu jest silnie zależna od temperatury.

3.2. Starzenie oksydacyjne estru naturalnego

Celem przeprowadzonego starzenia oksydacyjnego estru naturalnego była ocena wpływu tego rodzaju degradacji na jego właściwości fizykochemiczne i elektryczne. Podobnie jak w przypadku właściwości estru po procesie hydrolizy, tak i dla procesu utleniania, wyniki pomiarów zostały odniesione do stanu estru naturalnego zgodnie z przedziałami wartości kryterialnych dla tej cieczy określonymi w normie IEC 62975:2024 [4]. Celem tego zabiegu było sprawdzenie czy produkty starzenia oksydacyjnego estru naturalnego wpływają na właściwości tej cieczy istotne z punktu widzenia eksploatacji i bezpieczeństwa pracy transformatora. Do procesu starzenia oksydacyjnego przygotowano ester naturalny o niskiej zawartości wody, tak aby ograniczyć możliwość reakcji hydrolizy. Ester naturalny starzono w temperaturze 120 °C. Starzenie odbywało się w układzie otwartym z dostępem powietrza i trwało 40 dni, w trakcie których co 10 dni pobierano próbkę estru w celu wykonania badań właściwości tej cieczy. W tablicy 3.3 przedstawiono wyniki badań.

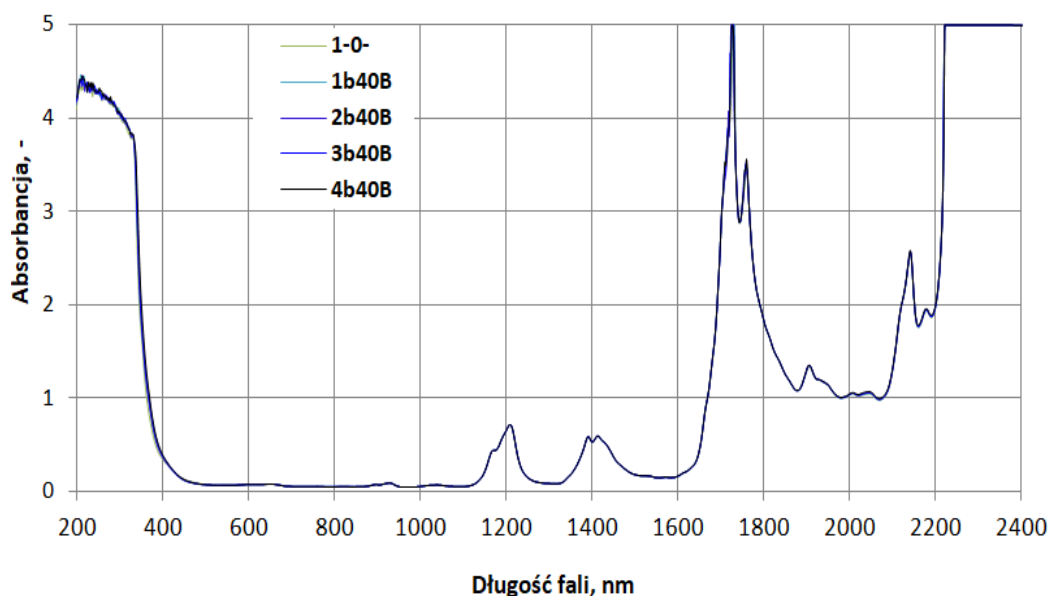
Tablica 3.3. Wyniki badań właściwości estru przed starzeniem i po 10, 20, 30 i 40 dniach starzenia oksydacyjnego w temperaturze 120 °C

Czas starzenia, dni	0	10	20	30	40
Zawartość wody, ppm	77±4	84±4	76±4	87±4	101±4
Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,03 ±0,02	0,30 ±0,02	0,79 ±0,03	1,26 ±0,03	1,85 ±0,07
Lepkość kinematyczna dla 40 °C, mm ² /s	33,2±6,4	42,4±8,1	53,6±10,3	74,3±14,2	133,9±25,7
Napięcie międzyfazowe, mN/m	24,3	-	-	-	14,7
Napięcie przebicia, kV	63,0	-	-	-	52
Współczynnik strat dielektrycznych dla 50 °C i 90 °C*, %	0,29	1,01	1,47	2,09	2,43
	1,11*				13,40*
Rezystywność dla 50 °C, GΩm	49,9	12,9	8,4	5,6	4,9
Przenikalność elektryczna, -	3,06	3,21	3,23	3,32	3,52

Zasadnicza różnica w starzeniu hydrolitycznym i oksydacyjnym wynika z różnych produktów starzenia generowanych w obu procesach. W przypadku utleniania wzrost liczby kwasowej estru wynika z obecności kwasów tłuszczowych, które powstają w wyniku skracania łańcucha węglowodorowego estru naturalnego. Ponadto dochodzi do wysycania wiązań podwójnych w tych kwasach, co przekłada się na radykalny wzrost lepkości powyżej wartości kryterialnej. Pogorszenie właściwości estru takich jak napięcie przebicia, współczynnik strat dielektrycznych oraz rezystywność w wyniku utleniania świadczy o dużej aktywności chemicznej produktów tego procesu. Ponadto znaczny spadek wartości napięcia międzyfazowego oraz wzrost przenikalności elektrycznej estru naturalnego może wskazywać również na polarny charakter produktów utleniania estru. Wyniki badań analizy profilu kwasów tłuszczowych oraz pomiarów spektrofotometrycznych, przedstawione w punkcie 3.3, pozwoliły na zidentyfikowanie rodzaju produktów starzenia zarówno hydrolitycznego jak i oksydacyjnego.

3.3. Wpływ starzenia hydrolitycznego i oksydacyjnego na strukturę chemiczną estru naturalnego

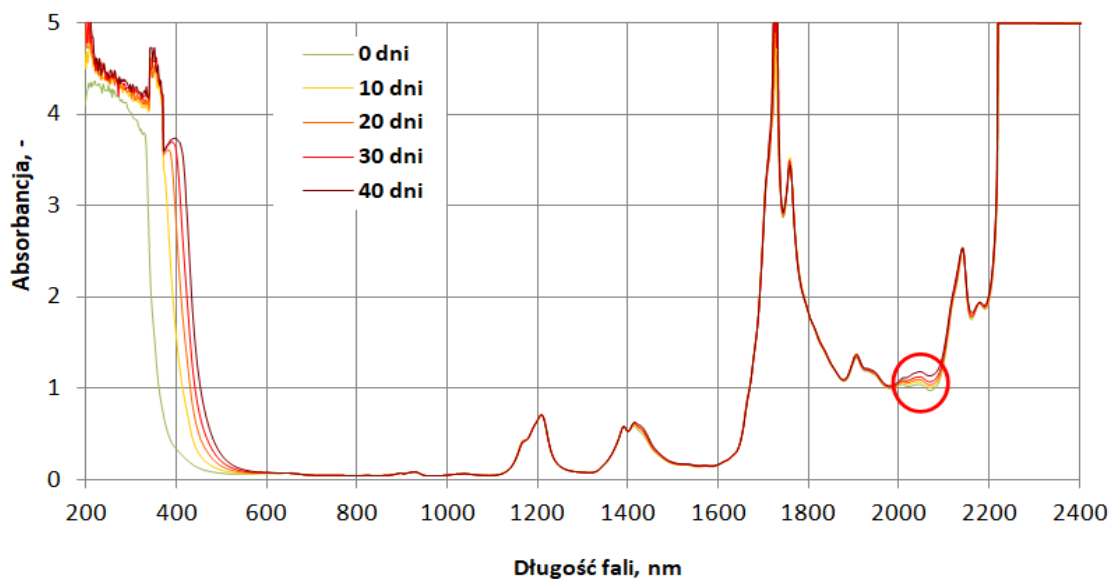
W celu analizy zmian struktury chemicznej estru naturalnego zachodzących w trakcie starzenia hydrolitycznego oraz oksydacyjnego przeprowadzono badania spektrofotometryczne widma absorbancji estru naturalnego w zakresie długości fali od 200 nm do 2400 nm. Tego rodzaju pomiary pozwalają na potwierdzenie zmiany barwy estru, co jest widoczne jako wzrost absorbancji w widzialnym zakresie długości fali. Ponadto dla przedziału długości fali od 2000 nm do 2100 nm możliwe jest również zaobserwowanie obecności wiązania karbonylowego C=O, charakterystycznego dla aldehydów i ketonów zaliczanych do produktów oksydacyjnego starzenia estru. Na rysunku 3.3 przedstawiono absorbancję w zależności od długości fali dla estru naturalnego po starzeniu hydrolitycznym dla każdego poziomu początkowej zawartości wody.



Rys. 3.3. Absorbancja w zakresie długości fali od 200 nm do 2400 nm dla estru naturalnego przed starzeniem (1-0-) i estru o różnej początkowej zawartości wody (1b40B, 2b40B, 3b40B, 4b40B) po 40 dniach starzenia hydrolitycznego w temperaturze 120 °C

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że widma absorbancji dla estru niestarzonego oraz dla próbek estru o różnym początkowym poziomie zawilgocenia poddanych procesowi starzenia pokrywają się. Fakt ten świadczy, że nie doszło do radykalnych zmian struktury chemicznej estru naturalnego po procesie starzenia hydrolitycznego widocznych w zakresie spektrofotometrii NIR-Vis-UV.

Dla procesu starzenia oksydacyjnego zmiany struktury chemicznej estru naturalnego były kontrolowane za pomocą pomiarów widma absorbancji wykonywanych co 10 dni starzenia. Wszystkie uzyskane widma absorbancji wykonywane dla estru naturalnego po 10, 20, 30 i 40 dniach starzenia zostały zestawione wraz z widmem absorbancji dla estru naturalnego niestarzonego na rysunku 3.4.



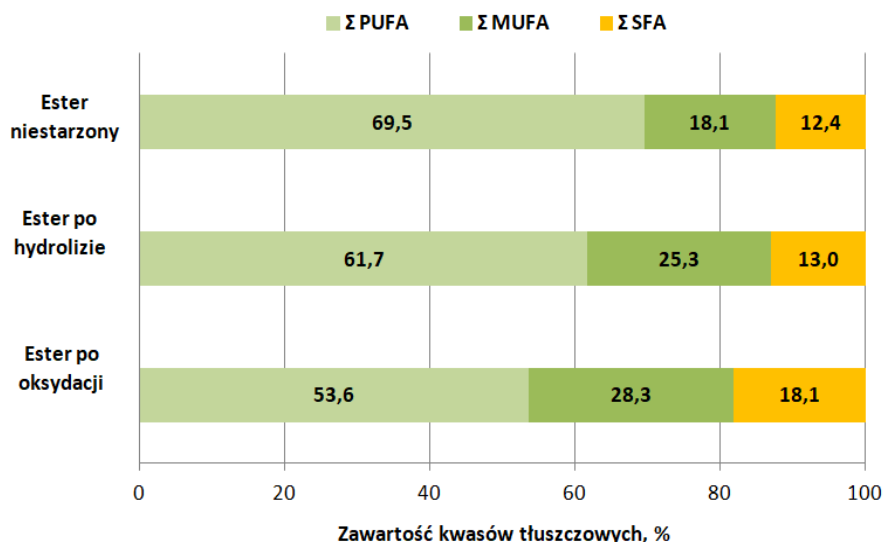
Rys. 3.4. Widma absorbancji w zakresie długości fali od 200 nm do 2400 nm dla estru naturalnego niestarzonego (0 dni) oraz dla estru naturalnego po 10, 20, 30 i 40 dniach starzenia oksydacyjnego w temperaturze 120 °C

Pomiary widm absorbancji dla estru po 10, 20, 30 i 40 dniach starzenia wykazały systematyczny wzrost absorbancji w zakresie długości fali od 380 nm do 600 nm w porównaniu z próbką niestarszoną, co świadczy o zwiększonej zdolności pochłaniania promieniowania w tym obszarze spektralnym długości fali. Fakt ten koresponduje ze zmianą barwy estru w kierunku ciemniejszych odcieni i jednocześnie stanowi dowód na postępujący proces utleniania. Ponadto dla tych samych próbek estru odnotowano sukcesywny wzrost absorbancji w zakresie długości fali od 2000 nm do 2100 nm, co zostało zaznaczone na rysunku 3.4 czerwonym okręgiem. Świadczy to o zwiększającej się liczbie wiązań karbonylowych C=O i wskazuje na tworzenie się produktów starzenia takich jak ketony i aldehydy. Obecność tych związków chemicznych jest charakterystyczna dla procesu utleniania estru naturalnego. Na podstawie wyżej przedstawionych wniosków można stwierdzić, że widma absorbancji estru naturalnego mogą posłużyć do rozróżnienia obu mechanizmów starzenia tej cieczy.

Dla wybranych próbek estru naturalnego przed procesem starzenia oraz po procesie starzenia hydrolitycznego oraz oksydacyjnego przeprowadzono analizę składu kwasów tłuszczowych. Do badań wytypowano ester naturalny niestarszony (1-0-) oraz dwie próbki estru po 40 dniach starzenia w temperaturze 120 °C – ester naturalny o najwyższej początkowej zawartości wody po procesie starzenia hydrolitycznego (4b40B) oraz ester naturalny po starzeniu oksydacyjnym (40 dni). W tabelicy 3.4 przedstawiono procentową zawartość wybranych kwasów tłuszczowych w strukturze estru naturalnego przed starzeniem oraz po starzeniu hydrolitycznym i oksydacyjnym. Kolorem **pomarańczowym** oznaczono kwasy nasycone, kolorem **ciemnozielonym** kwasy jednonienasycone oraz kolorem **jasnozielonym** kwasy wielonienasycone. Następnie na rysunku 3.5 zestawiono procentową zawartość kwasów nasyconych, jedno i wielonienasyconych w estrze niestarszonym oraz po procesie hydrolizy i utleniania.

Tablica 3.4. Zawartość wybranych kwasów tłuszczowych w estrze naturalnym przed starzeniem oraz po 40 dniach starzenia hydrolitycznego i oksydacyjnego w temperaturze 120 °C

Rodzaj kwasu tłuszczowego	Liczba węgli : liczba wiązań podwójnych	Ester niestarszony	Ester po hydrolizie	Ester po oksydacji
Kwas kapronowy	C6:0	-	-	0,079
Kwas kaprylowy	C8:0	-	-	0,722
Kwas mirystynowy	C14:0	0,042	0,043	0,05
Kwas palmitynowy	C16:0	10,567	10,964	14,123
Kwas stearynowy	C18:0	1,276	1,436	1,863
Kwas oleinowy	C18:1	14,151	20,742	24,78
Kwas linolowy	C18:2	66,795	59,718	49,948
Kwas arachidowy	C20:0	-	0,107	0,048
Kwas eikozenowy	C20:1	3,139	3,738	1,688
Kwas behenowy	C22:0	-	0,011	-
Kwas erukowy	C22:1	0,138	-	-
Kwas nerwonowy	C24:1	-	0,018	-



Rys. 3.5. Procentowa zawartość wielonienasyconych (PUFA), jednonienasyconych (MUFA) oraz nasyconych (SFA) kwasów tłuszczowych w estrze naturalnym przed i po starzeniu hydrolitycznym oraz oksydacyjnym

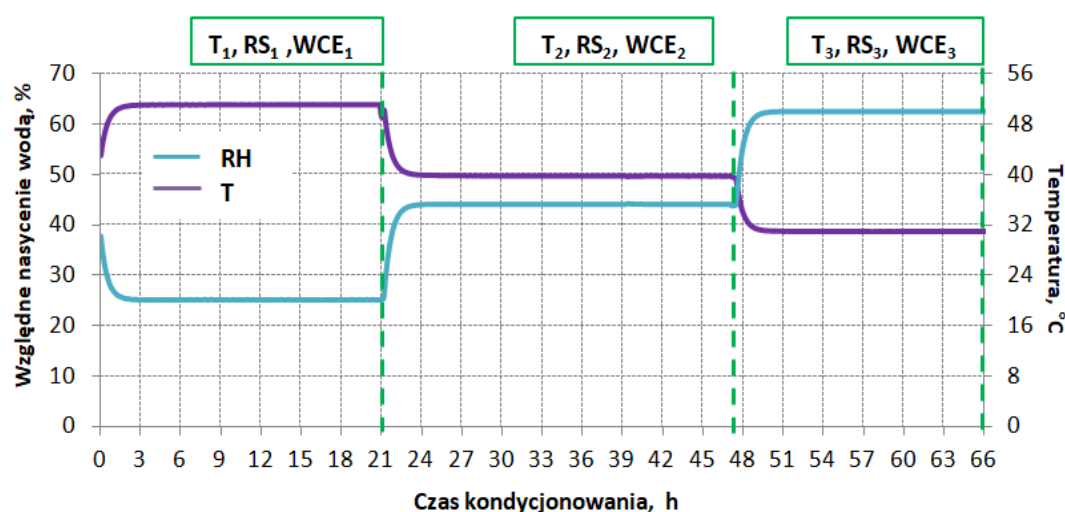
W przypadku estru naturalnego starzonego hydrolitycznie zmiany dotyczą niewielkiego wzrostu zawartości kwasów nasyconych oraz jednonienasyconych. Powstające kwasy jednonienasycone są kwasami długołańcuchowymi uważanymi za kwasy słabe. Tego typu produkty starzenia nie prowadzą do radykalnego pogorszenia właściwości estru naturalnego takich jak lepkość kinematyczna, napięcie międzyfazowe, współczynnik strat dielektrycznych, przenikalność elektryczna. Ponadto nie wpływają negatywnie na wartość napięcia przebicia, które ulega istotnej poprawie w wyniku spadku zawartości wody w trakcie procesu hydrolizy. W przypadku reakcji utleniania estru za groźne pogorszenie lepkości odpowiada znaczny wzrost zawartości nasyconych kwasów tłuszczowych, jak również duży ubytek zawartości kwasów wielonienasyconych w stosunku do zawartości tych kwasów w niestarzonym estrze naturalnym.

3.4. Wpływ starzenia hydrolitycznego i oksydacyjnego na rozpuszczalność wody w estrze i krzywe równowagi zawilgocenia w układzie papier-ester

W związku z opisanymi zmianami struktury chemicznej estru naturalnego po procesach starzenia hydrolitycznego i oksydacyjnego oraz obecnością polarnych produktów rozkładu estru, stwierdzono, że konsekwencją tego mogą być zmiany rozpuszczalności wody w tej cieczy elektroizolacyjnej. Badania rozpuszczalności wody przeprowadzono dla estru naturalnego niestarzzonego jak i estru po starzeniu hydrolitycznym oraz oksydacyjnym trwającym 40 dni w temperaturze 120 °C. Z próbek starzonych hydrolitycznie wybrano tę, która charakteryzowała się najwyższym początkowym poziomem zawilgocenia (4b40B). Próbkę ta została wytypowana do badań ze względu na największy spadek zawartości wody w procesie hydrolizy, który koresponduje z największą intensywnością tej reakcji. Założono, że spodziewana zmiana rozpuszczalności wody w estrze poddanemu obu procesom starzenia może wpłynąć na rozkład zawilgocenia w układzie papier-ester. Z tego względu dodatkowym etapem prac było opracowanie krzywych równowagi zawilgocenia w układzie składającym się z izolacji celulozowej oraz estru nowego lub estru po starzeniu hydrolitycznym i oksydacyjnym.

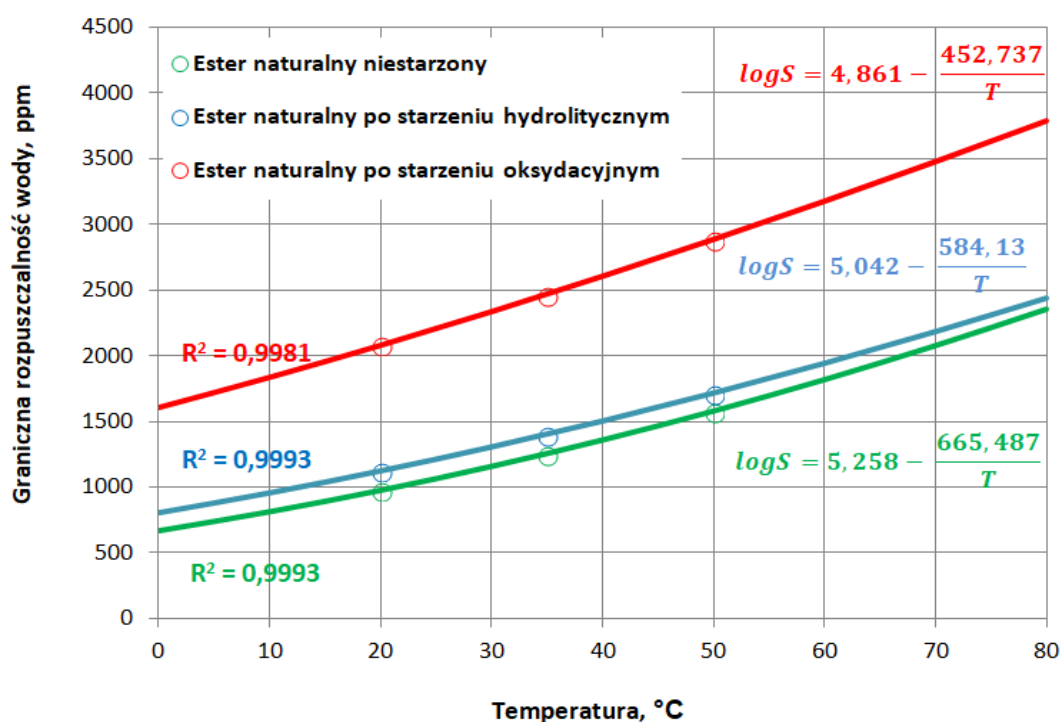
Do wyznaczenia współczynników A i B potrzebnych do opisanie rozpuszczalności wody w funkcji temperatury wykorzystywano zestawy danych T_i , RS_i i WCE_i zmierzone po około 24 h kondycjonowania estru na różnych poziomach temperatury, co zaznaczono

na rysunku 3.6 zieloną przerywaną linią. Rysunek ten przedstawia względne nasycenie estru wodą oraz temperatury estru w funkcji czasu jego kondycjonowania. Analogiczną procedurę zastosowano w celu wyznaczenia współczynników A i B dla próbek estru naturalnego po starzeniu hydrolitycznym i oksydacyjnym.



Rys. 3.6. Względne nasycenie wodą i temperatura niestarzonego estru naturalnego w czasie jego kondycjonowania kolejno w temperaturze 20 °C, 35 °C i 50 °C

Na rysunku 3.7 przedstawiono zależność granicznej rozpuszczalności wody dla badanych próbek estru w funkcji temperatury wyznaczoną w oparciu o obliczone współczynniki A i B.

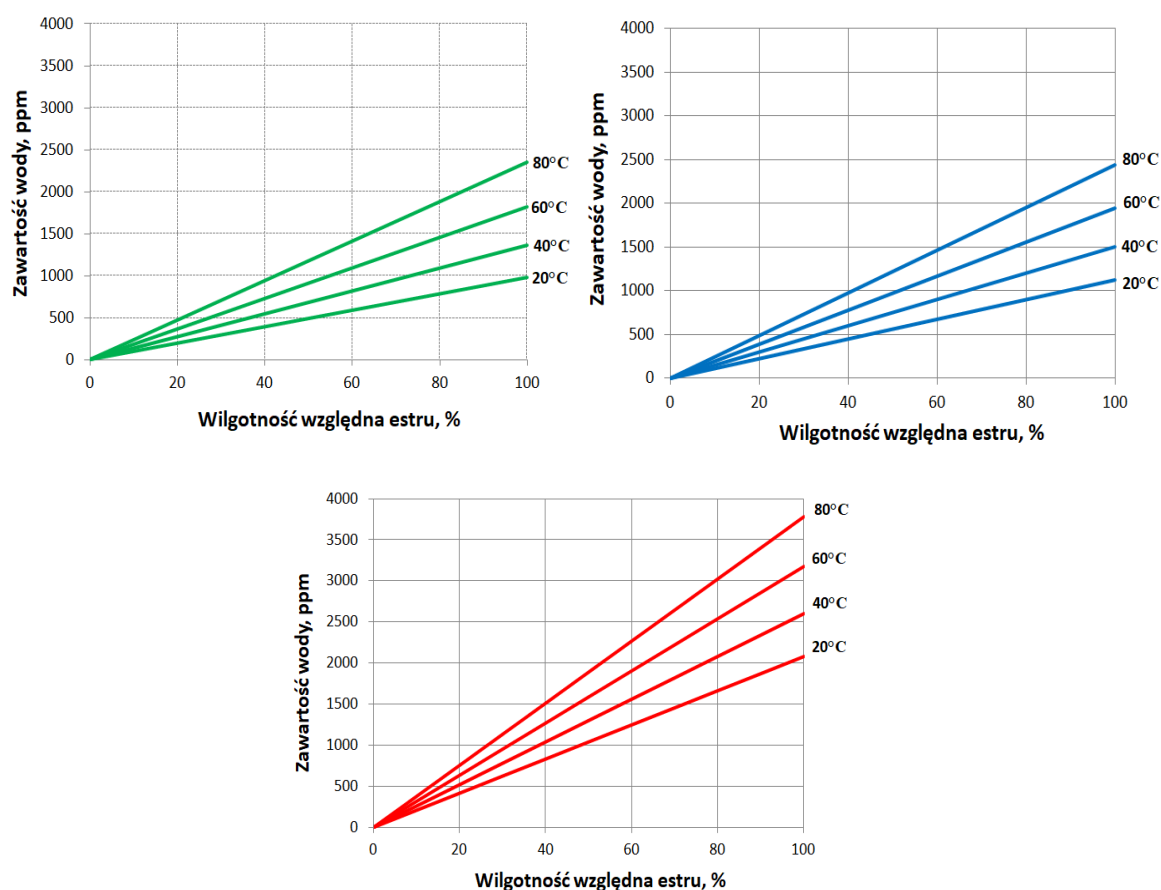


Rys. 3.7. Graniczna rozpuszczalność wody w estrze naturalnym niestarzonym i w estrze po starzeniu hydrolitycznym oraz oksydacyjnym

Na podstawie danych przedstawionych na rysunku 3.7 stwierdzono, że zarówno starzenie hydrolityczne jak i oksydacyjne estru mają wpływ na jego graniczną rozpuszczalność wody. W przypadku estru naturalnego po procesie hydrolizy, zauważono

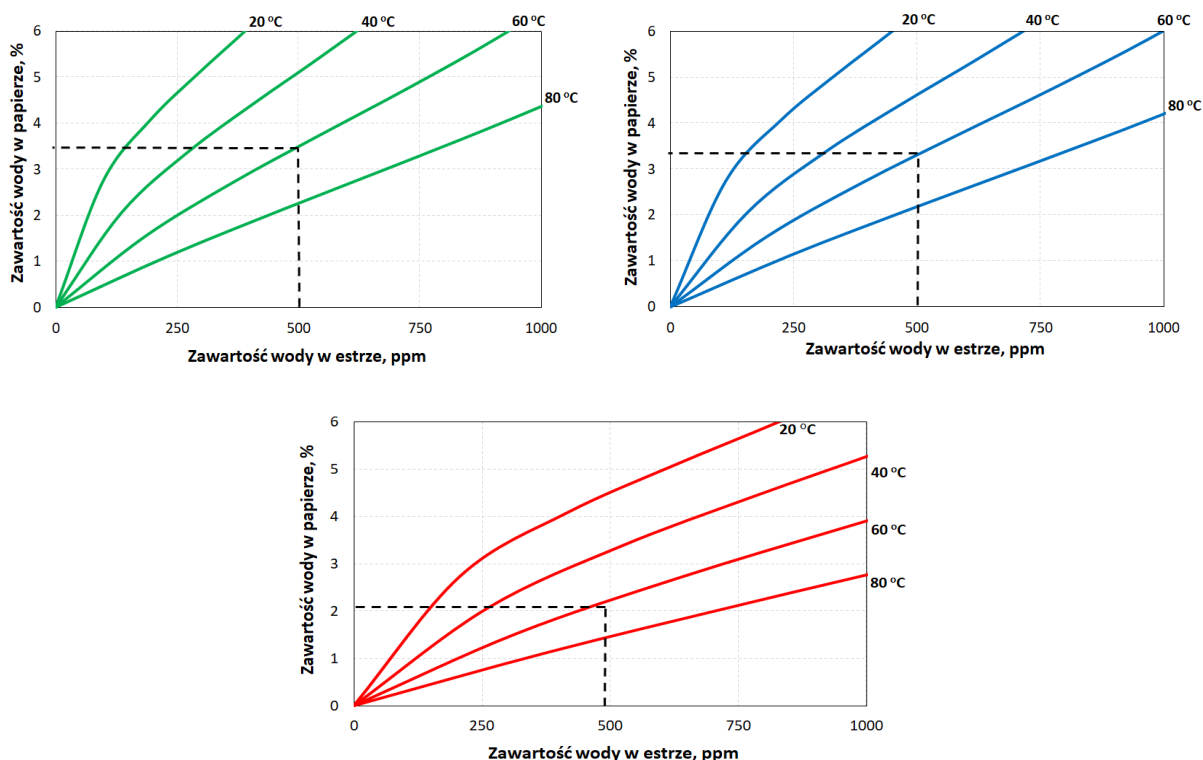
nieznaczny wzrost granicznej rozpuszczalności wody w estrze w porównaniu do estru niestarzzonego. Natomiast znaczny wzrost tej właściwości w stosunku do estru niestarzzonego zaobserwowano dla estru naturalnego po starzeniu oksydacyjnym. Zmiany granicznej rozpuszczalności wody w estrze naturalnym zachodzące w trakcie procesów starzenia zależą od polarności produktów starzenia. W przypadku procesu oksydacji, potwierdzona została obecność kwasów średnio i krótkołańcuchowych oraz wiązania karbonyłowego. W porównaniu do kwasów długołańcuchowych powstających w procesie hydrolizy, kwasy krótko i średniołańcuchowe wykazują większą polarność ze względu na krótszy łańcuch węglowodorowy w cząsteczce niż w kwasach długołańcuchowych. Z kolei wiązanie karbonyłowe charakterystyczne dla związków chemicznych takich jak aldehydy czy ketony również jest polarne, co w znacznej mierze przyczyniło się do wzrostu rozpuszczalności wody w estrze po procesie oksydacji.

Ze względu na wykazany wpływ starzenia estru naturalnego na jego rozpuszczalność wody stwierdzono, że fakt ten może znacząco wpływać na rozkład zawilgocenia w układzie izolacyjnym transformatora. Żeby to potwierdzić opracowano krzywe równowagi zawilgocenia w oparciu o izotermy sorpcji wody dla papieru, zaczerpnięte z publikacji [7], oraz wykorzystując przedstawione na rysunku 3.8 zależności zawartości wody w estrze w funkcji wilgotności względnej dla różnych wartości temperatury wykreślone na podstawie wyznaczonych współczynników A i B.



Rys. 3.8. Zawartość wody w funkcji wilgotności względnej dla estru niestarzzonego (kolor zielony), dla estru po starzeniu hydrolitycznym (kolor niebieski), dla estru po starzeniu oksydacyjnym (kolor czerwony)

Skonstruowane krzywe równowagi zawilgocenia (rys. 3.9) przedstawiają zatem zależność zawartości wody w papierze od zawartości wody w estrze dla różnych wartości temperatury.



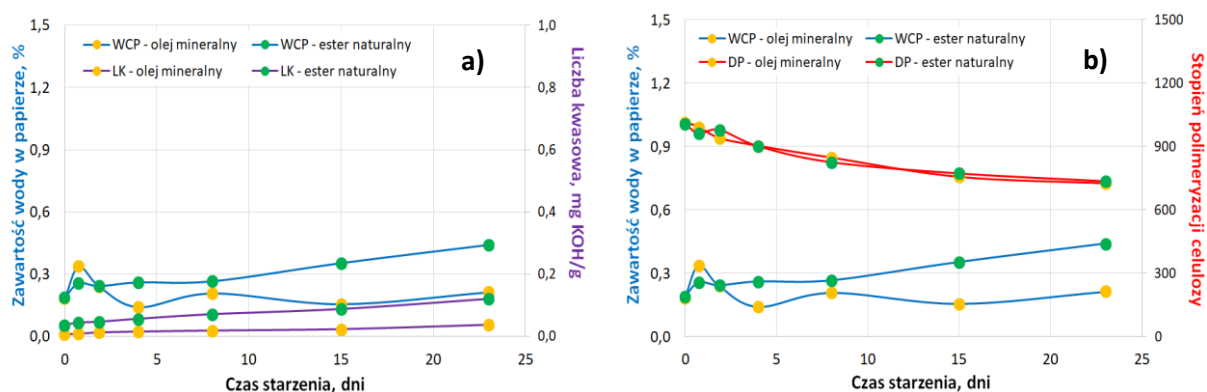
Rys. 3.9. Krzywe równowagi zawilgocenia dla układu papier – ester naturalny niestaryzony (kolor zielony), papier – ester naturalny po starzeniu hydrolitycznym (kolor niebieski), papier – ester naturalny po starzeniu oksydacyjnym (kolor czerwony)

Proces hydrolizy jak i oksydacji prowadzi do przesunięcia krzywych równowagi względem krzywych w układzie papier – ester naturalny niestaryzony. Przykładowo dla temperatury izolacji równej 60 °C i zawartości wody w estrze na poziomie 500 ppm zawartość wody w izolacji papierowej będącej w równowadze termodynamicznej z estrem niestaryzonym, estrem po hydrolizie i estrem po utlenianiu wynosi odpowiednio 3,5 %, 3,3 % i 2,2 %. Zróżnicowane wartości zawilgocenia papieru celulozowego są wynikiem zmian w rozpuszczalności wody w estrze po obu procesach starzenia. Znacznie wyższa rozpuszczalność wody w estrze po starzeniu oksydacyjnym będzie przyczyniać się do zmian w rozkładzie zawilgocenia w układzie izolacyjnym.

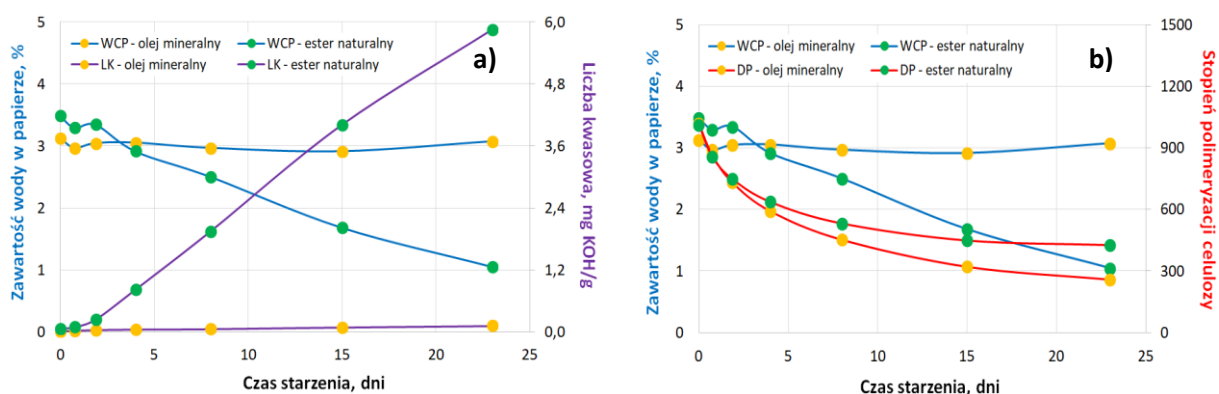
3.5. Porównanie procesu starzenia izolacji celulozowej impregnowanej olejem mineralnym lub estrem naturalnym

Przedstawione wyniki badań wykazały odpowiednio spadek zawartości wody w estrze wynikający z procesu jego hydrolizy (podrozdział 3.1) oraz wysoką rozpuszczalność wody w estrze (podrozdział 3.4). Spostrzeżenia te były podstawą do sformułowania hipotezy zakładającej, że konsekwencją tego może być spowolnienie procesu starzenia izolacji celulozowej impregnowanej estrem naturalnym w stosunku do izolacji celulozowej o tym samym poziomie zawilgocenia impregnowanej olejem mineralnym. Aby potwierdzić hipotezę przeprowadzono badania polegające na porównaniu dynamiki starzenia papieru celulozowego impregnowanego estrem naturalnym lub olejem mineralnym. Badania przeprowadzono dla izolacji celulozowej o dwóch różnych początkowych poziomach zawilgocenia. Za miarę stopnia zesterzenia izolacji celulozowej przyjęto średni stopień polimeryzacji celulozy.

Do badań przygotowano zestawy próbek papieru celulozowego suchego oraz zawilgoconego zaimpregnowanego estrem naturalnym lub olejem mineralnym. Proces starzenia był prowadzony w temperaturze 120 °C w układzie bez dostępu tlenu. Całkowity czas starzenia próbek był równy 23 dni, w trakcie których w pewnych odstępach czasu wykonywano badania właściwości papieru oraz cieczy elektroizolacyjnych. Na rysunku 3.10a przedstawiono wyniki pomiarów zawartości wody w suchym papierze celulozowym impregnowanym estrem naturalnym lub olejem mineralnym oraz wartości liczby kwasowej tych cieczy elektroizolacyjnych uzyskane na kolejnych etapach starzenia. Natomiast na rysunku 3.10b zestawiono wyniki pomiarów zawartości wody w papierze celulozowym impregnowanym estrem naturalnym lub olejem mineralnym wraz z wynikami badań stopnia polimeryzacji celulozy. Na rysunku 3.11 przedstawiono analogiczne wyniki pomiarów dla zawilgoconego papieru celulozowego.



Rys. 3.10. Zawartość wody w papierze (WCP) oraz liczba kwasowa cieczy elektroizolacyjnej (3.10a) i zawartość wody w papierze oraz stopień polimeryzacji celulozy (3.10b) w zależności od czasu starzenia dla izolacji celulozowej o początkowym zawilgoceniu równym 0,19 %



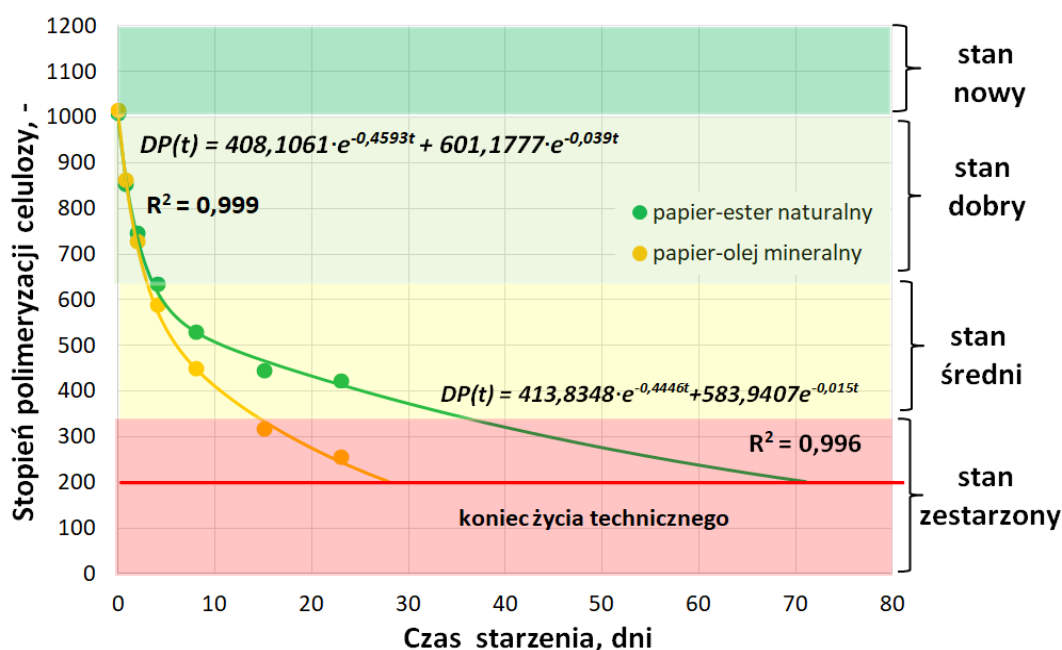
Rys. 3.11. Zawartość wody w papierze (WCP) oraz liczba kwasowa cieczy elektroizolacyjnej (3.11a) i zawartość wody w papierze oraz stopień polimeryzacji celulozy (3.11b) w zależności od czasu starzenia dla izolacji celulozowej o początkowym zawilgoceniu równym 3,12 %

Zarówno dla suchego papieru celulozowego impregnowanego estrem naturalnym jak i olejem mineralnym stwierdzono podobny spadek stopnia polimeryzacji na kolejnych etapach starzenia. Na tej podstawie można wnioskować, że rodzaj cieczy impregnującej nie wpływa istotnie na tempo starzenia się suchej izolacji celulozowej.

W przypadku papieru zawilgoconego impregnowanego olejem mineralnym zawartość wody w papierze nie uległa radykalnej zmianie w trakcie starzenia. Natomiast papier impregnowany estrem naturalnym podlegał sukcesywnemu osuszaniu – od początkowego poziomu około 3,1 % do wartości około 1,0 % po zakończeniu procesu starzenia. Zjawisko to wynika z wyższej rozpuszczalności wody w estrze naturalnym niż w oleju mineralnym jak

i możliwości reagowania rozpuszczonej wody z estrem w procesie hydrolizy. Dowodem na zachodzący proces hydrolizy w estrze naturalnym jest systematyczny wzrost liczby kwasowej tej cieczy na kolejnych etapach starzenia. Po zakończeniu tego procesu wartość tego parametru wynosiła około 5,8 mg KOH/g_{estru}, co oznacza ponad dziesięciokrotne przekroczenie wartości kryterialnej dla tej cieczy. Dla porównania, w przypadku oleju mineralnego liczba kwasowa wzrosła do poziomu około 0,1 mg KOH/g_{oleju}, co klasyfikuje go jako olej o stanie średnim. Znacznie wyższa wartość tego parametru wynika z obecności kwasów tłuszczowych będących produktami reakcji hydrolizy estru naturalnego. Na podstawie pomiarów stopnia polimeryzacji próbek papieru celulozowego stwierdzono, że w przypadku impregnacji ich estrem naturalnym spadek tego parametru przebiegał wolniej niż w próbkach impregnowanych olejem mineralnym.

W związku z wykazaniem zróżnicowanego tempa starzenia się zawilgoconej izolacji celulozowej impregnowanej estrem naturalnym oraz olejem mineralnym przeprowadzono analizę spodziewanego czasu życia tej izolacji w zależności od rodzaju zastosowanej cieczy impregnującej dla izolacji celulozowej o początkowym zawilgoceniu równym około 3,1 %. Punkty pomiarowe (rys. 3.12), odpowiadające wartościom stopnia polimeryzacji celulozy w czasie starzenia, zostały opisane za pomocą funkcji matematycznej, dopasowanej do uzyskanych wyników przy użyciu aproksymacji wykonanej metodą najmniejszych kwadratów. Na tej podstawie możliwe było oszacowanie czasu, po którym stopień polimeryzacji spadnie poniżej granicznej wartości.



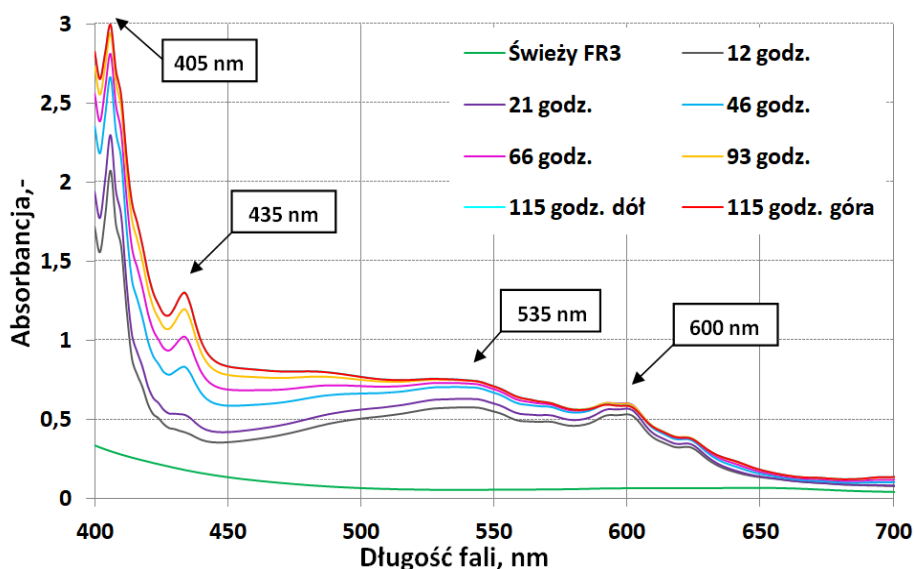
Rys. 3.12. Stopień polimeryzacji celulozy w zależności od czasu starzenia papieru o początkowym zawilgoceniu równym 3,12 % zaimpregnowanego estrem naturalnym lub olejem mineralnym

Dla przyjętych warunków badań związanych z przyspieszonym starzeniem papieru stwierdzono, że czas życia izolacji celulozowej impregnowanej estrem naturalnym jest około 2,5 razy dłuższy niż w przypadku papieru impregnowanego olejem mineralnym. Wydłużenie czasu życia izolacji jest efektem spowolnienia procesu depolimeryzacji celulozy, które wynika z obniżenia zawartości wody zarówno w izolacji papierowej jak i w estrze w trakcie starzenia. Spadek zawartości wody w izolacji celulozowej wynika z migracji wody z papieru do estru, co należy wiązać z dużą rozpuszczalnością wody w estrze, ale przede wszystkim z procesem hydrolizy zachodzącym w tej cieczy.

3.6. Nanomodyfikacja estru naturalnego przy użyciu fulerenu C₆₀ w celu poprawy jego stabilności oksydacyjnej

Celem badań było przeprowadzenie analizy możliwości rozpuszczania nanocząsteczek fulerenu C₆₀ w estrze naturalnym, wskazanie jak najniższego stężenia fulerenu w estrze naturalnym, dla którego dochodzi do najmniejszego przyrostu liczby kwasowej w trakcie starzenia tej cieczy w porównaniu do przyrostu obserwowanego w niemodyfikowanym estrze naturalnym, jak również weryfikacja w jaki sposób to stężenie wpływa na pozostałe właściwości estru naturalnego istotne z punktu widzenia eksploatacji transformatora.

Do badań rozpuszczalności tej nanocząsteczki przygotowano ester naturalny, którym wypełniono dwie butelki. Następnie do jednej z nich dodano nanocząsteczki fulerenu C₆₀ w celu uzyskania stężenia równego 500 mg/l. Proces rozpuszczania nanomateriału w cieczy bazowej był wspomagany za pomocą mieszadła magnetycznego. W ustalonych odstępach pobierano ciecz z górnej części butelki w celu pomiaru widma absorbancji metodą spektrofotometrii UV-Vis. Na rysunku 3.13 przedstawiono widma absorbancji UV-Vis dla czystego estru naturalnego FR3 oraz próbki z fulerenem na kolejnych etapach jego rozpuszczania.



Rys. 3.13. Widma absorbancji uzyskane na różnych etapach rozpuszczania fulerenu C₆₀ w estrze naturalnym

Z danych literaturowych [8] wynika, że pasmo absorbancji pojawiające się przy długości fali równej 600 nm związane jest z efektem rozpuszczania fulerenu w estrze, a zatem z procesem solwatacji fulerenu przez ester. Dla tej długości fali, po upływie 93 h rozpuszczania fulerenu zaobserwowano nakładanie się pasm absorbancji w kolejnych pomiarach, co świadczy o zakończeniu procesu rozpuszczania fulerenu. Widma absorbancji uzyskane dla próbki pobranej z dna i z góry butelki pokryły się po upływie 115 h mieszania magnetycznego, co dodatkowo potwierdziło całkowite rozpuszczenie fulerenu w estrze jak i jednorodność otrzymanego roztworu. Dodatkową obserwacją poczynioną w czasie rozpuszczania się fulerenu w estrze naturalnym jest zmiana barwy estru z zielonej na ciemnofioletową po zakończeniu rozpuszczania. Zmiana zabarwienia cieczy bazowej stanowi kolejne potwierdzenie efektu rozpuszczania się fulerenu. Inne obserwowane pasma absorbancji przy długościach fali 405 nm oraz 535 nm są również związane z procesem solwatacji fulerenu przez ester [9]. Według danych literaturowych [8, 10, 11], pasmo absorbancji przy długości fali 435 nm może wynikać z dwóch różnych zjawisk. Autorzy pracy [11] wiążą obecność tego pasma z reakcją addycji 1,2 Dielsa-Aldera, która polega

na tworzeniu się wiązania chemicznego między strukturą fulerenu a wiązaniem nienasyconym występującym w łańcuchu reszt kwasowych estru naturalnego. Zachodzi wówczas wysycanie wiązań podwójnych estru, co może przyczyniać się do spowolnienia procesu starzenia tej cieczy. Alternatywna interpretacja zakłada, że pasmo to pochodzi od reakcji fulerenu z tlenem rozpuszczonym w estrze, w wyniku której tworzy się jego epoksydowana postać.

Na kolejnym etapie badań sporządzono nanociecze na bazie estru naturalnego i fulerenu o wybranych stężeniach (rys. 3.14), które następnie poddano procesowi starzenia. Przygotowane próbki były podzielone na 3 zestawy, tak aby starzenie przebiegało w zróżnicowanych warunkach. Wszystkie przygotowane ciecze były starzone w temperaturze 150 °C.

Zawartość każdego zestawu	Zestaw 1	Zestaw 2	Zestaw 3
EN EN + 100 mg/l C₆₀ EN + 150 mg/l C₆₀ EN + 200 mg/l C₆₀ EN + 350 mg/l C₆₀	7 dni starzenia w układzie zamkniętym	21 dni starzenia w układzie zamkniętym	7 dni starzenia w układzie zamkniętym + 14 dni w układzie otwartym

Rys. 3.14. Opis zawartości każdego zestawu fiolek oraz warianty czasowe starzenia dla każdego zestawu próbek

W tablicy 3.5 przedstawiono wartości liczby kwasowej oraz zawartości wody próbek niestarzonych oraz starzonych dla opisanych wyżej zestawów.

Tablica 3.5. Wyniki pomiarów liczby kwasowej estru naturalnego oraz nanocieczy na bazie tego estru i fulerenu przed i po procesie starzenia

Próbki	Właściwość	Niestarzone próbki	Zestaw 1	Zestaw 2	Zestaw 3
EN	Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,044±0,040	0,126±0,040	0,367±0,043	3,280±0,099
	Zawartość wody, ppm	128±5	144±5	69±3	*
EN + 100 mg/l	Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,037±0,037	0,111±0,040	0,299±0,041	2,323±0,081
	Zawartość wody, ppm	130±5	126±5	71±3	*
EN + 150 mg/l	Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,035±0,038	0,111±0,042	0,266±0,038	2,755±0,089
	Zawartość wody, ppm	131±5	125±5	69±3	*
EN + 200 mg/l	Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,018±0,039	0,115±0,043	0,303±0,038	2,648±0,093
	Zawartość wody, ppm	128±5	148±5	73±3	*
EN + 350 mg/l	Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,015±0,039	0,107±0,042	0,315±0,042	2,666±0,089
	Zawartość wody, ppm	130±5	159±5	70±3	*

* brak możliwości wyznaczenia zawartości wody z uwagi na reakcje uboczne produktów starzenia cieczy z odczynnikami KF

Na podstawie wyników pomiarów liczby kwasowej przedstawionych w tabelicy 3.5 stwierdzono, że dodatek fulerenu nie wpływa znacząco na wartość tego parametru przed procesem starzenia. Niewielkie różnice w uzyskiwanych wynikach mieszczą się w granicy niepewności rozszerzonej pomiaru ($k = 2$, przedział ufności 95 %). Po upływie 7 dni starzenia zaobserwowano wzrost liczby kwasowej oraz zawartości wody w przypadku próbek niemodyfikowanych (EN) oraz wszystkich modyfikowanych przy użyciu fulerenu. Wzrost liczby kwasowej w próbkach z zestawu 2 wynikał z reakcji hydrolizy, na co wskazuje podobny ubytek wody w każdej starzonej próbce. Z kolei wydłużenie czasu starzenia dla próbek zawartych w zestawie 3 o kolejne 14 dni, prowadzonego w układzie otwartym, pozwoliło na zademonstrowanie się wpływu dodatku fulerenu na wartość liczby kwasowej cieczy nim modyfikowanej. Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów stwierdzono, że w dla każdego stężenia fulerenu widoczne jest spowolnienie procesu oksydacji estru, niemniej jednak dla stężenia 100 mg/l zanotowano najmniejszy przyrost liczby kwasowej po starzeniu w układzie otwartym.

Ostatni etap pracy obejmował weryfikację wpływu stężenia fulerenu równego 100 mg/l na pozostałe wybrane właściwości estru naturalnego istotne z punktu widzenia eksploatacji transformatora. W tabelicy 3.6 zestawiono wyniki badań właściwości estru naturalnego niemodyfikowanego jak i nanocieczy o stężeniu fulerenu równym 100 mg/l.

Tabela 3.6. Wyniki badań właściwości estru naturalnego oraz nanocieczy przygotowanej na bazie tego estru i fulerenu o stężeniu 100 mg/l

Właściwość	Ester naturalny	Nanociecz o stężeniu fulerenu 100 mg/l
Zawartość wody, ppm	117±4	118±4
Liczba kwasowa, mg KOH/g	0,064±0,064	0,056±0,069
Lepkość kinematyczna, mm ² /s	34,7± 6,7	34,7± 6,7
Temperatura zapłonu, °C	297	299
Napięcie przebicia, kV	63,3	63,6
Współczynnik strat dielektrycznych, % 50 °C (90 °C)	0,33 (1,49)	0,32 (1,47)
Przenikalność elektryczna, -	3,04	3,04
Rezystywność, GΩm 50 °C (90 °C)	47,6 (11,2)	53,7 (11,2)

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że modyfikacja estru naturalnego fulerem na poziomie 100 mg/l nie wpływa istotnie na jego właściwości fizykochemiczne i elektryczne. Właściwości takie jak zawartość wody, liczba kwasowa, lepkość kinematyczna, temperatura zapłonu, napięcie przebicia, przenikalność elektryczna i rezystywność pozostały na poziomie zbliżonym do wartości uzyskanych dla niemodyfikowanego estru.

4. Podsumowanie

Głównym celem rozprawy doktorskiej była ocena wpływu warunków starzenia estru naturalnego na jego właściwości w aspekcie wydłużenia czasu eksploatacji układu izolacyjnego transformatora energetycznego. Dodatkowym zagadnieniem poruszonym w pracy była ocena możliwości zastosowania nanocząsteczek fullerenu w celu spowolnienia procesu starzenia oksydacyjnego estru naturalnego.

W części teoretycznej pracy omówiono szczegółowo zagadnienia ściśle związane z przeprowadzonymi badaniami opisanymi w części eksperymentalnej pracy. Wśród tych zagadnień znalazły się m.in. budowa układu izolacyjnego transformatora energetycznego oraz zastosowanie estru naturalnego w tym urządzeniu ze szczególnym uwzględnieniem zachodzących procesów starzenia tej cieczy jak i materiałów celulozowych. Jeden z rozdziałów został poświęcony szerokiej analizie nanocząsteczki fullerenu C_{60} pod względem jej budowy chemicznej, rozpuszczalności w wybranych cieczach jak i jej wpływu na wybrane właściwości cieczy elektroizolacyjnych. Wnikliwa analiza literatury przeprowadzona w teoretycznej części pracy jak i długoletnie badania rekonesansowe pozwoliły na sformułowanie hipotez badawczych, celu pracy jak i uzasadnienia podjęcia wybranej tematyki badań. Zastosowana metodologia badań jak i procedury pomiarowe opracowano w oparciu o metody opisane w wybranych normach, literaturze naukowej, jak i wieloletnie doświadczenie badawcze autorki.

W pracy postawiono hipotezę, zgodnie z którą warunki starzenia estru naturalnego w decydujący sposób mogą wpłynąć na strukturę chemiczną estru naturalnego, a co za tym idzie, również na jego właściwości istotne z punktu widzenia eksploatacji transformatora energetycznego. Przy czym procesy starzenia oksydacyjnego i hydrolitycznego estru naturalnego mogą w diametralnie różny sposób wpływać na te właściwości, w pierwszym przypadku dyskwalifikując ciecz z dalszego użytkowania, a w drugim przyczyniać się nawet do wydłużenia czasu eksploatacji jednostki poprzez osuszanie układu izolacyjnego. Badania przeprowadzone przez autorkę pracy wykazały, że zarówno starzenie o charakterze hydrolitycznym jak i oksydacyjnym w znaczący sposób wpływa na strukturę chemiczną estru naturalnego, co skutkuje zmianą właściwości tej cieczy. Zmiana tych właściwości wiąże się między innymi z rozkładem estru i powstawaniem kwasów tłuszczowych o różnej długości łańcucha, co zostało potwierdzone analizą tych kwasów przeprowadzoną dla estru naturalnego przed jak i po procesie starzenia zarówno oksydacyjnego jak i hydrolitycznego wykonaną przy zastosowaniu chromatografu gazowego sprzężonego ze spektrofotometrem mas.

Uzyskane wyniki badań wykazały pozytywny wpływ mechanizmu starzenia hydrolitycznego na właściwości zawilgoconego estru naturalnego. Bardzo istotnym spostrzeżeniem jest znaczny ubytek wody w procesie hydrolizy estru naturalnego, który przekłada się na poprawę napięcia przebicia estru. Ponadto powstawanie w wyniku tej reakcji kwasów o długich łańcuchach węglowodorowych nie prowadzi do istotnego pogorszenia lepkości ani właściwości elektrycznych badanej cieczy. Wyniki napięcia międzyfazowego estru naturalnego po procesie hydrolizy nie wskazują na polarny charakter produktów takiego starzenia. Autorka pracy wykazała również, że hydroliza estru naturalnego jest reakcją, której intensywność jest zależna zarówno od zawartości wody w estrze jak i jego temperatury.

Przeprowadzone badania wykazały, że proces starzenia oksydacyjnego można zakwalifikować do znacznie bardziej agresywnego mechanizmu degradacji estru w stosunku do reakcji hydrolizy. Oksydacja estru naturalnego prowadzi do pogorszenia wszystkich właściwości dielektrycznych estru oraz groźnego wzrostu lepkości estru spowodowanego wysycaniem wiązań podwójnych reszt kwasowych, co jest bardzo charakterystycznym symptomem tego mechanizmu degradacji.

Zarówno starzenie o charakterze hydrolitycznym jak i oksydacyjnym estru naturalnego wpływają na wzrost jego liczby kwasowej, niemniej jednak, w przypadku starzenia hydrolitycznego, przekroczenie wartości kryterialnej ($0,5 \text{ mg KOH/g}_{\text{estru}}$) tego parametru nie skutkuje znacznym pogorszeniem właściwości istotnych z punktu widzenia eksploatacji transformatora. Dlatego też autorka postuluje o wprowadzenie zmian w normie IEC 62975:2021 w zakresie wartości kryterialnej liczby kwasowej.

Zastosowanie dwóch metod diagnostycznych – pomiarów widma absorbancji oraz analizy profilu kwasów tłuszczowych – umożliwiło identyfikację charakterystycznych produktów degradacji oraz pozwoliło na rozróżnienie procesu starzenia hydrolizy i oksydacji. Szczególne znaczenie ma analiza składu kwasów tłuszczowych, która do tej pory nie była opisywana w literaturze w kontekście degradacji cieczy elektroizolacyjnych, co stanowi istotny wkład w rozwój metod diagnostycznych estrów naturalnych stosowanych w transformatorach energetycznych.

Kolejnym istotnym wnioskiem płynącym z przeprowadzonych badań jest zmiana rozpuszczalności wody w estrze naturalnym, która zachodzi pod wpływem produktów starzenia hydrolitycznego jak i oksydacyjnego. O ile wpływ procesu hydrolizy jest niewielki, to proces utleniania w radykalny sposób zwiększa graniczną rozpuszczalność wody w estrze. Skutkuje to zmianą rozkładu zawilgocenia w układzie papier-ester, co zostało potwierdzone w oparciu o skonstruowane krzywe równowagi zawilgocenia. Porównując krzywe równowagi w układzie ze świeżym estrem oraz estrem po procesie utleniania, w przypadku tej samej zawartości wody w obu cieczach można spodziewać się znacznie niższej zawartości wody w papierze pracującym z estrem utlenionym. Wnioski te mają istotne znaczenie diagnostyczne, ponieważ zmiana rozpuszczalności wody w estrze na skutek procesów starzeniowych może prowadzić do mylnych ocen stanu zawilgocenia izolacji papierowej, jeśli nie uwzględni się stopnia degradacji cieczy izolacyjnej.

Autorka pracy wykazała również korzystny wpływ hydrolitycznego starzenia estru naturalnego na stan zawilgoconej izolacji celulozowej. Wykazano, że proces hydrolizy estru naturalnego sprzyja stopniowemu osuszaniu izolacji, co w efekcie spowalnia proces depolimeryzacji celulozy. Dla przyjętych warunków eksperymentu odnotowano około 2,5-krotne wydłużenie prognozowanego czasu życia izolacji impregnowanej estrem naturalnym w porównaniu z izolacją impregnowaną olejem mineralnym. Na podstawie uzyskanych wyników można założyć, że proces *retrofillingu*, wymiany w transformatorze oleju mineralnego na ester naturalny, może doprowadzić do osuszenia zawilgoconej izolacji celulozowej wynikającego zarówno z wysokiej rozpuszczalności wody w estrze jak i procesu jego hydrolizy. Przeprowadzone badania wykazały, że wysoka temperatura układu izolacyjnego przyspieszy tempo osuszania izolacji celulozowej.

W pracy została również sformułowana druga hipoteza dotycząca poprawy stabilności oksydacyjnej estru naturalnego poprzez jego nanomodyfikację przy użyciu fulerenu C_{60} . Na podstawie analizy wyników liczby kwasowej autorka pracy stwierdziła, że istnieje możliwość poprawy stabilności oksydacyjnej estru naturalnego poprzez jego nanomodyfikację przy użyciu fulerenu o stężeniu 100 mg/l , co potwierdza słuszność postawionej hipotezy. Wykazano, że taka nanomodyfikacja nie wpływa negatywnie na inne zbadane właściwości estru naturalnego. Należy jednak zaznaczyć, że prace badawcze związane z wpływem nanocząsteczek fulerenu na właściwości estru powinny być nadal prowadzone w celu uzyskanie pełnego obrazu oddziaływania tej nanocząsteczki na właściwości estru naturalnego i materiałów celulozowych.

Wyniki przeprowadzonych badań pozwoliły na wskazanie kierunków dalszych prac, które umożliwią pogłębienie wiedzy w zakresie wykorzystania estrów naturalnych w transformatorach energetycznych. W szczególności zasadne jest podjęcie następujących kierunków badań:

- analiza wpływu temperatury w zakresie 50–80 °C na przebieg procesu starzenia hydrolitycznego estru naturalnego, ze szczególnym uwzględnieniem zjawiska osuszania papieru celulozowego impregnowanego tą cieczą,
- ocena wpływu nanocząsteczek fulerenu na biodegradowalność estru naturalnego, wytrzymałość uderową oraz napięcie zapłonu wyładowań niezupełnych,
- analiza właściwości papieru celulozowego impregnowanego nanocieczą na bazie estru naturalnego modyfikowanego fulerenem.

Literatura

- [1] H. Anassatou, J. C. Duart, C. Perrier, I. Sitar, J. Walker, C. Claiborne, T. Boche, D. Cherry, A. Darwin, E. Gockenbach, *et al.*, *Experiences in Service with New Insulating Liquids*, Cigré Technical Brochure 436. Paris, France: International Council on Large Electric Systems (CIGRE), 2010.
- [2] R. Asano and S. Page, "Reducing environmental impact and improving safety and performance of power transformers with natural ester dielectric insulating fluids," *IEEE Trans. Ind. Appl.*, vol. 50, pp. 134–141, 2014, doi: 10.1109/TIA.2013.2269532.
- [3] IEEE Guide for Acceptance and Maintenance of Natural Ester Insulating Liquid in Transformers, IEEE Standard C57.147-2018 (Revision of IEEE Standard C57.147-2008), 2018, pp. 1–85.
- [4] IEC 62975:2024, *Natural esters — Guidelines for maintenance and use in electrical equipment*, Int. Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, 2024.
- [5] L. E. Lundgaard, I. Atanasova Höhle, D. Allan, I. Atanasova Höhle, R. Clavreul, M. O. Dahlund, H. P. Gasser, R. Heywood, C. Krause, M. C. Lessard, T. Kumar Saha, V. Sokolov, and A. De Pablo, *Ageing of Liquid Impregnated Cellulose for Power Transformers*, Cigré Technical Brochure 738, 2018.
- [6] IEC 61125:2018, *Insulating liquids – Test methods for oxidation stability – Annex C: Method for evaluation of thermo-oxidative behavior of unused ester insulating liquids*, Int. Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland, 2018.
- [7] 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*, vol. 23, no. 3, pp. 1886–1893, 2016, doi: 10.1109/TDEI.2016.005627.
- [8] F. Cataldo and T. Braun, "The solubility of C₆₀ fullerene in long chain fatty acids esters," *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, vol. 15, no. 5, pp. 331–339, Sep. 2007, doi: 10.1080/15363830701512450.
- [9] U. Pille, K. Herodes, I. Leito, P. Burk, V. Pihl, and I. Koppel, "Solvatochromism of fullerene C₆₀ in solvent mixtures: application of the preferential solvation model," *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.*, vol. 51, no. 1, pp. 3–18, 2002.
- [10] F. Cataldo, "Interaction of C₆₀ fullerene with lipids," *Chem. Phys. Lipids*, vol. 163, pp. 524–529, 2010, doi: 10.1016/j.chemphyslip.2010.03.004.
- [11] F. Cataldo, "Solubility of fullerenes in fatty acids esters: A new way to deliver in vivo fullerenes. Theoretical calculations and experimental results," *Carbon Materials: Chemistry and Physics*, pp. 317–335, 2008.