

文章编号:1000-582X(2005)01-0036-06

植物油中提取的环保液体绝缘材料*

李晓虎¹,李剑¹,孙才新¹,杜军²,CHEN G³

(重庆大学 1. 高电压与电工新技术教育部重点实验室; 2. 化学化工学院, 重庆 400030;
3. 南安普顿大学 电子与计算机学院, 南安普顿 SO171BT)

摘要:开发环保型液体绝缘材料是目前国内外研究的重点和热点课题。植物油具有较高的燃点和闪点,几乎可以完全生物降解,其电气性能与矿物油相当,有较强的吸水性,有利于延缓绝缘纸老化速度。通过纳米、微胶囊及复配等技术可增强降凝剂和抗氧化剂的性能,提高植物绝缘油的稳定性和适用性。通过对植物绝缘油纸绝缘模型电气及老化性能的研究,可为设计和制造植物油配电变压器及大型油浸式电力变压器提供理论依据。结合国外近年来的研究成果,分析总结了目前植物油的优点及存在的不足,并提出了相应的对策。

关键词:植物油;生物降解能力;抗氧化剂;降凝剂;稳定性;油纸绝缘;电力变压器。

中图分类号:TM 215.4

文献标识码:A

绝缘油作为一种重要的液体绝缘介质,在变压器、断路器、电流和电压互感器、套管等油浸绝缘高电压设备中,通过浸渍和填充以消除设备内绝缘中的气隙,从而提高绝缘的电气强度,并改善设备的散热性能。同时,绝缘油还有较强的灭弧作用。

由于矿物绝缘油兼具良好的电气绝缘和冷却性能以及低廉的成本,使它在油浸绝缘高电压设备中有80多年的应用历史。但是,其不足之处是燃点低以及生物降解性能差,不能满足高防火性能的环保型高电压设备的设计和制造。

因此,为了满足矿山、矿井、军事设施及高层建筑等对高消防安全要求场所的需要,寻找高燃点绝缘油一直是人们研究的方向^[1-2]。1929年英国斯旺公司发明了Askarel不燃油,其主要成分是聚氯联苯(PCB)。PCB具有很高的化学稳定性和电气绝缘强度,但由于PCB有毒而引发的严重环保问题促使世界各国在20世纪60年代开始禁止使用和销售应用PCB的各种设备。

在研究PCB的代用油过程中,世界各国进行了大量的研究工作。20世纪50年代美国发明了硅油,1977年英国GEC公司用难燃的Midel7131合成酯制

造了第一台变压器,80年代初英国开发了Formel不燃油,美国DSI公司近年来陆续开发了石油类难燃油,有 α 油、 β 油、聚 α 烯烃等系列产品。

在高燃点变压器油的研究中,要求燃点不低于300℃,这个指标比矿物变压器油的燃点高1倍以上^[3]。目前已开发出的合成油的燃点都能超过300℃,其各项性能指标与变压器油相当,但由于成本太高而限制了其使用范围。

植物油用作液体绝缘材料的研究与矿物绝缘油的研究是同期开始的。但由于植物油凝点高、抗氧化性能差、粘度大等问题而未能推广使用,仅仅被用作电容器的浸渍剂^[4]。然而目前,在寻找高燃点环保型绝缘油的过程中,植物绝缘油的研究再一次受到许多科学工作者的重视。

植物油来源于天然的油料作物,经过精炼处理后的植物油具有良好的电气性能,而且燃点高于300℃^[1-2,5-9]。与合成油相比,在兼顾成本、生物降解性和原料来源等方面都占有优势,因此从20世纪90年代之后逐渐成为新型绝缘液体研究的热点。

目前,美国及西欧等国的研究者对植物油进行了前瞻性的研究,并取得了一定的成果。例如,ABB公

* 收稿日期:2004-09-22

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50407006);教育部春晖计划资助

作者简介:李晓虎(1971-),男,陕西西安人,重庆大学博士研究生,从事电工绝缘材料的研究。

司已于 1999 年 9 月生产出使用植物油的变压器。日本富士电机公司也开发制造出小型、轻便、环境性能好的植物油(菜籽酯油)配电变压器。

笔者通过对大量文献的分析,介绍了植物油的成分及来源,总结了植物油作为环保型绝缘液体所具有的性能特点,并对目前研究工作中的难点进行了分析,说明通过对植物油的改性以及提高抗氧化剂和降凝剂的性能,可以提高植物绝缘油的适用性,从而满足制造高燃点油浸高压电气设备的需要。

1 植物绝缘油的成分、性质及来源

天然植物油的主要成分是甘油三脂肪酸酯,此外还含有少量、但种类繁多的能溶于油脂的类脂物。通常植物油由一种或多种饱和或不饱和脂肪酸组成,其中饱和脂肪酸性质稳定但是凝点很高,双和三不饱和脂肪酸凝点低但易被氧化。饱和脂肪酸和单、双、三不饱和脂肪酸易被空气氧化的程度可粗略地用比例表示为 1:10:100:200。相比而言,单不饱和脂肪酸则兼具凝点较低和抗氧化性较好的优点^[10-11]。

国外研究者认为,油酸是植物绝缘油的最佳成份^[1],表 1 列出了部分植物油中脂肪酸含量的典型值。

油料种籽是制取植物油的主要原料。油料种籽中以油菜籽、大豆、花生、棉籽、芝麻、葵花籽等几种产量最大。2000 年全世界植物油总产量约为 8 940 万 t,我国植物油总产量为 940 万 t 左右。据统计,目前只有大约 12% 的植物油用于工业。我国油料种类很多,资源丰富,油料中以油菜籽、大豆、花生、棉籽、葵花籽、芝麻等产量最大。表 2 列出了我国主要油料种籽及其含油量^[10]。

表 1 一些植物油中脂肪酸含量的典型值 %

植物油	饱和脂肪酸	不饱和脂肪酸		
		单	双	三
玉米油	12.7	24.2	58.0	0.7
棉籽油	25.8	17.8	51.8	0.2
菜籽油 ^a	7.9	55.9	22.1	11.1
橄榄油	13.2	73.3	7.9	0.6
红花油	8.5	12.1	74.1	0.4
红花油 ^b	6.1	75.3	1.2	...
豆油	14.2	22.5	51.0	6.8
葵花籽油	10.5	19.6	65.7	...
葵花籽油 ^b	9.2	80.8	8.4	0.2

说明:a 为低芥酸菜籽油;b 为经基因育种,提高了油酸含量。

表 2 我国主要油料种籽及其含油量 %

油料	含油量	油料	含油量
大豆	16~22	花生	40~51
油菜籽	39~46	棉籽	14~25
芝麻	51~56	葵花籽	45~54
玉米脐	55		

国外的研究者通过对油料种籽进行基因改良,大幅提高了种籽中单不饱和脂肪酸的含量。如表 1 所列,经过基因改良后葵花籽油中单不饱和脂肪酸含量提高了 3 倍,而红花油则提高了 5 倍以上。可见,基因改良可有效提高油料种籽的利用率。

2 植物油的性能及新特性

2.1 击穿电压

绝缘油的重要特性是绝缘强度,即击穿电压值。植物油的工频击穿电压值明显比其他绝缘油的高。表 3 列出了几种绝缘油的击穿电压典型值。

表 3 几种绝缘油的击穿电压值

	击穿电压/kV	测试方法
植物油	82~97	IEC60156
矿物油	30~85	
硅油	35~60	
合成脂	45~70	

此外,绝缘油的工频击穿电压与油中溶解水的相对含量有关。溶解水能急剧降低油的击穿电压,同时使油的介质损耗因数增大。植物油由于化学结构的原因,其溶解水的饱和含量比矿物油大。室温时植物油中水的饱和含量为 750×10^{-6} ,而矿物油仅为 40×10^{-6} ;对于绝对含水量为 200×10^{-6} 的植物油,其相对含水量为 26.7%,而相对含水量相同的矿物油其绝对含水量为 10×10^{-6} 。因此与矿物油相比,在环境湿度相同的情况下,植物油中溶解水的相对含量低,可保证植物油保持良好的电气性能。表 4 列出了植物油和普通矿物油在不同温度下饱和含水量的典型值^[12-14]。

表 4 油中饱和含水量 (1×10^{-6})

温度/°C	0	20	40	65	90
矿物油	18	41	95	245	560
植物油	217	752	1 220	1 770	2 360

2.2 油纸绝缘组合特性

油浸式变压器绝缘结构中主要绝缘材料是绝缘油和绝缘纸,即油纸绝缘结构。一般认为变压器的老化是由绝缘纸的老化决定的。绝缘油中含水量的增加不仅降低了油自身的击穿电压,使油的介质损耗因数升高,而且可以促使绝缘纸老化。目前绝缘纸主要采用

植物纤维纸。研究表明,在120℃以下,绝缘纤维中的水分每增加一倍,则纤维的机械强度就下降一半。

植物油对水分有较强的吸收能力。在变压器运行中,植物油吸收纸中的水分,使绝缘纸的含水量较低,从而延缓绝缘纸的老化速度。在油纸绝缘加速老化试验中,绝缘纸的含水量随老化时间延长而下降^[15]。表5列出加速热老化试验中,绝缘纸在矿物油和植物油中含水量的变化情况(绝缘纸中含水量为重量百分数(wt%))。

表5 绝缘纸含水量的变化情况表

t/h	纸中含水量/%	
	矿物油中	植物绝缘油中
0	0.76	0.77
500	0.67	0.27
1 000	2.44	0.21
2 000	3.39	0.04
4 000	3.36	0.05

图1为油纸绝缘加速老化试验,可见植物油中的相对含水量随老化时间延长而下降,矿物油则相反。

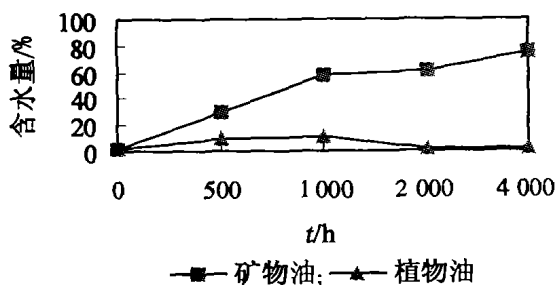


图1 绝缘油中的含水量变化情况

通过研究发现,绝缘纸在植物油中能保持更好的聚合度和拉伸强度,而且经检测,油中糠醛含量也比矿物油中的低。图2至图4显示了在油纸绝缘加速老化试验中,绝缘纸的拉伸强度、聚合度及油中抗醛含量随老化时间的变化情况。可见植物油对延缓绝缘纸的老化有明显作用^[16-19]。

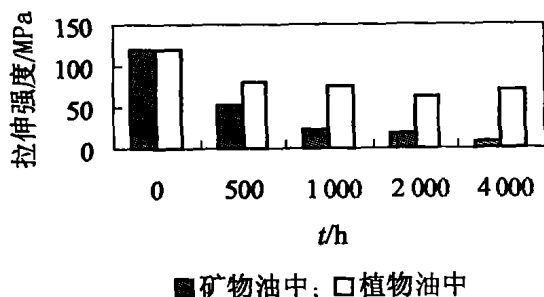


图2 绝缘纸的拉伸强度变化情况

2.3 耐高温性能

植物油的闪点和燃点都显著高于目前使用的矿物

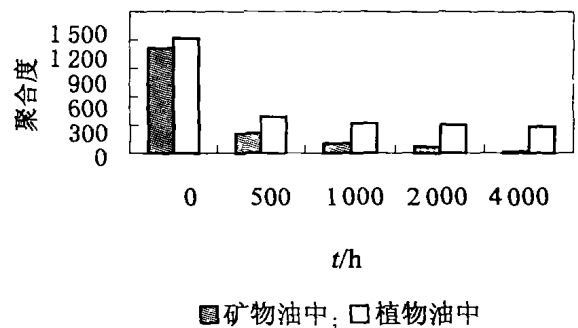


图3 绝缘纸的聚合度变化情况

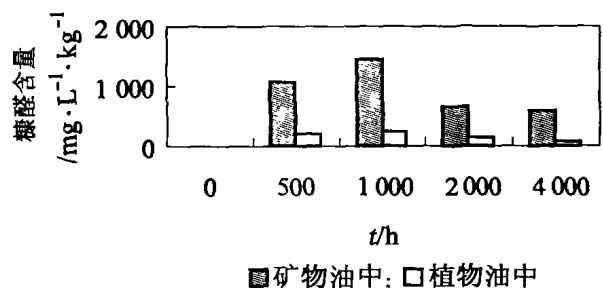


图4 绝缘油中的糠醛含量变化情况

油,也高于大多数合成绝缘液体。在现有的有机合成绝缘液体因成本高而无法广泛应用的情况下,植物油的开发和使用无疑具有技术和经济上的双重价值。表6列出几种绝缘油闪点和燃点的典型值。

表6 几种绝缘油闪点和燃点

	℃	
	闪点	燃点
植物油	315~328	350~360
矿物油	100~170	110~185
硅油	300~310	340~350
合成脂	250~270	300~310

2.4 新的特性

植物油的介电常数在3.0~3.2之间,高于矿物油的平均值2.2。绝缘油的介电常数通常低于绝缘纸,变压器在运行时电压基本都加在油隙上,采用介电常数高的植物油有利于缩小绝缘纸和绝缘油介电常数之间的差值,减小加在油隙上的电场强度值,有效提高油纸绝缘耐受电压能力。

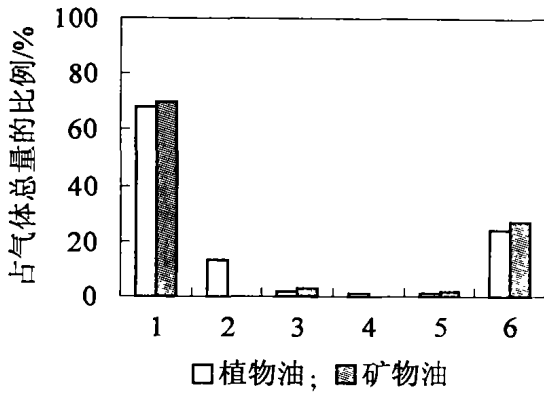
植物油在高温、局部放电及电弧下分解出气体的组分也与矿物油的不同。由于植物油的分子结构中所含的是羧基(-COO),因此分解后CO和CO₂的含量较高。图5、图6示出了在电弧和局部放电下分解出的气体组分情况^[1,20-22]。

植物油的生物降解性如图7所示。

3 植物绝缘油性能上的不足及对策

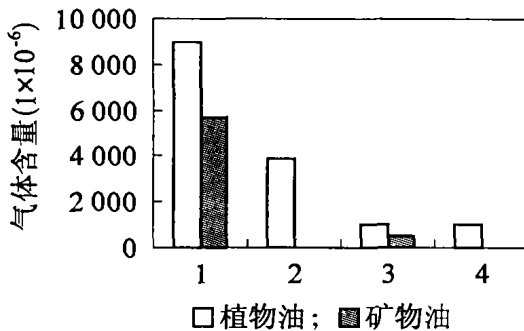
3.1 抗氧化性能

氧化安定性是绝缘油稳定性的一项重要指标。植



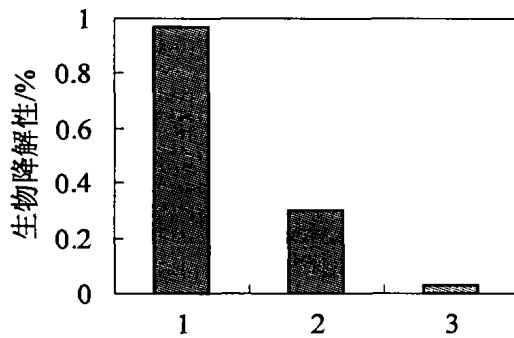
1. H₂; 2. CO; 3. CH₄; 4. CO₂; 5. C₂H₄; 6. C₂H₂

图 5 电弧下分解出的气体组分



1. H₂; 2. CO; 3. CH₄; 4. CO₂

图 6 局部放电下分解出的气体组分



1. 植物油; 2. 矿物油; 3. 硅油

图 7 生物降解性对比

物油的氧化反应首先是在易活化的不饱和双键 α -亚甲基上取走氢原子,而被氧化成脂肪自由基,进一步被氧化成过氧化自由基,后者再与未被氧化的脂肪酸形成氢过氧化物和脂肪自由基,如此反应下去直到油脂完全氧化。此外,金属离子(特别是铜和铁)在植物油的氧化过程中起着催化剂的作用。由于普通食用级的植物油氧化安定性差,因此需要添加抗氧化剂和金属螯合剂。抗氧化剂可以延缓植物油氧化的速度,延长其寿命以满足用作绝缘油的要求。为了抑制金属离子的催化作用,需要使用金属离子螯合剂,螯合剂与多价金属离子和碱土金属离子络合后形成稳定的可溶性

金属络合物,从而使金属离子失去氧化催化能力。

目前抗氧化剂的选材较广,从环保和可生物降解的角度上考虑,可选择食品级的合成或天然抗氧化剂,例如 HBA、BHT、PG、TBHQ 等^[23]。

通常抗氧化剂在高温下稳定性会降低,挥发性增加,因此在实际应用中,可通过复配技术来提高抗氧化剂的性能。此外,通过采用纳米技术、微胶囊包覆技术可提高抗氧化剂的溶解性和稳定性,延长抗氧化剂的作用时效^[24-25]。

3.2 低温性能

与矿物油相比,植物油的凝点较高,如表 7 所示。降低凝点是开发植物绝缘油产品时应该重点考虑的问题。

表 7 几种绝缘油凝点 $^{\circ}\text{C}$

	凝点
植物油	-19 ~ -33
矿物油	-30 ~ -60
硅油	-50 ~ -60
合成脂	-40 ~ -50

与矿物油相似,可以通过添加降凝剂来达到降低植物油凝点的目的。由于植物油脂肪酸中碳链的长短及不饱和程度是决定脂肪酸的化学和物理特性的重要结构因素,为降低植物油的凝点,可对植物油进行改性。例如通过选择空间位阻较大的醇分子与植物油的甘油三酯分子进行酯化反应,得到具有空间位阻较大的酯类分子,从而降低植物油的凝点。一般来说醇酯含量越多,凝点越低。

3.3 粘度

绝缘油的粘度是体现其散热性能的参数。在变压器运行时,油的粘度越低,其流动性就越好,散热性能也越好。

植物油经过深化提纯,并与合适的醇类分子进行酯交换反应,可使大的甘油三酸酯分子被分解成小的分子,提高植物油的流动性,降低粘度。表 8 列出了几种绝缘油的运动粘度(典型值)。研究表明,植物油较高的导热率可在一定程度上补偿粘度较高的不足。

表 8 几种绝缘油的运动粘度

	运动粘度/ $\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		
	0 $^{\circ}\text{C}$	40 $^{\circ}\text{C}$	100 $^{\circ}\text{C}$
植物油	143 ~ 77	16 ~ 37	4 ~ 8
矿物油	< 76	3 ~ 16	2 ~ 2.5
硅油	81 ~ 92	35 ~ 40	15 ~ 17
合成脂	26 ~ 50	14 ~ 29	4 ~ 6

4 结 论

植物油是一种可再生而且丰富的绝缘油天然原料。与矿物绝缘油相比,植物绝缘油具有以下显著优点:1)植物绝缘油的燃点大于 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$,闪点在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以上,能够满足高防火性能的要求;2)植物绝缘油的生物降解性大于 97% ,是一种环保清洁的液体绝缘材料;3)植物绝缘油的介电常数高于矿物油,在 $3.0\sim 3.2$ 之间,采用IEC60156中规定的试验方法,击穿场强最高可达 $90\text{ kV}/2.5\text{ cm}$ 以上;4)植物绝缘油具有很强的吸水性,能够使油纸绝缘中绝缘纸保持很低的含水量,从而延缓绝缘纸的老化。

但是,与矿物绝缘油相比,植物绝缘油的不足主要表现在抗氧化性能较差以及凝点粘度较高。植物绝缘油的凝点一般高于 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的运动粘度大于 $16\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ 。

此外,植物油的分子结构中所含的是羰基,分解后CO和 CO_2 的含量较高,因此在高温、局部放电及电弧下分解出气体的组分也与矿物油不同。

在未来的研究中,可在以下几个方面加强研究:研究性能稳定的降凝剂,采用多种降凝剂复配的方法增强降凝效果;研究高性能的抗氧化剂,通过采用复合技术、纳米技术和微胶囊技术提高抗氧化剂的时效性;研究植物绝缘油及其油纸绝缘的各项理化特性、电气性能以及老化特性等,为在变压器等油浸绝缘高压电气设备中的应用奠定基础。

参考文献:

- [1] OOMMEN T V. Vegetable Oils for Liquid Filled Transformers [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2002, 18(1):6-11.
- [2] BOSS P, OOMMEN T V. New Insulating Fluids for Transformers Based on Biodegradable High Oleic Vegetable Oil and Ester Fluid [A]. IEE Colloquium on Insulating Liquids[C]. London: IEEE, 1999. 1-10.
- [3] 侯盈, 鱼振民, 彭国平. 浅谈 Beta Fluid 高燃点油浸变压器[J]. 变压器, 2003, 40(8):16-19.
- [4] 贺以燕, 郭振岩, 赵良云. 不燃油与难燃油及其变压器的发展[J]. 变压器, 2000, 37(8):4-7.
- [5] BADENT R, SCHWAB A J. Dielectric Characteristics of Rape-seed Oil [A]. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena[C]. New Jersey: IEEE, 1998. 456-459.
- [6] BADENT R, HEMMER M, SCHWAB A J. Inhibited Rape-seed Oil as Substitute for Mineral Oils[A]. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena[C]. New York: IEEE, 2002, 268-271.
- [7] HEMMER M, BADENT R, LEIBFRIEND T. Investigation of the Suitability of Commercially Available Bio-oils as Insulating Liquid [A]. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena[C]. Virginia: IEEE, 2003. 64-67.
- [8] MCSHANE C P. Vegetable Oil Based Dielectric Coolants [J]. IEEE Industry Applications Magazine, 2002, 8(3):34-41.
- [9] HEMMER M, BADENT R, SCHWAB A J. Electrical Properties of Rape Seed Oil [A]. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena[C]. Virginia: IEEE, 2003. 64-67.
- [10] 刘玉兰. 植物油脂生产与综合利用[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1999.
- [11] 陈永楠. 油脂生产技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1993.
- [12] MCSHANE C P, LUKSICH J, RAPP K J. Retrofilling Aging Transformers with Natural Ester Based Dielectric Coolant for Safety and Life Extension[A]. Cement Industry Technical Conference[C], New York: IEEE, 2003. 141-147.
- [13] BERTRAND Y, HOANG L C. Vegetable Oils as Substitute for Mineral Oils [A]. Proceedings of the 7th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials[C]. Nagoya: IEEE, 2003. 491-494.
- [14] JULLIARD Y, BADENT R, SCHWAB A J. Influence of Water Content on Breakdown Behavior of Transformer Oil [A]. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena[C]. Rome: IEEE, 2001. 544-547.
- [15] HEMMER M, BADENT R, LEIBFRIEND T. Electrical Properties of Vegetable Oil-impregnated Paper Insulation [A]. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena[C]. Virginia: IEEE, 2003. 60-63.
- [16] MCSHANE C P, RAPP K J, CORKARAN J L, et al. Aging of Kraft Paper in Natural Ester Dielectric Fluid [A]. Proceedings of the 14th ICDL [C]. Graz: IEEE, 2002. 173-177.
- [17] MCSHANE C P, RAPP K J, CORKARAN J L, et al. Aging of Paper Insulation in Natural Ester Dielectric Fluid. Transmission and Distribution Conference and Exposition [J]. IEEE/PES, 2001, 2:675-679.
- [18] MCSHANE C P. New Dielectric Coolants Concepts for Distribution and Power Transformers [A]. Pulp and Paper Industry Technical Conference[C]. Nice: IEEE, 1999. 55-62.
- [19] CLAIBOME C C, WALSH E J, OOMMEN T V. An Agriculturally Based Biodegradable Dielectric Fluid [A]. Transmission and Distribution Conference[C]. Nice: IEEE, 1999. 876-881.
- [20] HEMMER M, JULLIARD Y, BADENT R, et al. Streamer Inception and Propagation in Rape-seed Oils and Min-

- eral Oils[A]. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena[C]. New York:IEEE, 2001. 548 – 551.
- [21] BADENT R, KIST K, SCHWAB A J. Prebreakdown Behavior of a Composite Liquid – solid Insulation System Under Impulse Conditions[A]. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena[C]. Guelph:IEEE, 1996. 196 – 199 .
- [22] BADENT R, HEMMER M, SCHWAB A J. Streamer Inception Field Strengths in Rape – seed Oils [A]. Electrical Insulation and Dielectric Phenomena[C]. Paris:IEEE, 2000. 272 – 275 .
- [23] 郭祀远,蔡妙颜,李琳. 油脂抗氧化剂 TBHQ 的应用研究[J]. 中国油脂, 1995, 20(3):50 – 52.
- [24] 陈梅香,张子得,马俊莲. 微胶囊技术在抗氧化剂中的应用[J]. 河北农业大学学报, 2002, 25(5):234 – 235.
- [25] 张可达,徐冬梅,王平. 微胶囊化方法[J]. 功能高分子学报, 2001, 14(4):474 – 480.

Environment Friendly Dielectric Fluid Refined from Vegetable Oil

LI Xiao-hu¹, LI Jian¹, SUN Cai-xin¹, DU Jun², CHEN G³

- (1. Key Laboratory of High Voltage Engineering and Electrical New Technology Under the State Ministry of Education;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;
3. Department of Electronics and Computer Science, University of Southampton, Southampton SO171BT, UK)

Abstract: The development of the biodegradable dielectric fluid is attracting a close attention of the world now. Vegetable oil has high fire point and flash point. They are almost fully biodegradable. Their electric properties are as good as conventional mineral oil. Their good moisture absorption is in favor of reducing the content of water in insulating paper and then lowering the aging of the insulating paper. This monograph summaries the advantages and the shortcomings of vegetable oils, and points out possible ways to overcome these shortcomings. It concludes that vegetable oils' future is very encouraging.

Key words: vegetable oil; biodegradable; anti – oxidants; depressants; stability; oil – paper insulation; power transformer

(编辑 李胜春)

(上接第 35 页)

Temporal-spatial Filtering in the Preprocessing of Clinical EEG Signals

MIAO Xiao-bo¹, HE Wei¹, YANG Hao¹, LU Shan¹, DONG Wei-wei²

- (1. College of Electrical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400030, China;
2. Institute of Neurology of Chongqing Medical University, Chongqing 400016, China)

Abstract: EEG spot-recording for clinical patients in the bed is always advocated due to easing patients and making them comfortable. But EEG signals recorded in the ward exposed to various noises and interference is less effective in the EEG analysis. A temporal-spatial filter is designed for noise removing of clinical EEG signals, the first filtering is temporal filtering using band-pass filter, and the second filtering is spatial filtering with ICA-based spatial filter. Experimental results indicate that various noises and interferences, such as power interference, blinking, eyes movements, muscle moments, ECG artifacts, etc., are removed effectively, individually or simultaneously.

Key words: EEG; interference; temporal-spatial filter; independent component analysis

(编辑 李胜春)