



DIELEKTRICKÉ VLASTNOSTI ROSTLINNÝCH OLEJŮ PRO ELEKTROTECHNIKU

DIELECTRIC PROPERTIES OF NATURAL OILS FOR ELECTRICAL ENGINEERING

DISERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. MILAN SPOHNER

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Doc. Ing. KAREL LIEDERMANN, CSc.,

BRNO 2020

PRÁZDNÝ LIST

ABSTRAKT

Disertační práce se zabývá analýzou potenciálních ekologicky kompatibilních elektroizolačních kapalin pro elektrotechniku ve vztahu k jejich chemické struktuře. Disertace začíná přehledem současného stavu techniky a nejnovějších trendů v používání syntetických a biologicky odbouratelných přírodních olejů. V experimentální části byly studovány tyto oleje: minerální oleje, řepkový olej, slunečnicové oleje, sójový olej, methyloleát, arašídový olej, MCT olej, bavlníkový olej, ricinový olej, aj. Dielektrické vlastnosti byly měřeny pomocí LRC metru Agilent 4980A včetně dielektrického kapalinového zkušebního přípravku Agilent 16452A a také analyzátozem Novocontrol Alpha-A. Elektrické vlastnosti jsou uvedeny v kmitočtovém rozsahu 10 mHz – 1 MHz v teplotním intervalu 253 K až 363 K. Práce pokračuje studiem vhodnosti jednotlivých olejů pro nižší teploty, včetně vlivu chemické struktury a složení na elektrické vlastnosti.

Klíčová slova: arašídový olej, bavlníkový olej, BDS 1308, biologicky rozložitelné oleje, dielektrická relaxační spektroskopie, DRS, infračervená spektroskopie, konduktivita, Lyra X, mastné kyseliny, MCT olej, methyloleát, minerální olej, Mogul Trafo, permitivita, přírodní olej, ricinový olej, řepkový olej, sójový olej, slunečnicový olej, ztrátové číslo.

ABSTRACT

The dissertation thesis deals with the analysis of prospective environmentally compatible electrical insulating fluids for electrical engineering in relation to their chemical structure. The thesis starts with the overview of the current state of the art and of the latest trends in the use of synthetic and biodegradable natural oils. In the experimental part were studied these oils: mineral oils, rapeseed oil, sunflower oils, soybean oil, methyl oleate, peanut oil, MCT oil, castor oil and other. Dielectric properties were measured using LRC meter Agilent 4980A including dielectric liquid test fixture Agilent 16452A and also by the Novocontrol Alpha-A analyzer. Electrical properties are presented in the frequency range 10 mHz – 1 MHz range in the temperature interval 253 K to 363 K. The work goes on with the study of the suitability of individual oils for lower temperature, including the impact of the chemical structure and formulation on electrical properties.

Keywords: BDS 1308, biodegradable oils, castor oil, conductivity, cottonseed oil, dielectric relaxation spectroscopy, DRS, fatty acids, infrared spectroscopy, loss number, Lyra X, MCT oil, methyl oleate, mineral oil, Mogul Trafo, natural oil, peanut oil, permittivity, rapeseed oil, soybean oil, sunflower oil.

SPOHNER, M. *Dielektrické vlastnosti rostlinných olejů pro elektrotechniku*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Ústav fyziky, 2020. 92 s. Vedoucí disertační práce doc. Ing. Karel Liedermann, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou disertační práci na téma „*Dielektrické vlastnosti rostlinných olejů pro elektrotechniku*“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího disertační práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené disertační práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této disertační práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 40/1961 Sb.

V Brně dne

.....

(podpis autora)

PODĚKOVÁNÍ

V úvodu práce bych chtěl poděkovat vedoucímu disertační práce doc. Ing. Karlu Liedermannovi, CSc. za metodické a cílené vedení při plnění cílů disertační práce.

V Brně dne: 31.12.2020

.....

(podpis autora)

Obsah

Seznam obrázků	iii
Seznam tabulek	iv
Seznam použitých veličin	v
Seznam použitých zkratk	vi
1 ÚVOD	1
2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY	3
2.1 <i>Minerální oleje</i>	3
2.1.1 Výroba a původ minerálních olejů	3
2.1.2 Ropa v České republice	7
2.2 <i>Syntetické oleje</i>	8
2.3 <i>Přírodní oleje, mastné kyseliny a biologicky rozložitelné oleje</i>	9
2.3.1 Množství pěstovaných olejin, mezinárodní trh a světová bilance	9
2.3.2 Množství MK v řepkových a slunečnicových olejích pěstovaných v ČR	11
2.3.3 Výroba přírodních olejů	13
2.3.4 Kvalitativní změny u přírodních olejů	15
2.3.5 Biologicky rozložitelné oleje	16
2.3.6 Přírodní oleje a jejich chemické složení	17
2.3.7 Mastné kyseliny	18
2.4 <i>Olejový transformátor a vlivy na jeho funkci</i>	21
2.4.1 Izolační olej a jeho vliv na stav transformátoru	21
2.4.2 Mechanismus a princip vytváření plynů v izolačním oleji	23
2.4.3 Vliv vody a vlhkosti na funkci transformátoru	23
2.4.4 Způsob kontroly stavu a parametrů izolačních olejů	24
2.4.5 Regenerace, čištění a aditivování olejů	27
2.4.6 Olejová aditiva	30
2.4.7 Tepelné stárnutí a stabilita olejů dle druhu oleje	31
2.4.8 Tepelné stárnutí	31
2.4.9 Elektrické stárnutí	33
2.5 <i>Elektrické vlastnosti dielektrik</i>	33
2.6 <i>Dielektrikum a střídavé elektrické pole</i>	34
2.7 <i>Elektrická polarizace v kapalných dielektrících</i>	36
2.8 <i>Elektrická vodivost kapalných dielektrik</i>	37
2.9 <i>Infračervená spektroskopie kapalných látek</i>	39
2.9.1 Infračervená spektroskopie	39
2.9.2 Metodika měření vlastností kapalin v oblasti IČ spektroskopie	41
2.9.3 IČ spektrofotometrie pro analýzu změn při oxidaci řepkového oleje	43
2.9.4 Metodika a detekce chemických složek ve vlnových spektrech	43
3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	46
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	47
4.1 <i>Specifikace vzorků na začátku výzkumu</i>	47
4.2 <i>Měřicí pracoviště s elektrodoým systémem Agilent 16452A</i>	48
4.2.1 Měření a použité postupy s použitím Agilent 16452A	48
4.2.2 Výsledky experimentů s použitím Agilent 16452A	49
4.3 <i>Specifikace a výběr vzorků pro další výzkum s elektrodoým systémem BDS 1308</i>	55
4.4 <i>Měřicí pracoviště s elektrodoým systémem BDS 1308</i>	57
4.4.1 Výsledky měření dielektrických parametrů minerálních olejů	58
4.4.2 Výsledky měření dielektrických parametrů biologicky rozložitelných olejů	61
4.4.3 Výsledky měření dielektrických parametrů přírodních olejů	64
4.4.4 Výsledky konduktivity různých druhů olejů při T = 253 K	67
4.4.5 Výsledky konduktivity různých druhů olejů při T = 273 K	69
4.4.6 Výsledky konduktivity různých druhů olejů při T = 363 K	71

4.4.7	Výsledky změn DRS parametrů minerálního oleje při stárnutí UV zářením: 0, 20, 50 a 100 h	73
4.4.8	Výsledky změn DRS parametrů slunečnicového oleje HA (SA) při stárnutí UV zářením: 0, 20, 50 a 100 h	74
4.4.9	Výpočty vodivosti a aktivačních energií	75
4.4.10	Vyhodnocení experimentálních měření IČ spekter olejů	76
5	ZÁVĚR A VLASTNÍ PŘÍNOS AUTORA	77
	Použitá literatura	79
	Životopis autora	84
	Projekty řešené autorem	85
	Produkty autora	86
	Důležité publikace disertanta	86
	Citace publikací článků disertanta	87
	Přílohy	90

Seznam obrázků

Obr. 2.1 Anorganické reakce pro anorganickou teorii vzniku ropy [3].....	3
Obr. 2.2 Ověřené zásoby ropy pro roky 1991, 2001 a 2011 [4].....	4
Obr. 2.3 Hubbertova křivka – lokální vs. globální vrty [4].....	5
Obr. 2.4 Blokové schéma základních operací pro výrobu minerálního oleje [6].....	6
Obr. 2.5 Schéma autooxidace mastných kyselin [15].....	15
Obr. 2.6 Schéma reakcí při transesterifikaci triglyceridů methanolem [22].....	19
Obr. 2.7 Olejový transformátor [27].....	22
Obr. 2.8 Sada pro měření hustoty a) měření hmotnosti plunžru ve vzduchu b) měření hmotnosti plunžru v kapalině s horním závěsem [34].....	26
Obr. 2.9 Proces filtrace transformátorového oleje [37].....	29
Obr. 2.10 Grafické vyjádření vztahu mezi složkami komplexní permitivity [42].....	35
Obr. 2.11 Průběh disperzních složek reálné a imaginární složky komplexní permitivity u dielektrika se třemi relaxačními maximy [42].....	36
Obr. 2.12 Frekvenční charakteristika: a) nepolární kapaliny, b) polární kapaliny [42].....	37
Obr. 2.13 Elektromagnetické spektrum [44].....	39
Obr. 2.14 Vibrační potenciální energie V jako funkce: a) délky vazby, b) vibrační souřadnice [44].....	40
Obr. 2.15 Vibrace tříatomové lomené molekuly [45].....	41
Obr. 2.16 IČ spektrometrie přírodních olejů [46].....	42
Obr. 2.17 Znárodnění energetických hladin a vibračních přechodů harmonického oscilátoru: a) černá – fundamentální přechod, b) modrá – horký přechod, c) červená – svrchní přechod [44].....	45
Obr. 4.1. Měřicí přístroj a přípravek použitý na počátku výzkumu [50] [51].....	47
Obr. 4.2 Projev vysokého bodu tuhnutí na změnu konzistence (viskozity): (a) MEŘO, (b) řepkového oleje ($\vartheta = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$).....	48
Obr. 4.3 Příprava vzorků na novém pracovišti a plnění elektrodového systému Agilent 16452A.....	49
Obr. 4.4 Závislost relativní permitivity čtyř druhů olejů na frekvenci při teplotě $T = 293\text{ K}$	50
Obr. 4.5 Závislost ztrátového čísla čtyř druhů olejů na frekvenci při teplotě $T = 293\text{ K}$	50
Obr. 4.6 Závislost relativní permitivity tří druhů slunečnicových olejů na frekvenci při teplotě $T = 293\text{ K}$	50
Obr. 4.7 Závislost ztrátového čísla tří druhů slunečnicových olejů na frekvenci při teplotě $T = 293\text{ K}$	51
Obr. 4.8 Závislost relativní permitivity methyloleátu na frekvenci při různých teplotách.....	51
Obr. 4.9 Závislost ztrátového čísla methyloleátu na frekvenci při různých teplotách.....	52
Obr. 4.10 Závislost relativní permitivity slunečnicového oleje (<i>Helianthus Annuus</i>) na frekvenci a teplotě.....	53
Obr. 4.11 Závislost ztrátového čísla slunečnicového oleje (<i>Helianthus Annuus</i>) na frekvenci a teplotě.....	53
Obr. 4.12 Závislost relativní permitivity sójového oleje (<i>SA</i>) na frekvenci a teplotě.....	53
Obr. 4.13 Závislost ztrátového čísla sójového oleje (<i>SA</i>) na frekvenci a teplotě.....	54
Obr. 4.14 Závislost permitivity přírodních olejů (<i>SA</i>) na frekvenci ($T = 293\text{ K}$).....	54
Obr. 4.15 Závislost ztrátového čísla přírodních olejů (<i>SA</i>) na frekvenci ($T = 293\text{ K}$).....	54
Obr. 4.16 a) Experimentální pracoviště s elektrodovým systémem pro měření pevných vzorků při pokojové teplotě, b) měřicí cela pro kapalné materiály BDS 1308 [55].....	57
Obr. 4.17 Použitá realizace rozpěr [56].....	57
Obr. 4.18 Závislost $\epsilon' = f(f)$ u minerálních olejů při $T = 253\text{ K}$	58
Obr. 4.19 Závislost $\epsilon' = f(f)$ u minerálních olejů při $T = 273\text{ K}$	59
Obr. 4.20 Závislost $\epsilon' = f(f)$ u minerálních olejů při $T = 363\text{ K}$	59
Obr. 4.21 Závislost $\epsilon'' = f(f)$ u minerálních olejů při $T = 253\text{ K}$	60
Obr. 4.22 Závislost $\epsilon'' = f(f)$ u minerálních olejů při $T = 273\text{ K}$	60
Obr. 4.23 Závislost $\epsilon'' = f(f)$ u minerálních olejů při $T = 363\text{ K}$	61
Obr. 4.24 Závislost $\epsilon' = f(f)$ u biol. rozlož. olejů při $T = 253\text{ K}$	61
Obr. 4.25 Závislost $\epsilon' = f(f)$ u biol. rozlož. olejů při $T = 273\text{ K}$	62
Obr. 4.26 Závislost $\epsilon' = f(f)$ u biol. rozlož. olejů při $T = 363\text{ K}$	62
Obr. 4.27 Závislost $\epsilon'' = f(f)$ u biol. rozlož. olejů při $T = 253\text{ K}$	63
Obr. 4.28 Závislost $\epsilon'' = f(f)$ u biol. rozlož. olejů při $T = 273\text{ K}$	63

Obr. 4.29 Závislost $\varepsilon'' = f(f)$ u biol. rozlož. olejů při $T = 363 \text{ K}$	64
Obr. 4.30 Závislost $\varepsilon' = f(f)$ u přírodních olejů při $T = 253 \text{ K}$	64
Obr. 4.31 Závislost $\varepsilon' = f(f)$ u přírodních olejů při $T = 273 \text{ K}$	65
Obr. 4.32 Závislost $\varepsilon' = f(f)$ u přírodních olejů při $T = 363 \text{ K}$	66
Obr. 4.33 Závislost $\varepsilon'' = f(f)$ u přírodních olejů při $T = 253 \text{ K}$	66
Obr. 4.34 Závislost $\varepsilon'' = f(f)$ u přírodních olejů při $T = 273 \text{ K}$	67
Obr. 4.35 Závislost $\varepsilon'' = f(f)$ u přírodních olejů při $T = 363 \text{ K}$	67
Obr. 4.36 Závislost $\sigma = f(f)$ u minerálních olejů při $T = 253 \text{ K}$	68
Obr. 4.37 Závislost $\sigma = f(f)$ u biol. rozlož. olejů při $T = 253 \text{ K}$	68
Obr. 4.38 Závislost $\sigma = f(f)$ u přírodních olejů při $T = 253 \text{ K}$	69
Obr. 4.39 Závislost $\sigma = f(f)$ dvou slunečnicových olejů při $T = 253 \text{ K}$	69
Obr. 4.40 Závislost $\sigma = f(f)$ u minerálních olejů při $T = 273 \text{ K}$	70
Obr. 4.41 Závislost $\sigma = f(f)$ u biol. rozlož. olejů při $T = 273 \text{ K}$	70
Obr. 4.42 Závislost $\sigma = f(f)$ u přírodních olejů při $T = 273 \text{ K}$	71
Obr. 4.43 Závislost $\sigma = f(f)$ u minerálních olejů při $T = 363 \text{ K}$	71
Obr. 4.44 Závislost $\sigma = f(f)$ u biol. rozlož. olejů při $T = 363 \text{ K}$	72
Obr. 4.45 Závislost $\sigma = f(f)$ u přírodních olejů při $T = 363 \text{ K}$	72
Obr. 4.46 Závislost $\varepsilon' = f(f)$ u minerálního oleje (IKEA) při různé době stárnutí.....	73
Obr. 4.47 Závislost $\varepsilon'' = f(f)$ u minerálního oleje (IKEA) při různé době stárnutí.....	73
Obr. 4.48 Závislost $\sigma = f(f)$ u minerálního oleje (IKEA) při různé době stárnutí.....	74
Obr. 4.49 Závislost $\varepsilon' = f(f)$ u slunečnicového oleje HA (SA) při různé době stárnutí.....	74
Obr. 4.50 Závislost $\varepsilon'' = f(f)$ u slunečnicového oleje HA (SA) při různé době stárnutí.....	75
Obr. 4.51 Závislost $\sigma = f(f)$ u slunečnicového oleje HA (SA) při různé době stárnutí.....	75
Obr. 4.52 IČ spektrum propustnosti vzorku slunečnicového oleje (<i>Helianthus Annuus</i>) v závislosti na vlnové délce.....	76
Obr. 5.1 Závislost $\varepsilon' = f(f)$ u methyloléátu při $T = 283$ až 363 K	90
Obr. 5.2 Závislost $\varepsilon' = f(f)$ u methyloléátu při $T = 253$ až 283 K	90
Obr. 5.3 Závislost $\varepsilon' = f(f)$ u methyloléátu při $T = 283$ až 363 K	90
Obr. 5.4 Závislost $\varepsilon' = f(f)$ u methylpalmitátu při $T = 312$ až 360 K	91
Obr. 5.5 Závislost $\varepsilon' = f(f)$ u methylpalmitátu při $T = 312$ až 360 KZOOM.....	91
Obr. 5.6 Závislost $\varepsilon' = f(f)$ u methylstearátu při $T = 323$ až 363 K	91
Obr. 5.7 Závislost $\varepsilon' = f(f)$ u 4 druhů methylesterů MK při $T = 323 \text{ K}$	92
Obr. 5.8 Závislost $\varepsilon'' = f(f)$ 4 druhů methylesterů MK při $T = 323 \text{ K}$	92

Seznam tabulek

Tab. 1 Ověřené zásoby ropy v rocích 1991, 2001 a 2011 [4].....	4
Tab. 2 Těžba ropy v ČR mezi roky 2010 až 2014 [10].....	8
Tab. 3 Světová těžba ropy mezi roky 2010 až 2014 [10].....	8
Tab. 4 Dovoz ropy do ČR mezi roky 2010 až 2014 [10].....	8
Tab. 5 Rozmezí množství MK v řepkových olejích z lokality Hněvčeves [2].....	11
Tab. 6 Rozmezí množství MK v řepkových olejích z lokality Opava [2].....	11
Tab. 7 Rozmezí množství MK v slunečnicových olejích [2].....	12
Tab. 8 Specifikace a struktury vzorků složek přírodních olejů.....	20
Tab. 9 Procentuální podíl složek mastných kyselin v rostlinných olejích [25].....	21
Tab. 10 Rozsahy vlnočtů absorpčních pásů běžných skupin v IR spektru [48] [49].....	44
Tab. 11 Parametry vzorků olejů a jejich methylesterů [54].....	48

Seznam použitých veličin

b	pohyblivost nosičů	$(\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$
$\vec{D}(t)$	vektor elektrické indukce	$(\text{C} \cdot \text{m}^{-2})$
E_A	aktivační energie	$(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
$\vec{E}(t)$	vektor středního makroskopického pole	$(\text{V} \cdot \text{m}^{-1})$
\vec{E}_L	intenzita elektrického pole	$(\text{V} \cdot \text{m}^{-1})$
k	Boltzmanova konstanta	$(1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1})$
l	vzdálenost	(m)
n	koncentrace volných nosičů náboje	(m^{-3})
R	univerzální olynová konstanta	$(8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$
T	termodynamická teplota (K)	(K)
$\text{tg } \delta$	ztrátový činitel	$(-)$
α	polarizovatelnost	$(\text{F} \cdot \text{m}^2)$
γ, σ	konduktivita	$(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$
γ_0	konduktivita při teplotě 0 °C	$(\text{S} \cdot \text{m}^{-1})$
ϵ_0	permitivita vakua	$(8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1})$
ϵ_r, ϵ'	relativní permitivita	$(-)$
ϵ_s	statická relativní permitivita	$(-)$
ϵ_∞	optická relativní permitivita	$(-)$
$\epsilon^*(\omega)$	komplexní permitivita	$(-)$
$\epsilon'(\omega), \epsilon''(\omega)$	frekvenční závislost reálné a imaginární části komplexní permitivity	$(-)$
$\vec{\mu}$	dipolový moment částice	$(\text{C} \cdot \text{m})$
ρ	rezistivita	$(\Omega \cdot \text{m})$
σ	vodivost	(S)
ϑ	teplota	$(^\circ\text{C})$

χ	dielektrická susceptibilita	(-)
ω	úhlová frekvence	(rad·s ⁻¹)

Seznam použitých zkratek

<i>BDS 1308</i>	elektrodový systém pro kapaliny
<i>BP</i>	britská ropná společnost (British Petroleum)
<i>BR</i>	druh řepky: brukev řepák (Brassica rapa)
<i>CZV</i>	cena zemědělských výrobců
<i>DRS</i>	dielektrická relaxační spektroskopie
<i>FIR</i>	vzdálená infračervená oblast 25 – 1000 μm (Far infrared)
<i>FTIR</i>	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
<i>H-N</i>	Havriliak – Negami (rovnice, funkce)
<i>HA</i>	slunečnice roční (Helianthus annuus)
<i>IČ</i>	infračervená (spektroskopie, oblast)
<i>MaH</i>	Míča a Harašta (výrobce olejů aj. v Blansku)
<i>MCT</i>	olej obsahující triglyceridy se středně dlouhým řetězcem (synteticky vyrobený)
<i>MEŘO</i>	methylester řepkového oleje
<i>MIR</i>	střední infračervená oblast 2,5 – 25 μm (Mid infrared)
<i>MK</i>	mastné kyseliny
<i>MND</i>	Moravské Naftové Doly
<i>MO</i>	methylester kyseliny olejové (methyloléát)
<i>NIR</i>	blízká infračervená oblast 0,8 – 2,5 μm (Near infrared)
<i>ppm</i>	parts per million (počet částic na jeden milion, tj. 1 ppm – jedna miliontina)
<i>SA</i>	firma SIGMA-ALDRICH
<i>SAFA</i>	nasyčené MK (SATurated Fatty Acids)
<i>TAGs</i>	triglyceridy
<i>UNFA</i>	nenasyčené MK (UNsaturated Fatty Acid)
<i>USDA</i>	ministerstvo zemědělství USA (USDA - United States Department of Agriculture)
<i>WCP</i>	poměr mezi hmotnostmi vody a hmotností suchého papíru, vyjádřený v procentech (Water Content of Paper)
<i>WCP_A</i>	měrný obsah aktivní vody v izolaci transformátoru

1 ÚVOD

Minerální oleje se používaly v transformátorech v USA od roku 1885. V ČR se datuje používání minerálních olejů k těmto účelům roku 1897, kdy byla ještě součástí Rakousko-Uherska. Vzhledem k současným ekologickým požadavkům na biodegradabilitu (pozdější likvidaci olejů apod.) a pro případné havárie transformátoru je žádoucí najít alternativní náhradu z dostupných přírodních zdrojů. Používání minerálních olejů jako prvních izolačních kapalin zapříčinily tyto jejich výhody: dobrá chemická stabilita, nízká cena a dostupnost. Minerální oleje mají ovšem i nedostatky, k nimž patří vyšší náklady při ekologické likvidaci. Proto se v USA i jinde začaly používat syntetické oleje, především ve velkých obchodních centrech apod. pro zvýšení bezpečnosti. Používají se jako alternativa za minerální oleje ve Spojených státech, Evropě a na Dálném východě [1].

V ČR se od roku 1985 zvýšil zájem o to, používat co nejméně materiály, které se vyrábějí z ropy, a proto i snižovat užití minerálních olejů v energetice i s ohledem na snižující se zásoby ropy a většího zájmu o ekologii ve společnosti. Dalším podnětem byl zájem některých zemí (např. Indie a Brazílie) o menší závislost na importu ropných produktů, kterých se jim nedostává. Po politických změnách v ČR v roce 1989 a v souvislosti s následným začleněním České republiky do globální ekonomiky se zvýšil zájem o pěstování olejnatých rostlin pro výrobu olejů pro potravinářské i technické použití. Později byli zemědělci dotacemi i v rámci podpory od EU motivováni pro pěstování finančně výnosnějších rostlin, tj. řepky a slunečnice, které nahradily tradiční plodiny, mezi něž patřila kukuřice a brambory. Především zájem o řepku byl podpořen větším zájmem o bionaftu, do které bylo přidáváno MEĚO (methylestery řepkového oleje). Ostatními méně pěstovanými olejnatými rostlinami jsou v České republice: len, slunečnice, mák a sójové boby. Pro zajímavost: velký rozmach pěstování olejnatých rostlin vhodných pro produkci přírodních olejů u nás nastal na přelomu let 2007/2008: řepka – 1 031 400 t, slunečnice – 52 000 t, mák – 33 000 t, sójové boby – 13 175 t, len – pouze 1782 t (ve srovnání s 8851 t v roce 2005/2006) [2].

Minerální, syntetické a přírodní oleje se používají v silnoproudé elektrotechnice nejen jako chladicí a izolační médium v transformátorech, ale i jako složka při výrobě kabelů a kondenzátorů. Minerální izolační oleje jsou produkty vyráběné rafinací z ropy. Tyto oleje obvykle mají vyšší viskozitu, vyšší odolnost vůči oxidaci, vysoký bod vzplanutí, vysoký bod tuhnutí. Velkým impulzem pro používání minerálních olejů jako dielektrika a chladícího média v transformátorech (bez ohledu na nízkou cenu) byly jejich výborné reologické, dielektrické a fyzikálně-chemické vlastnosti (relativní permitivita, ztrátové číslo, elektrická vodivost a vysoká hodnota elektrického pevnosti, nízká hodnota teploty tuhnutí, vysoká teplota vzplanutí). Vzhledem k narůstajícím nárokům na ekologický provoz a biologickou odbouratelnost kapalných médií transformátorů během jejich života i po něm je nutné nalézt vhodné alternativní přírodní oleje. Tyto oleje musí mít vhodné a stálé dielektrické parametry nejlépe beze změn nebo s minimálními dlouhodobými změnami parametrů, které ovlivňuje teplota, elektrické namáhání a stárnutí olejů s ohledem na čas a rychlost zhoršení požadovaných parametrů. Při použití přírodních nebo syntetických alternativ za minerální oleje musí být bráno v úvahu, že přírodní oleje mají vyšší hustotu a jiné elektroizolační vlastnosti při různých teplotách, které ovlivňují velikost viskozity.

Potřebným požadavkům vyhovují přírodní oleje (např. z řepky olejné, slunečnice, lnu, oliv, sóji aj.), především methylestery či etylestery mastných kyselin, někdy i jejich triglyceridy, eventuálně i jejich synteticky vyráběné analogy. Přírodní oleje byly dříve považovány za nevhodné, zejména vzhledem k jejich nízké oxidační stabilitě, vysokému bodu tuhnutí a nízké teplotě vzplanutí oproti minerálním olejům. Proto je vhodné z nich vybrat ten nejvhodnější pro dané prostředí (klimatické pásmo, pracovní prostředí, systém cirkulace v transformátoru, apod.).

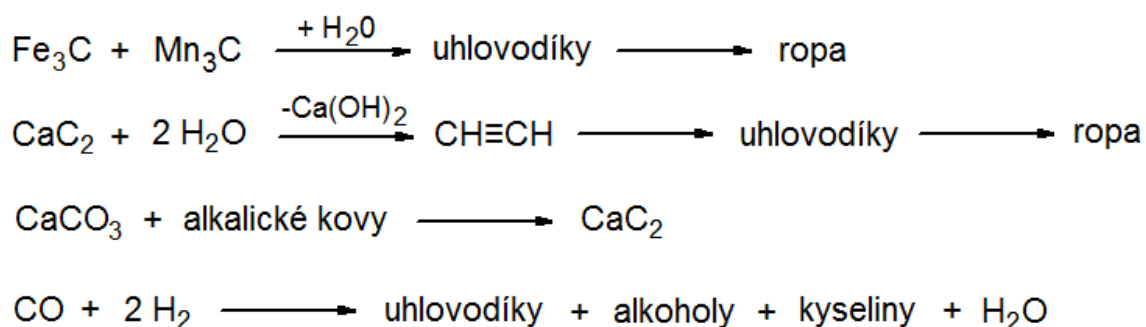
Oleje vyráběné z olejnatých semen se skládají z triglyceridů. Triglycerid je molekula glycerolu spojená vazbami se třemi molekulami mastných kyselin. S výrobou olejů souvisí proces transesterifikace, jenž je popsán v podkapitole 2.1.2. Tento proces ovlivňuje i způsob výroby oleje, který také ovlivňuje vlastnosti produktů vzniklých z tohoto procesu, např. methylesterů, které jsou v této práci zkoumány.

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

2.1 Minerální oleje

2.1.1 Výroba a původ minerálních olejů

Minerální oleje jsou vyráběny z ropy, která se získává z podzemních nalezišť. V starších publikacích a geologii se vyskytuje pojmenování stejného produktu pod názvem nafta. Teorie vzniku ropy je popisována především dvěma teoriemi a to: anorganickou a organickou. Dle anorganické teorie ropa vznikla z anorganických sloučenin, např. reakcí vody s karbidy některých kovů (reakce na obr. 2.1: první chemická reakce na obrázku) anebo rozkladem karbidu vápenatého pomocí acetyleny (obr. 2.1: druhý řádek chemického popisu možné reakce vzniku ropy). Karbidy kovů potřebných pro tuto reakci můžou vznikat působením alkalických kovů, mezi které patří: lithium, sodík, draslík atd. Organická teorie vzniku ropy (termogenní rozklad organické hmoty, tj. zbytky rostlin a živočichů) je podpořena argumenty, že se ropa nachází v sedimentárních horninách a do nich se sekundárně mohla dostat migrací. Tuto teorii dále podporuje fakt, že v ropě jsou přítomné sloučeniny, které se podobají sloučeninám vyskytujících se v mikroorganismech a jsou strukturou podobné chlorofylu. V některých ložiscích ropy lze najít fosilní zbytky mikroorganismů [3].



Obr. 2.1 Anorganické reakce pro anorganickou teorii vzniku ropy [3]

Zásoby ropy a jejich množství je ovlivňováno aktuálním množstvím v zásobnících těžařských a rafinérských společností. Množství zásob také ovlivňují nově objevená ložiska na dnech oceánů. Celkové množství ropy popisuje aktuálně všechna používaná a nová ložiska. K datu 8. srpna 2015 je odhadovaný objem zásob ropy dle serveru ropa.cz 1,65 bilionu barelů. Jeden barel má objem přibližně 159 l. K tomuto datu jsou největší ložiska na světě v těchto státech (uvedeno v pořadí od největšího naleziště): 1) Venezuela – 48,7 bilionů litrů (306,3 miliard barelů); 2) Saúdská Arábie – 43,9 bilionů litrů (276 miliard barelů); 3) Kanada – 28,3 bilionů litrů (178 miliard barelů); 4) Írán – 25,7 bilionů litrů (161,6 miliard barelů); 5) Kuvajt – 17 bilionů litrů (106,9 miliard barelů); 6) Spojené arabské emiráty – 16 bilionů litrů (100,6 miliard barelů); 7) Rusko – 13,1 bilionů litrů (82,4 miliard barelů); 8) Líbye – 7,9 bilionů litrů (49,7 miliard barelů) a 9) Nigérie – 6,1 bilionů litrů (38 miliard barelů) [4].

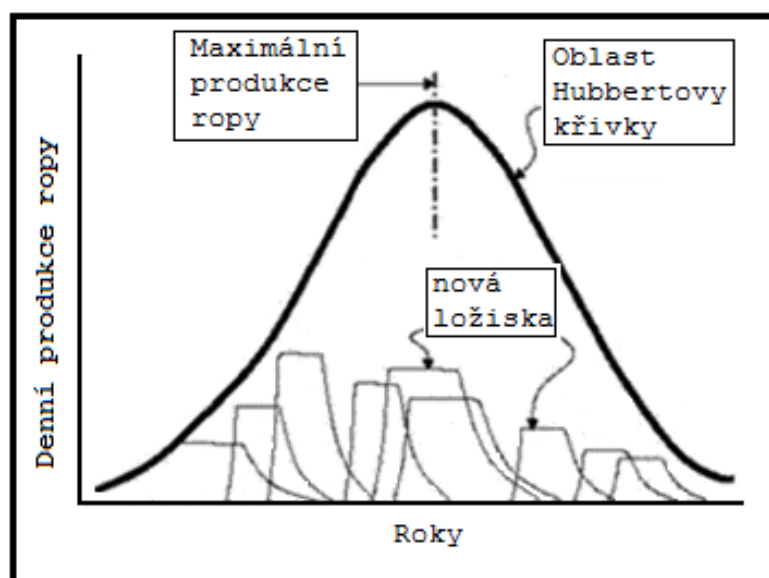


Obr. 2.2 Ověřené zásoby ropy pro roky 1991, 2001 a 2011 [4]

Tab. 1 Ověřené zásoby ropy v rocích 1991, 2001 a 2011 [4]

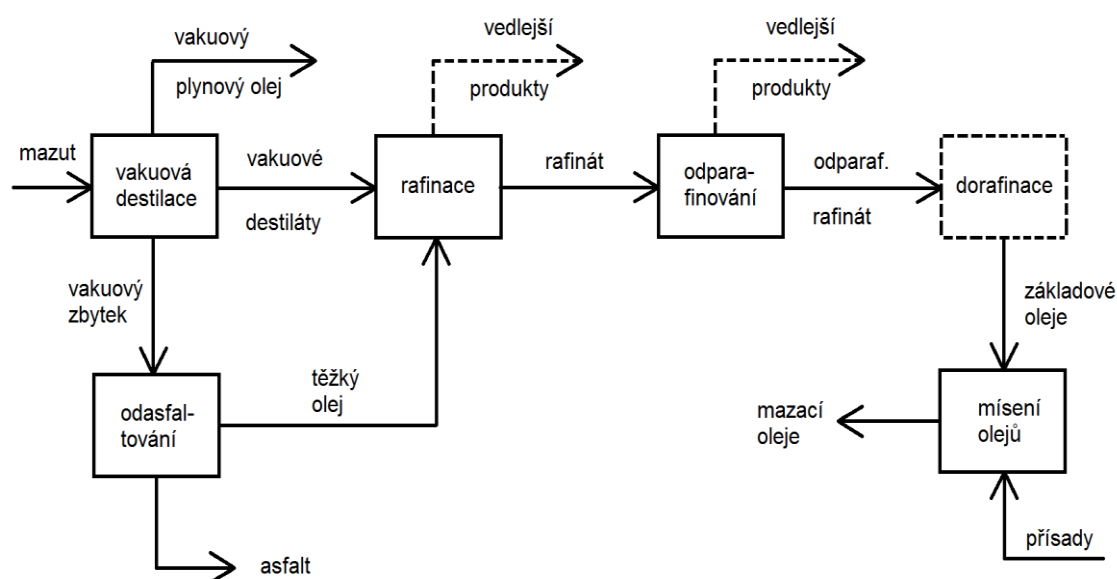
Ověřené zásoby ropy	1991	2001	2011	miliard		podíl
				tun	barelů	
US	32,1	30,4	30,9	3,7	30,9	1,9 %
Kanada	40,1	180,9	175,2	28,2	175,2	10,6 %
Mexiko	50,9	18,8	11,7	1,6	11,4	0,7 %
Součet - Severní Amerika	123,2	230,1	217,8	33,5	217,5	13,2 %
Argentina	1,7	2,9	2,5	0,3	2,5	0,2 %
Brazílie	4,8	8,5	14,2	2,2	15,1	0,9 %
Kolumbie	1,9	1,8	1,9	0,3	2,0	0,1 %
Ekvádor	1,5	4,6	6,2	0,9	6,2	0,4 %
Peru	0,8	1,0	1,2	0,2	1,2	0,1 %
Trinidad a Tobago	0,6	1,0	0,8	0,1	0,8	0,1 %
Venezuela	62,6	77,7	296,5	46,3	296,5	17,9 %
////Jižní a Střední Amerika	0,6	1,4	1,3	0,2	1,1	0,1 %
Součet - Jižní a Stř. Amerika	74,6	98,8	324,7	50,5	325,4	19,7 %
Ázerbajdžán	n/a	1,2	7,0	1,0	7,0	0,4 %
Dánsko	0,6	1,3	0,9	0,1	0,8	< 0,01
Itálie	0,8	0,8	1,4	0,2	1,4	0,1 %
Kazachstán	n/a	5,4	30,0	3,9	30,0	1,8 %
Norsko	8,8	11,6	6,8	0,8	6,9	0,4 %
Rumunsko	1,5	1,2	0,6	0,1	0,6	< 0,01
Rusko	n/a	73,0	86,6	12,1	88,2	5,3 %
Turkmenistán	n/a	0,5	0,6	0,1	0,6	< 0,01
Velká Británie	4,2	4,5	2,8	0,4	2,8	0,2 %
Uzbekistán	n/a	0,6	0,6	0,1	0,6	< 0,01
Jiné státy Evropy a Eurasie	60,9	2,2	2,2	0,3	2,2	0,1 %

Po roce 2015 jsou čísla o množství zásob nejednoznačná a neexistují spolehlivé a dobře ověřitelné údaje. Nejčastější příčinou je mlžení ropných velmocí o množství jejich zásob a objevují se nová naleziště. Těžařské společnosti také kvůli akcionářům své zásoby nadhodnocují, protože hledání nových vrtů je finančně náročné. K červenci 2019 stále platí, že největší světová naleziště jsou ve Venezuele, kdy měla Venezuela přibližně 18 tisíc ropných vrtů. Mezi další státy s největšími nalezišti patří Saudská Arábie, Kanada, Írán, Irák a Kuvajt. Organizace zemí vyvážejících ropu OPEC (Organization of the Petroleum Exporting Countries) zahrnuje 14 států, které pokrývají tři čtvrtiny světových nalezišť. Pro celosvětový ropný zlom a budoucnost těžby lze použít jednu z nejznámějších teorií, a to Hubbertovu teorii ropného zlomu. Podle této teorie nastane pokles těžby ropy v okamžiku, kdy bude vyčerpána přibližně polovina světových zásob. Důsledkem toho bude prudký nárůst cen ropy, který poté ovlivní i cenu zemního plynu. Zvýšení ceny ovlivní i další výrobky mimo olejů, které se také vyrábějí z ropy. Mezi tyto výrobky patří: plasty, kosmetika, hnojiva, oblečení i léky. Tvůrce Hubbertovy teorie zohlednil způsob a ekonomičnost těžby ropy. Po objevu ložiska na počátku těžba expanduje a ropu lze čerpat levněji (pokud sama netryská na povrch) a objem vytěženého množství suroviny exponenciálně roste. Později se podmínky těžby zhoršují a používají se sekundární metody dobývání (mapování ložisek, postranní vrty, atd.) a tím zvyšují náklady na těžbu a těžba zpomaluje. Poté následuje sestupná fáze, kdy se zhoršuje parametr poměru těžby za jednotku času. Vědec Malthus a někteří vědci upozorňovali, že objeví-li se exponenciální křivka v přírodě, tak je něco v nepořádku [4]. Křivka je ovlivněna rostoucí lidskou populací nebo výskytem epidemie nakažlivého viru (např. Covid v roce 2020), kdy se kvůli práci z domova snižuje spotřeba pohonných hmot a společnosti, jež ji prodávají a distribuují, mají menší odbyt. Kvůli Covid-19 se organizace OPEC s dalšími světovými těžaři (především Rusko) nazvanými jako skupina OPEC+ dohodly na období květen-červen 2020 snížit denní těžbu o 9,7 milionů barelů z důvodu snížené poptávky.



Obr. 2.3 Hubbertova křivka – lokální vs. globální vrty [4]

Minerální oleje jsou vyráběny z ropy a obvykle první produkty jsou nazývány základovými oleji. První malou skupinou základových olejů jsou mazací oleje, které se rozdělují na motorové a převodové oleje. Speciální skupinou potřebnou pro elektrotechnický průmysl jsou speciální oleje, které se dělí do těchto podskupin: transformátorové, hydraulické, kabelové, medicínální apod. Základní výrobní operace pro přeměnu ropy na minerální olej obsahuje tyto základní operace: odasfaltování (výroba velmi viskozních olejů z vakuových zbytků a také použitelné k odstraňování asfaltických látek), rafinace (zlepšení vlastností olejů odstraněním nežádoucích složek jako jsou např. aromáty a heterosloučeniny), odparafinování (zmenšení bodu tuhnutí minerálních olejů odstraněním tuhých uhlovodíků), dorafinace (odstranění zbylých nežádoucích látek) a poslední výrobní operace tj. mísení a aditivace. Poslední operace je mísení různých olejů i z různých technologií a do olejů jsou přidávány různá aditiva, která zušlechťují parametry výsledného oleje [6].



Obr. 2.4 Blokové schéma základních operací pro výrobu minerálního oleje [6]

Transformátorové oleje se začaly ve velkém měřítku používat, protože mají vysokou odolnost vůči stárnutí, dobře odvádějí teplo a mají dostatečnou viskozitu, aby mohl olej v transformátoru a jinde dobře proudit. Snahy o nahrazení těchto nejrozšířenějších minerálních olejů jinými typy (druhy) olejů se dostaly do popředí z toho důvodu, že minerální oleje jsou toxické a nešetrné k životnímu prostředí. Přesto se ve velkém měřítku stále používají. Prozatímnímu udržení v popředí zájmu pomohly metody související s možností regenerace oleje s přidáváním aditiv. Proto se hledají vhodné přírodní oleje s dostatečnou oxidační stabilitou. Tato oxidační stabilita rozhoduje o rychlosti stárnutí oleje a nežádoucím vázání vody do struktury oleje. Existuje možnost redukce vody, když olej zahřejeme na 100 °C a pak ho pod nízkým tlakem rozprášíme v prostoru. Tato metoda slouží pouze k redukci, a proto se hledají vhodné oxidačně stabilní kapaliny jako náhrada za neekologické minerální oleje. Pro používání minerálních olejů se promítá fakt, že jsou dostupné, levné a dlouhodobě používané (výhoda větší znalosti příčin změn parametrů a stavu oleje). Proti používání jsou náklady na likvidaci po haváriích transformátorů. Minerální oleje se vyrábí destilací a následnou rafinací. Chceme-li získat olej s dobrými parametry, tak se

používají se doplňkově operace zmíněné v předchozím odstavci. Tyto oleje mají komplikované chemické složení ze směsí různých uhlovodíků obsažených v ropě. Proto rozlišujeme dvě základní skupiny dle složení oleje: a) parafinická skupina (má větší podíl nasycených parafinických uhlovodíků ze vzorce C_nH_{2n-2} , b) naftenická skupina (C_nH_{2n} bez dvojných vazeb), c) aromatická skupina (vyskytuje se výjimečně – obsahuje dusík, kyslík, síru, zemní plyn, slanou vodu aj.) C_nH_{2n-6} . Minerální oleje mají tyto parametry: průrazné napětí od 60 do 70 kV/2,5 mm; $tg \delta = 0,001$; $\epsilon_r = 2,1$ až $2,4$ (-); $\delta_V = 10^{12}$ až $10^{14} \Omega \cdot m$ a bod vzplanutí mezi 130 až 150 °C [7] [8].

2.1.2 Ropa v České republice

Tradice těžby ropy u nás sahá ještě do éry našeho státu, kdy byl ještě sloučen se Slovenskem, tedy přesněji do poloviny 19. století, kdy byla ropa na severozápadním Slovensku těžena z ručně kopaných studní (jám) s hloubkou řádově několik metrů. Takto těžená ropa byla používána především lékárníky (výroba léků) a řemeslníky (mazadla, impregnace kůží, apod.). Éra průmyslové těžby nastala až v roce 1913 u obce Gbely po výbuchu zemního plynu; poté vznikl na tomto místě průzkumný vrt, díky němuž byla v hloubce 160 m objevena lehká ropa (s výtěžností 1,5 tuny ropy denně). Z těchto příčin poté vzniklo na jižní Moravě přes 2000 průzkumných vrtů. Další místa v ČR, kde lze zásoby ropy objevit, jsou na severní Moravě (Jeseníky, Beskydy a Ostravsko). Bohužel jsou zásoby na našem území velmi malé, a proto není ropa těžena ve velkém měřítku. Ropa na našem území je obvykle kvalitní s nízkým obsahem síry (od 0,1 do 0,3 % hm.) a kovů (nikl a vanad). Přes malé množství ropných zásob byl vyhlouben v roce 2001 horizontální vrt Dambořice na Hodonínsku, který má produktivitu 140 m³ ropy denně, a k roku 2006 byl prokazatelně nejproduktivnějším vrtem v ČR. Okolo roku 2006 bylo objeveno další ložisko s odhadovanými zásobami okolo 3,2 milionů m³ a stalo se druhým největším v ČR. V roce 2017 se podařilo společnosti MND a.s. najít velké ložisko mezi Kobeřicemi u Brna a Uhřicemi obsahující 3 miliony barelů ropy a 100 milionů m³ plynu [3].

K roku 2009 byly na Jižní Moravě tři ropu těžící firmy a to: Moravské naftové doly (MND, a.s.), dceřiná společnost MND – firma MND Production (datum zániku 1. 7. 2011) a Česká naftařská společnost. V současnosti jsou u nás největšími a nejvýznamnějšími těžiteli ropy hodonínské MND a.s., konglomerát LAMA ENERGY GROUP a ostravská firma UNIGEO a.s. Z těchto a dříve zmíněných příčin je ČR závislá na dovozu ropy z jiných zemí světa. V roce 2014 měla domácí produkce ropy lehce přes dvě procenta objemu dovozové ropy. Pro naši republiku je nejvýznamnějším dodavatelem Rusko, které pokrývá cca 2/3 importovaného objemu ropy (viz tab. 4) [9] [10].

Tab. 2 Těžba ropy v ČR mezi roky 2010 až 2014 [10]

Rok	2010	2011	2012	2013	2014
Vytěžitelné	1 415	1 664	1 628	1 534	1 449
Bilanční vyhledané	4 475	3 983	4 092	1 758	1 747
Těžba (kt)	173	163	150	152	148
Bilanční prozkoumané	15 424	20 326	20 108	21 236	21 100
Zásoby celkem (kt)	29 015	30 891	30 781	28 811	27 094
Počet těžených ložisek	27	27	27	30	29
Počet ložisek celkem	34	33	34	39	37
Nebilanční	9 116	6 582	6 581	5 817	5 816

Tab. 3 Světová těžba ropy mezi roky 2010 až 2014 [10]

Rok	2010	2011	2012	2013	2014
Světová těžba ropy podle WBD (mil. t)	3 921,7	3 947,9	4 052,0	4 068,8	n/a
Světová těžba ropy podle BP (mil. t)	3 979,3	4 010,6	4 117,4	4 130,2	4 220,6

♦ Zkratky: **WBD** (*World Mining Data – Welt Bergbau Daten*: ročenka o nerostech a surovinách rakouského Federálního ministerstva pro vědu) a **BP** (společnost dříve známá jako *British Petroleum*).

Tab. 4 Dovoz ropy do ČR mezi roky 2010 až 2014 [10]

Rok	2010	2011	2012	2013	2014
Kazachstán (kt)	563	597	518	620	817
Rusko (kt)	4945	4 102	4 545	4 213	4 164
Alžírsko (kt)	50	19	141	60	36
Azerbajdžán (kt)	2 008	2 038	1 859	1 659	2 317
Polsko (kt)	0	1	0	0	0
Itálie (kt)	0	0	11	0	0
Írán (kt)	161	168	0	0	0
Celkem (kt)	7 727	6 925	7 074	6 552	7 371

2.2 Syntetické oleje

Syntetické oleje se vyrábí více způsoby a je jich velké množství na trhu. Mezi výhody tohoto typu oleje patří jejich nehořlavost a dobré elektrické vlastnosti. Základní rozdělení dle způsobu, jak vznikají [7] [8]:

- Chlorované uhlovodíky – jsou deriváty benzenu a difenylu. Lze je vyrobit nahrazením atomu vodíku atomem chloru v molekule uhlovodíku. Elektroizolační vlastnosti této skupiny lze měnit chlorováním. Jejich výhodou je nehořlavost, ale nevýhodou, že jsou škodlivé pro lidské zdraví a životní prostředí, a proto se přestaly tak hojně používat.
- Polybutyleny – vyrábějí se polymerací nenasycených uhlovodíků. V základu jsou směsí polymerů butenu a jsou nepolárními dielektriky. Jejich výhodou jsou vynikající elektroizolační vlastnosti a stabilita při vysokých teplotách,

oxidační stabilita a odolnost vůči záření. Nejčastěji se používají k impregnování svitkových kondenzátorů a také jako izolační kapalina u transformátorů.

- Fluorované sloučeniny – jsou deriváty uhlovodíků, aminů a esterů, přičemž jsou atomy vodíku nahrazovány fluorem. Přes jejich nesporné výhody (dobré elektroizolační vlastnosti, teplotní stabilitu do teplot přibližně 500 °C) mají i limitující nevýhody pro jejich použití, jako např. za určitých podmínek (vlhkost, elektrický výboj) mohou vytvářet kyseliny s obsahem fluoru, které poté poškozují izolovaný systém a také povrch kovů. Fluor je toxický, ale až při velmi vysokých teplotách, kdy se vypařuje. Přesto se tato skupina používá v oblasti transformátorů a výkonových spínačů pro jeho dobré zhášecí účinky.
- Silikonové kapaliny – jsou organokřemičitými makromolekulárními sloučeninami, které obsahují organický radikál, který má nejčastěji podobu ethylové, methylové nebo fenylové skupiny. Výhodou této skupiny jsou dobré elektroizolační vlastnosti, nehořlavost a teplotní stabilita parametrů ve velkém rozsahu teplot. Oproti minerálním olejům nepodléhají oxidaci a mají nízký bod tuhnutí. Dalšími výhodami je, že nejsou hrozbou pro životní prostředí a nejsou agresivní pro běžně používané izolační materiály. Nevýhodou těchto silikonových kapalin je nasákavost (absorpce) vlhkosti a horší mazivost.
- Organické estery – jsou vyráběny chemickou syntézou. Jejich výhodou je vysoký bod vzplanutí a nízká hodnota ztrátového činitele, která je žádoucí např. u kondenzátorů při vysokých frekvencích. Dnes se běžně používají jako náhrada za minerální olej. Pro tuto skupinu jsou v poslední době typické tyto produkty jako MIDEL 7131 a ARAL 4569. Nevýhodou těchto esterů je vyšší viskozita, která zhoršuje cirkulaci oleje v transformátoru, a důsledkem toho je hůře odváděno teplo z exponovaných míst; a proto je nutné brát tyto důsledky v patrnost při návrhu transformátoru a při uvažovaném použití tohoto typu oleje.
- Organické estery na přírodní bázi – tato skupina není ještě příliš rozšířena, jelikož se jedná o skupinu novou, kterou lze zařadit i jako podskupinu do předchozí skupiny. Tato skupina se snaží vyřešit nestabilní vlastnosti některých rostlinných olejů. Cílem zkoumání je především dosáhnout vyšší termicko-oxidační stability. Nově jsou na trhu oleje patřící do této skupiny: MIDEL eN 1204 (přírodní ester vytvořený z řepkového oleje) a MIDEL eN 1215 (přírodní ester vytvořený ze sójového oleje).

2.3 Přírodní oleje, mastné kyseliny a biologicky rozložitelné oleje

2.3.1 Množství pěstovaných olejnin, mezinárodní trh a světová bilance

O množství a výtěžnosti olejnin, jejich cenách, vývozu a dovozu olejnin do ČR a situaci ve světě lze získat informace ze Situační a výhledové zprávy – olejnin, a je dostupná na Ministerstvu zemědělství nebo na www.eagri.cz. U prodeje, nákupu a sledování množství vypěstovaných olejnin se pro výpočty a nakládání s nimi používá termín marketingový rok,

který začíná 1.7. a končí následující rok k 30.6. Dle údajů Ministerstva zemědělství USA (USDA - United States Department of Agriculture) dosáhla světová produkce nejsledovanějších olejnin v marketingovém roce 2017/18 výnosu 575,4 milionů tun. Z této produkce bylo vyrobeno 198 milionů tun rostlinných olejů a 330,6 milionů tun pokrutin s šrotů. Mezi nejsledovanější a nejvíce pěstované olejniny patří z dlouhodobého hlediska řepka, slunečnice, sója, semeno bavlníku, podzemnice olejná, palmová jádra a kopra (usušená dužina kokosu). Pro další marketingový rok 2018/19 byl v prosinci 2018 odhad produkce 600,5 milionů tun [11].

V marketingovém roce 2017/18 byla průměrná cena po poklesu ceny oproti minulému období u řepky 9 120 Kč/t a u slunečnice 8 718 Kč/t. Cena surového řepkového oleje z této produkce byla 18 321 Kč/t a u slunečnicového 17 028 Kč/t. Dle dlouhodobého vývoje cen se pro toto období očekával pokles ceny olejnin pro příští období. EU je dlouhodobě největším dovozcem i vývozcem zemědělských produktů a plodin na světě. V marketingovém roce 2017/18 měla EU produkci olejnatých semen o objemu 34,7 milionů tun. V tomto období bylo v ČR sklizeno 479,5 tisíc ha olejnin a její celková produkce dosáhla 1,3 milionů tun. Největší podíl na produkci měla řepka olejná se sklizenou plochou o ploše 394,3 tisíc ha. Mák byl sklizen z plochy 32,6 tisíc ha; slunečnice z 21,6 tisíc ha; sója z 15,3 tisíc ha a len olejný s ostatními olejninami z 3,9 tisíc ha. Zahraniční obchod České republiky v oblasti olejnatých komodit prochází každý rok změnami, např. v marketingovém roce 2015/16 došlo ke snížení vývozu řepky o 45 %, další marketingový rok 2016/17 vzrostl vývoz o 34 %, ale následující rok nastal pokles o 42 % oproti předchozímu [11].

V ČR byla řepka olejná v marketingovém roce 2017/18 sklizena z 394,3 tisíc ha. Výnos řepky z jednoho hektaru byl 2,91 tun semene. Celková produkce řepkových semen byla 1 146,2 tisíc tun. Průměrná cena zemědělských výrobců (CZV) na českém (domácím) trhu byla 9 661 Kč/t. Importováno do ČR 235,6 tisíc tun semene řepky (není započteno importované množství pro použití jako osivo). Průměrná cena importovaného množství byla 9 734 Kč/t. Exportováno bylo 216,7 tisíc tun s průměrnou cenou 8 550 Kč/t. Výnosy se liší každý rok, např. v marketingovém roce 2018/19 i s výskytem sucha byl výnos vyšší, a to 3,36 t/ha [11].

Sklizeňová plocha slunečnice v marketingovém roce 2017/18 činila 21,6 tisíc ha plochy (dle ČSU). Tato plocha se oproti minulé zvýšila o 38 %. Z navýšené osevní plochy bylo sklizeno 53,2 tisíc tun (nárůst produkce o 19 %). Průměrná CZV v tomto marketingovém roce dosáhla ceny 8 613 Kč/t (propad ceny o 600 Kč/t). Objem exportu této suroviny z ČR byl 23,9 tisíc tun slunečnicového semene s průměrnou vývozní cenou 11 822 Kč/t. Import slunečnice do ČR byl 186,9 tisíc tun s deklarovanou cenou 9 265 Kč/t. Následující marketingový rok 2018/19 bylo slunečnicí oseto 20,2 tisíc hektarů osevní plochy s odhadem produkce semene 47,4 tisíc tun. Nejnižších cen produkce slunečnice dosáhla v marketingovém roce 2013/14. Po tomto poklesu cena postupně rostla k cenám až 10 000 Kč/t a nyní se ceny pohybují okolo 8 500 Kč/t celosvětově, jen na domácím trhu ceny klesly až na 7 267 Kč/t (prosinec 2018) [11].

2.3.2 Množství MK v řepkových a slunečnicových olejích pěstovaných v ČR

Řepka olejka (*Brassica napus*) je nejvíce pěstovanou olejinou v ČR. Mezi nejvýznamnější odrůdy řepky u nás pěstovaných patří těchto 26 odrůd řepky ozimé: Artus, Aviso, Baldur, Banjo, Baros, California, Caracas, Catonic, Digger, Dubai, Executive, Extra, Jesper, Labrado, Laser, Liprima, Lisek, Manitoba, Navajo, Oponent, Siska, Slogan, Smart, Vectra, Viking a Winner. Tyto odrůdy byly zkoumány v práci [2] a s porovnáním a studiem jejich vlastností z dvou geograficky rozdílných pěstebních lokalit (lokalita Hněvčeves a lokalita Opava).

Tab. 5 Rozmezí množství MK v řepkových olejích z lokality Hněvčeves [2]

kyselina	od	do	průměr
palmitová	4,966 g	3,803 g	4,333 g
stearová	1,994 g	1,305 g	1,664 g
olejová/elaidová	68,593 g	55,658 g	63,462 g
linolová/linolelaidová	22,343 g	14,395 g	17,511 g
α linolenová	8,924 g	5,775 g	6,939 g
eruková	0,060 g	0,010 g	0,018 g

Tab. 6 Rozmezí množství MK v řepkových olejích z lokality Opava [2]

kyselina	od	do	průměr
palmitová	5,009 g	3,689 g	4,263 g
stearová	2,071 g	1,453 g	1,808 g
olejová/elaidová	70,099 g	58,942 g	63,486 g
linolová/linolelaidová	20,163 g	13,312 g	16,964 g
α linolenová	7,921 g	5,166 g	6,255 g
eruková	0,157 g	0,000 g	0,036 g

Cílem zkoumání bylo porovnat kvalitu, kvantitu a změny v poměru složení mastných kyselin v závislosti na odrůdě a lokalitě pěstování. Výsledky analýzy složení olejů ověřily zastoupení a množství těchto mastných kyselin ve 100 g oleje: nasycená MK palmitová (C 16:0), nenasycená MK olejová (C 18:1) a její izomer kyselina elaidová (C 18:1n9t + C 18:1n9c). Z polyenových MK se nejvíce vyskytovala v řepkovém oleji ze skupiny ω 6 MK kyselina linolová a její izomer kyselina linolelaidová (C 18:2n6c + C 18:2n6t) a ze

skupiny ω 3 MK kyselina α linolenová (C 18:3n3). Rozdíl v množství od minimálního výskytu po maximální z obou lokalit je v tab. 5 a tab. 6. Kvantita a kvalita produkovaného oleje je ovlivněna více faktory. Mezi faktory ovlivňující rozdílnost ve složení a množství MK v oleji patří: kvalita půdy, lokalita, klimatické podnebí, odrůda a agrotechnická opatření při pěstování řepky [2].

Druhou nejvíce pěstovanou olejinou v ČR je slunečnice roční (*Helianthus annuus*). Pro porovnání kvality a kvantity složek MK v slunečnicovém oleji bylo vybráno těchto 24 odrůd slunečnice: Alexandra, Alisson, Allium, Barolo RM, Belem M, ES Balla, ES Lolita, Gen 2000, Heliaroc, Jolly, Kongo, Labud, Melody, NK Brio, Opera, Orasole, Oxana, Parma, Pegasol, Pomar RM, PR 64A63, PR 64H61, PRG3A82 a Telila. Analýzou těchto odrůd slunečnicového oleje byla zjištěna kvalita a kvantita výskytu MK. V slunečnicových olejích byly zjištěna nasycená MK kyselina palmitová (C 16:0), nenasyčená MK kyselina olejová (18:1) a její izomer kyselina elaidová, polyenová MK ze skupiny ω 6 MK kyselina linolová (C 18:2) a její izomer kyselina linolelaidová a ze skupiny ω 3 MK kyselina α linolenová (C 18:3n3). Minimální a maximální zjištěná kvantita MK ve 100 g slunečnicových olejů je v tab. 7. Přestože se uvedené MK vyskytují i v řepkovém oleji, je jejich poměr a kvantita jiná a u slunečnicového oleje je nulové množství kyseliny erukové. Odlišnost je dále definována rozdílným obsahem nenasyčených MK, které vykazují značnou meziodrůdovou odlišnost a to především u kyseliny olejové/elaidové a linolové/linolelaidové s minimálním zastoupením MK ze skupiny ω 3 MK a to kyselinou α linolenovou (C 18:3n3). U odrůdy Orasole a PR 64H1 se kyselina olejová/elaidová vyskytovala v množství větším než 70g v 100 g oleje a u ostatních odrůd v rozmezí 20 – 30 g v 100g oleje. Tyto dvě odrůdy byly odlišné v množství kyselin linolové/linolelaidové, které u nich bylo v rozmezí 11 – 12 g ve 100 g oleje. U zbylých 22 odrůd byl výskyt těchto kyselin v rozmezí 45 – 62 g ve 100 g oleje.

Tab. 7 Rozmezí množství MK v slunečnicových olejích [2]

kyselina	od	do	průměr
palmitová	5,457 g	3,126 g	4,777 g
stearová	4,925 g	2,227 g	3,619 g
olejová/elaidová	74,213 g	19,027 g	28,623 g
linolová/linolelaidová	61,198 g	11,234 g	50,455 g
α linolenová	0,098 g	0,052 g	0,078 g
eruková	0,000 g	0,000 g	0,000 g

2.3.3 Výroba přírodních olejů

Přírodní olej lze získat ze semen (slunečnice, řepka, aj.), bobů (sója), dužin plodů (avokádo, olivy), merikarpu (tj. oplodí – např. palma olejná) a v poslední době i z klíčků semen. O metodě získání oleje z olejnaté „části“ rostliny rozhoduje obsah oleje: je-li menší než 25 %, volí se místo lisování metoda extrakce. O ceně výsledného oleje rozhoduje, jak obtížné je olej z rostlin získat. Před samotným zpracováním olejin na olej je nutné např. semena zbavit nečistot, odslupekovat (bez slupek je vyšší výtěžnost oleje z olejniny), vysušit, vyloupat (pomocí různých vibračních sít, pásů, magnetů, apod.). Rostlinná semena jsou hygroskopická (pohlcují vodu z okolního prostředí), a proto se kontrolovaně dosouší např. v sílech s regulovanou teplotou, tím dojde k odpařování vlhkosti. Kontroly vlhkosti semen jsou potřeba, protože vysoký obsah vody v semenech způsobuje zapaření semen, jejich zuhelnatění, karamelizaci a znehodnocení kvality semen. Často se olejniny zpracovávají v místě produkce v suroárnách (tj. ve střediscích pro zpracování olejnatých semen, někdy označenými jako rafinérie). Pro vyšší výtěžnost oleje se nejdříve semena dezintegrují (rozemelou) a poté klimatizují (rozemletá semena jsou kontrolovaně nahřívána) při teplotě 45 – 85 °C. Takto upravená semena lze dále lisovat a vyrobit z nich surový lisovaný olej. Zpracováním výlisků můžeme vyrobit surový extrahovaný olej. Zbytky z extrahovaného oleje a lisování lze použít a zpracovat na šrot. Metodu lisování nebo extrakce lze použít samostatně nebo zkombinovat a použít obě metody. U olejin s nízkým obsahem olejnaté složky se používá přímo extrakce s použitím rozpouštědla. Metodu extrakce lze použít i pro semena s vyšším obsahem olejnaté složky po dvojnásobném lisování nebo předlisování s následnou extrakcí. Olejniny je možné i zpracovat procesem zvaným rafinace, kdy se provádí separace nežádoucích složek, mezi které patří např. anorganické látky, sacharidy, bílkoviny, fosfolipidy, volné mastné kyseliny, pesticidy a jiné nežádoucí příměsy, které lze z oleje odstranit [12] [13] [14].

Oleje lze lisovat dvěma způsoby: lisováním za studena (bez předchozí klimatizace semen, tj. úpravy teploty a vlhkosti) nebo lisováním za tepla. Lisování se používá u olejin s obsahem tuku více než 25 %. U metody lisování za studena vzniká teplo díky tření a může způsobit ohřev lisované složky až na 70 – 85 °C. V této době se používají šnekové lisy, které vymačkávají přehřátá semena a uvolňují z nich olej. Čím má lis vyšší tlak a rychlost, tím více vzroste i teplota zpracovávané suroviny. Takto zpracovávaný olej u velkoobjemových zařízení stéká po vylisování do filtru a je považován za nejkvalitnější. Olej známý jako panenský nebo lisovaný za studena je zpracovaný tak, že se ke zpracování nepoužívá žádné vnější teplo. Nevýhodou šnekových lisů je vysoká spotřeba energie, vyšší náklady na provoz; proto se po prvním lisování provádí dolisování nebo metoda extrakce. V praxi se pro technické použití olejů používá především extrakce. Oleje vylisované za studena lze zbavit nečistot filtrací na kalolisech s textilní tkaninou a filtračním papírem. U metody lisování za tepla se do lisu přivádí surovina, která je přehřátá nad 160 °C. Tímto zahřátím se zvýší výtěžnost a množství získaného oleje, ale sníží kvalita oleje. U takto získaných olejů dochází ke vzniku polyaromatických uhlovodíků a destrukci biologicky aktivních látek, proto neodpovídají kosmetickým ani lékařským požadavkům [12] [14].

Rafinace surových olejů se používá, protože surové oleje obsahují také látky netukového charakteru (voda, mechanické nečistoty, bílkoviny, sacharidy, minerální látky, drobné částičky semen aj.), které chceme z oleje odstranit. Zpracování olejin metodou

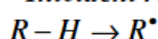
rafinace se provádí z důvodu zušlechtnění vstupní suroviny proto, aby byla výstupní surovina (olej) zdravotně nezávadná, nezapáchala, měla správnou barvu, vitamíny (A, D, E, K) a především dostatečnou trvanlivost. Technologický postup se volí tak, aby vyrobený olej měl v sobě zachovány přirozené antioxidanty a fyziologicky a biologicky účinné látky. Tato metoda má několik dílčích stupňů zpracování, mezi něž patří: hydratace (odslizení – do oleje se vstříkují voda a přidává kyselina fosforečná), odkyselení (tj. neutralizace), bělení, dezodorace (filtrace) a winterizace (vymražování). Tyto fyzikálně-chemické procesy se provádějí v různých intenzitách (částečně, plně). Prvním stupněm rafinace je hydratace (odslizení), kdy vlivem vstříkované vody nebo zředěnými vodnými roztoky elektrolytů (především kyselin s nízkou koncentrací) působíme na bílkoviny, sacharidy, fosfolipidy a další látky, které mají v oleji možnost vázat na sebe vodu a koagulovat. Tento koagulát (sraženina) je z oleje separována sedimentací nebo odstředěním. Z takto získaného kalu po odpaření vody lze získat lecitin (především sójový), který je známým emulgátorem (povrchově aktivní látka, která je hydrofilní [přitahuje vodu] nebo přitahuje olej). Proces odkyselení (neutralizace) je také nazýván alkalickou rafinací, kdy se k odkyselení a tím odstranění volných mastných kyselin používá vodný roztok hydroxidu sodného (koncentrace 3 – 20 %). Výsledkem této operace je neutralizace volných mastných kyselin a vznik mýdel, které přecházejí do vodní fáze. Dle koncentrace hydroxidu sodného se pracovní teplota pohybuje v rozmezí od 90 do 50 °C. Odkyselovací linka má tyto 4 stupně: hydratační, neutralizační, promývací a sušící stupeň. Při tomto kroku rafinace vzniklý mýdlový kal (soapstock) klesá na dno nádoby, poté je olej, který je nad touto vrstvou, odčerpáván. Pro odkyselení oleje lze použít i 20 %-ní roztok uhličitanu sodného (soda - Na_2CO_3), ale je nutné odstranit jako vedlejší produkt vzniklý CO_2 , který zpomaluje separaci mýdlového kalu na dně nádoby. Po obou metodách odkyselení vzniká tzv. odkyselený olej. Bělením lze ze surových olejů odstranit charakteristické zbarvení, které mohly jen částečně odstranit předchozí rafinační kroky. Proces bělení odstraňuje především feofytinové (šedé zbarvení) a karotenoidní (oranžové, žluté, červené až fialové zbarvení) barvivo z barvy původního vstupního surového oleje do tohoto procesu. Proces dezodorace odstraní vůně nebo zápach např. filtrací přes aktivní uhlí nebo častěji destilací za vakua. Destilací jsou odstraňovány látky pachové a chuťové (aldehydy, ketony, alkoholy aj.), steroly, tokoferoly, volné mastné kyseliny, aj.). Nevýhodou tohoto procesu je, že snižuje především oxidační stabilitu oleje (a mimo jiné snižuje nutriční hodnotu oleje). Vzniklý vedlejší produkt, tj. dezodorační kondenzát, je používán k výrobě fytoosterolů, tokoferolů a k výrobě mastných kyselin pro technické účely. Použitím procesu winterizace (vymražování) u oleje zvýšíme jeho čírost pro nižší teploty. Procesem lze např. upravit slunečnicový (i bavlníkový) olej, které při zchlazení na 5 °C vytvářejí zákal (vosky, některé uhlovodíky, triglyceridy). Výhodou tohoto procesu je nejen zvýšená odolnost oleje vůči chladu (nižším teplotám), ale i vyšší výtěžnost tekutého podílu a menší pracovní plocha, přes kterou se olej filtruje (10x menší filtrační plocha). První způsob winterizace (termicko-mechanický proces vymražování) se provádí ve dvou krocích. První krok se provádí tak, že první 2 hodiny je olej za neustálého míchání zchlazován z 30 °C na 15 °C a u druhého déle trvajících kroku (25 až 30 hodin) je olej zchlazován z 15 °C na 5 až 8 °C. U druhého způsobu winterizace se používá jako rozpouštědlo hexan nebo směs hexanu a acetonu (doba trvání procesu 8 hodin). Z předchozích popisů procesu winterizace je patrné že je proces energeticky a časově

náročný, proto se používá jen u olejů, které se vyrábějí pro další použití v potravinářském průmyslu [12] [14].

2.3.4 Kvalitativní změny u přírodních olejů

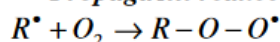
Zhoršení vlastností esterů a MK může být způsobeno autooxidací, která probíhá v těchto třech fázích: iniciační, propagační a terminační reakce. V první fázi dochází ke vzniku volného vodíkového radikálu a volného radikálu mastné kyseliny. energii, která je potřebná pro vznik reakce, lze získat tepelnou energií, ozáření UV zářením nebo viditelným světlem. Touto reakcí vzniklý volný radikál MK je značně reaktivní, proto dochází k jeho sloučení s molekulou kyslíku a tak vznikne peroxidový (peroxylový) radikál, který je opět velice reaktivní. Peroxidový radikál odštěpí atom vodíku z další molekuly nenasycené MK a vznikne hydroperoxid a tato druhá fáze se nazývá propagační a může se několikrát opakovat. Je-li koncentrace volných radikálů v oleji dostatečně vysoká, nastává třetí fáze, kterou nazýváme terminačním stupněm oxidace. U této fáze dochází k reakci dvou volných radikálů a vznikne neradikálový a relativně stabilní produkt. K znehodnocování a změně vlastností olejů dochází vznikem sekundárních produktů. Tyto produkty vznikají z hydroperoxidů MK a jejich radikálů, a mohou vznikat třemi reakcemi. První reakce nevede ke změně počtu atomů uhlíku v molekule a obvykle se jedná o zacyklení MK. Hydroperoxydy MK se třemi a více dvojnými vazbami v molekule způsobují značnou nestálost produktů vzniklých chemickými reakcemi. Druhá reakce způsobuje štěpení molekuly a vznik produktů s nižším počtem atomů uhlíku v prvotní molekule. Štěpením molekuly MK dochází ke vzniku nízkomolekulárních látek, netěkavých a těkavých sloučenin, sensoricky aktivních látek, nasycených i nenasycených aldehydů. K uvedeným produktům lze přiřadit nasycené i nenasycené uhlovodíky, které způsobují v zoxidovaných přírodních olejích na počátku oxidace nažluklou chuť. V dalších (pokročilejších) fázích oxidace způsobují další žluknutí aldehydy. Třetí reakce je polymerační reakcí, kdy dochází ke zvyšování počtu atomů uhlíku [15].

- *Iniciační reakce*

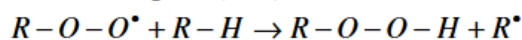


lipid radikál

- *Propagační reakce*

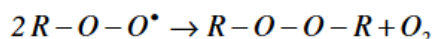
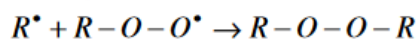
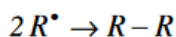


peroxylový radikál



peroxylový radikál hydroperoxid radikál

- *Terminační reakce*



Obr. 2.5 Schéma autooxidace mastných kyselin [15]

Rychlost oxidace je ovlivňována nejen strukturou MK, ale i vnějšími vlivy, mezi které patří: teplota, koncentrace kyslíku, aktivita vody, prooxidanty a antioxidanty. Rychlost oxidace ovlivňuje přítomnost reaktivních dvojných vazeb v MK. Nasycené MK za teplot skladování nepodléhají oxidaci. Monoenové MK za pokojové teploty podléhají pozvolné

oxidaci. Oproti nim dienové MK se kazí 10x rychleji. Cis-izomery MK jsou méně stabilní než trans-izomery. Náchylnost k oxidaci ovlivňují i jiné kyseliny. Přírodní oleje s méně než 10 % polyenových MK jsou za běžných podmínek relativně stabilní. Urychlit průběh oxidace může i nárůst teploty, při které se zvyšuje koncentrace hydroperoxidů, které jsou za vyšších teplot nestabilní. Se zvyšující se teplotou přibývá peroxidů a jejich nárůst je vykompenzován jejich rychlejším rozkladem. Koncentrace kyslíku ovlivňuje oxidaci, kdy volné radikály reagují s molekulami kyslíku. Rychlost oxidace je také ovlivňována aktivitou vody a zvyšující se teplotou. Odstraní-li se hydrofilní složky z oleje, dochází ke snížení možnosti pronikání vzdušného kyslíku do molekul. Významný vliv na průběh oxidace mají i těžké kovy v oleji, které působí jako katalyzátory a urychlují oxidaci. Jsou-li v olejích přítomny antioxidanty, působí jako inhibitory oxidace [15].

Dlouhodobějším skladováním se u olejů může zhoršovat senzoričká jakost, kterou nazýváme žluknutí. Dle reakčních pochodů rozlišujeme tyto čtyři druhy žluknutí: hydrolytické, oxidační, ketonové a chuťovou reverzi. Žluknutí hydrolytické probíhá při hydrolýze tuků a dochází k uvolňování MK. MK u většiny tuků (olejů) nezpůsobují oxidaci. Výjimku tvoří jen MK s kratším uhlíkovým řetězcem, kdy počet uhlíků je mezi 4 až 10 atomy a vyskytují se u kokosového a palmojadrového oleje. U oxidačního žluknutí dochází ke vzniku hydroperoxidů, které neovlivňují senzoričskou kvalitu. Jelikož jsou hydroperoxy nestabilními sloučeninami, které se rozloží na menší části, tak ty už senzoričky ovlivní stav oleje. Ketonové žluknutí vzniká u MK s 6 až 12 atomy uhlíku a výsledkem je vznik sloučenin nazývaných methylketony, které identifikujeme podle specifické květinové vůně. Žluknutí nazývané chuťová reverze se vyskytuje u sójového oleje a olejů se zvýšeným obsahem linolenové kyseliny. Toto žluknutí po rozložení hydroperoxidů způsobí vznik různých sloučenin, které můžeme poznat dle nepříjemného zápachu po trávě a fazolích [15].

2.3.5 Biologicky rozložitelné oleje

Biologicky rozložitelné jsou všechny oleje, i ty minerální, ale ty mají výrazně delší dobu rozložitelnosti. Tato biologická rozložitelnost je způsobována destrukcí organické hmoty působením mikroorganismů, kdy výsledným produktem je voda, biomasa a CO₂. V důsledku tohoto rozpadu pak oleje (maziva) samovolně mizí z půdy, vody a ovzduší ve své původní podobě. Nejčastěji se používá test, který zkoumá po dobu 21 dní rychlost rozkladu pomocí mikroorganismů, vody a živné soli, a zkoumají se zbytky nerozložitelného oleje. Dle tohoto testu se oleje dělí do tří stupňů rychlosti rozkladu. Nejpomaleji se biologicky rozkládají minerální a bílé (minerální olej vysoce čištěný získaný při zpracování ropy – čirý medicínální olej) oleje, jelikož se rozloží z méně než z 60 %. Rychleji se biologicky rozloží z 60 – 80 % některé estery a polyglykoly. Nejrychleji a nejvíce se z více než 80 % rozkládají rostlinné oleje, některé syntetické estery a polyglykoly. Syntetické oleje mají dobrou tepelnou a oxidační stabilitu, ale jsou náchylnější k hydrolýze (přesto méně než přírodní oleje) a jsou 2x až 3x dražší než minerální oleje, přesto lze pro kompenzaci využít jejich delší životnosti [16].

Biologicky rozložitelné oleje nazývané i jako biomaziva se používají v hydraulických systémech, motorových pilách, převodovkách, motorech a jinde pro ztrátové mazání. Klasický minerální olej nelze mísit s každým biologicky rozložitelným olejem. Čerstvý biologicky rozložitelný olej (netýká se polyglykolů) lze mísit s novými minerálními oleji.

Nahradíme-li minerální olej bio olejem, může olejová náplň pění, zanášet filtry a uvolňovat usazeniny a jinak se snášet s těsnícími prvky např. v transformátoru než v případě používání minerálního oleje. V ČR se nejvíce rozšířily biooleje hydraulické a oleje pro lesní průmysl. Výhodou těchto olejů je vysoký viskozitní index, dobrá tekutost i za nízkých teplot, dobrá mazivost, stálost proti stárnutí, jsou dobře filtrovatelné a relativně odolné proti hydrolýze (esterové typy). Nevýhodou těchto bioolejů je nesnášenlivost, doplňují-li do znečištěných olejů, a špatná mísitelnost mezi estery nasycených a nenasycených kyselin. Proto je doporučováno mísit stejné druhy olejů a před použitím jako úplně nové médium systém vyčistit od zbytků původních olejů apod. Výhodou převodových bioolejů, které jsou vyrobeny ze základu na bázi nasycených esterů, je malá závislost viskozity na teplotě a fungování při rozdílných teplotních podmínkách. Biooleje se používají jako olejová složka plastických maziv a vyrábějí se především z řepky. Nevýhodou tohoto druhu oleje je malá odolnost vůči stárnutí, náchylnost k hydrolýze a pryskyřičnatění (změna barvy, tuhé frakce, žluknutí, polymerizace), a horší parametry při nižších teplotách. Oproti tomu syntetické biooleje mají v plastických mazivech lepší vlastnosti než i ty na minerálním základě [16].

2.3.6 Přírodní oleje a jejich chemické složení

Stále zvyšující se požadavky na ekologii způsobily větší potřebu najít náhradu za špatně biologicky odbouratelné minerální oleje, které se také stávají dražšími nejen kvůli stále rostoucím cenám ropy, ale také kvůli nákladům na ekologickou likvidaci. Jednou ze známých nevýhod přírodních olejů je jejich nízká oxidační stabilita a vyšší hodnota bodu tání, protože běžné přírodní oleje tuhnou už i u bodu mrazu a mají špatnou oxidační stabilitu. Chemicky jsou přírodní oleje především směsí esterů mastných kyselin (MK) a někdy např. v případně ricinového oleje i hydroxykyselin. Přírodní kapaliny získané z olejnatých semen komerčně pěstovaných plodin se skládají převážně z triglyceridů, tj. molekuly glycerolu spojené se třemi molekulami mastných kyselin, viz obr. 2.6. Při vyšším obsahu nasycených mastných kyselin se projevuje lepší oxidační stabilita. Obsah a poměr mastných kyselin se může lišit u olejů lisovaných nebo rafinovaných z produktů stejné plodiny vypěstované v různých oblastech a světadílech a dokonce i na různých polích ve stejné oblasti, v závislosti na struktuře půdy a její poloze. Z těchto důvodů je důležité znát a umět experimentálně diagnostikovat vlastnosti základních složek přírodních olejů a umět zjistit jejich poměry v určitém oleji [17].

Surové přírodní oleje vyrobené z olejnatých semen jsou obvykle tmavší barvy a obsahují pevné součásti, mezi něž patří např. bílkoviny a vlákniny; a kapalné složky (tuky a oleje). Při větším množství nasycených triglyceridů olej ztuhne už při pokojové teplotě. Složky oleje jsou obvykle kapalné při teplotě kolem 0 °C, ale je-li v oleji vyšší obsah nenasycených mastných kyselin, pak může zůstat kapalným i při teplotách okolo -30 °C. Pro dlouhodobou správnou funkci oleje jako izolantu i chladiva v transformátoru je nutné vybrat takový transformátorový olej, který je co po nejdělsí dobu stabilní s minimální oxidací, která způsobuje degradaci kapaliny a zhoršení vlastností. Stabilita vlastností oleje je ovlivňována a snižována jeho kontaktem s měděnými povrchy v transformátoru. Dalším důležitým parametrem je čistota oleje. Ne každý přírodní olej je okamžitě použitelný v elektrotechnice. Rozptýlené nečistoty v oleji zvyšují jeho vodivost. Pro stabilizaci a udržitelnost parametrů olejů (nebo po jejich regeneraci) se do olejů přidávají antioxidanty (inhibitory), které

zabraňují zhoustnutí oleje, tvorbě kyselin a zabraňují usazování kalu a uhlíkových usazenin, které obvykle vznikají při oxidaci i u minerálních olejů [18].

Mezi hlavní stavební složky přírodního oleje patří mastné kyseliny. Jejich poměr a výskyt v určitém vybraném oleji lze stanovit pomocí IČ spektroskopie a plynové chromatografie. V IČ spektroskopii lze také zkoumat složení kapaliny pomocí IČ spektrometru. Pro mé první měření složek slunečnicového oleje jsem použil FTIR spektrometr Nicolet 8700, který může měřit v intervalu vlnových čísel 20 000 až 350 cm^{-1} [19].

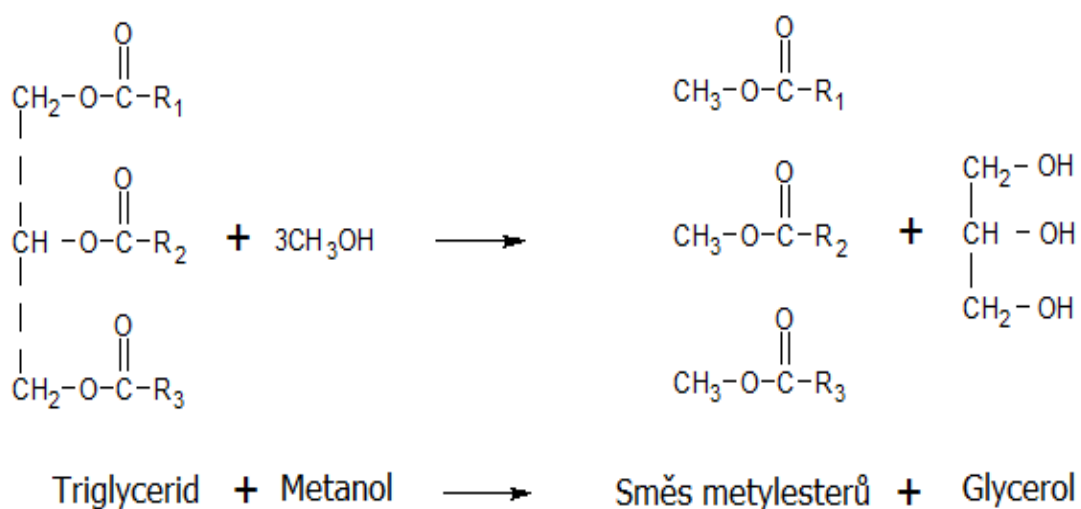
2.3.7 Mastné kyseliny

Mastné kyseliny (MK) jsou hlavní stavební složkou olejů a tuků. Tyto kyseliny jsou organickou sloučeninou obsahující ve své molekule funkční karboxylovou skupinu – COOH. Rozdíly mezi MK jsou tvořeny rozdílem v délce a charakteru uhlíkového řetězce. Rozlišujeme dva druhy mastných kyselin dle počtu atomů uhlíku ve struktuře řetězce. Obsahuje-li řetězec 4 – 10 atomů uhlíku, jedná se o nižší mastné kyseliny; má-li 10 a více atomů uhlíku, jedná se o vyšší mastné kyseliny. Dále se mastné kyseliny rozdělují na nasycené (s jednoduchými vazbami) a nenasycené (s dvojnými a občas s trojnými vazbami) MK. Nasycené MK (saturated fatty acid – SAFA) mají v olejích nejčastěji sudý počet atomů uhlíku s nerozvětveným řetězcem. Výhodou této struktury je její chemická stálost. Změn v struktuře lze dosáhnout ohřevem při vysokých teplotách. V přírodních olejích se z nasycených MK vyskytují zejména kyseliny stearová (C 18:0) a palmitová (C 16:0). Nenasycené MK (unsaturated fatty acid – UNFA) mají jednu nebo i více násobných vazeb. Tento typ MK se rozčleňuje na monoenové nenasycené MK (monounsaturated fatty acid – MUFA), které obsahují jednu dvojnou vazbu, a polyenové (polyunsaturated fatty acid – PUFA) s více dvojnými vazbami. Monoenové MK mohou mít konfiguraci *cis* a *trans*. V přírodních olejích jsou zastoupeny kyselinou olejovou a palmit-olejovou (v přírodě převažuje vazba *cis*). Polyenové MK jsou typické dvěma nebo více dvojnými vazbami nejčastěji v izolované poloze oddělené jednou nebo dvěma methylenovými skupinami. Tyto MK jsou podobné kyselinám monoenovým, ale oproti nim jsou náchylnější k oxidaci na vzduchu, a proto stárnou a jejich původní vlastnosti se zhoršují, proto se musejí čistit a regenerovat. Rozdíl poměru nasycených a nenasycených MK výrazně ovlivňuje tempo změny (zhoršování) počátečních parametrů olejů. Oleje s vysokým obsahem nasycených MK mají vyšší teplotu tání a také větší stabilitu parametrů. Oproti tomu oleje s nenasycenými MK mají nižší stabilitu a nižší teplotu tání (ovlivněna blízkostí dvojných vazeb ke karboxylové skupině [20]).

V rostlinných olejích vyráběných z olejnatých semen pěstovaných v přírodě se v chemické struktuře vyskytují triglyceridy. V technicky vyráběných přírodních olejích se používají methylestery a monoetylestery, které mají vůči triglyceridům nižší viskozitu. Oleje je nutné přelévat např. do a z transformátorů, a proto se triglyceridy převádějí na methylestery a etylestery při procesu nazývaném transesterifikace. Transesterifikační proces je reakce, která umožní reakci alkoholu s triglyceridem (olejem). Je-li přítomen katalyzátor (látka vstupující do chemické reakce, která je na výstupu nezměněná) v molárním poměru 3:1 (methanol : triglyceridu při výtěžku 3 moly methylesteru a 1 mol glycerolu), pak je spuštěna reakce se vznikem esterů kyselin a glycerolu, viz obr. 2.6.. Pro výrobu methylesterů

se používá metanol. Chceme-li vytvořit etylester, použijeme místo methanolu ethanol. Jako výchozí surovinu lze použít rostlinné i živočišné tuky, které obsahují triglyceridy mastných kyselin s různým stupněm nenasycenosti a počtem atomů uhlíku C12 až C22. Katalyzační reakci mohou vytvářet kyseliny nebo i hydroxidy. Potřebná reakční teplota pro spuštění transesterifikačního procesu se u některých druhů olejů pohybuje v rozmezí 50 – 80 °C s reakční dobou od 1 do 8 hodin [21] [22].

V ČR se stále více používá termín bionafta, který označuje naftu s příměsí methylesterů (etylesterů) mastných kyselin. Podstatou výroby je transesterifikace triglyceridů přítomných v různých surovinách (řepkový, slunečnicový a sójový olej) a alkoholu (metanol, etanol). V ČR se jako surovina pro výrobu methylesterů používá řepkový olej, proto se používá zkratka MEŘO (methylester řepkového oleje) nebo i u nás rozšířený anglický ekvivalent FAME (Fatty Acid Methyl Ester) [22].



Obr. 2.6 Schéma reakcí při transesterifikaci triglyceridů methanolem [22]

MK mají tři možnosti zápisu. Např. pro olejovou kyselinu je systematický název cis-9-octadecenová, triviální název je kyselina olejová a především i v této práci používaný tvar C18:1 (18:1). Symbol C označuje uhlík, číslo před dvojtečkou počet atomů uhlíku a číslo za dvojtečkou počet dvojných vazeb [23].

Tab. 8 Specifikace a struktury vzorků složek přírodních olejů

Název struktury	Obrázek chemické struktury	Vyskytuje se v olejích v podobě triglyceridů (%) [20] [24]:
<i>methylkapronát</i> 6:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	MCT olej ♦
<i>methylkaprylát</i> 8:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	MCT olej ♦
<i>methylaurát</i> 12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	MCT olej ♦, kokosový
<i>methylmyristát</i> 14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	olivový (0 - 0,1)
<i>methylpalmitát</i> 16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	řepkový (3,3-6), slunečnicový (3 - 5), olivový (7,5 - 20)
<i>methylstearát</i> 18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	řepkový (1,1-2,5), slunečnicový (3 - 5), olivový (0,5 - 5)
<i>methyloléát</i> 18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_3$	řepkový (52 - 66,9), slunečnicový (70 - 87), olivový (55 - 83)

♦ Zkratky: **MCT**: MCT olej je směs triglyceridů se středně dlouhým řetězcem rostlinného původu – obsahuje kyselinu kapronovou, kaprylovou a laurovou

Tab. 9 Procentuální podíl složek mastných kyselin v rostlinných olejích [25]

	slunečnicový olej	řepkový olej	palmový olej	sójový olej	olivový olej
14:0	0	0,1	1,0	0,1	0
16:0	6,1	4,1	44,4	11	13,7
16:1	0	0,3	0,2	0,1	1,2
17:0	0	0,1	0,1	0	0
18:0	3,9	1,8	4,1	4	2,5
18:1	42,6	60,9	39,3	23,4	17,1
18:2	46,4	21,0	10,0	53,2	10
18:3	1	8,8	0,4	7,8	0,6
20:0	0	0,7	0,3	0,3	0,9
20:1	0	1,0	0	0	0

Vysvětlivky k tabulce: 14:0 – kyselina myristová, 16:0 – k. palmitová, 16:1 – k. palmitoolejová, 17:0 – k. heptadecylová, 18:0 – k. stearová, 18:1 – k. olejová, 18:2 – k. linolová, 18:3 – k. linolenová, 20:0 – k. arachová, 20:1 – k. gondová.

2.4 Olejový transformátor a vlivy na jeho funkci

2.4.1 Izolační olej a jeho vliv na stav transformátoru

Transformátor je netočivý elektrický stroj, který po připojení výrobcem definovaného střídavého napětí způsobí na sekundární cívce tohoto stroje vznik nového střídavého napětí. Velikost tohoto transformovaného napětí může mít hodnotu vyšší, stejnou nebo nižší. Využití těchto transformací vysokých napětí a výkonů má uplatnění v energetice. Při průchodu elektrického proudu závity cívek se cívky velmi zahřívají, a proto je nutné je chladit a teplo odvádět od cívek. V olejovém transformátoru je vinutí a magnetický obvod ponořen v izolačním oleji (kapalině) a tento olej tvoří předěl mezi vodivými částmi s různým potenciálem a uzemněnými částmi transformátoru. Celý tento systém je polohermeticky uzavřen v nádobě transformátoru. Izolační olej plní hlavně funkci chladicího a izolačního média. Použitý izolační olej by si měl co nejdéle udržet původní parametry, ideálně po celou životnost transformátoru. Tohoto stavu se většinou nedocílí, a proto se používá způsob obnovy parametrů pomocí regenerace oleje. Regenerovaný olej se plní pouze do použitých transformátorů. Nový olej se plní do nových transformátorů. Zhoršení funkčních vlastností a případný únik izolačního oleje ze systému vede obvykle k poruchám nebo i k zničení a požáru transformátorů [26].



Obr. 2.7 Olejový transformátor [27]

Změny vlastností izolačního oleje uvnitř transformátoru jsou způsobovány vlivem kombinace působení externích vlivů z vnějšího prostředí, např. působením vody a vysrážené vlhkosti, teploty, elektrického pole a kovových katalyzátorů přítomných uvnitř transformátoru. Působením těchto vlivů dochází ke vzniku organických kyselin, ketonů, aldehydů, mýdel a k polymerizaci nenasycených uhlovodíků, které ovlivní rychlost stárnutí použitého izolačního oleje a rozsah oxidace kovů v olejové lázni. Způsob a rychlost stárnutí oleje ovlivňuje korozi kovových částí a míru rozkladu celulózové izolace transformátoru. Stav tohoto stárnutí kvůli polohermetickému uzavření konstrukce nelze zjistit přímo metodou. U transformátoru je vhodné použít pro diagnostiku nedestruktivní metody přímo i nepřímou měření pro kontrolu jeho stavu. Mezi kontrolované parametry patří napěťové zkoušky, měření izolačního odporu, činitele polarizace, ztrátového činitele a kapacity vinutí. Známe-li původní dílčí izolační odpory, můžeme identifikovat nejslabší místo v transformátoru bez jeho otevření. U těchto metod mohou vzniknout chyby zvlhnutím izolace, stárnutím izolace, nečistotami v oleji, kaly v oleji, prasklinami v porcelánové průchodce, aj. [26] [28].

Pro izolaci vinutí musí být použita taková celulóza, která neovlivňuje kvalitu transformátorového oleje a je dostatečně tepelně stálá. Tato celulóza je tvořena ze sulfátové buničiny a počet vodivých částic v ní musí být co nejmenší, jelikož při provozu transformátoru je celulóza tepelně namáhána. Analýza samotné buničiny je jednoduchá, ale z vnitřku transformátoru se získává velmi obtížně. Degradace celulózy je způsobována vlivem její závislosti na teplotě, čase, množství kyslíku a vlhkosti uvnitř transformátoru. Pro zjištění stavu celulózy lze použít nepřímou metodu měření s detekcí množství oxidu uhlíku v transformátorovém oleji. V metodě se mohou objevit chyby, jelikož tyto oxidy mohou vzniknout při degradaci oleje. Pro zpřesnění měření můžeme metodu doplnit o zjištění množství sloučenin jako furanové deriváty a cukry, které vznikají při rozkladu celulózy. Část furanových derivátů se může absorbovat na papíře a i v oleji. Proto je tato metoda doporučována jako doplňková [26].

Vinutí cívek v transformátoru je z mědi, protože ta má dobrou korozivní odolnost, dobrou elektrickou a tepelnou vodivost, snadnou zpracovatelnost, v atmosférických podmínkách a ve vodě stálost parametrů. Ochrannou vrstvu tvoří obvykle sírany, sirníky a uhličitaný chlór. Mědi nevyhovují kyselá prostředí s rozpuštěným kyslíkem. Není-li přítomen kyslík, má měď v kyselém prostředí dobrou odolnost. Pro zjištění stavu koroze mědi lze použít zkoušky s rozborem plynů rozpuštěných v oleji nebo laboratorní modelovou

zkouškou se simulací korozivního prostředí olej-měď. Tato zkouška je dokončena zkoumáním stavu povrchu vodiče v elektronovém mikroskopu [26].

2.4.2 Mechanismus a princip vytváření plynů v izolačním oleji

Plyny se v izolačním oleji vytvářejí především z důvodu netěsnosti nádob s olejem v transformátoru, kdy vnikem z okolního prostředí se do nádoby může dostat: kyslík, dusík či oxid uhličitý. Dalším mechanismem pro vznik rozkladových plynů je přirozené stárnutí oleje a izolací, které je ovlivňováno tepelným a elektrickým namáháním. Mezi rozkladové plyny takto vzniklé můžeme zařadit: metan, etan, etylén, vodík, oxidy uhlíku a některé nasycené a nenasycené uhlovodíky. Tyto zmíněné plyny se v oleji mohou rozpouštět až do stavu úplného nasycení. Koncentrace a průběh vzniku těchto plynů v oleji definuje stav oleje a případnou závadu na transformátoru. Plyny v izolačním oleji mohou vznikat z důvodu koroze oceli, chemickou reakcí mezi nechráněnými částmi povrchu a reakcí s ochranným nátěrem nádoby. Vznik vodíku může být způsoben: reakcí nerezové oceli s olejem, v němž je přítomen kyslík (při zvýšené i nezvýšené teplotě) a reakcí vody se speciálními povlaky na povrchu kovů. Analýzou vzorku izolačního oleje s případnými rozkladovými plyny odebraného z transformátoru lze při pravidelnosti kontrol včas odhalit závadu s kontrolou časového vývoje stavu a z množství konkrétních plynů v oleji identifikovat poruchy. Analyzovat olej a plyny v něm obsažené lze pomocí metody plynové chromatografie. Metoda funguje na principu hledání přítomnosti rozpuštěných plynů ve zkoumaném oleji. Minerální oleje jsou složeny z přibližně 2800 tekutých složek. Běžně se v minerálním izolačním oleji vyskytuje jen devět plynů. Šest rozkladových plynů, které mají největší význam na změnu stavu oleje: acetylén, etan, etylen, metan, oxid uhelnatý a vodík. Menší význam mají tyto tři zbylé plyny: dusík, kyslík a oxid uhličitý [26].

2.4.3 Vliv vody a vlhkosti na funkci transformátoru

Pro bezpečnost při provozování výkonových transformátoru je nutné znát obsah vody v izolačním papíru a oleji. Při zdokonalování metod detekce množství vody v papíru vznikl termín „aktivita vody v papíru“. Pojem papírová izolace je obecný termín pro pevný celulósový materiál (papír, lepenka, bavlna, dřevo). Mezi nejdůležitější zkoumané parametry patří přesné určení množství vody v izolačním systému transformátoru, rozpustnost vody v oleji a schopnost papírové izolace absorbovat vodu. Výskyt vody v transformátoru způsobuje snížení průrazného napětí a zkracuje životnost transformátoru. Vyšší vlhkost způsobená i vysrážením volné vody zvyšuje a způsobuje vyšší riziko průrazu izolace, vyšší spotřebu olejových aditiv, zrychlené stárnutí papíru, korozi nádoby a vinutí. Vznik a zvýšení koncentrace vody v systému může být způsobena třemi zdroji: zbytková vlhkost v konstrukčních materiálech, vzdušná vlhkost z okolí transformátoru (netěsnost systému) a voda vzniklá stárnutím oleje a celulózy. Vlhkost ve vysušeném transformátoru před expedicí zákazníkovi bývá menší než 1 % (ideální hodnota 0,5 %). Vyšší vlhkost v systému (2 – 4 %) může být způsobena např. použitými plastovými součástkami; tato vlhkost během provozu proniká do oleje a zvyšuje obsah vody v systému [41].

Největším zdrojem navlhání transformátoru je atmosférická vlhkost, která způsobuje navlhání systému při montáži a údržbě transformátoru. Systém transformátoru může navlhat také průnikem vlhkosti molekulárním a Knudsenovým (přechodovým) prouděním, které je

způsobeno rozdílem obsahu vody v atmosféře a v olejové nádrži. Třetí příčina vzniku vlhkosti způsobená viskózním prouděním je způsobena vyrovnáváním tlaku mezi vnitřkem transformátoru a vnějším ovzduším. Nejčastějšími příčinami pronikání vody dovnitř systému jsou viskózní proudění přes netěsné pojistkové ventily, vývodky, chladicí okruhy a při změnách tlaku mezi vnitřkem transformátoru a jeho vnějším okolím, atd. Měrnou vlhkost a relativní nasycení izolačního oleje lze měřit přímou metodou s polymerovými senzory. Měrná vlhkost oleje se vyjadřuje v jednotce ppm a dle množství lze určit míru schopnosti rozpuštění vody v oleji. Rozpustnost vody se mění v závislosti na teplotě. Pro nepřímou metodu měření měrné vlhkosti oleje lze použít titraci podle Karla Fischera (KF titrace). Tato metoda je náročnější o analýzu a interpretaci výsledků, jelikož vyžaduje zkušeného chemika k analýze, přístroje a chemikálie. Další metoda zkoumání stavu navlhnutí je pomocí zkoumání dielektrických vlastností izolace (soustava papír - olej). Touto metodou lze zjistit závislost změny parametrů dle vlhkosti. Nevýhodou metody je, že přesný výsledek analýzy může ovlivnit další závada v systému [41].

Stav transformátoru a klasifikace vlhkosti v něm lze sledovat i off-line se sledováním zatížení transformátoru, teploty systému a relativního nasycení oleje. Dle stavu a množství vlhkosti se stav transformátoru definuje v [41] třemi úrovněmi: červená (vlhký stav transformátoru), žlutá a zelená barva (suchý). Pro toto rozdělení byla vyvinuta metoda stanovení hodnoty WCP_A (měrný obsah aktivní vody v izolaci transformátoru) z měrné vlhkosti oleje pomocí KF titrace s měření teploty oleje při odebírání vzorku. Oblast, kdy systém označujeme zelenou barvou, je při hodnotě WCP_A menší než 1 %, žlutá barva je pro rozmezí hodnoty od 1 – 2 % a červená pro hodnoty WCP_A více jak 2 %. Toto rozdělení platí pro nový olej. Pro zpřesnění metody je žádoucí odebrat i druhý vzorek oleje a znát u obou odběrů teplotu při odběru, dobu mezi odběry, změnu vlhkosti a teploty vzorků v čase, a rozpustnost vody v oleji. Pro starší olej je nutné znát i míru rozpustnosti vody v testovaném oleji [41].

2.4.4 Způsob kontroly stavu a parametrů izolačních olejů

Olejové transformátory se používají ve venkovním prostředí a jinde více, protože suché transformátory se nedají použít při nižších teplotách než $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$. Mezi výhody olejových transformátorů oproti suchým patří: jmenovitý výkon ověřený oteplovací zkouškou (pro trvalý provoz při výkonu na 100 %), nízká hmotnost, menší rozměry, navržené izolační vzdálenosti cívek pro jmenovitá napětí 22 kV respektive 35 kV (při návrhu pro nižší napětí je snížena spolehlivost proti i prvnímu úderu blesku), konstrukce nádob transformátoru (návrh s vyloučením nutnosti použití přetlakového ventilu), nižší ztráty a hlučnost (pro použití i v obydlených zónách). Olejové transformátory mají i nevýhody, mezi něž patří: náročnější údržba, větší riziko požáru, nehodí se do agresivnějšího prostředí (prašné, vlhké a agresivní prostředí), unik oleje (neekologické a z požárních důvodů nežádoucí), konstrukce není namáhána teplotně stejně na všech místech, horší odolnost proti mechanickému namáhání, nerovnoměrně napěťové namáhání vinutí, vyžadují olejovou jímku a nelze je přetěžovat. Z těchto důvodů je nutné pro kontrolu stavu, případný servis nebo výměnu oleje v transformátoru sledovat tyto parametry transformátorových olejů, mezi něž patří: průrazné napětí (elektrická pevnost izolačního oleje), relativní permitivita,

ztrátový činitel, rezistivita, číslo kyselosti, činitel zestárnutí, viskozita, bod vzplanutí index lomu, hustota obsahu oxidačního inhibitoru; aj. [29].

Zjišťování velikosti elektrické pevnosti je nutné, protože je-li v oleji jen 0,01 % vody nebo nečistot, je její hodnota snížena na 20 % původní hodnoty. Transformátorový olej v transformátoru funguje jako chladicí médium, které při cirkulaci absorbuje vodu, přenáší částice a nečistoty, a stárne. Velikost tohoto parametru nedefinuje kvalitu oleje, ale míru fyzikálního znečištění vodou a nerozpustnými látkami. Velikost měřené hodnoty závisí na použité zkušební metodě. V ČR se používá zkušební metoda vycházející z norem ČSN EN 60156 z roku 1995 (Izolační kapaliny – Stanovení průrazného napětí při síťovém kmitočtu – Zkušební metoda), která vychází z mezinárodní normy IEC 156: 1995. Tato norma definuje, že hodnota elektrické pevnosti oleje je základní materiálovou vlastností a především empirickým zkušebním procesem pro identifikaci množství kontaminantů. Dle množství zjištěných kontaminantů je pak doporučeno olej upravovat sušením a filtrací. Dle normy má mít zkušební nádoba objem 400 ml a vzdálenost zkušebních elektrod 2,5 mm od sebe. Velikost testovacího napětí na elektrodách se zvyšuje s krokem 2 kV za sekundu, než dojde k přeskočení výboje. Vzorek oleje je po celou dobu měření promícháván. Průměrná hodnota, směrodatná odchylka a variační koeficient elektrické pevnosti se počítá z 6 testovaných přeskoků. Prodleva mezi měřeními těchto šesti přeskoků je dle mezinárodních norem minimálně 2 minuty; u nás v ČR je běžně používána prodleva 5 minut. Aby tato metoda byla nedestruktivně použitelná i pro syntetické, esterové a silikonové izolační oleje, je nutná rychlost odepnutí po přeskočení méně než 5 s [30] [31].

Mezi nejznámější dielektrické parametry definované pro izolační oleje patří tyto: relativní permitivita, ztrátový činitel a vnitřní rezistivita. Relativní permitivita definuje poměr velikosti hodnoty kapacity kondenzátoru s olejem vůči kapacitě kondenzátoru jen se vzduchem. Velikost této hodnoty ovlivňuje rozložení elektrického pole na dielektriku (oleji) a definuje fyzikálně chemické změny polarizace molekul. Hodnota této veličiny s rostoucí teplotou klesá. Naopak hodnota roste se stárnutím oleje. Hodnota relativní permitivity se značí ϵ a je bezrozměrná (velikost hodnoty zkoumané při laboratorní teplotě). Parametr ztrátový činitel je identifikátor přítomnosti polárních a iontových složek v oleji a také je ukazatelem stárnutí izolačního oleje. Důvod zkoumání a měření velikosti tohoto parametru pro transformátory je ten, že podává informaci o možném ohřevu dielektrika při průchodu elektrického proudu vinutím a také o možném tepelném průrazu stroje. Ztrátový činitel je bezrozměrné číslo a značí se $\text{tg}\delta$. Hodnotu vnitřní rezistivity ovlivňuje vlhkost v oleji a stupeň oxidace zkoumaného izolačního oleje. Tento parametr identifikuje přítomnost provozního stárnutí v transformátoru a přítomnost vody v oleji, a měří se jen laboratorně s jednotkou $\text{G}\Omega\cdot\text{m}$ [26].

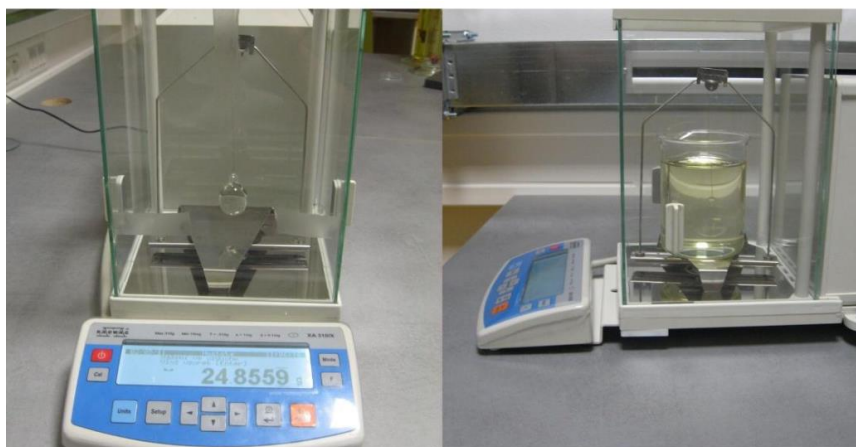
Číslo kyselosti (neutralizační číslo) minerálního izolačního oleje má mít dle normy ČSN EN maximální hodnotu před uvedením do provozu $0,03 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$. Vyšší číslo kyselosti znamená větší rozpouštění vody v oleji, zhoršuje v transformátoru izolační vlastnost izolačního papíru ve vinutí cívek, urychluje oxidaci oleje a rezavění kovových částí v transformátoru. Hodnota kyselosti udává, kolik mg KOH je potřebné k neutralizaci kyseliny v gramu oleje. Nové přírodní estery mají vyšší číslo kyselosti než tekutiny na bázi uhlovodíků (minerální oleje). Po uvedení transformátoru do provozu pro VVN elektrické vedení se kontroluje číslo kyselosti a jsou-li hodnoty menší než $0,10 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$ je stav

oleje označen jako dobrý a doporučuje se kontrola dle předepsaných termínů kontrol. Je-li hodnota $0,10 - 0,20 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$, je stav označován jako vyhovující a vzorky se musí odebírat častěji. Zvýší-li se hodnota nad $0,20 \text{ mg KOH}\cdot\text{g}^{-1}$, je stav špatný a je nutná filtrace, regenerace oleje či výměna oleje (obvykle se volí ekonomičtější varianta) [32] [33].

Hustota kapalin (olejů) i pevných těles je fyzikální veličina definující hmotnost tělesa o určitém objemu s jednotkou $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. U menších objemů např. u hustoty vodních par se používá jednotka $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Inverzní hodnotou hustoty je měrný objem v_{m0} . Velikost hustoty lze jednoduše změřit v odměrném válci pomocí laboratorních kalibrovaných skleněných hustoměrů (můžou mít uvnitř i teploměr). Hustotu kapalin lze i novým způsobem pomocí analytických vah (např. Radwag XA 310/X). Metoda zjišťování hustoty tímto způsobem je založena na principu Archimédova zákona. Známe-li hustotu plunžru V_{pl} (průhledné závaží navázané na silonu) viz obr. 2.8a, poté se zjistí hmotnost plunžru ve vzduchu A_R , následně jeho hmotnost v kapalině B_R (s definovaným ponořením horní hrany plunžru 15 mm pod hladinu kapaliny) s hustotou vzduchu d lze pomocí vztahu:

$$\rho = \frac{A_R - B_R}{V_{pl}} + d, \quad (1)$$

vypočítat a zjistit hustotu kapaliny nebo si ji nechat vypočítat programem. Touto metodou lze zjistit hustotu i menších pevných látek. Uvedená váha má i spodní závěs, pomocí kterého lze měřit teplotní závislost hustoty. Minerální oleje (Mogul Trafo N-A, Renolin Eltec) mají nižší hodnotu hustoty než přírodní oleje a to přibližně $880 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (při teplotě $15 \text{ }^\circ\text{C}$), o něco vyšší methylester řepkového oleje (MEŘO) $900 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, přírodní řepkový olej $930 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ a syntetický silikonový olej Lukosiol M 350 hustotu $990 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ [34].



Obr. 2.8 Sada pro měření hustoty a) měření hmotnosti plunžru ve vzduchu b) měření hmotnosti plunžru v kapalině s horním závěsem [34]

Viskozita je parametr kapalin, jejímž účinkem i malé vnější síly (deformace) tečou. Čím větší jsou síly působící na kapalinu (olej), tím větší je rychlost toku kapaliny. Je-li rychlost proudění kapaliny malá (laminární proudění), tak se tok kapalin chová jako smyková deformace, která vyjadřuje změnu stavu materiálu (kapaliny) při tečném smykovém napětí. Mají-li dvě stykové vrstvy kapaliny pohybující se různou rychlostí v a při tečném napětí τ_{sn} , započne rychlejší vrstva urychlovat vrstvu pomalejší a oproti tomu začne pomalejší vrstva zpomalovat vrstvu rychlejší. Dle Newtona platí pro toto tečné napětí tento vzorec:

$$\tau_{SN} = \eta \frac{dv}{dy}, \quad (2)$$

kde η je dynamická viskozita $\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$ ($\text{Pa}\cdot\text{s}$), τ_{SN} smykové tečné napětí s laminárním tokem, v rychlost ve směru x . Dynamickou viskozitu lze měřit rotačními viskozimetry (smyk mezi definovanými plochami), průtokovými viskozimetry, kuličkovými pádovými viskozimetry (Höpplerův viskozimetr) a vibračními viskozimetry (např. kontinuální viskozimetr SV-10 s dvěma snímacími destičkami a měřením teploty), který hodnoty umí měřit průběžně a zobrazuje přímo hodnoty dynamické viskozity. V energetice se pro transformátorové oleje používá v materiálových listech kinematická viskozita. Tuto viskozitu lze vypočítat z hodnoty dynamické viskozity, když ji podělíme velikostí hustoty oleje. Velikost kinematické viskozity se uvádí v materiálových listech transformátorového oleje obvykle pro teplotu $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (někdy i navíc pro teplotu $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$). Hodnota kinematické viskozity pro transformátorový olej Mogul Trafo CZ-A je při teplotě $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ $10\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ a při teplotě $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ o dost vyšší, a to $850\text{ mm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ [34].

Oxidační stálost oleje je odolnost vůči stárnutí (zhoršování izolačních parametrů) vlivem působení kyslíku, světla, tepla a různých chemických látek. Případná oxidace oleje spočívá v navázání kyslíku na řetězce uhlovodíků ve struktuře oleje. Oxidací oleje se mění jeho chemické složení se zvýšením hodnoty kyselosti, vznikají olejové kaly a olej se při dotyku mechanických částí stává lepkavým (mazlavým). Při vyšších teplotách se např. asfaltové látky stanou plastickými až tvrdými. Produkty vzniklé oxidací mohou zalepit ventily, filtry a rozvaděče. Dále oxidace způsobuje stárnutí oleje a při teplotách nad $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ se s každým krokem navýšení o $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ rychlost oxidace zdvojnásobí. Urychlování oxidace je zapříčiněno i stykem s kovovými částmi přístupnými styku s olejem. Zkoušky oxidační stálosti jsou definovány v normě ČSN 656235. Pro zlepšení oxidační odolnosti je nutné do olejů přidávat inhibitory oxidace (antioxidanty), které brání rychlé oxidaci oleje. Antioxidanty časem ztrácejí účinnost [35].

Bod vzplanutí a tuhnutí je jakostní parametr oleje pro volbu, v jakém pracovním prostředí a podnebí jej lze bezpečně používat, aby se nezvýšilo riziko požáru. Bod vzplanutí je teplota, při které se vytvoří směs par z oleje a vzduchu, která se po přiložení plamene vznítí a okamžitě zhasne. Např. transformátorový olej Mogul Trafo CZ-A má bod vzplanutí $175\text{ }^{\circ}\text{C}$. Znat bod tuhnutí konkrétního izolačního oleje je nutné proto, aby se vědělo, jak se olej bude chovat při nízkých až extrémně nízkých teplotách. Teplota tuhnutí je teplota, kdy olej ztuhne, zvyšuje se jeho viskozita a dochází k tvorbě a růstu krystalů. Změna skupenství a teplota, při které dochází ke změně, je určeno chemickým složením oleje a jeho čistotou. Přejít mezi skupenstvími je ostrý při chemicky čistých látkách s nízkou molekulovou hmotností. Pozvolnější přechod (v intervalu několika $^{\circ}\text{C}$) mezi stavy je u technických kapalin, které jsou směsí více chemicky čistých látek [36].

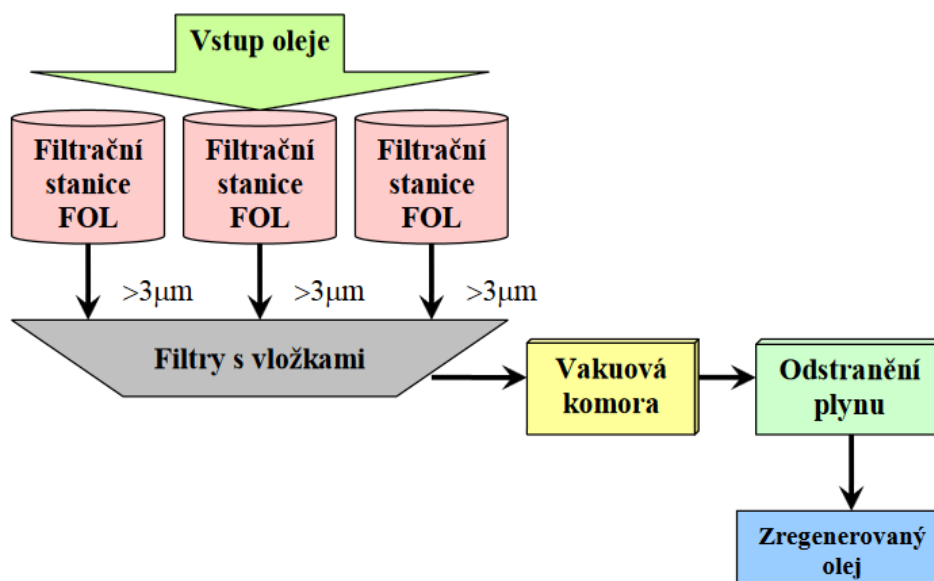
2.4.5 Regenerace, čištění a aditivování olejů

Používáním olejů v různých provozech průmyslu dochází k jeho opotřebení a zhoršení vlastností. Zhoršení vlastností parametrů podléhají i olejové přísady. Pro obnovu vlastností olejů z odpadních olejů a především jejich výrobu jako čerstvých mazacích olejů se používají tyto ukazatel jakosti [37]: obsah chloru (max. 0,2 % hmotnosti), obsah PCB (max.

50 mg·kg⁻¹) a obsah vody (max. 10 % hmotnosti). Myšlenka povinnosti zpětného odběru odpadních olejů vznikla v 80. letech 20. století v rámci EU pro přenesení zodpovědnosti za likvidaci nebo dalšího zpracování na výrobce olejů. Povinnost zpětného odběru nabyla účinnosti k 23. únoru 2002. V ČR se zpětným odběrem zabývají především tyto firmy: Paramo, Total, Shell, Agip, Valvoline, aj. Při nákupu u těchto společností jako právnická osoba získáme informaci, kdo zajistí zpětný odběr nakoupeného oleje. Odpadní oleje se regenerují nebo použijí ke spalování [37].

Regenerovat oleje lze pro použití v průmyslu využít jako mazací, obráběcí emulze a topné oleje s nízkým obsahem síry. Neekonomické by bylo zpracování olejů pro použití jako motorové a převodovkové oleje kvůli požadavkům na jakost. Nejčastějším a neekonomičtějším je zpracování odpadních olejů pro použití jako topné oleje. Topný olej vznikne zpracováním pomocí ropné destilace nebo rafinací. Snížení bodu tuhnutí tohoto oleje lze dosáhnout pomocí speciálních příměsí. Zpracovat a upravit odpadní olej na topný lze procesem sedimentace, odvodňování a filtrace [37].

Regenerací transformátorových olejů se obnovují jejich vlastnosti a produkce odpadů během regenerace je velmi nízká, tudíž tuto technologii můžeme považovat za téměř bezodpadovou. Před procesem je žádoucí provést laboratorní analýzu. Při procesu regenerace je nutné sledovat stav regenerace, číslo kyselosti a obsah vody. Výsledné i původní parametry regenerovaného oleje jsou uvedeny v laboratorním protokolu. Olej po regeneraci má parametry nového oleje a vyhovuje i záruce na tepelně oxidační stálost oleje. Filtrací transformátorových olejů se z nich odstraní cizorodé pevné částice, voda a plyny. Pro tento proces existují mobilní filtrační stanice např. typu FOL. Tyto stanice jsou schopny zachytit částice větší než 3 μm při použití filtrů s vyměnitelnými vložkami. Poté jsou oleje vysoušeny a odplyňovány ve vakuové komoře. Při jedné etapě ve stanici FOL lze snížit v oleji objem vody pětkrát a objem plynu desetkrát. Komplexní filtrací lze oleji vrátit jeho původní parametry pro plnění požadovaných funkcí jako dříve. Vakuové komory mají pracovní teplotu 35 °C. Pro vysoušení pevných izolací je potřebná vyšší teplota, a to okolo 60 °C. Proto se transformátory vysoušejí ve vakuovém prostoru při teplotě 100 °C. Nevýhodou je výsledné znehodnocení oleje a nelze ho dále používat jako elektroizolační olej. Odstranit plyny v oleji lze pomocí Henryho zákona. Množství plynu rozpuštěného v oleji za definované teploty a tlaku v určitém objemu je přímo úměrné tlaku plynu. Transformátorový olej umí do jisté míry rozpustit nějaké množství plynů podle druhu plynu vzniklého v oleji [37].



Obr. 2.9 Proces filtrace transformátorového oleje [37]

Jak bylo popsáno v předchozím odstavci, regenerační postup obsahuje filtraci, separaci polárních látek na sorpční náplně, vysoušení ve vakuu a odplynění. Přesto je nejdůležitější fyzikálně-chemické čištění oleje působením sorpční kolony s Fullerovou hlinkou. Tato hlinka někdy nazývaná valchařská je starší název pro bentonit, zeminu, která vykazuje velmi dobré schopnosti adsorpce. Bentonit je tedy použitelný jako adsorbent pro čištění kapalin. Pro optimální výsledek a efekt regenerace je doba působení sorpční vrstvy přibližně 40 minut. Sorpční kolona má doporučen objem regenerovaného oleje do maximálně desetinásobku objemu filtrační náplně. Hlinka poté stále obsahovala olej a v případě likvidace se dříve spalovala. Zlom nastal po zavedení principu reaktivace sorpční náplně. Proto bylo nově možné olej regenerovat uvnitř transformátoru. Regenerační systém (zařízení) typu BF od Energetických strojírén Brno využívá stanice se zavěšením na návěsu při regeneraci středně starých olejů uvnitř transformátorů s plynule nastavitelným průtokem. Pomocí funkce odkalování je možné odstraňovat produkty stárnutí s průtokem 10 až 30 000 litrů za hodinu. Stanice BF má dvě fáze: regenerace oleje a reaktivace sorpční náplně. V první fázi se regenerovaný olej vede do ohřívače pomocí sacího čerpadla pro dosažení optimální teploty. Větší částice jsou zachyceny na filtru a poté je veden olej do sorpčních kolon (perkolátorů), kde dochází k fyzikálně-chemickým procesům. Tyto procesy způsobí odstranění organických kyselin, ketonů, aldehydů a polymerů nenasycených uhlovodíků, a tím jsou odstraněny faktory stárnutí. V druhé fázi probíhá reaktivace sorpční náplně, kdy se obnovují parametry sorpčních kolon pro znovuobnovení čistících vlastností sorpčních materiálů. V tomto procesu dochází k vysušení kolon horkým vzduchem a naplnění zásobníků oleje k regenerování. Poté se kolony chladí. Znovuobnovený sorpční materiál má stejné vlastnosti jako nový. Počet cyklů reaktivace je možný až po degradaci zrn hlinky. Výhodou této metody je, že je možné cykly opakovat celé dny. Počet cyklů je řízen automaticky (s nastavením množství oleje, znečištění, hodnotami získaných vzorků na počátku procesu, aj.) a lze ho opakovat tak dlouho, dokud regenerovaný olej nemá požadované vlastnosti [37].

2.4.6 Olejová aditiva

Aditiva jsou chemické přísady, které se přidávají do olejů a které zlepšují vlastnosti olejů. Aditiva rozdělujeme do tří základních skupin: aditiva s povrchovým účinkem, aditiva pro ochranu oleje a aditiva zlepšující vlastnosti oleje [38].

Mezi aditiva s povrchovým účinkem patří: detergenty, disperzanty, vysokotlaká aditiva proti opotřebením, aditiva proti korozi a aditiva upravující tření. Detergenty mají za úkol bránit tvorbě nečistot a mít čistící účinek. V oleji s obsahem detergentů nedochází k usazování nečistot anebo se tyto nečistoty rozpouštějí. Tento olej lépe přilne k mazaným plochám. Disperzanty jsou přísady, které zamezují tvorbě usazenin při nízkých provozních teplotách. Tyto přísady fungují na principu obalení mikroskopických pevných nebo kapalných nečistot, které se poté neshlukují a neusazují, ale pohybují se v celém objemu oleje, tudíž nedochází k zanesení olejových kanálů a filtrů. Vysokotlaká aditiva proti opotřebením jsou sloučeninami, které reagují s povrchy kovů a zabraňují opotřebením součástí, mezi kterými dochází pod vysokým tlakem ke tření. Použití těchto aditiv je např. u namáhaných ozubených kol. Na povrchu kovů vznikne ochranná tenká vrstva snižující tření a opotřebením. Aditiva proti korozi vytvářejí na povrchu kovů ochranný povlak a tím nedochází k oxidaci povrchů, při které by se projevila koroze. Aditiva upravující tření upravují tření mezi třecími plochami na požadovanou úroveň. Přesná hodnota tření je požadována např. v automatických převodovkách [38].

Aditiva pro ochranu oleje máme tři druhy: aditiva proti stárnutí a antioxidanty, deaktivátory kovů a aditiva proti pění. Aditiva proti stárnutí a antioxidanty jsou přísady zabraňující reakci oleje s kyslíkem, která by způsobovala stárnutí oleje (tmavnutí a zhoustnutí). Deaktivátory kovů zabraňují chemickým reakcím na povrchu mikroskopických kovových částíček v oleji, které vznikly třením kovu o kov. Takto vzniklé částičky urychlují degradační procesy v oleji. Ochrana těmito aditivami způsobí obalení částíček tenkým filmem a zamezí chemickým změnám v oleji a způsobí zpomalení stárnutí oleje. Aditiva proti pění brání vzniku olejové pěny. Pěna vznikne při intenzivním mísení oleje se vzduchem. Vzniklá pěna urychluje stárnutí, zvyšuje stlačitelnost oleje a může způsobit únik oleje ze zařízení (transformátoru) [38].

Aditivami zlepšujícími vlastnosti oleje jsou: modifikátory viskozity, depresanty a chránící elastomery. Modifikátory viskozity umožní stabilizaci viskozity oleje, snižují závislost viskozity na teplotě a rozšiřují teplotní pracovní rozsah oleje. Tloušťka mazací vrstvy je ovlivněna viskozitou, a tudíž může způsobit ztráty energie, které vznikají překonáváním odporu používaného oleje. Depresanty (snižovače bodu tuhnutí) způsobují snížení shlukování parafinů v oleji za nízkých teplot. Tyto aditiva zlepšují tekutost (čerpatelnost) oleje za velmi nízkých teplot. V minerálních olejích dochází při nízkých teplotách k vylučování a shlukování parafinů, a zvyšuje se hustota a oleje se stávají nekonzistentními. Tyto stavy zhoršují kvalitu mazání, a tím se zvyšují ztráty energie. Chránící elastomery jsou přísady, které zpomalují stárnutí gumových a plastových částí, které se dostávají do styku s olejem. Tyto elastomery nedovolují chemickou degradaci těchto materiálů a zaručují neustálou pružnost těsnění [38].

2.4.7 Tepelné stárnutí a stabilita olejů dle druhu oleje

Nejpoužívanějšími elektroizolačními oleji jsou minerální oleje získané destilací z ropy, která je směsí kapalných, plynných a tuhých látek. Z největší části jsou tvořeny uhlovodíky (97 %), sloučeninami síry, dusíku a kyslíku, kovy obsažených v anorganických a organických solí. Parafinické oleje jsou nasycené uhlovodíky s rozvětvenými a nerozvětvenými řetězci s obecným vzorcem C_nH_{2n+2} , jsou chemicky stálé, s vysokým bodem vzplanutí, ale bodem tuhnutí při teplotách okolo 0 °C. Oproti tomu naftenické oleje jsou cyklické nasycené uhlovodíky s obecným vzorcem C_nH_{2n} a jsou méně chemicky stálé oproti předchozímu oleji, ale mají nižší bod tuhnutí. Syntetické izolační kapaliny dělíme do těchto skupin a to: kapaliny vzniklé polymerizací nenasycených uhlovodíků (polybutyleny), chlorované uhlovodíky, fluorované sloučeniny, organické estery a silikonové kapaliny. Polybutyleny jsou nepolární a ekologicky nezávadné látky vykazující odolnost proti oxidaci a UV záření. Chlorované uhlovodíky (deriváty benzenu a difenylu) mohou mít různé velikosti elektroizolačních parametrů dle stupně chlorování. Tento typ olejů byl zakázán kvůli ekologické závadnosti a škodlivým vlivům na zdraví. Fluorované sloučeniny mají výborné elektroizolační vlastnosti, ale nevýhodou je toxický fluor. Tyto sloučeniny jsou do teploty 500 °C chemicky stabilní, ale při vyšších teplotách se sloučeniny snadno vypařují. Nevýhodou je vznik kyselin obsahujících fluor při elektrických výbojích, kdy fluor působí agresivně na kovy a elektroizolační systém. Agresivnější reakce nastanou i při přítomnosti vody v systému. Při použití jako náplň se tyto sloučeniny používají jako náplň výkonových spínačů a transformátorů kvůli zhašecím účinkům. Organické estery se používají nejvíce jako náplň vysokofrekvenčních kondenzátorů. Tyto estery vykazují při vysokých frekvencích malý činitel dielektrických ztrát, vysoký bod vzplanutí a hoření. Nevýhodou je vyšší viskozita, která zvyšuje náklady na provoz a na provoz oběhových čerpadel. V současnosti se z tohoto typu olejů hodně používá olej MIDEL 7131 a ARAL 4569. Silikonové oleje mají jako přednost nehořlavost, ekologickou nezávadnost, tepelnou stálost v širokém intervalu teplot a výborné elektroizolační vlastnosti. Oproti minerálním olejům silikonové oleje mají nízký bod tuhnutí, lepší odolnost vůči oxidaci a jiným chemickým procesům. Další alternativou jsou syntetické oleje na přírodní bázi, které zatím nejsou moc rozšířené a zatím se zkoumají z důvodu vykompenzování nestabilních vlastností rostlinných olejů [39].

2.4.8 Tepelné stárnutí

Působením fyzikálních a chemických přeměn v závislosti na čase roste degradace (zhoršení parametrů) dielektrických materiálů, které nazýváme stárnutím, a způsobuje znehodnocení dielektrických materiálů. Stárnutí se projevuje především vlivem prostředí a výrazně se projevuje u organických látek. U anorganických látek se stárnutí neprojevuje až na několik málo výjimek. Doba správné funkce izolačního systému (zařízení) je ovlivněna dielektrickými parametry, jejich stálostí a rychlostí stárnutí tak, aby zařízení (transformátor) bylo schopné plnit svou funkci v normálním a bezpečném provozu. Po uplynutí doby života, tj. do kdy zařízení bezpečně plnilo funkci, zestárnulo. Popřípadě i jeho součásti zestárly, tak že nemůže plnit normy pro bezpečný provoz a musí být odpojeno, vyměněn nebo regenerován olej, opraven transformátor nebo vyměněn za nový apod. Stárnutí izolačních vlastností může být doprovázeno vratnými nebo nevratnými změnami. Vratné změny jsou

změnami dočasnými a mají fyzikální charakter. Nevratné (trvalé) změny vznikají důsledkem komplikovaných fyzikálně-chemických dějů, jsou strukturálního charakteru a trvale zhorší dielektrické parametry. Změny nevratné mohou být lokální. Vnějšími vlivy zhoršujícími parametry jsou: vzdušný kyslík, teplota, elektrické pole, mechanické namáhání, klimatické a chemické vlivy a UV záření [40].

Mezi nejčastější případy stárnutí organických izolantů patří stárnutí tepelné. Ostatní faktory jsou jen doprovodné faktory způsobující tepelné namáhání. Tepelné stárnutí způsobuje nevratné změny způsobené chemickými reakcemi, mezi něž patří oxidace, polymerace, polykondenzace, depolymerace a rozklad struktury některých materiálů. Rychlost těchto procesů ovlivňuje a zvyšuje rostoucí teplota. Důležitější než množství dodaného tepla je jeho velikost teploty. Největší slabinou izolačních systémů je jejich nízká tepelná odolnost, která ovlivňuje spolehlivost systému [40].

Mezi první pokusy o číselné vyjádření účinku tepelného stárnutí provedl Montsinger, který zkoumal dobu života τ papírové izolace vodičů v olejových transformátorech. Zkoumal zhoršení mechanické pevnosti papíru v závislosti na konstantní teplotě a vytvořil tuto rovnici:

$$\tau = A \exp(-B \vartheta_T), \quad (3)$$

kde A , B jsou materiálové konstanty určené experimentálně, je ϑ_T trvalá teplota stárnutí [40].

Další metodou zjišťování doby života je definice z Arrheniovy rovnice:

$$\tau = A \exp\left(-\frac{E_A}{R T}\right), \quad (4)$$

kde je E_A je aktivační energie procesu, R univerzální plynová konstanta, A konstanta závislá na koncentraci vzniklých aktivních molekul, T absolutní teplota. Životnost materiálů je ovlivňována exponenciální funkcí teploty stárnutí, tj. se zvýšením teploty materiálů exponenciálně zkracujeme délku života [40].

Další alternativou pro zjišťování doby života je vzorec navržený Büssingem z roku 1942. Ten zkoumal souvislosti změn chemické stavby izolantů vyvolané působením teploty, které způsobí zhoršování fyzikálních vlastností. Rychlost chemické reakce je považováno za určení rychlosti stárnutí. Tato rovnice je obecně nazývána Büssingovým teorémem a má tento tvar:

$$\tau = C \exp\left(\frac{B}{T}\right), \quad (5)$$

kde jsou B a C materiálové konstanty. Oproti Montsingerově rovnici v Büssingově vztahu lze parametry B a C učit výpočtem. Büssingův teorém lze použít pro zkoumání velkého množství izolantů. Dalšími zdroji pro stanovení stavu stárnutí jsou čáry života. Čára života je definována závislostí doby života na teplotě. Tyto čáry slouží ke kontrole stavu a průběhu hodnot v čase při stálé teplotě. Uvažovaná teplota může popisovat v stav při pracovní nebo skladovací teplotě [40].

2.4.9 Elektrické stárnutí

Elektrické stárnutí izolace je jedním z hlavních faktorů, které ovlivňují stárnutí izolačního systému (zařízení). Toto stárnutí pro svou složitost se definuje především empiricky. První modely byly vyvíjeny v sedmdesátých letech dvacátého století a zabývali se elektrickými (napět'ovými) stárnutími. Základní model byl vytvořen na nepřímém mocninném vztahu v tomto tvaru:

$$\tau_E = A E^{-B}, \quad (6)$$

a bývá v anglické literatuře nazýván IPM (Inverse Power Model) a často je převeden do tohoto exponenciálního tvaru s jinými koeficienty:

$$\tau_E = \exp(-CE), \quad (7)$$

kde τ_E je doba života materiálu (systému) při elektrickém namáhání; A , B , C konstanty, které je třeba určit empiricky. Hodnota E je velikost působícího elektrického pole [40].

Tyto dva zmíněné modely elektrického stárnutí popisují vztah pro jakýkoliv materiál, na který působí elektrické pole. Pro tyto modely je nutné dokonale znát všechny procesy, které v materiálu probíhají, jestli v materiálu vzniká indukce a jsou-li v něm přítomny částečné výboje. Modely jsou nezávislé na konstrukci a konfiguraci elektrod. Vztah (6) a (7) jsou empirické modely, které popisují vliv intenzity elektrického pole na způsob a rychlost stárnutí izolačního systému. Tyto modely mají výborné výsledky a korespondují se skutečnou dobou života systému. Nevýhodou je především u exponenciálního modelu to, že selhává při nižších hladinách intenzity elektrického pole. Předpokládá se, že určité nízké elektrické pole nezpůsobuje namáhání a stárnutí systému [40].

2.5 Elektrické vlastnosti dielektrik

Připojíme-li k dielektriku pevnému (nebo i kapalnému) vnější elektrické pole, vznikne jako odezva na něj uvnitř materiálu lokální (vnitřní) pole. Toto vnitřní pole umožňuje natáčení a pohyb vázaných nábojů na krátkou vzdálenost. Odezva na působení elektrického pole, které umožňuje pružný pohyb částic a posunutí nosičů vázaného náboje, se nazývá polarizace dielektrika. Vzniklé nové dipólové (indukované) momenty po posunu elektrických nábojů jsou natočeny do nových rovnovážných poloh. Po odpojení elektrického pole se nosiče náboje vrací do původních poloh. Vlivem různých chemických vazeb vznikají různé konfigurace dipólových momentů a v dielektriku jsou přítomné různě pevně vázané permanentní (stálé) dipólové momenty, tj. již existující dipólové momenty se orientují souhlasně se směrem přiloženého pole a částečně mění svou velikost (natáčení dipólů). Jednou z veličin, která popisuje chování dielektrika a polarizační jevy, je polarizovatelnost $\vec{\alpha}$ ($F \cdot m^2$), která definuje dipólový moment ve vnějším elektrickém poli tímto vztahem:

$$\vec{\mu} = \alpha \cdot \vec{E}_L, \quad (8)$$

kde $\vec{\mu}$ je dipólový moment částice či dipólu ($C \cdot m$) a \vec{E}_L intenzita elektrického pole působícího v místě dipólu (s ohledem na vzájemné interakce dipólů) ($V \cdot m^{-1}$) [42].

Pomocí polarizovatelnosti α lze vyjádřit vektor polarizace dielektrika (je-li v dielektriku pouze jeden druh dipólů) vztahem:

$$\vec{P} = n \cdot \vec{\mu} = n \cdot \alpha \cdot \vec{E}_L, \quad (9)$$

kde n je koncentrace indukovaných dipólových momentů (m^{-3}). Použijeme-li k vyjádření polarizace i dielektrickou susceptibilitu χ , lze polarizaci popsat následujícím vztahem:

$$\vec{P} = \chi \cdot \varepsilon_0 \cdot \vec{E} = (\varepsilon_r - 1) \cdot \varepsilon_0 \cdot \vec{E}, \quad (10)$$

kde ε_r je relativní permitivita (-), ε_0 permitivita vakua a fyzikální konstanta ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$). Relativní permitivita je fyzikální veličinou popisující podíl permitivity zkoumaného materiálu vůči permitivitě vakua a nabývá hodnot $\varepsilon_r > 1$ ($\varepsilon_{r\text{-vzduch}} = 1,000536$, $\varepsilon_{r\text{-olivový olej}} = 3$, $\varepsilon_{r\text{-voda}} = 80$) [42] [43].

2.6 Dielektrikum a střídavé elektrické pole

Dielektrikum se chová v střídavém poli jinak než v poli stejnosměrném včetně odlišnosti matematických popisů dějů. Rozdíl a větší obtížnost popisu je způsobena tím, že je nutné brát v úvahu i kinetické vlastnosti částic a jejich setrvačnost. Vztah mezi vektorem středního makroskopického pole $\vec{E}(t)$ a vektorem elektrické indukce $\vec{D}(t)$ je dán následně:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_m \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t}, \quad (11)$$

$$\vec{D}(t) = \vec{D}_m \cdot e^{j \cdot (\omega \cdot t - \delta)}, \quad (12)$$

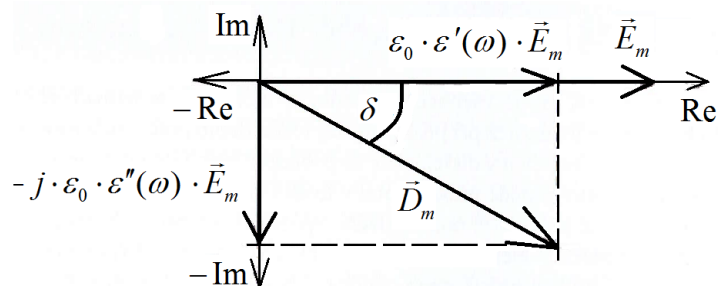
kde \vec{E}_m a \vec{D}_m jsou amplitudy zvolených vektorů a výsledný vztah je v tomto tvaru:

$$\vec{D}_m \cdot e^{j \cdot (\omega \cdot t - \delta)} = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon^*(j\omega) \cdot \vec{E}_m \cdot e^{j \cdot \omega \cdot t}. \quad (13)$$

Vektor elektrické indukce je vůči vektoru intenzity elektrického pole fázově zpožděn o úhel, který také umožňuje vyjádřit vztahy mezi složkami frekvenčně závislé komplexní relativní permitivity (obr. 2.10). U střídavých polí se používá frekvenčně závislá komplexní permitivita $\varepsilon^*(\omega)$, pro niž platí tento obecný vztah:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - j \cdot \varepsilon''(\omega), \quad (14)$$

kde $\varepsilon'(\omega)$ a $\varepsilon''(\omega)$ jsou frekvenčně závislá reálná a imaginární část komplexní permitivity. Symbol mínus ve vztahu je z důvodu zpoždění vektoru elektrické indukce za vektorem intenzity elektrického pole. Reálná složka komplexní permitivity je vlastní relativní permitivita materiálu, která je mírou kapacitního chování dielektrika. Při použití v střídavém poli má tato veličina totožný význam jako ε_s v poli statickém. Imaginární část, spíše známá pod označením ztrátové číslo, je mírou ztrát vzniklých v dielektriku působením střídavého elektrického pole [42].



Obr. 2.10 Grafické vyjádření vztahu mezi složkami komplexní permitivity [42]

Pro lepší představu obou složek lze vycházet z obr. 2.10 a předchozích vztahů a ty zapsat do tohoto přehlednějšího tvaru:

$$\vec{D}_m \cdot e^{-j\delta} = (\varepsilon_0 \cdot \varepsilon'(\omega) - j \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon''(\omega)) \cdot \vec{E}_m, \quad (15)$$

kde při zanedbání vlivu vodivosti lze pro složky komplexních permitivit použít následující limitní hodnoty: $\varepsilon'(\omega \rightarrow 0) = \varepsilon_s$, $\varepsilon'(\omega \rightarrow \infty) = \varepsilon_\infty$, $\varepsilon''(\omega \rightarrow 0) = 0$ a $\varepsilon''(\omega \rightarrow \infty) = 0$, kde ε_s je statická relativní permitivita a ε_∞ je relativní permitivita pro nekonečnou frekvenci (tzv. optická relativní permitivita). Rovnice (14) je obecně platným vztahem a někdy lze vyjádřit ještě jednodušeji, např. pro nepolární dielektrika se počítá jen s frekvenčně závislou reálnou částí, protože není komplexní a tudíž není nutné uvažovat imaginární část.

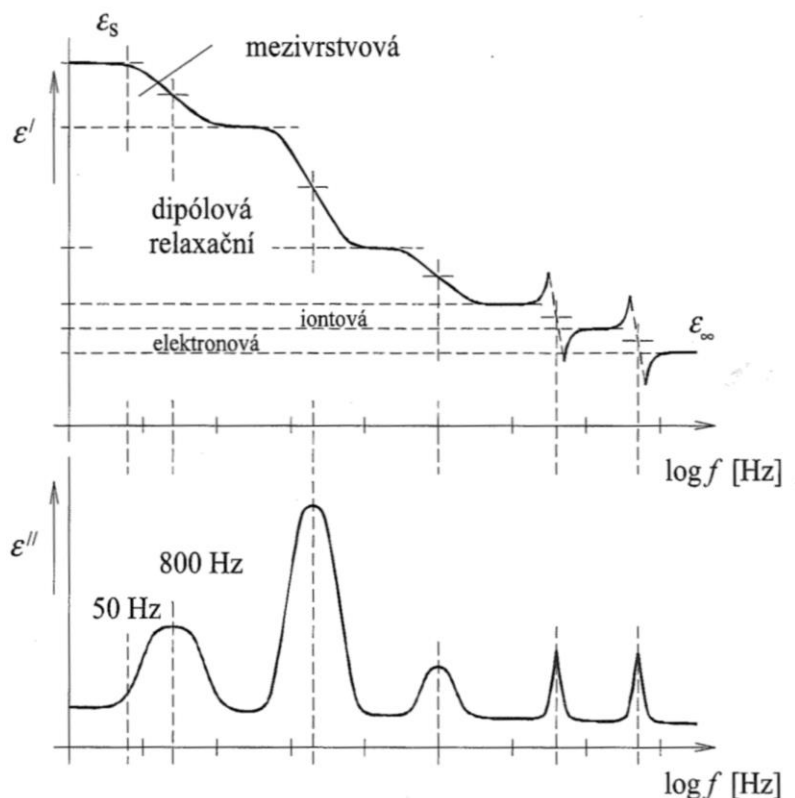
U polárních dielektrik polarizační děje nemohou sledovat rychlé změny elektrického pole okamžitě, ale s nějakým (krátkým) zpožděním, tzv. dielektrickou relaxací. Holandsko-americký fyzik P. Debye odvodil pro slabá polární kapalná dielektrika tento po něm pojmenovaný vztah (Debyeovu rovnici) pro komplexní relativní permitivitu:

$$\varepsilon^*(j \cdot \omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau}, \quad (16)$$

kde τ je relaxační doba závislá na teplotě a nezávislá na čase. Protože Debyeho rovnice používá pro výpočty jen jednu relaxační dobu, lze pomocí ní popsat jen jeden mechanismus polarizace s jednou konkrétní relaxační dobou [42].

U řady polarizací je nutné brát v úvahu, že příspěvky jednotlivých dipólů k permitivitě dielektrik mají různou velikost příspěvků k permitivitě v celém frekvenčním rozsahu. Technické dielektrikum má závislost permitivity na frekvenci při konstantní teplotě určenu složením křivek odpovídajících jednotlivým mechanismům polarizací. Průběh komplexní permitivity a obou jejích složek je znázorněn na obr. 2.11. Závislosti reálné složky komplexní permitivity zobrazují skutečnost, že pro nízké frekvence přispívají všechny polarizace do velikosti relativní permitivity, takže relativní permitivita má maximální hodnotu ε_s . Při nárůstu frekvence se projeví nejdříve pokles polarizace mezivrstevové a poté pokles ostatních druhů polarizací tak, jak klesá schopnost příslušných částic sledovat změny působícího elektrického pole. Poté v oblasti nejvyšších (optických) frekvencí se projevuje pouze vliv polarizací optických, u kterých je výslednou hodnotou minimální hodnota ε_∞ . Závislost ztrát na frekvenci má různá maxima pro jednotlivé druhy polarizací pro pevná i kapalná dielektrika, ovlivněná teplotou. S rostoucí teplotou se disperzní oblasti (oblast poklesu relativní permitivity a nenulových ztrát, viz obr. 2.12) posouvají k vyšším

frekvencím z důvodu zvyšující se pohyblivosti polárních molekul. Poloha, počet a průběh disperzních oblastí jsou ovlivněny chemickým složením a strukturou zkoumaného dielektrického materiálu. Znalost disperzních dielektrických charakteristik je potřebná pro praktické použití v praxi [42].



Obr. 2.11 Průběh disperzních složek reálné a imaginární složky komplexní permitivity u dielektrika se třemi relaxačními maximy [42]

2.7 Elektrická polarizace v kapalných dielektrících

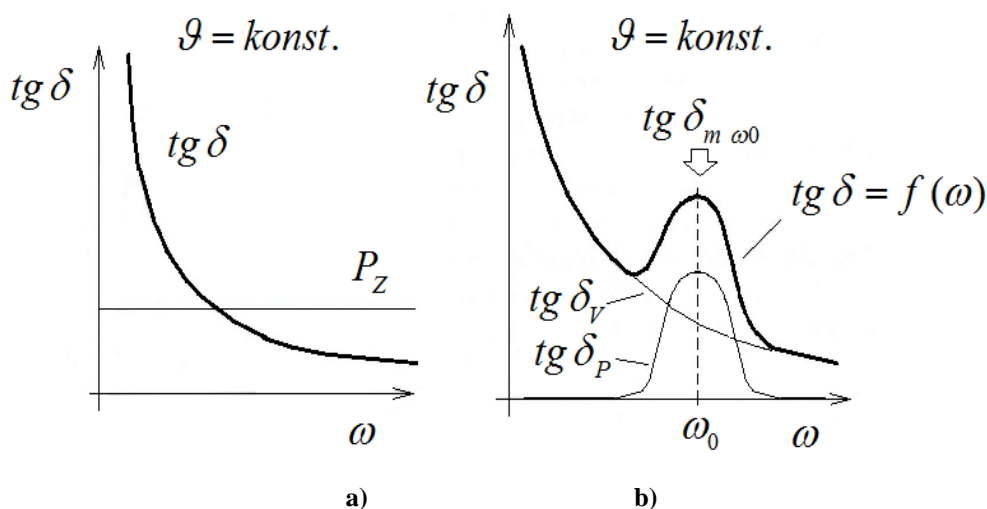
V předchozích dvou kapitolách byly uvedeny dva hlavní mechanismy pohybu elektrických nábojů či dipólů, tj. polarizační a vodivostní.

Oba dva druhy procesů byly zatím zkoumány (popsány) z hlediska jejich teplotní a frekvenční závislosti, resp. v souvislosti se strukturou daného kapalného dielektrika a s eventuálními příměsemi.

Při polarizačních a vodivostních procesech dochází k přeměně energie dodávané vnějším elektrickým polem na teplo, neboli ke ztrátám. Ztráty lze rozdělit podle jejich původu na polarizační a vodivostní. Mimoto se v dielektriku mohou objevit i další druhy ztrátových mechanismů, které nelze zařadit do výše uvedených dvou kategorií, např. ztráty ionizační.

Dielektrické ztráty v kapalných dielektrících ovlivňuje také typ dielektrika a je rozdíl, zda se jedná o polární (dipólový charakter) nebo nepolární kapalinu a také jaký obsah a povahu mají její příměsi a nečistoty. Nezanedbatelný je pro ztráty i vliv teploty, frekvence a přikládaného elektrického pole. Ztráty způsobené pouze elektrickou vodivostí se vyskytují u dostatečně čistých nepolárních kapalných dielektrik při běžných frekvencích, a proto jsou

ztráty zanedbatelné. U polárních kapalin se přidávají k vodivostním ztrátám ještě ztráty polarizační, které mají i větší úroveň; proto jsou ztráty u polárních kapalných dielektrik vyšší. Přítomnost dipólů totiž usnadňuje disociaci, a tím i nárůst vodivosti polární kapaliny. Na obr. 2.12 je znázorněna frekvenční závislost ztrátového činitele nepolárních a polárních kapalin, kde je zobrazen průběh ztrátového činitele vodivostní složky a ztrátový činitele pro polární kapaliny polarizační složky. Vliv teploty na dielektrické ztráty je způsoben reologickým stavem fyzikální veličiny, který se nazývá viskozita. Maximum $\text{tg } \delta_V$ je ovlivňováno velikostí polarizačních ztrát vybraného kapalného dielektrika se závislostí na teplotě, a protože s klesající teplotou vzrůstá viskozita kapaliny, tak se poté orientace dipólů stává obtížnější, až docela zanikne. Zvýšíme-li teplotu, nastane po určité době stav, kdy se dipóly začnou opět pohybovat, ale jsou ještě dost brzděny okolním viskózním prostředím, proto jsou při tomto stavu maximální ztráty energie. Po dalším nárůstu teploty se sníží viskozita kapaliny a tak jsou dipóly stále méně brzděny okolím, a proto klesne hodnota ztrátového činitele kapaliny. Toto platí v případě, že máme konstantní frekvenci. Změnou frekvence se mění poloha maxim výsledného průběhu tak, že s rostoucí frekvencí se průběh výsledné charakteristiky posouvá směrem nahoru (obr. 2.12) [42].



Obr. 2.12 Frekvenční charakteristika: a) nepolární kapaliny, b) polární kapaliny [42]

2.8 Elektrická vodivost kapalných dielektrik

Vznik kapalin probíhá kondenzací z plynů nebo tavením z pevných látek. Při získávání kapaliny kondenzací z plynu se molekuly látek k sobě přibližují a výsledkem je značné omezení pohybu molekul ve srovnání s plyny a zvýšení koncentrace molekul, až vzniknou pevnější nestabilní neustále se měnící uspořádání (nazývaná klastry). Jednotlivé částice nebo dokonce celé klastry se mohou vzájemně posouvat a měnit tvar podle nádob, ve kterých se nacházejí. Intermolekulární interakce jsou schopné ovlivňovat vlastnosti kapalin (hustotu, viskozitu; aj.), mezi něž patří i elektrická vodivost. Tuto vodivost také ovlivňuje nejen jejich složení a struktura, ale pro parametr elektrické vodivosti jsou zásadnější činitelé, mezi něž patří množství příměsí a především nečistot vyskytujících se v uvažované kapalině [42].

Extrémně čistá kapalná dielektrika (důkladně rafinovaná a dokonale odplyněná) jsou specifická svou nízkou konduktivitou ($\gamma = 10^{-14}$ až 10^{-15} S·m⁻¹), která je způsobena zbývajícími volnými nosiči elektrického náboje. Tyto volné nosiče mohou vznikat z těchto

příčin: po ionizaci neutrálních molekul např. ionizujícím zářením, disociací molekul kapaliny a jejich případných nečistot, tepelnou excitací elektronů nebo emisí elektronů z katody (obvykle v silných elektrických polích). Technicky čisté kapaliny mají vyšší konduktivitu v intervalu od 10^{-11} až 10^{-12} S·m⁻¹. Ta je dána zvýšenou koncentrací volných nosičů a je závislá i na množství a druhu příměsí, a také na velikosti a stupni jejich disociace. V technicky čistých kapalinách existují dva typy vodivosti (iontová a elektroforetická). Iontová elektrická vodivost se rozděluje na vlastní a nevlastní. Vlastní elektrickou vodivost způsobuje pohyb iontů vzniklých disociací molekul vlastního kapalného dielektrika. Polární kapaliny mají vyšší stupeň disociace než nepolární. Nevlastní elektrickou vodivost způsobují přítomné disociované příměsi (cizí prvky, nečistoty; aj.), a proto se vyskytuje u všech technicky čistých dielektrických kapalin. Disociační stupeň molekul příměsí je závislý hlavně na jejich struktuře, koncentraci a také na relativní permitivitě rozpouštědla. Elektroforetická vodivost je další z vodivostí u kapalných izolantů, příliš se neliší od iontové vodivosti a můžeme se s ní setkat v koloidních systémech, které jsou tvořeny dvěma fázemi. Disperzní fáze představuje drobné pevné částice nebo kapky rozptýlené v druhé fázi (disperzním prostředí). V kapalných izolantech existují dvě formy těchto fází, a to emulze a suspenze. Emulze je forma, kdy jsou obě fáze kapalné. Suspenze je forma, kdy disperzní fáze je tvořena pevnými částicemi a disperzní prostřední je kapalné. Forma emulze je látkou stabilní, protože na povrchu částic (které tvoří disperzní fázi) se nacházejí elektrické náboje, které díky silovým účinkům obě fáze neoddelí. Všechny koloidní částice mají vůči disperznímu prostředí určitý elektrokinetický potenciál, který dosahuje hodnot podle druhu látky od 0,05 do 0,07 V [42].

Pohyb iontů může být vyvolán vlivem přiloženého vnějšího pole a může způsobit následné zachycení iontu na molekule a spojení s ní. Existuje pravděpodobnost, že se iont od molekuly odtrhne vlivem tepelného pohybu, který překoná vazební síly, které iont k molekule poutají. Popis pohybu (volného) iontu kapalným dielektrikem je vhodné popisovat pomocí dvojité potenciálové jámy, kdy se jedná o pravděpodobnost přeskočení iontu z jedné rovnovážné polohy do druhé (z A do B). Tato pravděpodobnost je popisována Boltzmannovým rozdělením v tomto tvaru:

$$P(A \rightarrow B) \approx e^{\left(-\frac{E_A}{k \cdot T}\right)}, \quad (17)$$

kde E_A je aktivační energie probíhajícího děje (kJ·mol⁻¹), která definuje vzdálenost mezi oběma rovnovážnými polohami A a B (tj. jedná se o výšku potenciálové bariéry); k je Boltzmannova konstanta a T termodynamická teplota (K). Uvažujeme-li vyrovnané koncentrace volných nosičů kladných i záporných iontů, můžeme konduktivitu kapalného dielektrika popsat obecně vztahem (18), kde n je koncentrace volných nosičů náboje (iontů) (m⁻³) a b pohyblivost (m²·V⁻¹·s⁻¹), a která má tento tvar:

$$\gamma = n \cdot q \cdot b. \quad (18)$$

Pro úzký interval teplot vyplyne z rovnice (17) tento vzorec pro konduktivitu kapalných izolantů:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot e^{\alpha \cdot \vartheta}, \quad (19)$$

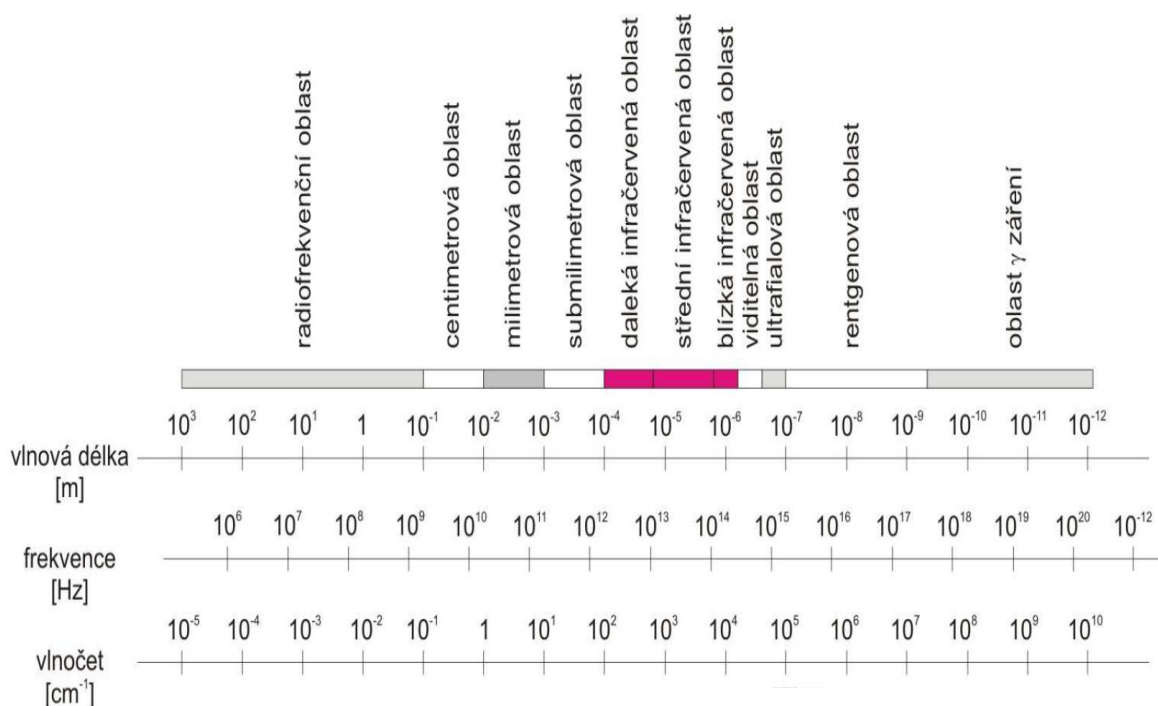
kde γ_0 je hodnota konduktivity při teplotě $0\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$) a ϑ je teplota ($^\circ\text{C}$) [42].

2.9 Infračervená spektroskopie kapalných látek

2.9.1 Infračervená spektroskopie

Infračervenou spektroskopii (IČ) můžeme zařadit do oboru nedestruktivní diagnostiky. Touto spektroskopií zjistíme u zkoumaných vzorků informace o jejich chemickém složení, aniž bychom je měřicími technikami poškodili. Ze zjištěných dat lze zjistit hodnoty vibračních energií souvisejících s pevností chemických vazeb, molekulovou geometrii, hmotnost jader a především molekulovou strukturu. Touto experimentální metodou lze provádět kvantitativní a kvalitativní analýzu; a provádět výzkum v oblastech chemických vlastností molekul, molekulové dynamiky, vlivu prostředí na studované molekuly atd. [44].

Základním principem IČ spektroskopie je interakce mezi infračerveným zářením a zkoumanou látkou. Dojde-li k pohlcení fotonu zkoumanou látkou, mluvíme o absorpční infračervené spektroskopii. Opačný jev nazýváme emisní infračervená spektroskopie. Spektrogramy v IČ popisují energii elektromagnetického záření v oblasti infračerveného světla v závislosti na vlnočtu (obvyklá a nejpoužívanější jednotka). Hodnotu vlnočtu lze zjistit ze vztahu: $\tilde{\nu}=1/\lambda$. Interval hodnot je v intervalu vlnočtu $12\ 500$ až $20\ \text{cm}^{-1}$ nebo vlnových délek od $800\ \text{nm}$ do $0,5\ \text{mm}$. Infračervená spektroskopie se dělí na tři spektrální oblasti a metody. Tyto oblasti se nazývají blízká infračervená oblast (NIR – near infrared) s vlnočtovým intervalem $12\ 500 - 4000\ \text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 0,8 - 2,5\ \mu\text{m}$), střední infračervená oblast (MIR – mid infrared) $4000 - 400\ \text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 2,5 - 25\ \mu\text{m}$) a vzdálená infračervená oblast (FIR – far infrared) $400 - 10\ \text{cm}^{-1}$ ($\lambda = 25 - 1000\ \mu\text{m}$) viz obr. 2.13 [44].



Obr. 2.13 Elektromagnetické spektrum [44]

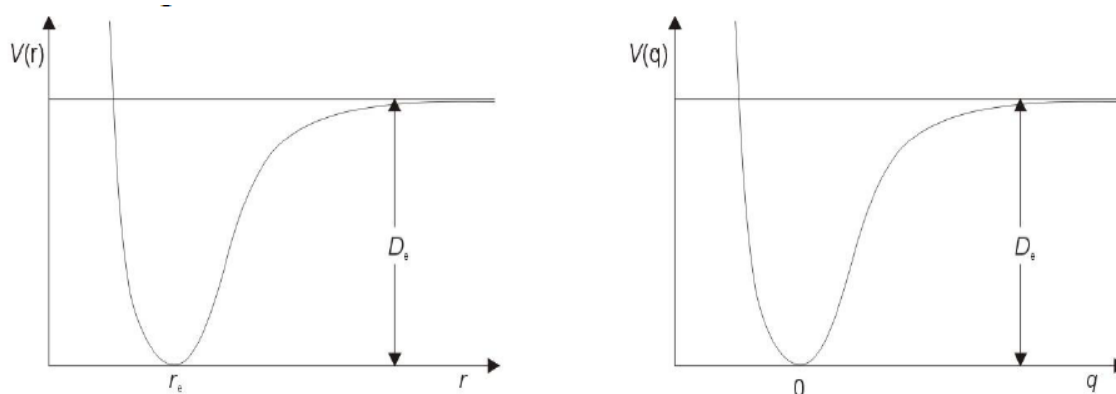
Energie fotonu IČ záření je nedostatečná ($1 - 60\ \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), aby mohlo dojít k excitaci elektronů v molekulových orbitalech, ale dostatečně velká pro změnu vibračních stavů (tj. zvětšení amplitudy vibrací molekul) nebo rotačních stavů molekul (zrychlení rotace

molekul). Molekuly jsou tvořeny atomy, které nejsou spojeny rigidními vazbami (tři vazby mezi sousedními řetězci, z nichž jsou dvě rotační a jedna nerotační s násobným charakterem = rigidní) a vykazují určitou pružnost, a proto můžou tzv. vibrovat [44].

Fyzikálně si lze představit vibrační pohyb jako periodickou změnu mezijaderné vzdálenosti mezi sousedními atomy. N-atomová molekula má pro translační pohyb těžiště molekuly ve směru všech tří os x , y a z a jsou určeny pro popis jejího rotačního pohybu. Máme-li dvouatomovou molekulu, tak ta má jediný vibrační stupeň volnosti pro natahování vazby mezi oběma atomy. V základu lze popsat takový pohyb pomocí okamžité proměnné hodnoty r a rovnovážné hodnoty parametru r_e (konstanta, která má molekulový geometrický parametr) definujícího délku vazby, viz vztah (20):

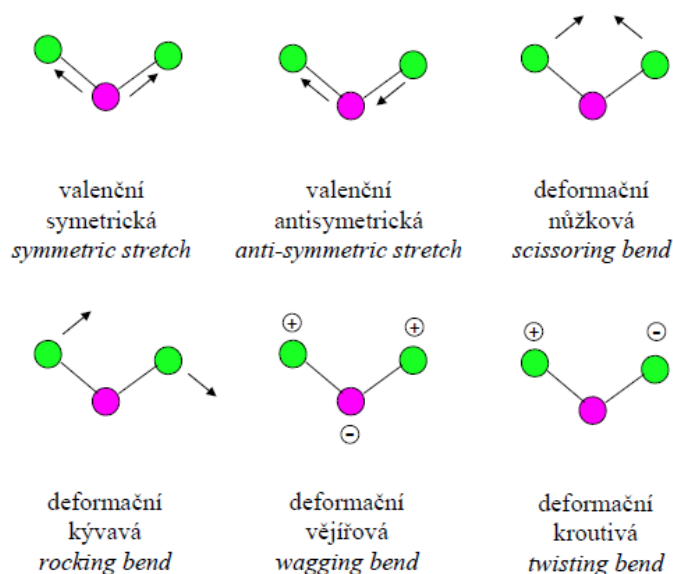
$$q = r - r_e, \quad (20)$$

kde q definuje vibrační souřadnice, která popisuje valenční vibraci v této dvouatomové molekule. V případě víceatomových (polyatomových) molekul je vibrační souřadnice lineární kombinací výchylek jednotlivých atomů, z nichž je uvažovaná molekula složena. Pomocí těchto vibračních souřadnic můžeme vyjádřit energii spojenou s vibračním pohybem. Pomocí fyzikálních principů lze uvažovat dva rozdílné energetické příspěvky k celkové vibrační energii molekuly, kinetická energie související s pohybem atomů a potenciální energie související se stlačováním a natahováním vazby. Molekula vykonávající vibrační pohyb mění energii mezi kinetickou a potenciální. Potenciální energie je ovlivňována závislostí na velikosti vibrační souřadnice q a grafickým vyjádřením této závislosti, tzv. **křivkou potenciální energie** (obr. 2.14) [44].



Obr. 2.14 *Vibrační potenciální energie V jako funkce: a) délky vazby, b) vibrační souřadnice* [44]

Vibrace lze dle typu vibrace rozdělit na dva typy a to: valenční (symetrické a asymetrické) a deformační (rovinné a mimorovinné). Valenční typ vibrace popisuje změnu délky vazby a deformační změnu valenčního úhlu.

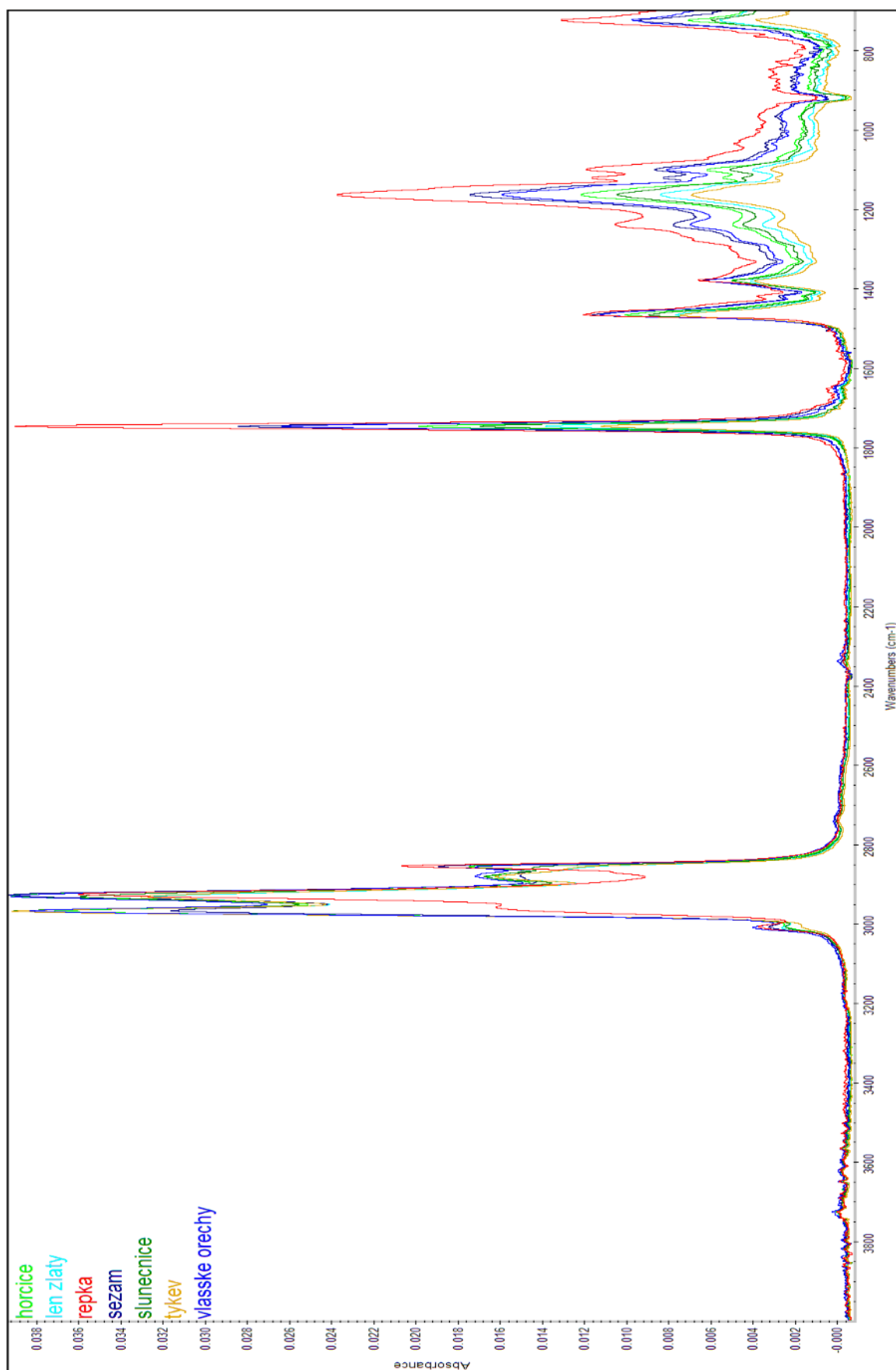


Obr. 2.15 Vibrace tříatomové lomené molekuly [45]

2.9.2 Metodika měření vlastností kapalin v oblasti IČ spektroskopie

Metoda spektrometrie s použitím IČ spektroskopie lze použít pro analytickou analýzu organických látek, protože je přizpůsobena kovalentním vazbám, které se v organických látkách vyskytují nejvíce. Tato metoda je založena na vibraci symetrických a asymetrických vazeb (viz minulá podkapitola). Asymetrická vibrace má vyšší vlnčet než symetrická vibrace (proto $-\text{CH}_3-$ má vyšší vlnčet než $-\text{CH}_2-$). Na obr. 2.16 je graf, kdy na ose x energie vibrací pohlcujících IČ záření. Energie je vyjádřena v hodnotě vlnčtu, který je převrácenou hodnotou vlnové délky. Na ose y jsou uvedeny hodnoty absorpance, která při vyjádření Lambertovým-Beerovým zákonem může být měřítkem obsahu skupiny pohlcující energii ve vzorku. Proto čím vyšší absorpance, tím více zkoumaný vzorek IČ záření pohlcuje [46].

Dle obrázku IČ spekter se mohou spektra zdát velmi podobná, ale oleje nejsou stejné. IČ spektrometrie umí identifikovat okrajové vazby molekuly, proto nelze dostatečně rozpoznat, zda je určitý uhlík kratší nebo delší. Ale lze touto metodou zjistit, zda je uhlovodík lineárnější nebo rozvětvený a jaké má polární funkční skupiny ve smyslu karboxylové skupiny (estery, aldehydy, ketony). Na obr. 2.16 z řepky olejky byla zjištěna nejvyšší intenzita CH vazeb, proto se předpokládá ve vzorku největší počet esterových skupin. Podobné charakteristiky měly další oleje, a proto byly přidány do grafu a to tyto: slunečnicový olej, lněný olej, hořčičný olej, tykvový olej a olej z vlašských ořechů. FTIR spektra jsou podobná, protože se jedná o typově a chemicky podobné látky. Odlišnosti jsou především v poměrech a intenzitách jednotlivých typů vazeb. Odlišnosti jsou především u těchto valenčních vibračních vazeb C-H, jak z $-\text{CH}_3-$ tak i $-\text{CH}_2-$ a olefinických skupin, a také v intenzitě vibrací vazby $\text{C}=\text{O}$ z esterové skupiny. Řepkový olej měl největší intenzitu CH vazeb, proto je u něj identifikován nejvyšší počet esterových vazeb. Tykvový olej jich má málo, protože je složen především z uhlovodíkové části [46].



Obr. 2.16 IČ spektrometrie přírodních olejů [46]

2.9.3 IČ spektrofotometrie pro analýzu změn při oxidaci řepkového oleje

Mezi nejčastěji používané metody zkoumání míry opotřebení olejů patří IČ spektroskopie, častěji v kombinaci s FFT (tj. pod označením FTIR), NMR a plynová chromatografie. Tyto separační a identifikační metody nám umožňují sledovat stabilitu a chování přísad v mazivu včetně jejich interakce. Pro vzorky s vysokou absorpcí IČ záření (emulze, vodné roztoky) je vhodné použít techniku zeslabené totální reflexe tj. ATR (Attenuated Total Reflectance). Čisté (neředěné) oleje lze aplikovat v tenké vrstvě s dobrými výsledky a kvalitními spektry. Pevné tuky (např. i kokosový olej aj.) mohou být měřeny analogicky s ohřevem na přesně temperovaném ATR nebo v průtočné kyvetě při teplotě nad bodem tání zkoumaného tuku. Oleje a tuky, které mají „relativně“ jednoduchou molekulovou strukturu (tvořené především z triacylglycerolů) mají výsledná spektra nekomplikovaná. Stupeň opotřebení oleje se zjišťuje diferenční spektroskopii ze spekter původního oleje a oleje degradovaného. Proto je možné relativně jednoduše vyhodnotit obsah oxidačních produktů, vody a snížení množství antioxidačních aj. přísad. Diferenční spektrum potlačuje spektrální rysy společné pro nový a degradovaný vzorek a zvýrazňuje změny, které se staly u oleje při jeho používání a stárnutí. Existuje spektrální knihovna oxidačních referenčních sloučenin vyskytujících se v olejích, kterou vytvořil Van de Voort a kol. [47]. Tato knihovna obsahuje pro referenční sloučeniny typ jejich vibrace, maximum pásu a relativní intenzity pásů. Referenční sloučeniny mají uvedenu relativní intenzitu pásu v jednotkách absorbance vztaženu k pásu o intenzitě 1. Např. kyselina olejová má u vibrační skupiny OH maximum pásu při 3310 cm^{-1} s intenzitou 0,03 a pro vibrační skupinu C=O maximum pásu při 1711 cm^{-1} relativní intenzitu 0,25. Zkoumat stav oxidace otevřeného řepkového oleje (bez ochrany proti světlu) lze tak, že olej probubláváme kyslíkem [v předchozí větě chybí sloveso]. Pro kvantitativní analýzu a popis reakce byl zvolen oxidační index vypočítaný z poměru integrovaných absorpčních intenzit valenčních vibrací karboxylových skupin v oblasti $1800 - 1610\text{ cm}^{-1}$ a valenčních vibrací alifatických CH vazeb v oblasti spektra $3100 - 2750\text{ cm}^{-1}$. Tyto intenzity zahrnují vliv karboxylových sloučenin na oxidaci a definují strukturální změny jednoduchých a dvojných vazeb při oxidaci vzorku. Metoda (technika) ATR je rychlá, vzorek se musí minimálně připravit pro analýzu a je schopná zkoumat kvantitativní změnu a popis oxidace [47].

2.9.4 Metodika a detekce chemických složek ve vlnových spektrech

Infračervená spektroskopie patří do analytických technik, kterými lze identifikovat látky a zkoumat strukturální charakter organických i anorganických látek. Tato spektroskopie v kvalitativním pojetí prokazuje to, že každá látka má jiné spektrum a dvě látky nemohou mít zcela stejné spektrum. Z IČ spektra zkoumaného materiálu lze zjistit, zda se charakteristické skupiny látky v ní nacházejí a jak jsou tyto skupiny v molekule látky rozloženy. Na začátku interpretace a rozboru změřených experimentálních výsledků se předem určují absorpční pásy charakteristických spekter (tab. 10), které jsou především v oblasti vyšších vlnočtů v intervalu $4000 - 1200\text{ cm}^{-1}$ s valenčními vibračními molekulami. Poté se řeší oblast nízkých vlnočtů ($1200 - 200\text{ cm}^{-1}$), která je nazývána oblastí otisků prstů, v níž jsou umístěny absorpční pásy, které identifikují, o jakou molekulu se jedná. Molekuly v této oblasti mají deformační vibrace [48].

Tab. 10 Rozsahy vlnočtů absorpčních pásů běžných skupin v IR spektru [48] [49]

Charakteristické vibrace	4000 – 1600 cm ⁻¹
X-H(O-H, N-H, N-H ₂)	3600 cm ⁻¹
C-H	≈ 3000 cm ⁻¹
-CH ₃ , -CH ₂ -, -C-H	< 3000 cm ⁻¹ jednoduché vazby
-CH ₃ , -CH ₂ -, -C-H	> 3000 cm ⁻¹ násobné vazby, aromáty
C≡C, C≡N, C≡C≡C	2000 - 2500 cm ⁻¹
C=O	1700 cm ⁻¹ (vysoce charakteristické, velmi intenzivní)
C=C	1650 cm ⁻¹
C=N	1650 cm ⁻¹ daleko intenzivnější než C=C
Aromáty ♦	1500 cm ⁻¹
Skeletální vibrace ♦♦	1500 - 600 cm ⁻¹ (otisk prstu)
C-C, C-N, C-O	< 1300 cm ⁻¹
C-H (aromáty, olefiny) deform.vibrace	900 - 600 cm ⁻¹
C-hal., C-S, S-S, Si-S, Si-Si	< 700 cm ⁻¹
vibrace víceatomových aniontů	< 2000 – 400 cm ⁻¹ (široké, nevýrazné pásy)

Vysvětlivky k tabulce: ♦ - aromatické uhlovodíky mají ve své struktuře aromatické jádro (chem.typ struktury); ♦♦ - oblast skeletálních vibrací násobných vazeb je přítomen středně intenzivní pás, který nepatří vibraci aromátu (příliš vysoký vlnočt). Může se jednat o valenční vibraci alifatické dvojně vazby, jejíž pásy by se v ostatních částech spektra překrývaly s pásy aromátu.

IČ spektroskopie se používá v chemii už od 30. let 20. století. Základními částmi spektrometru je zdroj IČ záření, monochromátor (rozděluje spojité spektrum IČ paprsku), detektor IČ záření a vyhodnocovací zařízení. Na počátku výzkumu v této spektroskopii se používaly disperzní spektrometry, které pracovaly na principu rozkladu světla, a jejich nevýhodou bylo, že jimi nebylo možné analyzovat silně absorbující matice. Pevné vzorky bylo možné zkoumat pouze jako práškové směsi (tablety, prášek v alifatickém oleji). Tato původní zařízení umožňovala měření plynných a kapalných vzorků bez omezení. Později se používaly IČ spektrometry, kde v konstrukčním uspořádání byl monochromátor nahrazen interferometrem. Např. Michelsonův interferometr funguje na principu, kdy dochází k rozdělení paprsku vycházejícího ze zdroje na polopropustném zrcadle, a poté se část paprsku dostane na vychylovací zrcadlo a druhá část původního paprsku odrazí od pevného zrcadla. Poté jsou oba paprsky odraženy zpět na polopropustné zrcadlo a vzorek je ozářen modulovaným polychromatickým zářením. Interferencí paprsků vzniká interferogram, který

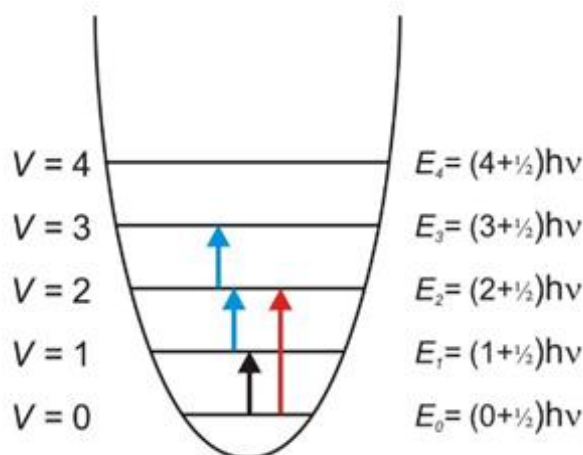
obsahuje informace o IČ absorpčním spektru. Digitalizací tohoto výsledného spektra a použitím matematické metody s Fourierovou transformací získáme klasické infračervené spektrum, které se označuje v této době známou zkratkou FTIR. Výhodou této nové metodiky je, že interferometr má oproti dříve používanému monochromátoru větší propustnost toku záření, jelikož nemá omezující vstupní a výstupní štěrbinu. Další výhodou je, že přístroj umožňuje přesné nastavení vlnočtů a kontrolu pohybu zrcadla pomocí laseru. Výhodnější poloha umístění vzorku je za interferometrem (omezení vlivu emise ze vzorku) a celý komplet spektrometru je konstrukčně jednodušší. Díky těmto výhodám FTIR spektrometrů lze provádět i experimenty, u nichž dochází k velkým energetickým ztrátám (měření silně absorbujících vzorků) a při použití nástavců lze analyzovat pevné i kapalné vzorky v odraženém světle (reflektanční spektroskopie) [48].

Energie vibrující molekuly nemůže nabývat jakékoliv hodnoty, ale je kvantována (obr. y2) a lze ji popsat pomocí Schrodingerovy rovnice (21). Z rovnice (22) je patrné, že v případě těžkých atomů je frekvence či energie vibrujícího systému nižší. Menší frekvence vibrace (energie vibrace) lze předpokládat u vazeb s menší silovou konstantou k (má menší pevnost vazby), těch s jednoduchými vazbami oproti vazbám násobným.

$$-\left(\frac{h^2}{2\mu}\right)\frac{\partial^2\psi_v}{\partial q^2} + \frac{1}{2}kq^2\psi_v = E_v\psi_v, \quad (21)$$

$$v = \frac{1}{2\pi}\left(\frac{k}{\mu}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (22)$$

kde h je Planckova konstanta, q vibrační souřadnice, p moment hybnosti, ψ_v je vlnová funkce vybruující molekuly, v je vibrační kvantové číslo (nabývá pouze hodnot 0, 1, 2, 3, ...) vyjádřené v Hz dle vztahu (22).



Obr. 2.17 Znárodnění energetických hladin a vibračních přechodů harmonického oscilátoru: a) černá – fundamentální přechod, b) modrá – horký přechod, c) červená – svrchní přechod [44]

Pomocí IČ spektroskopie lze u zkoumaných látek a u nich zjištěných vlnočtů (frekvencí), zjistit zda dochází k absorpci či emisi záření, tj. zda dochází ke změně vibračního stavu v rámci téhož elektronového stavu, např. z vibrační hladiny 0 ($v = 0$) na hladinu $v = 1$ (obr.y2). Takovéto změně se říká vibrační přechod. IČ spektrum zkoumané látky má ve spektrogramu na ose x parametr T (transmitance – propustnost) nebo A absorbance v závislosti na vlnočtu s jednotkou cm^{-1} [44].

3 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Cílem disertační práce je experimentálně zjistit a ověřit požadované především dielektrické a fyzikálně-chemické vlastnosti přírodních olejů a jejich složek. Později byly zkoumány i další důležité vlastnosti (vysoká rezistivita, vysoká elektrická pevnost, oxidační stabilita, požadovaná viskozita a hustota) vhodných olejů použitelných jako alternativní dielektrické kapaliny s dobrou environmentální kompatibilitou a dostatečnou biologickou odbouratelností. Předpokladem, který bude ověřován, je, že by měly vyhovovat především rostlinné oleje vyráběné z dostupných komerčně pěstovaných plodin a také metylestery, etylestery, triglyceridy, popřípadě i některé synteticky vyráběné analogy nebo i některé dostupné přírodní oleje.

Zpracování tématu začalo výběrem dvou běžně dostupných slunečnicových olejů a dvou dobře biologicky odbouratelných průmyslových olejů (Ekolube CUT 80 P, Mogul Alfa Bio 68). Na to navázalo studium obvyklých přírodních olejů, v nich zastoupených mastných kyselin i rozdílů mezi různými poměry nenasycených a nasycených mastných kyselin s vlivem na stabilitu klíčových parametrů. Pro zkoumání klíčových mastných kyselin a jejich chemicky co nejčistších metylesterů byly použity vzorky od firmy Sigma Aldrich, která je standardním dodavatelem produktů pro biochemii, analytickou chemii a chromatografii s čistotou minimálně 96 %. První měření dielektrických parametrů proběhlo na přístroji Agilent E4284A pomocí vlastnoručně zpracovaného programu pro automatické měření v programovém prostředí Agilent VEE Pro.

Při dalším měření byly studovány další vzorky olejů (sójový, palmový a slunečnicový olej). Pro další práce v širším frekvenčním intervalu byl vybrán novější typ RLC metru, analyzátor Alpha-A High Performance Frequency Analyzer od firmy Novocontrol. Měření některých veličin bylo provedeno v programu WinDeta od výrobce, pro větší potenciál a možnosti měřicího pracoviště bylo provedeno automatizování měřicího pracoviště laboratoře dielektrické relaxační spektroskopie Ústavu fyziky FEKT VUT v Brně pomocí programu LabView. Po automatizování proběhly další modifikace potenciálu pracoviště pro možnost měřit parametry v héliovém kryostatu Janis.

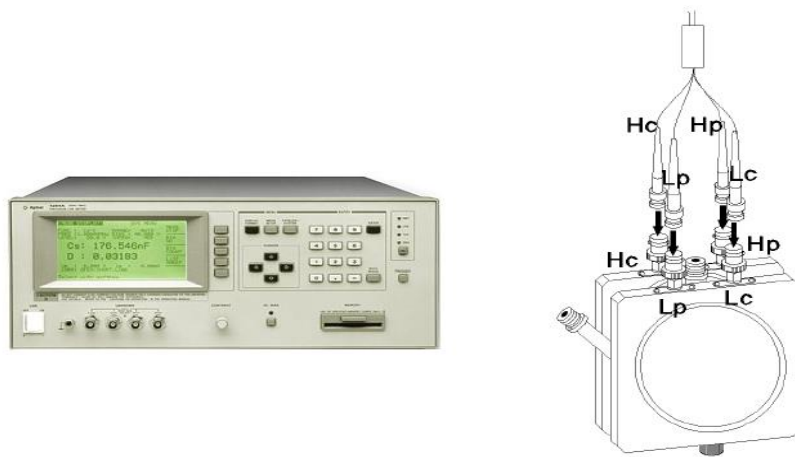
Pro ověření výskytu a množství složek přírodních olejů zkoumaných vzorků proběhla pro ukázkou diagnostika na IČ spektrometru pro přírodní oleje i jejich složky.

Přínos práce spočívá ve stanovení vhodného alternativního oleje nebo jeho analogu jako alternativy minerálních olejů nebo jiných hůře ekologicky odbouratelných olejů pro elektrotechnické účely s ohledem na chemické složení. Práce se zaměřuje nejen na oleje typické pro ČR, ale i na rostlinné oleje typické spíše pro zahraničí (palmový, olivový, atd.).

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

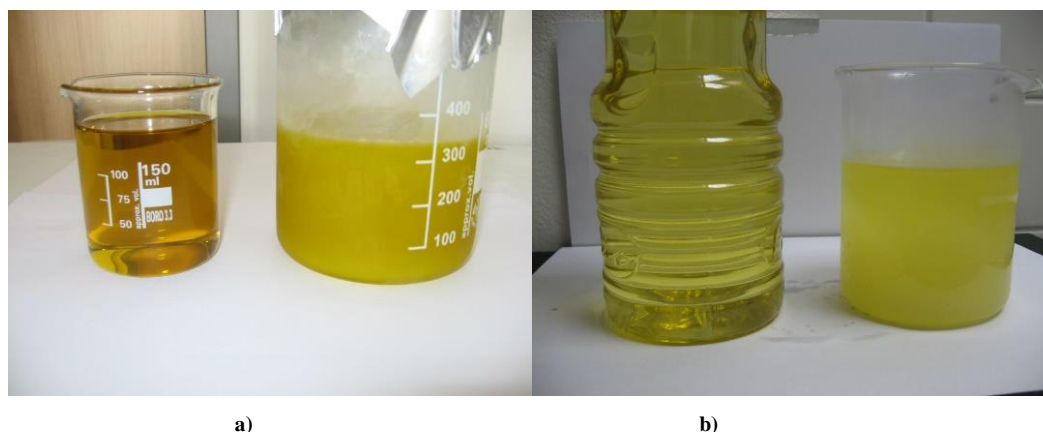
4.1 Specifikace vzorků na začátku výzkumu

Pro počáteční měření bylo sestaveno první pracoviště, kde byl použit vektorový analyzátor firmy Hewlett Packard (později Agilent) HP 4284A (s frekvenčním rozsahem 20 Hz – 1 MHz) a kapalinový elektrodový systém 16452A (obr. 4.1 - vpravo). Po prvotních testovacích měřeních bylo sestaveno další pracoviště, kde byl nahrazen HP 4284A novějším typem měřicího analyzátoru-RLC metru, tj. Alpha analyzátozem Novocontrol s měřicím frekvenčním rozsahem ($3 \cdot 10^{-5}$ - $4 \cdot 10^7$ Hz).



Obr. 4.1. Měřicí přístroj a přípravek použitý na počátku výzkumu [50] [51]

Pro počáteční měření a první sestavu pracoviště s použitím RLC metru Agilent 4284A a kapalinového elektrodového systému 16452A byly vybrány tyto čtyři vzorky olejů: Ekolube CUT 80 P, Mogul Alfa Bio 68 a dva vzorky běžně dostupného slunečnicového oleje od firem Lukana a Mina. Olej Ekolube CUT 80 P je syntetický přírodní olej vyrobený jako přírodní olej s vysokou biodegradabilitou. Používá se primárně jako mazadlo u motorových pil s velmi dobrou oxidační stabilitou a velmi malým sklonem k tvorbě polymerních usazenin; a teplotou tuhnutí -38 °C. Druhý olej Mogul Alfa Bio 68 je snadno biologicky odbouratelný olej na bázi řepkového oleje se zušlechťujícími přísadami a splňuje stejně jako předchozí olej normu CEC L-33-A-93 (tj. do 21 dní se rozloží 90 % oleje). Tento olej se používá pro tytéž účely a neobsahuje žádné minerální oleje, má bod tuhnutí -21 °C a bod vzplanutí cca 290 °C. Do prvních pokusů byly rovněž zařazeny oleje pod obchodními názvy Lukana a Mina [52] [53]. Tyto oleje byly později nahrazeny oleji s deklarovanými složkami nebo jejich poměr zkoumán pomocí IČ spektroskopie.



Obr. 4.2 Projev vysokého bodu tuhnutí na změnu konzistence (viskozity): (a) MEŘO, (b) řepkového oleje ($\vartheta = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Tab. 11 Parametry vzorků olejů a jejich methylesterů [54]

Typ vzorku	Název vzorku	bod hoření / bod vzplanutí ($^{\circ}\text{C}$)	bod tání ($^{\circ}\text{C}$)
SO	Ekolube CUT 80	272 (bv)	- 38
SO	Mogul Alfa Bio 68	290 (bv)	- 21
ME	methyloleát	218 (bh)	---
ME	methylpalmitát	185 (bh)	32 ÷ 35
ME	methylstearát	181 ÷ 182 (bh)	37 ÷ 41
ME	methyllaurát	262 (bh)	4 ÷ 5
ME	methylmyristát	323	18
PO	slunečnicový olej (HA)	285 (bv)	---
PO	sójový olej (LCTL)	324 (bv)	- 12 ÷ - 16
PO	palmový olej	190 - 210 (bv)	30 ÷ 40
MK	kyselina linolová	229 (bh)	- 5

Vysvětlivky k tabulce: *SO* – syntetický olej, *PO* – přírodní olej, *ME* – methylester, *MK* – mastné kyseliny, bv – bod vzplanutí, bh – bod hoření, *HA* – slunečnicový olej ze slunečnice roční (*Helianthus annuus*), sójový olej obsahující triglyceridy s dlouhými řetězci a další lipidy (long-chain triglycerides and other lipids), *BR* – řepkový olej vyrobený z brukve řepáku.

4.2 Měřicí pracoviště s elektrodotovým systémem Agilent 16452A

4.2.1 Měření a použité postupy s použitím Agilent 16452A

Pro první měření byly použity jako RLC metr přístroj Agilent 4284A s rozsahem 20 Hz až 1 MHz a kapalinový elektrodotový systém Agilent 16452A (obr. 4.1). Pro změnu a stabilizaci teploty zkoumané kapaliny byl použit kapalinový kryostat Medingen KT-40. Záznamy změřených hodnot kapacity a ztrátového činitele se prováděly pomocí programu vytvořeného v programovém prostředí Agilent VEE Pro a zapisovány byly do šablony v programu Excel, ve které byly přednastaveny i výpočty hodnot pro relativní permitivitu a ztrátové číslo. Na takto sestaveném pracovišti byly změřeny a vypočítány parametry těchto

olejů: slunečnicový olej LUKANA ($\epsilon_r = 3,10$), slunečnicový olej MINA ($\epsilon_r = 3,10$), Ekolube CUT 80 ($\epsilon_r = 3,21$) a Mogul Alfa Bio 68 ($\epsilon_r = 3,05$) při teplotě $\vartheta = + 20$ °C ve frekvenčním rozsahu 20 Hz – 1 MHz (obr. 4.4).

Pro měření ϵ' a ϵ'' byly použit elektroodový systém Agilent 16452A (obr. 4.1), který je v rozloženém stavu vidět na obr. 4.3 (vlevo) v kapalinovém kryostatu Medingen KT-40 na Ústavu elektrotechnologie FEKT. Plnění probíhalo ve stojánku pomocí stříkačky (obr. 4.3); pro kontrolu, zda se uvnitř elektroodového systémů nenacházejí bublinky, byla na horní výtok umístěna PVC hadička, ve které bylo vidět vytlačený olej, kterého bylo do systému přidáno o 1 ml více. Poté byl horní otvor dočasně uzavřen, aby se mohl plnicí vstup uzavřít pomocí tyčinky a teflonové pásky. Z důvodu ponoření tohoto otvoru pod hladinu, tak aby byl elektroodový systém maximálně prohříván/prochlazený, byla na tento vstup přidána hadička tak, aby se k místu utěsněného vstupu nedostala chladicí (ohřívací) kapalina.



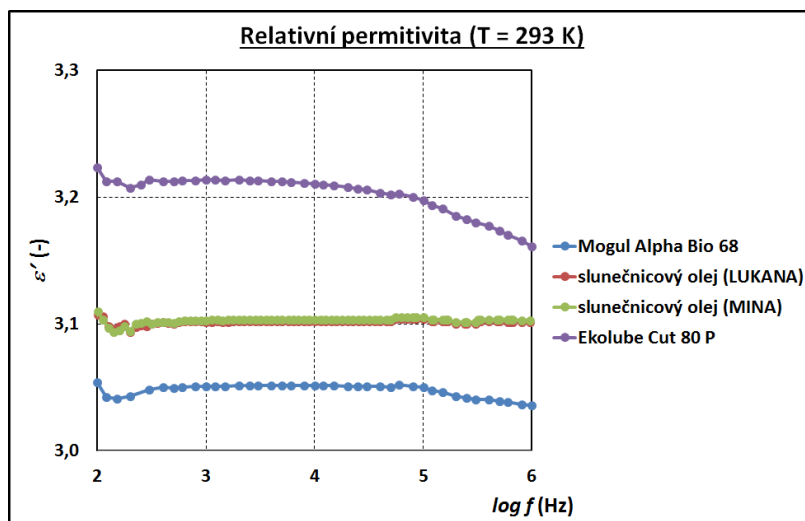
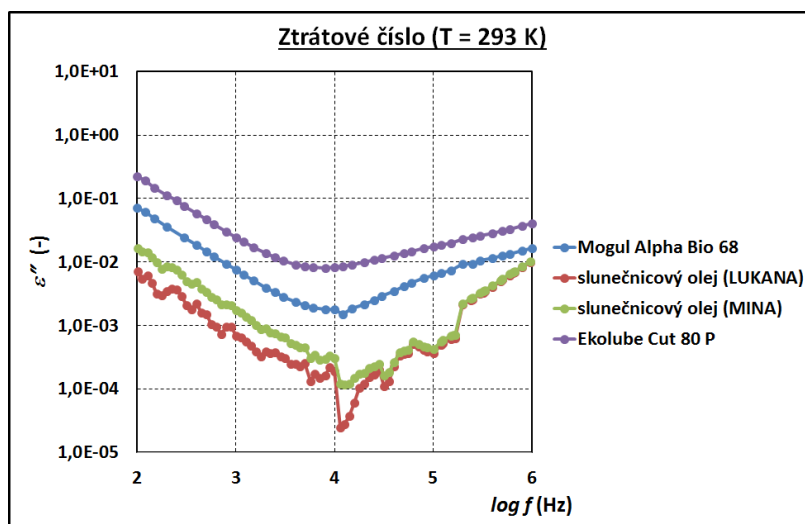
Obr. 4.3 Příprava vzorků na novém pracovišti a plnění elektroodového systému Agilent 16452A

Hlavní pozornost byla věnována měření permitivity ϵ' a ztrátového čísla ϵ'' v závislosti na frekvenci a teplotě. Výsledky těchto měření jsou na obr. 4.4 a obr. 4.6.

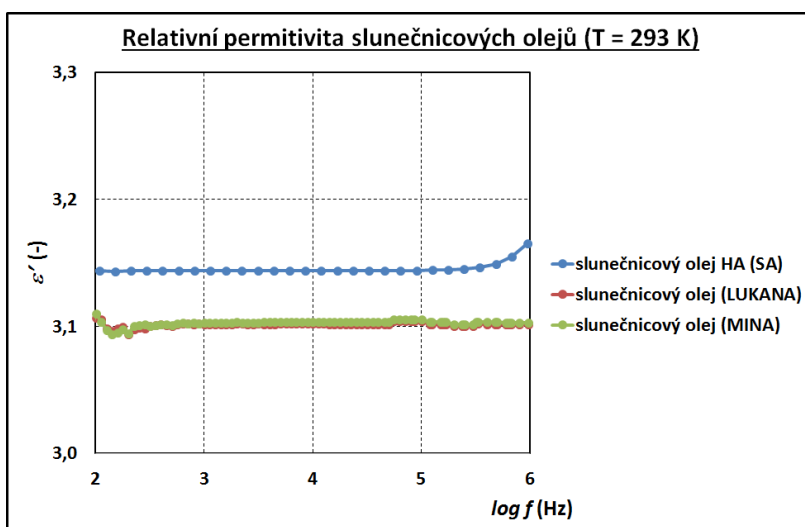
Později byly vybrány čtyři nejčastěji se vyskytující methylestery mastných kyselin v přírodních olejích: methyloleát (obr. 4.8), methylstearát, methylaurát a methylpalmitát od firmy Sigma-Aldrich v čistotě minimálně 96 %. Tyto vzorky byly proměřeny ve frekvenčním spektru s rozsahem 20 Hz – 1 MHz v teplotním intervalu od - 20 °C do + 90 °C nebo od hodnoty bodu tání, např. u methylpalmitátu + 35 °C do teploty + 90 °C.

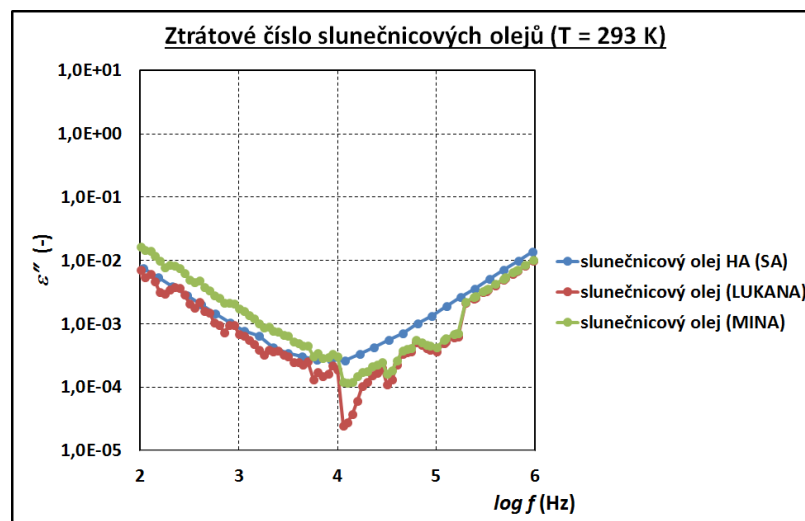
4.2.2 Výsledky experimentů s použitím Agilent 16452A

První výsledky měření (obr. 4.4 a obr. 4.5) prokázaly přibližně stejné hodnoty permitivity i dielektrických ztrát obou slunečnicových olejů. Nejvyšší permitivita a ztráty při teplotě 293 K byly zjištěny u syntetického oleje Ekolube CUT 80 P.

Obr. 4.4 Závislost relativní permitivity čtyř druhů olejů na frekvenci při teplotě $T = 293$ KObr. 4.5 Závislost ztrátového čísla čtyř druhů olejů na frekvenci při teplotě $T = 293$ K

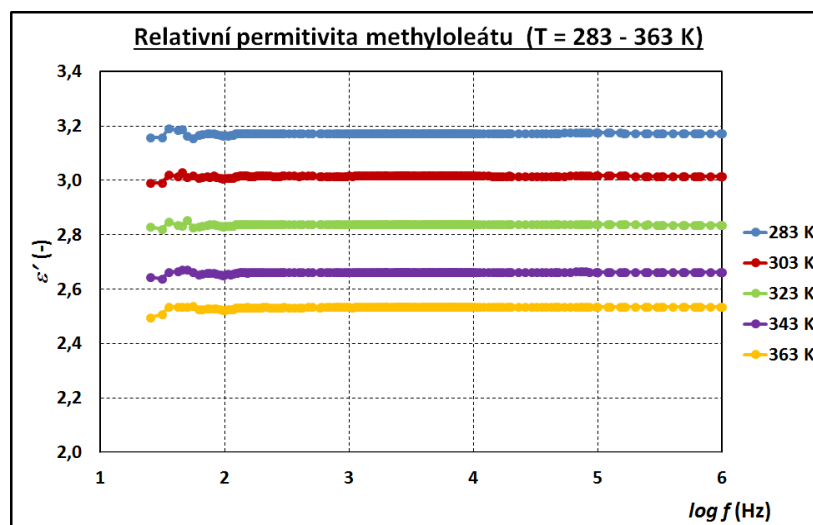
Na obr. 4.6 a obr. 4.7 jsou výsledky permitivity a ztrát tří různých vzorků slunečnicového oleje.

Obr. 4.6 Závislost relativní permitivity tří druhů slunečnicových olejů na frekvenci při teplotě $T = 293$ K

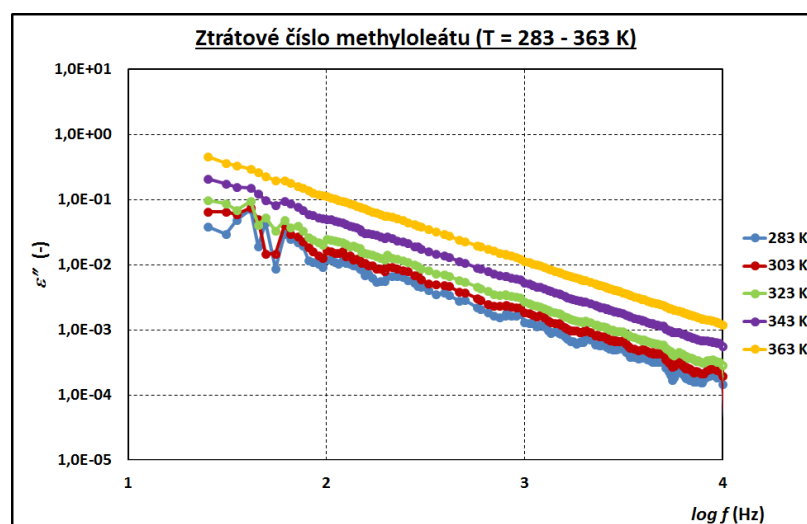


Obr. 4.7 Závislost ztrátového čísla tří druhů slunečnicových olejů na frekvenci při teplotě $T = 293$ K

Na obr. 4.8 jsou výsledky experimentálně zjištěných závislostí permitivity a ztrát v závislosti na frekvenci vzorku methyloleátu (methylesteru kyseliny olejové) při teplotách 283, 303, 323, 343 a 363 K. Tento vzorek vzniká transesterifikací z původního přírodního oleje, kde se jako složka vyskytuje ve formě triglyceridu. Tento triglycerid má největší zastoupení především v řepkovém, slunečnicovém a olivovém oleji (tab. 9).



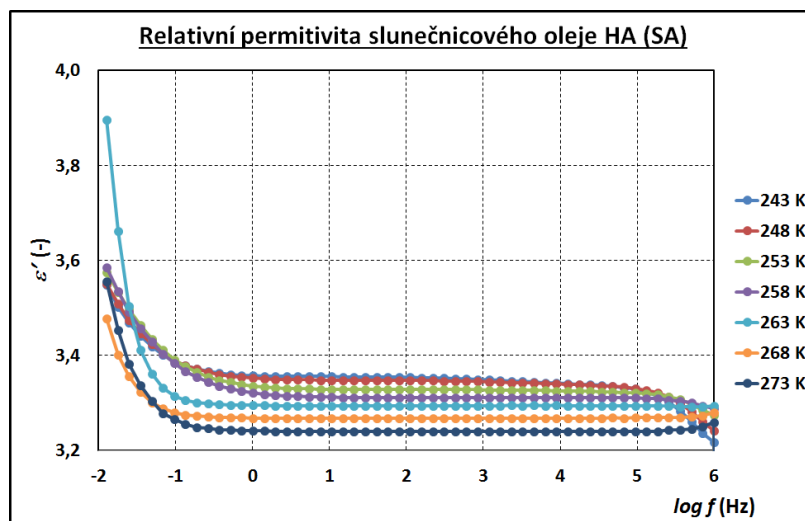
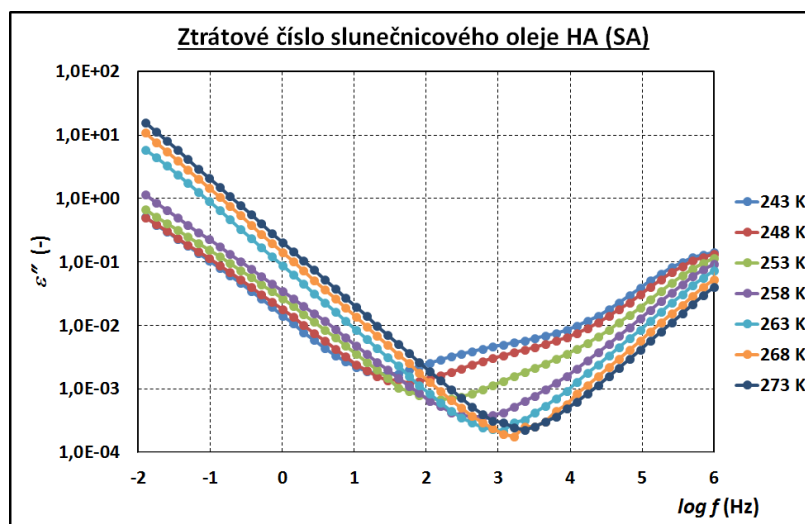
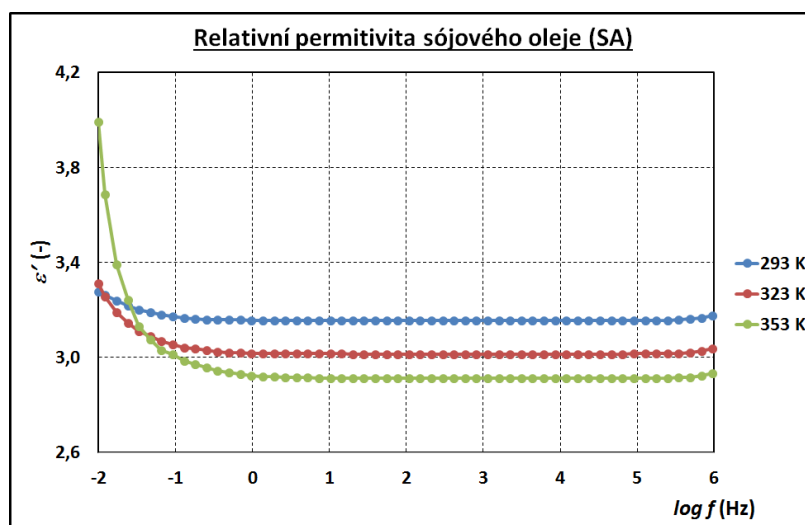
Obr. 4.8 Závislost relativní permitivity methyloleátu na frekvenci při různých teplotách



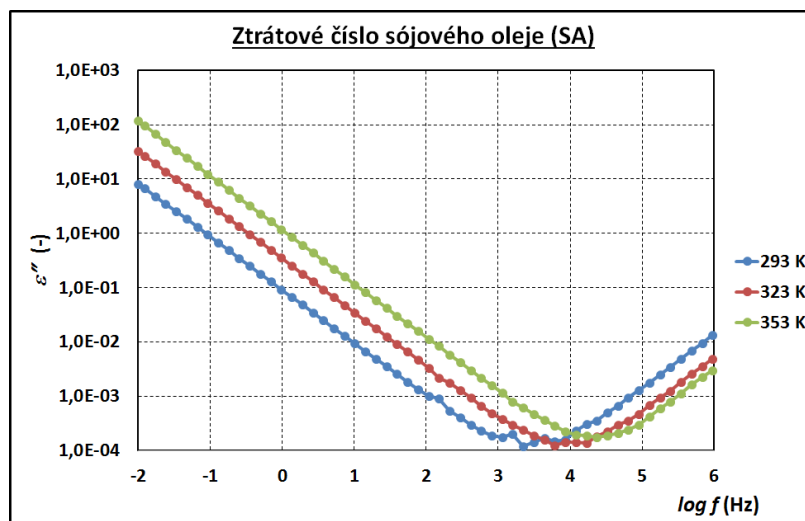
Obr. 4.9 Závislost ztrátového čísla methyloleátu na frekvenci při různých teplotách

S ohledem na bod tání čtyř druhů methylesterů MK byly vybrány teploty nad hodnotou bodu tání. Methylester kyseliny laurové, tj. methyl laurát (ML) má hodnotu bodu tání 278 K, proto byly jeho frekvenční závislosti měřeny od teploty 278 K po 363 K. Hodnoty výsledků měření relativní permitivity ML jsou vyhodnoceny v příloze na obr. 5.1 a výsledek ztrátového čísla pro $T = 323$ K je na obr. 5.8. Methyl palmitát (MP) s teplotou tání 305 – 308 K měl první nejnižší teplotu měření frekvenční závislosti při 312 K. Vzorek MP vykazoval při teplotách 312, 323 a 333 K do frekvence 10 kHz několikrát vyšší hodnoty relativní permitivity (obr. 5.4). Hodnoty relativní permitivity pro teploty 342 do 360 K se staly více stabilnějšími a v pásmu 10 kHz až 1 MHz se projevuje předpoklad, že zvýšením pracovní (měřicí) teploty klesá hodnota relativní permitivity (obr. 5.5). Methyl stearát (MS) má teplotu tání od 310 do 314 K, proto první teplota, při které byly měřeny dielektrické parametry, činila 323 K. MS má výsledky relativní permitivity na obr. 5.6 a průběh změn hodnot ztrátového čísla na frekvenci při $T = 323$ K na obr. 5.8. Jediný vzorek z vybraných methylesterů MK, který bylo možné měřit v intervalu teplot 253 K až 363 K, byl vzorek methyl oleát (MO), který je i při skladovací teplotě 253 K kapalný. Výsledky jsou v dvou grafech, protože první část byla měřena v elektrodovém systému 16452A ponořeného do kapalinového krystalu s použitím jako chladicího média nemrznoucí kapaliny (teploty 253 K až 283 K), proto použití označení kryo (obr. 5.2). Pro druhou část měření vzorku MO bylo vyměněno chladicí/ohřevné médium za vodu a výsledky (označené thermo) jsou na obr. 5.3. Na obr. 5.7 je srovnání relativní permitivity pro tyto čtyři druhy methylesterů MK při $T = 323$ K.

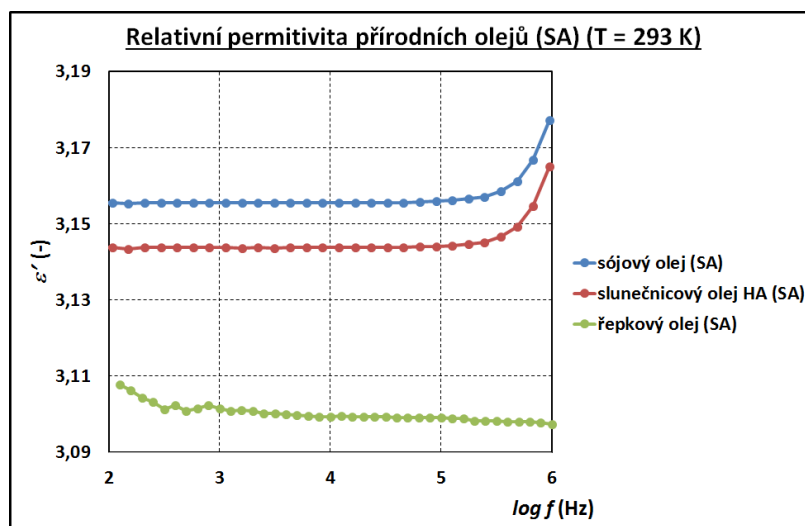
Později byl použit analyzátor Novocontrol Alpha-A s širším frekvenčním rozsahem $3 \cdot 10^{-5} - 4 \cdot 10^7$ Hz. A ještě nějakou dobu byl prozatím používán elektrodový systém Agilent 16452A. Na přístroji byly zkoumány tyto dva oleje: slunečnicový olej HA (SA) a sójový olej (SA). Výsledky měření slunečnicového oleje jsou na obr. 4.10 a obr. 4.11.

Obr. 4.10 Závislost relativní permitivity slunečnicového oleje (*Helianthus Annuus*) na frekvenci a teplotěObr. 4.11 Závislost ztrátového čísla slunečnicového oleje (*Helianthus Annuus*) na frekvenci a teplotě

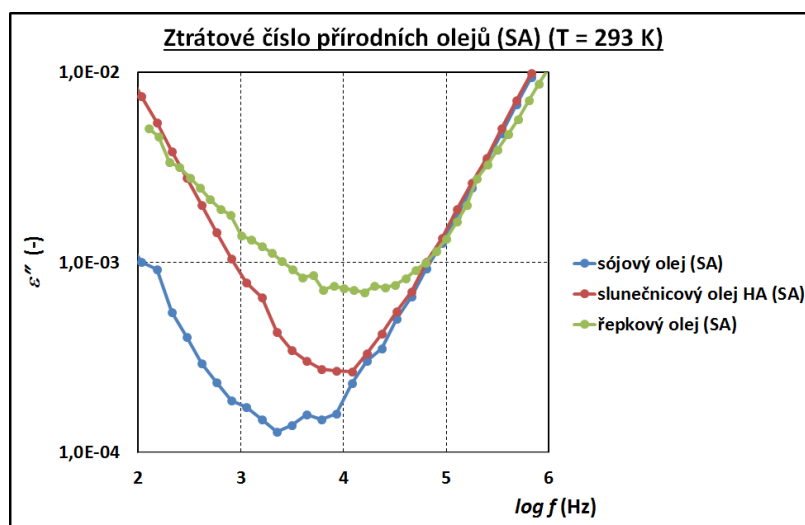
Obr. 4.12 Závislost relativní permitivity sójového oleje (SA) na frekvenci a teplotě



Obr. 4.13 Závislost ztrátového čísla sójového oleje (SA) na frekvenci a teplotě



Obr. 4.14 Závislost permitivity přírodních olejů (SA) na frekvenci (T = 293 K)



Obr. 4.15 Závislost ztrátového čísla přírodních olejů (SA) na frekvenci (T = 293 K)

4.3 *Specifikace a výběr vzorků pro další výzkum s elektrodo­vým systémem BDS 1308*

Později byl získán pro měření na této práci elektrodo­vý systém BDS 1308 od firmy Novocontrol. Pro další zkoumání bylo vybráno pět různých minerálních olejů, devět přírodních olejů nebo jeho syntetických alternativ a tři biologicky rozložitelné oleje.

Přehled vybraných minerálních olejů:

- Mogul Trafo N-A – neinhibitovaný transformátorový olej. Vyrábí se z hluboce rafinovaného základového oleje získaného z naftenické ropy. Je ho možné smíchat s jinými neinhibitovanými izolačními oleji. Používá se jako izolační a chladicí kapalina do transformátorů, spínačů, stykačů, silových kondenzátorů a jinde.
- Mogul Trafo CZ-A – inhibitovaný transformátorový olej používaný jako izolační a chladicí kapalina v transformátorech všech výkonových úrovní. Nyní se používá jako náhrada předchozího neinhibitovaného oleje. Vyrábí se z hydrokrakovaného hluboce rafinovaného základového oleje. Olej obsahuje inhibitor oxidace, který u něj způsobuje výbornou oxidační stabilitu a olej je možné míchat (mísit) s jinými inhibitovanými izolačními oleji.
- Nynas Lyra X T451 – další inhibitovaný transformátorový olej s naftenickou charakteristikou oleje, díky níž je možný start transformátoru při nízkých teplotách bez použití depresantu (zimní aditivum do oleje).
- Minerální olej (SA) – chemicky čistý minerální olej, používaný jako standard používaný i v molekulární biologii s dostupným diagramem IČ spektra přímo od výrobce.
- Minerální olej (IKEA) – tato skupina olejů byla doplněna o bílý minerální olej SKYDD prozatím běžně používaný na dřevěné kuchyňské doplňky.

Přehled vybraných biologicky rozložitelných olejů:

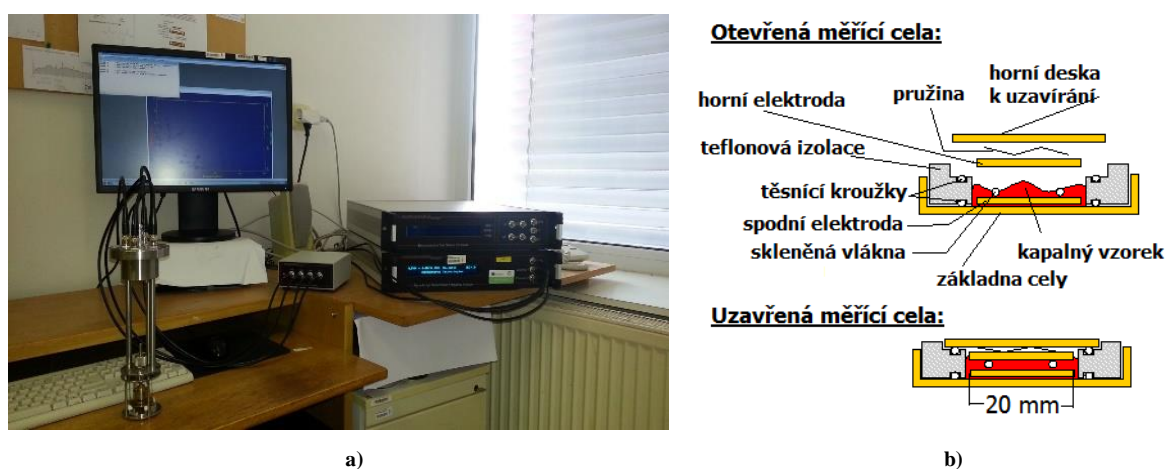
- HYDROS 46 – jedná se o syntetický ester ve směsi s aditivu. Používá se v hydraulických systémech a jeho výhodou je bod tuhnutí – 40,1 °C a biologická odbouratelnost za 21 dnů z 98,4 %.
- Ekolube Cut 80 P – olej je směsí přírodního oleje, esterů mastných kyselin a přísad s vysokou biologickou odbouratelností. Běžně se používá pro mazání řetězů motorových pil, má dobrou oxidační stabilitu a sníženou polymerační reakci, odbouratelnost z více než 97 % a bod tuhnutí – 38 °C.
- Mogul Alpha Bio 68 – je biologicky rozložitelný olej vyráběný z řepkových olejů a zušlechťujících přísad. Běžně se také používá pro ztrátové mazání řetězů motorových pil. Olej má biologickou rozložitelnost během 21 dnů dle podmínek normy CEC L-33-A-93 více než 90 %.

Přehled vybraných přírodních olejů a jejich syntetických analogů:

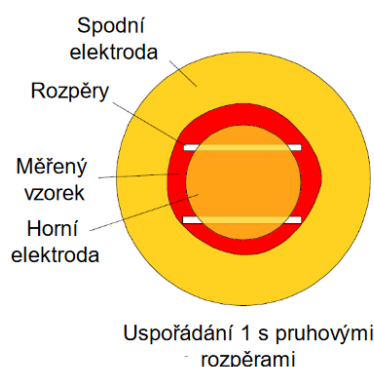
- Řepkový olej Brassica rapa (SA) – chemicky čistý řepkový olej vyrobený pouze z konkrétního druhu řepky - brukve řepáku.
- Slunečnicový olej CZ (MaH) – slunečnicový olej vyrobený ze semen vypěstovaných na území ČR.
- Slunečnicový olej HA (SA) – pro srovnání byl zvolen druhý chemicky čistý slunečnicový olej vyrobený z konkrétního druhu slunečnice – slunečnice roční.
- Sójový olej (SA) – biologicky rozložitelný sójový olej, který lze transesterifikovat na bionaftu s použitím CaO jako pevného katalyzátoru nebo s použitím methanolu či ethanolu.
- Arašídový olej (SA) chemicky čistý arašídový olej složený z triglyceridů MK s dlouhým řetězcem.
- Bavlníkový olej (SA) – chemicky čistý bavlníkový olej
- Ricinový olej – ricinový olej chemicky složený z většiny z mastné kyseliny ricinolejové, olejové a linolejové. Olej je biologicky rozložitelný. Jeho nevýhodou je vysoká viskozita a nemísitelnost s minerálními oleji.
- MCT olej typ V (MaH) – synteticky vyráběný olej obsahující triglyceridy se středně dlouhým řetězcem. Vyrábí se z kokosového oleje. Typ V definuje poměr mezi kyselinou kaprinovou a kaprilovou (typ V má poměr kyselin 60:40).
- Methylester kyseliny olejové (SA) – chemicky čistý methyl ester kyseliny olejové, která se vyskytuje v přírodních olejích vyráběných z olejnatých semen v různých poměrech.

4.4 Měřicí pracoviště s elektrodovým systémem BDS 1308

Jakmile byl k dispozici elektrodový systém od Novocontrolu s označením BDS 1308, bylo možné měřit experimentální data v héliovém kryostatu Janis. Ke kontaktování elektrod měřící cely (elektrodového systému) viz. obr. 4.16 bylo použito jednosložkové bezolovnaté elektrovedivé lepidlo Wire Glue. Měření bylo prováděno čtyřvodíčově. Kontaktována pomocí lepidla byla spodní elektroda (základní cely) a horní elektroda (horní deska k uzavírání). Elektrovedivé lepidlo má výhody: trvanlivost, odolné klimatickým změnám, odolné vůči olejům a kontaktační teplotu, která je od $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $+43\text{ }^{\circ}\text{C}$. Výběr tohoto lepidla byl zvolen především pro krátkodobou provozní teplotu $-29\text{ }^{\circ}\text{C}$ (244 K) do $+93\text{ }^{\circ}\text{C}$ (366 K), jelikož měřicí interval teplot, při kterých byly vzorky olejů zkoumány, byl 253 K až 363 K.



Obr. 4.16 a) Experimentální pracoviště s elektrodovým systémem pro měření pevných vzorků při pokojové teplotě, b) měřicí cely pro kapalné materiály BDS 1308 [55]



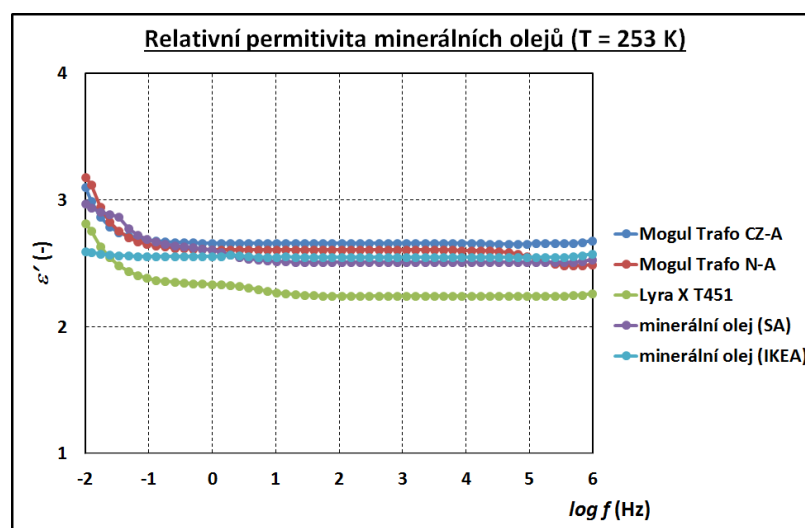
Obr. 4.17 Použitá realizace rozpěr [56]

Dvouelektrodový systém BDS 1308 se používá nejen k měření kapalných, ale i práškových vzorků v kombinaci systému stejného výrobce (Novocontrol), tj. aktivní celou ZGS a Alpha-A analyzátozem nebo v mém případě s kryostatem Janis. Tento elektrodový systém lze použít i pro těkavé látky. Průměr měřících elektrod (spodní a horní elektroda viz.

obr. 4.17 je 20 mm s tloušťkou 2mm. Mezi elektrody byla vkládána optická vlákna o tloušťce 100 μm , proto je potřeba malého množství vzorku. Tyto vlákna - tzv. rozpěry (spacers) byla zalamována (zkracována), tak aby zabírala minimální objem ve vzorku. V programu WinDETA od výrobce Alpha-A lze udělat korekci na kapacitu rozpěr (Spacer capacity + Spacer area). Jediný zkoumaný vzorek (methylhexoctanoát), který nebylo možné změřit, protože měl špatné výsledky relativní permitivity a přes opakované měření se hodnoty lišily z důvodu ztráty vzorku z elektrodového systému BDS [56].

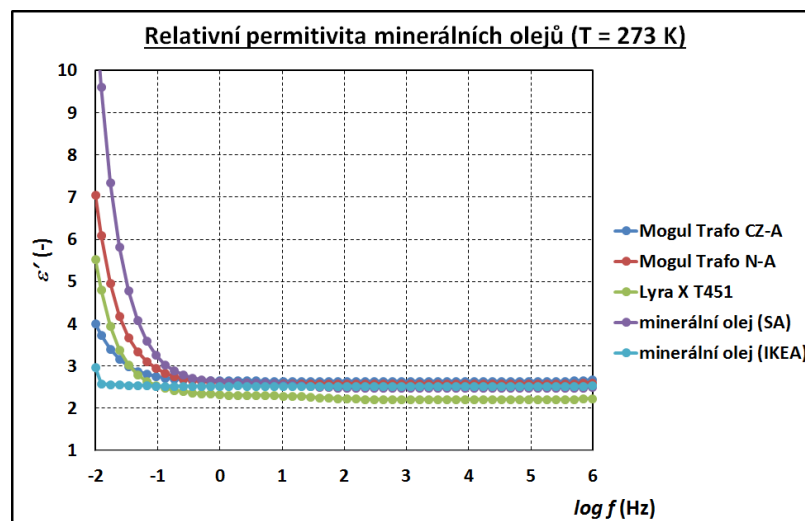
4.4.1 Výsledky měření dielektrických parametrů minerálních olejů

V této podkapitole jsou zobrazeny frekvenční závislosti pěti vybraných minerálních olejů při teplotách 253, 273 a 363 K. Při teplotě 253 K (obr. 4.18) se nejvíce liší olej Nynas Lyra x T451 s nejnižší hodnotou relativní permitivity $\varepsilon' = 2,24$ při $f = 10$ kHz. Hodnoty pro další oleje (při $f = 10$ kHz) mají tuto velikost: minerální olej (SA) $\varepsilon' = 2,51$; minerální olej (IKEA) $\varepsilon' = 2,55$; neinhibitovaný Mogul Trafo N-A $\varepsilon' = 2,60$ a inhibitovaný olej stejného výrobce tj. Mogul Trafo CZ-A $\varepsilon' = 2,66$.



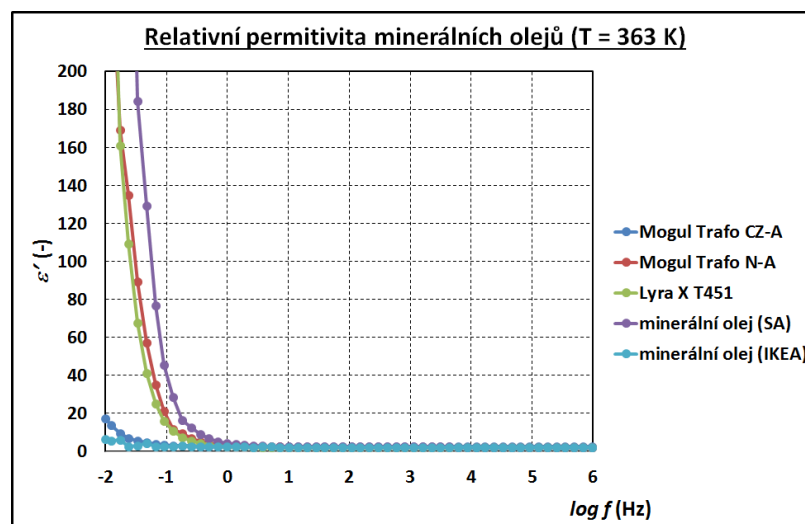
Obr. 4.18 Závislost $\varepsilon' = f(f)$ u minerálních olejů při $T = 253$ K

Při vyšší teplotě 273 K se hodnoty relativní permitivity minerálních olejů mírně zmenšily v řadu setin. Hodnoty relativní permitivity ε' pro tuto teplotu měl tuto velikost: Nynas Lyra X T451 $\varepsilon' = 2,21$; minerální olej (SA) $\varepsilon' = 2,48$; minerální olej (IKEA) $\varepsilon' = 2,52$; Mogul Trafo N-A $\varepsilon' = 2,58$ a Mogul Trafo CZ-A $\varepsilon' = 2,65$. Pro frekvence menší než cca 100 mHz hodnoty výrazněji zvětšily, viz. obr. 4.19.



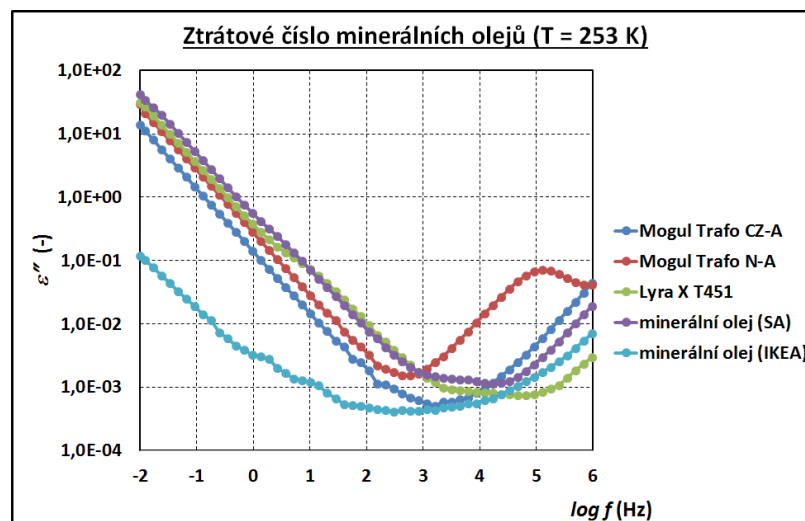
Obr. 4.19 Závislost $\epsilon' = f(f)$ u minerálních olejů při $T = 273\text{ K}$

Při vyšší teplotě 363 K došlo opět ke snížení hodnot relativní permitivity vzorků minerálních olejů (v řádu desetin až setin) viz. obr. 4.20. Nyní se změnilo i pořadí olejů (od nejmenší hodnoty ϵ' po nejvyšší). Při $f = 10\text{ kHz}$ měly vzorky tyto hodnoty: Nynas Lyra X T451 $\epsilon' = 2,07$; Mogul Trafo N-A $\epsilon' = 2,29$; minerální olej (IKEA) $\epsilon' = 2,37$; minerální olej (SA) $\epsilon' = 2,38$ a Mogul Trafo CZ-A $\epsilon' = 2,56$. V tomto případně se minerální olej (SA) a minerální olej (IKEA) téměř nelišily. Nejvýše klesla hodnota u neinhibovaného oleje Mogul Trafo N-A. Hodnoty relativní permitivity se při frekvencích nižších než cca 100 mHz několikanásobně zvětšily mimo olejů: minerální olej (SA) a minerální olej (IKEA).



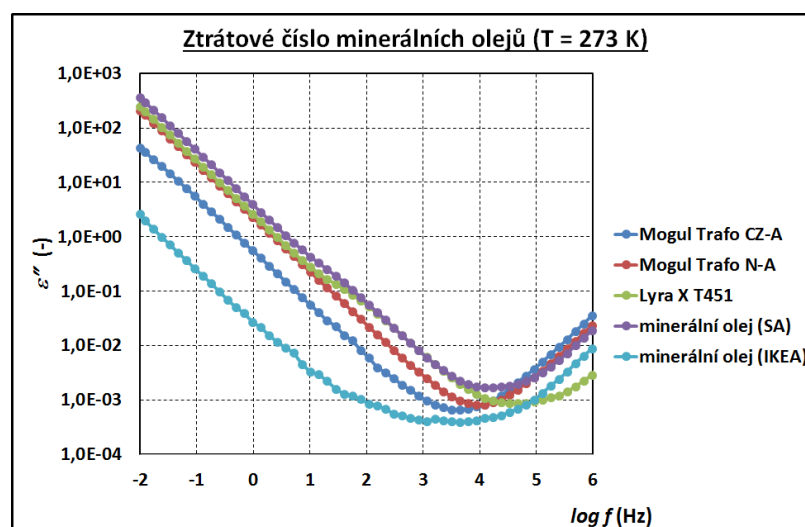
Obr. 4.20 Závislost $\epsilon' = f(f)$ u minerálních olejů při $T = 363\text{ K}$

Průběh ztrátového čísla ϵ'' v závislosti na frekvenci vzorků minerálních olejů při $T = 253\text{ K}$ je zobrazena na obr. 4.21. Nejnižší hodnoty ztrátového čísla měl vzorek minerálního oleje (IKEA). Hodnoty ztrátového čísla minerálních olejů při nejnižší frekvenci při $f = 10\text{ mHz}$ měly tuto velikost ztrátového čísla: minerální olej (IKEA) nejmenší $\epsilon'' = 0,12$; Mogul Trafo CZ-A $\epsilon'' = 14$, Mogul Trafo N-A $\epsilon'' = 30$; Nynas Lyra X T451 $\epsilon'' = 32$ a nejvyšší minerální olej (SA) $\epsilon'' = 42$.



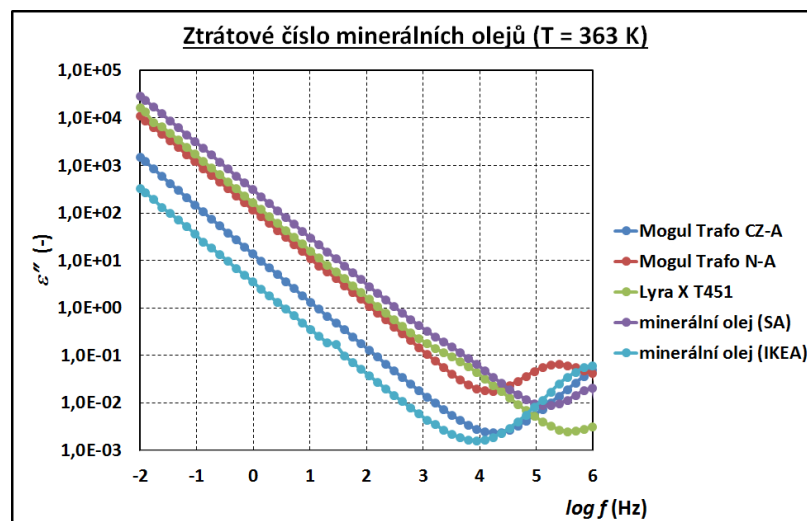
Obr. 4.21 Závislost $\varepsilon'' = f(f)$ u minerálních olejů při $T = 253 \text{ K}$

Při vyšší teplotě 273 K už se neobjevilo výrazné relaxační maximum u neinhibitovaného oleje Mogul Trafo N-A, ale ztráty byly opět způsobeny především vodivostní složkou (obr. 4.22). Hodnoty ztrátového čísla vzrostly a při $f = 10 \text{ mHz}$ měly tuto velikost: minerální olej (IKEA) $\varepsilon'' = 3$; Mogul Trafo CZ-A $\varepsilon'' = 36$; Mogul Trafo N-A $\varepsilon'' = 203$; Nynas Lyra X T451 $\varepsilon'' = 247$ a minerální olej (SA) $\varepsilon'' = 367$.



Obr. 4.22 Závislost $\varepsilon'' = f(f)$ u minerálních olejů při $T = 273 \text{ K}$

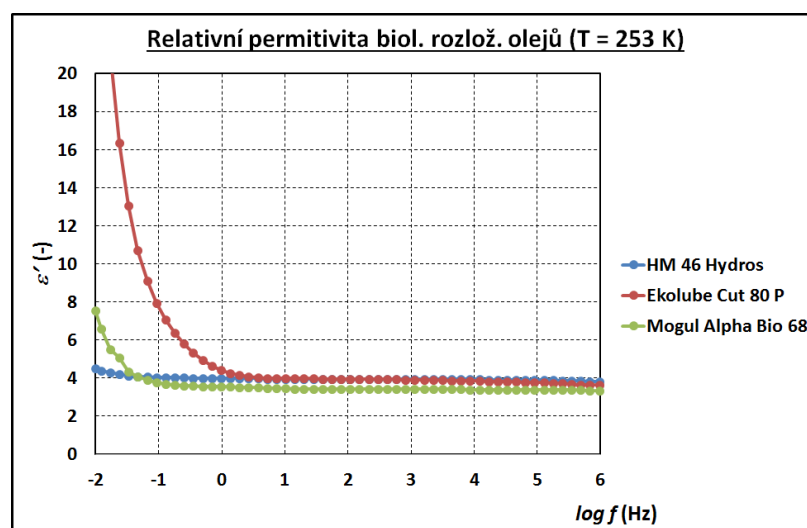
Hodnoty ztrátového čísla minerálních olejů při teplotě 363 K (obr. 4.23) mají až stonásobně větší hodnotu ztrátového čísla při $f = 10 \text{ mHz}$ než při teplotě 273 K. Velikost hodnoty ztrátového čísla pro tuto frekvenci měly minerální oleje tuto: minerální olej (IKEA) $\varepsilon'' = 328$; Mogul Trafo CZ-A $\varepsilon'' = 1\,540$; Mogul Trafo N-A $\varepsilon'' = 11\,500$; Nynas Lyra X T451 $\varepsilon'' = 23\,800$ a nejvyšší minerální olej (SA) $\varepsilon'' = 29\,700$. U této teploty se znovu objevil vliv relaxačního maxima u neinhibitovaného minerálního oleje Mogul Trafo N-A, ale při vyšší frekvenci cca 250 kHz (při $T = 253 \text{ K}$ byla frekvence 125 kHz).



Obr. 4.23 Závislost $\varepsilon'' = f(f)$ u minerálních olejů při $T = 363\text{ K}$

4.4.2 Výsledky měření dielektrických parametrů biologicky rozložitelných olejů

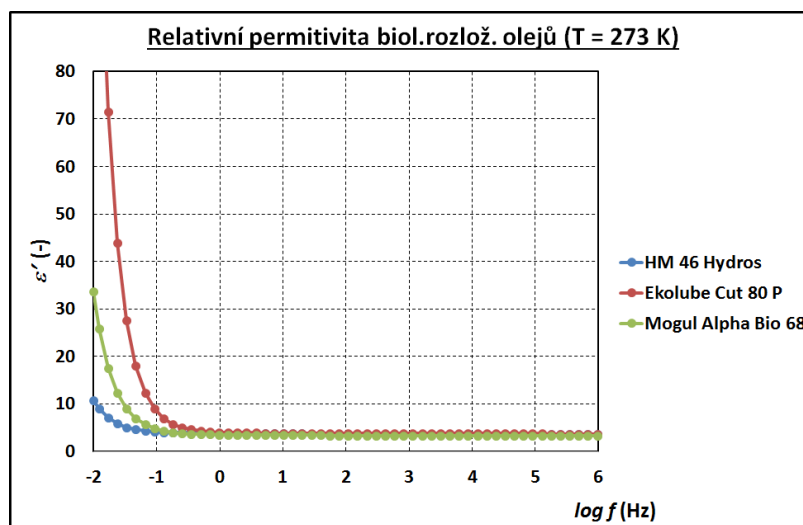
Tato kapitola zobrazuje dielektrické parametry tří vybraných biologicky rozložitelných olejů při teplotách 253, 273 a 363 K. Při první teplotě měly vzorky tuto velikost permitivity při $f = 10\text{ kHz}$: Mogul Alpha Bio 68 $\varepsilon' = 3,41$; Ekolube Cut 80 P $\varepsilon' = 3,85$ a Hydros 46 $\varepsilon' = 3,93$. Tyto hodnoty jsou vyšší o cca 0,8 oproti minerálním olejům Mogul (obr. 4.18). Permitivita těchto biologicky rozložitelných olejů je vyšší především u vzorku Ekolube Cut 80 P (obr. 4.24) při frekvencích od 10 mHz do 1 Hz nejen oproti zbylým dvěma biologicky rozložitelným olejům, ale také oproti všem zkoumaným minerálním olejům, které při nízkých frekvencích měly minimální změnu relativní permitivity.



Obr. 4.24 Závislost $\varepsilon' = f(f)$ u biol. rozlož. olejů při $T = 253\text{ K}$

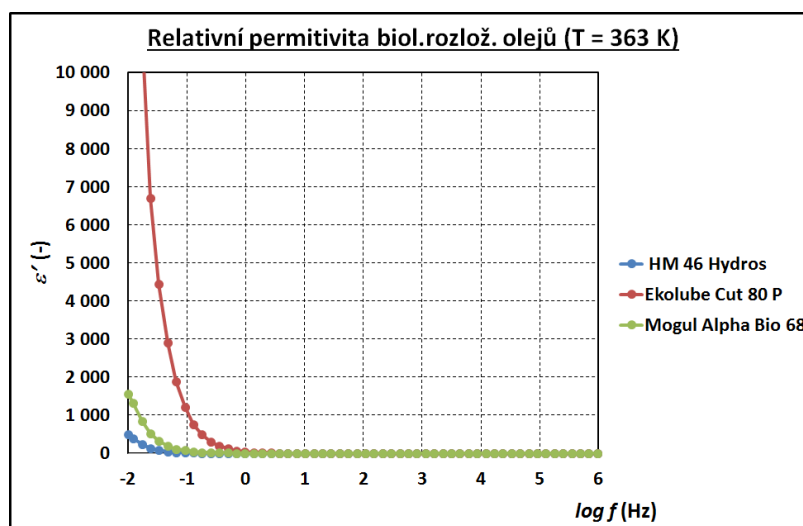
Hodnoty relativní permitivity biologicky rozložitelných olejů při $T = 273$ zmenší také svou hodnotu v řádu několika setin oproti hodnotám měřených při $T = 253\text{ K}$. Hodnoty relativní permitivity těchto olejů jsou při $f = 10\text{ kHz}$: Mogul Alpha Bio 68 $\varepsilon' = 3,41$; Hydros 46 $\varepsilon' = 3,64$ a Ekolube Cut 80 P $\varepsilon' = 3,80$. Hodnoty při nejnižší měřené frekvenci

tj. 10 mHz mají vzorky těchto olejů tyto: Hydros 46 $\epsilon' = 11$; Mogul Alpha Bio 68 $\epsilon' = 34$ a Ekolube Cut 80 P $\epsilon' = 154$.



Obr. 4.25 Závislost $\epsilon' = f(f)$ u biol. rozlož. olejů při $T = 273\text{ K}$

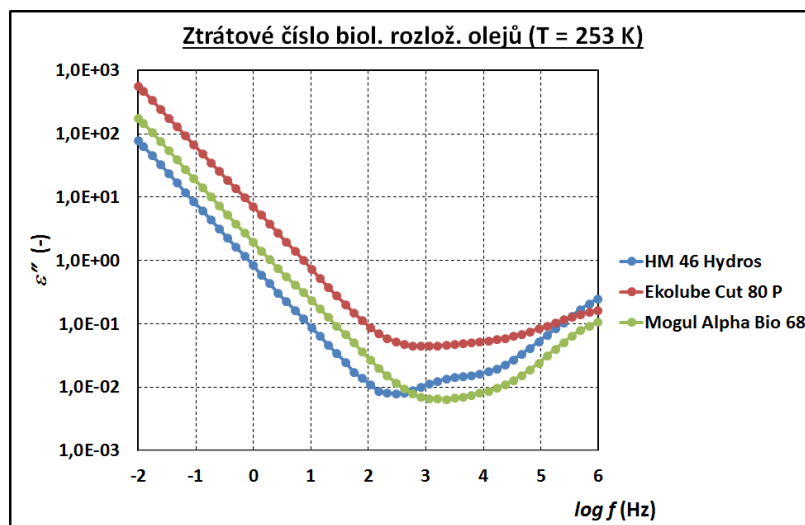
U nejvyšší teploty ($T = 363\text{ K}$) při měření zkoumaných biologicky rozložitelných olejů došlo také ke snížení hodnot relativní permitivity v pásmu frekvencí 1 Hz až 1 MHz také v řádu několika desetin až setin. Hodnoty relativní permitivity těchto vzorků při $f = 10\text{ k Hz}$ byly: Hydros 46 $\epsilon' = 2,94$; Mogul Alpha Bio 68 $\epsilon' = 2,95$ a Ekolube Cut 80 P $\epsilon' = 3,51$. Hodnoty při nízkých frekvencích (řád desítky mHz) vzrostly daleko více jak u minerálních olejů (obr. 4.26). Minerální olej Nynas Lyra X T451 měl největší hodnotu relativní permitivity $\epsilon' = 438$. Biologicky rozložitelné oleje měly tyto hodnoty relativní permitivity při $f = 10\text{ mHz}$: Hydros 46 $\epsilon' = 507$; Mogul Alpha Bio 68 $\epsilon' = 1\,550$ a největší hodnotu Ekolube Cut 80 P $\epsilon' = 22\,900$.



Obr. 4.26 Závislost $\epsilon' = f(f)$ u biol. rozlož. olejů při $T = 363\text{ K}$

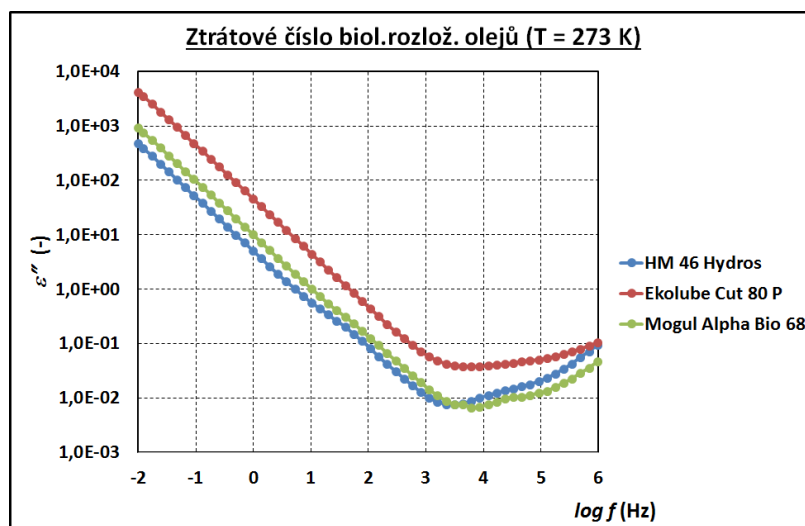
Závislost průběhu ztrátového čísla na frekvenci je pro $T = 253\text{ K}$ na obr. 4.27. U této teploty se u vzorků biologicky rozložitelných olejů výrazně neprojeví relaxační maxima, ale opět vliv vodivosti na ztráty (jen u vzorku Hydros 46 se dá očekávat jedno při cca $f = 2\text{ kHz}$ a druhé na vyšší frekvenci než 1 MHz, která byla největší měřenou frekvencí).

Hodnota ztrátového čísla pro nejmenší měřenou frekvenci 10 mHz byla větší než u minerálních olejů ($\varepsilon'' = 42$) a to: Hydros 46 $\varepsilon'' = 79$; Mogul Alpha Bio 68 $\varepsilon'' = 178$ a Ekolube Cut 80 P $\varepsilon'' = 577$.



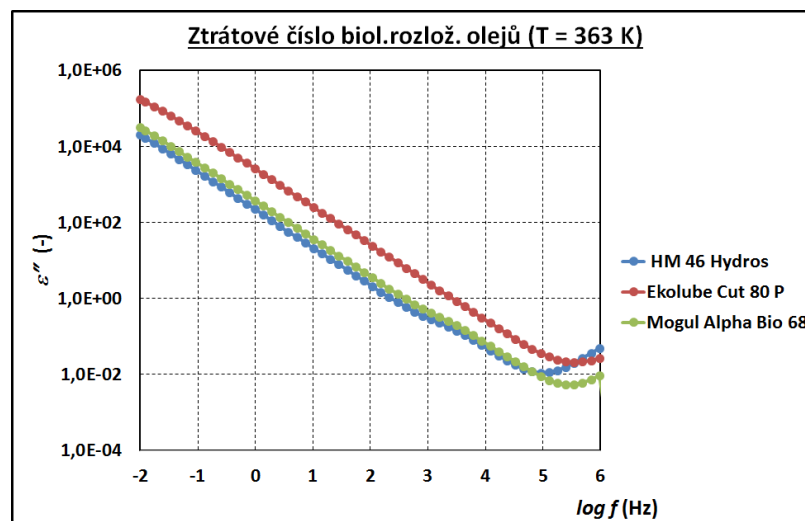
Obr. 4.27 Závislost $\varepsilon'' = f(f)$ u biol. rozlož. olejů při $T = 253$ K

Ztrátové číslo průběhů vzorků biologicky rozložitelných při $T = 273$ K (obr. 4.28) vzrostlo především v intervalu frekvencí 10 mHz až cca 1 kHz pouze větším vlivem vodivosti (u $T = 253$ K byl tento vliv jen do cca 200 Hz). Hodnoty ztrátového čísla pro frekvenci 10 mHz byly: Hydros 46 $\varepsilon'' = 480$; Mogul Alpha Bio 68 $\varepsilon'' = 938$ a Ekolube Cut 80 P $\varepsilon'' = 4\,290$.



Obr. 4.28 Závislost $\varepsilon'' = f(f)$ u biol. rozlož. olejů při $T = 273$ K

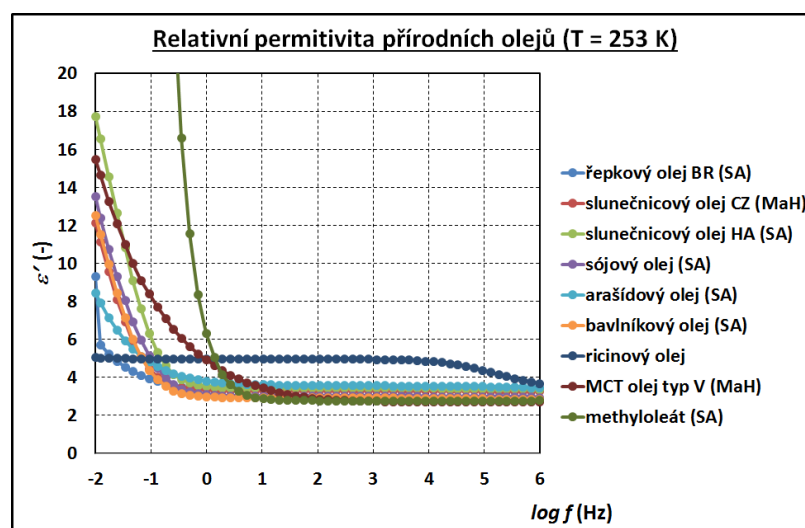
Hodnoty ztrátového čísla při $T = 363$ K u vzorků biologicky rozložitelných byly výrazně vyšší než při teplotě 253 a 363 K. Hodnoty ztrátového čísla těchto vzorků byly při $f = 10$ mHz: Hydros 46 $\varepsilon'' = 27\,000$; Mogul Alpha Bio 68 $\varepsilon'' = 31\,900$ a Ekolube Cut 80 P $\varepsilon'' = 174\,000$.



Obr. 4.29 Závislost $\varepsilon'' = f(f)$ u biol. rozlož. olejů při $T = 363$ K

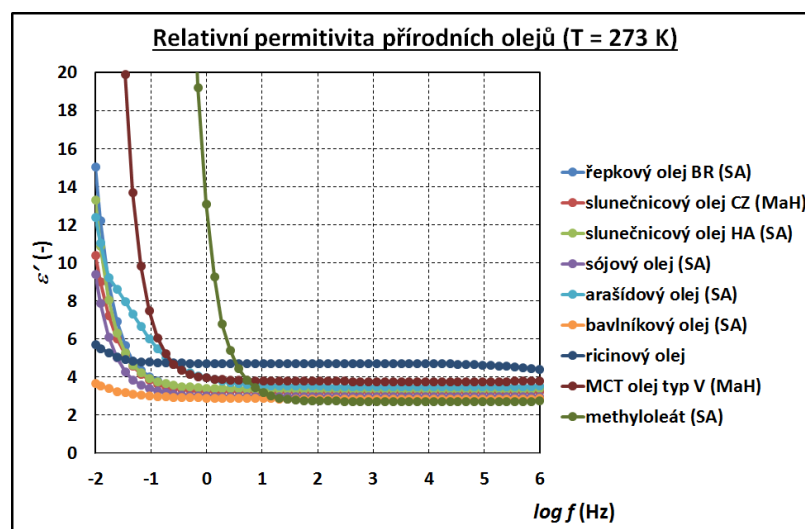
4.4.3 Výsledky měření dielektrických parametrů přírodních olejů

Relativní permitivita byla také měřena u šesti přírodních olejů a jednoho methylesteru kyseliny olejové (methyl oleát). Při nejnižší teplotě $T = 253$ K působící na zkoumané oleje (obr. 4.30) se projevila jejich vyšší relativní permitivita oproti minerálním olejům (obr. 4.18), ale menší nebo přibližně stejná jak u biologicky rozložitelných olejů (obr. 4.24). U přírodních olejů se při nižších frekvencích zvýší hodnoty relativní permitivity (nejvíce u methyl oleátu). Toto zvýšení se u porovnávaných minerálních olejů v kap. 4.4.1 projevilo minimálně. Nejmenší změny relativní permitivity se i při nízkých teplotách projevili u vzorku ricinového oleje, i když měl nejvyšší hodnotu relativní permitivity. Hodnoty relativní permitivity při frekvenci 10 kHz byly u vzorků přírodních olejů tyto: MCT olej typ V (MaH) $\varepsilon' = 2,74$; methyl oleát (SA) $\varepsilon' = 2,79$; bavlníkový olej (SA) $\varepsilon' = 2,92$; sójový olej LCTL (SA) $\varepsilon' = 3,02$; slunečnicový olej CZ (MaH) $\varepsilon' = 3,33$; řepkový olej BR (SA) $\varepsilon' = 3,39$; slunečnicový olej HA (SA) $\varepsilon' = 3,45$; arašídový olej (SA) $\varepsilon' = 3,56$ a ricinový olej $\varepsilon' = 4,84$.



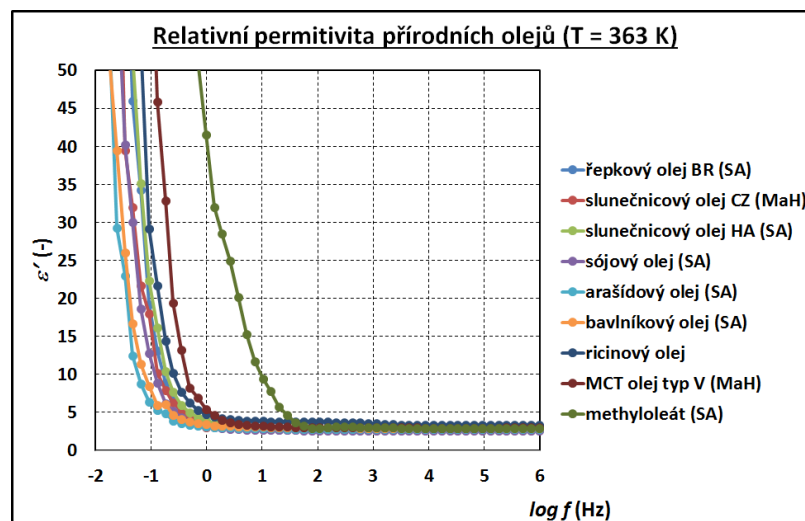
Obr. 4.30 Závislost $\varepsilon' = f(f)$ u přírodních olejů při $T = 253$ K

Relativní permitivita vzorků přírodních olejů při $T = 273 \text{ K}$ je znázorněno na obr. 4.31. U všech vzorků mimo vzorku MCT olej typ V (MaH) nastal předpokládaný mírný pokles hodnot relativní permitivity. U vzorku vzrostla relativní permitivita z $\varepsilon' = 2,74$ (při $T = 253 \text{ K}$) na $\varepsilon' = 3,80$. Hodnoty relativní permitivity jednotlivých vzorků přírodních olejů byly při frekvenci 10 kHz tyto: methyl oleát (SA) $\varepsilon' = 2,74$; bavlníkový olej (SA) $\varepsilon' = 2,88$; sójový olej LCTL (SA) $\varepsilon' = 2,98$; slunečnicový olej CZ (MaH) $\varepsilon' = 3,27$; řepkový olej BR (SA) $\varepsilon' = 3,30$; slunečnicový olej HA (SA) $\varepsilon' = 3,39$; arašídový olej (SA) $\varepsilon' = 3,53$; MCT olej typ V (MaH) $\varepsilon' = 3,80$ a ricinový olej $\varepsilon' = 4,72$. I u této teploty byly hodnoty vzorku ricinového oleje i u nízkých frekvencích téměř konstantní (oproti ostatním olejům) a totéž nastalo u bavlníkového oleje (SA).

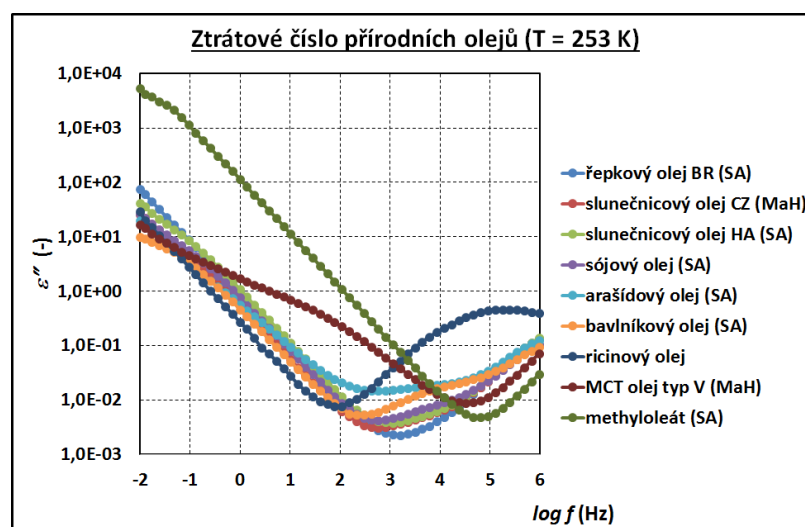


Obr. 4.31 Závislost $\varepsilon' = f(f)$ u přírodních olejů při $T = 273 \text{ K}$

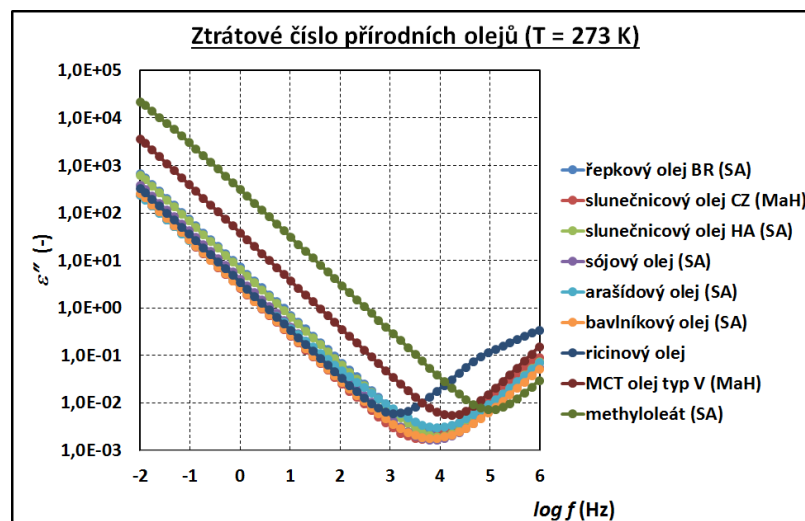
U přírodních olejů při $T = 363 \text{ K}$ oproti předchozím průběhům při nižších teplotách nastalo zvýšení relativní permitivity (obr. 4.32) pro všechny vzorky i pro ty dva dříve relativně stabilní (bavlníkový a ricinový olej). U methyl oleátu (SA) místo snížení hodnoty relativní permitivity nastalo její zvýšení. U MCT oleje typu V tentokrát hodnota relativní permitivity klesla. Hodnoty relativní permitivity při této teplotě měly vzorky přírodních olejů při frekvenci 10 kHz tyto: sójový olej LCTL (SA) $\varepsilon' = 2,60$; bavlníkový olej (SA) $\varepsilon' = 2,61$; řepkový olej BR (SA) $\varepsilon' = 2,67$; arašídový olej (SA) $\varepsilon' = 2,82$; methyl oleát (SA) $\varepsilon' = 2,94$; slunečnicový olej CZ (MaH) i slunečnicový olej HA (SA) $\varepsilon' = 2,98$; MCT olej typ V (MaH) $\varepsilon' = 2,99$ a ricinový olej $\varepsilon' = 3,35$.

Obr. 4.32 Závislost $\epsilon' = f(f)$ u přírodních olejů při $T = 363 \text{ K}$

Ztrátové číslo vzorků přírodních olejů měřené při nejnižší teplotě $T = 253 \text{ K}$ (obr. 4.33) mělo hodnoty podobné jako u minerálních olejů (obr. 4.21), a tudíž nižší než u biologicky rozložitelných olejů (obr. 4.27). Jedna z odlišností bylo relaxační maximum u MCT oleje typu V (MaH) při frekvenci cca 50 Hz a u ricinového oleje při frekvenci cca 250 kHz. Hodnoty ztrátového čísla při frekvenci 10 mHz byly u všech vzorků mimo jednoho v intervalu hodnot od 14 až 76. Jediný vzorek, který se nejvíce lišil, byl methyl oleát (SA) s hodnotou $\epsilon'' = 5\,370$.

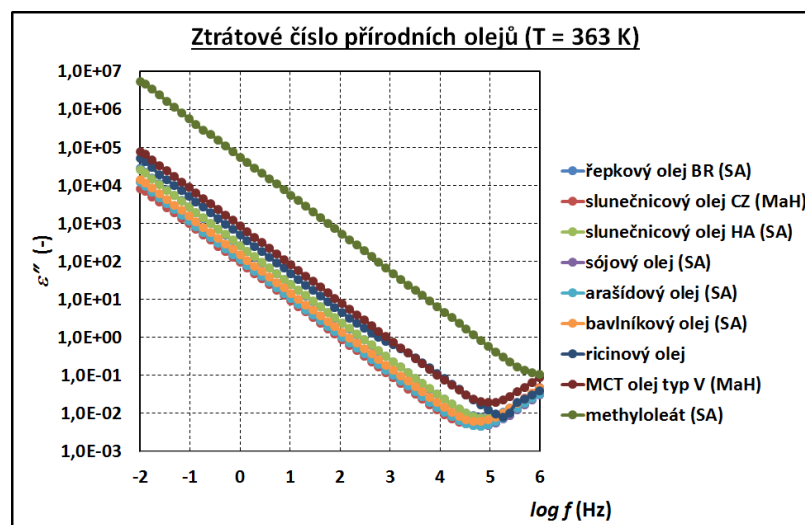
Obr. 4.33 Závislost $\epsilon'' = f(f)$ u přírodních olejů při $T = 253 \text{ K}$

Při teplotě $T = 273 \text{ K}$ došlo ke zvýšení hodnot ztrátových čísel ve frekvenčních charakteristikách (obr. 4.34). Kromě dvou vzorků se hodnota ztrátového čísla vzorků přírodního oleje při frekvenci 10 mHz vyskytovala v intervalu hodnot 277 až 686. MCT olej typ V měl hodnotu $\epsilon'' = 3\,680$ a methyl oleát $\epsilon'' = 22\,200$. Proběhla změna (posun) relaxačních maxim. U MCT oleje typu V (MaH) a ricinového oleje se posunula relaxační maxima do vyšších frekvencí (mimo rozsah frekvenčního okna, tj. frekvence nad 1 MHz).



Obr. 4.34 Závislost $\varepsilon'' = f(f)$ u přírodních olejů při $T = 273$ K

Při nejvyšší teplotě $T = 363$ K pro zkoumání vlivu teploty na ztrátové číslo, byla zjištěna větší závislost na vodivostních vlivech, zvýšily se hodnoty ztrátového čísla a relaxační maxima se posunula dále doprava do vyšších frekvencí mimo měřený interval (obr. 4.35). Mimo jednoho vzorku byly všechny hodnoty ztrátového čísla při frekvenci 10 mHz v intervalu hodnot 12 000 až 81 000. Velmi vysokou hodnotu $\varepsilon'' = 5\,500\,000$ měl vzorek methyloleátu (SA).



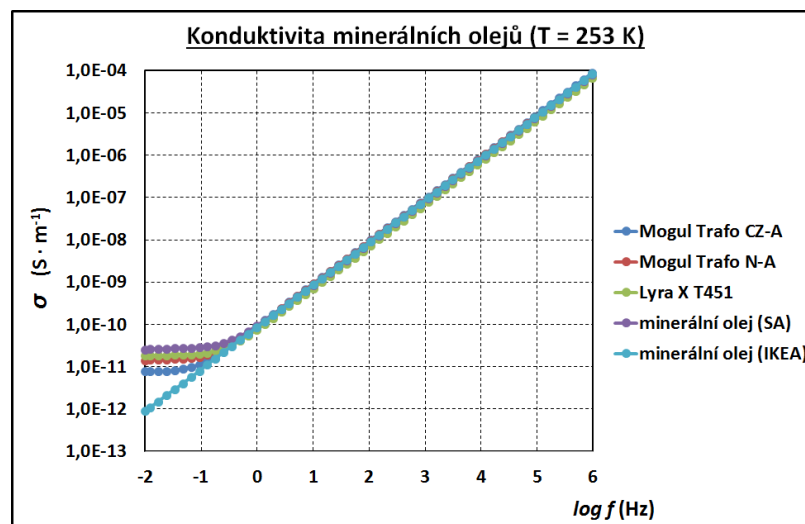
Obr. 4.35 Závislost $\varepsilon'' = f(f)$ u přírodních olejů při $T = 363$ K

Vysoké hodnoty ztrátového čísla ukazují na jeho vodivostní původ, a proto další vyhodnocování bude probíhat v rámci konduktivity.

4.4.4 Výsledky konduktivity různých druhů olejů při $T = 253$ K

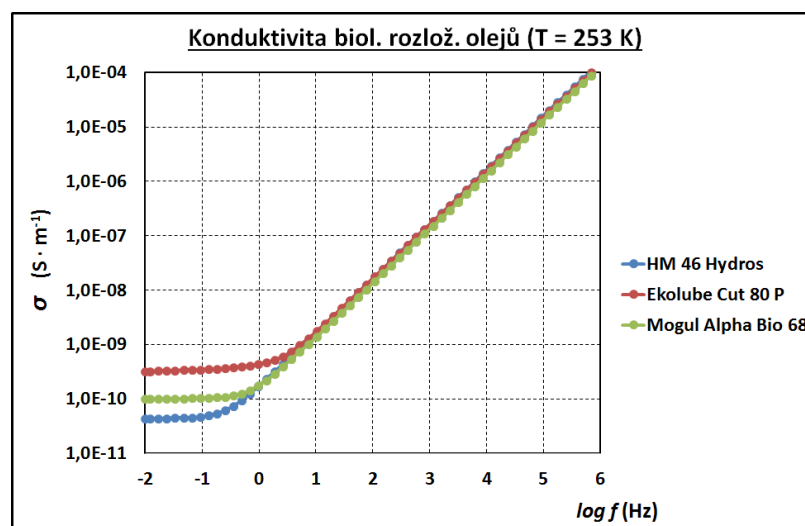
V grafu konduktivity minerálních olejů při $T = 253$ K (obr. 4.36) se nejvíce odlišuje minerální olej (IKEA), který má lineární nárůst konduktivity se zvyšující se frekvencí (v log/log souřadnicích). Ostatní oleje mají po cca 500 mHz konduktivitu konstantní a oleje mají hodnoty v rozmezí $7,75 \cdot 10^{-12} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ až $2,54 \cdot 10^{-11} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ poté konduktivita lineárně vzrůstá a kopíruje lineární závislost všech ostatní olejů včetně minerálního (IKEA). Od

frekvence 20 Hz vzrůstají hodnoty pro všechny oleje průměrně od $1 \cdot 10^{-9}$ do $4 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (při 1 MHz).

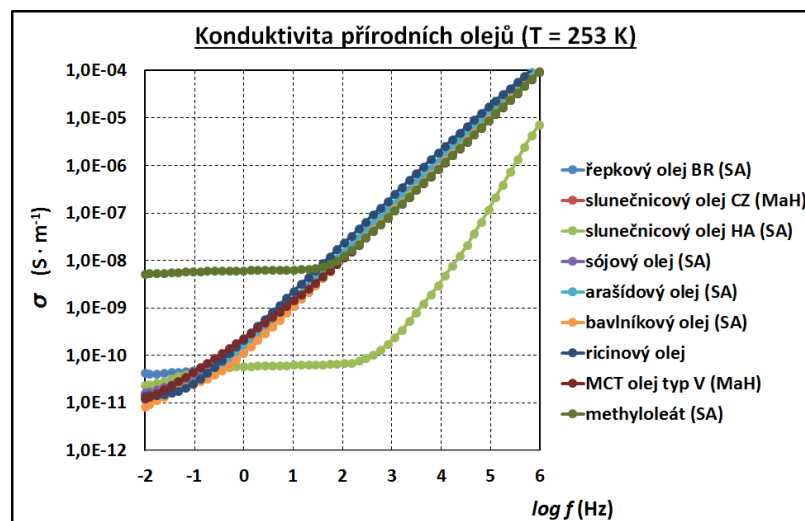


Obr. 4.36 Závislost $\sigma = f(f)$ u minerálních olejů při $T = 253 \text{ K}$

Konduktivita biologicky rozložitelných olejů má bod, kdy se začnou hodnoty v grafu překrývat a lineárně růst je oproti minerálním olejům až při frekvenci 5 Hz. Nejmenší hodnotu konduktivity $4,38 \cdot 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (při 10 mHz) má olej HM 46 Hydros. Při této frekvenci má olej Mogul Alpha Bio 68 konduktivitu $9,93 \cdot 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ a nejvyšší $3,21 \cdot 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ olej Ekolube Cut 80 P. Při frekvenci 1 MHz má nejmenší konduktivitu olej Mogul Alpha Bio 68 ($1,24 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$), vyšší konduktivitu Ekolube Cut 80 P ($1,39 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) a nejvyšší HYDROS 46 ($1,24 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$), tudíž tento druh oleje má při 1 MHz o řád menší hodnoty.

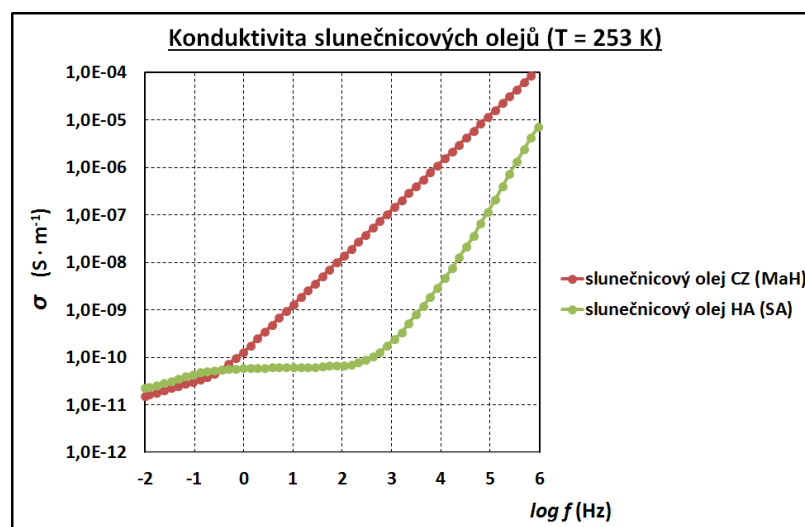


Obr. 4.37 Závislost $\sigma = f(f)$ u biol. rozlož. olejů při $T = 253 \text{ K}$



Obr. 4.38 Závislost $\sigma = f(f)$ u přírodních olejů při $T = 253\text{ K}$

Na obr. 4.38 lze vidět, že methyloléát má nejvyšší konduktivitu ($5,21 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) při nízkých frekvencích až do frekvence 80 Hz, poté hodnoty lineárně rostou v přibližně ve stejných hodnotách jako ostatní přírodní oleje mimo slunečnicového oleje HA (SA). V grafu je znázorněn rozdíl mezi hodnotami dvou různých slunečnicových olejů a to: slunečnicový olej CZ (MaH) a slunečnicový olej HA (SA). První slunečnicový olej se průběhem a velikostí hodnot blíží ostatním olejům (mimo methyloléátu) a druhý má prudký lineární nárůst velikosti konduktivity až při frekvenci 1100 Hz (oproti 1 Hz vzorku HA).

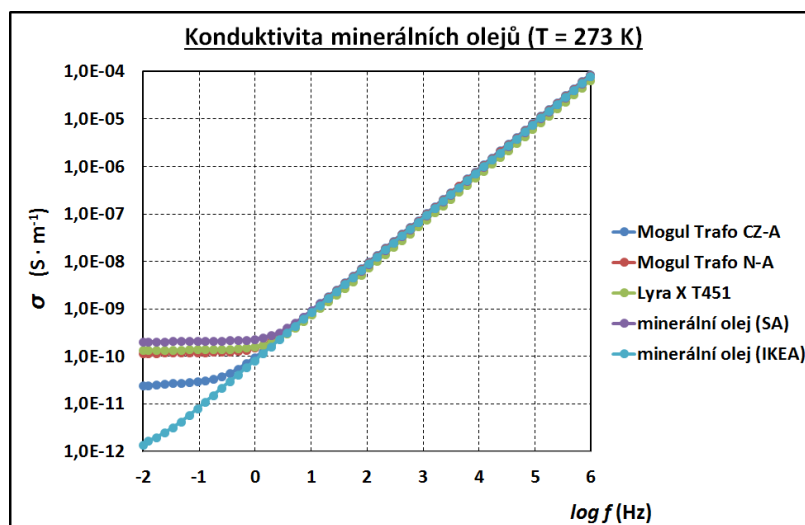


Obr. 4.39 Závislost $\sigma = f(f)$ dvou slunečnicových olejů při $T = 253\text{ K}$

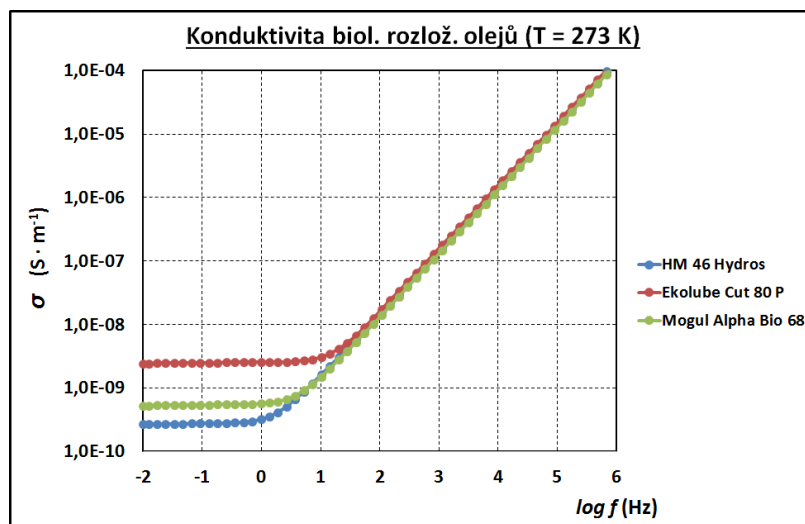
4.4.5 Výsledky konduktivity různých druhů olejů při $T = 273\text{ K}$

Konduktivita minerálních olejů byla při $T = 273\text{ K}$ a frekvenci 10 mHz pro minerální olej (IKEA) $1,39 \cdot 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; Mogul Trafo CZ-A $2,43 \cdot 10^{-11} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; Mogul Trafo N-A $1,17 \cdot 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; Lyra X T451 $1,38 \cdot 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ a minerální olej (IKEA) $2,04 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Hodnoty konduktivit mají vyšší hodnoty oproti hodnotám při $T = 253\text{ K}$. Bod (frekvence), kdy se hodnoty téměř překrývají, se přesunul z 500 mHz na 5 Hz. Hodnoty konduktivity

minerální olejů při frekvenci 1 MHz také vzrostly a dosahují hodnot od $6,50 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (Lyra X T451) do $8,82 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (Mogul Trafo CZ-A).



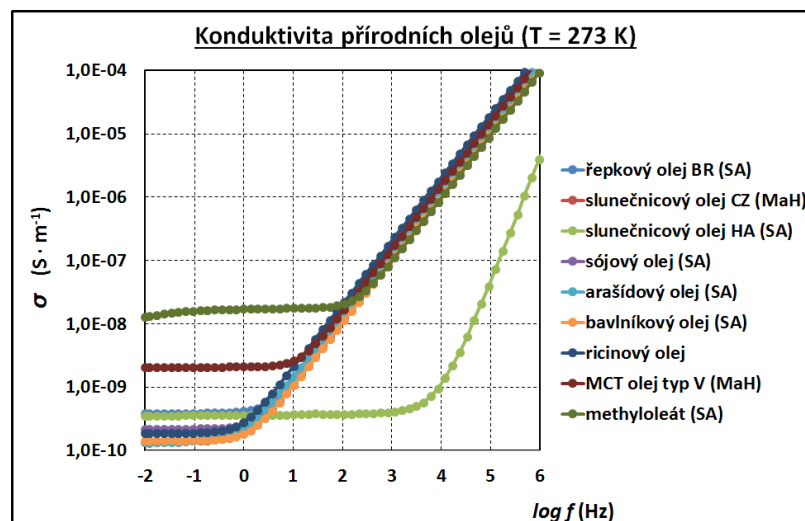
Obr. 4.40 Závislost $\sigma = f(f)$ u minerálních olejů při $T = 273 \text{ K}$



Obr. 4.41 Závislost $\sigma = f(f)$ u biol. rozlož. olejů při $T = 273 \text{ K}$

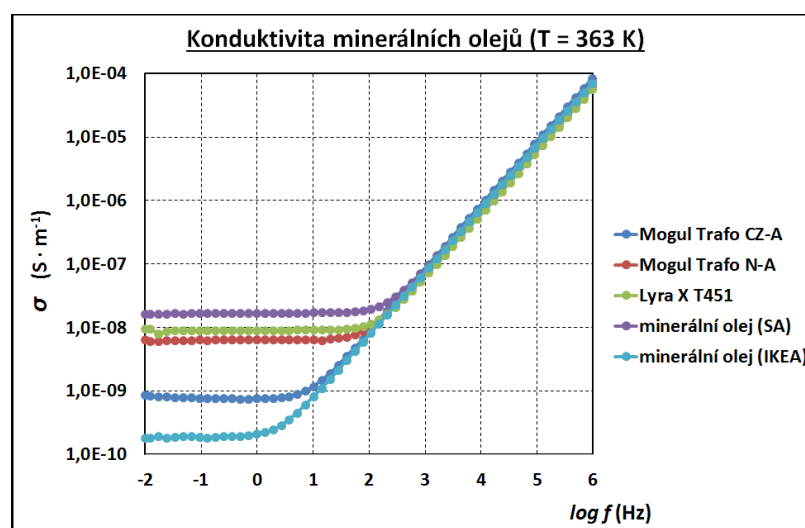
Konduktivita biologicky rozložitelných olejů měla hodnoty konduktivity při frekvenci 10 mHz u oleje HM 46 Hydros $2,67 \cdot 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; Mogul Alpha Nio 68 $5,22 \cdot 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ a Ekolube Cut 80 P $2,39 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Hodnoty konduktivity při této frekvenci 10 mHz jsou vyšší než u minerálních olejů, kde byly hodnoty v rozmezí $1,39 \cdot 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ do $2,04 \cdot 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

Konduktivita přírodních olejů měla při frekvenci 10 mHz a teplotě $T = 273 \text{ K}$ nejnižší hodnotu $1,35 \cdot 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ u arašidového oleje, Výrazně vyšší konduktivitu měly oleje: MCT olej typ V (MaH) $2,05 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ a o řád vyšší methyloleát $1,27 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Tyto dva oleje, slunečnicový olej HA a řepkový olej BR měly vyšší hodnotu konduktivity než zkoumané minerální oleje. Při frekvenci 1 MHz byly hodnoty konduktivity přírodních olejů od $1,00 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ do $3,97 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

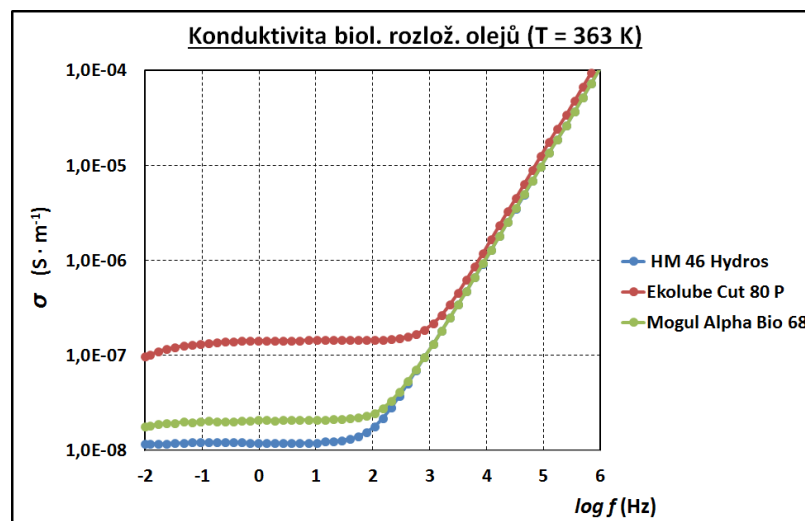
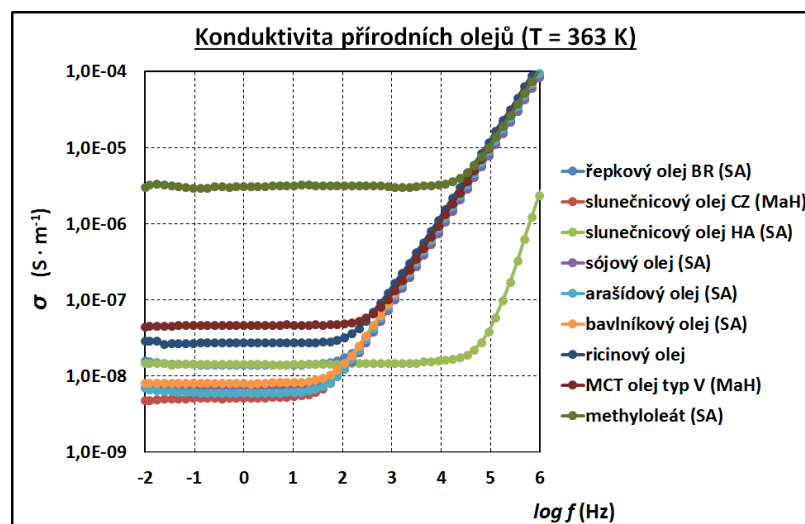
Obr. 4.42 Závislost $\sigma = f(f)$ u přírodních olejů při $T = 273 \text{ K}$

4.4.6 Výsledky konduktivity různých druhů olejů při $T = 363 \text{ K}$

Konduktivita minerálních olejů při teplotě $T = 363 \text{ K}$ a frekvenci 10 mHz byla opět vyšší. Nejmenší hodnota konduktivity byla zjištěna u minerálního oleje (IKEA) a to $1,83 \cdot 10^{-10} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Minerální olej (SA) měl nejvyšší hodnotu konduktivity $1,65 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Při frekvenci 1 MHz byly hodnoty konduktivity minerálních olejů od $5,70 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ do $8,83 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

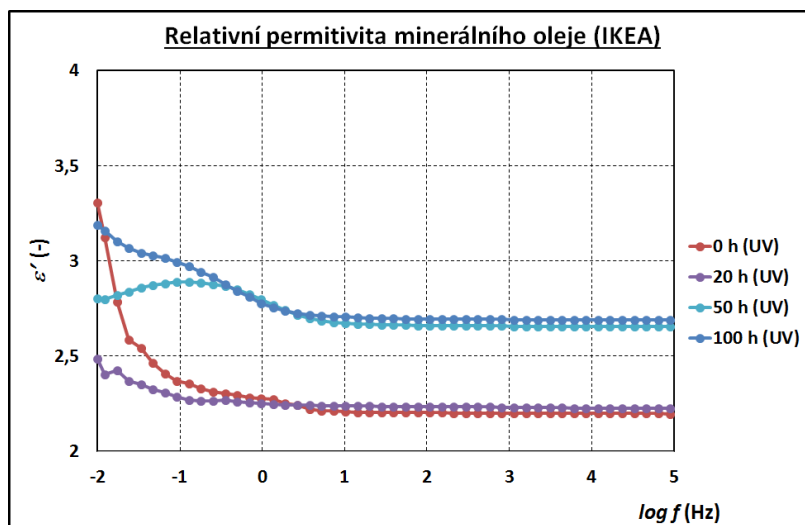
Obr. 4.43 Závislost $\sigma = f(f)$ u minerálních olejů při $T = 363 \text{ K}$

Konduktivita biologicky rozložitelných olejů při teplotě 363 K a frekvenci 10 mHz byla: $1,18 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (HM 46 Hydros), $1,78 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (Mogul Alpha Bio 68) a $9,77 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (Ekololube Cut 80 P). Při frekvenci 1 MHz byly hodnoty konduktivit tyto: $1,03 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (Mogul Alpha Bio 68); $1,04 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (HM 46 Hydros) a $1,33 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (Ekolube Cut 80 P).

Obr. 4.44 Závislost $\sigma = f(f)$ u biol. rozlož. olejů při $T = 363$ KObr. 4.45 Závislost $\sigma = f(f)$ u přírodních olejů při $T = 363$ K

Konduktivita přírodních olejů byla při teplotě 363 K a frekvenci 10 MHz vyšší než u nižších teplot. Hodnoty konduktivity byly od $4,79 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (slunečnicový olej CZ) do $4,51 \cdot 10^{-8} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ (MCT olej Typ V). O několik řádů vyšší hodnotu konduktivity ($3,06 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$) měl methyloleát. Při frekvenci 1 MHz měl nejmenší hodnotu konduktivity slunečnicový olej HA $2,38 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ a nejvyšší hodnotu ricinový olej $1,26 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.

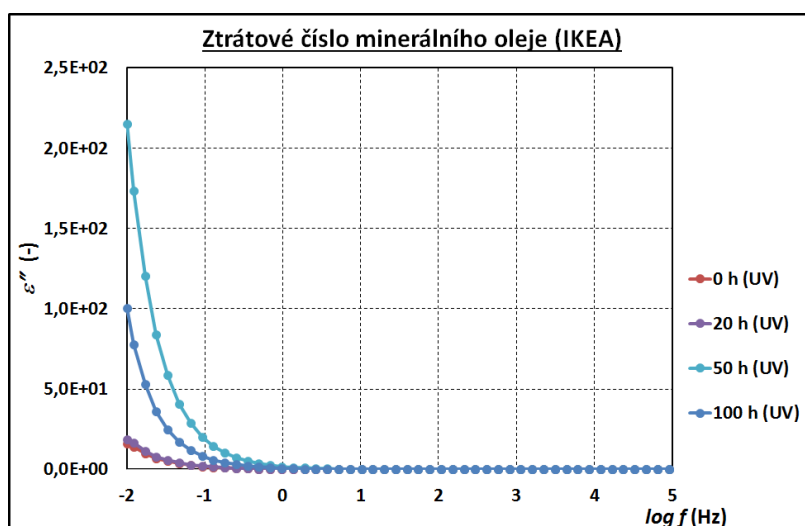
4.4.7 Výsledky změn DRS parametrů minerálního oleje při stárnutí UV zářením: 0, 20, 50 a 100 h



Obr. 4.46 Závislost $\varepsilon' = f(f)$ u minerálního oleje (IKEA) při různé době stárnutí

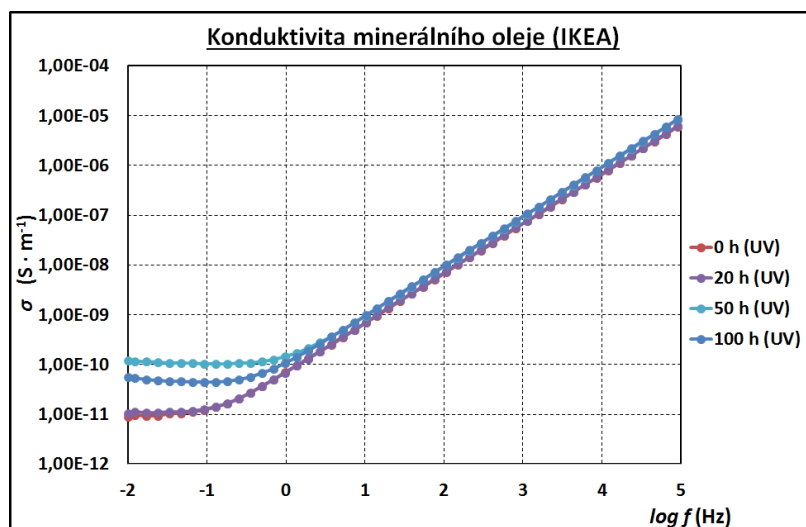
Pro zjištění změn dielektrických parametrů byly zvoleny doby vystavení oleje UV stárnutí s časy 0 (bez stárnutí), 20, 50 a 100 h viz obr. 4.46. První vzorek byl minerální olej (IKEA). Pro stárnutí 0 a 20 h se hodnoty permitivity lišily jen o + 0,03 (při frekvenci 1,1 kHz). Pro stárnutí 50 se hodnota relativní permitivity výrazně zvýšila o + 0,43. Další hodnota stárnutí při 100 h vzrostla minimálně o + 0,03.

Hodnoty ztrátového čísla se pro stárnutí pro 0 a 20 h zvýšila z hodnoty 16,2 na 18,8 (při frekvenci 10 mHz). Pro další dobu stárnutí (50 h) byla hodnota výrazně větší a to 215. Pro nejdelší dobu stárnutí 100 h se hodnoty ztrát snížily na 100 viz. obr. 4.47.



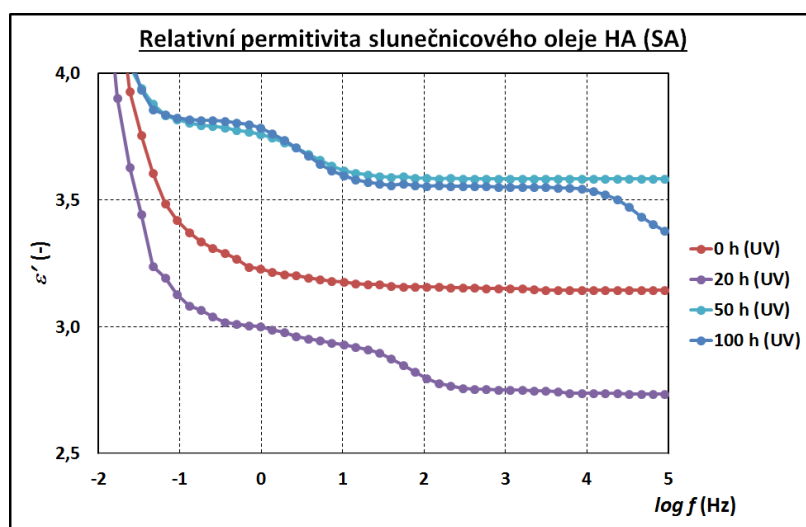
Obr. 4.47 Závislost $\varepsilon'' = f(f)$ u minerálního oleje (IKEA) při různé době stárnutí

Konduktivita minerálního oleje dle doby stárnutí měla hodnotu při frekvenci 10 mHz přibližně $10 \cdot 10^{-14} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ pro stárnutí 0 a 20 h. Hodnota pro stárnutí 50 h se zvýšila na $12 \cdot 10^{-13} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Po dvojnásobné době stárnutí tj. 100h hodnota konduktivity klesla na $5 \cdot 10^{-13} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.



Obr. 4.48 Závislost $\sigma = f(f)$ u minerálního oleje (IKEA) při různé době stárnutí

4.4.8 Výsledky změn DRS parametrů slunečnicového oleje HA (SA) při stárnutí UV zářením: 0, 20, 50 a 100 h

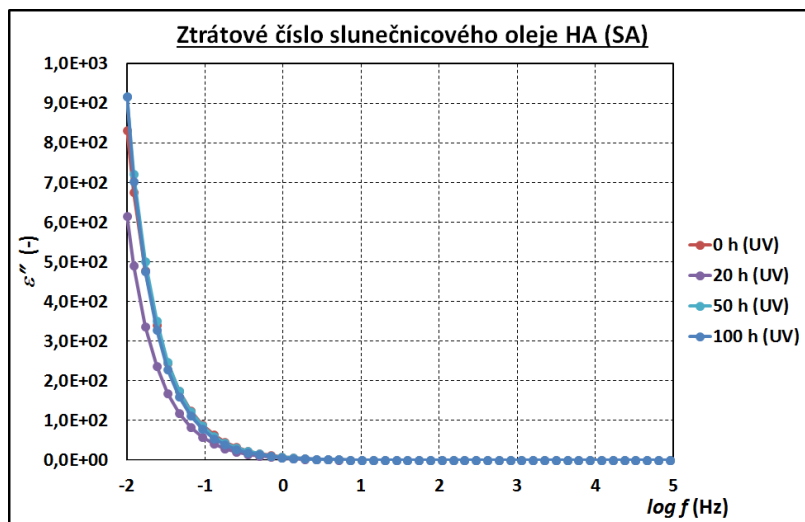


Obr. 4.49 Závislost $\epsilon' = f(f)$ u slunečnicového oleje HA (SA) při různé době stárnutí

Hodnoty permitivity pro stejné doby stárnutí jako u minerálního oleje byly zjišťovány pro vzorek slunečnicového oleje HA (SA). U minerálního olej rozdíl permitivity mezi 0 a 20 h byl pro frekvence 1 Hz minimální (0,03). Zde na obr. 4.49 se hodnota pro stárnutí 0 h podobá průběhu, jaký byl u minerální olejů, ale při následném stárnutí 20 h hodnoty nezůstaly přibližně stejné, ale klesly, např. o 0,25 při 10 Hz a o 0,41 při frekvenci 10 kHz. Při následující době stárnutí 50 h hodnoty relativní permitivity vzrostly (totéž nastalo u minerálních olejů) o 0,44 (při 10 Hz) vůči hodnotě při 0 h. Následující stárnutí s dvojnásobnou dobou tj. 100 h se hodnoty zvýšili minimálně, jen od frekvence 10 kHz začaly klesat.

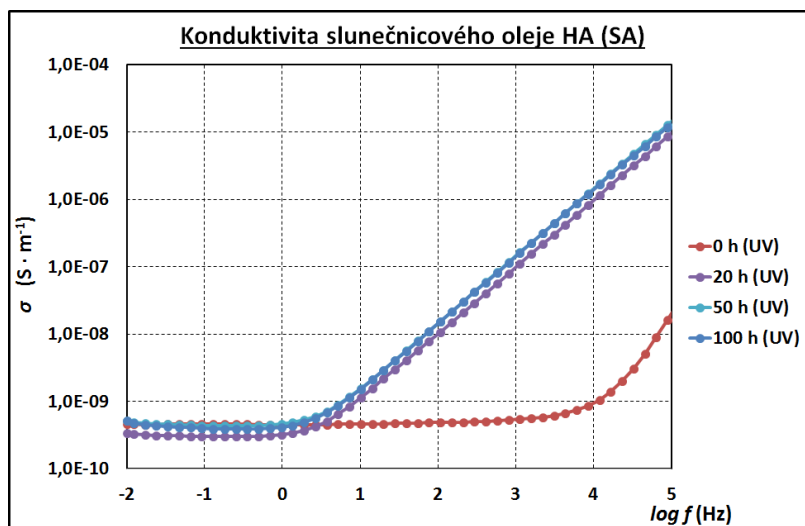
Hodnoty ztrátového čísla vzorku slunečnicového oleje HA (SA) se při frekvenci 10 mHz lišily minimálně v rozmezí od 6,16 do 9,17. Hodnoty pro tuto frekvenci byly pro

stárnutí 0 h 8,32; stárnutí 20 h 6,16; a totožné hodnoty 9,17 pro stárnutí 50 a 100 h. Nejvíce se lišily hodnoty pro stárnutí 20 h, viz fialový průběh v grafu na obr. 4.50. Hodnoty a rozdíly mezi hodnotami při nízkých frekvencích do 1 Hz byly menší než u minerálních olejů.



Obr. 4.50 Závislost $\varepsilon'' = f(f)$ u slunečnicového oleje HA (SA) při různé době stárnutí

Hodnoty konduktivity slunečnicového oleje se výrazně zvýšily až při vystavení UV záření pro 20 h, 50 h a 100 h. Pro stárnutí 0 h byly hodnoty konduktivity při frekvenci 10 kHz výrazně nižší a to $5,4 \cdot 10^{-12} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Hodnoty pro stejnou frekvenci pro následující doby stárnutí byly výrazně vyšší a to v rozmezí od $1,1 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ až $1,6 \cdot 10^{-9} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$. Hodnoty konduktivity se při stárnutí 100 h mírně snížily oproti stárnutí při 50h.



Obr. 4.51 Závislost $\sigma = f(f)$ u slunečnicového oleje HA (SA) při různé době stárnutí

4.4.9 Výpočty vodivosti a aktivačních energií

Hodnoty dielektrických parametrů: relativní permitivity ε' , ztrátového čísla ε'' , ztrátového činitele $\text{tg } \delta$, vodivosti σ a rezistivity ρ jsou důležité parametry pro popis charakteru a chování (odezev) elektricky izolačních tekutin na působení elektrického pole.

Všechny tyto veličiny jsou silně závislé na frekvenci, a také na teplotě, proto jsou v této práci zkoumány vlivy těchto parametrů. V případě, že získané výsledky dielektrických ztrát jsou ovlivněny pouze vodivostním příspěvkem (typický případ obr. 4.8), tak lze vodivost vypočítat pomocí následujícího vztahu:

$$\sigma = \omega \cdot \varepsilon_0 \cdot \varepsilon'' , \quad (23)$$

kde ω je úhlová frekvence a ε_0 je permitivita vakua ($8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$).

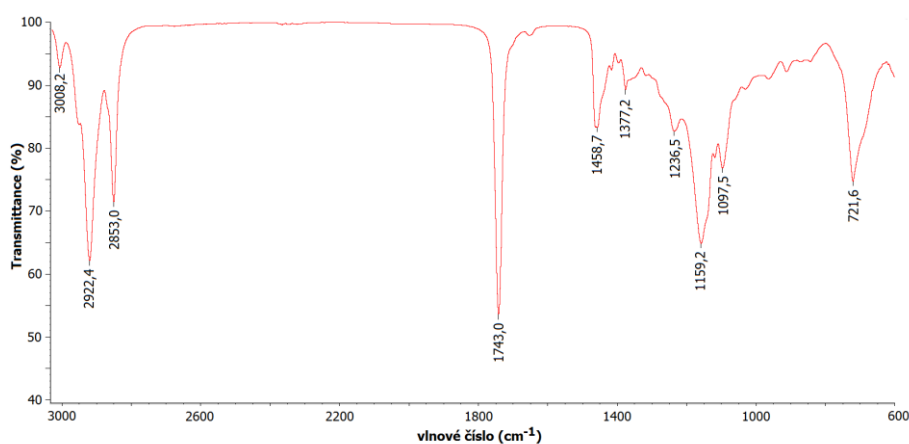
Aktivační energie E_A byla vypočtena na základě předpokladu, že teplotní závislost zkoumaných vzorků a vodivosti splňuje podmínky pro výpočty pomocí Arrheniovy rovnice:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_A}{R \cdot T}} , \quad (24)$$

kde R je univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) a T termodynamická teplota (K).

4.4.10 Vyhodnocení experimentálních měření IČ spekter olejů

Pro vyhodnocování infračerveného spektra kapaliny (obr. 4.52) je nutné znát velikost intenzit průchodu IČ vzorkem a rozsahy pro tři stupně intenzit (silnou, střední, slabou) pro výběr správné vazby a složky v inverzních databázích FTIR (Fourierovy transformace IČ). Po hledání v jedné z těchto databází [57] byly stanoveny tyto výsledky: Pro vrchol s vlnovými čísly 3008,2 (cm^{-1}); 2922,4 a 2853,0 byl zjištěn ve vzorku výskyt složek karboxylových kyselin s vibracemi O-H vazeb. Vlnové číslo 1743 prokázalo výskyt esterů (s vibrací vazeb C=O) ve slunečnicovém oleji a vlnové číslo 1458,7 popisuje výskyt methylových skupin CH_3 s deformačními vibracemi. Vrchol s vlnovým číslem 1236,5 potvrzuje výskyt methylenových můstků a vedlejší vrcholy s vlnovými čísly 1159,2 a 1097,5 jsou způsobeny výskytem vazby O=C-O- CH_3 . Poslední identifikované vlnové číslo 721,6 prokazuje výskyt vibračních vazeb C-C v hlavním řetězci.



Obr. 4.52 IČ spektrum propustnosti vzorku slunečnicového oleje (*Helianthus Annuus*) v závislosti na vlnové délce

5 ZÁVĚR A VLASTNÍ PŘÍNOS AUTORA

Dielektrická relaxační spektroskopie (DRS) se používá pro popis dielektrických vlastností izolačních látek. DRS v této práci byla zaměřena na frekvenční oblast při teplotách od 253 K do 363 K. V práci byly zkoumány především změny parametrů relativní permitivity, ztrátového čísla a konduktivity. V práci byly postupně použity tyto kapalinové elektrodové systémy: Agilent 16452 A a později pro hlavní část práce elektrodový systém BDS 1308. Frekvenční měřicí interval byl zvolen od 10 mHz do 1 MHz z důvodu, že přes veškeré použitelné korekce byly hodnoty od 1 MHz do 40 MHz mimo interval a přes opakovaná měření byly výsledkem jiné hodnoty. Při měření byla použita čtyřvodičová metoda (u obou použitých typů elektrodových systémů) zapojení mezi Alpha analyzérem a heliovým kryostatem Janis. Bylo zjištěno, že nejvhodnější metodou je ohřát vzorek v BDS 1308 na 363 K a poté snižovat teplotu s krokem -30 K po hodnotu 273 K poté ještě byla zkoumán vzorek při 253 K. Opačný způsob dát vzorek chladit a poté ukončit měření na 363 K neměl hodnoty stabilní a hodnoty byly mimo očekávanou křivku hodnot. Teperace a stabilizace teploty vzorku oleje na zvolených (měřených) teplotách byla po dobu 15 minut.

V práci bylo měřeno více vzorků různých olejů, ale do výsledného výběru bylo pro porovnání vybráno pět minerálních, devět přírodních a tři biologicky rozložitelné oleje. Byly měřeny i tyto methylestery: methyllaurát (bod tání 277 K), methyl oleát, methylpalmitát (bod tání 305 – 308 K) a methylstearát (bod tání 310 – 314 K). Palmový olej není do naší zeměpisné šířky použitelný pro venkovní použití v transformátorech, jelikož má bod tání 303 – 313 K. Kokosový olej také není vhodný, jelikož při pokojové teplotě je v tuhé formě (vypadá strukturou jako sádlo). Tyto oleje nejsou, vhodné také proto, že ve společnosti se vyskytují negativní názory na kácení pralesů, aby se vysazovaly palmy kvůli výrobě oleje. Z těchto byl zkoumán a porovnáván s ostatními především methyloleát, jelikož měl teplotu tuhnutí nižší než 253 K. Při teplotě 273 K a frekvenci 1 kHz měly minerální oleje relativní permitivitu kolem 2,2 s odchylkami v řádu několik desetin. Biologicky rozložitelné oleje měly vyšší permitivitu přibližně od 3,3 (Mogul Alpha Bio) do 3,8 (Ekolube Cut 80 P). Přírodní oleje měly pro tutéž teplotu a frekvenci hodnoty od 2,8 (methyloleát) po nejvyšší hodnotu 4,7 (řepkový olej). Byly porovnány dva slunečnicové oleje z různých zdrojů a dle očekávání byly průběhy zjišťované pomocí DRS různé a lišily se výsledky viz. např. závislost konduktivity na frekvenci při teplotě 253 K na obr. 4.39. Ke studiu olejů je nutné znát i jejich chemické složení (mastné kyseliny, aj.) a jejich kvantitu. Proto je v práci i zmíněna metoda IČ spektroskopie včetně popisu, jak se můžou měnit hodnoty maxim na různých vlnočtech. V experimentální části je i spektrogram jednoho zkoumaného slunečnicového oleje HA (SA) včetně popisu.

Inhibitovaný a neinhibitovaný olej Mogul Trafo měly hodnoty přibližně stejné při 253 K a menší relativní permitivitu měl transformátorový olej Lyre X T451. Viditelné relaxační minimum se objevilo jen u neinhibitovaného oleje (Mogul Trafo N-A) při teplotě 253 K (obr. 4.21) a 363 K (obr. 4.23). Při nižších frekvencích 100 mHz až při 1 Hz se hodnoty relativní permitivity lišily výrazně a byly často mnohonásobně větší hodnoty minerálního oleje (IKEA). Jediný minerální olej IKEA měl při teplotě 253 K a 273 K lineární nárůst konduktivity (v log-log souřadnicích). Při 363 K už byl průběh podobný ostatním minerálním olejům. U biologicky rozložitelných olejů se hodnoty relativní permitivity, ztrát a konduktivity výrazně nelišily ve frekvenčním pásmu 1 Hz až 1 MHz a nebylo nalezeno

žádné relaxační maximum. U přírodních olejů byla zjištěna nejvyšší relativní permitivita u řepkového oleje. Porovnávané slunečnicové oleje měly odchylky hodnot u relativní permitivity a ztrátového čísla minimální. Velké rozdíly mezi nimi byly v průběhu závislosti konduktivity na frekvenci při všech teplotách od 253 K do 363 K. Zkoumaný methyloleát oproti ostatním přírodním olejům měl výrazně větší ztrátové číslo i konduktivitu při 253 K a 363 K (při teplotě 273 K nebyl rozdíl tak patrný). Viditelné relaxační maximum bylo zjištěno u řepkového oleje při teplotě 253 K a 273 K. U teploty 363 K už nebylo relaxační maximum patrné.

Některé oleje lze jako minerální aditivovat a posouvat jejich bod tuhnutí a další důležité dielektrické parametry. Pro diagnostiku stavu (stárnutí) oleje je nutné také znát jeho stav a jak se změnilo chemické složení oproti původnímu (novému vzorku); proto je vhodné do diagnostiky zařadit IČ spektroskopii a jiné diagnostické metody jako plynová nebo kapalinová chromatografie. Bylo prokázáno, že dva slunečnicové oleje se liší především v hodnotách konduktivity. Jako vhodný analog nedoporučuji čistý methyloleát (příliš velké rozdíly parametrů) a slunečnicový olej HA. Jako vhodná náhrada dle výsledků DRS lze použít všechny tři biologicky rozložitelné oleje (hodnoty konduktivity blízké průběhem i hodnotami jako u minerálních olejů). Z přírodních olejů lze doporučit jako analog slunečnicový olej (který se chemicky a hodnotami DRS blíží slunečnicovému oleji označenému CZ), sójový, arašídový a bavlníkový olej. Ricinový olej má vhodné dielektrické parametry, ale má velmi velkou viskozitu, a tak by měl velké nároky na konstrukci transformátoru. Při návrhu a použití přírodních olejů jako izolačních médií musí být zohledněno, že mají vyšší hustotu než minerální oleje, a případně pro ně použít aditiva.

Hlavními novými poznatky zjištěnými v průběhu prací jsou tyto: zkoumané biologicky rozložitelné oleje mají hodnoty konduktivity blízké hodnotám minerálních olejů při $T = 253$ K; jako alternativu (náhradu) nelze použít čistý methyloleát (výrazně vyšší konduktivita a ztráty oproti ostatním přírodním olejům); a MCT olej má vyšší ztráty a s ohledem na bod tuhnutí není vhodný pro naše klimatické pásmo; hodnoty DRS stejného druhu oleje vyrobeného z různých semen slunečnice má vliv na DRS parametry, které ovlivňuje různý poměr MK v oleji; přírodní oleje mají o něco vyšší hodnoty relativní permitivity při 273 K od 2,74 do 3,8 (ricinový 4,7) oproti minerálním olejům, které měly hodnoty od 2,2 do 2,7.

Použitá literatura

Jednotlivé zdroje jsou citovány dle aktuální normy ČSN ISO 690, která vstoupila v platnost 1. dubna 2011. Pro tyto účely byl využit generátor citací podporovaný VUT v Brně, který je dostupný na webových stránkách <http://www.citace.com>.

- [1] THOMAS, P., S. SRIDHAR a K.R. KRISHNASWAMY. Synthesis and evaluation of oleic acid esters as dielectric liquids. *Conference Record of the 1996 IEEE International Symposium on Electrical Insulation* [online]. IEEE, 1996, , 565-568 [cit. 2020-12-31]. ISBN 0-7803-3531-7. Dostupné z: doi:10.1109/ELINSL.1996.549408
- [2] SUCHÝ, P., STRAKOVÁ, E., HERZIG, I. *Kvalita rostlinných olejů a jejich význam z hlediska zdraví zvířat a možnosti ovlivnění nutriční hodnoty potravin živočišného původu*. Výzkumný ústav živočišné výroby, v.v.i., listopad 2008, Praha.
- [3] BLAŽEK J., RÁBL V.: *Základy zpracování a využití ropy*. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. Str. 009. ISBN 80-7080-619-2
- [4] *Zásoby ropy: Zásoby ropy ve světě 2011* [online]. [cit. 2017-05-11]. Dostupné z: www.ropa.cz Ropný zlom a dodávky ropy – Ondřej Martínek
- [5] MARTÍNEK, O. *Ropný zlom a dodávky ropy do České republiky* [online]. 2010 [cit. 2020-12-31]. Dostupné z: https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/28592/BPTX_2008_2_11230_0_17463_0_86994.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Bakalářská práce. UK Praha Fakulta sociálních věd. Vedoucí práce PhDr. Michael Romancov, Ph.D.
- [6] MAXA, D. *Základy výroby minerálních olejů* [online]. [cit. 2017-05-11]. Dostupné z: <http://www.petroleum.cz/zpracovani/zpracovani-ropy-34.aspx>
- [7] KOKOŠKA, M. *Elektrická pevnost kapalných izolantů jako diagnostický parametr* [online]. 2016 [cit. 2017-05-11]. Dostupné z: <http://hdl.handle.net/11025/23136>. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni. Vedoucí práce Hornak Jaroslav, Ing.
- [8] MUSIL, P. *Modelování spolehlivosti a životnosti elektrických zařízení pomocí statistických modelů* [online]. 2015 [cit. 2020-12-31]. Dostupné z: https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/18853/1/Bakalarska%20prace_Musil.pdf. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni. Vedoucí práce Souček Jakub, Ing.
- [9] SEKANINA, Z. *Historie a současnost těžby ropy na jižní Moravě* [online]. 2009 [cit. 2017-05-11]. Dostupné z: https://geography.upol.cz/soubory/studium/bp/2009-rg/2009_Sekanina.pdf. Bakalářská práce. UP Olomouc, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce RNDr. Tatiana Mintálová, Ph.D.
- [10] MAJLING, E. *Těžba ropy a zemního plynu v České republice – historie a současnost* [online]. 2016, 19. prosince 2016 [cit. 2017-05-11]. Dostupné z: <https://oenergetice.cz/ropa/tezba-ropy-a-zemniho-plynu-v-ceske-republice-historie-a-soucasnost>
- [11] LIŠKA, M. *Situační a výhledová zpráva: olejniny* [online]. Praha: Ústav zemědělské ekonomiky a informací, 2018 [cit. 2020-06-22]. ISSN 1211-7692. Dostupné z: http://eagri.cz/public/web/file/626106/SVZ_Olejny_12_2018.pdfSVZ_Olejny_12_2018.pdf

- [12] KOVACSOVÁ, K. *Charakteristika rostlinných olejů uplatňovaných v kosmetice* [online]. 2012 [cit. 2019-02-09]. Dostupné z: https://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/24171/kovacsov%C3%A1_2013_bp.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Bakalářská práce. UTB Zlín - Fakulta technologická. Vedoucí práce Ing. Jana Pavlačková, Ph.D.
- [13] VINKLEROVÁ, K. *Vlastnosti a využití atypických rostlinných olejů* [online]. 2013 [cit. 2019-02-09]. Dostupné z: https://theses.cz/id/dftgo7/Vlastnosti_a_vyuit_atypickch_rostlinnch_olej_FINLN_VERZE.pdf. Bakalářská práce. UTB Zlín - Fakulta technologická. Vedoucí práce Doc. Ing. Věra Kašpárková, CSc.
- [14] SLOVÁČKOVÁ, L. *Zastoupení mastných kyselin v netradičních olejích* [online]. 2013 [cit. 2020-12-31]. Dostupné z: <https://digilib.k.utb.cz/handle/10563/23687>. Diplomová práce. UTB Zlín - Fakulta technologická. Vedoucí práce Ing. Ladislava Mišurcová, Ph.D.
- [15] KOVAČÍKOVÁ, B. *Problematika stabilizace tukových základů kosmetických přípravků* [online]. 2008 [cit. 2019-02-09]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace?zp_id=10707. Bakalářská práce. VUT - Fakulta chemická. Vedoucí práce Ing. Jana Zemanová, Ph.D.
- [16] *Biologicky rozložitelná maziva (biomaziva)* [online]. TECH MEDIA PUBLISHING, s.r.o, 8. srpna 2013 [cit. 2020-08-19]. Dostupné z: <http://www.techmagazin.cz/954>
- [17] MCSHANE, C.P. *Vegetable-oil-based dielectric coolants*. IEEE Industry Applications Magazine. roč. 8, č. 3, s. 34-41. ISSN 10772618. DOI: 10.1109/2943.999611.
- [18] OOMMEN, T.V. *Vegetable oils for liquid-filled transformers*. IEEE Electrical Insulation Magazine. roč. 18, č. 1, s. 6-11. ISSN 0883-7554. DOI: 10.1109/57.981322.
- [19] THERMO SCIENTIFIC. *Molecular spectroscopy: Smart iTR*. 2 s. [cit. 22. 4. 2012]. Dostupné z: <https://static.thermoscientific.com/images/D10775~.pdf>
- [20] TOMANCOVÁ, M. *Stanovení spektra mastných kyselin ve vybraných potravinářských olejích*. České Budějovice, 13. srpna 2012. Dostupné z: <http://theses.cz/id/7q6yuy/>. Bakalářská práce. Zdravotně sociální fakulta - Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích. Vedoucí práce Jiří Špička.
- [21] *Výzkum výroby biopaliva z odpadních živočišných tuků* [online]. Praha: Výzkumný ústav potravinářský Praha, 2009 [cit. 2019-02-09]. Dostupné z: <https://biom.cz/upload/6e01d6d4c4835ec93cda508772f3bf6e/vzkum-vroby-biopaliva-z-odpadnch-ivoinch-tuk.pdf>
- [22] *Příprava a charakterizace bionafty*. Fakulta technologie ochrany prostředí - Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 7 s. [cit. 22. 4. 2012]. Dostupné z: http://cesmina.vscht.cz/trp/data/soubory/57_prip_rava-a-charakterizace-bionafty.pdf
- [23] VŠCHT V PRAZE. *Lipidy: chemie potravin - cvičení*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Praha, 24 s. [cit. 25. 4. 2012]. Dostupné z: http://web.vscht.cz/dolezala/CHPC/6_Lipidy_cviceni.pdf
- [24] NOVOTNÁ, K. *Chemické složení a vlastnosti olivového oleje*. Zlín, 31. května 2009. Dostupné z: <http://dSPACE.k.utb.cz/handle/10563/9084>. Bakalářská práce. Fakulta technologická – Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Jan Hrabě.

- [25] MONTERO DE ESPINOSA, Lucas a Michael A.R. MEIER. *Plant oils: The perfect renewable resource for polymer science?!*. European Polymer Journal. roč. 47, č. 5, s. 837-852. ISSN 00143057. DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2010.11.020.
- [26] HANÁK, M. *Studium vlastností transformátorového oleje* [online]. Ostrava, 2009 [cit. 2020-12-31]. Dostupné z: http://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/71411/HAN304_FS_N2301_2303T002_2009.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Diplomová práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava. Vedoucí práce Doc. Ing. Jitka Podjuklová, CSc.
- [27] *Speciální transformátory* [online]. Znojmo [cit. 2020-06-12]. Dostupné z: <https://transformatory.cz/nove-transformatory>
- [28] KEMPA, M. *Elektrické zkoušky v diagnostice transformátorů*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2009. 43 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Martina Šimková.
- [29] KNEBL, J. *Analýza poruch olejových transformátorů* [online]. Brno, 2015 [cit. 2020-12-31]. Dostupné z: <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/39069/final-thesis.pdf?sequence=9&isAllowed=y>. Diplomová práce. VUT - Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Ing. Petr Dohnal, Ph.D.
- [30] PALKO, R. *Teoretický rozbor elektrického průrazu* [online]. Plzeň, 2012 [cit. 2020-12-31]. Dostupné z: https://portal.zcu.cz/StagPortletsJSR168/PagesDispatcherServlet?pp_destElement=%23ssSouboryStudentuDivId_332&pp_locale=cs&pp_reqType=render&pp_portlet=souboryStudentuPagesPortlet&pp_page=souboryStudentuDownloadPage&pp_nameSpace=G602506&soubidno=18442. Diplomová práce. Západočeská univerzita v Plzni - Fakulta elektrotechnická. Vedoucí práce Doc. Ing. Pavel Trnka, Ph.D.
- [31] *Zkoušení elektrické pevnosti izolačních olejů transformátorů* [online]. 15. listopad 2010 [cit. 2020-08-19]. Dostupné z: <http://www.etm.cz/index.php/etm/starsi/39-meraky/564-zkouseni-elektricke-pevnosti-izolanich-oleju-transformatoru>
- [32] *HZSZ-3 Automatický transformátorový olej Celkový počet kyselin Tan Tester* [online]. [cit. 2020-08-18]. Dostupné z: <http://cz.electric-test.com/transformer-oil-tester/acid-value-tester/hzsz-3-automatic-transformer-oil-total-acid.html>
- [33] *Odběry vzorků olejů z transformátoru* [online]. Trafo CZ [cit. 2020-08-19]. Dostupné z: <https://www.trafocz.cz/odbery-vzorku-oleju-z-transformatoru.html>
- [34] SPOHNER, M. *Diagnostika perspektivních elektroizolačních kapalin*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Frk, Ph.D.
- [35] DVOŘÁK, L. *Vlastnosti tekutin*. Ostrava, 2010. 62 s. Syllabus předmětu. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, Fakulta strojní, Katedra hydromechaniky a hydraulických zařízení.
- [36] VAŠMUCIUS, A. *Oleje aplikovatelné ve výkonových transformátorech* [online]. 2012 [cit. 2020-12-31]. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni - Fakulta elektrotechnická. Vedoucí práce Ing. Jan Dončuk.
- [37] SARČÁKOVÁ, E. *Regenerace olejů* [online]. Ostrava, 2011 [cit. 2020-12-31]. Dostupné z: http://dspace.vsb.cz/bitstream/handle/10084/86820/SAR059_HGF_B2102_3904R022_2011.pdf?sequence=1&isAllowed=y. Bakalářská práce. Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava - Hornicko-geologická fakulta. Vedoucí práce Doc. Ing. Vladimír Čablík, Ph.D.

- [38] Lipr KOZÁK, O. *Přehled olejů a jejich inženýrských aplikací* [online]. Brno, 2015 [cit. 2020-12-31]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=101113. Bakalářská práce. VUT - Fakulta strojního inženýrství. Vedoucí práce Ing. PETR ŠPERKA, Ph.D. 002 Přehled olejů a jejich ing. Aplikací Kozák Ondřej
- [39] TRNKA, P a R POLANSKÝ. *Tepelné stárnutí izolačního systému olej-papír* [online]. Plzeň, 2007, 5 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: <https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/389/1/r0c1c13.pdf003>
- [40] MAKÓWKA, T. *Diagnostika vlastností elektroizolačních kapalin* [online]. Brno, 2010 [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=28700. Diplomová práce. VUT - Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií. Vedoucí práce Ing. Martin Frk, Ph.D.
- [41] DAVYDOV, V.G. a O ROIZMAN. *Stanovení obsahu vody ve výkonových transformátorech* [online]. Monashova univerzita - Austrálie [cit. 2020-12-04]. Dostupné z: https://automa.cz/cz/casopis-clanky/stanoveni-obsahu-vody-ve-vykonovych-transformatorech-2005_11_30789_2704/
- [42] MENTLÍK, V. *Dielektrické prvky a systémy*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2006, 235 s. ISBN 80-7300-189-6.
- [43] Relative permittivity – Dielectric Constant. *Capacitance Measurements*. Mdc-europe.com. Dostupné z: http://www.engineeringtoolbox.com/relative-permittivity-d_1660.html
- [44] KANIA, P. *INFRAČERVENÁ SPEKTROMETRIE* [online]. Praha: VŠCHT Praha, , 41 [cit. 2013-04-25]. Dostupné z: <https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>
- [45] KOPLÍK, R. *Infračervená spektrometrie* [online]. Praha: VŠCHT Praha, Ústav analýzy potravin a výživy, 25 [cit. 2019-08-27]. Dostupné z: https://web.vscht.cz/~koplikr/IR_4.pdf
- [46] HAVRDOVÁ, Z. *Analýza obsahu olejů ve vybraných druzích semen* [online]. Liberec, 2012 [cit. 2020-12-31]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/7560238-Analyza-obsahu-oleju-ve-vybranych-druzich-semen-analysis-of-oil-content-in-selected-seeds.html>. Bakalářská práce. TU Liberec - Fakulta přírodovědně-humanitní a pedagogická. Vedoucí práce Mgr. Irena Šlamborová, Ph.D.
- [47] HÁJEK, J. *Využití infračervené spektrofotometrie pro sledování změn při oxidaci řepkového oleje* [online]. 1998, , 7 [cit. 2020-12-17]. Dostupné z: <https://docplayer.cz/14088755-Obsah-1-uvod-chem-listy-92-434-440-1998-vyuziti-infracervene-spektrofotometrie-pro-sledovani-zmen-pri-oxidaci-repkoveho-oleje.html>
- [48] RACEK, S. *Využití infračervené spektrometrie v rámci Hasičského záchranného sboru*. Brno, 2012. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. Vedoucí práce Doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
- [49] PROKOPEC, Vadym. *Postup při interpretaci vibračních spekter neznámého vzorku* [online]. Praha: VŠCHT Praha, 2017, 2017, , 6 [cit. 2019-08-27]. Dostupné z: https://web.vscht.cz/~prokopev/semestralniPraceI/Prirucka_interpretace_IC.pdf
- [50] Meander ~ Lab facilities. *Agilent 4284A Precision LCR Meter*. Agilent. [cit. 24. 4. 2012]. Dostupné z: http://meander.uowm.gr/lab_facilities.html

- [51] 16452-90000.pdf. *Agilent 16452A Liquid Test Fixture Operation and Service Manual*. Agilent. 77 s. [cit. 10. 4. 2012]. Dostupné z: <http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/16452-90000.pdf>.
- [52] Ekolube CUT 80P. *Biologicky odbouratelné produkty - Ekolube CUT 80P*. Ekolube. [cit. 11. 4. 2012]. Dostupné z: <http://www.ekolube.cz/p/ekolube-cut-80-p-1-1-nalevany--938>
- [53] MOGUL ALFA BIO. *MOGUL ALFA BIO – Technické informace*. Paramo. [cit. 12. 4. 2012]. Dostupné z: http://eshop.paramo.cz/data/VyrobkovaDokumentace/ti_alfa_bio.pdf
- [54] SIGMA-ALDRICH CO. [online]. [cit. 2013-04-28]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/analytical-chromatography/analytical-standards.html>
- [55] Bds1308_09.pdf. *Liquid Sample Cells BDS 1308 and BDS 1309 - Owner's Manua*. Novocontrol Technologies. 12 s. [cit. 18. 4. 2012] Dostupné z: http://novocontrol.de/dwnld/Bds1308_09.pdf.
- [56] HUBAČ, R. *Širokopásmová dielektrická spektroskopie jako moderní diagnostická technika pro hodnocení dielektrických vlastností pevných a kapalných elektroizolačních materiálů* [online]. Plzeň, 2020 [cit. 2020-12-18]. Dostupné z: https://dspace5.zcu.cz/bitstream/11025/41855/1/Robert_Hubac_BP2020.pdf. Bakalářská práce. Západočeská univerzita v Plzni - Katedra aplikované elektroniky a telekomunikací. Vedoucí práce Ing. Petr Kadlec, Ph.D.
- [57] Spectroscopic Tools. *Spectroscopic Tools – Science and Fun Pages*. [cit. 29.4.2012]. Dostupné z: <http://science-and-fun.de/tools/>

Životopis autora**Ing. Milan Spohner**

Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií
 Vysoké učení technické v Brně
 Technická 10
 616 00 Brno

Tel.: +420 541 146 030

E-mail:

xspohn00@stud.feec.vutbr.cz (pracovní během
 magisterského studia)

meevzyf@gmail.com (osobní - trvalý)

Současná pozice

2011 – dosud

Na UFYZ viz web:

http://www.ufyz.feec.vutbr.cz

Kvalifikace

2005 – 2009

Dosažení titulu Bc. v oboru Mikroelektronika a technologie, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT v Brně.

2009 – 2011

Dosažení titulu Ing. v oboru Elektrotechnická výroba a management, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, VUT v Brně.

2011 – dosud

Student prezenčního a kombinovaného doktorského studijního programu „Fyzikální elektronika a nanotechnologie“ na Fakultě elektrotechniky a komunikačních technologií VUT v Brně.

2012

Úspěšné ukončení kurz pro Doplnující pedagogické studium

2018

Akreditovaný kurz:

Trenér bojových umění II. Třídy (MŠMT - akreditace č. 128/2017-50)

Profesní kariéra

2011 – dosud

Zaměstnanec a doktorand UFYZ, FEKT VUT v Brně.

2012 – 2013

Technicko hospodářský pracovník (UFYZ, FEKT VUT v Brně), projekt SIX (Sensor, Information and Communication Systems).

2014 – 2016

Zaměstnanec UFYZ

2016 - dosud

Zaměstnanec UFYZ s rozšířenou působností a specializací jako laboratorní technik a správce laboratoří UFYZ

PROFESNÍ AKTIVITY

Dvouměsíční stáž na School of Electronic, Electrical and Computer Engineering, University of Birmingham, Birmingham, UK. V termínu 20.1-24.3.2014.

Školení u firmy Nicolet na ovládání, používání a zpracování výsledků z IČ spektrometru Nicolet.

Řešitel, vedoucí a odborný garant fakulní soutěže Merkur perFEKT Challenge 2017, 2018, 2019 (viz: http://www.feec.vutbr.cz/merkur/podklady/2017_Nakladak_pohaneny_dynamem.pdf).

Garant a vedoucí projektu, řešení, vizualizace a pro akci mateřské Fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií za UFYZ pro Noc vědců 2017 s tématem: *Mobilita – Svět je v pohybu*.

Garant a vedoucí projektu, řešení, vizualizace a pro akci mateřské Fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií za UFYZ pro Noc vědců 2018 s tématem: *100 let české vědy*.

Garant a vedoucí projektu, řešení, vizualizace a pro akci mateřské Fakulty elektrotechniky a komunikačních technologií za UFYZ pro Noc vědců 2019 s tématem: *Šetrně k planetě*.

Publikující člen v rámci mezinárodní skupiny: IEEE – DEIS (Dielectrics and Electrical Insulation Society Membership).

Projekty řešené autorem**Spoluřešitel**

2012 – 2013

Doktorský grant „*Diagnostika defektů v materiálech za použití nejnovějších defektoskopických metod*“, GD102/09/H074.

2014 – 2017

Specifický výzkum s názvem „*Rozvoj pokročilých metod pro diagnostiku elektrotechnických materiálů a součástek*“, FEKT-S-14-2240.

Produkty autora

Spoluřešitel

2012	<i>Modul zónové regulace vytápění malého topného systému.</i> Typ produktu: funkční vzorek.
2013	<i>Software měření charakteristik LED diod.</i> Typ produktu: software.
2013	<i>Regulator vodního chlazení KOH; Regulátor vodního chlazení KOH.</i> Typ produktu: funkční vzorek.
2013	<i>Software pro testování kvality kondenzátorů v provozních podmínkách.</i> Typ produktu: software pro měření (LabVIEW).
2014	<i>Software pro určení kapacity kondenzátorů na základě měření jejich vybíjecí charakteristiky.</i> Typ produktu: software pro měření (LabVIEW).

Důležité publikace disertanta

2012	SPOHNER, M.; FRK, M.; LIEDERMANN, K. <i>Study of electrical and rheological properties of natural and other oils.</i> In International Symposium on Electrical Insulation. Conference Record of IEEE International Symposium on Electrical Insulation. 1. Puerto Rico: Tzem, 2012. s. 30-33. ISBN: 978-1-4673-0488-7. ISSN: 0164-2006.
	SPOHNER, M. <i>Study of properties of electrical insulating oils and components of natural oils.</i> In Proceedings of the 16th International Scientific Student Conference POSTER 2012. Acta Polytechnica. Printmedia, Oderská 333/5, 196 00 Prague 9, Czech Republic: Czech Technical University in Prague, 2012. s. 100-105. ISBN: 978-80-01-05043-9. ISSN: 1210-2709.
2013	SPOHNER, M.; LIEDERMANN, K.; KLAMPÁR, M. Electrical properties of natural oils and methyl esters of their constitutive fatty acids. In IEEE Catalog Number CFP13EEI-USB. 2013. s. 135-140. ISBN: 978-1-4673-4739-6.
2016	SPOHNER, M. <i>Study of the dielectric properties of vegetable oils and their constituents.</i> In DEMISEE 2016 - Proceedings of International Conference. Papradno, Slovakia: IEEE, 2016. s. 16-19. ISBN: 978-1-5090-1248-0.
2017	SPOHNER, M. Dielectric Properties of Natural Oils from Different Oilseeds. In Proceedings of the 23rd Conference STUDENT EEICT 2017. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních, 2017. s. 640-644. ISBN: 978-80-214-5496-5.

Citace publikací článků disertanta**Řešitel**

- 2013 SPOHNER, M.; *Study of properties of electrical insulating oils and components of natural oils* → Sucipto, Djatna, T., Irzaman, Tun Tedja, I., Fauzi, A.M. *Application of electrical properties to differentiate lard from tallow and palm oil* (2013) Media Peternakan, 36 (1), pp. 32-39.
- 2014 SPOHNER, M.; FRK, M.; LIEDERMANN, K.; *Study of electrical and rheological properties of natural and other oils* → Ulrych, J., Svoboda, M., Polansky, R. Pihera, J. *Dielectric analysis of vegetable and mineral oils*. IEEE 18th International Conference on Dielectric Liquids.
- SPOHNER, M.; *Study of properties of electrical insulating oils and components of natural oils;"* → Edilene Assunção da Silva*; Vinicius Jessé Rodrigues de Oliveira; Maria Luisa Braunger; Carlos José Leopoldo Constantino; Clarissa de Almeida Olivati. *Poly(3-octylthiophene)/stearic Acid Langmuir and Langmuir-Blodgett films: Preparation and characterization*
- 2015 SPOHNER, M.; FRK, M.; LIEDERMANN, K.; *Study of electrical and rheological properties of natural and other oils* → Stevan, S.L., Jr., Paiter, L., Galvão, J.R., Roque, D.V., Chaves, E.S. *Sensor and methodology for dielectric analysis of vegetal oils submitted to thermal stress*
- SPOHNER, M.; FRK, M.; LIEDERMANN, K.; *Study of electrical and rheological properties of natural and other oils* → Kamal, M.S.A., Bashir, N.aEmail Author, Ahmad, M.H, Bamalli, Z *Dielectric properties and oxidation stability assessment of vegetable-based oils as insulation for power transformers,*
- SPOHNER, M.; *Study of properties of electrical insulating oils and components of natural oils;* → Sindhuja, K. , Srinivasan, M *Enhancement of critical characteristics of natural esters based insulating fluids using nanoparticles for transformer applications - International Journal of Applied Engineering Research Volume 10, Issue 20, 2015, Pages 15437-15443*
- 2016 SPOHNER, M.; FRK, M.; LIEDERMANN, K.; *Study of electrical and rheological properties of natural and other oils* → Ulrych, J., Mentlik, V. *Dielectric properties of sunflower, rapeseed and commonly used mineral oil* (2016) 2016 17th International Scientific Conference on Electric Power Engineering, EPE 2016.
- SPOHNER, M.; *Study of properties of electrical insulating oils and components of natural oils* → Karthik, R., Raymon, A. *Effect of silicone oxide nano particles on dielectric characteristics of natural ester*

- 2017 SPOHNER, M.; FRK, M.; LIEDERMANN, K.; *Study of electrical and rheological properties of natural and other oils*; → Ulrych, J., Totzauer, P., Mentlík, V. – *Dielectric properties of modified natural ester-Perspective electrical insulating liquid* (Conference Paper)
- SPOHNER, M.; *Study of properties of electrical insulating oils and components of natural oils*; → Dao, T., Phung, B. T. *A study of hot-spot localization in distribution transformers*(Conference Paper)
- SPOHNER, M.; *Study of properties of electrical insulating oils and components of natural oils*; → Nik Pauzi, N. N. P., Ahmad Hazmi, A.S., Abdul Aziz, H., Abu Bakar, Z., Idris, Z. -- *Frequency response and activation energy of palm-fatty acids at microwave region*(Article)
- SPOHNER, M." *Study of properties of electrical insulating oils and components of natural oils*; → Rahmawati, Djatna, T., Noor, E., Irzaman *An identification and characterization of biodiesel fatty acid based by using dielectric sensor*
- 2018 SPOHNER, M.";*Study of properties of electrical insulating oils and components of natural oils*;"Simulation on the conditions affecting partial discharge initiation in microbubble immersed in dielectric liquid - -- Mukhtaruddin, A., Isa, M., Noor, M.M., (...), Rohani, M.N.K.H., Ain, M.F.
- SPOHNER, M.";*Study of the dielectric properties of vegetable oils and their constituents*;"Fast electric control of the droplet size in a microfluidic T-junction droplet generator --- Shojaeian, M., Hardt, S.
- 2019 SPOHNER, M.";*Study of the dielectric properties of vegetable oils and their constituents*;"Electric field mediated von Kármán vortices in stratified microflows: Transition from linear instabilities to coherent mixing - Dutta, S.a, Ghosh, A.b, Pattader, P.S.G.a,b, Bandyopadhyay, D.
- SPOHNER, M.";*Study of properties of electrical insulating oils and components of natural oils*;"Effects of Molecular Structure on the Physical, Chemical, and Electrical Properties of Ester-Based Transformer Insulating Liquids - Raof, N.A., Yunus, R., Rashid, U., Azis, N., Yaakub, Z.
- SPOHNER, M.";*Study of properties of electrical insulating oils and components of natural oils*;"Effects of Molecular Structure on the Physical, Chemical, and Electrical Properties of Ester-Based Transformer Insulating Liquids - Raof, N.A., Yunus, R., Rashid, U., Azis, N., Yaakub, Z.
- SPOHNER, M.";*Study of the dielectric properties of vegetable oils and their constituents*;"Ultra-Precision Liquid Level Sensing Using Impedance Spectroscopy and Data Analytics - Kashyap, B., Sestok, C.K., Dabak, A.G., Ramaswamy, S., Kumar, R.
- 2020 SPOHNER, M.";*Study of dielectric properties of mineral oils and natural oils and methyl esters of natural oils*;"Integrated Capsule System For Gastrointestinal PH Triggered Sampling And Sensing - Integrated

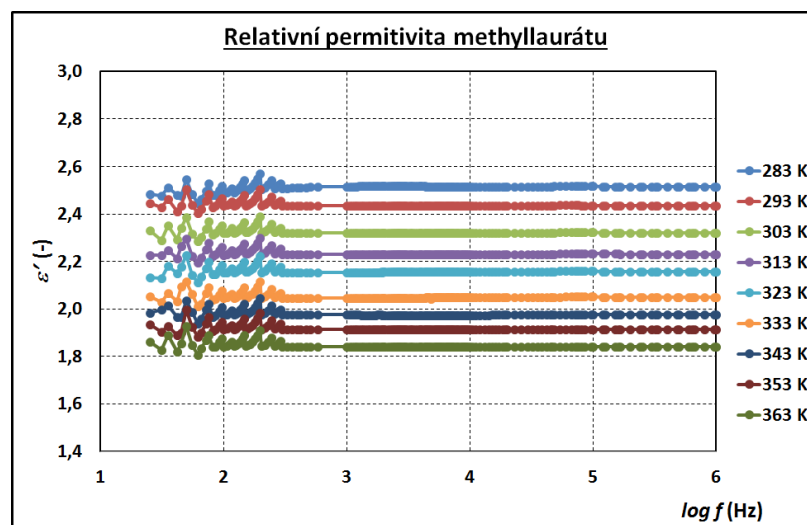
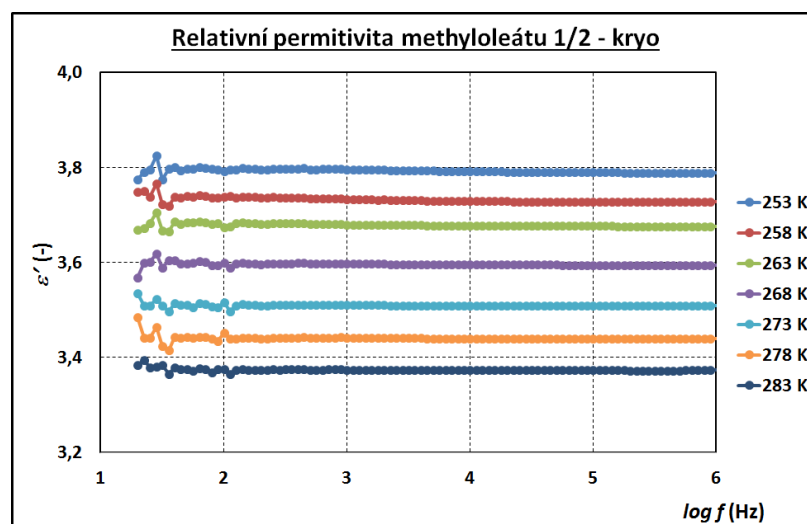
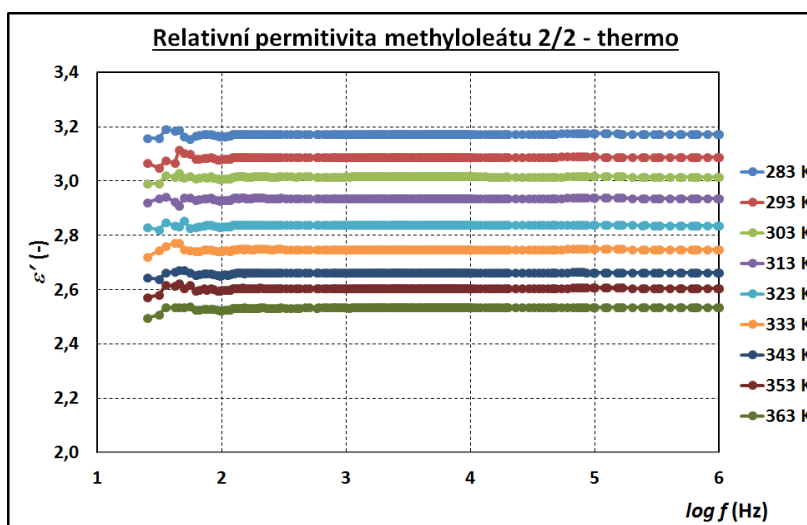
Capsule System For Gastrointestinal PH Triggered Sampling And Sensing.

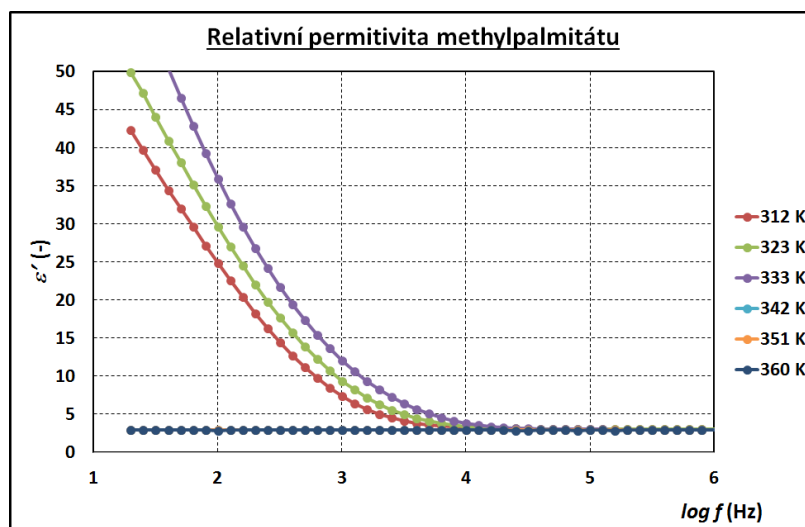
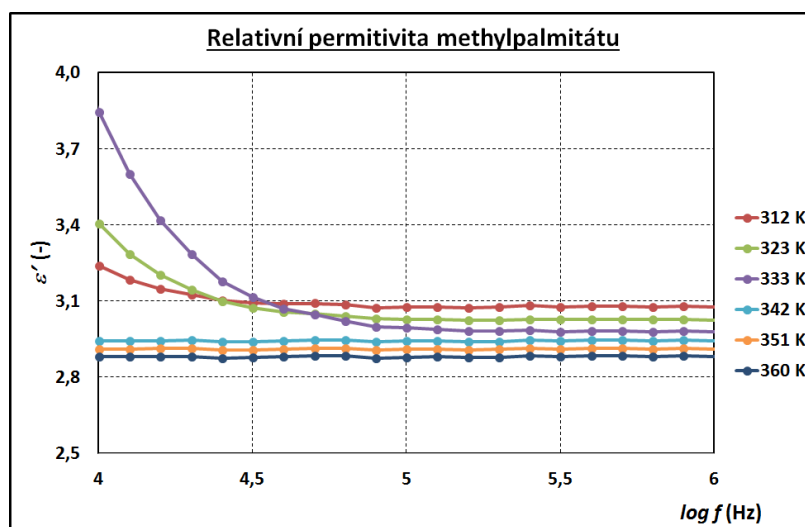
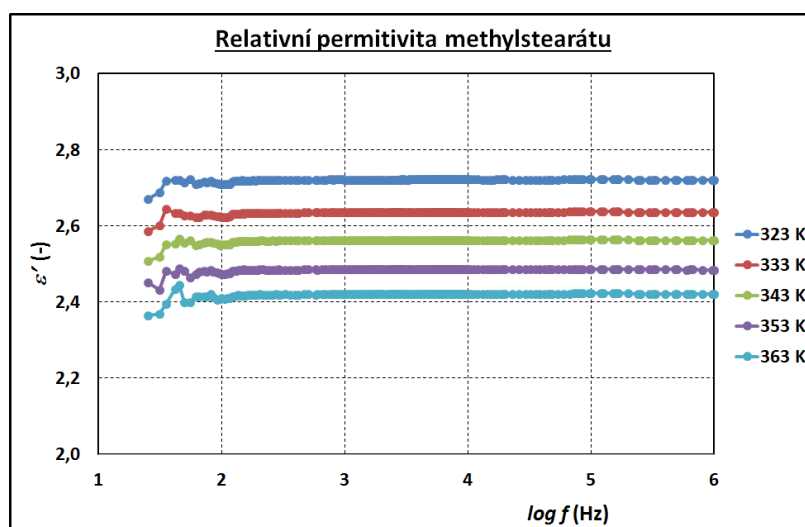
SPOHNER, M.";Study of properties of electrical insulating oils and components of natural oils;"Investigating the effects of creepage discharges on the breakdown voltage of natural ester oil impregnated pressboard in power transformers --- Ndlovu, B., Nyamupngedengu, C.

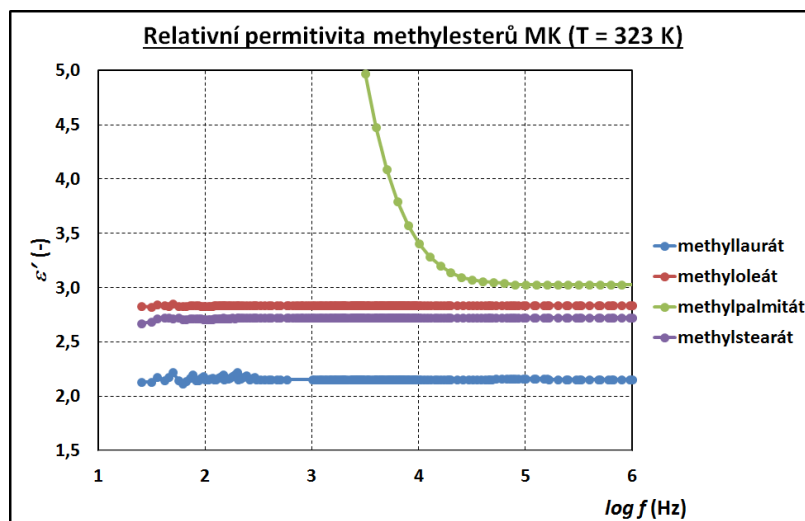
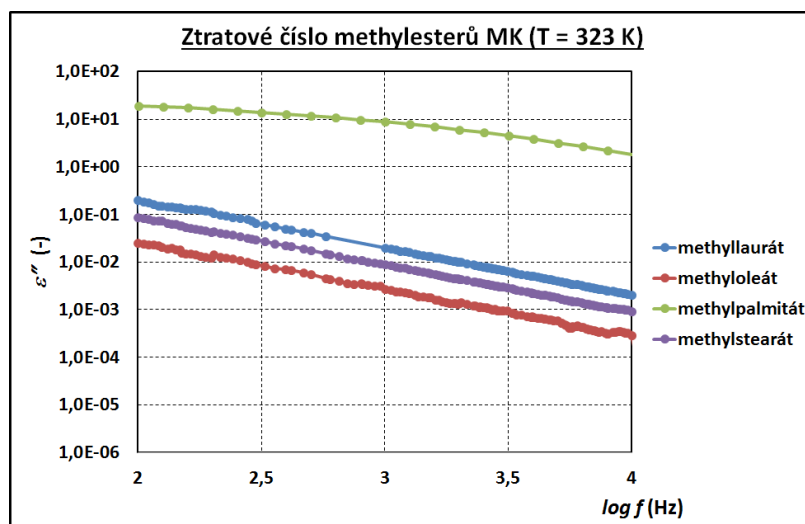
SPOHNER, M.";Study of dielectric properties of mineral oils and natural oils and methyl esters of natural oils;"Effect of microwave treatment on preparation of stable PUFA enriched vegetable oil powder and its influence on quality parameters --- Pattnaik, M., Mishra, H.N.

SPOHNER, M.";Study of dielectric properties of mineral oils and natural oils and methyl esters of natural oils;"Degradation caused by partial discharges in insulation oil: A comparison between mineral and vegetable oils --- Seguchi, L.J., Savassi, M., Wanderley Neto, E.T., (...), Gimenes, R., Soares, M.E.

Přílohy

Obr. 5.1 Závislost $\epsilon' = f(f)$ u methyloleátu při $T = 283$ až 363 KObr. 5.2 Závislost $\epsilon' = f(f)$ u methyloleátu při $T = 253$ až 283 KObr. 5.3 Závislost $\epsilon' = f(f)$ u methyloleátu při $T = 283$ až 363 K

Obr. 5.4 Závislost $\epsilon' = f(f)$ u methylpalmitátu při $T = 312$ až 360 KObr. 5.5 Závislost $\epsilon' = f(f)$ u methylpalmitátu při $T = 312$ až 360 KZOOMObr. 5.6 Závislost $\epsilon' = f(f)$ u methylstearátu při $T = 323$ až 363 K

Obr. 5.7 Závislost $\varepsilon' = f(f)$ u 4 druhů methylesterů MK při $T = 323\text{ K}$ Obr. 5.8 Závislost $\varepsilon'' = f(f)$ 4 druhů methylesterů MK při $T = 323\text{ K}$