

25X1

Page Denied

Next 1 Page(s) In Document Denied

NAGYFESZÜLTSGŰ VILLAMOS ERŐTÉR HATÁSA A SZÉNHIDROGÉNEKRE*

FREUND MIHÁLY r. tag és FÖLDIÁK GÁBOR aspiráns

(Magyar Ásványolaj és Földgáz Kísérleti Intézet, Veszprém--Budapest)

A nagyfeszültségű villamos erőtér hatására a transzformátorok, kondenzátorok, kábelek és más berendezések szigetelő olajából néha gáz fejlődik. Ez a gyakorlatban igen veszélyes, ti. a keletkező gázzárványok a szigetelést gyengítik és átütésre, a berendezések tönkremenetelére vezetnek. Mivel ez a jelenség nemcsak az üzemi körülményektől, hanem nagyrészt az olaj kémiai összetételétől is függ, a gyártási technológia meghatározása és a termékek minőségi ellenőrzése szempontjából is kívánatos a villamos erőtér által okozott kémiai változások tanulmányozása.

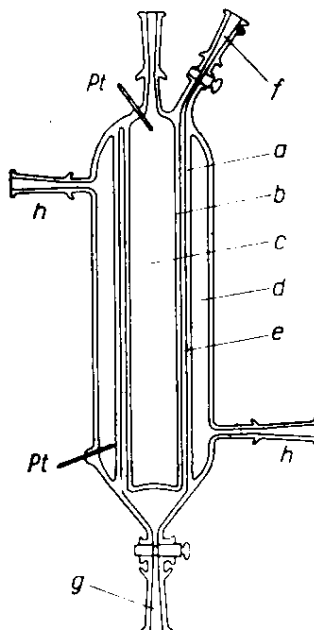
A kérdés tanulmányozására szolgáló kísérleteinkhez SIEMENS—PIRELLI típusú [1] üvegekondenzátort alkalmaztunk, melynek vázlatát az 1. ábra mutatja. A vizsgálandó olajat, ill. szénhidrogént a dielektrikum számára szolgáló e térbe töltjük, melyet fegyverzetként a c és d térben levő elektrolit oldat fog közre. A c és e tér között levő b , ill. a d és e tér között levő a üvegfal határolja tehát az elektrolit fegyverzeteket és viszonylag nagy ellenállásával megakadályozza a közvetlen villamoskiszüléseket, ill. biztosítja a csendes kisülés körülményeit a végrehajtandó kísérletek számára. A külső köpenyt képező d tér hőmérsékletét a kísérleteknek megfelelően állíthatjuk be, mivel ha szükséges az elektrolit ultratermosztáton át kering. Ez a szabályozási mód nem biztosíthatja ugyan a csendes kisülés alatt álló e dielektrikumtér egyes pontjainak hőfokát, de mindenestre befolyásolja az átlaghőmérsékletet. A dielektrikumtér vastagsága nagyobb típusú kondenzátoredényeinknél kb. 3 mm, felülete pedig 500—600 cm², teljes olajtöltete 100 ml.

A készülékünkben alkalmazható váltakozó áram legnagyobb feszültsége 12 kV, maximális frekvenciája pedig 1000 Hz. A szükséges frekvenciájú áramot hangfrekvenciás generátorban állítjuk elő, azután megafon erősítővel felerősítve feszültségváltóval transzformáljuk a kívánt feszültségi értékre. Mérjük a feszültséget, az áramerősséget és az áthaladt áram mennyiségét.

* FREUND MIHÁLY r. tag előadása a Magyar Tudományos Akadémia Nagygyűlésén 1957. dec. 18-án.

A keletkező kismennyiségű gáz összetételének pontos megállapítására a berendezést gázkromatografáló készülékkel építettük össze. A berendezést a 2. ábra szemlélteti.

A gázstabilitást, vagyis azt, hogy a villamos erőter hatására a vizsgált mintákból keletkezik-e gáz vagy sem, részint légköri nyomáson, részint vákuum-



1. ábra. A kísérleti üvegekondenzátor vázlata

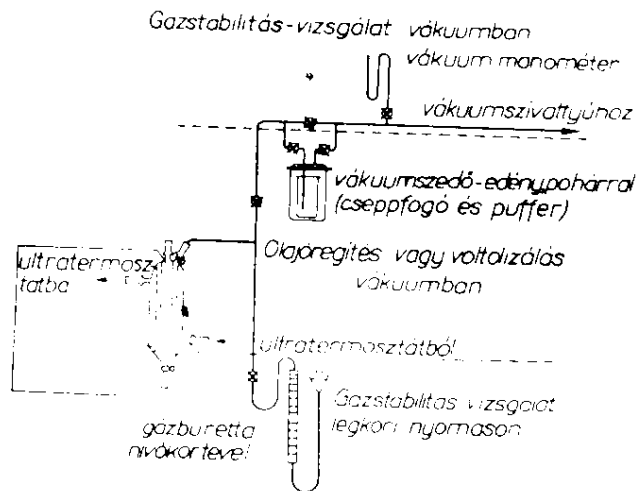
a) külső fegyverzet, b) belső fegyverzet, c) belső elektrolit, d) külső elektrolit, e) a dielektrikum tere, f) csatlakozás a térfogatmérő műszerhez, g) olajleeresztő, h) csatlakozások az ultratermosztáthoz, Pt: platinaelektrodok

ban tanulmányoztuk. Első esetben mikrobürettával a gáztérfogatváltozást kísértük figyelemmel, utóbbiban pedig manométerrel követtük a nyomásváltozást, ill. közvetve a lefolyó reakciót. A kapcsolási lehetőségeket vázlatosan a 3. ábra foglalja össze.

A villamosipari szigetelőolajok, mindenekelőtt a transzformátor-, kondenzátor- és kábelolajok gázstabilitásának megállapítása céljából, szabványosításra és gyakorlati bevezetésre alkalmasnak látszó módszert dolgoztunk ki. A vizsgálatot legcélszerűbben 10 kV feszültségű 50 Hz frekvenciájú hálózati villamos árammal végezzük hidrogén jelenlétében, légköri nyomáson és általában 60 C°, egyes esetekben 90 C°-on, ami megfelel a várható üzemi hőmérsékletnek. Legcélszerűbb a 4. és 15. perc közötti gázfejlődést tekintetbe venni, mivel így nyerjük a legjobban reprodukálható és az egyes olajmintákra legjobban jellemző eredményeket. Ti. a kísérlet első perceit különböző hibaforrások befolyá-



2. ábra. A kísérleti berendezés



3. ábra. A vizsgáló berendezés kapcsolási vázlata

solják, bizonyos idő eltelte után pedig ebből a szempontból elmosódik az egyes minták közötti eltérés.

Kísérleteink során a szigetelőolajokon kívül a kenőolajok oldószeres finomításakor keletkező extraktot, fehérolajokat stb. is tanulmányoztuk, hogy az aromás és telítetlen vegyületek hatását, valamint a finomítás fokának a gázstabilitásra gyakorolt befolyását megismerjük.

8 VII. Oszály Közleménye 101.

Elméletileg és gyakorlatilag is fontosnak látszik az a megállapításunk, hogy a villamos erőterben lejátszódó kémiai reakciók zöme a *folyadék és gázfázis határon* játszódik le, tehát, hogy a fegyverzetten tapadt olajfilm felülete a reakció, ill. a gázfejlődés sebességét befolyásolja [15]. Ennek megfelelően stabilitásvizsgálatainkat kiürített kondenzátorban végeztük, melynek fegyverzeteit olajjal benedvesítettük. Ti. a kondenzátort olajjal megtöltöttük, majd belőle az olajat kifolyattuk és megfelelő hőmérsékleten és időtartamig történő lefolyás, ill. utánfolyás biztosításával reprodukált rétegvastagságot állítottunk elő.

I. táblázat

A gáztérfogatváltozás sebessége a kondenzátor olajszintmagasságának függvényében

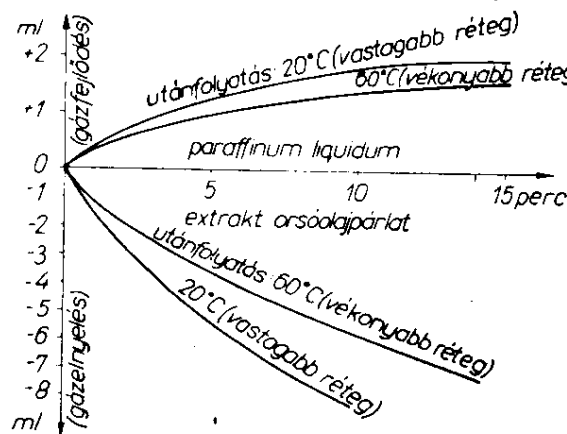
Sorszám	A gáztér magassága mm	Az olajtöltet magassága a kondenzátorban %	Az 5 perc alatt keletkezett gáz térfogata cm ³	A gáztérnek megfelelő kondenzátor szakasz felülete cm ²	A felületegységre eső gáztérfogatváltozás mm ³ /cm ²
1	165	0	4,53	2 × 293	7,8
2	120	25	2,26	2 × 204	5,5
3	80	50	1,76	2 × 136	6,5
4	40	75	0,86	2 × 68	6,3
5	5	96	0,11	2 × 8	6,9
6	0	100	0,03	0	—
középtérték					6,6

Az I. táblázatban összefoglaltunk egy, ennek a kérdésnek tanulmányozására szolgáló kísérletsorozatot. Minden egyes kísérletnél először olajjal töltöttük fel a kondenzátort, majd különféle mennyiségű olaj kifolytatása által különböző szintmagasságokat állítottunk be. Minél kevesebb olaj maradt a kondenzátorban, természetesen annál nagyobb volt a felette a gáztérben elhelyezkedő, fegyverzetre tapadt olajfilm felülete. Az I. táblázatból kitűnik, hogy a kiürített kondenzátorban 4,5 ml gáz képződött adott kísérleti körülmények között, míg olajjal teljesen megtöltött készülék esetében gyakorlatilag semmi sem. Ha a táblázat utolsó rovatában összehasonlítjuk az egyes kísérleteknél keletkező gáz térfogatának az olajfilmfelület egységére eső értékeit, kitűnik, hogy ezek különféle töltési magasságoknál nagyjából megegyeznek, tehát a reakció jóformán kizárólag a fegyverzetekre tapadt filmben megy végbe.

Ami a jelenség magyarázatát illeti, a sugárzaskémiai reakciók analógiájára az irodalmi adatokkal [2] egyezésben feltételezhetjük, hogy a reakciókat nem közvetlenül az elektronok, hanem az elektronok által elsődleges reakcióban létrehozott *ionok okozzák*. Ismeretes, hogy az elektronok, a fotonok stb. csak ilyen szekunder folyamatokban hoznak létre kémiai reakciókat, míg a nagyobb tömegű korpuszkulák, pl. az α -részek, vagy általában az ionok, közvetlenül is keltenek reakciókat. Ezzel a feltevéssel teljes mértékben egyezik

kísérleti tapasztalatunk, mely szerint a reakció főként az ionképződés szempontjából lényeges gázfázis mentén elhelyezkedő olajrétegekben játszódik le.

Ugyanígy feltevésünkből következik az is, hogy a reakció sebessége az olajfilm vastagságától is függ, azzal együtt növekszik, de csak bizonyos, az áram feszültségétől is függő határig. A különféle filmvastagságokat úgy állítottuk elő, hogy a kondenzátort — az olaj zömének kifolytatása után — azonos ideig, éspedig 2 óra hosszat, különböző hőfokokon, a 4. ábrán összefoglalt kísérletek esetében 20 és 60 °C-on tartottuk. Mivel magasabb hőmérsékleten az olaj viszkozitása



4. ábra. Az olajfilmvastagság hatása a gáztérfogatváltozásra. Körülmények: feszültség 8,5 kV, frekvencia 400 Hz, gáz H_2 , nyomás 1 atm., hőfok 20 °C

kisebb és a kisebb viszkozitású folyadék — egyébként azonos körülmények között — vékonyabb filmet hoz létre, ezzel a módszerrel a sorrendiség egyértelműen meghatározható, bár a filmvastagság abszolút mérete nem állapítható meg pontosan. Egyébként nagyságrendje 1—10 μ körüli.

A 4. ábrán szereplő kísérleteink feltevésünket igazolták, ugyanis mind a gázstabil, mind az instabil rendszerek esetén a vastagabb olajfilmnek nagyobb reakciósebesség felel meg. A jelenséget az magyarázza, hogy viszonylag kis vastagságú olajfilm esetén a reakció hatásfoka romlik, mivel az elektronok, vagy ionok egy része az olajfilmen való áthatolás után még jelentős kinetikai energiát ad át a fegyverzeteknek.

Természetes, hogy az alkalmazott villamos áram jellemzői is hatással vannak a reakció sebességére. Az irodalmi adatokkal [3] egyezésben megállapítottuk, hogy mind a frekvencia, mind a feszültség növelése gyorsítja a reakciót.

A II. táblázat adatai szerint azonos feszültségkülönbség esetén a reakciósebesség a fegyverzetek távolságától (a térerősség értékétől) is függ. Ennek értelmében adott körülmények és határok között, minél nagyobb a fegyverzettávolság,

118

FIZIKAI ÉRTÉKELÉS

II. táblázat

A fegyverzettség hatás a gásterfogás sebességére

Feszültség: 8,5 kV, frekvencia: 400 Hz, nyomatás: 1 mm, hőfok: 60 C°

Kísérlet szám	Kondenzátor	A vizsgált folyadék	Gáz	A gásterfogás				A gásterfogás sebessége cm ³ /cm ² perc	A kísérlet hőfok C°
				0.	7.	10.	15.		
				percenként					
1	nagy	n-cetán	H ₂	0,00	+2,31	+2,34	+3,26	7,0	1,25
2	kicsi			0,00	+0,52	+0,58	+0,62	5,6	
3	nagy	n-cetán	N ₂	0,00	+3,45	+4,24	+5,20	11,4	0,98
4	kicsi			0,00	+1,07	+1,20	+1,31	11,9	
5	nagy	α-metilnaftalin	H ₂	0,00	-8,71	—	—	18,8	1,42
6	kicsi			0,00	-1,46	-1,62	-1,81	13,3	
7	nagy	paraffinum liquidum	H ₂	0,00	+1,42	+1,71	+1,98	4,3	1,47
8	kicsi			0,00	+0,29	+0,32	+0,32	2,9	
9	nagy	paraffinum liquidum	N ₂	0,00	+3,28	+3,61	+4,00	3,6	1,43
10	kicsi			0,00	+0,59	+0,62	+0,66	2,9	
11	nagy	kábeliszigetelő olaj ^a	H ₂	0,00	-1,04	-1,21	-1,40	3,0	1,45
12	kicsi			0,00	-0,19	-0,20	-0,23	2,1	

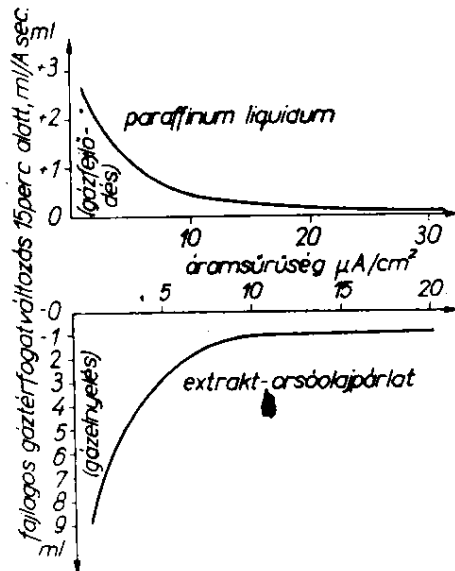
Megjegyzés:

1. Az 5. és 6. kísérletnél a hőfok: 20 C°.
2. A 11. és 12. kísérletnél a frekvencia: 50 Hz.
3. A nagy kondenzátor fegyverzeteinek összes felülete: 464 cm², távolsága: 3,2 mm.
a kis kondenzátor fegyverzeteinek összes felülete: 110 cm², távolsága: 0,8 mm.

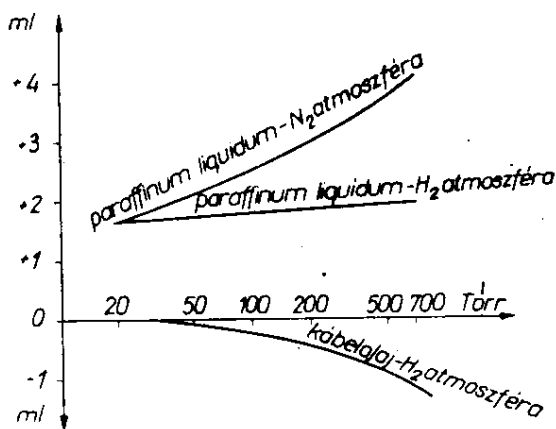
annál nagyobb a reakciósebesség, vagyis annál több gáz fejlődik, ill. fogy a fegyverzet felületegységére számítva. A II. táblázat értékelési adatai mind a stabil, mind az instabil olajok esetén mennyiségileg is jól egyeznek. Ez a kísérleti eredmény összevethető a nyomás hatásának befolyásával, melyet a későbbiekben részletezünk. Mindkét esetben a fegyverzetek között elhelyezkedő molekulák száma növekszik. Ennek egyik következménye, hogy a jobb villamos szigetelés a kémiai reakciók hatásfokát javítja.

Tanulmányostuk az áramsűrűség hatását is, melynek kívánt értékeit a feszültség és a frekvencia változtatásával állítottuk be. Mint az 5. táblázatból kitűnik, az áramsűrűség növelése mind a gástabili, mind pedig az instabil rendszerek esetében bizonyos határértékig rontja a reakció hatásfokát, ami a fogyasztott áramra vonatkoztatott gásterfogatváltozásban jut kifejezésre. Ennek a kérdésnek az ipari alkalmazás során van jelentősége, mivel a bizonyos mennyiségű termék pl. Voltololaj előállítására fordított energia kihasználása a fentiek szerint annál kedvezőbb, minél kisebb az áramsűrűség.

A 6. ábrán a rendszerben uralkodó nyomás hatásával foglalkozó kísérlet-sorozat eredményét szemléltetjük. Feltűnő, hogy mind a gázstabil kábelszigetelőolaj, mind pedig az erősen gázleadó paraffinolaj esetén a reakciósebesség a vizsgálati nyomástartományban a nyomás növekedtével emelkedik. Utóbbi esetben ez a



5. ábra. Az áramsűrűség hatása a gáztérfogatváltozás sebességére. Körülmények : 1 atm., hidrogén légkör

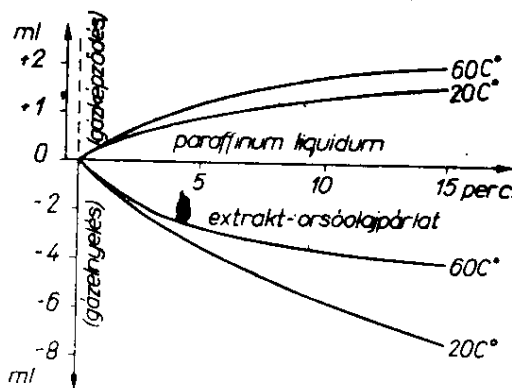


6. ábra. A gáznyomás hatása a gáztérfogatváltozására. Körülmények : feszültség 8,5 kV, hőfok 60 C°, frekvencia paraffinum liquidumnál 400 Hz, kábelolajnál 50 Hz

jelenség ellenkezni látszik a LEC^A HATELIER-BRAUN-féle elvvel. Az ellentmondás csak látszólagos, mivel a nyomás növekedtével a gáztérben keletkező ionok száma a szigetelőhatás javulása következtében előálló hatások emelkedés miatt

megnő, tehát egyébként azonos körülmények között a nagyobb számban jelenlévő ionok az olajfázisban több egyedi reakciót képesek elindítani. Ez a reakciósebesség-növekedés nyilván nagyobb, mint pl. a LE CHATELIER—BRAUN elv következtében esetleg bekövetkező sebességcsökkenés.

Viszont látszólag ellenkező értelmezésre vezet az, hogy az olajjal kb. félig töltött kondenzátorokban végzett reakciók során, az irodalmi adatok [4] szerint a vákuum hatására a reakciósebesség megnő. Ebből általában azt a



7. ábra. A hőmérséklet hatása a gáztérfogatváltozás sebességére.
Körülmények: feszültség 8,5 kV, frekvencia 400 Hz, gáz H_2 , nyomás 1 atm.

következtetést vonják le, hogy itt a LE CHATELIER—BRAUN elv érvényesül és a nyomás csökkenése a reakciósebességet gyorsítja. Nézetünk szerint a következtetés téves, mivel ebben az esetben a reakciósebesség növelését nem elsődlegesen a nyomás csökkenése okozza, hanem az, hogy idevágó kísérleteink szerint [15] a nyomás csökkenése során az olaj habzásba jön és így a fázishatár felülete, tehát a már feljebb kifejtettek szerint, a reakciók sebessége jelentős mértékben megnő.

Általában megállapítható, hogy a lejátszódó reakciók eredményeképpen pl. a hőmérséklet emelése a reakciót a gázleadás, tehát az instabilitás irányában tolja el. Ezt igazolja a 7. ábrán példaképpen bemutatott két görbe is. Látható, hogy a különben stabilis aromás jellegű extraktolaj is, a hőfok emelésével veszít stabilitásából, gáznyelőképességéből. Szélső esetben az alacsonyabb hőmérsékleten gáznyelést mutató olajok magasabb hőmérsékleten gázt adhatnak le. Ezért a laboratóriumi gázstabilitási vizsgálatot mindig a várható üzemi hőmérsékleten kell elvégezni.

A III. táblázatban különféle gázatmoszférában különféle készítményekkel végzett kísérleteink eredményeit foglaltuk össze, melyekből a végbemenő bonyolult reakciókra vonatkozóan némi következtetéseket lehet levonni. A táblázatban mind a gázstabil kábelolaj, mind pedig az instabil *paraffinum liquidum* és *n-cetán* szerepel. Kitűnik, hogy metán légkörben az egyébként gázmegkötő kábelolaj is

III. táblázat

A gázatmosfera hatása a gáztérfogatváltozásra

Kísérleti körülmények: nyomás 1 atm., feszültség 8,5 kV, frekvencia 400 Hz, hőfok 20°C.

Sorszám	Vizsgált folyadék	Gáz atmosfera	A gáz térfogata a				
			0.	2.	5.	10.	15.
			percben ml				
1	paraffinum liquidum	H ₂	0,00	+0,62	+1,21	+1,78	+1,94
2		N ₂	0,00	+1,40	+2,28	+3,08	+3,74
3		levegő	0,00	-4,34	-7,14	—	—
4		O ₂	0,00	-7,10	—	—	—
5	kábelzigetelőolaj	H ₂	0,00	-0,60	-0,90	-1,21	-1,40
6		levegő	0,00	-7,18	—	—	—
7		CH ₄	0,00	+1,76	+3,06	—	—
8		N ₂	0,00	+0,16	+0,39	+0,55	+0,72
9	n-cetán	H ₂	0,00	+1,22	+1,97	+2,94	+3,26
10		N ₂	0,00	+1,78	+2,87	+4,24	+5,20

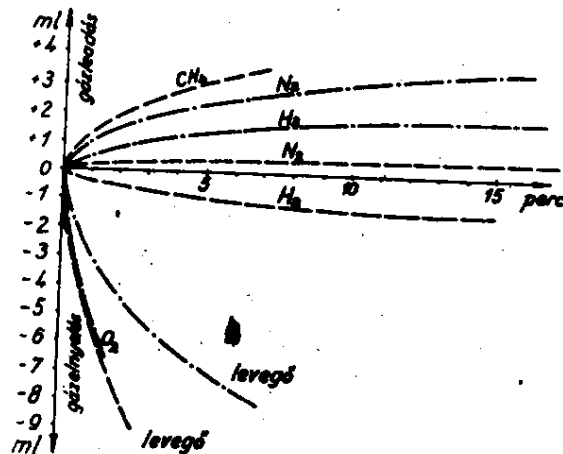
látszólag instabil. Ez nyilvánvaló, mivel az irodalomból ismert számos adat [5] szerint a metánból villamos erőter és sugárzás hatására keletkező hidrogéntartalmú gáznemű termékek térfogata nagyobb, mint az eredeti metáné. A metánnak ez a bomlása az olaj gázfelvevő képessége által létrehozott gáznyelésnél nagyobb lévén, annak hatását elfedi. Ezzel szemben a levegő vagy oxigén, — ill. a keletkezett ózon — minden olajnál gáztérfogatcsökkenést eredményez, nyilvánvalóan azért, mivel ezeket a gázokat az olaj az oxidáció során megköti [6].

Az olajok gázstabilitásának érdemi meghatározása véleményünk szerint elsősorban hidrogénatmosferaiban történhet. Ebben az esetben megállapítható, hogy kémiai jellegük szerint a szénhidrogének egy része hidrogént köt meg, míg más szénhidrogénekből az erőter hatására gáz képződik. A szénhidrogénekből keletkező gáz nagyrésze hidrogén, kisebb része szénhidrogén, elsősorban metán, míg etánnál magasabb szénhidrogének legfeljebb nyomokban mutathatók ki. Ennek megfelelően véleményünk szerint helyes a stabilitási vizsgálatokat hidrogénléggörben végezni, mivel így már eleve a rendszer egyensúlyi állapotát megközelítő összetételű gáz van jelen.

Végül megállapítottuk, hogy a nitrogén jelenlétében szinte valamennyi szénhidrogén instabilnak, gázleadónak mutatkozik. A III. táblázat adataiból a 8. ábrán felvett stabilitásgörbék, nitrogén léggör esetén mindig a hidrogén lég-

körnek megfelelő görbék felett fokoznak, akár stábilak, akár instábilak a hidrogénben vizsgált olajok.

A jelenséget aznál magyarázzuk, hogy a villamos erőtérben fellépő gáztérfogatváltozás ellenes reakciók eredője. H_2 a lejátszóó reakciók egy része gázfelvevő, egy része pedig gázleadó. Mínt hogy a nitrogénnek mint gáznak a megkötési sebessége minden esetben lényegesen kisebb, mint a hidrogéné, a



8. ábra. A gázatmoszféra hatása a gáztérfogat változására.
Körülmények: gáznomás 1 atm., feszültség 8,5 kV, frekvencia 400 Hz, hőfok 20 C°
----- kábeliszigetelőolaj
----- paraffinum liquidum

tapasztalt jelenség kézenfekvő. Különféle arányú hidrogén—nitrogén elegyekkel végzett mérések felfogásunkat igazolták.

A párhuzamosan lefolyó gázmegkötő és gázleadó reakciók bizonyítására szolgál az a megállapításunk is, hogy gázleadás nemcsak telített szénhidrogének-nél mutatkozik, hanem a gázstabil aromás jellegűeknél is. Kitűnt pl., hogy még az α -metil-naftalinból is képződik nitrogén léghőben villamos erőtér hatására hidrogén, bár itt a nitrogén megkötési sebessége a gásképződésnél gyorsabb lévén, brutto térfogatcsökkenés állapítható meg. Tehát a hidrogén atmoszférában többek között feltételezhető hidrogénezési reakciókon kívül végeredményben gázleadással járó vegyfolyamatok is mehetnek végbe az aromás szénhidrogének esetében is.

Különféle szénhidrogének villamos erőtérben történő viselkedését is tanulmányoztuk hidrogén léghőben és minden esetben meghatároztuk a keletkezett gáz összetételét. A gáz összetételének meghatározására mindig párhuzamos külön kísérletet végeztünk nitrogén léghőben, amire technikai okokból volt szükség. Ezeket az eredményeket a IV. táblázat foglalja össze. A közölt adatokhoz is filmreakciókkal jutottunk, tehát rendkívül kis anyagmennyiség állott rendelkezésre. A kiindulási anyagok kémiai jellege, a gáztérfogatváltozás iránya

NAGYFELTÉRÉSŰ VILLAMOS ERŐTÉR SZÁRMA A SZÉNHIIDROGÉNEKRE

231

A vizsgált folyadék	A gáz összetétele a				A gáz összetétele a %-ban	
	0.	4.	10.	15.	H ₂	CH ₄
	pontos ml					
A) kőolajtermékek						
1 paraffinum liquidum	0,00	+0,46	+0,70	+0,88	91	9
2 paraffinum liquidum	0,00	-0,04	+0,24	+0,48	90	10
3 transzformátorolaj	0,00	-0,91	-1,09	-1,12	87	13
4. kábelizolálóolaj	0,00	-0,83	-1,21	-1,40	89	11
5 Bright Spot	0,00	-0,44	-0,43	-0,32	90	10
B) szénhidrogén készítmények						
6 n-heptán, puriss.	0,00	-0,12	+0,12	+0,26	88	12
7 n-cetán, puriss.	0,00	+0,30	+0,42	+0,47	83	17
8 2,2,4-trimetilpentán, pur.	0,00	+0,27	+0,53	+0,66	72	28
9 ciklohexán, techn.	0,00	-2,82	-4,38	-4,84	90	10
10 metilciklohexán, pur.	0,00	-1,94	-2,34	-2,32	89	11
11 dekalin, techn.	0,00	+1,46	+2,54	+3,18	88	12
12 α -metilnaftalin, pur.	0,00	-1,22	-1,62	-1,81	kb. 80	kb. 20

és a keletkezett gáz összetétele azonban mégis bizonyos következtetéseket enged meg a lejátszódó reakciókra vonatkozóan. A kapott felvilágosítás azonban természetesen csak a kísérleteket képező rövid időszakokra vonatkozik.

Az 1. és 2. minta különböző finomítási módszerek összehasonlítását célzó paraffinolaj készítmény. Az 1. minta savas, a 2. minta kromatográfiás kezeléssel készült. Az utóbbi, nagyobb aromás tartalomra beállított minta kevésbé bomlékony, tehát kisebb gázfejlődést mutat. A többi ismertetett olaj gázstabil.

Tiszta szénhidrogén készítményekkel is végeztünk méréseket. Megállapítottuk, hogy a képződött gáz legfeljebb 1% körüli magasabb szénhidrogéneken kívül csak hidrogént és metánt tartalmaz.

Látható, hogy a paraffinszénhidrogének (n-heptán, n-cetán, i-oktán) gázleadás mellett alakulnak át. Feltűnő, hogy az isoparaffinok esetében fejlődő gáz sokkal több metánt tartalmaz a hidrogén mellett, mint a normálparrfinok gáza, ami egybevág az irodalom adataival [7] és a képződő gázok összetételére vonatkozóan a továbbiakban kifejtendő elméletünkkel. A dehidrogéneződés folytán telítetlen vegyületek kell, hogy képződjenek, melyek a másodlagos reakciók egész sorára vonathetnek.

Az aromás szénhidrogének (α -metilnaftalin) gázt kötnek meg, amiről már szóltunk. Hogy azonban a feltételezhető hidrogénezési reakciók kívül párhuzamosan gázfejlődés is megy végbe, arra vall a már említett, nitrogén jelenlétében végzett ellenőrző kísérletnél az eredetileg tiszta nitrogén léghézag hidrogéntartalmá-

A naftének (ciklohexán, metilciklohexán) szeknél a kísérleteknél hidrogéngázt kötnek meg, ami csakis gyúrtószakadással járó reakciók kapcsán képzelhető el.

A végbemenő folyamatok másirányú megvilágítására egy erősen finomított szűk fehérólajpárlat mintáját a kísérleti kondenzátorunkban órák hosszat villamos erőtér hatásának tettük ki. Ismeretes, hogy az olajok viszkozitása ilyen körülmények között — a kialakuló térhálózat miatt — megnövekszik. A mi esetünkben 20 C°-on 36 cSt-ról 61 cSt-ra emeltük a viszkozitást. Az eredeti és a kezelt olaj legkorszerűbb *tömegspektrográfiai vizsgálata* szerint az alkánok és nem kondenzált policikloalkánok mennyisége az erőtér hatására csökkent, míg a kondenzált policikloalkánok és benzolhomológok töménysége nőtt. Ez arra utal, hogy a villamos erőtérben, a tiszta szénhidrogének vizsgálata kapcsán említett reakción kívül még számos folyamat is játszódik le, mint pl. a gyúrtókondenzálódás stb. Ez a sokrétűség a primer bomlási reakciók nyomán fellépő folyamatokra jellemző.

Másrészt a paraffinok dehidrogéneződése a villamos berendezésekben erősen telítetlen nagy polimerizációs fokú szénhidrogéntermékek, az ún. *kábelviasz* („X-wax”) képződésére is vezet [1], amit mi is tapasztaltunk kísérleteinknél. Ez a polimerizáció az irodalom szerint azonban gázstabil telítetlen alifás szénhidrogénekénél is mutatkozik. A kábelviaszszerű polimerizátumok semmilyen oldószerben sem oldódnak. Az aromás vegyületekből is keletkeznek hosszabb idő alatt iszapszerű anyagok, melyek azonban nem fonalszerűek és nem világossárgák vagy fehérek, mint a kábelviasz, hanem sötétbarnák és csak hosszabb behatás után válnak a kábelviaszhoz hasonlóan oldhatatlanná.

Végül a feljebb közölt eredményeink kiegészítésképpen a képződött gázok összetételének magyarázatára vonatkozó vizsgálatainkat ismertetjük a következőkben.

Az irodalmi adatok szerint mindeddig nem sikerült megfelelő elméletet találni annak a magyarázatára, hogy a villamos erőtér és a radioaktív sugárzások hatására *miért keletkezik a szénhidrogénekből nagyrészt hidrogénből álló* és csak igen kevés szénhidrogént tartalmazó gáz, holott a kezelt molekulákban a C—H-kötések erősebbek, mint a szénláncot alkotó C—C-kötések. Az előbbieket kötései energiája ti. 105, az utóbbiaké 80 Kcal/mol körüli, ami megfelel kötéseként kb. 5, ill. 4 eV energiának.

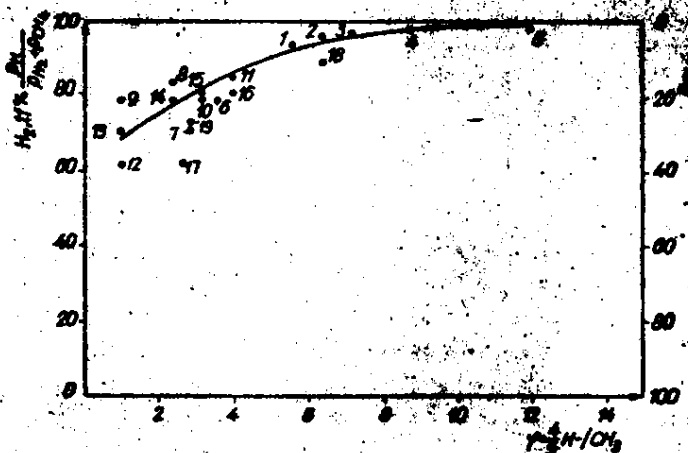
Az egyes kötések bomlási valószínűségének nézetünk szerint a kötései energiával fordított arányban kell állnia. Feltételeztük, irodalmi adatok alapján [2] azt is, hogy harmadik test, pl. az edény falának közbejötté nélkül csak a metilnél nagyobb szénhidrogényökök képesek rekombinálódni, miközben a termék viszkozitása növekszik, míg a keletkező H⁻- és CH₃⁻-gyököknek általában főként az edény falán végbemenő reakciói eredményezik a hidrogénből, metánból és kevés etánból álló gázelegyet.

Feltevésünk szerint az egyes paraffinmolekulákból bomlásuk folytán valójában keletkező hidrogén- és metilgyökök aránya attól függ, hogy egy-egy

HAZYVÉSKÜLTÉSÉCC VILLAMOS ERŐTÉR HATÁSA A PARAFFINHIDROGÉNEKRE

kötés e szakadásánál e gyökök keletkezésének a szerkezeti képlethelyi előjele statisztikai valószínűsége hogyan alakul egyaránt, az könnyen kiszámítható. Az etil- és nagyobb gyököket a fentiek értelmében folyadékon kívül gázok között is, viszont az eltérő kötéseimájukat első megközelítésben lineárisan elválasztásba lehet venni pl. $\frac{4}{5}$ faktoral, vagy pedig nem. Előbbi esetben a kelet paraffinsszénhidrogénekre vonatkozóan a hidrogén- és metilgyökök keletkezési valószínűségének arányát a ϕ tényezővel fejezhetjük ki: $\phi = \frac{4}{5} \left(\frac{H}{CH_3} \right)$.

Ha feltevésünk helyes, akkor a kísérleteknél keletkezett gáz hidrogénmetán térfogati összetételét ϕ függvényében ábrázolva, folyamatos, egyértelműen változó görbét kell kapnunk. A 9. ábra teljes mértékben igazolja ezt a feltevést.



9. ábra. Összefüggés a paraffinok szerkezete és a keletkezett gáz összetétele között

Nemzet	Szerkezeti Formula	Létes Halmazáll.	Létes Szám	Létes Szám	Létes Szám
metán		9	12	13
etán		8		14
propán		10		15
n-bután		11		16
i-bután				17
n-hexán	1			
n-heptán	2			18
n-oktán	3			
2,5-dimetilhexán	6			
2,2,4-trimetilpentán	7			19
n-dekán	4			
n-tetradekán	5			

Megjegyzés: a metánon és hidrogénon kívül az egyéb gázok mennyisége max. 1 tf. %.

A közölt mérési eredményeket — saját kísérleteinken kívül — nagyrészt különféle irodalmi közleményekből számítottuk. A bemutatott görbe egyértelmű annak ellenére, hogy a közölt mérések nemcsak villamos, hanem besugárzással végzett kísérletekre is vonatkoznak. — Bizonyítottunk tekinthetjük, hogy a paraffin-szénhidrogének szerkezete a keletkezett gáz összetételét — szobahőmérséklet körül és megfelelő körülmények között — egyértelműen határozza meg. Mégpedig függetlenül a kezelt anyag molekulatípusától és attól, hogy a vizsgált folyamat villamos erőterben, vagy besugárzás hatására megy-e végbe.

A 9. ábrából, valamint az V. táblázatból világosan kitűnik, hogy a keletkezett gáz összetétele csak az említett φ értéktől függ és független a kezelt anyag molekulatípusától.

V. táblázat

Példa a gázösszetétel és a paraffinok szerkezetének összefüggésére

Vegyület	Molekulatípus	$\varphi = \frac{4}{3} \cdot H-(CH_2)_n$	H_2 t %
n-oktán	114	7,2	96,5
2,5-dimetilhexán	114	3,6	78,5
propán	44	3,2	80,0

Egyes irodalmi adatok és szerzők [8] a bomlási gáz összetételének rendkívüli voltát, vagyis nagy hidrogéntartalmát, kizárólag azzal magyarázzák, hogy a molekulák bomlása során keletkező hidrogén ion (proton) viszonylag igen kis méretű és a reagáló molekularendszer olyan közein is átjuthat, amelyeken nagyobb méretű molekulák vagy gyökök nem képesek. Ha ez az ún. kalicka-elmélet a tényeket egyedül magyarázná meg, akkor a rendszernek a hidrogén számára megfelelő méretű helyein a 15-szörös tömegű metilgyök nem tudna a hidrogénnal azonos arányban átjutni, holott ezt a paraffinok szerkezete és a gázösszetétel között kimutatott összefüggés feltétlenül indokolja.

Más kutatók véleménye szerint [9], hogy a sugárkémiai változások marandék legyenek, a keletkezett gyököknek keletkezési helyüktől el kell távolodniuk, mert csak ilyen módon csökkenhet a rekombinálódás valószínűsége. Mivel a keletkezett gyökök közül a hidrogén ion (gyök), tehát a proton a legkisebb, diffúziós sebessége a legnagyobb és ezért kerüli el a rekombinálódást a legnagyobb mértékben. De ez a feltevés önmagában véve nem elegendő arra, hogy megmagyarázza azt az éles határt, mely a gáz összetételében mutatkozik, vagyis hogy viszonylag sok hidrogén, kevesebb metán után még igen kevés etán mutatható ki, magasabb szénhidrogén azonban legfeljebb nyomokban. Mert ha a jelenséget csak diffúzióval kívánjuk magyarázni, tekintetbe kell venni, hogy a diffúziósebességarány a metil- és hidrogéngyök között $\sqrt{15} = \text{kb. } 4$, a metil- és etilgyök között pedig $\sqrt{2} = \text{kb. } 1,4$ lévén, az ebből kiadódó arány nem felel meg a gyakorlati helyzetnek. Ti. ebben az esetben a gyökök 6:1,5:1 arányának megfelelően, a képződött gázban a hidrogén, metán és etán százaléka

egymásközt állandó kellene legyen, ami ellenkezik a IV. táblázat és 9. ábra kísérleti adataival. Felfogásunkkal ezt az elméletet kombinálva azonban a kísérleti eredmények magyarázhatókká válnak.

Fontos az a tény, hogy a 9. ábra összefoglalt eredményeink a villamos erőterben és sugárkémiai behatásra lefolyó reakciók soros analógiájára mutatnak rá. Erre vall az irodalom szerint [9,10] a mindkét esetben fellépő folyamatok reakciókinetikája is.

Emellett a különféle szénhidrogéntípusokból keletkező termékek mennyisége és összetétele, valamint számos más jelenség is erre a soros összefüggésre utal. Tény pl., hogy az aromások villamos erőterben való viselkedésükhöz hasonlóan, sugárkémiai hatással szemben is sokkal nagyobb energiamennyiséget képesek abszorbeálni minden elváltozás nélkül, mint a paraffinok [11, 12].

Utalni kívánunk egy újabban időseződő vált analógiára is. A kőolaj-technológia számára új feladatot jelent az atomerőművek kenésének biztosítására szolgáló megfelelő kenőanyagok előállítása, melyek sugárhatással szemben ellenállóak, tehát előnyös tulajdonságaikat az erős neutron, β és γ -sugárzás ellenére is csak lassan veszítik el [13]. Erre a célra ugyanúgy aromás tartalmú, ill. jellegű szénhidrogénolajok látszanak előnyösebbeknek, mint ahogy a villamos erőterrel szemben is ezek a vegyületek a legellenállóbbak. Ezekkel szemben a sok paraffinkötésben levő C-atomot tartalmazó olajok hamarosan megsűrűsödnek, végül megszilárdulnak [12, 14].

A besugárzás és a villamos erőter okozta reakciók analógiája véleményünk szerint a kutatás, de az ipar számára is sok új lehetőséget nyújt. További kutatásaink folyamatban vannak.

Befejezéstül köszönetet mondunk a Villamosipari Kutató Intézetnek a kísérleteinknél használt bonyolult villamos berendezések megtervezéséért, elkészítéséért és üzembehelyezéséért, valamint PÁL ZOLTÁN vegyészmérnök-gyakornoknak a kísérleteknél nyújtott segítségükért.

ÖSSZEFOGLALÁS

Szerzők a villamos szigetelőolajok gátleadási hajlamának (gázstabilitásának) gyakorlatilag és elméletileg egyaránt fontos kérdését szénhidrogén olajokon és szénhidrogénben tanulmányozták erre a célra készített kísérleti üveghendensátorban. Többek között meghatározták a villamos áram jellemzőinek, továbbá a gáznyomásának, a hőfokának és a fagyvezetékben levő olajréteg felületének és vastagságának a befolyását a végbenemő reakciók sebességére, ill. a gátleadásra. A kapott adatok alapján a gázstabilitás analitikai meghatározására gyakorlatilag alkalmazható módszer dolgoztak ki.

A különböző szénhidrogéntípusok összehasonlítása különböző gázok jelenlétében arra az eredményre vezetett, hogy általában gátleadással és gázfelvétellel járó párhuzamos reakciók folynak le és a vizsgált hőmérséklet gázstabilitása ezeknek eredményeképpen, egyaránt függ mind a kísérleti körülményektől, mind a folyadék és a gázteremtőre kémiai összetételétől. A paraffinszénhidrogének villamos erőterben hidrogénben és gáztól felmentve, míg az aromások hidrogént kötnek meg. A naftének, valószínűleg gyűrűszakadás következtében, szintén képesek hidrogént felvenni. Nitrogénlégtérben a gátleadás nagyobb, mint hidrogén jelenlétében, mert a gátleadással járó folyamatok kerülnek túlsúlyba.

A paraffinszénhidrogének kémiai szerkezete és a villamos erőter hatásra azokból képződő gáz összetétele között soros összefüggést sikerült kimutatni, mely független a vizsgált szénhidrogén molekulánagyságától és úgy látszik, sugárkémiai folyamatok esetében is érvényes. Ez az összefüggés, továbbá a reakciók kinetikája, de több más jelenség is a nagyfeszültségű erőterben lejátszódó és a különböző sugárkémiai reakciók analógiájára mutat.

IRODALOM

1. RUMMEL T.: Hochspannungs-Entladungsgaschemie und ihre industrielle Anwendung (München) 1951.
2. ERDEY GYUZ T., SCHAY G.: *Elmofot fizikai kemia, II. (Budapest) 1953.*
3. SCHORFLE C. S., CONELL L. H.: *Ind. Eng. Chem., 51, 529 (1959).*
4. RUMMEL TH: *Siemens Z., 27, 431 (1953).*
5. LYNN R. E., KORN K. A.: *Ind. Eng. Chem., 46, 633 (1954).*
6. BALBRAUGH J. C., ARRAF A. G., ORCHLEY J. L.: *Ind. Eng. Chem., 34, 92 (1942).*
7. LIND S. C., GLOCKER G.: *J. Am. Chem. Soc., 82, 4458 (1960).*
8. CHEKLEBY A.: *Proc. Royal Soc., 232, 69 (1956).*
9. SCHENK G. O.: *Angew. Chem., 69, 579 (1957).*
10. DAVID V. W., IRVING R.: *Scient. Lubric., 3, 112 (1957).*
11. CAROLL J. G., BOLT R. O., HOTTEN B. W.: *Lubric. Eng., 13, 136 (1957).*
12. WIEBER L.: Bedeutung der Strahlenchemie für Verarbeitung von Erdöl und Kohle (abgeleitet a Deutsche Gesellschaft für Mineralogiewissenschaft und Kohlechemie Kongressaufn (Berlin 1957)).
13. FREWING J. J., SCHWERKE W.: Schmierungsprobleme in Atomkraftwerken (abgeleitet a Deutsche Gesellschaft für Mineralogiewissenschaft und Kohlechemie Kongressaufn (Berlin 1957)).
14. CAROLL J. G., GALISH S. R.: *Lubric. Eng., 13, 688 (1957).*
15. FREUND M., FÖLDIÁK G.: *Erdöl u. Kohle 10, 758 (1957).*