

新型多孔吸附剂的研制及其对劣化矿物变压器油再生试验的研究

窦 鹏, 李亚龙, 车美美

(江苏方天电力技术有限公司, 江苏 南京 211102)

摘 要:采用低温水热合成法研制了一种多孔吸附剂,与801吸附剂、硅胶、活性氧化铝和13X分子筛进行劣化矿物变压器油再生对比试验,采用红外光谱分析该多孔吸附剂再生后油液的组成变化情况。结果表明:该吸附剂具有 β 沸石特征衍射峰,孔径为0.8~1.0 nm,粒径主要分布在0.7~0.9 μm ,比表面积高达680 m^2/g , SiO_2 与 Al_2O_3 摩尔比为3:1~5:1,具有强极性和选择性吸附作用。该多孔吸附剂的吸附能力优于801吸附剂、硅胶、活性氧化铝和13X分子筛,可以高效吸附变压器油劣化产生的不饱和烃类物质,且不损伤油品的基本成分。

关键词:变压器油;多孔吸附剂;再生处理;红外光谱;801吸附剂

中图分类号:TM215 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2021)01-0013-05

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.01.003

Preparation of New Porous Adsorbent and Its Regeneration Test to Degraded Mineral Transformer Oil

DOU Peng, LI Yalong, CHE Meimei

(Jiangsu Frontier Electric Technology Co., Ltd., Nanjing 211102, China)

Abstract: A kind of porous adsorbent was developed by low temperature hydrothermal method, and it was compared with 801 adsorbent, silica gel, activated aluminum oxide, and 13X molecular sieve through the regeneration tests of degraded mineral transformer oil. The composition change of oil after regenerated by the adsorbent were analyzed by infrared spectrum. The results show that the adsorbent has the characteristic diffraction peak of β zeolite, the aperture of the adsorbent is 0.8–1 nm, the particle size is mainly 0.7–0.9 μm , the specific surface area reaches up to 680 m^2/g , the molar ratio of Si and Al is 3:1–5:1, and it has strong polarity and selective adsorption. The adsorptive capacity of the porous adsorbent is stronger than 801 adsorbent, silica gel, activated aluminum oxide, and 13X molecular sieve. It can efficiently adsorb the unsaturated hydrocarbons from degradation transformer oil without damaging the basic components of the oil.

Key words: transformer oil; porous adsorbent; regeneration; infrared spectrum; 801 adsorbent

0 引 言

变压器油主要起绝缘、冷却和消弧的作用,是保障变压器安全稳定运行的“血液”。纯净的矿物变压器油主要由烷烃、环烷烃和芳香烃等饱和烃类组成^[1],运行过程中受温度、氧气、水分、电场等因素的共同作用会老化,生成醛类、酮类、酚类、羧酸、低

分子有机酸等溶于油的氧化产物,一方面导致变压器油的理化性能降低^[2-4],进而导致变压器本体的绝缘性能降低;另一方面这些酸类物质会腐蚀电力设备中的绝缘材料,破坏变压器材料的力学和绝缘性能,给变压器安全的运行造成严重危害^[5-8]。

分析变压器油劣化的原因,采取适当的再生处理方法对延长油品的使用周期有着重要意义,不仅可以实现劣化油的回收利用,还能保护环境,带来显著的经济效益和社会效益。吸附再生处理技术由于操作工艺简单、处理效果好、设备投资少、运行

收稿日期:2020-04-13 修回日期:2020-05-23

基金项目:江苏方天电力科技项目(KJXM-0215)

作者简介:窦鹏(1984-),男(汉族),宁夏石嘴山人,高级工程师,主要从事电力用油的监督与故障诊断的研究。

成本低等诸多优势,被广泛应用于电力用油的处理。吸附剂作为吸附处理技术的核心,一直是该研究领域的热点^[9-10]。劣化变压器油常用的吸附剂有白土、801吸附剂、活性氧化铝、硅胶、分子筛等。

白土是油处理领域中最常用的传统吸附剂,是一种含硅、铝、镁等元素的黏土。目前对白土的研究多集中在改性方面,常用的改性方法主要是酸化改性和碱化改性^[11-12],改性后的白土含有较多的活化酸中心,因此具备吸附能力,尤其对有色物质有较强的吸附力。但是,随着各行业对材料环保性能要求的提高,白土因其再生回收率低、排废量大、污染环境等原因,逐步被淘汰。

801吸附剂是一种含有稀土元素的硫酸铝盐,能有效吸附溶解于变压器油中的劣化产物,能使油品的酸值降低约70%,介质损耗因数降低90%以上,在电力用油处理中被广泛使用。801吸附剂的不足是价格偏高,且吸附剂与杂质结合产生的沉淀油泥质地紧密、不易清除,因此需要进一步探索以改善其性能^[13]。

活性氧化铝是由金属矿物铝矾土经加工精制后活化而成,是一种多孔、机械强度高、不易膨胀或收缩、化学稳定性好的固体材料。目前活性氧化铝凭借其高效的吸附性能被广泛应用于变压器油的脱酸处理,但是在吸附过程中易中毒^[14],导致其脱硫脱氮能力下降。

硅胶表面具有硅烷醇特征基团,有丰富的微孔结构和较大的比表面积,是一种极性吸附剂。硅胶具有稳定的化学性质与耐热性,主要用于除去变压器油中的水分、树脂状物、不饱和烃、有机酸等有害成分,但在实际处理过程中发现硅胶的脱色效果不佳,需要对其进行改性才能达到良好的脱色效果,制约了硅胶在油处理领域的广泛使用^[15]。

分子筛是由硅氧四面体通过氧桥键相连而形成具有一定尺寸的立方晶格多孔材料,具有比表面积大、孔道结构丰富、孔径可调节、吸附容量大、选择吸附性能强等优点。分子筛类吸附剂在油处理领域的研究和应用相对较多,唐金伟等^[16]研制的微孔硅铝吸附剂已经应用于劣化变压器油的再生处理中,效果好,经济效益显著。赵耀洪等^[17]使用13X分子筛脱除变压器油中的二苄基二硫醚杂质,并与传统的吸附剂进行比较,发现13X分子筛脱除二苄基二硫醚的效果最理想,并且通过优化分子筛粒径可以提升吸附剂对二苄基二硫醚的吸附效率。邓

华等^[18]将分子筛进行扩孔改性氧化,再与稀土按一定比例混合制得3种吸附剂,该吸附剂对变压器油中的腐蚀性硫有良好的吸附作用。

综上所述,目前处理变压器油常用的吸附剂均存在排废量大、脱色能力差、选择性吸附性能弱等缺点。鉴于此,本研究用廉价易得的原料制备一种新型多孔吸附剂,研究其在清除劣化矿物变压器油中的有害物质,净化变压器油方面的能力。

1 实验

1.1 新型多孔吸附剂的制备

1.1.1 主要原材料

水玻璃,工业级;偏铝酸钠、氢氧化钠,分析纯;氯化铵溶液,浓度为18%,南京化学试剂股份有限公司。氯化稀土,纯度为98%,上海达瑞精细化学品有限公司。

1.1.2 仪器和设备

S-4800型冷场发射扫描电子显微镜,日本日立公司;D/MAX-3B型X射线衍射仪,日本理学公司;3H-2000PM自动吸附仪,贝士德仪器公司;PHS精密酸度计,上海雷磁公司;HH.S11-8S型恒温水浴箱,北京新诺立华仪器有限公司;IR Prestige-21型傅里叶红外光谱仪,日本岛津公司。

1.1.3 多孔吸附剂的制备方法

将水玻璃搅拌加热到 $(50\pm 3)^{\circ}\text{C}$,缓慢加入定量的氢氧化钠、偏铝酸钠和去离子水混合物,加料结束后继续搅拌30 min得到白色凝胶。将凝胶转移到500 mL塑料瓶中,加盖后置于 40°C 恒温水浴中陈化一定时间,直至变成透明溶胶。然后将溶胶加热至 $(90\pm 5)^{\circ}\text{C}$ 时恒温搅拌,加入少量氯化稀土进行改性,再加入18%氯化铵溶液调节其pH值至6~7,过滤并用去离子水洗涤溶液至中性,再将其置于 650°C 蒸汽环境中焙烧得到固体粉末即为多孔吸附剂,其分子式表示为 $x\text{MO}\cdot y\text{Al}_2\text{O}_3\cdot z\text{SiO}_2\cdot n\text{Re}$,其中M是金属阳离子(如钠离子); x 、 y 、 z 、 n 分别是MO、 Al_2O_3 、 SiO_2 、稀土元素Re的分子数。

1.2 劣化变压器油再生对比试验

选用801吸附剂、硅胶、活性氧化铝和13X分子筛与本研究研制的多孔吸附剂进行劣化变压器油的再生对比试验。油液再生试验采用接触法,即分别称取2 g吸附剂加入到500 g劣化变压器油中(某220 kV变压器退出运行的25号油),在 55°C 恒温水浴下搅拌1 h,使吸附剂与油液充分接触达到最佳吸

附效果。吸附完成后将油液与吸附剂的混合物过滤分离,按照 GB/T 14542—2017 测定劣化油和再生油液的外观、水溶性酸、酸值、界面张力、介质损耗因数、体积电阻率和糠醛含量。

1.3 红外光谱分析

分别取一定量的新油、劣化油和用多孔吸附剂再生处理后的油进行红外光谱测试,分析 3 种油样的组成变化。

2 结果与分析

2.1 吸附剂的测试结果与分析

2.1.1 比表面积

比表面积(BET)是指多孔固体物质单位质量所具有的表面积,与颗粒的粒径、形状、表面缺陷及孔结构密切相关,比表面积越大,其活性越大,吸附能力越强。按照 GB/T 19587—2017 测得多孔吸附剂的 BET 值为 $680 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

2.1.2 X 射线衍射

X 射线衍射法(XRD)可以测定粉体的类型、纯度或结晶度,不同的粉体有不同的组成和点阵结构。多孔吸附剂的 XRD 谱图如图 1 所示。

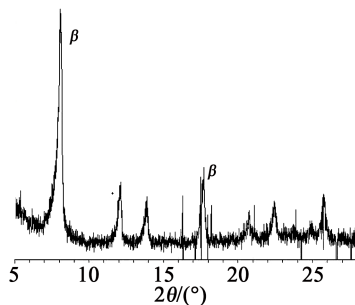


图1 多孔吸附剂的 X 射线衍射图

Fig.1 X-ray diffraction pattern of porous adsorbent

从图 1 可以看出,该多孔吸附剂的 SiO_2 与 Al_2O_3 摩尔比约为 3:1~5:1,在低角度区(2θ 为 $1^\circ \sim 10^\circ$)和高角度区(2θ 为 $10^\circ \sim 30^\circ$)均存在 β 沸石特征衍射峰,该沸石具有三维十二元环孔结构,有两个四元环和 4 个五元环的双六元环单位晶穴结构,热稳定性较高,对极性物质和饱和和烃类具有较强的吸附能力^[19]。

2.1.3 扫描电镜

采用扫描电子显微镜(SEM)观测多孔吸附剂的形貌、孔隙大小、晶界和团聚程度等,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,该多孔吸附剂的结晶度和

纯度很高,粒径主要在 $0.7 \sim 0.9 \mu\text{m}$ 且分布均匀,孔径多分布于 $0.8 \sim 1.0 \text{ nm}$,具有选择性吸附的能力。

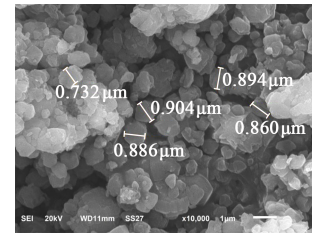


图2 多孔吸附剂的扫描电镜图

Fig.2 SEM of porous adsorbent

2.2 劣化变压器油的再生对比结果分析

使用活性氧化铝、硅胶、13X 分子筛、801 吸附剂和新型多孔吸附剂对劣化变压器油进行再生,并与劣化油进行对比,结果如图 3 所示,具体数据如表 1 所示。从图 3 和表 1 可以看出,活性氧化铝和硅胶的脱色效果较差,颜色与劣化油相近,依然是深黄色;13X 分子筛和 801 吸附剂有一定的脱色能力;新型多孔吸附剂具有较好的脱色效果,这是因为该吸附剂具有较大的比表面积和强极性,对炭黑颗粒、胶质、树脂和沥青等着色物有较强的吸附能力,因此再生后的油品呈淡黄色。

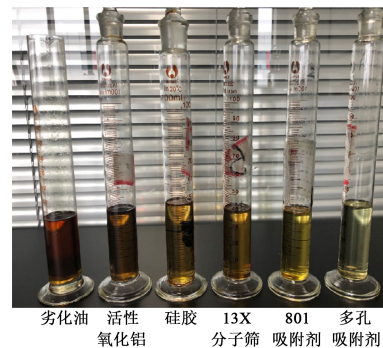


图3 吸附剂再生后油样外观对比图

Fig.3 Appearance comparison figure of oil samples after regeneration by adsorbents

从表 1 可以看出,多孔吸附剂具有优良的脱色、脱酸、降低介质损耗因数和提高界面张力的能力,可以大幅提升变压器油的绝缘性能,其吸附性能优于 801 吸附剂、硅胶、活性氧化铝和 13X 分子筛,这是因为新型多孔吸附剂中引入了少量稀土,稀土元素的原子半径大,又极易失掉外层的 6s 电子和 5d 或 4f 电子,在不等价离子取代中会产生空位等缺陷,使内晶表面高度极化,从而提高了晶体间的库仑力

表1 劣化变压器油再生后的性能对比

Tab.1 Performance comparison of deteriorated transformer oil after regeneration

检测项目	劣化油	新型多孔吸附剂	801吸附剂	硅胶	活性氧化铝	13X分子筛
外观	深黄色,不透明	淡黄色,透明	黄色,透明	深黄色,透明	深黄色,不透明	黄色,透明
pH值	4.4	5.8	5.6	5.1	5.7	5.2
酸值/(mgKOH/g)	0.096	0.008	0.011	0.024	0.016	0.032
界面张力(25℃)/(mN/m)	20.4	40.5	38.2	28.7	30.9	33.3
介质损耗因数(90℃)	0.082	0.009	0.013	0.052	0.064	0.049
体积电阻率(90℃)/($\times 10^{10} \Omega \cdot m$)	2.7	51.0	19.0	6.3	9.2	9.9
糠醛含量/(mg/kg)	3.6	0.002	0.005	1.5	2.2	0.016

和静电吸附力,极大地改善了吸附剂的稳定性和吸附性能。

2.3 红外光谱试验对比结果分析

分别取新油、劣化油和采用多孔吸附剂吸附再生后的油做红外光谱对比试验,结果如图4所示。

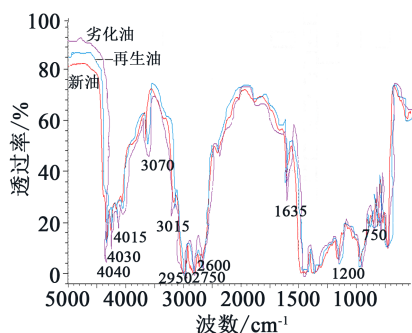


图4 3种油样的红外光谱图

Fig.4 FTIR spectra of the three oil samples

从图4可以看出,劣化油出现明显的吸收峰,尤其是波数为 1720 cm^{-1} 的醛基吸收峰和 2720 cm^{-1} 处的C-H伸缩振动峰的出现,以及 $3400 \sim 3600 \text{ cm}^{-1}$ 处的羟基吸收峰峰高和峰面积明显增大,由此判定变压器油中有不饱和醛类化合物生成,表明油品已经出现严重的劣化。从图4还可以看出,新油和再生油的红外光谱图并未有较大的改变,在波数为 $2952 \sim 2855 \text{ cm}^{-1}$ 处的C-H伸缩振动峰、 $1456 \sim 1376 \text{ cm}^{-1}$ 处的C-H变形振动峰、 1606 cm^{-1} 处的苯环C=C振动峰完全相同,这是因为矿物油主要通过元素C、H构成分子的基本构架不变,故多孔吸附剂再生后的变压器油基本成分不变。在波数为 $1600 \sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 处,新油和再生油的波峰比劣化油小,说明再生后油中羰基等活性物质减少,活性

自由基减少,油品得到精制。

由此可见,多孔吸附剂可以高效吸附变压器油劣化产生的不饱和烃类物质,且不损伤油品的基本成分,有较好的选择性吸附能力。

3 结论

(1)新型多孔吸附剂具有 β 沸石特征衍射峰,孔径为 $0.8 \sim 1.0 \text{ nm}$,粒径主要均匀分布在 $0.7 \sim 0.9 \mu\text{m}$,比表面积高达 $680 \text{ m}^2/\text{g}$, SiO_2 与 Al_2O_3 摩尔比低(为 $3:1 \sim 5:1$),具有强极性。

(2)新型多孔吸附剂具有优良的脱色、脱酸、降低介质损耗和提高界面张力的能力,用量少,吸附能力优于目前常用的油处理吸附剂。

(3)红外光谱分析表明新型多孔吸附剂可以高效吸附变压器油劣化产生的不饱和烃类物质,且不损伤油品的基本成分,有较好的选择性吸附能力。

参考文献:

- [1] 吴海燕. 用旋转氧弹法老化后的变压器油性能分析[J]. 合成润滑材料,2015,42(2):10-13.
- [2] 王娟,杜修明,唐金伟,等. 变压器油界面张力试验分析及其超标处理[J]. 热力发电,2016,45(4):116-120.
- [3] 李海燕,何梦,黄林,等. 超高压变压器油中酸类物质的生成规律和变压器热老化状况分析[J]. 高电压技术,2015,41(6):1959-1964.
- [4] 周翠娟,姜胜宝,尹晶,等. 热老化过程中变压器油酸值变化研究[J]. 绝缘材料,2015,48(12):46-48.
- [5] 张贤明,肖进凯,陈彬,等. 颗粒污染物对变压器油电气性能影响实验研究[J]. 变压器,2015,52(11):56-61.
- [6] 张莹,李政勇. 一起110kV主变绝缘油老化的分析和处理[J]. 变压器,2011,48(11):63-66.
- [7] 廖瑞金,林元棣,杨丽君,等. 温度、水分、老化对变压器油中糠醛及绝缘纸老化评估的影响和修正[J]. 中国电机工程学报,2017,

- 37(10):3037-3044.
- [8] 催运光. 有机酸对变压器油纸绝缘热老化特性的影响研究[D]. 成都:西南交通大学,2015.
- [9] 邓祥敏,张贤明,吴云. 吸附剂在废油资源化技术中的应用和研究进展[J]. 环境科学与技术,2015,38(6):117-122.
- [10] 张贤明,董玉,吴云,等. 废润滑油脱色技术研究及应用进展[J]. 应用化工,2014,43(6):1128-1132.
- [11] 汪红梅,周婷婷,孟维鑫,等. 改性高岭土处理劣化汽轮机油的研究[J]. 石化化工,2017,46(12):1491-1495.
- [12] 赵娟,韦腾幼,潘远凤,等. 碱性白土的制备及其脂肪酸脱除机理研究[J]. 广西大学学报(自然科学版),2011,36(3):379-384.
- [13] 钱艺华,赵耀洪,吴坚,等. 变压器绝缘油吸附净化材料的研究进展[J]. 绝缘材料,2019,52(5):1-5,16.
- [14] TURAGA U T, MA X L, SONG C S. Influence of nitrogen compounds on deep hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over Al_2O_3 - and MCM-41-supported Co-Mo sulfide catalysts[J]. Catalysis Today,2003(86):265-275.
- [15] 王云芳,张坤,蒋超,等. 用过渡金属改性硅胶吸附剂脱除焦化柴油中的氮化物[J]. 石化技术与应用,2011,29(4):299-302.
- [16] 唐金伟,李焯峰,刘永洛,等. 微孔硅铝吸附剂用于矿物变压器油再生处理[J]. 热力发电,2015,44(10):107-111.
- [17] 赵耀洪,钱艺华,苏伟,等. 变压器油中二苯基二硫醚的脱除研究[J]. 绝缘材料,2016,49(11):75-79.
- [18] 邓华,任乔林,何国泉,等. 脱硫吸附剂脱变压器油腐蚀性硫的研究[J]. 湖北电力,2013,37(2):38-39.
- [19] 杨祖保. 吸附剂原理与应用[M]. 北京:高等教育出版社,2010:179-193.

版 权 声 明

凡是在本刊上刊登、并由本刊支付稿酬的作品,均视为该作者同意将作品的全部权利转让给本刊,且允许本刊以任何形式(包括但不限于纸质出版、网络出版、光盘等)使用、编辑、修改;本刊有权对作品再次使用,并可授权给第三方而无需另行支付稿酬。未经本刊书面许可,任何单位和个人都不得以任何形式(包括但不限于通过纸媒质、网络、光盘等介质转载、张贴、结集、出版)使用该作品。

《绝缘材料》编辑部