

# Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>材料的制备及其对绝缘油中二苄基二硫醚的吸附性能

钱艺华, 赵耀洪, 王青, 盘思伟

(广东电网有限责任公司电力科学研究院, 广东省电力装备可靠性企业重点实验室, 广东 广州 510080)

**摘要:**二苄基二硫醚(DBDS)是变压器油中的一种腐蚀性杂质,易导致变压器发生故障。本文采用拟薄水铝石经煅烧法制备得到 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,再通过等体积浸渍法在 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>载体上负载Ag<sup>+</sup>制备出一系列Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。测定了二苄基二硫醚在Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的吸附相平衡和动力学曲线以及Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对运行变压器油中二苄基二硫醚的脱除率。结果表明:DBDS在Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的吸附等温线属于Langmuir等温线。在298 K下,Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对DBDS的平衡吸附量为69.5 mg/g,约为 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的105.9倍,表现出优异的吸附性能。在合适的油与吸附剂的质量比下,Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对运行变压器油中DBDS的脱除率接近100%,且Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对DBDS的吸附量不受温度变化影响。DBDS在Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的吸附动力学过程遵循拟二级动力学模型,DBDS在Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上脱附的活化能为71.673 kJ/mol。

**关键词:**Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;二苄基二硫醚;等温线;动力学;变压器油

中图分类号:TM214 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2022)08-0045-07

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2022.08.008

## Preparation of Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Its Adsorption Performance on Dibenzyl Disulfide in Insulating Oil

QIAN Yihua, ZHAO Yaohong, WANG Qing, PAN Siwei

(Electric Power Research Institute of Guangdong Power Grid Corporation, Key Laboratory of Guangdong Power Equipment Reliability Enterprise, Guangzhou 510080, China)

**Abstract:** Dibenzyl disulfide (DBDS) is a corrosive impurity in transformer oil, which can easily lead to transformer failure. In this paper, a  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was prepared from pseudo-boehmite by calcination method, and a series of Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared by loading Ag<sup>+</sup> on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> carrier by equal volume impregnation method. The adsorption phase equilibrium and kinetics curves of dibenzyl disulfide on Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and the removal rate of dibenzyl disulfide in operating transformer oil by Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were studied. The results show that the adsorption isotherm of DBDS on Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> belongs to Langmuir model. The equilibrium adsorption capacity of Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for DBDS is 69.5 mg/g at 298 K, which is 105.9 times higher than that of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, showing excellent adsorption performance. The removal rate of Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for DBDS in the operating transformer oil is close to 100% under appropriate mass ratio of oil and adsorbent, and the DBDS adsorption capacity of Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is not affected by temperature changes. The adsorption kinetic process of DBDS on Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is well fitted by the pseudo-second-order kinetics model, and the activation energy of DBDS desorbing from Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is 71.673 kJ/mol.

**Key words:** Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; dibenzyl disulfide; isotherms; kinetics; transformer oil

收稿日期:2021-09-03 修回日期:2021-11-05

基金项目:南方电网有限责任公司科技项目(GDKJXM20190505)

作者简介:钱艺华(1975-),女(汉族),江西永新人,教授级高级工程师,主要从事电力用油检测及研究的工作;通信作者:王青(1992-),女(汉族),山东烟台人,工程师,主要从事电力用油检测及研究的工作。

## 0 引言

近年来,溶解于变压器油中的腐蚀性硫二苄基二硫醚(DBDS)在全球范围内造成大量变压器事故<sup>[1]</sup>。DBDS曾作为一种变压器油的添加剂使用,可提高变压器油的抗氧化性、润滑性<sup>[2-3]</sup>。但随着变压

器运行年限增加,DBDS的腐蚀性逐渐暴露,其危害主要在于腐蚀变压器、互感器及电抗器等输配电设备中包含铜、银和铁等金属的部件<sup>[4]</sup>,与金属反应生成导电物质,从而导致设备出现故障甚至停运。

目前,吸附技术被用于变压器油的精制、杂质净化和再生过程<sup>[5]</sup>,是绝缘油处理领域应用最为广泛的技术之一<sup>[6]</sup>。吸附材料是该项技术的核心,包括硅胶、活性白土和活性炭等常规多孔材料,以及人工合成、改性多孔材料等。基于此,许多研究人员利用吸附技术脱除变压器油中的DBDS。YANG L等<sup>[7]</sup>针对老化油中的DBDS,采用活性炭、活性氧化铝、分子筛、硅胶和活性白土5种常规吸附剂进行脱除试验,结果表明在30℃、DBDS初始浓度为200 mg/kg的条件下,5种吸附剂对DBDS的吸附平衡时间约为48 h,对DBDS的吸附量从大到小依次为活性白土(1.79 mg/g)、硅胶(1.76 mg/g)、活性氧化铝(1.10 mg/g)、分子筛(1.00 mg/g)、活性炭(0.76 mg/g)。M MATEJKOVA等<sup>[8]</sup>从一台因腐蚀性硫而退运的变压器设备中取出部分油样,测得油中的DBDS浓度为71.6 mg/kg,并选用两种膨润土(分别编号为CV与RK)对油中的DBDS进行穿透吸附试验。结果表明,经膨润土RK处理后的油,其中的铜片表面未出现腐蚀现象,而膨润土CV处理后的油未能达到该效果,通过对两种膨润土的成分检测发现膨润土RK中的蒙脱土含量更高。上述应用中,所采用的吸附剂与DBDS之间的吸附作用力较弱,DBDS在吸附剂上的吸附量普遍较低。

文献[9-10]指出,Ag<sup>+</sup>与含硫化物之间具备较强的结合力。HE D L等<sup>[11]</sup>以AgNO<sub>3</sub>和Na-Y分子筛为原料,采用液相离子交换法进行金属离子负载,在450℃条件下煅烧24 h得到吸附剂Ag-Y,用于脱除变压器油中的DBDS。结果表明,在20℃下,Ag-Y对DBDS的吸附量为9.77 mg/g。E P HESSOU等<sup>[12]</sup>采用密度泛函理论(DFT)与分子模拟技术,从分子层面证实DBDS与Ag-Y之间的强相互作用。但是,Ag<sup>+</sup>在高温环境下不稳定,易被还原为单质银,在Ag-Y制备方案中的煅烧步骤易使材料表面的Ag<sup>+</sup>转化为Ag,导致吸附剂的吸附性能减弱,此外,Y型分子筛的成本较高。

为提升Ag改性吸附剂的性能及降低原料的成本,需要优化改性吸附剂的制备方法、选择性性价比更高的载体。 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>主要通过拟薄水铝石脱去结晶水后制备而成,具有较低的成本、稳定的物理化

学性质以及较高的比表面积,因此被广泛用作吸附剂和催化剂的载体<sup>[13-15]</sup>。本研究以拟薄水铝石为前驱体,将其煅烧后制得载体 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,采用等体积浸渍法在行星式搅拌机中将Ag<sup>+</sup>负载于 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,制得一系列不同负载量的改性吸附剂Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。在模拟油体系中,考察吸附时间、温度对DBDS在Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上吸附量的影响,并分别采用拟一级动力学模型和拟二级吸附动力学模型、Langmuir与Freundlich等温模型对吸附动力学曲线、吸附等温线进行拟合,通过程序升温脱附试验结果估算DBDS的脱附活化能,最后测试在变压器旧油中DBDS的脱除率。

## 1 试验

### 1.1 主要原材料

二苄基二硫醚(纯度为98%)、活性白土(200目),北京百灵威科技有限公司;拟薄水铝石(200目),淄博百大化工有限公司;活性炭(200目),阿拉丁试剂有限公司;硝酸银(分析纯),国药集团有限公司;正十六烷(纯度为98%),上海麦克林生化科技有限公司;甲醇(色谱纯),霍尼韦尔公司。

### 1.2 Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的制备方法

将前驱体拟薄水铝石置于马弗炉中,在723 K条件下煅烧4 h,得到载体 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。然后将3 g  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与3.6 mL AgNO<sub>3</sub>浸渍液混合并搅拌后得到原料液,将原料液转移至行星式搅拌机的搅拌罐中,在1 000 r/min的转速下搅拌45 min,使得Ag<sup>+</sup>充分负载于 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上。从搅拌罐中取出浆液并置于烘箱中,在393 K条件下烘干12 h以脱除水分,浆液脱水后转变为块状产物,将其研磨至200目,得到Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末样品,置于避光瓶中保存。本研究制备了6种不同银负载量的Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>样品,每种样品的具体信息列于表1中。

### 1.3 吸附试验

静态吸附试验:不同的变压器旧油中杂质成分与含量不同,吸附材料对DBDS的吸附试验结果也存在一定的误差,因此先将DBDS溶解于正十六烷中,配制成DBDS浓度为150 mg/kg的模拟油溶液,再将模拟油溶液加入反应瓶中,根据油与吸附剂的质量比(油剂比)确定吸附剂用量,添加吸附剂后,在磁力搅拌油浴锅中进行吸附反应。

等温吸附试验:将DBDS溶解于正十六烷中,在反应试管中配制不同浓度梯度的DBDS模拟油溶

表1 Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>样品编号及其对应的银负载量和浸渍液浓度

Tab.1 Sample numbers of Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and corresponding silver loading and impregnation concentration

样品编号	Ag <sup>+</sup> 负载质量分数/%	AgNO <sub>3</sub> 浸渍液浓度/(mol/L)
A	3	0.239
B	5	0.407
C	7	0.581
D	9	0.764
E	11	0.955
F	13	1.154

液,根据油剂比在每组溶液中加入定量的吸附剂,并将反应试管置于振荡器上,在298 K条件下反应30 h直至吸附平衡。

### 1.4 理论模型

Langmuir吸附等温模型中假设吸附剂表面的吸附位点均匀分布,每个吸附位点只能结合1个吸附质分子,即吸附过程为单分子层吸附<sup>[16]</sup>。Langmuir方程的表达式如式(1)所示。

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{C_e}{Q_m} + \frac{K_L}{Q_m} \quad (1)$$

式(1)中: C<sub>e</sub>是DBDS的平衡浓度, mg/kg; Q<sub>e</sub>是DBDS的平衡吸附量, mg/g; Q<sub>m</sub>是DBDS的最高吸附量, mg/g; K<sub>L</sub>是Langmuir系数, L/mg。

Freundlich吸附等温模型中假设吸附质在吸附剂表面的层数会随着吸附质浓度增加而增加,即吸附过程属于多分子层吸附<sup>[17]</sup>。Freundlich方程的表达式如式(2)所示。

$$\ln(Q_e) = \frac{1}{n} \cdot \ln(C_e) + \ln(K_F) \quad (2)$$

式(2)中, K<sub>F</sub>和 n是Freundlich系数,其中 K<sub>F</sub>的单位为 L/g; n无量纲。

吸附动力学模型被用于描述吸附反应过程中吸附速率与吸附质浓度间的关系以及计算速率常数,其中拟一级动力学模型与拟二级动力学模型的应用最为广泛。拟一级动力学模型与拟二级动力学模型的表达式分别如式(3)与式(4)所示。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_{e-cal}) - k_{1st} \cdot t \quad (3)$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{t}{Q_{e-cal}} + \frac{1}{k_{2nd} \cdot Q_{e-cal}^2} \quad (4)$$

式(3)~(4)中: t是吸附时间, min; Q<sub>t</sub>是DBDS在 t时

刻的吸附量, mg/g; Q<sub>e-cal</sub>是通过拟合计算得到的DBDS的平衡吸附量, mg/g; k<sub>1st</sub>是拟一级动力学速率常数, min<sup>-1</sup>; k<sub>2nd</sub>是拟二级动力学速率常数, g/(mg·min)。

程序升温脱附(TPD)过程中的动力学理论可以通过Polanyi-Wigner方程进行描述<sup>[18-19]</sup>,该方程的表达式如式(5)所示。

$$r_d = -\frac{d\theta_A}{dt} = k_0 \theta_A^n \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (5)$$

式(5)中: r<sub>d</sub>是脱附速率, mol/s; θ<sub>A</sub>是表面覆盖率; k<sub>0</sub>是脱附动力学常数, s<sup>-1</sup>; n是反应级数; E<sub>d</sub>是脱附活化能, kJ/mol; R是理想气体常数, 其值为8.314 J/(K·mol)。

脱附过程通常假设为一级反应,即 n=1,因此式(5)可变换为式(6)。

$$\ln\left(\frac{RT_p^2}{\beta_H}\right) = \frac{E_d}{RT_p} + \ln\left(\frac{E_d}{k_0}\right) \quad (6)$$

式(6)中: β<sub>H</sub>为TPD试验过程中的升温速率, K/min; T<sub>p</sub>为TPD谱图上峰值对应的温度, K;通过对 ln(RT<sub>p</sub><sup>2</sup>/β<sub>H</sub>)与 1/T<sub>p</sub>进行线性拟合,可计算得到 E<sub>d</sub>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同吸附剂对DBDS的吸附动力学曲线

不同吸附剂对DBDS的吸附量随时间变化存在较大差异,图1为298 K下,样品A~F、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、活性炭、13X分子筛和活性白土对模拟油溶液中DBDS(DBDS初始浓度为150 mg/kg;油剂比为500:1)的吸附动力学曲线。

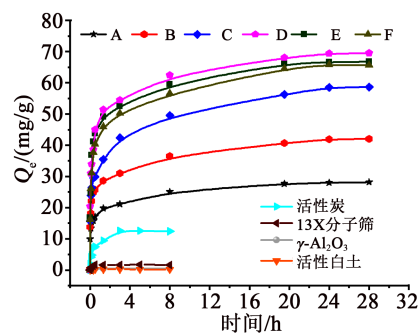


图1 不同吸附剂对模拟油中DBDS的吸附动力学曲线

Fig.1 Adsorption kinetics curves of DBDS in simulated oil with different adsorbents

由图1可知,一方面,样品A~F与活性炭对DBDS的吸附量远高于γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、13X分子筛和活性白土。另一方面,DBDS在样品A~F和活性炭上的吸附量在3 h内先迅速上升,然后缓慢上升,即吸附速率先快后慢,直至吸附平衡。其中样品A~F对

DBDS的吸附过程约在28 h处达到平衡。此外,在多种吸附剂中,样品D对DBDS的平衡吸附量最高,为69.5 mg/g,分别是活性白土(0.3 mg/g)、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0.65 mg/g)、13X分子筛(1.61 mg/g)和活性炭(12.4 mg/g)的230.7倍、105.9倍、42.2倍、4.6倍,说明Ag<sup>+</sup>改性后的吸附剂对DBDS的吸附量远高于常规吸附剂。

从样品A~F对DBDS的吸附量可知,随着Ag<sup>+</sup>负载量的提高,DBDS在样品A~C上的吸附量显著升高,而在样品D~F上的吸附量增幅较小,当Ag<sup>+</sup>负载量高于11%时,吸附量出现回落,最终表现出对DBDS吸附量从大到小依次为样品D、E、F、C、B、A。这表明Ag<sup>+</sup>在 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的有效负载量存在饱和值,当负载量继续增大时,Ag<sup>+</sup>在 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的负载会发生团聚效应<sup>[20]</sup>,Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的部分吸附位点因发生团聚而失效,使其对杂质的吸附量受损。

## 2.2 温度对DBDS吸附量的影响

变压器油的温度在运行过程中不断变化,基于此,考察了在298~328 K温度范围内样品C对模拟油溶液中DBDS(DBDS初始浓度为150 mg/kg,油剂比为1 000:1)的吸附量变化情况。

由图2可知,随着温度从298 K上升至328 K,样品C对DBDS的吸附量小幅上升,说明温度对样品C的DBDS吸附量的影响较小。

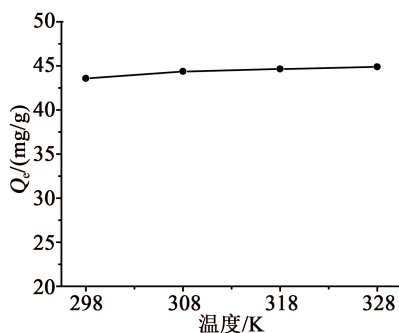


图2 温度对样品C的DBDS吸附量的影响

Fig.2 Influence of temperature on the DBDS adsorption capacity of sample C

## 2.3 DBDS吸附等温线

图3为298 K下,样品A~F和活性炭对模拟油中DBDS(油剂比为1 000:1)的吸附等温线。从图3可以看出,样品A~F对应的吸附等温线具备明显的转折点和平台期,属于I型等温线;活性炭对应的吸附等温线拐点不明显,平衡吸附量随着平衡浓度的增加而缓慢上升,平衡吸附量不具备饱和值,

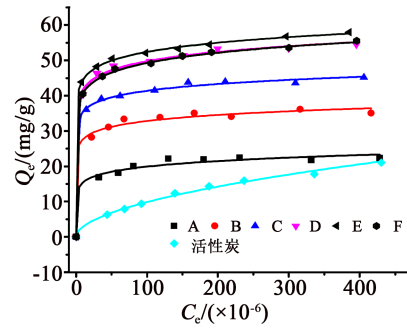


图3 样品A~F和活性炭对DBDS的吸附等温线

Fig.3 Adsorption isotherms of sample A-F and activated carbon on DBDS

属于II类吸附等温线<sup>[21]</sup>。

Langmuir<sup>[16]</sup>和Freundlich<sup>[17]</sup>等温模型被进一步用于拟合吸附等温线,表2列出了通过模型方程计算得到的模型参数与决定系数R<sup>2</sup>。

表2 样品A~F与活性炭的DBDS吸附等温线的Langmuir模型参数、Freundlich模型参数

Tab.2 Langmuir model parameters and Freundlich model parameters of DBDS adsorption isotherms for samples A-F and activated carbon

样品编号	Langmuir模型		Freundlich模型	
	$K_L/(L/mg)$	$R^2$	$K_F/(L/g)$	$R^2$
A	0.078 4	0.994	12.051	0.782
B	0.159 4	0.999	23.389	0.827
C	0.142 8	0.999	30.565	0.954
D	0.137 3	0.999	34.750	0.952
E	0.117 0	0.999	38.042	0.969
F	0.093 4	0.998	33.703	0.990
活性炭	0.005 5	0.981	0.852	0.993

从表2可以看出,样品A~F的Langmuir模型R<sup>2</sup>均高于0.99,活性炭的Freundlich模型R<sup>2</sup>也高于0.99,说明样品A~F对DBDS的等温吸附点采用Langmuir模型拟合的效果较好,而活性炭上的等温吸附点采用Freundlich模型的拟合效果较好。即Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和活性炭对DBDS的等温吸附数据分别符合Langmuir模型和Freundlich模型,反映出Ag<sup>+</sup>作为活性吸附位点均匀分布于Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面,对DBDS的吸附过程属于均相单分子层吸附;而活性炭对DBDS的吸附过程则属于非均相的多分子层吸附。

2.4 DBDS 吸附动力学

通过吸附动力学探讨了DBDS在吸附剂上的吸附速率,采用拟一级动力学与拟二级动力学模型对图1中DBDS在样品A~F上的吸附数据进行拟合,模型参数与决定系数R<sup>2</sup>列于表3~4中。

表3 样品A~F的DBDS吸附动力学曲线的拟一级动力学模型参数和决定系数

Tab.3 Pseudo-first-order kinetic model parameters and determination coefficients of DBDS adsorption kinetics curves for sample A-F

样品编号	k <sub>1st</sub> /(×10 <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> )	Q <sub>e-cal</sub> /(mg/g)	R <sup>2</sup>
A	3.25	13.64	0.908
B	2.92	20.55	0.860
C	2.89	33.01	0.903
D	3.40	31.73	0.773
E	3.52	33.781	0.836
F	2.98	33.389	0.779

表4 样品A~F的DBDS吸附动力学曲线的拟二级动力学模型参数和决定系数

Tab.4 Pseudo-second-order kinetic model parameters and determination coefficients of DBDS adsorption kinetics curves for sample A-F

样品编号	k <sub>2nd</sub> /(×10 <sup>3</sup> g/(mg·min))	Q <sub>e-cal</sub> /(mg/g)	R <sup>2</sup>
A	3.25	25.23	0.994
B	2.34	36.68	0.995
C	1.30	50.13	0.994
D	1.59	60.06	0.997
E	1.41	62.89	0.997
F	1.58	57.11	0.997

由表3和表4中的R<sup>2</sup>可知,拟二级动力学模型对数据点的拟合度远高于拟一级动力学模型,同时拟二级动力学模型对应的R<sup>2</sup>均高于0.99,并且通过模型方程计算得到的DBDS平衡吸附量(Q<sub>e-cal</sub>)与实际测得的DBDS平衡吸附量更加接近,充分表明Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对DBDS的吸附过程符合拟二级动力学。拟二级动力学模型是基于反应速率与反应物浓度平方呈线性关系而建立的,该模型对应的吸附过程更符合化学吸附特征<sup>[22]</sup>。根据速率常数k<sub>2nd</sub>可

知,样品A和B的速率常数远高于样品C~F,可见较低的Ag<sup>+</sup>负载量有利于提升Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对DBDS的吸附速率。

2.5 DBDS的脱附活化能

图4(a)、(b)分别是DBDS在样品C和活性炭上的程序升温脱附(TPD)曲线,氮气流速为25 mL/min,升温速率为4~8 K/min。由图4(a)可知,每条脱附曲线上均存在1个脱附峰,相比之下,图4(b)中每条脱附曲线上存在1个脱附峰及若干杂峰。吸附质在吸附剂表面的分布越均匀,其脱附曲线则越平滑<sup>[23]</sup>,由此反映出DBDS在Ag/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面呈现均相吸附,而在活性炭表面呈非均相吸附。从脱附峰对应的温度(T<sub>p</sub>)可知,图4(a)中的T<sub>p</sub>处于675~710 K区间,图4(b)中的T<sub>p</sub>处于680~740 K区间,均高于DBDS沸点(543.15 K)。

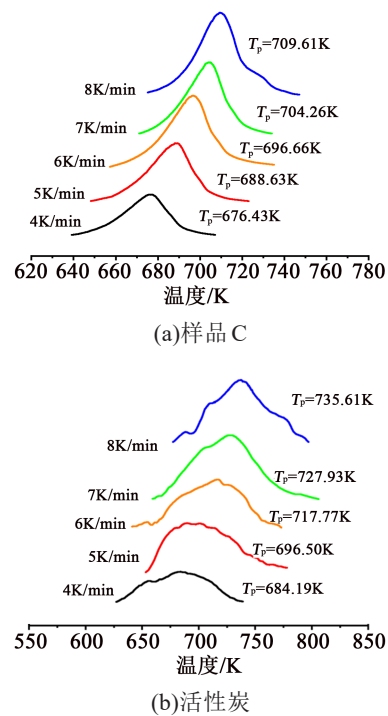


图4 不同升温速率下DBDS在样品C和活性炭上的TPD曲线

Fig.4 TPD curves of DBDS on sample C and activated carbon at different heating rates

使用Polanyi-Wigner及其变换式进一步估算DBDS从样品C和活性炭上脱附的活化能,根据式(6),以ln(RT<sub>p</sub><sup>2</sup>/β<sub>tp</sub>)对1/T<sub>p</sub>进行线性拟合,结果如图5所示。从图5可以看出,样品C和活性炭对应的拟合曲线决定系数R<sup>2</sup>分别为0.993和0.963,表明Polanyi-Wigner方程对DBDS在样品C上的脱附数据

的拟合效果更佳。此外, DBDS在样品C上的脱附活化能为71.673 kJ/mol, 而DBDS在活性炭上的脱附活化能为40.899 kJ/mol, 脱附活化能越高, 表明吸附剂与吸附质间的作用力越强<sup>[24]</sup>, 佐证了Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对DBDS的吸附作用力高于活性炭。

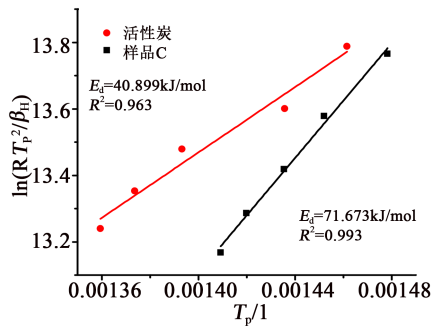


图5  $\ln(RT_p^2/\beta_H)$ 对 $1/T_p$ 的拟合结果

Fig.5 Fitting results between  $\ln(RT_p^2/\beta_H)$  and  $1/T_p$

## 2.6 变压器旧油吸附试验

变压器旧油取自某供电局220 kV主变压器, DBDS初始浓度为150 mg/Kg, 油剂比为工业上对变压器油进行吸附净化时的100:1, 经吸附平衡后, 样品A、C和E对变压器旧油中DBDS的脱除率如图6所示。

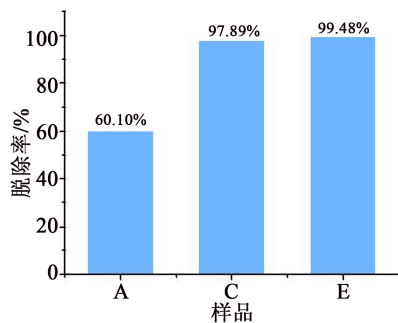


图6 Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对变压器旧油中DBDS的脱除率

Fig.6 Removal rate of DBDS from old transformer oil by Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

从图6可能看出, 样品A、C和E对变压器旧油中DBDS的脱除率分别为60.10%、97.89%和99.48%。对比正十六烷油品中的吸附试验结果, 在变压器旧油中Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对DBDS的吸附量有所下降, 说明变压器旧油中的复杂成分对Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的吸附性能存在一定影响, 但合适的银离子负载量仍可使得Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对DBDS的脱除率接近100%, 具有实际应用价值。

## 3 结论

(1) $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>负载Ag<sup>+</sup>后, 对油溶液中DBDS的吸

附容量得到大幅提升。在298 K下, 当Ag<sup>+</sup>负载质量分数为9%时, Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对DBDS的最高吸附量可达69.5 mg/g, 远高于常规吸附剂, 分别是活性白土、 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、13X分子筛和活性炭的230.7倍、105.9倍、42.2倍、4.6倍。

(2)在298~328 K温度范围内, 温度变化对DBDS在Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上的吸附量无影响。Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对DBDS的吸附等温线符合Langmuir模型, 吸附过程表现为均相的单分子层吸附; Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对DBDS的吸附动力学符合拟二级动力学模型, Ag<sup>+</sup>负载量较低的Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对DBDS的吸附速率更高。

(3)Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上DBDS的脱附活化能为71.673 kJ/mol, 高于活性炭, 表明Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对DBDS的吸附作用力强于活性炭。

(4)吸附脱除变压器旧油中的DBDS时, Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对DBDS的吸附量有所下降, 但在合适的银离子负载量下, Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>对DBDS的脱除率仍能接近100%。

## 参考文献:

- [1] HOLT A, FACCIOTTI M, AMARO P, et al. Silver corrosion in transformers[C]//2013 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Shenzhen, China: IEEE, 2013.
- [2] TUMIATTI V, MAINA R, SCATIGGIO F, et al. In service reduction of corrosive sulfur compounds in insulating mineral oils[C]//Conference Record of the 2008 IEEE International Symposium on Electrical Insulation. Vancouver, Canada: IEEE, 2008.
- [3] DUKHI V, BISSESSUR A, MARTINCIGH B S. Formation of corrosive sulfur with dibenzyl disulfide in fluid-filled transformers[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55(11): 2911-2920.
- [4] American Society for Testing and Materials International. Standard terminology relating to electrical insulating liquids and gases: ASTM D2864[S]. West Conshohocken, US: ASTM International, 2010.
- [5] KAWAGUCHI Y. Breakdown of transformer oil[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 1990, 6(5): 27-34.
- [6] ALLAN D M, JONES C F, PETERSEN A. The effectiveness of alternative drying technology for the maintenance of insulation quality in air breathing transformers[C]//Proceedings of the 1994 4th International Conference on Properties and Applications of Dielectric Materials. Brisbane, Australia: IEEE, 1994.
- [7] YANG L, GAO S, DENG B, et al. Inhibition method for the degradation of oil-paper insulation and corrosive sulphur in a transformer using adsorption treatment[J]. IET Generation, Transmission & Distribution, 2016, 10(8): 1893-1900.
- [8] MATEJKOVA M, KASTANEK F, MALETEROVA Y, et al. Re-

- removal of corrosive sulfur from insulating oils by natural sorbent and liquid-liquid extraction[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation,2017,24(4):2383-2389.
- [9] MCKINLEY S G, ANGELICI R J. Deep desulfurization by selective adsorption of dibenzothiophenes on Ag<sup>+</sup>/SBA-15 and Ag<sup>+</sup>/SiO<sub>2</sub>[J]. Chemical Communications,2003,20(20):2620-2621.
- [10] HUSSAIN A S, TATARCHUK B J. Adsorptive desulfurization of jet and diesel fuels using Ag/TiO<sub>x</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ag/TiO<sub>x</sub>-SiO<sub>2</sub> adsorbents[J]. Fuel,2013,107:465-473.
- [11] HE D L, LI P, HU J, et al. Kinetics of corrosive sulfur adsorption in transformer oil with Ag-Y, Ce-Y and Cu-Y zeolites[J]. Adsorption Science and Technology,2019,37(5-6) 480-491.
- [12] HESSOU E P, PONCE-VARGAS M, J-BMENSAH, et al. Dibenzyl disulfide adsorption on cationic exchanged faujasites: A DFT study[J]. Nanomaterials,2019,9(5):715.
- [13] ZOU W H, LIU Y, HONG L, et al. Fluoride removal of a novel ultrasonic-assisted supported Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adsorbent[J]. Applied Mechanics and Materials,2013,316-317:387-390.
- [14] KONG L Q, YAN J Q, LI P, et al. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/C-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based tight heterojunction for boosting visible-light-driven photocatalytic water oxidation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018,6(8):10436-10444.
- [15] LI S, SHI Y X, CAI N S. Potassium-promoted  $\gamma$ -alumina adsorbent from K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> coagulated alumina sol for warm gas carbon dioxide separation [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering,2015,3(1):111-116.
- [16] LANGMUIR I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. Journal of the American Chemical Society,1917,40(9):1361-1403.
- [17] ALLEN S, MCKAY G, PORTER J F. Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2004, 280(2):322-333.
- [18] XIA Q, LI Z, XIAO L, et al. Effects of loading different metal ions on an activated carbon on the desorption activation energy of dichloromethane/trichloromethane[J]. Journal of Hazardous Materials,2010,179(1-3):790-794.
- [19] CHEN Y W, QIAO Z W, DUAN D F, et al. Efficient adsorptive separation of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> over C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> on flexible and thermoresponsive CPL-1[J]. Chemical Engineering Journal,2017,328:360-367.
- [20] PARK M J, NISOLA G M, BELTRAN A B, et al. Recyclable composite nanofiber adsorbent for Li<sup>+</sup> recovery from seawater desalination retentate[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 254:73-81.
- [21] PLETZER R, MAYER E. Type I isotherms for N<sub>2</sub> adsorption on vapor deposited amorphous solid water[J]. The Journal of Chemical Physics,1989,90(9):5207-5208.
- [22] NI Z M, XIA S J, WANG L G, et al. Treatment of methyl orange by calcined layered double hydroxides in aqueous solution: Adsorption property and kinetic studies[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2007,316(2):284-291.
- [23] WEN J, HAN X, LIN H, et al. A critical study on the adsorption of heterocyclic sulfur and nitrogen compounds by activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics[J]. Chemical Engineering Journal,2010,164(1):29-36.
- [24] LI X, LI Z, XIA Q B, et al. Effects of pore sizes of porous silica gels on desorption activation energy of water vapour[J]. Applied Thermal Engineering, 2007,27(5-6):869-876.