

DOI: 10.19666/j.rlfed.202311167

纤维素-SiO₂ 的制备及在净化变压器油中的应用

杨雪¹, 张春波¹, 王浩然², 孙东平², 祖文轩², 孙墨杰²

(1. 吉林省电力科学研究院有限公司, 吉林 长春 130000;

2. 东北电力大学化学工程学院, 吉林 吉林 132000)

[摘要] 变压器绝缘油在电力设备运行过程中会逐渐劣化, 导致变压器油电气性能、理化性能大幅降低。采用吸附相反应技术, 将亲水 SiO₂ 纳米颗粒固载在微晶纤维素 (microcrystalline cellulose, MCC) 上, 制备出具有高吸附性能的改性纤维素集尘体材料, 联合静电吸附技术净化处理脏污变压器油。对于 SiO₂ 改性纤维素集尘体材料, 通过油品净化效果测试得出, 最佳的制备条件为溶胀后干燥 12 h, 作为硅源的正硅酸乙酯 (TEOS) 加入量为 6 g; 将上述条件下合成的改性纤维素集尘体材料, 置于静电净油反应器内, 二者协同净化脏污变压器油后, 油品的主要运行指标如水分由最初的 32.0 mg/L 以上降至 23.5 mg/L 以下, 且其他包括介质损耗因数、酸值和体积电阻率等关键指标也均已达到运行油的国家标准。可见, 静电技术结合改性纤维素吸附材料能够有效吸附油中的杂质颗粒。

[关键词] 纤维素; SiO₂ 改性纤维素; 静电净油技术; 变压器油; 吸附材料

[引用本文格式] 杨雪, 张春波, 王浩然, 等. 纤维素-SiO₂ 的制备及在净化变压器油中的应用[J]. 热力发电, 2024, 53(5): 37-46. YANG Xue, ZHANG Chunbo, WANG Haoran, et al. Preparation of cellulose-SiO₂ and its application in purifying transformer oil[J]. Thermal Power Generation, 2024, 53(5): 37-46.

Preparation of cellulose-SiO₂ and its application in purifying transformer oil

YANG Xue¹, ZHANG Chunbo¹, WANG Haoran², SUN Dongping², ZU Wenxuan², SUN Mojie²

(1. Power Science Research Institute of State Grid Jilin Electric Power Co., Changchun 130000, China;

2. School of Chemical Engineering, Northeastern Electric Power University, Jilin 132000, China)

Abstract: Transformer insulating oil will gradually deteriorate during the operation of power equipment, resulting in a significant reduction in the electrical, physical and chemical properties of transformer oil. In this paper, the adsorption phase reaction technology is used to solidify hydrophilic SiO₂ nanoparticles on microcrystalline cellulose (MCC), to prepare modified cellulose dust collector materials with high adsorption performance, to purify and treat dirty transformer oil by combining with electrostatic adsorption technology. For the SiO₂ modified cellulose dust collector material, it can be concluded through the oil purification effect test that, the best preparation condition is dissolution and drying for 12 h, and adding 6 g ethyl orthosilicate (TEOS) as a silicon source. Then, the modified cellulose dust collector material prepared above conditions is placed in the electrostatic oil purification reactor. After synergistically purified by the two methods, the transformer oil's main operational indicators such as moisture reduces from 32.0 mg/L (the initial value) to 23.5 mg/L or less, and other key indexes including medium loss factor, acid value and volume resistivity have reached the national standard of operational oil. It shows that the electrostatic technology combined with modified cellulose adsorbent material can effectively adsorb the impurity particles in the oil.

Key words: cellulose; SiO₂ modified cellulose; electrostatic oil purification technology; transformer oil; adsorbent material

收稿日期: 2023-11-21

基金项目: 吉林省科技发展计划项目 (20210201058GX); 吉林省电力科学研究院有限公司科技项目 (KY-GS-22-01-06)

Supported by: Science and Technology Development Plan Project of Jilin Province (20210201058GX); Science and Technology Program of Jilin Electric Power Research Institute Co. (KY-GS-22-01-06)

第一作者简介: 杨雪 (1985), 女, 硕士, 高级工程师, 主要研究方向为电力化学相关的检测、监督及培训, 290376029@qq.com。

通信作者简介: 孙墨杰 (1967), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为电力化学分析测试技术与仪器、电力水处理工程技术, smoj@neepu.edu.cn。

变压器是输配电基础且关键的设备,广泛应用于工业、农业、交通、城市社区等领域。保证变压器的安全稳定运行是电力输配过程中节省输电成本的重要环节,是保证电力系统可靠运行的必然要求。变压器油是电气绝缘油中最重要的一种,其需求量占电气绝缘油总需求量的 98%以上^[1],起到绝缘保护、散热冷却和灭弧的作用。变压器油质量关系到电网安全运行,与工业生产和人民生活有着不可分割的联系。

然而变压器在实际运行过程中,受到温度、电场、磁场、电弧、辐射、氧化等条件作用^[2],绝缘油会产生一系列的劣化产物,如氢气、油泥、酸性产物、低分子碳氢化合物^[3]等,变压器绝缘油的酸值、工频介质损耗因数(介损)值和体积电阻^[4]等指标会发生明显改变,并呈现渐进的劣化趋势。而绝缘纸作为应用于变压器中的另一绝缘材料,在变压器高温高压的运行环境下,会氧化产生过氧化物,氧化产物进一步发生氧化、断链等一系列化学反应,使变压器油中含氧基团含量上升^[5],并且还会持续产出一些低分子产物,从而导致其结晶度和分子量随之改变^[6-7],这一过程也会导致油中的杂质含量逐渐增加,使油品的电气性能不断下降,最终导致油品质量不能达到运行油的要求。

静电吸附净油技术是指通过施加电场,使油品中的纳/微米级污染物发生电泳和介电电泳(diel ectro phoresis, DEP),从而产生静电吸附达到净油目的。经过国内外研究者对静电净油技术的不断深入研究^[8-10],发现构建非均匀梯度电场^[11-19]可以有效去除变压器油中难以去除的亚微米级杂质,提高变压器油的电气性能。

为了进一步改善静电净油技术的处理效果,拟制备出一种具有高效吸附能力的疏油材料,联合静电净油技术实现脏污变压器油的深度净化。

目前,用于净化处理脏污变压器油的传统吸附材料,主要包括白土^[20]、硅胶^[21]、活性氧化铝^[22]和 801 吸附剂^[23]等。这些传统的净化材料能够有效吸附油中的不饱和烃、水分、酸性组分、沥青质和油泥等氧化产物,但是对于油中胶体杂质的去除效果并不理想^[24-27],而这些胶体杂质正是油介损值升高的主要原因。传统的吸附净化材料难以保障处理后绝缘油的介损、酸值等关键指标满足运行要求,且吸附过程复杂,部分吸附产物不易清除,易对油

品造成二次污染。因此,这类吸附净化材料不适合制备成用于静电净油技术的机械强度高、延展性好的集尘体材料。

在天然吸附材料中,纤维素具有一定的极性分子吸附性能,且易于制备滤纸,以作为集尘体用于静电吸附技术可使杂质有效吸附在集尘体上,定期更换集尘体后不会对油品造成二次污染,符合静电净油技术的要求。然而普通纤维素材料吸附效果并不突出,对其进行吸附改性是目前国内外研究者的重点工作。

纤维素分子上具有大量的羟基,每个重复单元均含有 1 个伯羟基和 2 个仲羟基,纤维素分子结构如图 1 所示。因此,纤维素分子能够通过化学改性方法(酯化、醚化、氧化、接枝共聚和交联)引入多种具有吸附性能的功能基团,如-COOH、-OH、-NH₂和-SH等^[28-29]。但羟基间极易形成分子内氢键和分子间氢键,限制了应用和发展,因此需要通过其他材料的引入,打开羟基间成键,提高纤维素分子的吸附活性。

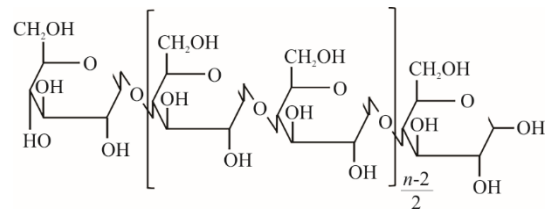


图 1 纤维素分子结构

Fig.1 Molecular structure of cellulose

SiO₂类吸附剂在工业中被广泛使用,具有亲水性、高生物活性、无毒性等一些特征,且其表面硅羟基能改变化学键,与纤维素材料相结合而使其功能化。已有的实验结果显示,利用量子隧穿效应、SiO₂的容积效应和纤维素的浸润效应,可以使得SiO₂粒子与纤维素π键形成的电子云层互相交叠,从而形成一种有机-无机复合结构。本文采用吸附相反应技术,将亲水SiO₂纳米颗粒固载在微晶纤维素(microcrystalline cellulose, MCC)上,制备出具有高吸附性能的改性纤维素集尘体材料,联合静电吸附技术净化处理脏污变压器油。

1 实验内容

1.1 主要试剂与仪器

主要实验试剂见表 1, 实验仪器见表 2。

表 1 实验试剂
Tab.1 Laboratory reagents

试剂名称	规格	生产厂家
微晶纤维素 MCC	粒径 100 μm	上海麦克林有限公司
正硅酸乙酯	分析纯	罗恩试剂有限公司
硅烷偶联剂 Si-69	分析纯	东莞市山一塑化有限公司
氢氧化钠	分析纯	天津市北联精细化学品开发有限公司
无水乙醇	分析纯	天津市富宇精细化工有限公司

表 2 实验仪器
Tab.2 Laboratory instruments

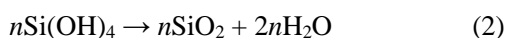
试剂名称	生产厂家
FA2204A 电子天平	上海精天电子仪器有限公司
HJ-4A 六联调温磁力搅拌器	金坛市华城开元实验仪器厂
DZF 真空干燥箱	上海力辰邦西仪器科技有限公司
DW-P303-1ACH2AD/AC 高压直流电源	天津东文高压电源股份有限公司
BCKF-3 型卡尔费休水分测定仪	合肥晟节仪表科技有限公司
XZR-10A 绝缘油介损损耗及电阻率测试仪	吉林市星光科技有限公司
XRD-7000 X 射线衍射仪	日本岛津有限责任公司
SU8220 扫描电子显微镜	日本株式会社日立制作所
TriStar II 3020 比表面积孔隙度分析仪	美国麦克默瑞提克公司
FTIR-650 傅里叶变换红外光谱仪	天津港东科技股份有限公司

1.2 MCC-SiO₂ 改性纤维素制备

1.2.1 制备原理

由于纳米材料的粒径、形貌等特点,使其具有多种不同纤维素制备技术。其中,微反应器技术是一种新颖而又高效的手段,基本思想是将反应物质放在微观空间中,通过受限对反应物质的分散与形貌调控,达到对高分子粒子尺寸与形貌的调控。而吸附相反应技术是将固态表面的吸附层(微反应器),作为纳米颗粒的成长空间和地点,并对反应物的粒度和分布进行调控,进而获得一种可以合成出纳米复合材料的技术。

采用吸附相反应技术制备纳米复合材料的支撑物,主要分成 2 种类型:第一种是采用层结构,包含硅酸盐类等的结构性支持物;第二种是以纳米颗粒为主体的负载。本实验即采用正硅酸乙酯 C₈H₂₀O₄Si (TEOS) 作为硅源,以其水解产生 SiO₂ 对纤维素进行改性。TEOS 水解^[30]过程如下:



当负载颗粒扩散到二元复合体系时,由于对载体的选择吸收使得载体实现吸附均衡,在其表面上出现一种富集上述 1 种组分的吸附层,若此类组分

不参与反应,就会额外添加可以溶解于此吸附层的其他反应物质,反应物质通过一种特殊的方式,被吸附在吸附膜上,在吸附膜上形成一种新的、可再生的纳米颗粒。本文即通过氢氧化钠溶液对纤维素材料进行溶胀,使纤维素表面形成反应层,再通过加热干燥使反应层上出现空隙,形成反应空间,使得 SiO₂ 颗粒在此与纤维素材料结合。由于发生化学反应的场所和颗粒生长的场所都在吸收剂表面,所以这种方法被称为吸附相反应技术。

1.2.2 制备过程

本实验通过调变微晶纤维素溶胀后的干燥时间以及前驱体 TEOS 的加入量,对材料的最佳合成条件进行分析。100 mL 质量分数 8% 的 NaOH 溶液溶胀,表面吸附有 1 层碱溶液层,降低纤维素结晶度和聚合度,室温溶胀 4 h 后抽滤,在 60 °C 真空干燥箱中干燥,控制干燥时间分别为 6、10、12、18 h,以确定最佳的干燥时间,前驱体 TEOS 加入量分别为 2、4、6、8 g,进行最佳硅源加入量的调变分析。

选取干燥时间为 12 h, TEOS 加入量为 6 g,具体实验步骤如下。

1) 取 10 g MCC 分散到 50 mL 乙醇中,加入 100 mL 质量分数 8% 的 NaOH 溶液,室温溶胀 4 h。用真空抽滤装置对混合液进行抽滤,将抽滤取得的固体粉末置于 60 °C 真空干燥箱中干燥 12 h,将干燥后的 MCC 备用。

2) 将 NaOH 溶液溶胀的 MCC 分散 150 mL 乙醇中,机械搅拌 10 min,使溶胀的 MCC 分散均匀。

3) 将 6 g TEOS 和 2 g 硅烷偶联剂加入装有 100 mL 乙醇的 3 口烧瓶中,将分散好的 MCC 用分液漏斗逐滴加入其中,控制滴加时间为 5~10 min,在磁力搅拌下反应 50 min,并陈化 30 min。以上反应在 60 °C 水浴中进行。

4) 将上步的产物抽滤,并置于 80 °C 真空干燥箱中干燥 6 h,得到 MCC-SiO₂ 改性纤维素材料。

5) 调变干燥时间和 TEOS 加入量,重复上述实验步骤 1) 一步骤 4)。

1.3 改性纤维素抄片成集尘滤纸

MCC-SiO₂ 改性纤维素材料具有较好的吸附性能,其分子上存在大量极性基团使得该分子具有极强的疏油性,因此可利用 MCC-SiO₂ 的这一特点吸附去除变压器油中水分。由于 MCC-SiO₂ 改性纤维素材料粉末状结构并不能直接用于变压器油,进而

考虑将 MCC-SiO₂ 改性材料抄片于滤纸中。抄片过程如下。

1) 对制备的滤纸集尘体定量 80 g/m²，其中改性纤维素的加入量为 25%。

2) 称取 8.521 g 水分(质量分数) 77.89% 的滤纸浆与 0.628 g 的改性纤维素样品，置于纤维疏解器中使改性纤维素与滤纸浆共混，观察混合浆料中无明显聚集的纸浆纤维和分层现象后停止搅拌。

3) 先将抄片机放水阀关闭，将混合后浆料液倒入抄片机贮浆室，加水并使用匀浆板搅动浆料，使贮浆室内的浆料在水中均匀分散，静止片刻观察纤维在混合溶液中没有明显的运动后，打开放水阀，纸浆被滤网过滤在表面，形成湿纸。

4) 湿纸成型后，在表面覆盖白色圆布，并用滚筒自然滚动几次。将湿纸和滤网同时取出，敲击滤网使湿纸从滤网上脱落下来，铺有滤布的一面朝下，将湿纸的另一侧也覆盖滤布，用滚筒滚动几次。

5) 打开抄片机的真空热压部分，设定抄片加热温度为 110 ℃。待温度升高至设定值后，将两面都铺有白布的湿纸放入到真空烘干器中，对样品进行加热和抽真空 20 min，即得到改性纤维素填料滤纸集尘体(图 2)。

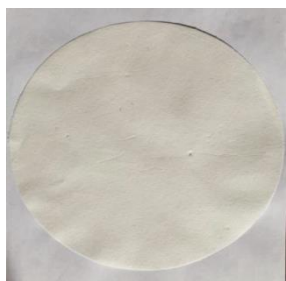


图 2 改性纤维素集尘体抄片

Fig.2 The modified cellulose dust collector copy sheet

2 结果与讨论

2.1 最佳硅源加入量

首先，调变前驱体 TEOS 的加入量，控制前驱体 TEOS 加入量分别为 2、4、6、8 g (对应生成产物分别为 ST2、ST4、ST6、ST8)，反应物干燥时间均为 8 h，其余实验步骤同前文，进行最佳硅源加入量的调变分析。

2.1.1 扫描电镜分析

对微晶纤维素材料以及 MCC-SiO₂ 改性纤维素材料进行扫描电子显微镜测试，电镜照片如图 3 所示。图 3a) 中未改性的 MCC 颗粒呈现球状，表面

光滑粒径分布在 0.5 μm 左右。将实验中硅源(正硅酸乙酯)的加入量增加到 4 g 后(图 3c)和图 3d)) 颗粒表面不再呈现规则的球状，这是由于微晶纤维素颗粒表面形成了“微反应器”，其表面有 SiO₂ 颗粒生长，并且可以看出改性后的颗粒半径明显大于未改性的颗粒半径；但将硅源的加入量进一步增大后(图 3e))，颗粒的改性效果没有明显提升。

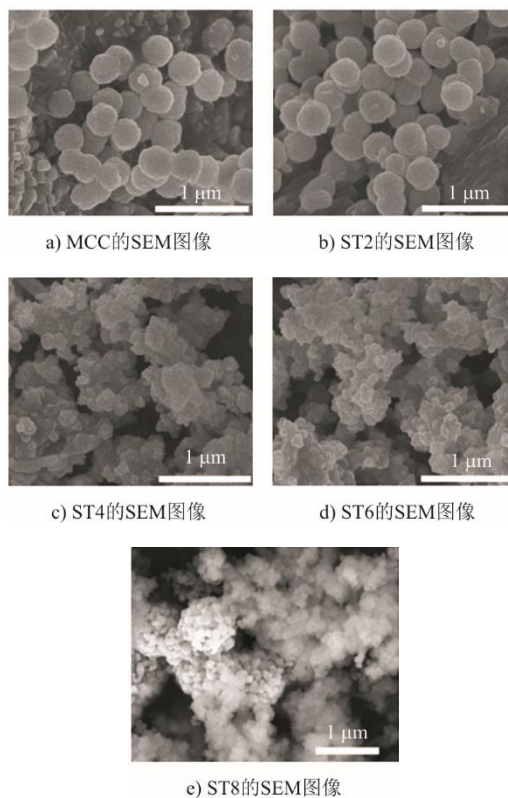


图 3 样品 SEM 图像

Fig.3 SEM images of the sample

2.1.2 XRD 分析

对 MCC 颗粒、经 NaOH 溶胀的 MCC 颗粒以及 MCC-SiO₂ 改性纤维素材料进行 X 射线衍射分析，结果如图 4 所示。由图 4 可见，溶胀后的纤维素材料以及改性后的纤维材料在峰形上都显示出了与纤维素材料相同的特征峰。2θ=15.4°、16.2°、22.0° 处的峰都属于纤维素 I 晶型的特征，2θ=20.7° 处的峰属于纤维素 II 晶型的特征^[31]。这说明经吸附相法进行改性不会改变纤维素的晶体结构，其改性过程发生在纤维素颗粒表面，这与扫描电镜的分析结果相对应。

2.1.3 吸水倍率测试分析

对于不同 TEOS 加入量下制备的 MCC-SiO₂ 改性纤维素材料，进行了吸水倍率(吸水量与材料质

量比)测试,合成 MCC-SiO₂ 的吸水倍率如图 5 所示。由分析测试结果可以看出:当硅源的加入量逐渐增加时,材料 ST6 和 ST8 相较 ST2 和 ST4 表现出更好的吸水性能;当 TEOS 的加入量为 6 g 时,改性材料的吸水材料达到最优,这与 SEM 照片中观察到的材料表面 SiO₂ 分子的分布状况相对应。可见,材料在吸水达到饱和后继续浸泡在水中后,仍保持原吸水能力。

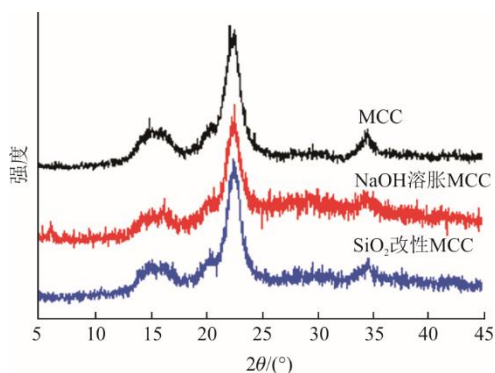
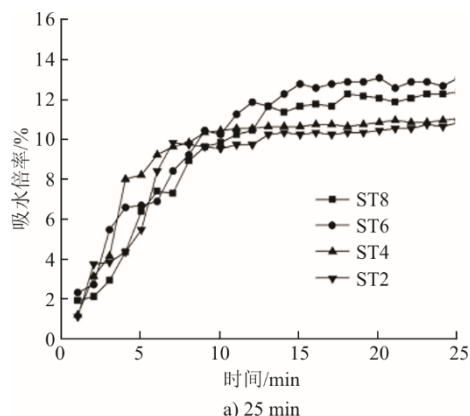
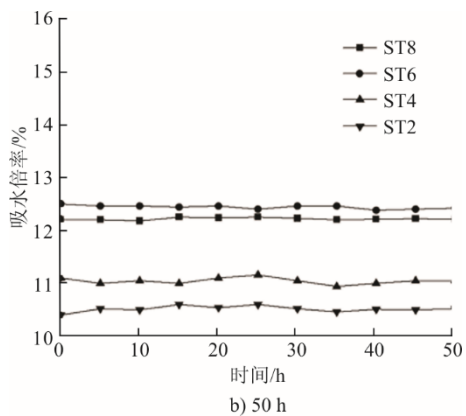


图 4 MCC、NaOH 溶胀 MCC、MCC-SiO₂ 改性纤维素材料 XRD 图谱

Fig.4 XRD patterns of MCC, NaOH solubilized MCC, and MCC-SiO₂ modified cellulose materials



a) 25 min



b) 50 h

图 5 不同 TEOS 加入量下合成 MCC-SiO₂ 的吸水倍率
Fig.5 Water absorption rate of MCC-SiO₂ synthesized with different TEOS additions

2.1.4 保水性能分析

对不同 TEOS 加入量下制备的 MCC-SiO₂ 改性纤维素材料,进行了保水性能分析。将合成材料置于 60 °C 烘箱中恒温加热并间隔 2 min 取出称重,记录材料的失水速率以评估其保水能力。不同 TEOS 加入量下合成的 MCC-SiO₂ 保水能力曲线如图 6 所示。由图 6 可见,改性后的纤维素材料在持续受热 40 min 后,会失去其吸收的水分,因此材料在结合静电净油反应器协同净化变压器油时,最佳反应温度不要超过 60 °C。本文设计的实验室静电净油反应器油品工作温度为 45 °C,且油品的循环净化时间为 30 min,可以保证改性材料的保水能力。

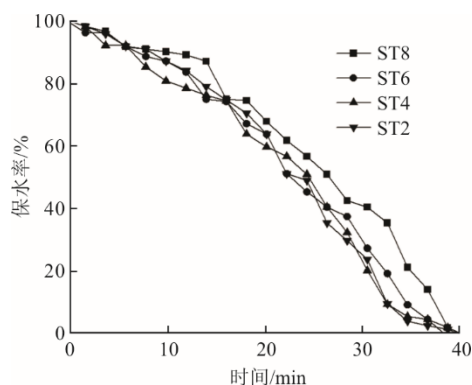


图 6 不同 TEOS 加入量下合成的 MCC-SiO₂ 保水能力曲线
Fig.6 Water holding capacity curves of MCC-SiO₂ synthesized with different TEOS additions

2.2 最佳反应干燥时间

实验以 100 mL 8% (质量分数) 的 NaOH 溶液溶胀,室温溶胀 4 h 后抽滤,在 60 °C 真空干燥箱中干燥,控制干燥时间分别为 6、10、12、18 h (对应样品分别为 S6、S10、S12、S18),来确定最佳的干燥时间。

2.2.1 XRD 分析

采用 XRD 检测 MCC 和 MCC-SiO₂ 改性纤维素的晶体结构和相纯度,结果如图 7 所示。由图 7 可见,2θ=15.4°、16.2°、22°处的峰均属于纤维素 I 晶型的特征,2θ=20.7°处的峰属于纤维素 II 晶型的特征。改性处理后 MCC 仍保留着未改性前的特征衍射峰,表明反应中用 SiO₂ 交联改性没有破坏 MCC 的晶体结构;但特征峰强度稍有减弱,表明 MCC 经改性处理后,部分结晶结构被破坏。这可能是因为交联剂向晶粒表面层内部扩散,在与更多的羟基反应后晶粒表层结构发生了变化。分析发现,改性处理前后 MCC 表现出几乎相同的 X 射线衍射图谱,交联反应仅发生在 MCC 表面。这可能是由于 MCC

表面结构比较致密,阻碍了交联剂进入MCC内部,所以 SiO_2 与MCC的交联反应仅仅发生在MCC表面相近的外伸羟基之间^[32]。

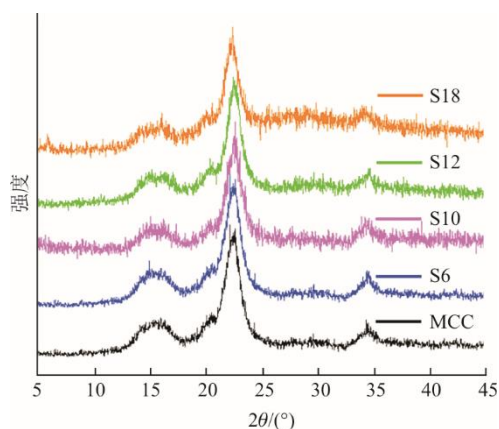


图7 MCC、S6、S10、S12、S18材料XRD图谱
Fig.7 XRD patterns of MCC, S6, S10, S12 and S18 materials

2.2.2 扫描电镜分析

对MCC和 SiO_2 改性MCC进行了扫描电子显微镜测试,结果如图8所示。

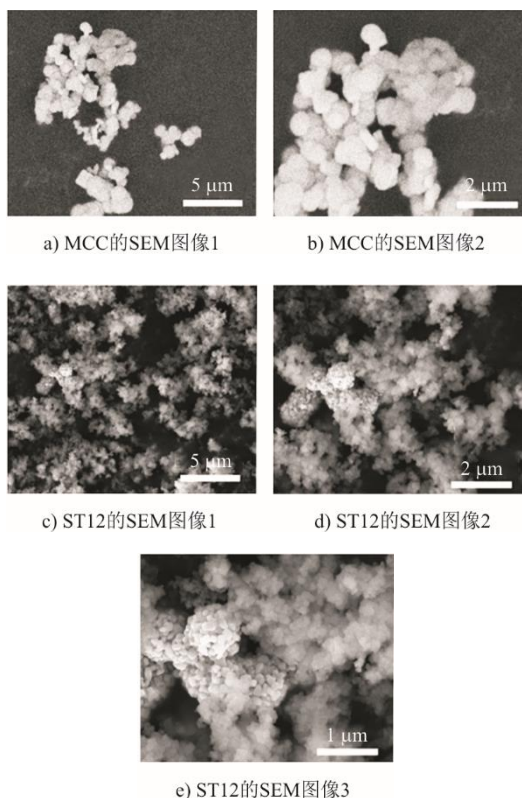


图8 样品SEM图像
Fig.8 SEM images of the samples

从图8a)可以看出,未改性的MCC粒径较大为 $0.50\sim 0.75\ \mu\text{m}$,并且表面光滑。 SiO_2 改性后杂化体

的粒径相对于MCC有所降低,并且表面聚集了大量的的小球颗粒,图8c)~图8e)中越来越多的 SiO_2 小球附着在MCC表面。由图8e)可以看出, SiO_2 改性MCC表面较为粗糙,并且表面聚集的小球颗粒粒径为 $0.1\sim 0.3\ \mu\text{m}$ 。这些小颗粒在MCC表面堆积,使得MCC比表面积增大,这有助于提升MCC的纳污容量,以及高纤维素基改性材料的吸附效果。

2.2.3 EDS与Mapping物相表征

对前驱体TEOS添加量6g,干燥时间12h的纤维素改性材料,进行EDS与Mapping物相表征,结果如图9、图10所示。

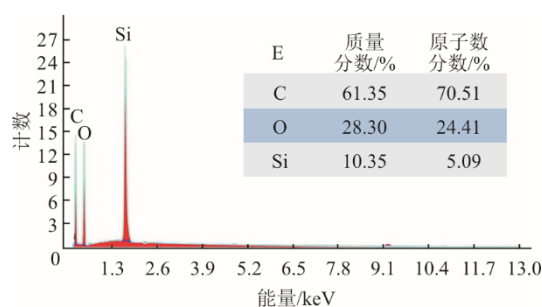


图9 最佳条件下MCC- SiO_2 的EDS表征
Fig.9 EDS characterization of MCC- SiO_2 under optimal conditions

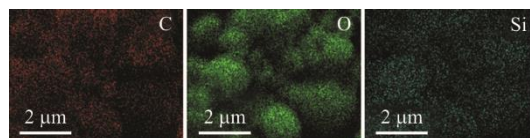


图10 最佳条件下MCC- SiO_2 的Mapping表征
Fig.10 Mapping characterization of MCC- SiO_2 under optimal conditions

由图9可见,在所制备的MCC- SiO_2 材料中, Si 质量分数为10.35%,原子数分数为5.09%。由图10的Mapping表征可见, Si 元素均匀分布在材料表面。

2.2.4 红外光谱分析

图11为改性前后MCC的红外谱图。由图11可见,MCC- SiO_2 改性纤维素材料在 $456\ \text{cm}^{-1}$ 和 $790\ \text{cm}^{-1}$ 处的峰与 Si-O 对称伸缩振动和弯曲振动峰相对应,表明改性材料 Si-O-Si 为无机网络结构。 Si-O-Si 键在 $1000\sim 1200\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征吸收峰与MCC的 C-O 键伸缩振动吸收峰重合,导致 SiO_2 改性MCC在 $1076\ \text{cm}^{-1}$ 区域的吸收峰明显增强。MCC- SiO_2 改性纤维素材料在 $2800\sim 3000\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰对应 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2$ 的特征吸收峰,纤维素改性前后红外图谱在 $2920\ \text{cm}^{-1}$ 区域吸收峰没有明显变化^[33]。 SiO_2

改性纤维素材料在 3 421 cm⁻¹ 处为缔合羟基 (-OH) 的伸缩振动吸收峰, 较原材料在此处的吸收峰更宽, 这是由于纤维素表面的-OH 与 SiO₂ 表面的-OH 形成了分子间氢键所致。红外光谱测试结果均充分说明了 SiO₂ 已经成功负载在 MCC 上。

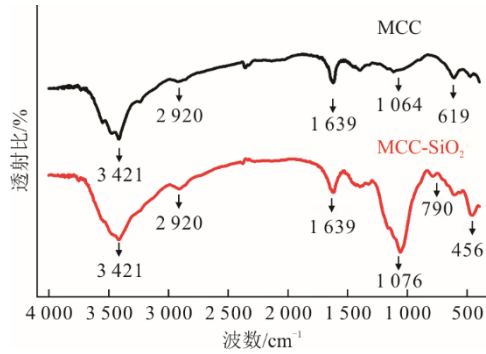


图 11 MCC 与 MCC-SiO₂ 改性纤维素材料红外图谱
Fig.11 Infrared mapping of MCC and MCC-SiO₂ modified cellulose materials

2.2.5 吸水倍率测试分析

图 12 为 MCC-SiO₂ 的吸水倍率。

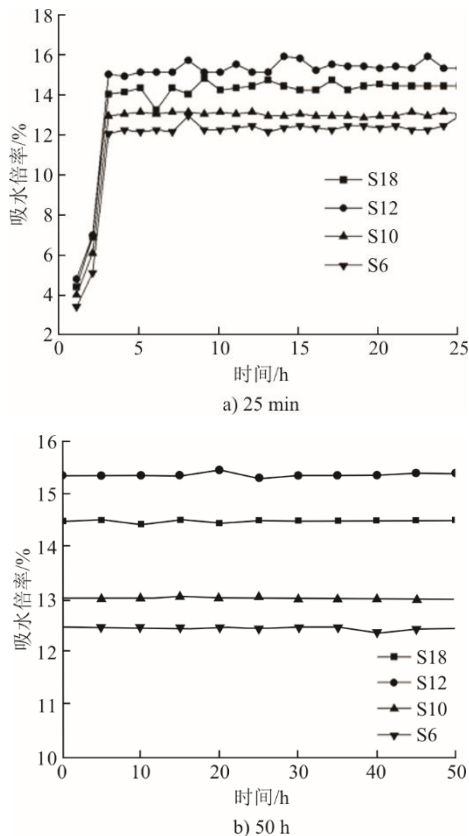


图 12 MCC-SiO₂ 的吸水倍率
Fig.12 Water absorption rate of MCC-SiO₂

由图 12 可知, 在不同干燥时间下制备的 MCC-SiO₂ 改性纤维素材料, 吸水倍率各有不同。其中, 干燥

时间为 12 h 制备的 MCC-SiO₂ 改性纤维素材料吸水倍率最高, 根据吸水倍率公式计算 1.0 g 的该改性纤维可吸附 15.3 g 的水, 且吸附速率较快, 约 3 min 即可达到饱和状态。以热力学角度^[34]分析饱和状态, 水分子在吉布斯自由能 ΔG_m 小于零时, 能够自发地渗入高分子相中, 而水分子在渗透一段时间后达到吉布斯自由能 ΔG_m 大于零时, 水分子在改性纤维素中的渗透会受到限制, 达到饱和。并且材料在达到吸水饱和之后, 仍能保持原吸水能力。

将最佳条件下制备的 MCC-SiO₂ 改性纤维素材料与 MCC 进行吸水倍率比较, 结果如图 13 所示。由图 13 可见: 改性后的 MCC-SiO₂ 改性纤维素材料亲水性较原纤维素材料得到极大提升, 可迅速吸水至饱和, 吸水倍率也有了大幅提升, 这是由于表面固载 SiO₂ 提高了纤维素的比表面积, 增加了吸附面积; 而 MCC 本身对极性分子的交互作用较差, 材料吸水不连续且在吸水 20 min 后才达到饱和。

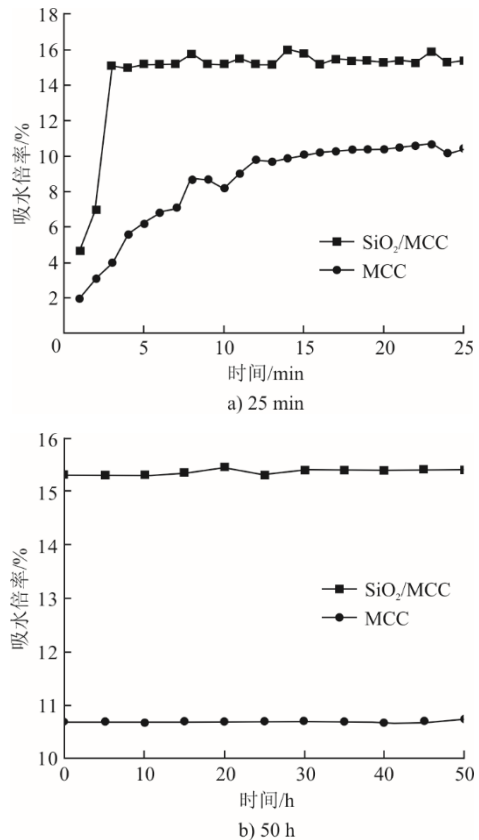
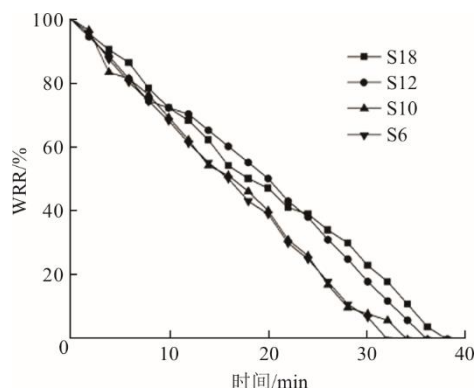


图 13 改性前后 MCC 的吸水倍率
Fig.13 Comparison of SR of MCC before and after modification

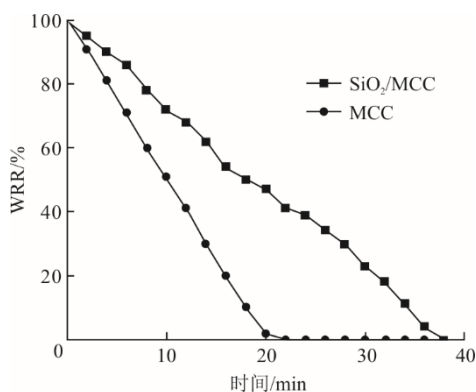
2.2.6 保水性能分析

MCC-SiO₂ 与 SiO₂ 改性前后 MCC 的保水率 (WRR) 曲线如图 14 所示。由图 14 可知, 不同干

干燥时间下制备的 MCC-SiO₂ 改性纤维素材料在受热失水过程中, 失水速率较均匀。这说明水分子在 MCC-SiO₂ 改性纤维素材料上的吸附状态单一。干燥时间为 12 h 下合成的 MCC-SiO₂ 改性纤维素材料的保水能力较其他干燥时间下制备的 MCC-SiO₂ 改性纤维素材料更强, 这是由于当 SiO₂ 在纤维素表面分散性更好时, 与水分子的接触更充分。



a) 不同干燥时间合成的MCC-SiO₂ WRR曲线



b) SiO₂改性前后MCC的WRR曲线

图 14 MCC-SiO₂ 与 SiO₂ 改性前后 MCC 的 WRR 曲线
Fig.14 WRR curves of MCC-SiO₂ and MCC before and after SiO₂ modification

对比干燥时间为 12 h 的 MCC-SiO₂ 改性纤维素材料与 MCC 材料的 WRR 曲线可以看出, 纤维素固载 SiO₂ 的改性方法, 提升了纤维素的保水能力, 固载具有 Si-O 极性键的 SiO₂ 可大大提升其对水分子的吸附能力, 这与吸水倍率分析结果一致。

2.3 MCC-SiO₂ 改性纤维素在变压器油净化中的应用

将最佳制备条件即溶胀后干燥 12 h, TEOS 加入量为 6 g 条件下制备的 MCC-SiO₂ 改性纤维素材料, 经过抄片后得到的改性纤维素集尘滤纸贴附于自制实验室静电净油反应器的金属极板上。控制静电净油反应器的运行参数为: 变压器油流速为 0.15 m/s, 施加电压 8 kV, 净化温度为 45 °C, 处理变压器油

量为 1 000 mL, 处理时间 30 min。对老化变压器油进行静电净油处理, 通过测量介质损耗因数、酸值、水分、体积电阻率这 4 个变压器油关键指标, 衡量未添加集尘滤纸材料和添加 MCC-SiO₂ 改性纤维素集尘滤纸的净化效果, 实验结果见表 3。

表 3 未添加集尘滤纸材料与添加 MCC-SiO₂ 改性纤维素集尘滤纸净化效果

Tab.3 Purification effects of dust-collecting filter paper without and with addition of MCC-SiO₂ modified cellulose dust-collecting filter paper

项目	介质损耗因数	水分/(mg·L ⁻¹)	酸值 ^① /(mg·g ⁻¹)	体积电阻率/(Ω·m)
净化前	0.042 58	32.0	0.052 3	1.2×10 ¹⁰
未添加集尘滤纸材料	0.003 43	27.0	0.036 2	5.470 3×10 ¹⁰
添加 MCC-SiO ₂ 改性纤维素集尘滤纸	0.000 94	23.5	0.028 1	5.470 3×10 ¹⁰
运行油国际标准	≤0.04	≤25.0	≤0.1	≥5×10 ⁹

注: ①酸值以 KOH 计。

由净化前后油品性能对比可以看出, 净化后油品各项指标均有正向提升, 在采用改性纤维素集尘体与静电净油反应器联合净油后, 变压器油水分由最初的 32.0 mg/L 以上降至 23.5 mg/L 以下, 已达到《运行变压器油质量标准》(GB/T7595—2017) 对于运行变压器油水分的要求, 并且其他包括介质损耗、酸值和体积电阻率等关键指标也均已达标。这说明改性后的纤维素材料由于普通实验室滤纸, 这是因为改性后纤维素表面固载了具有更好吸水能力的 SiO₂ 基团, 可以做到对油中水分子以及一些其他极性杂质的选择性吸附, 以此提升了变压器油的处理效果。

3 结 论

1) 本文以微晶纤维素为基底材料, 采用吸附相技术结合微反应器法, 以 NaOH 碱性溶液对微晶纤维素进行溶胀, 在此材料表面吸附 1 层碱溶液层, 通过干燥使碱液层上出现空隙即“微反应器”, 并通过改变干燥时间控制反应器的大小。实验结果表明, 在 TEOS 加入量为 6 g, 材料溶胀后干燥时间为 12 h 的条件下合成的 MCC-SiO₂ 改性纤维素, 吸水效果最优, 吸水倍率达到 153%。

2) 将所探究最佳比例材料进行抄片, 以抄片后的滤纸作为集尘体材料置于自制实验室静电净油反应器中, 协同净化变压器油。实验结果证明, 其净化后油品达到《运行变压器油质量标准》(GB/T7595—2017) 要求, 并且改性纤维素集尘体

材料对变压器油水分的去除效果明显优于以普通实验室尼龙滤纸。改性的纤维材料对提升变压器油净化效果切实有效。

[参考文献]

- [1] 施家炜, 刘璨. 变压器油色谱数据异常的原因分析及处理研究[J]. 中国设备工程, 2020(20): 78-79.
SHI Jiawei, LIU Can. Analysis of the causes of abnormal transformer oil chromatographic data and processing research[J]. China Equipment Engineering, 2020(20): 78-79.
- [2] 章文俊, 赵启承, 童力, 等. 植物与矿物绝缘油变压器的应用情况及运维差异分析[J]. 电力与能源, 2020, 41(5): 605-609.
ZHANG Wenjun, ZHAO Qicheng, TONG Li, et al. Application of plant and mineral insulated oil transformers and analysis of operation and maintenance differences[J]. Power & Energy, 2020, 41(5): 605-609.
- [3] 刘云鹏, 赵家莹, 刘贺晨, 等. 低频电压下含纤维素颗粒变压器油绝缘特性及影响因素[J]. 电工技术学报, 2024, 39(4): 1198-1207.
LIU Yunpeng, ZHAO Jiaying, LIU Hechen, et al. Effect of ac voltage and frequency on insulation characteristics of transformer oil containing cellulose particles[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(4): 1198-1207.
- [4] 尹显贵. 500 kV 主变压器油介损超标原因分析与处理[J]. 能源科技, 2022, 20(6): 66-69.
YIN Xiangui. 500 kV main transformer oil dielectric loss exceeds the standard cause analysis and treatment[J]. Energy Technology, 2022, 20(6): 66-69.
- [5] 吴密. 高温下变压器油介质损耗的不稳定原因探析[J]. 设备管理与维修, 2022(16): 111-112.
WU Mi. Exploration of the causes of instability of transformer oil medium loss under high temperature[J]. Equipment Management and Maintenance, 2022(16): 111-112.
- [6] 沈娟. 基础油和添加剂对变压器油产气特性的影响[J]. 石油商技, 2022, 40(5): 60-66.
SHEN Juan. Influence of base oils and additives on the gas production characteristics of transformer oils[J]. Petroleum Commerce and Technology, 2022, 40(5): 60-66.
- [7] DIMAKI M, BOGGILD P. Dielectrophoresis of carbon nanotubes using microelectrodes: a numerical study[J]. Nanotechnology, 2004, 15(8): 1095-1102.
- [8] 王军超, 杨永发, 李嘉彬, 等. 高压静电吸附除杂的试验研究[J]. 南方农机, 2021, 52(18): 35-38.
WANG Junchao, YANG Yongfa, LI Jiabin, et al. Experimental study of high-voltage electrostatic adsorption for removal of impurities[J]. Southern Agricultural Machinery, 2021, 52(18): 35-38.
- [9] 刘超, 吴长虎, 吴群英. 空气净化静电吸附装置的研制及应用[J]. 石油工程建设, 2017, 43(6): 56-58.
LIU Chao, WU Changhu, WU Qunying, et al. Development and application of electrostatic adsorption device for air purification[J]. Petroleum Engineering and Construction, 2017, 43(6): 56-58.
- [10] 薄拯. 纳米尺度固液静电吸附界面能质传递机理及调控机制[D]. 杭州: 浙江大学, 2017: 3-10.
BO Zheng. Mechanism and regulation of energy-quality transfer at nanoscale solid-liquid electrostatic adsorption interfaces[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017: 3-10.
- [11] 李有亮, 周亮, 奉洛阳. 静电吸附设备的高分子介电层研究[J]. 电子世界, 2021(3): 19-20.
LI Youliang, ZHOU Liang, FENG Luoyang. Study of polymer dielectric layers for electrostatic adsorption devices[J]. Electronics World, 2021(3): 19-20.
- [12] SASAKI A, UCHIYAMA S. A new technology for oil management: Electrostatic oil cleaner[C]. SAE International Off-Highway Congress-Co-located with CONEXPO-CON/AGG, 2002: 9-18.
- [13] 刘威, 高小玉. 一种新型静电净油机: CN203648693U[P]. 2014-06-18[2023-11-20].
LIU Wei, GAO Xiaoyu. A new type of electrostatic oil purifier: CN203648693U[P]. 2014-06-18[2023-11-20].
- [14] 王福义. 电净化净油方法及装置: CN102360748A[P]. 2012-02-22[2023-11-20].
WANG Fuyi. Electro-purification oil purification method and device: CN102360748A[P]. 2012-02-22 [2023-11-20].
- [15] 米彦, 周龙翔, 张晏源, 等. 用于直流陡脉冲复合电场净化脏污变压器油的可循环反应器研制[J]. 电压技术, 2014, 40(9): 2714.
MI Yan, ZHOU Longxiang, ZHANG Yanyuan, et al. Development of a recyclable reactor for the purification of dirty transformer oil by a DC steeply pulsed compound electric field[J]. Voltage Technology, 2014, 40(9): 2714.
- [16] 朱岳麟, 张艳丽, 熊常健, 等. 润滑油中固体微粒介电动力学分离方法的研究[J]. 润滑油, 2006(3): 61-64.
ZHU Yuelin, ZHANG Yanli, XIONG Changjian, et al. A study of dielectrokinetic separation methods for solid particles in lubricating oils[J]. Lubricants, 2006(3): 61-64.
- [17] 利小民, 叶兴海, 陈冬冬, 等. 静电混流过滤技术在轧机支承辊润滑系统中的应用[J]. 机械工程师, 2015(6): 166-168.
LI Xiaomin, YE Xinghai, CHEN Dongdong, et al. Application of electrostatic mixed-flow filtration technology in rolling mill support roll lubrication system[J]. Mechanical Engineer, 2015(6): 166-168.
- [18] 赖晓燕. 静电及平衡电荷式滤油机在油液污染控制领域的应用[J]. 润滑与密封, 2016(6): 132-136.
LAI Xiaoyan. Electrostatic and balanced charge oil filters for oil contamination control applications[J]. Lubrication and Sealing, 2016(6): 132-136.
- [19] 梁宏宝, 张德胜, 娄燕敏, 等. 基于静电吸附技术对废润滑油净化再生[J]. 环境工程学报, 2017, 11(8): 4893-4896.
LIANG Hongbao, ZHANG Desheng, LOU Yanmin, et al. Purification and regeneration of waste lubricating oil based on electrostatic adsorption technology[J]. Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(8): 4893-4896.
- [20] RAYMON A, KARTHIK R. Reclaiming aged transformer oil with activated bentonite and enhancing reclaimed and fresh transformer oils with antioxidants[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2015, 22(1): 548-555.
- [21] 窦鹏, 李亚龙, 车美美. 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[J]. 绝缘材料, 2021, 54(1): 13-17.
DOU Peng, LI Yalong, CHE Meimei. Development of a

- new type of porous adsorbent and its regeneration test on degraded mineral transformer oils[J]. *Insulating Material*, 2021, 54(1): 13-17.
- [22] HASSAN H, MADCOUR W, ELSAYED K, et al. Removal of radioactive cesium and europium from aqueous solutions using activated Al_2O_3 prepared by solution combustion[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 525: 72-79.
- [23] 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): 15-16.
QIAN Yihua, ZHAO Yaohong, WU Jian, et al. Research progress of transformer insulating oil adsorption purification materials[J]. *Insulating Material*, 2019, 52(5): 15-16.
- [24] SARRADE S, SCHRIVE L, GOURGOUILLON D, et al. Enhanced filtration of organic viscous liquids by supercritical CO_2 addition and fluidification application to used oil regeneration[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 25(1/2/3): 315-321.
- [25] BARBULOVIC N I, XUAN X, LEE J, et al. DC-dielectrophoretic separation of microparticles using an oil droplet obstacle[J]. *Lab on A Chip*, 2006, 6(2): 274-279.
- [26] 皇剑, 苏涵, 冯程, 等. 超高压变压器油颗粒度超标影响因素实验研究[J]. *云南电力技术*, 2022, 50(6): 28-32.
HUANG Jian, SU Han, FENG Cheng, et al. Experimental study on the influencing factors of ultra-high voltage transformer oil particle size exceedance[J]. *Yunnan Power Technology*, 2022, 50(6): 28-32.
- [27] 张德胜. 基于静电吸附技术对废润滑油净化再生装置的研制及效果评价[D]. 大庆: 东北石油大学, 2018: 36-39.
ZHANG Desheng. Development and effect evaluation of waste lubricating oil purification and regeneration device based on electrostatic adsorption technology[D]. Daqing: Northeast Petroleum University, 2018: 36-39.
- [28] 张金明, 张军. 基于纤维素的先进功能材料[J]. *高分子学报*, 2010(12): 1376-1398.
ZHANG Jinming, ZHANG Jun. Cellulose-based advanced functional materials[J]. *Journal of Polymer Science*, 2010(12): 1376-1398.
- [29] BRINCHI L, COTANA F, FORTUNATI E, et al. Production of nanocrystalline cellulose from lignocellulosic biomass: technology and applications[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2013, 94(1): 154-169.
- [30] 王钰, 刘志明. 纳米纤丝化纤维素制备及硅烷化改性[J]. *生物质化学工程*, 2015, 49(2): 17-20.
WANG Yu, LIU Zhiming. Preparation and silanization modification of nanofibrillated cellulose[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2015, 49(2): 17-20.
- [31] JMEL M A, MESSAOUD G B, MARZOUKI M N, et al. Physico-chemical characterization and enzymatic functionalization of enteromorpha, sp. cellulose[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2016, 135: 274.
- [32] JANKAUSKAITE V, ABZALBEKULY B, LISAUSKAITE A, et al. Silicone rubber and microcrystalline cellulose composites with antimicrobial properties[J]. *Materials Science*, 2014, 20(1): 42-49.
- [33] YUAN Y, WANG Y, XIE B. Preparation and properties of polyimide/ SiO_2 hollow spheres composite films with good dielectric property and amazing XRD spectra[J]. *Materials Science Forum*, 2010, 663/665: 584-587.
- [34] LV Q, WU M, SHEN Y. Enhanced swelling ratio and water retention capacity for novel super-absorbent hydrogel[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 583: 1-22.

(责任编辑 杨嘉蕾)