

基于红外光谱分析含微水绝缘油氧化安定性研究

陈彬, 武宏阳, 张贤明, 刘阁

(重庆工商大学废油资源化技术与装备教育部工程研究中心, 重庆 400067)

摘要:绝缘油受到微量水分污染之后会使油液的酸值发生变化,影响油液的氧化安定性,为了保障绝缘油的安全可靠运行有必要探讨微量水分与油液酸值的内在关系。配制不同微水含量的绝缘油样,对其进行164 h热氧化实验,对每组油样在热氧化实验前后分别进行红外光谱扫描和酸值测试;并考虑热氧化实验前后油样中T501酚羟基在红外光谱 $3\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 波数处吸光度和有机羧酸类物质的羰基在红外光谱 $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 波数处的吸光度变化,分析油样酸值随水分含量的变化规律。建立酸值变化量与吸光度变化量之间的多元线性模型。结果表明,建立模型的拟合优度为0.9792,残差平方和为 1.1726×10^{-6} ,预测值与实测值之间的误差为 $-2.50\% \sim 3.77\%$,吻合度较好。模型能够准确地反映不同微水含量油样的酸值变化及其氧化安定性的强弱。

关键词:微量水分; 红外光谱; 绝缘油; 氧化安定性; 酸值

中图分类号: O 657.33 **文献标志码:** A

引用格式:陈彬,武宏阳,张贤明,等.基于红外光谱分析含微水绝缘油氧化安定性研究[J].中国石油大学学报(自然科学版),2016,40(1):168-176.

CHEN Bin, WU Hongyang, ZHANG Xianming, et al. Research on oxidation stability of insulating oil containing trace water based on infrared spectral analysis[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2016, 40(1): 168-176.

Research on oxidation stability of insulating oil containing trace water based on infrared spectral analysis

CHEN Bin, WU Hongyang, ZHANG Xianming, LIU Ge

(Engineering Research Centre for Waste Oil Recovery Technology and Equipment, Ministry of Education, Chongqing Technology and Business University, Chongqing 400067, China)

Abstract: The acid value of insulating oil will change when it was polluted by trace water, and the oxidation stability can be influenced, so it is necessary to investigate the intrinsic relationship between trace water and the acid value of oil for the safe and reliable operation of insulating oil. Firstly, a series of oil samples with different content of trace-water were prepared, and the thermal oxidation experiments of the oil samples with 164 hours were conducted. Then, the experiments of mid-infrared spectrum scanning and total acid number (TAN) were conducted for the oil samples, and the changes of absorbance values at the wave-number of $3\ 650\ \text{cm}^{-1}$ (phenolic hydroxyl group of T501) and $1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ (carbonyl group of organic carboxylic acids) were analyzed before and after thermal oxidation experiments, the relationship of total acid number with water content was obtained. Finally, the multiple linear regression (MLR) calculating model was established. The results show that the goodness of fitting model is 0.9792, the residual sum of square is 1.1726×10^{-6} , and the error is from -2.50% to 3.77% between the calculated values and the measured values according to the model. This model can reflect the relationships of TAN and the status of oxidation stability of insulating oil with different trace-water contents accurately.

收稿日期:2015-05-12

基金项目:国家自然科学基金项目(51375516);重庆基础与前沿研究项目(cstc2014jcyjA90015, cstc2013jcyjA90021);重庆市应用技术开发重点项目(cstc2014yykfB90002);重庆市教委科技重点项目(KJZH14210);教育部平台科技资助项目(fykf2015103)

作者简介:陈彬(1972-),男,教授,博士,研究方向为油液污染控制技术。E-mail:hustchb@163.com。

通讯作者:刘阁(1973-),女,副教授,研究方向为油水分离技术。E-mail:lcy9945@163.com。

Keywords: trace water; infrared spectrum; insulating oil; oxidation stability; total acid number

绝缘油的氧化安定性是指在其储运和使用过程中抵抗环境体系中氧化性物质的能力。由于变压器油等绝缘油往往起到对绝缘系统的循环冷却作用,油液在运行条件下的温度约为90℃,高温条件下油液易和氧化性物质发生一系列链反应,从而生成多种有机酸性物质以及油泥等沉淀物质^[1]。氧化安定性的优劣很大程度上反映了油液的老化特性好坏和使用寿命长短^[2],通常以热氧化实验前后油液中生成沉淀物质的多少和酸值的增加量衡量^[3]。常用测定油液的氧化安定性方法^[4]有:老化/氧化试验法、旋转氧弹法、高压示差扫描量热法;其中老化/氧化实验法最经典通用,但测试过程通常耗时较长;旋转氧弹法常用于测量未加抗氧化剂的矿物绝缘油氧化安定性能;高压示差扫描量热法具有微量、快速测量的优点;除此之外殷宗玲等^[5]采用近红外光谱技术开展了油液氧化安定性方面的研究。为了提高绝缘油的使用性能,延长其使用寿命,通常在其生产过程中都会加入一些抗氧化剂^[6]。例如25[#]变压器油常用的添加剂T501(2,6-二叔丁基对甲酚)是一种酚类抗氧化型添加剂^[7],其作用原理是利用屏蔽酚的化学活性与油液中生成的氧化性物质反应形成稳定化合物,进而消耗油中生成的自由基与酸性物质,减缓油液自身的氧化过程^[8-9]。由于油液中增加的酸性物质成分主要是有机羧酸等物质^[10],其中所含的羰基在1700 cm⁻¹红外波数处有特征吸收峰^[11-12];油液添加剂T501(2,6-二叔丁基对甲酚)结构式中含有的酚羟基在红外波数为3650 cm⁻¹处有特征吸收峰^[13]。笔者通过红外光谱法对含不同微量水分的25[#]变压器油(含有抗氧化剂T501)进行红外光谱扫描,获取油液中酸性物质和2,6-二叔丁基对甲酚在其特征波数处的红外吸光度值,进而探讨微量水分含量对油液酸值、氧化安定性的影响规律。

1 实验

1.1 仪器与试剂

采用KQ-400KDB型高功率数控超声波振荡器(昆山苏美超声仪器有限公司生产,超声功率400 W,超声频率40 kHz)对不同微水含量的油水分散系进行预处理;热氧化实验前后不同微水含量的油液的红外光谱分析采用IRAffinity-1傅里叶变换红外光谱仪(日本岛津),其波数范围为7800~350 cm⁻¹、分辨率可选0.5、1、2、4、8、16 cm⁻¹;不同微水含量油液的氧化

安定性实验采用SYD-0206型变压器油氧化安定性试验器(武汉格莱莫检测设备有限公司),仪器金属浴温控范围为室温~160℃,精度±0.2℃;油样热氧化前后的酸值测定采用905 Titrand型电位滴定仪(瑞士万通)及氢氧化钾-乙醇溶液。

1.2 实验方法

(1)油样的选取及配制。为保证实验油样能够更准确地模拟实际应用中的状况,实验所采用油样为25[#]变压器油,同时为了消除油样中颗粒污染物等对红外光谱测试的干扰,将实验用油在TY-500型真空滤油机中运行30 min,使得油样的含水量降为10 μL/L(卡尔费休法测定)。根据变压器油使用标准及实际应用中的检测结果可知,25[#]变压器油新油中微水含量通常小于100 μL/L,而使用过程中由于环境条件中的水分侵入及绝缘油纸材料中的水分和自身老化水解产生的水分等因素的作用,25[#]变压器油中微水含量往往会超过100 μL/L,而在变压器油运行温度大于90℃时,油液中微水的溶解度可达到800 μL/L,因此确定实验条件中微水含量为10~1000 μL/L,取100 mL的25[#]变压器油盛入250 mL锥形瓶中,用5、10、50 μL微量注射器向其中注入蒸馏水配制成11组不同梯度含水量的油样,以100 μL/L为梯度配制含水量为100~1000 μL/L的11组油样,因此后续热氧化实验分析油样酸值变化规律均是针对油样中微水含量在100~1000 μL/L这一范围内展开的。为保证油样中水分能够形成均匀稳定的油水分散系,对所有油样进行40~80℃下8 h超声波震荡处理。

(2)油样的热氧化实验及热氧化过程中水分减少的动态特性实验。根据SH/T 0206《变压器油氧化安定性测定法》对不同微水含量的11组油样进行热氧化实验,实验的各组油样质量为25.0 g,铜催化线圈铜丝长度为90 cm,11组油样热氧化时间设置为7 d(164 h),温度为90℃,氧气流量为1.0 L/h。为了研究油样中水分含量在热氧化装置设置为90℃,氧气流量1.0 L/h条件下水分减少(蒸发相变)的动态特性,对同一微水含量的油样分为8组,设置8组油样的热氧化时间分别为0、1、2、3、4、5、6、7 d,温度为90℃,氧气流量为1.0 L/h,进行热氧化实验。

(3)油样的红外光谱平行实验。为保证红外实验结果的可靠性,对重复装样过程中的操作误差进行分析,以含水量为10 μL/L的油样为例进行5次

重复装样操作,分别测试5次红外吸光度,分析该油样5次平行实验在1640、1700、3400、3450、3615、3650 cm⁻¹波数处的红外吸光度值偏差。

(4)油样的红外光谱数据采集。对11组不同微水含量的油样在7 d(164 h)热氧化实验前后分别进行红外光谱数据采集,测试油样在特定波数处的红外吸光度,并对水分减少动态特性实验的8组油样进行红外光谱数据采集。光谱数据采集时采用KBr固定厚度液体池,液体池垫片厚度选取100 μm,扫描范围设置为4700~350 cm⁻¹,分辨率为2 cm⁻¹,各组油样扫描次数为45,并取45次平均得到扫描光谱图像数据。为保障油样装样、冲洗等操作误差不影响测试数据的准确性,对每组油样均进行5次重复装样操作取其均值作为该组油样的红外光谱吸光度值。

(5)油样的总酸值测试。不同微水含量的油样在经过热氧化实验前后分别测试其酸值含量,采用905Titrand型电位滴定仪,滴定方法采用等量滴定(monotonic equivalence point titration),滴定精度为50 μL,氢氧化钾-乙醇溶液(KOH-CH₃CH₂OH)摩

尔浓度为0.0513 mol/L。

2 结果及其讨论

2.1 红外光谱平行实验及热氧化实验前后油样红外光谱测定

热氧化实验前后油样中的有机羧酸类物质的羰基在1700 cm⁻¹红外波数处有特征吸收峰;油液添加剂T501(2,6-二叔丁基对甲酚)结构式中含有的酚羟基在红外波数为3650 cm⁻¹处有特征吸收峰;液体水分子对红外光谱吸收活性较强的波段主要有^[14-15]:(1)变角振动ν₁=1640 cm⁻¹;(2)对称伸缩振动ν₂=3450 cm⁻¹;(3)反对称伸缩振动ν₃=3615 cm⁻¹;(4)由于水分子之间存在很强的氢键,能够形成缔合水,使得反对称伸缩振动和对称伸缩振动重叠在一起形成宽谱带,这个宽谱带的中心位置在ν=3400 cm⁻¹。

对11组不同微水含量的油样在热氧化实验前后分别进行红外光谱扫描,获得各油样的红外光谱扫描(4700~350 cm⁻¹)如图1所示。

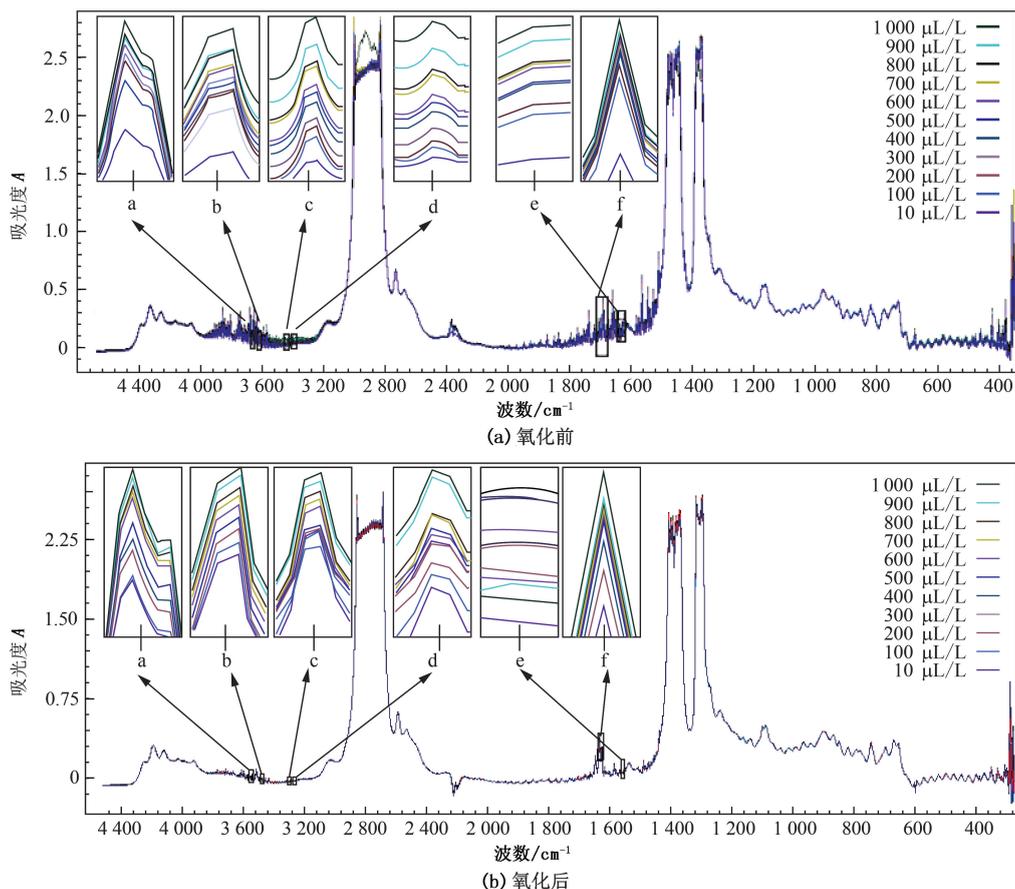


图1 热氧化实验前后不同微水含量油样的红外光谱(4700~350 cm⁻¹波数处)

Fig.1 Infrared spectral scanning image of oil samples with different content water at wave number of 4700~350 cm⁻¹ before and after thermal oxidation experiment

将特定特征波数段进行放大如图1中a、b、c、d、e、f所示,其中a为T501在 3650 cm^{-1} 处吸光度曲线,b为水分子在 3615 cm^{-1} 处反对称伸缩振动吸光度曲线,c为水分子在 3450 cm^{-1} 处对称伸缩振动吸光度曲线,d为水分子对称伸缩振动与反对称伸缩振动谱带重叠中心 3400 cm^{-1} 处吸光度曲线,e为水

分子在 1640 cm^{-1} 处变角振动吸光度曲线;f为油样中有机羧酸类物质在 1700 cm^{-1} 处吸光度曲线。

提取图1中各油样热氧化实验前后在 1640 、 1700 、 3400 、 3450 、 3615 、 3650 cm^{-1} 特征波数处对应的吸光度,如表1所示。

表1 不同水分含量油样经过热氧化实验前后在特征波数处的吸光度

Table 1 Absorbance values of oil samples with different content water at spectral wave number before and after thermal oxidation experiments

水含量/ ($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$)	1640 cm^{-1}		1700 cm^{-1}		3400 cm^{-1}		3450 cm^{-1}		3615 cm^{-1}		3650 cm^{-1}	
	氧化前	氧化后										
10	0.0937	0.0651	0.1856	0.3938	0.0360	0.0230	0.0231	0.0106	0.0628	0.0287	0.1954	0.1074
100	0.1087	0.0671	0.2840	0.4120	0.0384	0.0241	0.0257	0.0116	0.0982	0.0304	0.2762	0.1084
200	0.1121	0.0661	0.3137	0.4269	0.0402	0.0236	0.0275	0.0112	0.1120	0.0322	0.3076	0.1143
300	0.1124	0.0668	0.3015	0.4377	0.0466	0.0236	0.0343	0.0111	0.1138	0.0339	0.3009	0.1172
400	0.1190	0.0688	0.3132	0.4418	0.0543	0.0221	0.0421	0.0095	0.1201	0.0357	0.3085	0.1211
500	0.1194	0.0682	0.3203	0.4422	0.0587	0.0238	0.0466	0.0113	0.1233	0.0375	0.3162	0.1270
600	0.1245	0.0682	0.3355	0.4400	0.0615	0.0244	0.0496	0.0120	0.1313	0.0389	0.3309	0.1284
700	0.1258	0.0700	0.3328	0.4444	0.0717	0.0256	0.0600	0.0133	0.1348	0.0408	0.3322	0.1285
800	0.1266	0.0700	0.3427	0.4503	0.0736	0.0259	0.0622	0.0136	0.1454	0.0408	0.3488	0.1298
900	0.1337	0.0666	0.3433	0.4495	0.0838	0.0213	0.0726	0.0087	0.1475	0.0376	0.3450	0.1319
1000	0.1387	0.0704	0.3607	0.4616	0.0966	0.0240	0.0859	0.0115	0.1645	0.0421	0.3450	0.1338

由表1中数据可知,从含水量为 $10\text{ }\mu\text{L/L}$ 到 $1000\text{ }\mu\text{L/L}$ 各个相邻梯度的油样在 1640 、 1700 、 3400 、 3450 、 3615 、 3650 cm^{-1} 波数处的吸光度变化较小,对含水量为 $10\sim 1000\text{ }\mu\text{L/L}$ 各个相邻梯度的油样在不同特征波数处的吸光度值间的变化率进行计算,计算公式为

$$\eta_i = \frac{A_{c_{i+1}} - A_{c_i}}{A_{c_{i+1}}} \quad (1)$$

表2 不同水分含量油样在特定波数处的吸光度及相邻梯度吸光度的变化值和变化率

Table 2 Absorbance value of oil samples with different content water at characteristic spectral wave number, change value and change rate between two adjacent gradient absorbance values

水含量/ ($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$)	1640 cm^{-1}			1700 cm^{-1}			3400 cm^{-1}		
	吸光度 A_i	变化值	变化率/%	吸光度 A_i	变化值	变化率/%	吸光度 A_i	变化值	变化率/%
10	0.0937			0.1856			0.0360		
100	0.1087	0.0150	15.98	0.2840	0.0983	52.98	0.0384	0.0024	6.72
200	0.1121	0.0034	3.15	0.3137	0.0298	10.48	0.0402	0.0018	4.60
300	0.1124	0.0002	0.21	0.3015	0.0122	3.89	0.0466	0.0064	15.99
400	0.1190	0.0066	5.86	0.3132	0.0117	3.87	0.0543	0.0077	16.44
500	0.1194	0.0004	0.37	0.3203	0.0071	2.27	0.0587	0.0044	8.13
600	0.1245	0.0051	4.24	0.3355	0.0152	4.75	0.0615	0.0028	4.77
700	0.1258	0.0014	1.11	0.3328	0.0027	0.80	0.0717	0.0102	16.53
800	0.1266	0.0007	0.56	0.3427	0.0099	2.96	0.0736	0.0019	2.70
900	0.1337	0.0072	5.66	0.3433	0.0006	0.16	0.0838	0.0102	13.87
1000	0.1387	0.0050	3.77	0.3607	0.0174	5.08	0.0966	0.0128	15.30

$$\bar{\eta} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \eta_i \quad (2)$$

式中, A_{c_i} 、 $A_{c_{i+1}}$ 分别为微水含量为 c_i 、 c_{i+1} 时的吸光度; η 为同一特征波数处微水含量按梯度增加时红外吸光度的变化率; $\bar{\eta}$ 为同一特征波数处微水含量按梯度增加时红外吸光度变化率的平均值。

得到各个波数处的相邻梯度油样吸光度值间的变化值和变化率,如表2所示。

续表

水含量/ ($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$)	3450 cm^{-1}			3615 cm^{-1}			3650 cm^{-1}		
	A_i	变化值	变化率/%	A_i	变化值	变化率/%	A_i	变化值	变化率/%
10	0.0231			0.0628			0.1954		
100	0.0257	0.0026	11.35	0.0982	0.0354	56.46	0.2762	0.0807	41.31
200	0.0275	0.0018	6.99	0.1120	0.0139	14.11	0.3076	0.0314	11.39
300	0.0343	0.0068	24.59	0.1138	0.0018	1.58	0.3009	0.0067	2.19
400	0.0421	0.0078	22.68	0.1201	0.0063	5.51	0.3085	0.0076	2.53
500	0.0466	0.0045	10.77	0.1233	0.0032	2.67	0.3162	0.0077	2.50
600	0.0496	0.0030	6.37	0.1313	0.0080	6.53	0.3309	0.0147	4.64
700	0.0600	0.0104	21.05	0.1348	0.0035	2.64	0.3372	0.0063	1.91
800	0.0622	0.0021	3.55	0.1454	0.0105	7.82	0.3488	0.0116	3.45
900	0.0726	0.0104	16.70	0.1475	0.0021	1.46	0.3450	0.0038	1.09
1000	0.0859	0.0133	18.38	0.1645	0.0170	11.53	0.3706	0.0255	7.40

由表2 计算得相邻梯度的油样在 1 640、1 700、3 400、3 450、3 615、3 650 cm^{-1} 波数处的吸光度值的平均变化率分别为 4.09%、8.72%、10.51%、14.24%、11.03% 和 7.84%，说明同一波数处的 11 组油样吸光度值变化幅度差别较为明显，为区分不同含水量油样提供了依据。

尽管每组油样红外吸光度值的测试采用了 45 次仪器扫描取平均的算法来保证实验结果的可靠性，但仍须对重复装样过程中的操作误差进行分析。为保证实验重复装样操作过程的准确性，以含水量为 10 $\mu\text{L}/\text{L}$ 的油样为例进行 5 次重复装样操作，分别测试 5 次红外吸光度，分析该油样 5 次平行实验在不同波数处的吸光度值偏差，如表 3 所示。

由表 3 可知，每次装样引起的各个特征波数处吸光度差别较小，这与水分引起的油样间对应特征波数处吸光度差别的平均变化率相比较小，说明以油样在不同波数处的吸光度数值差别变化来反映相应物质在含水量为 10 ~ 1 000 $\mu\text{L}/\text{L}$ 油样中的变化是可行的。

2.2 油样热氧化过程中水分减少的动态特性

油样的热氧化实验是在 90 $^{\circ}\text{C}$ 条件下进行的，温度较高，尽管热氧化装置中热氧化管较长，从而有一定冷凝作用，能够阻止油样和水分的挥发，但由于氧气气流的存在，有必要对热氧化过程中水分减少的动态特性进行分析以确定水分含量的减少是由于蒸发作用还是由于参与油样的热氧化反应。在热氧化装置温度设置为 90 $^{\circ}\text{C}$ ，氧气流量为 1.0 L/h 条件下，对同一油样热氧化时间设置为 0 ~ 7 d，对 8 组油样进行酸值测试和红外光谱扫描。得到油样在热氧化时间为 0 ~ 7 d 的酸值和水分特征波数处的吸光度，对其分别绘图得到热氧化 0 ~ 7 d 时酸值和 1 700 cm^{-1} 波数处吸光度值随热氧化时间的变化如图 2 所示。另外 4 种波数处水分的吸光度随热氧化时间的变化如图 3 所示。

表 3 微水含量为 10 $\mu\text{L}/\text{L}$ 的油样在水分特定波数处的吸光度值平行实验及偏差分析

Table 3 Five parallel tests of absorbance value to oil samples (trace water content 10 $\mu\text{L}/\text{L}$) at characteristic spectral wave number of water and deviation analysis

波数/ cm^{-1}	吸光度	绝对偏差	平均偏差	相对偏差/%	
1 640	1	0.09374	0.00003		
	2	0.09422	0.00045		
	3	0.09469	0.00092		
	4	0.09327	0.00050	0.00055	0.58
	5	0.09293	0.00084		
	平均值	0.09377			
1 700	1	0.18564	0.00017		
	2	0.18574	0.00007		
	3	0.18614	0.00033		
	4	0.18554	0.00026	0.00020	0.11
	5	0.18598	0.00017		
	平均值	0.18581			
3 400	1	0.03600	0.00002		
	2	0.03627	0.00025		
	3	0.03653	0.00051		
	4	0.03574	0.00028	0.00031	0.85
	5	0.03555	0.00047		
	平均值	0.03602			
3 450	1	0.02312	0.00002		
	2	0.02340	0.00026		
	3	0.02368	0.00054		
	4	0.02284	0.00030	0.00032	1.40
	5	0.02264	0.00049		
	平均值	0.02314			
3 615	1	0.06276	0.00004		
	2	0.06345	0.00065		
	3	0.06415	0.00135		
	4	0.06206	0.00174	0.00080	1.27
	5	0.06158	0.00122		
	平均值	0.06280			
3 615	1	0.19544	0.00007		
	2	0.19654	0.00103		
	3	0.19763	0.00212		
	4	0.19435	0.00116	0.00126	0.64
	5	0.19359	0.00192		
	平均值	0.06551			

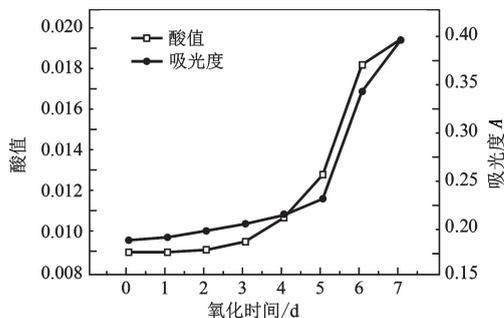


图2 10 $\mu\text{L/L}$ 微水含量油样热氧化实验后酸值及 1700 cm^{-1} 波数处吸光度随热氧化时间的变化

Fig.2 Changing curves of total acid number (TAN) and absorbance values at wave number of 1700 cm^{-1} of oil sample ($10\text{ }\mu\text{L/L}$) with thermal oxidation time

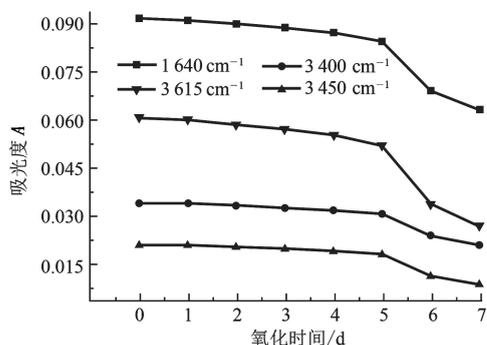


图3 10 $\mu\text{L/L}$ 微水含量油样热氧化实验后不同波数处吸光度随热氧化时间的变化

Fig.3 Changing curves of absorbance values at different wave numbers of oil sample ($10\text{ }\mu\text{L/L}$) with thermal oxidation time

由图2可知,在热氧化0~4 d后,酸值增加量为0.0017,在热氧化4~7 d后酸值增加量为0.0087,增加幅度更明显,这是由于绝缘油在其明显开始热老化之前(酸值明显增大)因自身抗氧化性能和T501等抗氧化剂的存在,能够维持较长的稳定时间,也即在油液的抗氧化诱导期内,油液的氧化速度缓慢,氧化产物极少,随着热氧化时间增加,超出诱导期之后油液中氧化产物明显增多。同样,油液在 1700 cm^{-1} 波数处羧酸类羰基特征吸光度的变化与酸值变化趋势一致。

由图3可知,在0~4 d热氧化后,水分在4个特征波数处吸光度值的降低幅度分别为0.0046、0.0021、0.0020、0.0054,曲线基本趋于平稳,说明在0~4 d内水分的含量基本维持不变;在4~7 d时,油样中水分在4个特征波数处吸光度值的降低幅度分别为0.0239、0.0108、0.0105、0.0385,吸光度相比0~4 d时的降低幅度明显加剧,说明在油液的诱导期内水分含量基本维持不变,而在诱导期后

热氧化时间4~7 d时,油样中水分参与了油液热氧化过程中的链反应,从而使得水分含量开始下降。说明了水分的减少主因是参与了热氧化反应,热氧化过程中蒸发的水分和参与热氧化反应的水分相比可以忽略。

2.3 热氧化实验前后油样酸值测定

将11组油样经过8 h超声波震荡处理后,再进行164 h热氧化实验,分别对热氧化前后的油样进行酸值实验测定,得到不同微水含量油样的酸值随水分含量变化情况如图4所示。

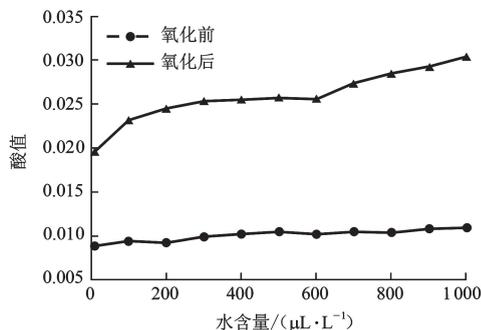


图4 热氧化实验前后不同微水含量对绝缘油酸值影响

Fig.4 Impact of trace water on total acid number of insulating oil before and after thermal oxidation experiments

由图4可知,未经过热氧化实验的油样的酸值随微水含量增加有相对较小的增加趋势,未进行热氧化安定实验前油样的水分对油液的酸性影响较小;经过热氧化安定性实验后油样的酸值比热氧化实验前明显增加,如增幅较小的 $10\text{ }\mu\text{L/L}$ 油样在热氧化实验前后的酸值从0.0089增加到0.0197,增幅为0.0108;且随着微水含量增加酸值的增幅呈现逐渐变大的趋势,从含水量为 $10\text{ }\mu\text{L/L}$ 到 $1000\text{ }\mu\text{L/L}$ 油样的酸值从0.0197增加到0.0304,增幅为0.0107,说明水分含量对油样热氧化过程中酸值的增加有较大促进作用,可见油液中水分含量增加会使其氧化安定性降低。

2.4 油样热氧化实验前后水分特征波数处的红外吸光度

由表1可知,在油样热氧化实验前,随着水分含量增加,油液中水分子在 1640 、 3400 、 3450 、 3615 cm^{-1} 波数处的吸光度呈增加趋势,且增幅较明显,4个特征波数处微水含量为 $10\sim 1000\text{ }\mu\text{L/L}$ 油样的吸光度最大增幅分别为0.045、0.061、0.063和0.101。

在各油样经过164 h热氧化实验后,随着水分含量增加,油液中水分子在 1640 、 3400 、 3450 、 3615

cm^{-1} 波数处的吸光度均比热氧化实验前有很大程度降低,对10~1000 $\mu\text{L/L}$ 含水量的油样,水分在4个特征吸收波段吸光度降低幅度范围分别为0.029~0.068、0.013~0.073、0.013~0.074、0.034~0.122,说明油样经过热氧化实验之后水分含量有很大程度的降低,这是因为在热氧化过程中水分参与了油样中的一系列链反应。

2.5 油样热氧化实验前后 T501 特征波数处红外吸光度

由表1可知,在油样热氧化实验前,随着水分含量增加,油液中T501的酚羟基吸光度随含水量的增加而增加,在10~200 $\mu\text{L/L}$ 时,油液在3650 cm^{-1} 波数处吸光度增幅较大为0.113;水分含量为200~1000 $\mu\text{L/L}$ 的油样吸光度的增幅趋于平缓为0.063。这是因为油液中加入水分后,液体水分子的羟基与T501的酚羟基之间存在分子间氢键作用,使得加入水分的油液在3650 cm^{-1} 处吸光度值相比不加水分油液的吸光度有较大幅度增加;由于油液中T501含量一定,随着水分含量继续增加,油液在3650 cm^{-1} 处的吸光度增加幅度趋于平缓,当2,6-二叔丁基对甲酚的酚羟基与水分子的结合能力达到饱和之后,其吸光度值变化也逐渐趋于稳定。

在各油样经过164 h热氧化实验后,随着水分含量增加,油液中抗氧化剂T501在3650 cm^{-1} 波数处的吸光度均比热氧化实验前有明显降低,降幅范围为0.088~0.237,这是由于油样经过热氧化实验之后水分参与了热氧化反应,与T501中酚羟基的氢键

表4 不同微水含量绝缘油在热氧化实验前后酸值及特征波数处吸光度变化量绝对值

Table 4 Absolute values of change of total acid number and ΔA at wave number to different trace water content oil samples before and after thermal oxidation experiments

水含量/($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$)	酸值	ΔA_{1640}	ΔA_{1700}	ΔA_{3400}	ΔA_{3450}	ΔA_{3615}	ΔA_{3650}
10	0.0108	0.0286	0.2081	0.013	0.0125	0.0340	0.0880
100	0.0138	0.0417	0.1280	0.0143	0.0141	0.0678	0.1678
200	0.0153	0.0462	0.1132	0.0166	0.0164	0.0798	0.1933
300	0.0154	0.0455	0.1362	0.0230	0.0232	0.0799	0.1837
400	0.0153	0.0501	0.1286	0.0230	0.0326	0.0844	0.1875
500	0.0152	0.0512	0.1219	0.0349	0.0353	0.0858	0.1892
600	0.0154	0.0562	0.1045	0.0371	0.0376	0.0925	0.2025
700	0.0168	0.0558	0.1116	0.0461	0.0468	0.0940	0.2037
800	0.0180	0.0566	0.1076	0.0477	0.0486	0.0940	0.2191
900	0.0184	0.0671	0.1062	0.0625	0.0639	0.1099	0.2131
1000	0.0195	0.0684	0.1009	0.0727	0.0744	0.1224	0.2368

采用多元线性回归方程^[13](MLR)建立不同微水含量油样在热氧化实验后酸值变化量对不同特征波数处红外吸光度值变化量的多元线性模型,表示

结合量也相对减少,且随着油液中酸性物质增加,少部分的抗氧化剂T501与其发生反应,从而导致了T501的吸光度值大幅降低。

2.6 油样热氧化实验前后酸性物质特征

由表1可知,在油样热氧化前,随着水分含量的增加,油样吸光度随水分含量增加而逐渐变大,在10~200 $\mu\text{L/L}$ 时,油液在1700 cm^{-1} 波数处吸光度增幅较大为0.128;水分含量为200~1000 $\mu\text{L/L}$ 的油样,吸光度的增幅趋于平缓,为0.047。这是因为油液中加入水分后,液体水分子的羟基与羧酸类羰基间存在分子间氢键作用,使得加入水分的油液在1700 cm^{-1} 处吸光度相比不加水分油液的吸光度有一定程度的增加;由于油液中羧酸类物质含量一定,因此随着水分含量的增加使得1700 cm^{-1} 波数处吸光度的增幅变化较小。

在各油样经过7 d(164 h)热氧化实验后,1700 cm^{-1} 处吸光度均高于热氧化之前相应油样的吸光度;同时可知随着水分含量增加,含水量为10~1000 $\mu\text{L/L}$ 的油样,1700 cm^{-1} 处吸光度比热氧化前吸光度均有明显增加,增幅范围为0.1009~0.2081。

2.7 油样热氧化实验前后酸值与各特征波数处红外吸光度关系模型

可通过各油样在特征波数处吸光度值变化量的绝对值反映油样在热氧化实验前后酸值的变化,进而界定不同含水油样的氧化安定性。各油样热氧化前后酸值、各特征波数处吸光度变化如表4所示。

为

$$\Delta x_{\text{TAN}} = -0.1246\Delta A_{1640} + 0.01326\Delta A_{1700} + 1.5974\Delta A_{3400} - 1.5634\Delta A_{3450} + 0.2306\Delta A_{3615} -$$

$$0.0250\Delta A_{3650} + 0.0048. \quad (3)$$

式中, Δx_{TAN} 为油液热氧化前后的酸值增加量; $\Delta A_{1640} \sim \Delta A_{3615}$ 分别为油液热氧化前后在 1 640、1 700、3 400、3 450、3 615、3 650 cm^{-1} 波数处的红外吸光度值变化量的绝对值。

可得该模型的拟合优度 (R^2) 为 0.9792, 残差平方和 (RSS) 为 1.1726×10^{-6} 。

为了验证所建模型的有效性, 配置试验范围内 5 组随机含水量为 250、350、550、750、950 $\mu\text{L/L}$ 的油样, 计算其 164 h 热氧化实验后的酸值增加量, 并对各组油样的酸值计算值与实测值进行对比分析, 如图 5 所示。5 组油样的热氧化后酸值增加量的预测值与实测值之间的误差为 $-1.991\% \sim 5.298\%$, 计算结果与实测结果吻合较好。说明所建立的多元线性回归 (MLR) 模型能够准确地反映不同含水量油液的酸值变化及不同微水含量的油样的氧化安定性的强弱特性。

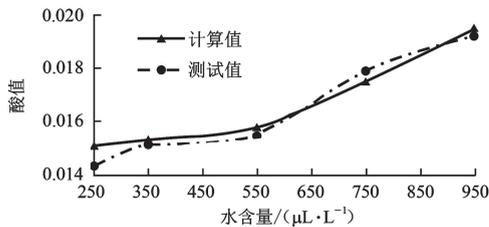


图5 不同微水含量油样的热氧化前后酸值变化量的实测值和计算值对比

Fig. 5 Comparison of measured Δx_{TAN} values and calculated values of different trace water content oil samples after thermal oxidation experiments

3 结论

(1) 热氧化实验后油样酸值有明显增加趋势, 微水含量为 10 ~ 1 000 $\mu\text{L/L}$ 油样的酸值从 0.0197 增加到 0.0304。

(2) 油样在 4 个特征吸收波段处的吸光度比热氧化实验前降低的幅度范围分别为 0.029 ~ 0.068、0.013 ~ 0.073、0.013 ~ 0.074、0.034 ~ 0.122, 油样在热氧化实验中参与了一系列链反应。

(3) 油样中 T501 在 3 650 cm^{-1} 波数处的吸光度比热氧化实验前降低的幅度范围为 0.088 ~ 0.237, 说明油样在热氧化实验中 T501 酚羟基与水分以氢键作用结合, 使得 T501 含量减少; 不同含水量的油样中羧酸类羰基在 1 700 cm^{-1} 波数处的吸光度比热氧化实验前大幅增加, 增幅范围为 0.1009 ~ 0.2081, 随着油样中水分含量增加, 热氧化后油液

酸值升高。

(4) 采用多元线性回归 (MLR) 模型能够反映不同含水量油液的酸值变化以及不同微水含量油样的氧化安定性的强弱。

参考文献:

- [1] MARTIN J H. The J & P transformer book[M]. Oxford: Newnes, 2011.
- [2] SEMANČÍK P, CIMBALA R, ZÁLIŠ K. Thermal—oxidation stability of insulating fluids[J]. Acta Polytechnica, 2008, 48(4): 30-33.
- [3] 左凤, 马兰芝. 润滑油氧化安定性评价方法及与 PDSC 的相关性研究[J]. 现代科学仪器, 2012, 3(6): 145-147.
ZUO Feng, MA Lanzhi. Evaluation method of the oxidation stability of lubricant oil and relativity research with PDSC[J]. Modern Scientific Instruments, 2012, 3(6): 145-147.
- [4] 于会民, 张培恒, 郑鹏宇, 等. 变压器油氧化安定性评价方法的对比研究[J]. 绝缘材料, 2013, 46(6): 82-86.
YU Huimin, ZHANG Peiheng, ZHENG Pengyu, et al. Comparative study of oxidation stability evaluation method of transformer oil[J]. Insulating Materials, 2013, 46(6): 82-86.
- [5] 殷宗玲, 李克中, 武文华. 近红外光谱分析快速测定柴油氧化安定性[J]. 现代仪器, 2004, 20(1): 42-44.
YIN Zongling, LI Kezhong, WU Wenhua. Fast determination of oxidation content in diesel oil by NIR spectrometer[J]. Modern Instruments, 2004, 20(1): 42-44.
- [6] 伏喜胜, 姚文钊, 张龙华. 润滑油添加剂的现状与发展趋势[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005: 1-4.
- [7] SUSANA V A, MURILO F T L, Jr ESTÉLIO M R, et al. A rapid method for evaluation of the oxidation stability of castor oil FAME: influence of antioxidant type and concentration[J]. Fuel Processing Technology, 2009, 90(1): 1272-1277.
- [8] AMMAWATH, WANNA, et al. A Fourier transform infrared spectroscopic method for determining butyrate hydroxytoluene in palm olefin and palm oil[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2006, 83(3): 187-191.
- [9] 毛玲玲, 苏伟, 卢国华. 绝缘油中 T501 抗氧化剂含量检测方法比较[J]. 广州化工, 2013, 41(5): 152-154.
MAO Lingling, SU Wei, LU Guohua. The methods of determination the content of T501 antioxidant in transformer oil[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2013, 41(5): 152-154.

- [10] ANTON G, ILYANA K, LILIANA T. Determination of oxidation products in transformer oils using FT-IR spectroscopy[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2008, 872(1):18-23.
- [11] 程治升, 费逸伟, 胡建强. 聚 α -烯烃润滑油基础油热氧化安定性试验研究[J]. *石油炼制与化工*, 2013, 44(22):91-94.
CHENG Zhisheng, FEI Yiwei, HU Jianqiang. Study on thermal oxidation stability of PAO base oil petroleum [J]. *Processing and Petrochemicals*, 2013, 44(22):91-94.
- [12] FELIX E, ALBERT U C M. Assessment of oxidation in automotive crankcase lube oil: effects of metal and water activity [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, 41(14):3473-3481.
- [13] 梁帅伟. 抗老化变压器油及其对绝缘纸热老化影响的研究[D]. 重庆:重庆大学, 2009.
LIANG Shuaiwei. Study on antioxidation transformer insulation oil and its effects on oil-immersed paper thermal aging[D]. Chongqing:Chongqing University, 2009.
- [14] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社, 2010.
- [15] FRANK R G, WILLIAM P F, STEVEN B H. First course in mathematical modeling [M]. Beijing: China Machine Press, 2014.

(编辑 沈玉英)