



DOI:10.12404/j.issn.1671-1815.2401890

引用格式:郑璐,戴景琪,高国峰,等.金属钝化剂对变压器多重硫化物防护效果的微观机制[J].科学技术与工程,2024,24(36):15497-15503.

Zheng Lu, Dai Jingqi, Gao Guofeng, et al. Micromechanism of protective effect of metal passivator against multiple sulfides in power transformers[J]. Science Technology and Engineering, 2024, 24(36): 15497-15503.

金属钝化剂对变压器多重硫化物防护效果的微观机制

郑璐^{1,2}, 戴景琪^{3,4}, 高国峰⁵, 丛浩熹^{6*}, 杨玥^{1,2}, 焦在滨⁴

- (1. 内蒙古电力(集团)有限责任公司内蒙古电力科学研究院分公司,呼和浩特 010020; 2. 内蒙古自治区新型电力系统智能电网企业重点实验室,呼和浩特 010020; 3. 内蒙古电力(集团)有限责任公司,呼和浩特 010000;
4. 西安交通大学电气工程学院,西安 710045; 5. 内蒙古电力(集团)有限责任公司锡林郭勒供电分公司,锡林浩特 026000;
6. 华北电力大学新能源电力系统国家重点实验室,北京 102206)

摘要 目前对钝化剂的最佳添加浓度和对含多重硫化物的油纸绝缘系统防护有效性研究较少,为此选取应用较为广泛的钝化剂甲基苯并三氮唑(TTA)和3种典型硫化物二苄基二硫醚、十六硫醇和苯并噻吩,采用反应分子动力学仿真模拟,通过测量范德华能、分子链运动(MSD)、弹性模量和氢键数目等参数,研究不同质量分数的钝化剂TTA加入后,对多重硫化物的防护效果。结果表明:TTA钝化剂可以有效防护含有多重硫化物的变压器油纸绝缘系统,能够一定程度上阻碍硫化物和铜的反应,进而有效延缓油纸绝缘的老化速度;针对绝缘油,在加入的钝化剂TTA质量分数为 150×10^{-6} 之前,防护效果随着钝化剂含量的增加而增加,但在 150×10^{-6} 之后,由于TTA溶解度的原因,反而一定程度上加速了绝缘油的老化,但老化速度还是低于空白对照组;针对绝缘纸,防护效果随着钝化剂含量的增加而增加,钝化剂TTA对绝缘纸机械性能并无影响;综合经济性和防护效果来看,TTA的最佳防护质量分数为 50×10^{-6} 。

关键词 变压器;油纸绝缘系统;钝化剂;分子动力学;防护效果

中图分类号 TM853;

文献标志码 A

Micromechanism of Protective Effect of Metal Passivator against Multiple Sulfides in Power Transformers

ZHENG Lu^{1,2}, DAI Jing-qi^{3,4}, GAO Guo-feng⁵, CONG Hao-xi^{6*}, YANG Yue^{1,2}, JIAO Zai-bin⁴

- (1. Inner Mongolia Power Co., Ltd., Inner Mongolia Electric Power Science & Research Institute, Hohhot 010020, China;
2. Key Laboratory of Power System Intelligent Dispatch Grid Simulation Enterprise of Inner Mongolia Autonomous Region, Hohhot 010020, China; 3. Inner Mongolia Power Co., Ltd., Hohhot 010000, China; 4. School of Electrical Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710045, China; 5. Inner Mongolia Power Co., Ltd., Xilingol Power Supply, Xilinhot 026000, China;
6. State Key Laboratory of Alternate Electrical Power System With Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

[Abstract] At present, there are few studies on the optimal additive concentration of passivator and the protective effectiveness of oil-paper insulation system containing multiple sulfides. Therefore, the passivator methylbenzotriazole (TTA), which was widely used, and three typical sulfides, dibenzyl disulfide, cetylmertan and benzothiophene, were selected and simulated by reaction molecular dynamics. By measuring the van der Waals energy, molecular chain movement (MSD), elastic modulus and hydrogen bond number, the protective effect of TTA with different mass fractions on multiple sulfides was studied. The results show that TTA passivating agent can effectively protect the transformer oil-paper insulation system containing multiple sulfides, and can block the reaction of sulfide and copper to a certain extent, and effectively delay the aging rate of oil-paper insulation. For insulating oil, before the mass fraction of passivating agent TTA is 150×10^{-6} , the protective effect increases with the increase of passivating agent content. However, after 150×10^{-6} , the aging of insulating oil is accelerated to a certain extent due to the solubility of TTA, but the aging rate is still lower than that of the blank control group. For insulating paper, the protective effect increases with the increase of passivating agent content, and TTA has no effect on the mechanical properties of insulating paper. From the perspective of comprehensive economy and protective

收稿日期: 2024-03-17; 修订日期: 2024-10-12

基金项目: 内蒙古电力(集团)有限责任公司科技项目(2024-4-53)

第一作者: 郑璐(1992—),女,汉族,山东临沂人,硕士,高级工程师。研究方向:输变电设备状态监测与故障诊断。E-mail: blesslucine@163.com。

*通信作者: 丛浩熹(1989—),男,汉族,山东潍坊人,博士,副教授,博士研究生导师。研究方向:输变电设备状态监测与故障诊断。E-mail: conghaoxi@ncepu.edu.cn。

effect, the best protective mass fraction of TTA is 50×10^{-6} .

[**Keywords**] transformer; oil paper insulation; passivating agent; molecular dynamics; protective effect

大型油浸式电力变压器是电网输配电过程中的能量转换核心,变压器绝缘的老化会影响电网的安全稳定运行,进而造成巨大的物质经济损失^[1-2]。近年来,硫腐蚀导致的变压器油纸绝缘失效的故障非常突出,中国南方、华东和华北等地区先后多次在变压器故障检查中发现硫化物沉积现象,日本、美国等国家也对腐蚀性硫故障进行了研究报道^[3-4]。由硫腐蚀反应引发的绝缘故障已严重影响油浸式电力变压器的安全稳定运行。变压器油中存在的活性较强的硫化物可与铜导线反应生成铜的硫化物,初始生成的颗粒状硫化铜沉淀沉积在铜表面,后迁移至绝缘纸表面,通过降低油纸绝缘电气性能而引发绝缘故障。

硫腐蚀的危害主要体现在以下3个方面。一是硫化亚铜迁移至绝缘纸表面,会导致绝缘纸的介电性能显著下降,其击穿强度和起始放电电压也显著降低^[5-6];二是硫化亚铜溶入绝缘油中,一方面容易在电场作用下形成杂质小桥导致击穿,另一方面使绝缘油的介电性能降低,介质损耗增大,使绝缘油的带电倾向增加^[7-8];三是油中含有的硫化物会加速绝缘纸的老化过程,使绝缘纸聚合度明显降低,大大缩短了变压器的使用寿命^[9]。变压器内部绝缘主要由矿物油和绝缘纸的复合绝缘组成,油纸绝缘系统的寿命决定了变压器的运行寿命。更进一步的,硫腐蚀故障的危害主要是由于硫化亚铜对绝缘油纸的劣化作用,因此保护油纸绝缘系统的绝缘有效性非常重要。

二苄基二硫醚(DBDS)是引起铜腐蚀的主要硫化物。但是腐蚀性油样中通常含有一种以上的硫化物。文献[10]利用实验方法研究了多重硫化物对油纸绝缘热老化的影响,指出多重硫化物的作用不等于单一硫化物的线性叠加,多重硫腐蚀会出现连续的次生反应过程,对油纸绝缘的劣化机制将更为复杂,且不同种硫化物的作用可能存在竞争机制。

为降低腐蚀性硫对铜绕组和变压器油纸绝缘的危害,中外常用的抑制硫腐蚀发生的办法是添加金属钝化剂。目前常用的钝化剂是苯三唑类及其衍生物,如苯并三氮唑(BTA)、甲基苯并三氮唑(TTA)、Irgamet 39或者它们的混合物^[11]。TTA通过两方面的因素来保护铜绕组,一方面与氧气反应抑制腐蚀性硫生成所需的先导物质;另一方面从油中转移到绝缘纸中在铜绕组表面生成保护膜^[12-13]。但是不同浓度下钝化剂的防护性能和对油品质量的影响也不同,绝缘油的工频击穿电压等特征参数存在较大差异。截

至目前,中国绝大部分运行的变压器都添加了钝化剂,但是钝化剂对于多重硫腐蚀的防护有效性和最佳添加浓度尚不确定^[14],且对油纸品质的影响规律也不确定,为改善此种情况,需要研究钝化剂不同浓度对变压器油中多重硫化物的防护效果。

由此可见,钝化剂TTA对于含多重硫化物下的油纸绝缘防护的有效性尚不明确,且中外针对硫腐蚀的研究多数以实验为手段,缺乏从微观层次对作用机理的进一步研究。传统实验只能从宏观层面观察变化,难以获得热老化的微观机理。随着量子力学理论体系和计算机技术的发展,分子模拟技术在分析绝缘材料老化机理方面取得了显著成功。Liu等^[15]建立了微水油纸绝缘介质模型,发现高温下水分扩散系数在宏观实验差值的10%以内,进一步验证了分子模拟的可靠性。Zhu^[16]利用分子模拟技术建立了矿物油水合氢离子模型,计算油分子间的特征参数,并且采用宏观实验与仿真数据相互验证的方法。综上可知,分子模拟技术可以从微观层次上实现对实验方面的补充,为钝化剂对硫化物的防护机理提供有价值的参考。

为探究钝化剂对含多重硫化物的油纸绝缘系统的防护效果,选取应用较广泛的钝化剂TTA和具有代表性的二苄基二硫醚、十六硫醇和苯并噻吩3种硫化物,采用分子动力学模拟技术,搭建铜-油-硫-纸模型,得到加入不同质量分数TTA后油纸绝缘的机械性能和分子链运动等参数的比较,同时从分子能量的角度给予机理解释。

1 钝化剂TTA防护的反应分子动力学建模

硫醚硫和硫醇硫是油中含有的主要腐蚀性硫^[17],且噻吩类化合物硫元素是一部分变压器油中含量最多一类硫化物,因此选取二苄基二硫醚(DBDS)、十六硫醇(HDM)和苯并噻吩(BT)3种硫化物作为变压器油中的多重硫化物组成成分进行研究。建立添加不同质量分数的钝化剂TTA和3种硫化物混合的模型。根据《电气设备中的矿物绝缘油监督和维护指南》(IEC 60422—2013),需要维持变压器油中存在质量分数大于 50×10^{-6} 的金属钝化剂保证变压器的安全运行,且钝化剂添加越少越经济,因此设置钝化剂质量分数上限为 200×10^{-6} 。在含有多重硫化物的模型中均含有24个硫原子以及不同质量分数的钝化剂TTA,各模型中钝化剂TTA分子的具体情况如表1所示。

表1 模型中钝化剂 TTA 分子的个数

Table 1 The number of TTA molecules in the model

钝化剂质量分数/ 10^{-6}	分子个数
0	0
50	12
100	24
150	36
200	48

1.1 油硫模型

矿物绝缘油是由 60% 的烷烃、30% 的环烷烃和少量芳香烃构成的。碳氢化合物分子中碳原子的平均数量在 15~23,且需要保证模型中硫化物组合相同。因此,油硫模型为含硫化物的绝缘油模型,油硫模型由 12 个 $C_{20}H_{42}$ 分子、6 个 $C_{20}H_{38}$ 分子和 2 个 $C_{20}H_{26}$ 分子和各硫化物组成。选取绝缘油的密度拟合实际 0.86 g/cm^3 ,力场选取适用于广泛的分子和聚合物的 Compass III 力场。

1.2 加入 TTA 分子

在建立的油硫模型中加入 TTA 分子时,采用“无定形细胞”模块。同时,在构造过程中采用周期边界条件,忽略边界效应的影响。

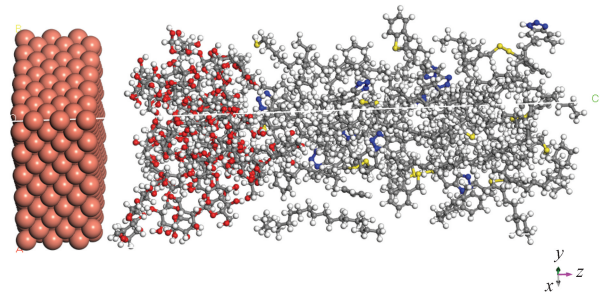
1.3 绝缘纸模型

绝缘纸的基本单位是纤维素分子。油浸式电力变压器中绝缘纸聚合度 (degree of polymerization, DP) 一般约为 1 000。研究表明,在不同纤维素分子聚合度模型中,理化性质相似^[18]。因此,为加快仿真时间,简化模型,以纤维二糖为重复单元,建立非晶区模型,并且在模拟中,纤维素链的 DP 被设置为 50。纤维素分子密度参照绝缘纸实际值 1.5 g/cm^3 。纤维素由无定形区和结晶区组成^[19],无定形区力学性能等易发生变化,因此选用无定形区模型。

1.4 铜油硫纸模型

根据文献[20]可知,纯纤维素体系与油-纤维素体系相比,理化性质相差无几。由此,搭建硫化物种类不同的铜油硫纸模型,使用“Build Layer”函数将铜模型和油硫模型与绝缘纸模型进行组合,构建出铜油硫纸模型,如图 1 所示。利用该复合模型对实际变压器油纸绝缘系统进行仿真。

建立好模型后,采用共轭梯度算法进行几何优化,确保系统能量处于最低点。所有模型均采用 100 ps 的弛豫过程来平衡系统能量,体系的压强保持为标准大气压。模型采用正则系综 (NVT) 下 200 ps 的仿真条件,计算温度则与实验保持一致,设置为 413 K。全过程采用 Materials Studio 软件中的 Forcite 模块,计算力场采用适合大部分分子和聚合物的 Compass III 力场,具体仿真流程:为采用铜油



左侧部分为铜模型;中间部分为绝缘纸模型;右侧部分为油硫模型

图1 油硫纸模型

Fig. 1 Oil-sulfur-paper model

硫纸复合模型,首先对其进行几何优化和能量最小化;然后采用恒温恒压系综(NPT),进行 100 ps 弛豫计算;再采用 NVT 系综,进行 200 ps 的分子动力学模拟(MD)计算;最后,进行参数计算。

2 钝化剂 TTA 防护的微观机理分析

2.1 绝缘油的分子链运动

均方位移 (MSD) 特征量表示某时刻所有粒子的位置与其初始位置之间的偏移量的平均值。MSD 可以准确地表示链条运动的强度,分子链运动越强,热稳定性越差。绝缘油中的分子链运动也可以通过 MSD 反映,可表示为

$$\text{MSD} = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (1)$$

式(1)中: $\mathbf{r}(t)$ 和 $\mathbf{r}(0)$ 分别为 t 时刻和初始时刻分子或原子的位置向量。

加入不同质量分数的钝化剂 TTA 分子的油分子 MSD 随仿真时间的变化趋势如图 2 所示。可以看出,总体趋势是在含有多重硫化物的变压器油中加入钝化剂后 MSD 降低,且在加入质量分数为 150×10^{-6} TTA 之前,随着加入的钝化剂的质量分数的增大而降低,近似成反比。原因在于:一是因为钝化剂 TTA 可与腐蚀性硫生成的先导物质相反应,进而抑制硫化物加速绝缘油老化的速度;二是因为钝化剂的成膜作用阻碍了活性硫化物与铜反应生成硫化亚铜,进而阻碍了铜离子的产生,由于油中铜离子会使绝缘油黏度与酸值增大,而酸又可以将部分铜单质转变为铜离子,增加硫化亚铜沉淀量,使油纸老化更为严重,因此钝化剂的加入阻碍了绝缘油老化程度。

由图 2 可知,加入质量分数 200×10^{-6} 的钝化剂 TTA 分子 MSD 增大,超过了添加的质量分数为 100×10^{-6} 和 150×10^{-6} 的钝化剂 TTA 分子,但仍要小于空白对照组。这是因为加入的 TTA 过多后,出现了不参与成膜作用的 TTA 分子,这些 TTA 分子相

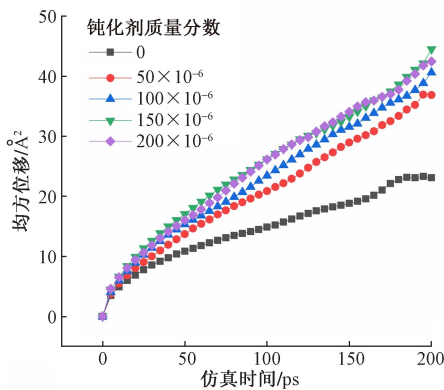


图2 添加不同质量分数的TTA的绝缘油分子MSD曲线
Fig. 2 MSD curves of insulating oil molecules with different mass fractions of TTA

当于杂质粒子,反而会促使绝缘油发生氧化、聚合和降解等反应,在高温下加快绝缘油老化,且会导致油中酸性物质和产物的生成,因此降低了绝缘油的热稳定性,导致MSD增大,但总体相对于空白对照组还是起到了防护作用。

2.2 绝缘油分子的范德华能

范德华能是指分子间相互作用中的范德华力产生的能量,是非共价相互作用力的一种,它起源于分子之间的瞬时偶极矩和分子感应偶极矩的引力作用。范德华力是由荷电粒子周围的电子云引起的,它是一种弱的相互作用力,作用范围较短,在几百个皮米之间,对物质的沸点、黏度和表面张力等物理化学性质有决定性影响。

图3所示模型中的范德华力均为负值,表示原子之间相互吸引,又称为分子间作用力,是一种较弱的存在分子间的相互吸引力,随着钝化剂的防护效果的增强范德华能应升高。由图3可得,绝缘油的范德华能随着钝化剂质量分数的增加而增加,趋势减缓,但添加至 150×10^{-6} 的质量分数时,范德华能降低。原因在于:钝化剂TTA的加入可以降低绝缘油中酸性物质的形成,通过中和酸性物质的酸性离子,稳定油的酸碱平衡,从而延缓绝缘油的老化和酸性物质对设备的不良影响。但是TTA的溶解性一般,因此在加入钝化剂至质量分数为 150×10^{-6} 时,溶解性达到最大,再加入钝化剂TTA,有一些没法溶解的TTA分子成为杂质粒子,一定程度上加速了绝缘油的老化。这也与绝缘油的分子链运动随着钝化剂TTA分子的加入趋势一致,总体上钝化剂TTA分子的加入有利于绝缘油的热稳定,有利于延缓绝缘油的老化。但是TTA溶解度一般,如果加入过多,反而一定程度上加速了绝缘油的老化,因此加入TTA分子的质量分数有上限,最多加入至质量分数为 150×10^{-6} 。

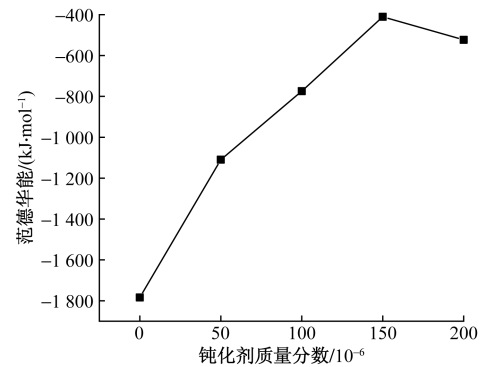


图3 随着钝化剂TTA质量分数的增大绝缘油分子范德华能的趋势

Fig. 3 Trend of van der Waals energy of insulating oil molecules with the increase of TTA mass fraction

2.3 纤维素分子的弹性模量

在弹性变形阶段,材料的应力与应变成正比,比例系数称为弹性模量。纤维素的弹性模量不仅可以衡量材料抵抗弹性变形的能力,还可以反映材料内部颗粒之间的黏结强度。

本次模拟主要研究纤维素在含24个硫原子和不同质量分数的钝化剂TTA分子的铜油纸体系中的杨氏模量、剪切模量和体积模量。杨氏模量定义为单轴应力与单轴变形的比值。杨氏模量越大,材料的刚度越强,抵抗外力变形的能力越强。剪切模量表示剪切应力与剪切应变的比值。剪切模量越大,材料抗剪应变能力越强。体模量反映了材料在弹性系统中抵抗来自外部的均匀压缩。体积模量越大,材料被压缩的可能性就越小。本模拟采用恒应变法计算弹性模量。主要内容是通过一系列有限差分近似估计弹性常数矩阵(刚度矩阵)。该方法首先去除系统的对称性,然后重新优化结构。得到弹性矩阵后,将矩阵常数 C_{ij} 代入式(2)、式(3)后,则有

$$\lambda = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{22} + C_{33}) - \frac{2}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (2)$$

$$\mu = \frac{1}{3}(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (3)$$

$$E = \mu \left(2 + \frac{\lambda}{\lambda + \mu} \right) \quad (4)$$

$$G = \mu \quad (5)$$

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu \quad (6)$$

式中: λ 为拉梅常数; μ 为剪切模量; E 为杨氏模量; G 为剪切模量; K 为体积模量。

图4为加入不同质量分数的钝化剂TTA分子

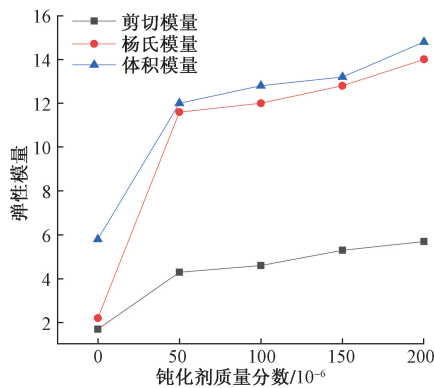


图4 添加不同质量分数的钝化剂 TTA 分子后纤维素分子的弹性模量趋势图

Fig. 4 Trend diagram of elastic modulus of cellulose molecules after adding TTA molecules with different mass fractions

后纤维素分子的弹性模量的变化。

可以看出,与空白对照组相比,开始添加质量分数为 50×10^{-6} 钝化剂后,弹性模量上升明显,随着钝化剂质量分数的上升弹性模量平缓上升。这是因为在未加钝化剂时,多重硫化物会在高温下快速与铜反应生成硫化铜,进而老化绝缘纸的无定型纤维区域,无定型区域结构不稳定,最容易受到破坏,发生分子链断裂的反应速度快。而一旦钝化剂的加入阻碍了硫化物与铜的反应后,会极大延缓绝缘纸无定型纤维区域被破坏的速度,从而使弹性模量在呈明显的上升趋势。从整体趋势看,钝化剂的加入使得弹性模量持续上升,可知钝化剂的加入对绝缘纸纤维素分子的弹性模量影响不大,即保护了纤维素分子的稳定性,使得绝缘纸形变严重程度降低,延缓了绝缘纸的老化,有利于增强绝缘介质的电气强度和机械性能的提升。

2.4 纤维素分子能量

纤维素分子链在氢键的作用下组成了基元纤维,基元纤维在范德华作用下组成微纤维,微纤维又在范德华作用下组成纤维素纤维。此处重点对纤维素分子的氢键进行分析,氢键对绝缘纸的机械性能有重要影响。

氢键是一种弱的分子间相互作用力,由氢原子的正电荷与电负性原子之间的吸引作用引起。氢键属于非键相互作用,存在于纤维素分子内部和分子之间,可以用于表示绝缘纸纤维素的机械性能。

从图5可以看出,随着钝化剂质量分数的升高纤维素分子的氢键数目有所增加。原因是:在不加钝化剂的空白对照组中,一是硫化物本身就会对绝缘纸的氢键起到一定的破坏作用,二是硫化物与铜反应产生的铜离子以及铜离子促使绝缘油生成的酸性物质均会对绝缘纸的氢键产生破坏作用,而钝

化剂的加入则会抑制以上破坏作用的产生。从整体趋势看,钝化剂的加入对纤维素的机械性能并无影响,且可以很好地抑制硫化物对绝缘纸的破坏,起到良好的防护效果。

径向分布函数指的是给定某个粒子的坐标,其他粒子在空间的分布概率。在仿真中,通过计算径向分布函数 $g(r)$,表明氢键相互作用的强度和类型。径向分布函数(radial distribution function, RDF)曲线中,峰顶的数值越大,则原子出现概率越高。RDF与粒子浓度 $\rho(r)$ 和截止半径 r 有关,截止半径选取需遵循两个原则:一是不能超过计算所采用的范德华力的半径的一倍,二是不能超过模型盒子最小边长的 $\frac{1}{2}$,在本文仿真中,计算时所采用的范德华半径为 15.5 \AA ,模型盒子最小边长均大于 20 \AA ,因此截断半径选择 10 \AA 。RDF曲线在 $2 \sim 3 \text{ \AA}$ 出现2个高峰,第2处高峰由纤维素分子内氢键形成,第3处高峰是由分子间氢键造成的。分析多重硫化物组合添加不同质量分数钝化剂 TTA 前后 $g(r)$ 的第2处峰值和第3处峰值区别。为避免赘余,仅列出不同模型的第2处、第3处峰值,如表2所示。

由表2可知,在模型中添加钝化剂后,第2峰值和第3峰值都有一定增加,可以得知 TTA 对于绝缘

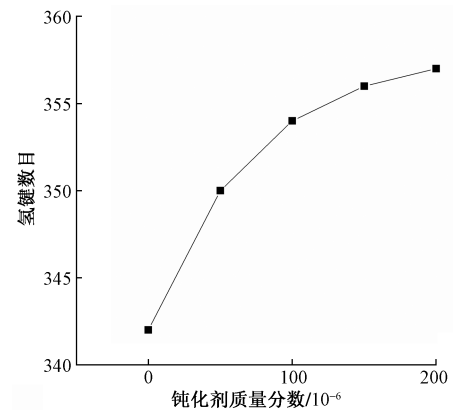


图5 添加不同质量分数的钝化剂 TTA 分子后氢键数目图

Fig. 5 Figure of hydrogen bond number after adding TTA molecule with different mass fraction

表2 不同组试样中 $g(r)$ 的峰值

Table 2 The peak value of $g(r)$ in different groups of samples

钝化剂质量分数/ 10^{-6}	第2处峰值	第3处峰值
0	2.611 8	1.432 7
50	2.911 1	1.496 3
100	3.013 9	1.547 5
150	3.071 7	1.550 8
200	3.141 2	1.649 1

纸的分子内和分子间氢键都有良好的防护效果。这规律也和纤维素分子氢键数目在加入钝化剂后的趋势相同。这说明钝化剂对绝缘纸的机械性能没有什么影响,相反成功防护了硫化物对绝缘纸机械性能的破坏效果,且随着钝化剂的质量分数的增加机械性能平缓上升,其中加入质量分数为 50×10^{-6} 时效果明显。在此基础上提升质量分数虽然也可以略微提升绝缘纸的机械性能,但是提升效果不大,综合考虑经济性,建议添加质量分数为 50×10^{-6} 的钝化剂 TTA 足以对含有多重硫化物的变压器油纸绝缘系统起到良好的防护效果。

综上所述,钝化剂在具有多重硫化物的变压器油纸绝缘系统中具有防护有效性,且防护效果与钝化剂含量有关。钝化剂质量分数过高会对油品质量产生影响,但对绝缘纸品质无影响。综合考虑经济性和防护效果,可以得出加入的最佳防护质量分数应为 50×10^{-6} ,这也与文献[14]的结论相互印证。

3 结论

(1) TTA 钝化剂可以有效防护含有多重硫化物的变压器油纸绝缘系统,能够一定程度上阻碍硫化物和铜的反应,进而有效延缓油纸绝缘的老化速度。

(2) 针对绝缘油,在加入的钝化剂 TTA 质量分数为 150×10^{-6} 之前,防护效果随着钝化剂含量的增加而增加,但在 150×10^{-6} 之后,由于 TTA 溶解度的原因,反而一定程度上加速了绝缘油的老化,但老化速度还是低于空白对照组;针对于绝缘纸,防护效果随着钝化剂含量的增加而增加,钝化剂 TTA 对绝缘纸机械性能并无影响。

(3) 综合经济性和防护效果来看,TTA 的最佳防护质量分数为 50×10^{-6} 。

参 考 文 献

- [1] 杨存祥,曹炳锦,安然,等. 变压器匝间短路故障电-磁-热多物理场协同分析[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(5): 1984-1990.
Yang Cunxiang, Cao Bingjin, An Ran, et al. Multi-physical field cooperative analysis of electric-magnetic-thermal for the transformer inter-turn short circuit fault[J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(5): 1984-1990.
- [2] 崔金豹,徐永海. 基于大数据挖掘的电力变压器差异预警规则[J]. 科学技术与工程, 2021, 21(20): 8481-8489.
Cui Jinbao, Xu Yonghai. Power transformer difference early warning rules based on big data mining[J]. Science Technology and Engineering, 2021, 21(20): 8481-8489.
- [3] Dahlund M. Copper sulphide in transformer insulation, final report: CIGRE WG A2-3[R]. Paris: International Council on Large Electric System(CIGRE), 2007.
- [4] Khair M S A, Ghani S A, Bakar N A, et al. Sulfur corrosion mechanism in power transformers and its detection techniques: a review [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2022, 29(6): 2283-2293.
- [5] Yang L, Gao S, Deng B, et al. Corrosion mechanisms for electrical fields leading to the acceleration of copper sulfide deposition on insulation windings [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(32): 9124-9134.
- [6] Zhao Y, Qian Y, Pan S, et al. Study of corrosive sulfur adsorption by modified $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [C]// 2020 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE). Beijing: IEEE, 2020: 1-4.
- [7] 朱航,高波,刘亚婕,等. 硫腐蚀对变压器油纸绝缘局部放电过程影响研究[J]. 高压电器, 2020, 56(7): 181-188.
Zhu Hang, Gao Bo, Liu Yajie, et al. Influence of sulfur corrosion on partial discharge process of transformer oil-paper insulation [J]. High Voltage Apparatus, 2020, 56(7): 181-188.
- [8] 胡恩德,赵伟苗,许甜田,等. 变压器油中硫腐蚀对绕组匝间绝缘局部放电特性的影响研究[J]. 高压电器, 2020, 56(1): 216-223.
Hu Ende, Zhao Weimiao, Xu Tiantian, et al. Effect of sulfur corrosion on the characteristic of partial discharge in turn-to-turn winding insulation in power transformer [J]. High Voltage Apparatus, 2020, 56(1): 216-223.
- [9] 周勇,李庆民,闫江燕,等. 微量硫化物对变压器油纸绝缘热老化特性的影响[J]. 电工技术学报, 2016, 31(5): 135-143.
Zhou Yong, Li Qingmin, Yan Jiangyan, et al. Impact of trace sulfide on the thermal aging properties of the transformer oil-paper insulation [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2016, 31(5): 135-143.
- [10] 张敏昊,丛浩熹,舒想,等. DBDS 和十六硫醇对变压器绝缘纸协同劣化作用的微观机制研究[J]. 中国电机工程学报, 2018, 38(24): 7156-7165, 7442.
Zhang Minhao, Cong Haoxi, Shu Xiang, et al. Study on microscopic mechanism of the transformer insulating paper's degradation under synergistic effect of DBDS and Hexadecanethiol [J]. Proceedings of the CSEE, 2018, 38(24): 7156-7165, 7442.
- [11] Filho A A P, Luna F M T, Cavalcante C L. Oxidative stability of mineral naphthenic insulating oils: optimization of commercial antioxidants and metal passivators [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26(1): 240-246.
- [12] 钱艺华,于钦学,任双赞,等. 电力设备用矿物绝缘油中腐蚀性硫防护技术[M]. 北京:中国电力出版社, 2013.
Qian Yihua, Yu Qinxue, Ren Shuangzan, et al. Protection technology of corrosive sulfur in mineral insulating oil for power equipment [M]. Beijing: China Electric Power Press, 2013.
- [13] 刘志鹏,李亚莎,刘国成,等. 基于分子模拟的苯并三氮唑与 Irgamet39 缓蚀性能研究[J]. 分子科学学报, 2018, 34(6): 472-476.
Liu Zhipeng, Li Yasha, Liu Guocheng, et al. Comparative research of corrosion performance between benzotriazole and Irgamet39 based on molecular simulation [J]. Journal of Molecular Science, 2018, 34(6): 472-476.
- [14] 丛浩熹,潘豪,张敏昊,等. 钝化剂对变压器油中多重硫化物的防护效果及油品质量的影响[J]. 高电压技术, 2020, 46(8): 2864-2871.

- Cong Haoxi, Pan Hao, Zhang Minhao, et al. Protection effectiveness of multiple corrosive sulfurs on transformer oil and their effect on oil quality [J]. *High Voltage Engineering*, 2020, 46(8): 2864-2871.
- [15] Liu J, Wu G N, Zhou L J, et al. Moisture diffusion in oil-paper insulation using molecular simulation[J]. *High Voltage Engineering*, 2010, 36(12): 2907-2912.
- [16] Zhu M. Molecular dynamics simulation of diffusion behavior for hydronium ion in hydrous oil dielectric[J]. *High Voltage Engineering*, 2011, 37(8): 1930-1936.
- [17] Zhang M H, Cong H X, Shu X, et al. Study on the mechanism of thermal aging performance of insulation paper under the effect of multiple corrosive sulfides[C]//IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE). Athens: IEEE, 2018; DOI:10.1109/ICHVE.2018.8642100.
- [18] Fan X, Zhao H, Sun T, et al. Investigation on diffusion mechanisms of methanol in paper/oil insulation based on molecular dynamics simulation [J]. *IEEE Access*, 2021, 9(11): 13368-13377.
- [19] Jalbert J, Rajotte C, Lessard M C, et al. Methanol in oil interpretation model based on transformer post-mortem paper analysis[J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2018, 25(2): 568-573.
- [20] 钱艺华, 郑文杰, 于钦学, 等. 变压器绝缘油中金属钝化剂 Irgamet 39 的消耗规律[J]. *高电压技术*, 2016, 42(12): 3888-3894.
- Qian Yihua, Zheng Wenjie, Yu Qinxue, et al. Consumption law of metal passivator Irgamet 39 in transformer insulating oil [J]. *High Voltage Engineering*, 2016, 42(12): 3888-3894.