

DOI: 10.7652/xjtuxb201302015

纳米改性变压器油电导率改进模型

缪金¹, 董明¹, 杨彦博¹, 沈凉平², 王浩²

(1. 西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 710049, 西安;

2. 湖北大学物理学与电子技术学院, 430062, 武汉)

摘要: 为了了解添加纳米颗粒对变压器油电导率的影响, 合成制备了 ZnO 纳米改性变压器油。在此基础上, 研究了纳米改性变压器油电导率随温度和纳米颗粒体积分数的变化规律, 并提出了基于经典 Maxwell 电导率公式和动态电泳现象的新型纳米油流体电导率分析模型。实验结果表明, 添加 ZnO 纳米颗粒较明显地增大了纳米改性变压器油的电导率, 且其电导率值与纳米颗粒体积分分数呈线性关系, 与温度呈指数型增长关系, 同时对比实验数据和计算值发现, 以 Maxwell 电导率和电泳电导率为基础的新模型可以较好地解释纳米改性变压器油的电导率变化规律。

关键词: 纳米改性; 变压器油; 电导率; 电泳

中图分类号: TM214 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2013)02-0087-05

Modified Electrical Conductivity Model for Transformer Oil-Based Nanofluids

MIAO Jin¹, DONG Ming¹, YANG Yanbo¹, SHEN Liangping², WANG Hao²

(1. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China;

2. Faculty of Physics and Electronic Technology, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Abstract: A new kind of nanofluids-based on transformer oil is prepared with ZnO nanoparticles synthesized by solvothermal reaction to investigate the influences of adding nanoparticles on electrical conductivity of Transformer oil. The mechanism how temperature and volumetric fraction affect electrical conductivity is also discussed. Then a modified model is introduced following Maxwell electrical conductivity equation and electrophoresis phenomenon. A linear dependence of the effective electrical conductivity on volumetric fraction is revealed, and the electrical conductivity exponentially heightens with temperature, which well coincides with the experimental data.

Keywords: nanoparticle modification; transformer oil; electrical conductivity; electrophoresis

矿物绝缘油作为一种基础性的电气绝缘材料, 在电力设备制造领域历史悠久, 运用技术成熟, 其中应用最广泛的就是油纸绝缘变压器。随着电力工业的快速发展, 电压等级和传输容量不断增大^[1-2], 传统油纸绝缘结构暴露出越来越严重的多物理场下综合老化问题, 特别是由发热所引起的热老化。通常而言, 高介电强度的材料导热性能往往较差, 因此改

善绝缘材料发热已经成为一个不容忽视的问题。1995 年, 文献[3]研究将纳米微粒添加到变压器油中来提高绝缘结构自身的散热能力, 添加体积分数为 0.5% 的 AlN 纳米颗粒可将该流体的热导率提高 8%, 整体热效率提高 20%^[4]。20 世纪 90 年代, “纳米尺度电介质”成为电气绝缘研究的新领域^[5], 通过纳米添加, 使现有绝缘材料在电气、化学以及机械特

收稿日期: 2012-08-08。 作者简介: 缪金(1988—), 男, 硕士生; 董明(通信作者), 男, 副教授。 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50907051); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目。

网络出版时间: 2012-09-28

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1069.T.20120928.1135.002.html>

性方面都获得显著的改善^[6]。目前,相关研究主要集中在纳米改性对固体材料击穿特性、空间电荷、老化等方面的影响^[7-8]。

纳米改性变压器油是指在变压器油中添加固体纳米颗粒后形成的稳定胶体,这些颗粒的平均直径为几到几十纳米,比变压器油中常见微粒小两到三个数量级^[9]。目前,针对变压器油纳米改性的研究主要集中在击穿特性方面。文献[10]认为油中的纳米颗粒会捕获流注发展过程中快速运动的电子,从而降低流注的发展速度;文献[11]发现纳米颗粒可以提高较大间隙下变压器油的击穿电压,改善其雷电冲击伏秒特性;文献[12]认为纳米改性变压器油浅陷阱中电子陷阱化与去陷阱化是造成其工频交流和雷电冲击下击穿性能提升的原因。

近年来,国内外关于纳米改性变压器油的研究主要集中在导热特性和击穿特性等方面,很少涉及电导率的研究,而纳米颗粒对变压器油电导率的影响情况又是改性变压器油未来工程运用的重要评价因素。本文在合成制备 ZnO 纳米颗粒的基础上,研究了 ZnO 纳米颗粒对变压器油电导率的影响。通过研究不同温度和颗粒含量下改性变压器油的电导率变化,以经典 Maxwell 电导率模型为基础,结合电泳现象,提出了关于纳米改性油电导率计算的新模型。

1 实验准备

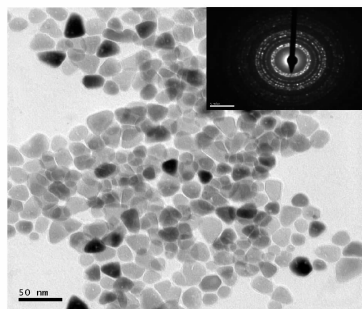
1.1 纳米变压器油的制备

实验中的纳米改性油为 25[#] 克拉玛依变压器油与 ZnO 纳米颗粒均匀混合后形成的稳定溶胶体系,其中 ZnO 颗粒通过溶剂热合成法生成(反应原料为乙酰丙酮锌、乙醇)。图 1 所示为制备所得 ZnO 纳米颗粒的微观形貌和结构,其中图 1a 为 ZnO 颗粒分散在乙醇中的电子透射显微镜(TEM)照片,可以看出 ZnO 颗粒大小均匀,直径约为 15~20 nm;图 1b 为纳米颗粒 X 射线衍射(XRD)图谱,可知实验中合成所得的 ZnO 颗粒具有标准的纤锌矿型结构,且所含杂质少,纯度较高。

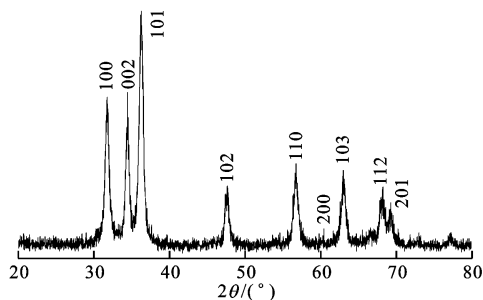
为了获得准确的电导率数据,防止化学添加剂的干扰,实验中 ZnO 颗粒未进行表面化学处理,干燥后通过超声振荡与变压器油充分混合。上述纳米油流体在制备完成后静置 12 h,防止振荡过程中微小气泡对测量结果的影响。

1.2 电导率测量

实验中纳米改性变压器油所含颗粒的体积分数



(a) ZnO 纳米颗粒 TEM 照片



(b) ZnO 纳米颗粒 XRD 图谱

图 1 ZnO 纳米颗粒微观特性图

分别为 0.1%、0.3%、0.4%、0.5% 和 0.75%,测量仪器为 DX6100 一体化精密油介损体积电阻率测试仪,按照 GB/T5654—2007 标准,测量不同温度下电导率的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 电导率测量结果

本次实验 ZnO 纳米颗粒电导率为 1.62 $\mu\text{S}/\text{m}$, 40 $^{\circ}\text{C}$ 时纯净变压器油的电导率为 1.52 pS/m。图 2 所示为 ZnO 纳米改性变压器油电导率在 20、30、40 及 50 $^{\circ}\text{C}$ 时随纳米颗粒体积分数的变化情况。从图中可以看出,ZnO 纳米改性变压器油电导率随纳米颗粒体积分数的增大而增大,近似呈线性关系,且当颗粒体积分数较低时,这种线性增长趋势不存在饱

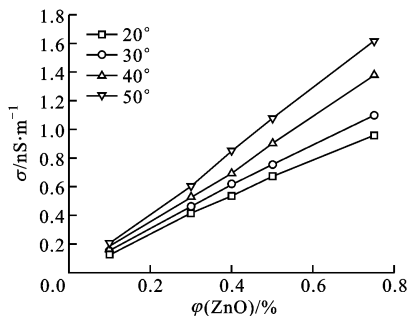


图 2 不同温度下 ZnO 改性油电导率随体积分数的变化

和现象。由于纳米颗粒的加入,改性变压器油的电导率相比于普通变压器油具有明显的提高,其中体积分数为 0.75% 的 ZnO 纳米油流体电导率上升至 1.381 nS/m,可达纯净变压器油电导率的 908 倍。

图 3 所示为 0.1%、0.3%、0.4% 及 0.5% 体积分数下 ZnO 纳米改性变压器油电导率随温度的变化关系。从图中可以看出,ZnO 纳米改性变压器油的电导率随着温度的升高而呈指数型增长,且颗粒体积分数越大时,这种增长趋势越明显。

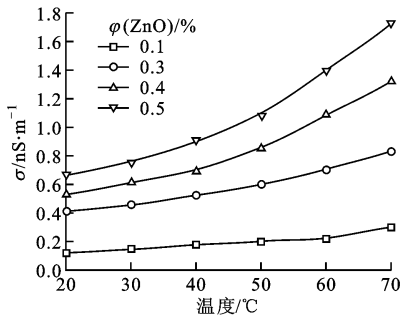


图 3 不同体积分数下 ZnO 改性油电导率随温度的变化

2.2 基于 Maxwell 电导率模型的分析

为了探究纳米改性变压器油导电机理,首先尝试用经典固液混合相 Maxwell 电导率模型来解释,其表达式为^[13]

$$\sigma_M = \sigma_f \left[1 + \frac{3\phi}{(\alpha + 2)/(\alpha - 1) - \phi} \right] \quad (1)$$

式中:σ_M 为改性后纳米变压器油的电导率;σ_f 为纯净变压器油的电导率;φ 为纳米颗粒体积分数;α = σ_p/σ_f 为颗粒电导率与基液电导率的比值。

由于 ZnO 纳米颗粒电导率远大于变压器油电导率,所以可以认为 α 无穷大,式(1)可改写成 σ_M = σ_f[1 + 3φ/(1 - φ)],将实验中的颗粒体积分数代入计算,并与实际测量值比较,结果如图 4 所示。由图可知 ZnO 纳米改性变压器油的电导率要远大于 Maxwell 电导率模型的计算值,两者相差约两个数

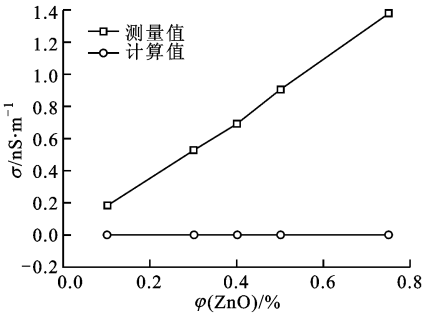


图 4 40 °C 时基于 Maxwell 模型的电导率计算值与测量值的比较

量级。这主要是因为 Maxwell 模型中基液电导率的大小决定了计算值的大小,由于变压器油电导率很小(仅为 1.52 pS/m),而 ZnO 纳米颗粒对变压器油电导率的提升又较大,所以 Maxwell 模型计算值远小于实际测量值。事实上 Maxwell 电导率模型建立在液体基液和固体颗粒本身的物理性质的基础上,该模型仅适用于体积分数较小且固体颗粒尺寸为亚微米级的固液两相悬浮液电导率的预测,而在纳米流体中,纳米颗粒的尺寸很小(一般小于 100 nm),存在悬浮纳米颗粒作为载流子的动态迁移过程^[14]。所以,仅仅采用经典 Maxwell 电导率模型并不能很好地解释纳米油流体电导率的变化规律。

2.3 基于电泳电导的分析

对于稳定的纳米油流体,纳米颗粒均匀分散在溶液中并形成胶体。根据胶体化学理论,在固液两相的交界面上会发生电荷分离,固体颗粒在与溶液接触的过程中表面吸附电荷,并吸引异性电荷分布在其周围,形成双电层结构^[15]。图 5 为 Stern 双电层模型示意图。

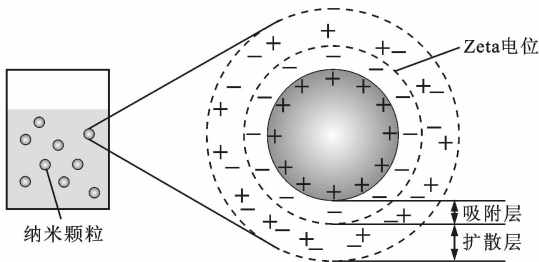


图 5 Stern 双电层模型

在外加电场的作用下,以纳米颗粒为中心的电荷团在溶液中会发生定向运动,即电泳现象。假设外加电场强度为 E,纳米颗粒相对于周围介质的运动速率为 v,纳米油流体的 Zeta 电位为 ζ。由于纳米油流体中颗粒曲率半径 R 远小于双电层有效厚度,所以根据表面电化学理论,可以得到颗粒电泳速率^[16]为

$$v = 2E\epsilon_0\epsilon_r\zeta/3\eta \quad (2)$$

式中:ε₀ 为真空中介电常数;ε_r 为油基液相对介电常数;η 为纳米油流体的动力黏度。

对于离子浓度很低的非极性溶液,可以使用 Zeta 电位 ζ 来代替颗粒表面电势^[16],同时根据点电荷周围电势分布公式 U = q/4πε₀ε_rr(其中 r 为纳米颗粒半径),可近似计算颗粒表面吸附电荷总量

$$q = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r r\zeta \quad (3)$$

假设纳米油流体中单位体积所含纳米颗粒个数

为 n_0 , 根据溶液中电导率计算公式 $\sigma = qvn_0/E$, 可知由电泳引起的电导率为

$$\sigma_E = \frac{8\pi r n_0 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 \zeta^2}{3\eta} \quad (4)$$

在体积分数为 φ 、颗粒平均半径为 r 的纳米油流体中, n_0 可表示为

$$n_0 = 3\varphi/4\pi r^3 \quad (5)$$

根据流体力学理论, η 受温度和纳米颗粒体积分数的影响而变化。考虑到实验中纳米颗粒的体积分数很小, 可忽略其对 η 的影响, 认为纳米油流体的动力黏度仅随温度而改变, 且变化关系为^[17]

$$\eta = \eta_0 e^{-\lambda(T-T_0)} \quad (6)$$

式中: η_0 为温度 T_0 时液体的动力黏度; λ 为液体的黏度指数, 约为 0.02~0.052。结合式(4)~式(6), 可得

$$\sigma_E = \frac{2\varphi\epsilon_0^2\epsilon_r^2\zeta^2}{\eta_0 r^2} e^{\lambda(T-T_0)} \quad (7)$$

实验测得 ZnO 纳米改性变压器油 Zeta 电位 $\zeta = 21$ mV, 25[#] 变压器油在 40 °C 时动力黏度 $\eta_0 = 8.54 \times 10^{-3}$ Pa·s。取 $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12}$ F/m, $\epsilon_r = 2.2$, $r = 15$ nm, $\lambda = 0.02$, 计算可得 40 °C 时电泳电导率如图 6 所示。

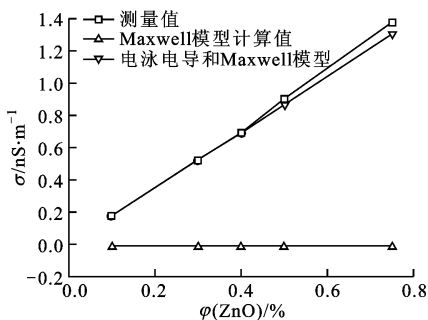


图 6 40 °C 时纳米油电导率测量值与计算值比较图

虽然在图 6 中 Maxwell 电导率远小于电泳电导率和实际测量值, 但考虑到 Maxwell 电导率模型以基液和固体颗粒之间的电子迁移为基础, 而电泳现象描述了纳米颗粒作为载流子的动态迁移过程, 这两种方式共同参与了纳米油流体中的导电过程, 因此, 可通过在 Maxwell 电导率模型基础上叠加电泳电导来描述纳米改性油的实际电导率。纳米改性变压器油电导率改进模型为

$$\sigma = \sigma_M + \sigma_E = \sigma_i \left[1 + \frac{3\varphi}{(\alpha + 2)/(\alpha - 1) - \varphi} \right] + \frac{2\varphi\epsilon_0^2\epsilon_r^2\zeta^2}{\eta_0 r^2} e^{\lambda(T-T_0)} \quad (8)$$

图 7 和 8 分别为颗粒体积分数和温度变化过程

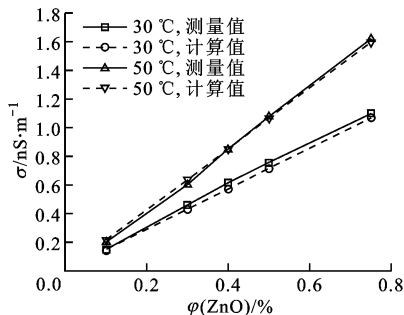


图 7 ZnO 体积分数变化时电导率测量值与计算值的比较

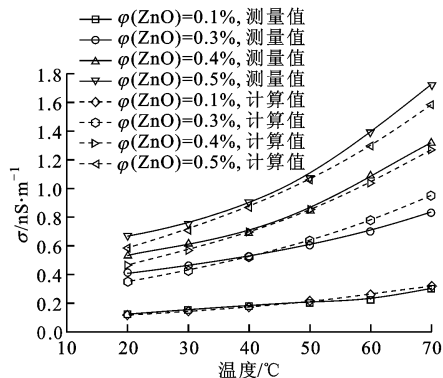


图 8 温度变化时电导率测量值与计算值的比较

中, ZnO 纳米改性变压器油的电导率实测值与计算值的比较。从图 7 中可以看出, 随着纳米颗粒体积分数的增加, ZnO 纳米改性变压器油的电导率计算值较好地反映了其线性变化规律。在温度的变化过程中, 对于不同体积分数的 ZnO 纳米改性变压器油, 其电导率计算值和实测值都具有较高的一致性。但是, 随着纳米颗粒体积分数的增加, 采用上述模型计算获得的电导率逐渐小于测量值, 且这种差距有增大的趋势。一方面, 这很可能是因为随着颗粒体积分数的增大, 纳米颗粒之间出现团聚现象, 改变了原有的导电机理; 另一方面, 随着纳米颗粒含量的增加, 油流体中带电粒子增多, 在两侧电极附近由于无序布朗运动所产生的载流子数量增加, 从而增大了纳米改性变压器油的电导率。

3 讨论与结论

现有研究已表明: 当油纸复合绝缘引入纳米颗粒后, 不仅可提高变压器油的绝缘特性, 还因纳米油的流体特性而显著改善了油纸绝缘结构的散热性能, 有效地缓解了绝缘材料的热老化问题。本文以 ZnO 纳米改性油为研究对象, 针对纳米改性变压器油的电导特性开展研究, 分析不同颗粒体积分数和温度条件下电导率的变化规律, 结合经典电导理论模型和电泳运动对其进行解释, 最终得到了如下的

结论。

(1)引入 ZnO 纳米颗粒将显著提高变压器绝缘油的电导率,颗粒含量越高,增加幅度就越大,并且电导率随纳米颗粒体积分数的增加而提高,近似呈线性关系,与温度呈指数型增长关系。

(2)经典 Maxwell 电导率模型并不适用于纳米改性变压器油电导率的解释。这主要是因为 Maxwell 电导率模型仅适用于较大尺寸(几十微米)球形固体颗粒悬浮液电导率的估算;同时纳米改性油流体中的纳米颗粒表面吸附电荷,形成“电荷团”,在布朗运动和电泳的作用下,会较大程度地提高改性油的电导率。

(3)本文提出的基于电泳现象和 Maxwell 公式的新型纳米变压器油电导率计算模型,可以较好地解释 ZnO 纳米改性变压器油电导率随颗粒体积分数和温度的变化关系。该模型在颗粒体积分数较低时,计算值与测量值具有较高的吻合度;随着颗粒体积分数的增加,计算值与测量值之间的差距有扩大的趋势。这很可能是因为纳米颗粒含量增加后,颗粒之间容易发生团聚现象,改变了原有的导电机理;同时颗粒含量增加后,电极附近由于布朗运动产生的“载流子”数量增加,从而提高了改性油流体的电导率。

参考文献:

- [1] 刘振亚,舒印彪,张文亮,等. 直流输电系统电压等级序列研究 [J]. 中国电机工程学报, 2008, 28(10): 1-8. LIU Zhenya, SHU Yinbiao, ZHANG Wenliang, et al. Study on voltage class series for HVDC transmission system [J]. Proceedings of CSEE, 2008, 28(10): 1-8.
- [2] ZHANG Yunzhou, LI Hui. Analysis on the development strategies of UHV grid in China [J]. Proceedings of CSEE, 2009, 29(22): 1-7.
- [3] CHOI S U S. Developments and applications of non-Newtonian flows [J]. ASME FED, 1995, 66: 99-105.
- [4] CHOI C, YOO H, OH J. Preparation and heat transfer properties of nanoparticle-in-transformer oil dispersions as advanced energy-efficient coolants [J]. Current Applied Physics, 2008, 8(6): 710-712.
- [5] LEWIS T. Nanometric dielectrics [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1994, 1(5): 812-825.
- [6] CAO Y, IRWIN P C, YOUNSI K. The future of nano dielectrics in the electrical power industry [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2004, 11(5): 797-807.
- [7] 曹晓珑,徐曼,刘春涛. 纳米添加剂对聚合物击穿性能的影响 [J]. 电工技术学报, 2006, 21(2): 8-12. CAO Xiaolong, XU Man, LIU Chuntao. Breakdown property of polymer with nano-additive [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2006, 21(2): 8-12.
- [8] 冯军强,徐曼,郑晓泉,等. Ag/PVA 纳米聚合物基复合材料的制备及其电性能研究 [J]. 中国电机工程学报, 2004, 24(6): 96-99. FENG Junqiang, XU Man, ZHENG Xiaoquan, et al. The preparation and electrical property of Ag/PVA nanopolymer matrix composite [J]. Proceedings of CSEE, 2004, 24(6): 96-99.
- [9] SEGAL V, HJORTSBERG A, RABINOVICH A, et al. AC(60 Hz) and impulse breakdown strength of a colloidal fluid based on transformer oil and magnetite nanoparticles [C]//IEEE Symposium on Electrical Insulation. Arlington, Virginia, USA: IEEE, 1998: 619-622.
- [10] HWANG J G, ZAHN M, OSULLIVAN F M, et al. Effects of nanoparticle charging on streamer development in transformer oil-based nanofluids [J]. Journal of Applied Physics, 2010, 107(1): 014310-014317.
- [11] 周远翔,王云杉,田冀焕,等. 纳米改性变压器油的破坏特性 [J]. 高电压技术, 2010, (5): 1155-1159. ZHOU Yuanxiang, WANG Yunshan, TIAN Jihuan, et al. Breakdown characteristics in transformer oil modified by nanoparticles [J]. High Voltage Engineering, 2010, (5): 1155-1159.
- [12] DU Y F, LV Y Z, LI C R, et al. Effect of electron shallow trap on breakdown performance of transformer oil-based nanofluids [J]. Journal of Applied Physics, 2011, 110(10): 104104.
- [13] MAXWELL J C. A treatise on electricity and magnetism [M]. Oxford, UK: Clarendon Press, 1881: 108-112.
- [14] ROBINSON D A, FRIEDMAN S P. Electrical conductivity and dielectric permittivity of sphere packings: measurements and modelling of cubic lattices, randomly packed monosize spheres and multi-size mixtures [J]. Physica: A Statistical Mechanics and Its Application, 2005, 358(2): 447-465.
- [15] 滕新荣. 表面物理化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 115-119.
- [16] 沈钟,赵振国,康万利. 胶体与表面化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 59-63.
- [17] DAUGHERTY R L, FRANZINI J B. Fluid mechanics with engineering application [M]. New York, USA: McGraw-Hill, 1982: 128-131.

(编辑 杜秀杰)