

DOI: 10.12158/j.2096-3203.2024.04.019

矿物绝缘油中噻吩类非活性硫诱发绕组腐蚀的反应机理

高思航, 黄聪, 王锐, 韦昊, 罗小婷, 何维晟

(重庆邮电大学(工业物联网与网络化控制教育部重点实验室), 重庆 400065)

摘要:矿物绝缘油中腐蚀活性较强的硫化物已被证实会诱发油浸式电力设备绝缘故障,在绝缘油精炼过程中会被去除。部分非活性硫因其高效抗氧化性保留于矿物绝缘油中以提高油品的氧化安定性。然而,非活性硫在油浸式电力设备运行条件下的活化问题及其对绝缘性能造成的影响并未得到关注。文中针对矿物绝缘油中的典型非活性硫(噻吩类硫化物),聚焦油纸绝缘中非活性硫诱发绕组腐蚀的反应机理,采用材料物相分析方法探究噻吩类硫化物的热裂解产物,结合热裂解动力学分析方法,分析噻吩类硫化物在不同升温速率下的活化能变化规律,并开展噻吩类硫化物在油纸绝缘热老化作用下的试验研究。热裂解气相色谱、质谱以及热裂解傅里叶红外光谱结果表明,噻吩类硫化物(噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩)在热裂解过程中的主要活化产物为具有极强腐蚀性与挥发性的 H_2S 。不同热裂解升温速率下,噻吩类硫化物的失重率规律基本一致,其中噻吩最容易发生热裂解,其次是苯并噻吩,最后为二苯并噻吩。在油纸绝缘低温过热条件下,由于体系能量的不断积累,会导致噻吩类硫化物发生活化进而生成低分子强腐蚀性硫化物,加剧油品腐蚀性,最终导致油纸绝缘发生硫腐蚀。

关键词:矿物绝缘油;非活性硫;噻吩类硫化物;活化机理;热裂解;硫腐蚀

中图分类号: TM411

文献标志码: A

文章编号: 2096-3203(2024)04-0186-07

0 引言

矿物绝缘油作为油浸式电力变压器的液体绝缘,主要起到绝缘、灭弧及内部油循环散热作用^[1-3]。矿物绝缘油由原油精炼得到,而原油中存在多种杂质及化合物,包括具有一定腐蚀性的多种形态硫及硫化物^[4-6]。近年来,绝缘油中的腐蚀性硫导致的不同电压等级油浸式电力设备事故频发,严重威胁电力系统的安全稳定运行^[7-9]。

矿物绝缘油精炼于原油,原油中存在上百种含硫化合物,根据硫化物腐蚀活性不同,可分为活性硫和非活性硫^[9-10]。大量事实证明,在设备的长期带电运行过程中,活性硫将会侵蚀设备铜导线,形成具有良好导电性的腐蚀产物硫化亚铜(Cu_2S),造成变压器内部场强畸变,降低绝缘强度并最终导致设备绝缘损伤,发生故障。活性硫化物极易与金属发生化学反应腐蚀设备,在绝缘油的精炼过程中会被去除。而非活性硫化物具有较好的热稳定性,且部分还具有优异的抗氧化效果(如噻吩类硫化物),会被保留于油中以提高油品的抗氧化能力,减缓油品的老化速度并防止形成酸性物质沉淀^[10-12]。

相关研究与现场实例均指出,在原油炼制过程的催化裂化与加氢精制反应中,热稳定性较强的非活性硫在高温与催化作用下会发生分解或转化生

成不同形态的低分子硫化物,造成腐蚀威胁^[13-16]。在催化裂化反应中,重质油会发生裂化进而转变为轻质油,油中非活性硫在高温($480\sim 530\text{ }^\circ\text{C}$)与催化剂作用下会发生分解,生成单质硫、硫化氢(H_2S)等低分子硫化物,造成设备腐蚀。在高温($320\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$)、氢压及催化剂作用下对轻质油进行精制改质,使硫、氧、氮等有害杂质转变为相应的 H_2S 、水、氮而除去,虽然加氢精制过程可以除去油中的杂质,控制和提升炼制产品的质量,但该过程也会导致非活性硫分子中C—S键断裂,形成低分子硫化物。文献[17]指出加氢热裂解可以促使噻吩类硫化物分子结构中的C—S键断裂并形成含硫自由基碎片。文献[18]应用密度泛函理论以及相关能校准的方法研究了煤炭中噻吩类硫化物的热裂解机理,指出噻吩中的C—S键是体系中的弱键,在高温热裂解时会优先发生断裂,是热裂解的引发键,两类噻吩自由基的终极产物都是 H_2S 。

由此可见,热稳定性较强的非活性硫在高温与催化作用下也会发生活化,能量的变化是影响非活性硫热稳定性的主要因素。在油浸式电力变压器运行过程中,内部绝缘所承受的温度和电场是导致其绝缘劣化的重要因素^[19-21],也可能成为诱发非活性硫活化的能量来源。随着特高压交、直流电网建设的迅速发展,油浸式电力设备的绝缘性能面临严峻的考验^[12,22-25]。若考虑高电场或由局部缺陷引起的场强集中或过热的情况,尤其是在过热性故障与放电性故障环境下,随着体系能量的不断积累,非

收稿日期:2024-01-15;修回日期:2024-03-21

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52307162)

活性硫分子上各原子间的化学键易遭到破坏,导致油纸系统中硫稳定形态的活性化,进而加剧油品的腐蚀性。然而,当前油纸绝缘中非活性硫活化进而可能造成的腐蚀问题并未得到关注。

因此,文中以探究非活性硫(噻吩类硫化物)对变压器绕组的腐蚀机制为出发点,采用试验研究和理论分析相结合的手段。首先,采用材料物相分析方法探究噻吩类硫化物的热裂解产物;其次,结合热裂解动力学分析方法,利用分布式活化能模型构建各类非活性硫化物的热裂解活化能和转化率之间的函数关系,分析其在不同升温速率下的活化能变化规律;最后,参照国内外油浸式电力变压器油纸绝缘热老化试验方法,开展噻吩类硫化物在油纸绝缘热老化作用下的试验研究,分析老化后噻吩类硫化物对绕组绝缘的腐蚀情况。

1 噻吩类硫化物热裂解与热重试验

采用热裂解气相色谱质谱联用(pyrolysis gas chromatography-mass spectrum, PyGC/MS)方法,对噻吩类硫化物的热裂解产物进行分析。PyGC/MS 可用于定性与定量分析热稳定性好的小分子有机化合物的成分,流程如图 1 所示。首先,将待测物质放置在裂解器中,高分子材料受热分解为小分子碎片;其次,利用气相色谱柱对小分子碎片混合物进行分离,并进入质谱;最后,通过质谱仪分析小分子碎片化学结构,获得待测物质的热裂解成分。

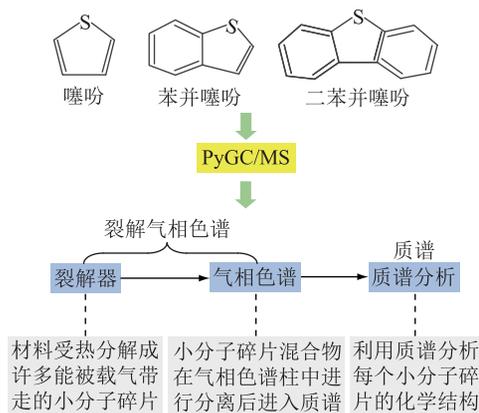


图 1 噻吩类硫化物裂解气相色谱流程

Fig.1 Flow chart of the pyrolysis gas chromatography for thiophene sulfides

采用 TA Q5000 热重分析仪,对噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩开展热重试验。试验中升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$,升温范围为室温到 $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1\ 073\ \text{K}$),氮气作为吹扫气和保护气,吹扫速率为 $30\ \text{mL}/\text{min}$ 。热重试验析出的气体产物进入傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR),

获得热裂解过程中气体产物的红外吸收峰随波数的变化规律,分析反应过程中产物官能团成分变化信息。试验流程如图 2 所示。



图 2 噻吩类硫化物热重试验流程

Fig.2 Flow chart of the thermogravimetric test for thiophene sulfides

2 含噻吩类硫化物的油纸绝缘热老化试验

IEC 60596 规定了油纸绝缘的局部过热故障可分为低温过热故障($150\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$)、中温过热故障($300\sim 700\text{ }^{\circ}\text{C}$)和高温过热故障($>700\text{ }^{\circ}\text{C}$)。文中考虑到试验安全与操作可行性,选择低温过热故障作为油纸绝缘中噻吩的热老化条件。综上所述,文中参考 IEEE 热老化试验标准以及油纸绝缘局部过热温度,最终选择 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 作为油纸绝缘的热老化温度。为保持温度稳定,采用恒温油浴锅对不锈钢老化罐进行恒温加热,其加热介质为硅油(沸点为 $270\text{ }^{\circ}\text{C}$,高于热老化试验温度)。

综上所述,参照国内外油浸式电力变压器油纸绝缘热老化试验方法,开展加速热老化试验。以十二烷基苯(无任何硫化物杂质的液体绝缘)为基础油,将适量的噻吩($1\ 000\ \text{mg}/\text{kg}$)添加至十二烷基苯中,并保留空白样,将由牛皮绝缘纸缠绕铜导线构成的 Pig-tail 铜绕组添加至基础油中,构成油纸绝缘样品。分别开展样品在 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 作用下的老化试验,老化时间持续 $192\ \text{h}$,老化结束后取出油纸样品,对铜绕组表面的宏、微观形貌进行表征,对绝缘油中铜离子、酸值含量进行测试。

3 实验结果与讨论

3.1 噻吩类硫化物热裂解气相产物分析

图 3 为噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩热裂解的气相色谱结果。根据色谱柱中峰的分布可以看出,噻吩热裂解后色谱中反应时间 $75\ \text{s}$ 、 $78\ \text{s}$ 、 $105\ \text{s}$ 时有物质析出,苯并噻吩热裂解后色谱中反应时间 $75\ \text{s}$ 、 $108\ \text{s}$ 、 $629\ \text{s}$ 时有物质析出,二苯并噻吩热裂解后色谱中反应时间 $75\ \text{s}$ 、 $133\ \text{s}$ 、 $1\ 278\ \text{s}$ 时有物质析出。进一步对噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩在色谱中析

出物质的 3 个时间点进行质谱分析,获得噻吩类硫化物热裂解后的质谱结果,如图 4 所示。可以看出,质谱结果中均发现质荷比 34 的物质,结合噻吩类硫化物分子的构成,推测其热裂解过程中生成了 H_2S ,但 H_2S 质谱峰面积偏小。分析原因如下:(1) H_2S 具有极强挥发性,虽然热裂解器的气密性较好,但连接热裂解器与气象色谱柱的管道具有一定长度,裂解后挥发性较强的气体物质容易冷凝在管内,导致进入质谱仪的气体较少;(2) 噻吩在热裂解过程中不断生成 H_2S , H_2S 也在不断挥发,并附着在其他热裂解物质上,导致 H_2S 峰出现在其他物质的质谱结果中。因此,噻吩在热老化作用下会发生热裂解,生成腐蚀活性极强的 H_2S 。

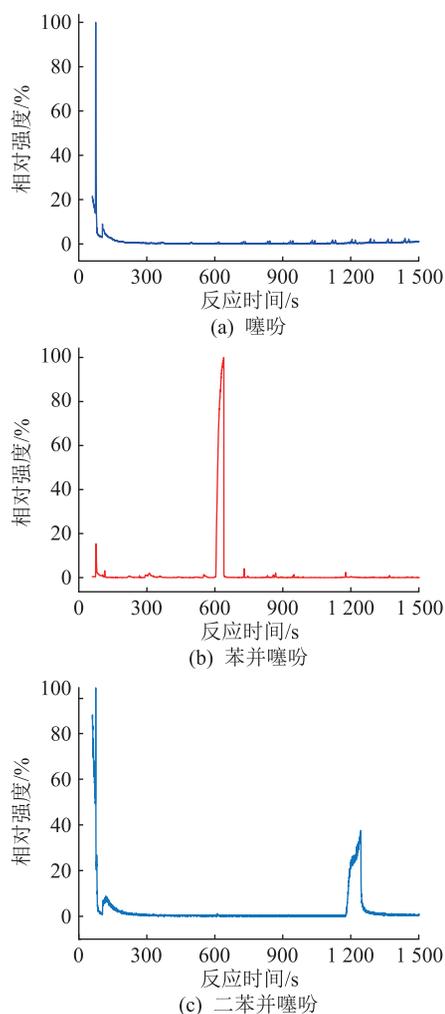


图 3 噻吩类硫化物热裂解的气相色谱结果
Fig.3 Gas chromatogram results of thiophene sulfide pyrolysis

3.2 噻吩类硫化物热重及气相产物特性分析

样品的热失重率 (thermogravimetry, TG) 代表其质量随温升的变化规律,失重速率 (differential thermogravimetry, DTG) 代表样品质量随时间的变化率与温度的关系,即 TG 的一次微分。在升温速

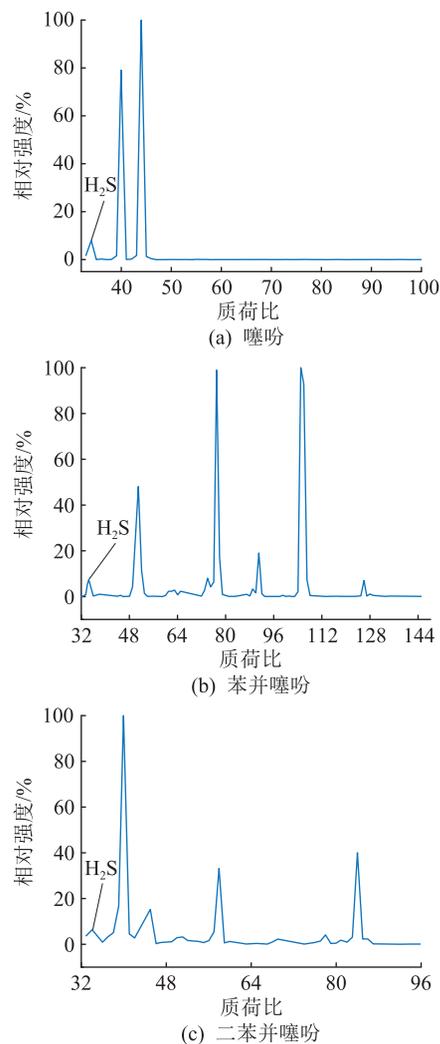


图 4 噻吩类硫化物热裂解的质谱结果
Fig.4 Mass spectrum results of thiophene sulfide pyrolysis

率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下,获得噻吩类硫化物的 TG 和 DTG 曲线,如图 5 所示。

由图 5(a)可以看出,在室温至 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,噻吩类硫化物的 TG 基本没有变化,表明该阶段中样品几乎没有热裂解发生。当温度达到 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,噻吩的 TG 曲线逐渐缓慢下降,表明噻吩开始热裂解,而苯并噻吩与二苯并噻吩的 TG 下降温度分别为 $390\text{ }^{\circ}\text{C}$ 与 $460\text{ }^{\circ}\text{C}$, $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,3 类噻吩类硫化物几乎全部热裂解。

由图 5(b)可以看出,在升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 下,噻吩类硫化物的 DTG 曲线出现失重速率峰,以此划分各热裂解阶段。噻吩类硫化物的热裂解过程存在 3 个阶段:第一阶段,样品的 DTG 未出现下降,此时噻吩类硫化物并未发生热裂解;第二阶段,样品的 DTG 出现下降,并达到最低后上升到水平位置,表明噻吩类硫化物随着温度的逐渐升高逐渐热裂解,噻吩类硫化物的热裂解主要发生在该阶段,

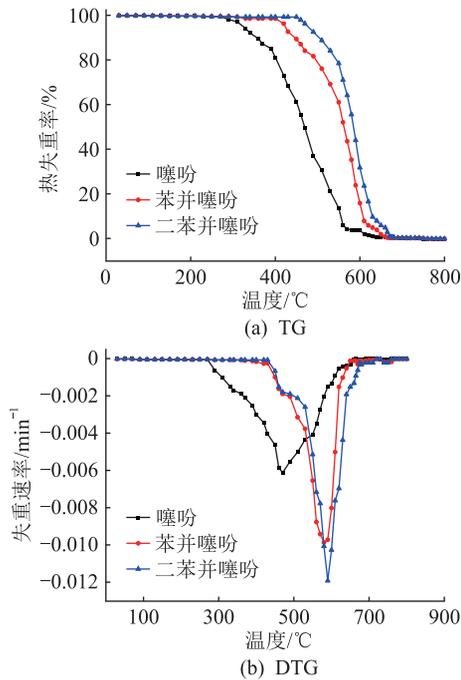


图5 噻吩类硫化物的TG和DTG曲线
Fig.5 TG and DTG curves of thiophene sulfides pyrolysis

热裂解占比达到98.6%;第三阶段,DTG回到水平位置并一直持续到反应最后,此时噻吩类硫化物的热裂解逐渐趋于平缓,几乎完全热裂解。

图6为不同升温速率下噻吩的TG和DTG曲线。10℃/min升温速率下,噻吩的TG和DTG随着升温速率增加逐渐向高温侧移动,原因为样品热裂解随温度升高而加快。对热裂解后进入FTIR的气体成分进行分析,获得产气红外吸收峰随温度与波数的变化规律,即图7所示噻吩热裂解过程的FTIR三维图。可以看出,在红外峰波数1570 cm^{-1} 左右出现波峰,说明生成的产物以 H_2S 为主,表明噻吩在热裂解条件下会发生分解,生成腐蚀性极强的低分子硫化物。

3.3 噻吩类硫化物热裂解动力学分析

对噻吩类硫化物热裂解过程进行动力学建模分析,利用阿伦尼乌斯方程构建噻吩类硫化物在不同热裂解温度下的热裂解活化能模型。样品质量转化率为:

$$a(T) = \frac{W_0 - W_T}{W_0 - W_f} \quad (1)$$

式中: W_0 为样品在热裂解试验前的质量; W_T 为样品在热裂解温度 T 时的质量; W_f 为样品在热裂解试验后的质量。在获得噻吩类硫化物热重数据后,通过分布式活化能模型(distributed activation energy model, DAEM)建立样品热裂解过程中活化能与转化率之间的关系,如式(2)所示。

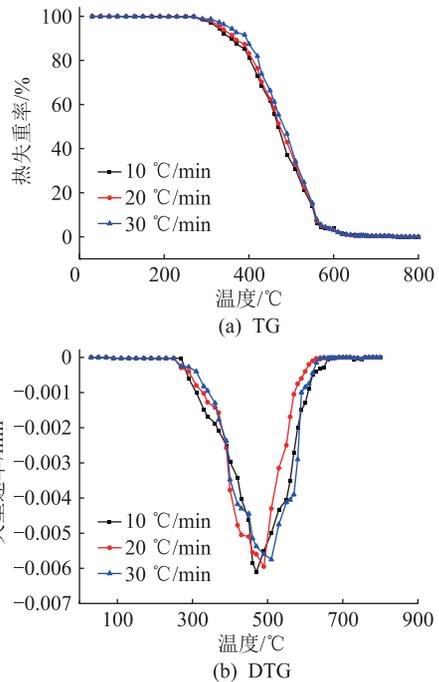


图6 不同升温速率下噻吩的TG和DTG曲线
Fig.6 TG and DTG curves of thiophene at different heating rates

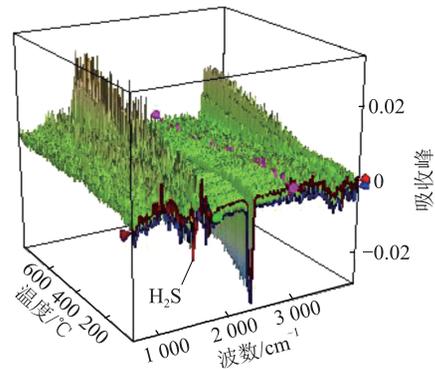


图7 噻吩热裂解过程的FTIR图
Fig.7 FTIR diagram of thiophene pyrolysis process

$$a(t) = 1 - \int_0^{\infty} \exp\left(-\frac{k_0}{\beta} \int_0^T e^{-\frac{E}{RT}} dT\right) f(E) dE \quad (2)$$

式中: E 为样品活化能; k_0 为反应指前因子; β 为升温速率; R 为反应气体常数, $R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ}/(\text{K}\cdot\text{mol})$; $f(E)$ 为基于Gaussian概率分布的活化能分布函数。

$$f(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp\left(-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (3)$$

式中: E_0 为样品热裂解过程中活化能数学期望; σ 为标准差。

文中利用Miura积分法推导DAEM中的活化能,如下:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{k_0 R}{E}\right) + 0.6075 - \frac{E}{RT} \quad (4)$$

以噻吩热失重数据为例,根据上述推导过程可获得其在不同升温速率下的转化率,见图 8(a),其变化趋势对升温速率表现滞后,与 TG 曲线基本一致。进一步根据式(4)获得噻吩热裂解 Arrhenius 曲线,见图 8(b),并根据斜率计算出相应的活化能,见表 1。由表 1 可知,分子结构越复杂的噻吩类硫化物,其热裂解活化能越大,活化能是化学反应发生所需要的最小能量,其数值大小表征噻吩硫化物热裂解反应发生的难易程度,因此噻吩最容易发生热裂解,其次是苯并噻吩,最后为二苯并噻吩。

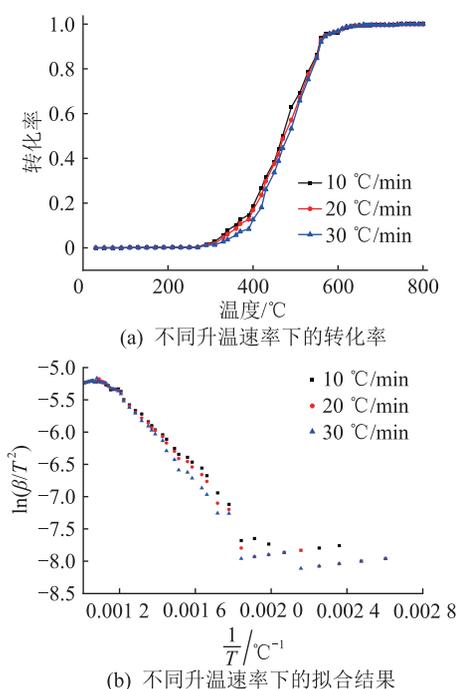


图 8 不同升温速率下噻吩热裂解动力学结果
Fig.8 Kinetic results of thiophene pyrolysis at different heating rates

表 1 不同升温速率下噻吩类硫化物的热裂解活化能
Table 1 Activation energy of thiophene sulfides pyrolysis at different heating rates

类别	升温速率/ ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	主反应 温度/ $^{\circ}\text{C}$	活化能/ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
噻吩	10	305~504	19.66
	20	315~501	20.57
	30	302~498	21.04
苯并噻吩	10	401~601	25.96
	20	398~594	26.76
	30	388~589	27.31
二苯并噻吩	10	432~641	27.01
	20	424~637	27.89
	30	411~619	28.73

3.4 含噻吩类硫化物的油纸绝缘低温过热老化试验结果分析

样品在 165 $^{\circ}\text{C}$ 和 180 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 192 h 后,取出

绝缘绕组与绝缘油样品,图 9 为铜绕组的表面宏观形貌。可以看出,空白组在 2 个试验温度下均无腐蚀发生,添加噻吩的十二烷基样品在 165 $^{\circ}\text{C}$ 、180 $^{\circ}\text{C}$ 下老化 192 h 后,铜绕组表面均出现严重腐蚀痕迹,对比 ASTM D130/TP 腐蚀等级比色卡,165 $^{\circ}\text{C}$ 老化条件下实验组中样品腐蚀等级为 1b,180 $^{\circ}\text{C}$ 老化条件下实验组中样品腐蚀等级则达到 2c,且铜导体表面呈现出暗红色甚至暗黑色,表明噻吩在低温过热老化条件下腐蚀了铜绕组。

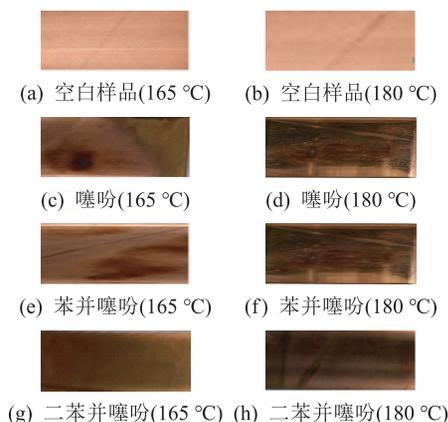


图 9 铜绕组热老化后的表面形貌
Fig.9 Surface morphology of copper sample after thermal aging

图 10 为铜绕组的微观形貌图,可以看出,在 1 000 倍扫描电镜 (scanning electron microscope, SEM) 放大倍数下,165 $^{\circ}\text{C}$ 、180 $^{\circ}\text{C}$ 试验条件下的铜导体表面的采样区域上均观察到若干腐蚀凹坑与颗粒,其中 180 $^{\circ}\text{C}$ 试验条件下样品表面沉积物最多,沉积物进一步加剧了铜的表面粗糙度。进一步对铜绕组样品 SEM 采样区中沉积物进行能量色散 X 射线光谱仪 (energy dispersive X-ray spectroscopy, EDX) 定量分析,结果见表 2,可以看出,铜绕组样品中均检测到了硫元素。以上结果表明,当绝缘油中含有一定量的噻吩时,较高的过热故障温度会加剧绝缘油的腐蚀性,并导致铜绕组腐蚀。

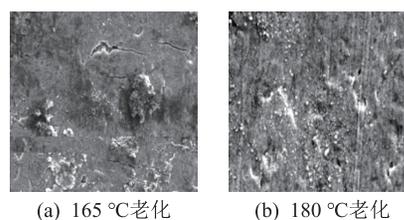


图 10 1 000 倍 SEM 下绕组铜导体表面微观形态
Fig.10 Microstructure of copper surface under 1 000x SEM

上述热重试验结果表明,通常环境温度达到 300 $^{\circ}\text{C}$ 左右时,噻吩类硫化物会迅速发生热裂

表2 铜导体 EDX 结果

Table 2 EDX results of copper conductor

老化条件	硫的原子百分比/%	
	最大值	均值
165 °C	8.60	4.95
180 °C	16.10	9.13

解^[14-16],但当含噻吩类硫化物的油纸绝缘体系长期处于低温过热条件下时,噻吩类化合物的分子链可能因长期热老化下的能量积累而被分解。油纸绝缘中噻吩分子中原子之间的化学键在电应力的作用下不断拉伸,随着系统能量的不断积累,很容易破坏噻吩分子中原子间的键能,导致噻吩分子中原子之间的原始化学键断裂,并进一步加速来自噻吩分子裂解的一些游离原子与油中的一些游离氢和氧离子的复合,最终对铜绕组构成腐蚀威胁。

4 结论

文中针对矿物绝缘油中噻吩类非活性硫化物的腐蚀特性,采用材料物相分析手段对绝缘油中典型非活性硫的热分解产物进行测定与分析,结合非活性硫在油纸绝缘热老化作用下的试验研究,综合分析了油纸绝缘中噻吩类硫化物的活化产物及反应机理,主要结论如下:

(1) 矿物绝缘油中的典型噻吩类硫化物(噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩)在热裂解过程中的主要活化产物为具有极强腐蚀性与挥发性的 H_2S ,噻吩类硫化物在热裂解过程中不断生成 H_2S ,但 H_2S 也在不断挥发,并附着在其他热裂解物质上,导致 H_2S 峰可能出现在其他物质的质谱结果中。

(2) 不同热裂解升温速率下,噻吩类硫化物的 TG 和 DTG 曲线形状基本一致,且随着升温速率的增大,各热裂解阶段的起始和终止温度向高温侧移动。利用分布式活化能模型,构建各类非活性硫化物热裂解活化能和转化率之间的函数关系,其中噻吩最容易发生热裂解,其次是苯并噻吩,最后为二苯并噻吩。噻吩热裂解过程中的 FTIR 结果表明红外峰波数 1570 cm^{-1} 左右生成的产物以 H_2S 为主。

(3) 在油纸绝缘低温过热条件下,由于体系能量的不断积累,容易诱发噻吩类硫化物的分子链断裂,致使非活性硫(噻吩类硫化物)发生活化,进而生成低分子强腐蚀性硫化物,加剧油品腐蚀性,导致油纸绝缘发生硫腐蚀。

参考文献:

[1] 方鲲,韩睿,王文浩,等. 油纸绝缘热稳定性的分子动力学模拟[J]. 浙江电力,2023,42(6):86-97.

FANG Kun, HAN Rui, WANG Wenhao, et al. Molecular dynamics simulation on thermal stability of oil-paper insulation[J]. Zhejiang Electric Power, 2023, 42(6):86-97.

[2] 朱金华,何毅帆,高久国,等. 配电网台区环保型设备电气性能研究[J]. 浙江电力,2022,41(12):46-53.

ZHU Jinhua, HE Yifan, GAO Jiuguo, et al. Study of the electrical performance of eco-friendly equipment in a distribution transformer area[J]. Zhejiang Electric Power, 2022, 41(12):46-53.

[3] 李琪菡,张振东,刘浩,等. 影响油浸式电力变压器振动因素的研究[J]. 电测与仪表,2023,60(9):96-101.

LI Qihan, ZHANG Zhendong, LIU Hao, et al. Study on factors affecting vibration of oil immersed power transformers[J]. Electrical Measurement & Instrumentation, 2023, 60(9):96-101.

[4] 陆云才,高思航,蔚超,等. 金属钝化剂 BTA 对变压器硫腐蚀的抑制效果及绝缘油性能的影响研究[J]. 电力工程技术, 2019, 38(1):96-101.

LU Yuncai, GAO Sihang, WEI Chao, et al. Effect of metal passivating agent BTA on transformer sulfur corrosion inhibition and insulating oil performance [J]. Electric Power Engineering Technology, 2019, 38(1):96-101.

[5] 陆云才,张将,蔚超,等. 腐蚀性硫化物对绝缘绕组局部放电特性的影响[J]. 电力工程技术,2018,37(5):75-80.

LU Yuncai, ZHANG Jiang, WEI Chao, et al. Influence of corrosive sulfide on partial discharge characteristics of insulation winding[J]. Electric Power Engineering Technology, 2018, 37(5):75-80.

[6] 李波,张文乾,刘维,等. 基于熵权层次法的油浸式变压器绝缘状态评价[J]. 电力工程技术,2023,42(4):223-230.

LI Bo, ZHANG Wenqian, LIU Wei, et al. Insulation condition evaluation of oil-immersed transformer based on entropy weight hierarchy method[J]. Electric Power Engineering Technology, 2023, 42(4):223-230.

[7] AMIMOTO T, NAGAO E, TANIMURA J, et al. Identification of affecting factors of copper sulfide deposition on insulating paper in oil[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2009, 16(1):265-272.

[8] 钱艺华. 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. Protection technology of corrosive sulfur in mineral insulating oil for power equipment[M]. Beijing:China Electric Power Press, 2013.

[9] GAO S H, FENG S X, KE T J, et al. Effects of thiophene degradation on the corrosiveness of oil and the properties of oil-paper insulation in the oil-immersed transformers[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2023, 30(1):429-438.

[10] GAO S H, ZENG X S, ZHANG G W. Effects of metal passivator degradation on the dissolved gases characteristics of oil in oil-immersed transformers[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(5):1735-1742.

[11] 丛浩熹,舒想,张敏昊,等. 噻吩对变压器油纸绝缘系统热

- 老化特性研究[J]. 电工技术学报, 2018, 33(21): 5136-5142.
- CONG Haoxi, SHU Xiang, ZHANG Minhao, et al. Influence of thiophene on thermal aging of the transformer oil-paper insulation system[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2018, 33(21): 5136-5142.
- [12] GAO S H, YANG L J. Effects of sulfur corrosion on the properties of oil-paper insulation induced by dibenzyl disulfide[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2019, 26(4): 1089-1097.
- [13] 丛苏男, 刘卫东, 郭勇, 等. 基于液相色谱的原油组分分离及界面性能研究[J]. 石油与天然气化工, 2023, 52(2): 76-80.
- CONG Sunan, LIU Weidong, GUO Yong, et al. Study on separation of crude oil component and interfacial activity based on liquid chromatography[J]. Chemical Engineering of Oil&Gas, 2023, 52(2): 76-80.
- [14] 姜传东, 黄玮, 丛玉凤, 等. 浅谈高硫原油加工设备的硫腐蚀与防护[J]. 材料保护, 2021, 54(6): 147-152.
- JIANG Chuandong, HUANG Wei, CONG Yufeng, et al. Discussion on sulfur corrosion and protection of high sulfur crude oil processing equipment[J]. Materials Protection, 2021, 54(6): 147-152.
- [15] 刘子嫣. 渣油加氢过程中不同因素对硫化物转化规律的影响[D]. 抚顺: 辽宁石油化工大学, 2020.
- LIU Ziyang. Effect of different factors on the sulfide-containing transformation in residue hydrogenation[D]. Fushun: Liaonig Shihua University, 2020.
- [16] 杜林, 王五静, 张彼德, 等. 基于 ReaxFF 场的矿物绝缘油热解分子动力学模拟[J]. 高电压技术, 2018, 44(2): 488-497.
- DU Lin, WANG Wujing, ZHANG Bide, et al. Molecular dynamics simulation of mineral insulating oil pyrolysis based on force field ReaxFF[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(2): 488-497.
- [17] 谢从珍, 曾磊磊, 甘永叶, 等. 基于热重红外联用的复合绝缘子芯棒热解特性研究[J]. 电工技术学报, 2018, 33(S1): 227-233.
- XIE Congzhen, ZENG Leilei, GAN Yongye, et al. Study on pyrolysis characteristics of fiber reinforced plastic rod of composite insulators based on TG-FTIR analysis[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2018, 33(S1): 227-233.
- [18] 吴建勋. 原油有机硫化物分子结构分析及其地球化学意义[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2020.
- WU Jianxun. Molecular structure characterization and geochemical significance of sulfur compounds in crude oils[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2020.
- [19] 卢仰泽, 鲁非, 苏翔, 等. 油浸式变压器内外辐射传热的数值分析[J]. 高压电器, 2022, 58(11): 47-52, 74.
- LU Yangze, LU Fei, SU Xiang, et al. Numerical analysis of internal and external radiation heat transfer in oil-immersed transformer[J]. High Voltage Apparatus, 2022, 58(11): 47-52, 74.
- [20] 牛曙, 晋涛, 杨罡, 等. 10 kV 油浸式立体卷铁芯变压器温度流体场分析[J]. 电测与仪表, 2022, 59(4): 72-78.
- NIU Shu, JIN Tao, YANG Gang, et al. Thermal-fluid field analysis of 10 kV oil immersed stereoscopic coil core transformer[J]. Electrical Measurement & Instrumentation, 2022, 59(4): 72-78.
- [21] 亢银柱, 晋涛, 牛曙, 等. 基于改进经验公式的油浸式变压器热点温度计算[J]. 电测与仪表, 2022, 59(10): 32-37.
- KANG Yinzhu, JIN Tao, NIU Shu, et al. Hot spot temperature calculation of oil-immersed transformer based on improved empirical formula[J]. Electrical Measurement & Instrumentation, 2022, 59(10): 32-37.
- [22] 陕华平, 吴天博, 陈晓东. 换流变压器网侧 550 kV 环氧树脂浸纸套管绝缘结构设计与校核[J]. 电瓷避雷器, 2023(4): 165-172, 180.
- SHAN Huaping, WU Tianbo, CHEN Xiaodong. Insulation structure design and check of 550 kV epoxy resin impregnated paper bushing at grid side of converter transformer[J]. Insulators and Surge Arresters, 2023(4): 165-172, 180.
- [23] 杨志, 黄雯利, 赵丽娟. 光纤传感技术在油浸式电力变压器状态监测应用的研究进展[J]. 高压电器, 2023, 59(6): 137-146.
- YANG Zhi, HUANG Wenli, ZHAO Lijuan. Research progress of fiber-optic sensing technology in condition monitoring and application in oil-immersed power transformer[J]. High Voltage Apparatus, 2023, 59(6): 137-146.
- [24] 邵先军, 高一冉, 金陵峰, 等. 油浸式变压器内部温度的热-流场耦合仿真与特性分析[J]. 浙江电力, 2023, 42(12): 36-44.
- SHAO Xianjun, GAO Yiran, JIN Lingfeng, et al. Thermal-fluid field coupling simulation and characteristic analysis on internal temperature of oil-immersed transformers[J]. Zhejiang Electric Power, 2023, 42(12): 36-44.
- [25] YANG L J, GAO S H, DENG B F, 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.

作者简介:



高思航

高思航(1990), 男, 博士, 副教授, 研究方向为电力设备智能化监测与故障诊断(E-mail: gaosh@cqupt.edu.cn);

黄聪(1997), 男, 硕士在读, 研究方向为电力变压器智能运维技术;

王锐(1999), 男, 硕士在读, 研究方向为电网环境自取能技术及应用。

(下转第 201 页)

Zero-value insulator detection technology based on local electric field

ZHANG Dongdong¹, CHANG Zezhong¹, WAN Wuyi¹, ZHANG Zhijin², CHEN Jiulin³

(1. School of Electric Power Engineering, Nanjing Institute of Technology, Nanjing 211167, China; 2. State Key Laboratory of Power Transmission Equipment Technology (Chongqing University), Chongqing 400044, China; 3. State Grid Jiangsu Electric Power Co., Ltd. Research Institute, Nanjing 211103, China)

Abstract: The zero-value piece of insulator string can be detected by measuring its electric field strength. The traditional way is always by measuring the electric field distribution curve of the whole string to judge out the zero-value piece position, which is inefficient and difficult to operate in field. In this paper, an improved method of identifying zero-value insulator by just measuring the partial electric field of insulator unit is proposed. Firstly, the simulation model of insulator string zero-value unit detection is established, and the partial electric field distortion characteristic caused by zero-value piece is analysed. Then the partial electric field variation criterion for zero-value identifying is obtained basing on the simulation result. Finally, the identification method is verified by designing the detection device and carrying out the point to point zero-value piece evaluating experiments. The results show that the point to point zero-value insulator detection can be realized using the three-array-probe electric field measuring method. The length of the array should be larger than the length of the electric field distortion interval, which can be taken as 130 mm for the research object in this paper. The identification criteria is that the deviation between probe 1 and 3 is less than 10%, and the deviation between probe 2 and the average is less than 50% at the same time. When detecting zero-value piece at the high-voltage and medium-voltage end, the best position for the sensor device identification is directly facing the steel foot, while for the low-voltage end, the best position is facing the shed edge. The results of the study can provide theoretical support for the intelligent operation and maintenance of external insulation in power transmission and distribution.

Keywords: electrified detection; insulator; zero-value; electric field; array sensors; finite element

(编辑 钱悦 方晶)

(上接第 192 页)

Reaction mechanism of winding corrosion induced by thiophene inactive sulfur in mineral insulating oil

GAO Sihang, HUANG Cong, WANG Rui, WEI Hao, LUO Xiaoting, HE Weisheng

(Chongqing University of Posts and Telecommunications (Key Laboratory of Industrial Internet of Things and Networked Control Ministry of Education), Chongqing 400065, China)

Abstract: Strong corrosive active sulfur in the mineral insulating oil has been considered to be the main culprit to induce the insulation failures of oil-immersed power equipment. In order to protect the oil-paper insulation from sulfur corrosion, active sulfur is cleared in the refining process of crude oil. Some inactive sulfur with high antioxidant is still retained in the mineral oil to improve the oxidation stability of oil. However, the activation of inactive sulfur under the operating condition of oil-immersed power equipment is not gained attention. This paper focuses on the reaction mechanism of winding corrosion induced by non-active thiophene sulfide in mineral insulating oil. The thermal pyrolysis products of thiophene sulfide are investigated by the material phase analysis method, and the activation energy changes of thiophene sulfide at different heating rates are analyzed in combination with the pyrolysis kinetics analysis method, and the experimental study of inactive thiophene sulfide under the action of oil paper insulation thermal field is carried out. The results of gas chromatography, mass spectrometry and Fourier transform infrared spectroscopy show that the main activation product of thiophene sulfide (thiophene, benzothiophene, dibenzothiophene) during pyrolysis is H₂S, which is highly corrosive and volatile. The thermogravimetric and differential thermogravimetric curves of thiophene sulfides are basically the same at different pyrolysis rates, and thiophene is the most prone to pyrolysis, followed by benzothiophene and dibenzothiophene. Under the condition of low temperature superheating of oil paper insulation, due to the continuous accumulation of system energy, the inactive thiophene sulfide will be activated and then generate low molecular highly corrosive sulfide, which intensifies the corrosivity of oil products and leads to sulfur corrosion of oil paper insulation.

Keywords: mineral insulating oil; inactive sulfur; thiophene sulfide; activation mechanism; pyrolysis; sulfur corrosion

(编辑 方晶)