

开发与应用

纳米 SiO₂ 超疏水膜在电力设备 油水分离系统中的应用

郭新良 许培俊* 杨雪滢 宋玉锋 程雪婷 何运华

(云南省电网有限责任公司电力科学研究院,昆明 650217)

摘 要 为保证汽轮机和电力变压器等充油设备正常运行,降低充油设备中夹杂的微量水。采用纳米 SiO₂ 粒子、环氧树脂和滤膜制备“超疏水-超亲油”有机-无机杂化油水分离膜,研究初始含水量、分离次数、温度与油水分离效率间的关系;通过搭建两组串联膜过滤器,对工业检修用油和待检修变压器油进行除水实验应用。结果表明:这种超疏水膜具有良好的强度、抗冲刷能力和高温稳定性,通过多次循环分离可以去除油品中的大部分微量水;经过放大制备并用于工业处理待检修变压器油后,能够有效降低其含水量,并基本完全去除其中的颗粒杂质。

关键词 超疏水膜, SiO₂, 环氧树脂, 油水分离

Application of nano-SiO₂ superhydrophobic membrane in oil-water separation system of electric power equipment

Guo Xinliang Xu Peijun Yang Xueying Song Yufeng Cheng Xueting He Yunhua

(Electric Power Research Institute of Yunnan Power Grid Co., Ltd., Kunming 650217)

Abstract In order to ensure the normal operation of oil filling equipment such as steam turbine and power transformer, and reduced the micro amount of water mixed in oil filling equipment, the superhydrophobic-superlipophilic organic-inorganic hybrid membrane was prepared by using nano-SiO₂ particles, epoxy resin and filter membrane. The relationship between initial water content, separation times, temperature and oil-water separation efficiency was studied. The physical and chemical properties of the membrane were investigated, and the field application of industrial overhaul oil and transformer oil to be overhauled was carried out by building a groups of membrane filters. The results shown that increasing the initial water content and separation times can improve the oil-water separation efficiency. The temperature had little effect on the separation efficiency, and the filtration speed should be kept in a certain range. The mechanical properties of the film were improved, and it had scour resistance and stability. After filtering the waste transformer oil, the water content decreased rapidly and the particles in the oil can be basically completely removed.

Key words superhydrophobic membrane, SiO₂, epoxy resin, separation of oil/water

充油设备是电力系统中能量输出、转换和传输的核心设备之一,其健康水平和运行状况直接关系到电力系统运行的安全与稳定。油中夹杂的微量水分是影响此类充油设备安全性和使用寿命的重要因素。例如,进入汽轮机油系统的水分会造成金属部件的锈蚀和调速系统卡涩;变压器局部放电起始电压和击穿强度也随绝缘系统含水量增加而急剧下降,对设备安全运行构成威胁^[1]。水分还会参与油、

纸纤维素等高分子材料的化学降解反应,促使这些材料快速老化^[2],从而加速绝缘系统介电强度的降低和各项性能的劣化。

为了将充油设备中水含量控制在规定的范围内,国内外通常采用真空抽滤脱水分离法、重力式分离法、离心分离法和过滤分离法等油水分离手段进行除水作业^[3-4],但传统方法能耗高、设备体积大、除水效果不足,需要通过技术革新寻找更为高效的油

基金项目:中国博士后基金(2018M643552)

作者简介:郭新良(1974-),男,硕士,高级工程师,主要研究方向为电气工程新材料。

联系人:许培俊(1984-),男,博士后,主要从事电气工程材料方面的研究工作。

水分离技术。近年来,采用微纳米技术制备的超疏水微孔膜被发现具有良好的疏水亲油性质,能够作为一种特殊的过滤分离方法使油通过而将水截留,达到水油分离效果。此类超疏水膜还具有优异的化学与机械稳定性、成本低廉和分离效率高的优点,将是油水分离发展的新方向^[5-7]。

本实验采用纳米 SiO_2 粒子、环氧树脂和滤膜制备了“超疏水-超亲油”有机-无机杂化膜,并研究了这种超疏水膜对变压器油中水分和杂质的去除效果,通过现场应用推动绝缘油微量水分离技术的进步,为国内相关的科学研究和应用奠定一定的基础。

1 实验部分

1.1 超疏水-超亲油滤膜的制备与表征

1.1.1 SiO_2 -环氧树脂超疏水膜的制备

在前期研究的基础上^[8-10],采用聚二甲基硅烷偶联剂对纳米 SiO_2 粒子进行改性得到具有超疏水性的 $\text{SiO}_2\text{-CH}_3$ 溶胶,利用 $\text{SiO}_2\text{-CH}_3$ 溶胶老化自组装团聚过程得到具有微纳米结构的 SiO_2 粒子^[11]。将上述超疏水 SiO_2 粒子与环氧树脂、固化剂、乙醇按照一定比例溶解配制成 SiO_2 质量含量为 4% 的浸渍胶液,再将复合滤纸(底膜)放入该浸渍胶液中充分浸渍,10min 后取出滤纸自然晾干,并放入 90℃ 的烘箱中加热固化 2h,冷却后制得 SiO_2 -环氧树脂超疏水膜^[12]。

1.1.2 超疏水膜的疏水亲油性

将底膜 A 与改性疏水膜 B 分别于纯水与变压器油中浸渍 1h 后,观察 SiO_2 -环氧树脂改性超疏水膜对油水的抵抗性。

1.1.3 改性超疏水膜表面接触角

利用表面接触角测试仪(DSA100 型,德国 KRUSS 公司)测试 SiO_2 -环氧树脂改性超疏水膜于纯水、变压器油的接触角。

1.1.4 改性超疏水膜表面形貌的表征

利用扫描电子显微镜(SEM, QUANTA200 型,荷兰 FEI 公司)表征 SiO_2 -环氧树脂改性超疏水膜表面形貌,实验前样品进行表面喷金处理。

1.2 油水分离膜性能研究

1.2.1 油水分离效率

将采用上述方法制备的超疏水膜用于变压器油水分分离性能研究,搭建一个全密闭超疏水膜分离组件系统,见图 1,用于检测初始含水量、分离次数、温度与油水分离效率间的关系。

采用含水量分别为 59.5mg/L、71.6mg/L、

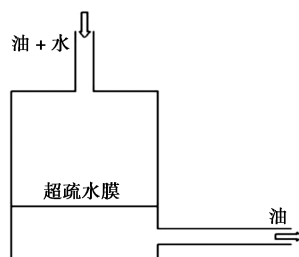


图 1 油水分离系统示意图

89.3mg/L 与 126.3mg/L 的变压器油进行油水分离实验,用 1mL 微量进样器取样(保证取样样品不与空气接触)并测定其含水量,重复取样 3 次测定并取平均值。

在过滤温度为 13.8℃,过滤压力为 5kPa 的条件下,考察分离次数对油水分离效果的影响,测定变压器油每次过滤后的含水量,重复取样 3 次测定并取平均值。

1.2.2 超疏水膜运行时的抗冲刷性能

用恒流泵抽取变压器油反复冲洗超疏水膜,每隔 2h 取出超疏水膜,用正己烷清洗 3 次,在 60℃ 烘箱中烘干后测定其接触角,每次重复取 5 个点测定接触角并取平均值,重复进行 5 次循环测试。

1.2.3 超疏水膜的抗老化性能

为探究超疏水膜在处理高温变压器油时的耐老化性能,测试其在 70℃ 的老化过程。将变压器油加热至 70℃ 并保持恒温,用恒流泵抽取变压器油反复冲刷超疏水膜,每隔 2h 取出超疏水膜,用正己烷清洗 3 次,在 60℃ 烘箱中烘干后测定其接触角,每次重复取 5 个点测定接触角并取平均值,重复进行 5 次循环测试。

1.3 超疏水膜的油水分分离工业应用

将制备好的超疏水膜用双层不锈钢网加固,同时为提高共聚物膜的过滤面积,将超疏水膜折叠后固定在不锈钢滤筒上[图 2(a)]。超疏水膜的尺寸由不锈钢滤筒的大小和实际需要决定,本项目所采用的共聚物膜尺寸为长 4m × 宽 0.5m。将共聚物

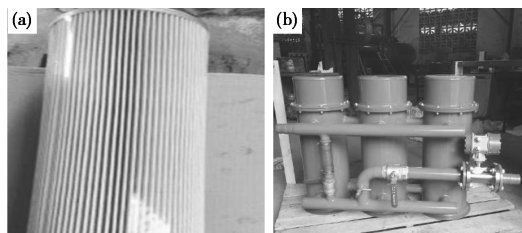


图 2 超疏水膜过滤装置

[(a)超疏水膜滤芯;(b)并联过滤器]

膜过滤芯组装成过滤器,同时为增加过滤面积,将多个单过滤器进行并联[图 2(b)]。

采用微量水份仪(CA-100 型,日本三菱公司)测定油桶中变压器油的初始含水量,然后打开进油阀门和进油泵,调节进油阀大小控制进油流量,调节流量大小分别为 1.5 m³/h,待流量稳定后切换至外循环使变压器油流过两组串联的超疏水膜过滤器,每隔 1h 取样并测定其含水量。

2 结果与讨论

2.1 超疏水-超亲油滤膜的表征

2.1.1 超疏水膜的疏水亲油性分析

将底膜 A 与改性疏水膜 B 分别于纯水与变压器油中浸渍 1h 后,考察 SiO₂-环氧树脂改性超疏水膜对油水的抵抗性,结果见图 3。由图可见,未改性的底膜 A 在纯水与变压器油中都会快速渗透并沉于烧杯底部。相反,改性后的疏水膜 B 则漂浮在纯水表面并没有沉入纯水中,其表面带有蓝色染料的水滴亦可呈现易滚动的珠状,类似荷叶表面滚动的水滴;同时,改性后的疏水膜 B 仍会在变压器油中快速渗透并沉于烧杯底部。这表明与底膜 A 不同,改性后的疏水膜 B 对水具有强的抵抗性,但仍能保持良好的亲油性。

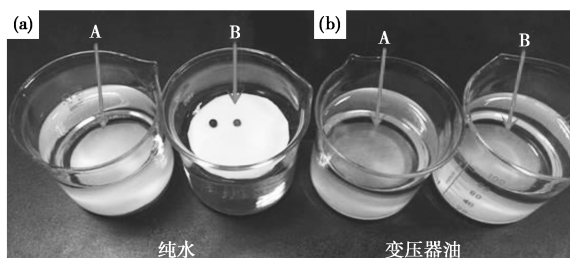


图3 SiO₂-环氧树脂改性超疏水膜对油水的抵抗性示意图

[(a)纯水;(b)变压器油]

采用接触角测试仪分别测试水、油在 SiO₂-环氧树脂改性超疏水膜表面的接触角,可清晰地表征改性超疏水膜的疏水性和亲油性,结果见图 4。由

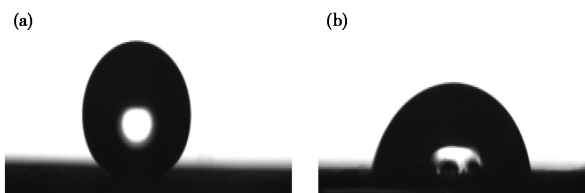


图4 水、油在 SiO₂-环氧树脂改性超疏水膜表面的接触角示意图

[(a)改性超疏水膜对水的接触角;(b)改性超疏水膜对油的接触角]

图可见,改性超疏水膜表面与水的接触角约为 156.30°,具有良好的超疏水特性;而膜表面与变压器油的接触角为 75.65°,表明改性后的滤膜仍保持良好的亲油性。

2.1.2 改性超疏水膜表面形貌及 EDX 能谱分析

植物纤维滤纸由于本身的孔隙结构和纤维表面丰富的羟基基团,可以迅速地被水、油完全润湿具有亲水、亲油性。复合滤纸(底膜)和 SiO₂-环氧树脂改性超疏水膜的 SEM 图见图 5。由图可见,与松散的底膜纤维相比, SiO₂-环氧树脂改性超疏水膜并没有严重的堵孔现象,仍然存在丰富的孔隙,但由于环氧树脂和 SiO₂ 的包覆,使得单根纤维表面由光滑变得粗糙致使水不能通过从而达到疏水的效果。

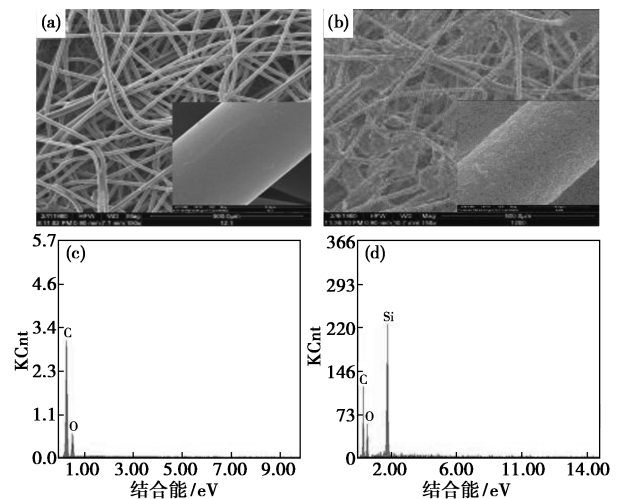


图5 复合滤纸(a,c)和 SiO₂-环氧树脂改性超疏水膜(b,d)的 SEM 图(a—b,插图为高分辨率下)及 EDX 能谱分析图(c—d)

底膜 EDX 能谱分析结果中 C、O 元素质量比为 75.65:24.35;改性超疏水膜表面元素质量比为 C:O:Si=63.36:26.04:10.59,这些数据表明改性超疏水膜表面存在一定量的 Si 元素,低表面能的疏水 SiO₂ 通过环氧树脂的粘附作用在疏水膜的纤维表面形成了微米-纳米双粗糙结构。选用纳米 SiO₂ 改性超疏水后的表面为低能表面,当它与高极性的水分子接触时会发生硅氧链向界面的缓慢迁移的现象,从而使改性超疏水膜具有疏水亲油性。

2.2 油水分离膜性能研究

2.2.1 超疏水膜的油水分离效果

采用疏水膜过滤初始含水量不同的变压器油,超疏水超亲油疏水膜对变压器油中溶解水具有一定的分离效果。通常来说,mg/L 级的微量水基本上都是溶解水,溶解水在变压器油中的分布非常均匀

且稳定,分离难度远大于沉积水和乳化水。表 1 列出了超疏水膜对变压器油的水分离效率。由表 1 可见,当初始含水量为 59.5mg/L 时油水分离效率仅为 23.0% 左右,当含水量为 126.3mg/L 时分离效率可以达到 54.2%,因此其分离效率随着初始含水量的增加而增大。

表 1 超疏水膜对变压器油的水分离效率

样品	初始含水量/ (mg·L ⁻¹)	滤液含水量/ (mg·L ⁻¹)	残液含水量/ (mg·L ⁻¹)	分离 效率/%
1	59.5	45.8	87.5	23.0
2	71.6	46.0	116.3	35.8
3	89.3	53.3	158.9	40.3
4	126.3	57.9	249.1	54.2

表 2 列出了变压器油过滤次数与油中含水量的关系。由表 2 可见,当含微量水的变压器油只经过一次疏水膜分离时,其水含量不能满足 GB/T 7595—2008 标准的要求,但经过多次膜分离后,能有效地降低变压器油中的水含量。通过对每次过滤的滤油测定 3 个含水量数据,可以发现一次过滤后,变压器油的含水量由 132.9mg/L 只能降低到 59.9mg/L;而经过 3 次过滤,其含水量则进一步降低到 22.3mg/L,油水分分离效果明显,过滤后油品中的水含量符合运行中变压器油国家质量标准 GB/T 7595—2008,可直接返回变压器中使用。

表 2 变压器油过滤次数与油中含水量关系

过滤次数	含水量/(mg·L ⁻¹)			平均含水量/(mg·L ⁻¹)
滤前	131.8	128.1	138.7	132.9
一次过滤	60.3	61.5	57.8	59.9
二次过滤	46.0	36.5	42.7	41.7
三次过滤	19.2	26.1	21.7	22.3

2.2.2 超疏水膜运行时的抗冲刷性能分析

恒流泵抽取变压器油反复冲洗超疏水膜,重复冲洗 10h 后平均接触角变化不大。实验发现,在 10h 的冲洗过程中,超疏水膜的接触角变化不大,随着冲洗时间的延长,超疏水膜的接触角只有少量减小,冲洗 10h 后接触角由 155°减小到 151°,这表明超疏水膜具有持久的抗冲刷性与稳定性,其表面的微纳米结构并没有明显损坏。超疏水膜优异的抗冲击性一方面来自于环氧树脂交联固化后形成的高的机械强度,另一方面来自于环氧树脂与 SiO₂ 之间较强的相互粘结作用。

2.2.3 超疏水膜的抗老化性能分析

将变压器油加热并保持在恒温 70℃,在此温度

下反复冲刷超疏水膜,每隔 2h 取出超疏水膜,用正己烷清洗 3 次,在 60℃烘箱中烘干后取 5 个点测定接触角并取平均值。实验发现,在 10h 的冲洗过程中,超疏水膜的接触角变化不大,随着冲洗时间的延长,超疏水膜的接触角只有少量减小,冲洗 10h 后接触角由 155°减小到 150°,这表明超疏水膜具有持久的抗冲刷性与稳定性,也表明其表面的微纳米结构并没有明显的损坏。超疏水膜优异的抗冲击性一方面来自于环氧树脂交联固化后形成的高机械强度,另一方面来自于环氧树脂与 SiO₂ 强的相互粘结作用。与 20℃时变压器油对超疏水膜的冲刷实验对比,70℃变压器油冲刷该超疏水膜,后期接触角仍然变化不大,说明所制备的纳米 SiO₂ 粒子超疏水膜的抗老化性能优良,能够满足其在高温变压器油除水作业中的使用要求。

2.3 超疏水油水分离膜的工业应用

云南电网有限责任公司红河供电局某检修用油中水分含量达 392.1mg/L,超出 GB/T7595《运行中变压器油质量》中所有电压等级变压器油的质量标准,在重新使用前采用上述方法制备的超疏水膜油水分离设备进行滤油处理。处理油量:1.5m³,滤油速度:1.5m³/h。

2.3.1 水含量检测

当采用并联超疏水膜过滤器时,变压器油经过两次过滤后含水量迅速下降,反复过滤 3h 后其水分的去除率为 87.8%,进一步延长重复过滤时间,该变压器油的含水量维持在一定范围,不再进一步降低。

2.3.2 颗粒度监测

采用激光粒子计数器测定油箱中油的初始颗粒度,实验结束后取样检测以评估油中颗粒的过滤效果,滤油前后油中颗粒度检测结果见表 3。由于过滤膜本身的孔径小于颗粒的直径,同时由于膜的疏水表面含有富电子基团,可以对油中的缺电子金属粒子进行吸附。经过二次超疏水膜过滤后,变压器油中的颗粒杂质基本完全去除。

表 3 油处理车间检修用油经过二次膜过滤器后含水量检测结果

颗粒度尺寸	过滤前	过滤后	去除率/%
(5~15)μm 颗粒数/100mL	1850	105	94.3
(15~25)μm 颗粒数/100mL	285	15	94.7
(25~50)μm 颗粒数/100mL	100	5	95.0
(50~100)μm 颗粒数/100mL	35	0	100.0
(>100)μm 颗粒数/100mL	0	0	—
总数	2270	125	94.5

注:油处理量为 1.5m³;流速为 1.5m³/h;油温为 25℃。

2.3.3 滤油前后油质对比分析

由表3的数据可以看出,该变压器油过滤前油中水分含量和颗粒度均超出标准要求,过滤后均达到标准要求。该变压器油过滤前颜色浑浊、目测不透明,过滤后目测澄清、透明,可重复应用于变压器设备。

3 结论

采用超疏水 SiO₂ 粒子和环氧树脂混合浸渍滤纸,能够制备出具有“超疏水-超亲油”特性的油水分离膜。该超疏水膜不仅具有良好的油水分离效果,而且拥有良好的拉伸强度、抗冲刷性能和抗高温老化性。在用于充油设备的油品微量水分分离时,其分离效率随着初始含水量和过滤次数的增加而提高;受温度影响较小,即可在常温条件下进行油水分离也可以在 50~70℃ 下进行除水作业。再将该超疏水膜用于搭建并联过滤器,验证其在工业应用中的油水分离效果,对含水量为 392.1 mg/L 的变压器油进行除水作业,3h 后水分去除率为 87.8%,且基本能够滤除油中的颗粒物质,具有快速优良的过滤和除水效果。

参考文献

- [1] Rodríguez-Rodríguez J H, Martínez-Piñón F, Álvarez-Chávez J A, et al. Direct optical techniques for the measurement of water content in oil-paper insulation in power transformers [J]. Measurement Science and Technology, 2011, 22 (6): 065706.
- [2] 周利军,李先浪,段宗超,等.纤维素老化对油纸绝缘水分扩散特性的影响机制[J].中国电机工程学报,2014,34(21):3541-3547.
- [3] 李国珍,肖华,董守平.油水分离技术及其进展[J].油气田地面工程,2001(2):7-9.
- [4] 吴晓东,张元龙.热油喷淋真空干燥方法在变压器受潮处理中的应用[J].电力设备,2005(8):52-54.
- [5] Zhang M, Wang C, Wang S, et al. Fabrication of coral-like superhydrophobic coating on filter paper for water-oil separation [J]. Applied Surface Science, 2012, 261: 764-769.
- [6] Jing B, Wang H, Lin K Y, et al. A facile method to functionalize engineering solid membrane supports for rapid and efficient oil-water separation [J]. Polymer, 2013, 54 (21): 5771-5778.
- [7] Zhu Y, Xie W, Li J, et al. pH-induced non-fouling membrane for effective separation of oil-in-water emulsion [J]. Journal of Membrane Science, 2015, 477: 131-138.
- [8] 王云芳,郭增昌,王汝敏.纳米二氧化硅的表面改性研究[J].化学研究与应用,2007,19(4):382-385.
- [9] Mhaisagar Y S, Joshi B N, Mahajan A. Surface texture modification of spin-coated SiO₂ xerogel thin films by TMCS silylation [J]. Bulletin of Materials Science, 2012, 35(2): 151-155.
- [10] Yue R, Meng D, Ni Y, et al. One-step flame synthesis of hydrophobic silica nanoparticles [J]. Powder Technology, 2013, 235: 909-913.
- [11] 舒凡,夏恒桓,周良围,等.超疏水 SiO₂ 粒子的制备和性能研究[J].化学研究与应用,2016,28(4):512-515.
- [12] Zhou L, Yu P, He Y, et al. A facile dip-coating approach to stable superhydrophobic SiO₂/epoxy resin membrane preparation for micro-water separation in transformer oil liquids [J]. RSC Advances, 2015, 5(113): 92947-92953.
- [5] Ni Bingjie, Huang Qisu, Wang Chen, et al. Competitive adsorption of heavy metals in aqueous solution onto biochar derived from anaerobically digested sludge [J]. Chemosphere, 2019, 219: 351-357.
- [6] Li Kunquan, Jiang Yuan, Wang Xiaohua, et al. Effect of nitric acid modification on the lead (II) adsorption of mesoporous biochars with different mesopore size distributions [J]. Clean Technologies and Environmental Policy, 2016, 18 (3): 797-805.
- [7] Gokce Y, Aktas Z. Nitric acid modification of activated carbon produced from waste tea and adsorption of methylene blue and phenol [J]. Applied Surface Science, 2014, 313: 352-359.
- [8] 陈汉鑫,李晓庆,王林,等.山西野生沙棘结实性状和果实营养成分研究[J].经济林研究,2019,37(3):153-160.
- [9] Boakye P, Tran H N, Lee D S, et al. Effect of water washing pretreatment on property and adsorption capacity of macroalgae-derived biochar [J]. Journal of Environmental Management, 2019, 233: 165-174.
- [10] Liu Li, Fan Shisuo. Removal of cadmium in aqueous solution using wheat straw biochar: effect of minerals and mechanism [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2018, 25 (9): 8688-8700.
- [11] 刘蕊,李松,张辉,等.硝酸改性生物炭对水体中阴阳离子染料吸附特性[J].水处理技术,2019,45(3):28-34.
- [12] 王震宇,刘国成, Xing Monica, 等.不同热解温度生物炭对 Cd (II) 的吸附特性[J].环境科学,2014,35(12):4735-4744.
- [13] 乔洪涛,乔永生,郑庆荣,等.鲤鱼肉骨生物炭的制备及其吸附水中 Pb²⁺ 特性[J].水处理技术,2019,45(9):62-67.
- [14] Cui Xiaoqiang, Fang Siyu, Yao Yiqiang, et al. Potential mechanisms of cadmium removal from aqueous solution by Canna indica derived biochar [J]. Science of the Total Environment, 2016, 562: 517-525.
- [15] Song Zhengguo, Lian Fei, Yu Zhihong, et al. Synthesis and characterization of a novel MnO_x-loaded biochar and its adsorption properties for Cu²⁺ in aqueous solution [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 242: 36-42.

收稿日期:2019-07-30

(上接第 216 页)

收稿日期:2019-09-19