

О влиянии частиц на электропроводность жидких диэлектриков

С. М. Коробейников, В. Е. Шевченко*, В. А. Ломан, А. В. Ридель

Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск, 630073, Россия, *e-mail: shevchenko_v24110@mail.ru

Поступила в редакцию 26.04.2022

После доработки 09.08.2023

Принята к публикации 14.08.2023

Предпринята попытка оценки влияния частиц на электропроводность жидких диэлектриков. Сформулирована модель проводимости с учетом наличия в диэлектрике относительно крупных заряженных микрочастиц. На основе расчетов по модели проведена сравнительная оценка электропроводности. Показано, что в достаточном количестве частицы могут значительно увеличивать электропроводность при формировании двойных электрических слоев вблизи их поверхности.

Ключевые слова: трансформаторное масло, ионы, адсорбция, проводимость, частицы, двойной электрический слой

УДК 621.315.61, 537.528, 537.312

<https://doi.org/10.52577/eom.2023.59.5.37>

ВВЕДЕНИЕ

Выяснение механизма электропроводности жидких диэлектриков важно для ряда областей: электроэнергетики, электрофизики, разнообразного маслonaполненного электрооборудования [1–6]. Традиционно считалось, что электропроводность имеет электронный характер, затем в работах Гренобльской группы [7–11] было показано, что «когда удавалось идентифицировать тип носителей заряда в жидкости – они оказывались ионами». В работы этой же группы были введены новые представления, привнесенные из химии коллоидов и электрохимии: дзета-потенциал, жидкий диэлектрик как слабый электролит, двойной электрический слой [12, 13].

На наш взгляд, этот подход следует распространить на рассмотрение влияния частиц на электропроводность жидких диэлектриков. Экспериментальные факты, а также существующие стандарты чистоты масла [14, 15] подтверждают, что даже в чистой жидкости может содержаться значительное количество микро- и наночастиц. Более того, в некоторых работах [16, 17] показано значительное уменьшение электропроводности после фильтрации, однако разумного объяснения этого факта не удалось найти.

Цель настоящей работы – количественный и качественный анализ влияния частиц на электропроводность жидких диэлектриков.

МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ

При моделировании процессов зарядообразования и движения носителей заряда

исходим из закона сохранения заряда, из дифференциального закона Ома и из упрощенной модели двойного электрического слоя. Основное уравнение электропроводности:

$$\sigma = n_+ e \mu_+ + n_- e \mu_- + n_p q_p \mu_p, \quad (1)$$

где: σ – электропроводность дисперсной системы; e – элементарный электрический заряд; n_p – концентрация частиц; q_p – заряд частицы; μ_p – подвижность частицы; $n_+ \approx n_-$ – концентрация положительных и отрицательных ионов, растворенных в рассматриваемой жидкости; $\mu_+ \approx \mu_-$ – подвижность носителей заряда.

Подчеркнем, что здесь для оценки пренебрегаем различием подвижностей ионов. Также пренебрегаем различием концентраций ионов вследствие адсорбции ионов одного заряда на поверхностях частиц. Примерные значения ионной проводимости (σ_i) масла в зависимости от степени его очистки составляют от 10^{-10} до 10^{-13} См/м [18].

Дальнейшие оценки будут основываться на этих значениях. Кроме того, будет учтено, что в сильном электрическом поле подвижность носителей заряда определяется возникающими электрогидродинамическими (ЭГД) течениями жидкости. Эти течения значительно увеличивают подвижность носителей заряда. Подвижность в результате ЭГД-течений рассчитывается в соответствии со следующим выражением [19]:

$$\mu_{\text{ЭГД}} \approx \frac{(\varepsilon_0 \varepsilon / \rho_p)^{1/2}}{3} = 4,9 \times 10^{-8} \text{ м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с}),$$

Таблица 1. Значения заряда частиц различных размеров при различных значениях ионной проводимости

σ_i , См/м	q_p , Кл		
	$R = 0,5$ мкм	$R = 5$ мкм	$R = 50$ мкм
10^{-10}	$3,8 \times 10^{-19}$	$3,8 \times 10^{-17}$	$3,8 \times 10^{-15}$
10^{-13}	$1,3 \times 10^{-20}$	$1,3 \times 10^{-18}$	$1,3 \times 10^{-16}$

Таблица 2. Значения концентрации и проводимости для разного количества частиц различных размеров при двух значениях ионной проводимости

R , мкм	n_p , $1/м^3$	σ_p , См/м	
		$\sigma_i = 10^{-10}$	$\sigma_i = 10^{-13}$
0,25–0,5	2×10^{12}	$3,6 \times 10^{-14}$	$1,2 \times 10^{-15}$
2,5–5	2×10^{10}	$3,6 \times 10^{-14}$	$1,2 \times 10^{-15}$
25–50	$1,3 \times 10^8$	$2,2 \times 10^{-14}$	$0,8 \times 10^{-15}$

где: ρ_p – плотность жидкости, $кг/м^3$; ϵ_0 – электрическая постоянная ($8,85 \times 10^{-12}$ Ф/м); ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость (для трансформаторного масла $\epsilon = 2,2$).

Оценку заряда частицы можно сделать исходя из свойств частицы, ее радиуса и свойств среды:

$$q_p = 4\pi R^2 \delta, \quad (2)$$

где: R – радиус частиц; δ – поверхностная плотность заряда:

$$\delta = \frac{\epsilon_0 \epsilon \zeta}{R_D}, \quad (3)$$

где: R_D – радиус Дебая для слабых электролитов; ζ – дзета-потенциал частицы относительно жидкости ζ меняется в довольно широких пределах от 10 мВ до 0,1 В. В расчетах возьмем случай значительной адсорбции потенциалопределяющих ионов ($\zeta \sim 0,1$ В).

Радиус Дебая рассчитывается в соответствии с классическим выражением:

$$R_D = \left\{ \sum_j \frac{q_j^2 n_j}{\epsilon_0 \epsilon k T_j} \right\}^{-1/2}, \quad (4)$$

где: q_j – заряд ионов j -го типа; k – постоянная Больцмана.

Последовательность расчетов такова: сначала приблизительно определяем концентрацию, исходя из электропроводности и примерной ионной подвижности, затем определяем радиус Дебая, затем поверхностную плотность и заряд различных частиц, используя выражения (2)–(4). Ясно, что значения заряда меньше, чем 10^{-19} Кл, физически бессмысленны и приведены только для общности. Рассчитанные значения заряда представлены в табл. 1.

Приблизительную оценку количества частиц в трансформаторном масле можно получить с помощью государственного стандарта на класс чистоты масла для применения в

высоковольтных трансформаторах [15]. В этом документе маслу, исходя из концентраций частиц различных размеров, присваивается определенный класс чистоты от 1 до 17 – от наиболее чистого масла к наименее чистому.

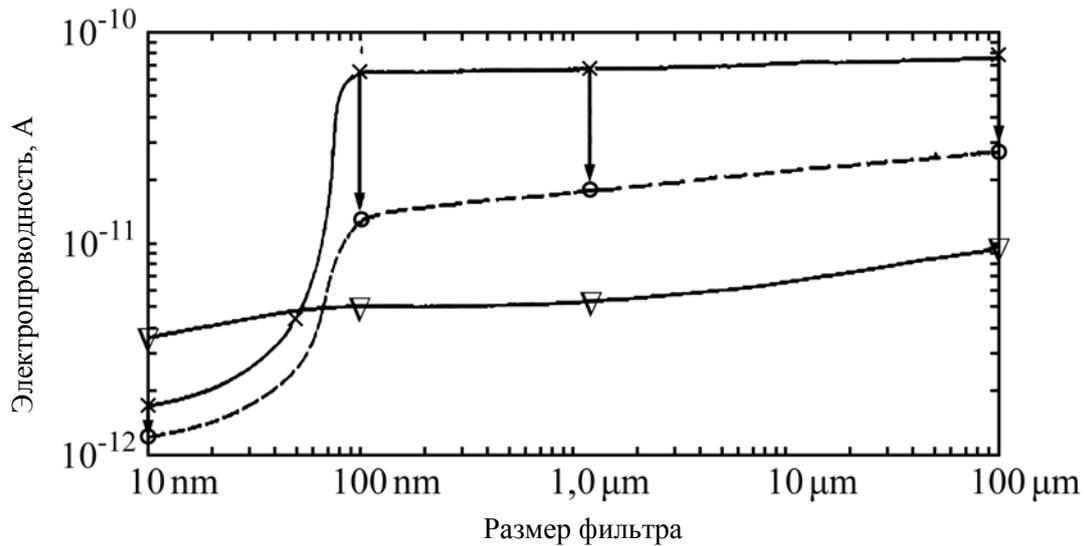
В нашей работе мы рассматриваем масло с наиболее возможным для применения в трансформаторах загрязнением частицами – 17-го класса чистоты. Количество частиц некоторых размеров, интересующих нас, не нормируются при данном классе, поэтому необходимо следующее допущение. Приняв во внимание геометрическую прогрессию увеличения количества частиц при увеличении класса чистоты в столбцах ГОСТа для диаметра в 1, 10 и 100 мкм, получили предполагаемые значения количества частиц. После чего на основе определенных данных о подвижности, заряде и предполагаемом в соответствии с классом чистоты количестве частиц, рассчитали электропроводность.

Рассчитанные значения содержания частиц и электропроводности, обеспечиваемой частицами различных размеров (σ_p), представлены в табл. 2. Для удобства расчетов считаем значения радиусов в диапазонах табл. 2 приблизительно одинаковыми.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Правдоподобность полученных данных при расчете электропроводности можно подтвердить сравнением относительного изменения электропроводности при фильтрации частиц с относительным изменением тока проводимости по экспериментальным данным [16], представленным на рисунке.

Вышеприведенные расчеты позволяют оценить влияние частиц на электропроводность. Относительное изменение электропроводности определяется в соответствии со следующим выражением:



Влияние фильтрации *n*-гексана и трансформаторного масла на ток проводимости [16]: × – максимальный ток проводимости в *n*-гексане; о – значение тока проводимости через несколько часов; ▽ – ток проводимости в трансформаторном масле.

$$\sigma_{\text{отн}} = \frac{\sigma_p}{\sigma_p + \sigma_i},$$

Подставляя данные из вышеприведенных расчетов электропроводности, получим диапазон значений относительного изменения от 0,001 до 0,03.

В то же время относительное изменение тока проводимости, определяемое графически, по данным для трансформаторного масла, представленным на рисунке, приблизительно равно 0,2.

Как можно заметить, значения относительного изменения электропроводности, полученные при расчете, на один–два порядка меньше значения относительного изменения тока проводимости для данных эксперимента с трансформаторным маслом под действием высокого напряжения 1 кВ [16].

В качестве объяснения данного различия мы предлагаем следующую гипотезу. Заряженные частицы способствуют возникновению ЭГД-течений за счет действия кулоновских сил и вовлечения в движение окружающей жидкости. Известно, что ЭГД-подвижность на порядок и более превышает подвижность ионов при действии высокого напряжения. Причем ионы жидкости тоже должны вовлекаться в движение и их электропроводность также станет на один–два порядка выше. В случае фильтрации заряженные частицы удаляются из жидкости. Поэтому после фильтрации затрудняется формирование ЭГД-течений, что приводит к значительному снижению электропроводности.

Дополнительный фактор увеличения электропроводности за счет частиц связан со смещением ионного равновесия в жидкости при адсорбции ионов одного знака и уменьшением тем самым концентрации ионов этого знака в

жидкости. Этот фактор должен привести к генерации дополнительных ионов обоих знаков за счет диссоциации примесей.

Более значительное снижение электропроводности при фильтрации гексана предположительно происходит в связи с большим содержанием частиц, чем в трансформаторном масле. Основанием для этого предположения является отсутствие требований по содержанию частиц в гексане, в отличие от трансформаторного масла.

Для определенности рассмотрим частицы трех характерных размеров 1, 10 и 100 мкм, после чего проанализируем, при каких значениях концентрации частиц значение проводимости, связанной с частицами, будет сопоставимо со значением ионной электропроводности. Результаты варьирования представлены в табл. 3.

Как можно заметить, проводимость, связанная с частицами, достигает значений ионной проводимости при 10¹⁰ частиц размером в 100 микрон, 10¹² частиц размером в 10 микрон или же при 10¹⁴ частиц размером в 1 микрон. Насколько правдоподобны полученные значения концентраций?

Для случая крупных частиц такие концентрации действительно маловероятны. Однако относительный объем мелких частиц даже при самой высокой концентрации составит менее 0,01%, так что их наличие не противоречит здравому смыслу.

Также стоит отметить вышеописанное воздействие концентрации частиц на возникновение ЭГД-течений. Учет вовлечения ионов в ЭГД-течения, которое не рассматривалось в табл. 3, может привести к дополнительному увеличению проводимости более чем на порядок величины.

Таблица 3. Результаты варьирования значений концентрации для частиц различных размеров

Концентрация частиц, 1/м ³		10 ⁸	10 ⁹	10 ¹⁰	10 ¹¹	10 ¹²	10 ¹³	10 ¹⁴	10 ¹⁵
σ_p , См/м	R = 50 мкм	0,6×10 ⁻¹⁵	0,6×10 ⁻¹⁴	0,6×10 ⁻¹³	0,6×10 ⁻¹²	0,6×10 ⁻¹¹	0,6×10 ⁻¹⁰	0,6×10 ⁻⁹	0,6×10 ⁻⁸
	R = 5 мкм	0,6×10 ⁻¹⁷	0,6×10 ⁻¹⁶	0,6×10 ⁻¹⁵	0,6×10 ⁻¹⁴	0,6×10 ⁻¹³	0,6×10 ⁻¹²	0,6×10 ⁻¹¹	0,6×10 ⁻¹⁰
	R = 0,5 мкм	0,4×10 ⁻¹⁹	0,4×10 ⁻¹⁸	0,4×10 ⁻¹⁷	0,4×10 ⁻¹⁶	0,4×10 ⁻¹⁵	0,4×10 ⁻¹⁴	0,4×10 ⁻¹³	0,4×10 ⁻¹²

Отметим, что наибольший эффект в изменении электропроводности был зарегистрирован при фильтрации гексана через фильтр с размерами отверстий менее 100 нм. Приведенный выше расчет не применим для частиц нанометрового диапазона, так как формальное определение количества носителей заряда дает значение менее 1. Однако наночастицы тоже могут иметь адсорбированный заряд и участвовать в электропроводности, что показано в работе [20].

В связи с этим из данных проведенного анализа можно сделать вывод о достижимости результатов эксперимента [16] при большем содержании частиц, чем в трансформаторном масле, используемом в высоковольтном электрооборудовании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены механизмы электропроводности жидких диэлектриков, содержащих твердые микрочастицы за счет адсорбции ионов на их поверхности и формирования двойных электрических слоев. Также сформулирована модель процесса зарядообразования и движения носителей зарядов.

На основе рассмотрения этой модели была проведена количественная и качественная оценка влияния содержания частиц на проводимость жидких диэлектриков.

Выдвинут ряд гипотез, позволяющих объяснить расхождение результатов проведенной оценки с данными эксперимента [16], а также более значительное снижение электропроводности при фильтрации гексана в сравнении с фильтрацией трансформаторного масла, для которого производилась оценка.

Проведено варьирование возможных значений концентрации частиц, результаты которого показывают, что в некоторых случаях электропроводность, связанная с частицами, может достигать значений ионной электропроводности.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10198.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

- Piper, J.D., Fleiger, A.G., Smith, C.C. and Kerstein, N.A., Liquid dielectrics, *Indust. Eng. Chem.*, 1942, vol. 34, no. 12, p. 1505.
- Zhakin, A.I., Electrohydrodynamics of liquid dielectrics on the basis of a dissociation-injection conductivity model, *Fluid Dynam.*, 1986, vol. 21, no. 4, p. 507.
- Жакин, А.И., Кузько, А.Е., Высоковольтная деградация электродов, обусловленная электрохимической инжекцией в жидких диэлектриках, *ЭОМ*, 2021, т. 57, № 6, с. 36.
- Жакин, А.И., Кузько, А.Е., Исследование электропроводности слабо концентрированных растворов жидких диэлектриков, *ЭОМ*, 2023, т. 59, № 3, с. 32.
- He, K., Ma, X., Xie, L., Zhao, L., et al., Charging Mechanisms and Models for Nanoparticles Suspended in Liquid Dielectrics, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 2022, vol. 29, no. 4, p. 1275.
- Pan, C., Tang, J., Chen, G., Zhang, Y., et al., Review about PD and breakdown induced by conductive particles in an insulating liquid, *High Volt.*, 2020, vol. 5, no. 3, p. 287.
- Felici, N.J. and Tobazeon, R.E., Charge carrier elimination and production by electro-dialytic polymers in contact with dielectric liquids, *J. Electrostat.*, 1981, vol. 11, no. 2, p. 135.
- Tobazeon, R., Filippini, J.C. and Marteau, C., On the measurement of the conductivity of highly insulating liquids, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 1994, vol. 1, no. 6, p. 1000.
- Theoleyre, S. and Tobazeon, R., Ion injection by metallic electrodes in highly polar liquids of controlled conductivity, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 1985, no. 2, p. 213.
- Felici N., High-field conduction in dielectric liquids revisited, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 1985, no. 2, p. 233.
- Theoleyre S. and Tobazeon R., The role of the diffuse layer in the transient conduction of insulating polar liquids, *J. Phys. Chem.*, 1985, vol. 89, no. 1, p. 20.
- Saad, A. and Tobazeon, R., Study of the double layer at an insulator/liquid interface by step voltage

- transients, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1982, vol. 15, no. 12, p. 2505.
13. Rao, U.M., Fofana, I., Beroual, A., Rozga, P., et al., A review on pre-breakdown phenomena in ester fluids, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 2020, vol. 27, no. 5, p. 1546.
 14. Besov, A.S., Kedrinskii, V. K., Morozov, N.F., Petrov, Y.V., et al., On the similarity of the initial stage of failure of solids and liquids under impulse loading, *Doklady Physics*, 2001, vol. 46, p. 363.
 15. ГОСТ 17216-2001, *Чистота промышленная. Классы чистоты жидкостей*, Введ. 2003-01-01, М., 2002, 12 с.
 16. Mirza, J.S., Smith, C.W. and Calderwood, J.H., Liquid motion and internal pressure in electrically stressed insulating liquids, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 1970, vol. 3, no. 4, p. 580.
 17. Stannett, A.W., The conductivity of hydrocarbon transformer oil containing water and solid conducting particles, *British J. Appl. Phys.*, 1951, vol. 2, no. 4, p. 110.
 18. Корицкий, Ю.В., Тареев, Б.М., Пасынков, В.В., *Справочник по электротехническим материалам*, М.: Энергоатомиздат, 1986, т. 1. 386 с.
 19. Atten, P., Electrohydrodynamic instability and motion induced by injected space charge in insulating liquids, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 1996, vol. 3, no. 1, p. 1.
 20. Шапаренко, Н.О., Арымбаева, А.Т., Демидова, М.Г., Плюснин, П.Е. и др., Эмульсионный синтез и электрофоретическое концентрирование наночастиц золота в растворе бис (2-этилгексил) сульфосукцината натрия в н-декане, *Коллоид. журн.*, 2019, т. 81, № 4, с. 532.

Summary

In this paper, an attempt to evaluate the effect of particles on the electrical conductivity of liquid dielectrics is made. For this purpose, a conductivity model is formulated taking into account the presence of relatively large charged microparticles in the dielectric. Based on calculations using the model, a comparative assessment of electrical conductivity was carried out. It is shown that in sufficient quantities, particles can significantly increase the electrical conductivity when forming double electric layers near their surface.

Keywords: transformer oil, ions, adsorption, conductivity, particles, double electric layer