

# 变压器油色谱分析 与故障诊断

操敦奎 编著



中国电力出版社

[www.cepp.com.cn](http://www.cepp.com.cn)

# 变压器油色谱分析 与故障诊断

操敦奎 编著



中国电力出版社  
[www.cepp.com.cn](http://www.cepp.com.cn)

## 内 容 提 要

本书围绕 DL/T 722—2000 和 GB/T 7252—2001《变压器油中溶解气体分析和判断导则》的要求,对利用气相色谱法分析油中溶解气体的原理和方法进行了系统的论述;对变压器等充油电气设备的常见故障发生的原因、检查、处理和预防进行了综述,并列举了大量的故障实例,为故障诊断和处理提供了有益的经验。书中对利用油中气体分析数据诊断变压器等充油电气设备内部有无故障、故障类型及其严重程度等均予以全面阐述,提出了不少独到见解。本书介绍了编者创建改良三比值法的过程,并对人们在应用改良三比值法时提出的一些疑问进行了详尽的解释。

本书理论联系实际,有较高的实用性和可操作性,可供变压器运行维护和管理工作者学习和参考,也可作为变压器色谱分析技术培训的教材或参考资料。

## 图书在版编目 (CIP) 数据

变压器油色谱分析与故障诊断/操敦奎编著. —北京:  
中国电力出版社, 2010. 5  
ISBN 978-7-5123-0115-3

I. ①变… II. ①操… III. ①变压器油-色谱法-化学  
分析②变压器故障-故障诊断 IV. ①TE626. 3②TM407

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 025444 号

中国电力出版社出版、发行

(北京三里河路 6 号 100044 <http://www.cepp.com.cn>)

汇鑫印务有限公司印刷

各地新华书店经售

\*

2010 年 4 月第一版 2010 年 4 月北京第一次印刷  
787 毫米×1092 毫米 16 开本 14 印张 330 千字  
印数 0001—3000 册 定价 28.00 元

## 敬告读者

本书封面贴有防伪标签,加热后中心图案消失  
本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换

版 权 专 有 翻 印 必 究

在 DL/T 596—1996《电力设备预防性试验规程》中，规定了变压器等充油电力设备的各种检测项目，这是判断充油设备内部状态的必要手段。但是，这些检测项目判断的有效性各不相同，往往需要根据各项检测数据予以综合判断。实践证明，油中溶解气体色谱分析对于诊断变压器等充油电力设备内部故障是比较有效的。从降低设备运行成本和预知设备内部状态的有效性出发，人们对变压器油的色谱分析技术已十分重视，加之它不需要设备停电，分析周期不受设备运行限制，可以灵活缩短周期追踪分析；因此，人们在综合诊断时通常以油中溶解气体色谱分析数据为主，以其他相应项目检测数据为辅，来制订综合诊断程序。事实上，目前国内电力系统已广泛将油中溶解气体分析数据作为设备状态检修的主要决策基准。

油中溶解气体色谱分析技术包括两个环节：其一为分析环节，必须获得正确、有效的分析数据；其二为诊断环节，必须对分析数据作出正确、合理的解释，即准确诊断设备的内部状态。特别是诊断环节，对于一个正确、有效的分析结果尤为重要；因为，即使是同样的数据，人们也可能有各自不同的解释。所以有人认为，对于色谱分析结果的判断，与其说是一门技术，还不如说是一门艺术。本书就是围绕上述两个环节的要求而编写的，特别是在数据解释，即故障诊断方面，进行了较为全面的阐述。

本书围绕 DL/T 722—2000 和 GB/T 7252—2001《变压器油中溶解气体分析和判断导则》的要求，对利用气相色谱法分析油中溶解气体的原理和方法进行了系统的论述；对变压器等充油电气设备的常见故障发生的原因、检查、处理和预防进行了综述，并列举了大量的故障实例，为故障诊断和处理提供了有益的经验。书中对利用油中气体分析数据诊断变压器等充油电气设备内部有无故障、故障类型及其严重程度等均予以全面阐述，提出了不少独到见解，例如故障类型的经验判断方法、故障状况的定量判断经验公式、经验数据和综合诊断等。

本书系统地介绍了编者创建改良三比值法的过程，并对人们在应用改良三比值法的过程中提出的某些疑问进行了详尽的解释。

本书理论联系实际，有较高的实用性和可操作性，可供变压器运行维护和管理工作者学习和参考，也可作为变压器色谱分析技术培训的教材或参考资料。

由于编者的水平所限、时间仓促，加之变压器油中溶解气体色谱分析技术仍在不断发展，书中定有不少不完善甚至谬误之处，敬请读者不吝批评指正。

编者

2010.2

# 目 录

## 前言

|                          |    |
|--------------------------|----|
| <b>1 变压器油中气体色谱分析的原理</b>  | 1  |
| 1.1 概述                   | 1  |
| 1.2 变压器绝缘材料的化学组成         | 2  |
| 1.3 油纸绝缘材料热分解产气的模拟试验结果   | 5  |
| 1.4 油纸绝缘材料分解产气的机理        | 7  |
| 1.5 绝缘油分解产气的热力学研究结果      | 11 |
| 1.6 气体在绝缘油中的溶解           | 13 |
| 1.7 气体在变压器中的扩散、吸附和损失     | 16 |
| 1.8 正常变压器油中气体的浓度         | 18 |
| 1.9 正常少油设备油中溶解气体的浓度      | 20 |
| 1.10 变压器内部故障类型与油中气体含量的关系 | 24 |
| <b>2 气相色谱法的基本概念</b>      | 27 |
| 2.1 色谱分析原理               | 27 |
| 2.2 气相色谱仪的基本流程           | 28 |
| 2.3 固定相的一般知识             | 30 |
| 2.4 鉴定器简介                | 36 |
| 2.5 气相色谱理论               | 43 |
| 2.6 操作条件的选择              | 47 |
| 2.7 定性定量方法               | 49 |
| <b>3 油中气体色谱分析方法</b>      | 53 |
| 3.1 分析的气体对象              | 53 |
| 3.2 适用气相色谱仪及其流程          | 54 |
| 3.3 检测周期和对分析结果的要求        | 56 |
| 3.4 取样                   | 59 |
| 3.5 从油中脱出溶解气体            | 64 |
| 3.6 脱气率的测定               | 70 |
| 3.7 利用气相色谱仪进行气体分析        | 72 |

|             |                         |            |
|-------------|-------------------------|------------|
| 3.8         | 数据处理                    | 74         |
| 3.9         | 油中溶解气体在线监测技术            | 77         |
| <b>4</b>    | <b>设备内部故障诊断技术</b>       | <b>83</b>  |
| 4.1         | 故障诊断步骤                  | 83         |
| 4.2         | 有无故障的判断                 | 84         |
| 4.3         | 故障严重程度诊断                | 86         |
| 4.4         | 故障类型诊断                  | 88         |
| 4.5         | 故障状况诊断                  | 99         |
| 4.6         | 变压器油中气体总含量测定            | 106        |
| <b>5</b>    | <b>关于诊断问题的研究</b>        | <b>109</b> |
| 5.1         | 测定油中总气量和氧气含量对故障诊断的作用    | 109        |
| 5.2         | 气体继电器动作原因的判别            | 110        |
| 5.3         | 固体绝缘材料热分解判断             | 113        |
| 5.4         | 防止少油设备爆炸的有关问题           | 119        |
| 5.5         | 综合诊断和故障处理措施             | 121        |
| 5.6         | 故障诊断时的注意事项              | 126        |
| <b>6</b>    | <b>变压器常见故障检查处理</b>      | <b>130</b> |
| 6.1         | 变压器内部故障原因统计及故障实例        | 130        |
| 6.2         | 磁路故障及其原因分析              | 137        |
| 6.3         | 变压器绕组故障损坏及其原因分析         | 146        |
| 6.4         | 变压器绝缘系统和结构件及其他原因造成的故障损坏 | 153        |
| 6.5         | 变压器渗漏油原因分析和防止措施         | 158        |
| 6.6         | 分接开关的常见故障及处理            | 166        |
| 6.7         | 少油设备内部常见故障              | 173        |
| 6.8         | 防止充油电气设备绝缘受潮故障          | 176        |
| 6.9         | 典型故障诊断实例                | 180        |
| <b>附录 1</b> | <b>国内外有关诊断方法汇集</b>      | <b>191</b> |
| 1.1         | 国外有关正常变压器油中气体组分极限值判据    | 191        |
| 1.2         | IEEE 57.104—1991 判断法    | 191        |
| 1.3         | LCIE 判断法                | 192        |
| 1.4         | 气体图形法                   | 193        |
| 1.5         | 道奈堡 (Dörnenburg) 判断法    | 194        |
| 1.6         | 戴维斯 (Davies) 三角元素法      | 194        |
| 1.7         | 杜威 (Duval) 法            | 194        |
| 1.8         | 坐标法 (简化杜威法)             | 195        |
| 1.9         | 德国四比值法                  | 196        |



|             |                   |            |
|-------------|-------------------|------------|
| 1.10        | 改良罗杰斯法            | 196        |
| 1.11        | 电协研法（日）           | 197        |
| 1.12        | 溶解气体解释表           | 198        |
| 1.13        | 气体比值图示法           | 198        |
| 1.14        | Lagorejer 判断法     | 200        |
| 1.15        | GE 两比值法           | 201        |
| <b>附录 2</b> | <b>气相色谱仪维护和检修</b> | <b>202</b> |
| 2.1         | 气相色谱仪的使用维修        | 202        |
| 2.2         | 气相色谱仪的故障检查及排除     | 204        |
| 2.3         | 部分异常基线的分析         | 209        |
| <b>参考文献</b> |                   | <b>216</b> |

# 变压器油中气体色谱分析的原理

## 1.1 概 述

早期预测变压器等充油电气设备内部故障，对于安全发供电，防范事故于未然，是极为重要的。作为绝缘监督的手段，过去国内外广泛采用直流泄漏、绝缘电阻、介损测量、交流耐压和局部放电测量等电气绝缘特性试验。但是，这些试验的共同特点是要求被试设备停运，很难测出事故发生前的极小的故障。虽然局部放电试验是检出绝缘局部缺陷的较好的方法，但往往受外部干扰，影响检测的正确性。正因如此，人们才把这种早期故障称为潜伏性故障。

众所周知，在正常情况下，充油电气设备内的油/纸绝缘材料在热和电的作用下会逐渐老化和分解，产生少量的各种低分子烃类及二氧化碳、一氧化碳等气体。若存在潜伏性过热和放电故障时，气体大部分溶于油中。随着故障的发展，当产气量大于溶解量时，便有一部分气体以游离气体的形态释放出来。

1928年发明并普遍应用于保护变压器的巴克霍尔茨（Buchholz）继电器，即气体继电器，就是基于热分解气体释放的原理而设计的。但是，只有故障相当严重或存在时间相当长，油中溶解气体达到或接近饱和状态，释放的气量相当多时，气体继电器才可能报警或动作。这时若按传统方法，以点燃气体继电器内部积存的游离气体来判别设备内部是否发生了故障，是极不可靠的；因为在气体继电器中，只有可燃性气体成分达到20%（有人试验气体继电器内的CO达12.5%、H<sub>2</sub>达4.1%、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>达2.3%）左右时，才可点燃，所以气体继电器中积存的气体，即使不燃烧，也不能判定设备无内部故障。虽然可按表1-1所示的根据气体颜色来定性判别故障，但灵敏度也很低，早已不再采用。此后，人们试图采用奥氏气体分析法去分析气体继电器内主要气体成分，但因该方法操作复杂，分析速度慢，精度较低，也早已没人采用。1939年德国通用电气公司（AEG）开始使用试剂法，即用一只或几只装有对某种可燃性气体成分分别显示色变的特定试剂的玻璃管，连接到气体继电器的放气阀上，当气体通过玻璃管时，根据某试剂的颜色改变，就可知其中含有某种可燃烧气体成分。此方法比较简便，直至20世纪50年代初，英国还对其加以改进并推广应用；但因该方法只能定性分析少数几种可燃性气体，如氢气、乙炔、一氧化碳等，加之应用中还有其他缺点，所以没有继续推广应用。

美国曾先后使用分光计、气体分离分析器等来分析这些气体，但是，这类方法分析时间长，操作不易。20世纪60年代初，美国使用可燃性气体总量（TCG）检测装置来测定变压



器储油柜油面上的气体，但此装置只能测定 TCG。针对此局限性，欧美各国相继使用质谱仪对变压器内游离气体进行组分分析。尽管质谱仪对低分子烃类、一氧化碳、二氧化碳和氢气等的分析获得了较好的效果，但质谱仪价格昂贵，操作复杂。根据 A·J·P·Martin 和 R·L·M·Synge 的研究（此项研究后来获得了诺贝尔奖），A·T·James 和 Martin 在 1952 年开发了气、液色谱法。自那时以来，色谱法已发展到能够分离混合的气体。因此，日美等国研究使用气相色谱仪来分析气体，并在分析油面游离气体的同时，基于设备内部潜伏性故障阶段，分解气体大部分溶于油中的原理，亦分析油中溶解气体，以利于发现设备内部早期故障。

表 1-1 根据气体颜色判别故障

| 气体颜色 | 灰色         | 黄色        | 白色     |
|------|------------|-----------|--------|
| 故障判别 | 油的分解（油中电弧） | 木支撑等木材的损伤 | 绝缘纸的损伤 |

变压器油中溶解气体分析（DGA）技术，包括从变压器中取出油样，再从油中取出溶解气体，用气相色谱分析该气体的成分和含量，判定设备有无内部故障，诊断其故障类型，并推定故障点的温度、故障能量等。这一方法亦称为油中溶解气体分析诊断技术。

我国于 20 世纪 60 年代中期对变压器油中溶解气体分析进行了研究，并取得了一定的成果。20 世纪 70 年代初，开始了气相色谱法应用于变压器潜伏性故障的检测，迄今为止，该方法已广泛应用。作为实验室气相色谱分析技术的补充和发展的变压器油中溶解气体的在线监测技术，也取得了显著的进展。特别是在制定和应用 SD 187—1986《变压器油中溶解气体分析和判断导则》的过程中，积累了丰富的实践经验。在此基础上，制定了现行的 DL/T 722—2000《变压器油中溶解气体分析和判断导则》，代替 SD 187—1986。2001 年，DL/T 722—2000 导则被国家质监局颁布为国家标准，即 GB/T 7252—2001《变压器油中溶解气体分析和判断导则》。

实践表明，油中溶解气体分析技术对保证电力系统安全可靠运行有较大的作用。且分析方法简单，速度快。因此，20 多年来，该方法应用广泛，已积累了许多实践经验，特别是改进取样、脱气和分析技术的同时，在油中溶解气体分析数据的解释和判断方法方面都取得了很大的进展。

## 1.2 变压器绝缘材料的化学组成

油浸变压器的绝缘材料主要是绝缘油和油浸纸。绝缘油是天然石油经过蒸馏、精炼而获得的一种矿物油。它是由各种碳氢化合物所组成的混合物，碳、氢两元素占其全部重量的 95%~99%，其他为硫、氮、氧以及极其少量的金属元素等。石油基碳氢化合物有烷烃、环烷烃、芳香烃和烯烃等。

### 1.2.1 烷烃

众所周知，物质原子以化学键联系构成分子，造成物质差别的主要因素是化学键极其键合方式。

烷烃分子的碳原子之间以单键结合，是饱和烃，同系物的化学通式为  $C_nH_{2n+2}$ （ $n$  为大

于1的正整数)。分子中碳原子连成直链状的烷烃称为正构烷烃，直链上带支链的称为异构烷烃。最简单的烷烃是 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{C}_4\text{H}_{10}$ 等。

常温下， $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$  烷烃是气体， $\text{C}_5 \sim \text{C}_{17}$  烷烃是液体， $\text{C}_{18}$  以上的烷烃是固体。固体烷烃也称为石蜡。

烷烃的化学性质最不活泼，但是在高温或催化剂的作用下，可以被氧气氧化，发生断链。在无氧且加热到 $400^\circ\text{C}$ 以下时，烷烃分子将断裂，亦称烷烃裂化。裂化将生成小分子烷烃和烯烃。烷烃在无氧且加热至 $700^\circ\text{C}$ 以上时，会发生深度裂化（或称裂解），其主要产物是低分子烯烃。所以说，在绝缘油的烃类中，烷烃的热稳定性是最差的。烷烃的抗氧化安定性比环烷烃差，但对抗氧化剂的感受性较好，它仍是作为绝缘油的良好成分。

### 1.2.2 环烷烃

环烷烃是碳原子以单键连成环状，其余价键与氢原子相结合的产物。其化学通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  ( $n \geq 3$ )。三员和四员环烷烃的化学性质比较活泼，五员以上的环烷烃的性质与烷烃相似，比较稳定。但是，它在高温、催化剂的作用下，也可被氧气氧化，生成醇、酸类产物，不过比烷烃要难些。所以说，环烷烃的热稳定性比烷烃优越。

环烷烃存在于绝缘油中能使油具有良好的介电性能及抗氧化安定性；并且，它对抗氧化剂也有良好的感受性。

### 1.2.3 芳香烃

芳香烃分子中都含有苯环。苯是芳香烃中最基本的化合物。根据分子中所含苯的数目，芳香烃分为单环和多环两大类。单环芳香烃包括苯及苯的同系物等。多环芳香烃有苯环之间以一单键相连的联苯类；以苯环取代了脂肪烃分子中的氢原子的多苯代脂肪烃类；以及两个或两个以上苯环彼此共用两个相邻碳原子连接起来的稠环芳香烃类等。

芳香烃比烷烃和环烷烃的化学性质都活泼些。在一定条件下，芳香烃加氧可生成相应的环烷烃。多环芳香烃易被氧化生成酸及胶状物等。芳香烃的苯环在 $1000^\circ\text{C}$ 以上时才可开环分解，其热稳定性最好。它在绝缘油中起到天然抗氧化剂的作用，有利于改善油的抗氧化安定性与介电稳定性，并具有吸气性能，对改善绝缘油的析气性有重要的作用。但是，油中芳香烃成分太多时，将使油的安定性变差；因此，使绝缘油氧化最少且无析气性的芳香烃含量即为最佳含量。

### 1.2.4 烯烃

石油原油中几乎没有烯烃，但它在石油高温裂解过程中会大量产生。烯烃的特征是分子中含有碳碳双键 $\text{C}=\text{C}$ ，是一种不饱和烃，其化学通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n}$ 。最简单的烯烃是 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6$ 等。

常温下， $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$  烯烃是气体， $\text{C}_5$  以上是液体，高分子烯烃是固体。烯烃化学性质活泼，可与多种物质发生反应。

此外，绝缘油中一般不含炔烃，但在电弧作用下，油的分解产物中会有低分子炔烃，如乙炔。炔烃的化学通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ，它的碳碳之间存在三键 $\text{C}\equiv\text{C}$ ，也是不饱和烃，化学性质也比较活泼。如果绝缘油中存在烯烃和炔烃，将会大大降低其抗氧化能力。因此，在绝缘油精制过程中，应尽量将其除去。

上述烃类在绝缘油中并不是单独存在的，而是2种或3种烃类结合成一个分子（见图1-1）。

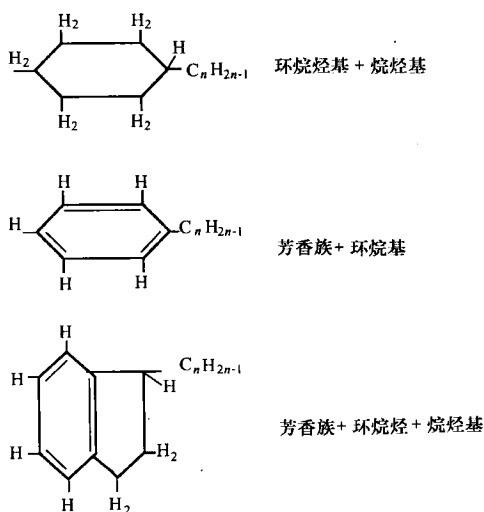


图 1-1. 碳氢化合物结合的实例

通常人们所称的环烷烃系矿物油和烷烃系矿物油，也并非严格地由环烷烃化合物或烷烃化合物分别组成。表 1-2 为这两种矿物油的成分对比。

表 1-2 矿物油的成分对比

| 成分   | 油的种类  |       |
|------|-------|-------|
|      | 环烷烃系  | 烷烃系   |
| 环烷烃环 | 41.9% | 25.0% |
| 烷烃链  | 46.2% | 61.4% |
| 芳香族环 | 11.9% | 13.6% |

注 表中数值表示各成分中碳原子数的百分比。

从表 1-2 可以看出，即使称为环烷烃系矿物油，其中含环烷烃化合物的比例也不过只有 40% 左右。

一般新变压器油的分子量在 270~310 之间变化，每个分子的碳原子数在 19~23

之间，其化学组成通常包含 50% 左右的烷烃、10%~40% 的环烷烃以及 5%~15% 的芳香烃。表 1-3 为部分国产绝缘油成分分析的实例。

表 1-3 部分国产绝缘油成分分析实例

| 油种及厂家     | 芳烃 (C <sub>A</sub> %) | 烷烃 (C <sub>P</sub> %) | 环烷烃 (C <sub>N</sub> %) |
|-----------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| 新疆独炼 45 号 | 3.30                  | 49.70                 | 47.00                  |
| 新疆独炼 25 号 | 4.56                  | 45.38                 | 50.06                  |
| 兰炼 45 号   | 4.46                  | 45.83                 | 49.71                  |
| 兰炼 25 号   | 6.10                  | 57.80                 | 36.10                  |
| 东北七厂 25 号 | 8.28                  | 60.46                 | 31.26                  |
| 天津大港 25 号 | 11.80                 | 24.50                 | 63.70                  |

当充油电气设备内部发生故障时，故障所释放出的能量将使绝缘油裂解，产生一些低分子烃类气体。表 1-4 列举了这些烃类气体的化学结构式和常用符号。

表 1-4 烃类气体的化学结构式和常用符号

| 类别    | 烷 烃   |                               |                               | 烯 烃   |                               | 炔 烃   |
|-------|---|-------------------------------|-------------------------------|---|-------------------------------|---|
| 化学通式  | C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>  |                               |                               | C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>  |                               | C <sub>n</sub> H <sub>2n-2</sub>                |
| 定义    | 无双键的饱和烃   |                               |                               | 有双键的不饱和烃  |                               | 有三键的不饱和烃  |
| 结构式举例 | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ (乙烷) |                               |                               | $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\   \quad   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad   \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ (乙烯) |                               | $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ (乙炔) |
| 名称    | 甲烷  | 乙烷                            | 丙烷                            | 乙烯  | 丙烯                            | 乙炔  |
| 分子式   | CH <sub>4</sub>   | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>   | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>                   |
| 常用符号  | C <sub>1</sub>  | C <sub>2</sub>                | C <sub>3</sub>                | C <sub>2</sub>  | C <sub>3</sub>                | C <sub>2</sub>                                  |

### 1.2.5 绝缘纸的化学组成

绝缘纸、绝缘纸板等都以木浆为原料，从化学组成来说，是由纤维素、木质素、半纤维素及各种微量金属等物质所组成的，其中主要成分是纤维素，是由未漂硫酸盐纤维经造纸而成。电气设备用的绝缘纸是尽量除去极性物质的高质量纸，其杂质如木质、糖类、无机盐等的总量不超过百分之几。绝缘纸的主要成分是 $\alpha$ -纤维素，它是由葡萄糖基借1-4配糖键联结起来的聚合度达2000的链状高聚合碳氢化合物，其化学通式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，其分子结构式如图1-2所示，其中 $n$ 为聚合度。分析单个葡萄糖单元可知，它含有1个 $\alpha$ 氢氧根，2个 $\beta$ 氢氧根。这2个 $\beta$ 氢氧根正是纤维素有可能形成水的潜在根源。同时，这些氢氧根又是可能被各种极性分子吸附包围的中心。这两个特性正是纤维素易受破坏，即易发生热降解、氧化降解和水降解的内在根本原因。

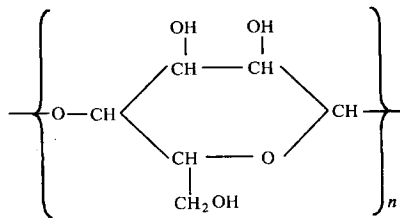


图1-2 纤维素分子结构式

绝缘纸的第二种重要成分是半纤维素，它是聚合度小于200的碳氢化合物。少量半纤维素易生成氢键，对增加纤维的机械强度起决定性的作用。但它的含量超过10%时，机械强度反而会下降。

木材中纤维素的含量达40%~80%，其余包括一些杂质，其中有木质素，它的纤维彼此键合牢固。这些物质与其他杂质必须要以各种化学方法从单纤维中分离出来并漂洗掉，但是，这种化学过程一定不能侵蚀纤维本身。从图1-2所示的结构式可知，纤维素分子主链中是含有六节环的线型高分子化合物。如上所述，它含有氢氧根，即羟基（—OH）。每一链节中有3个羟基得以生成氢键。由于长链互相之间的氢键引力和摩擦力，使纤维素有很大的强度和弹性，即机械性能良好。

绝缘纸纤维长度可达1~4mm，平均聚合度（DP）约1000~1200，其机械强度很高。当绝缘纸或纸板极度老化时，其平均聚合度将下降至250左右，此时也就无多少剩余的机械强度了。实测结果表明，当平均聚合度达到300左右时，油中糠醛浓度很高，达5mg/L以上，其绝缘纸已经严重脆化。

纤维素耐油和不溶，宏观结构纤维呈管状，纤维之间呈多孔状，因此具有透气性、吸湿性和吸油性。未浸油时，它的击穿电场强度、机械强度和耐热性均不高，但浸油后，电性能非常良好。

## 1.3 油纸绝缘材料热分解产气的模拟试验结果

如1.2节所述，经过精炼的绝缘油中，不含低分子烃类气体。但变压器在运行中，绝缘油如受到高温作用，可分解产生二氧化碳、低分子烃类和氢气等，这已为许多绝缘油热分解模拟试验所证明。例如，日本的山冈道彦将绝缘油局部加热到230~600℃时，其分解产气结果如表1-5所示。

表1-5所示结果是把2mL油在1~2s内，滴入加热到规定温度的容器中，经10min后的气体分析值。由表1-5可知，在300℃以下，只产生少量的二氧化碳；400℃时，除产生二

氧化碳外，还有相当量的甲烷；当温度在 500℃ 以上时，则产生大量的低分子烷烃和烯烃以及氢气。这些气体的数量随着温度的上升而急剧地增加，日本的木下仁志等进行的模拟试验也有类似的结果。

表 1-5 局部加热到 230~600℃ 时绝缘油分解产气结果 (×10<sup>-1</sup> mg/g 油)

| 气体的种类 | 230℃ | 300℃ | 400℃ | 500℃  | 600℃  |
|-------|------|------|------|-------|-------|
| 氢     | —    | —    | —    | 1.52  | 3.20  |
| 甲烷    | —    | —    | 0.42 | 42.58 | 58.48 |
| 乙烷    | —    | —    | —    | 0.45  | 26.01 |
| 乙烯    | —    | —    | —    | 0.17  | 32.47 |
| 丙烷    | —    | —    | —    | 1.18  | 2.08  |
| 异丁烯   | —    | —    | —    | 3.26  | 6.97  |
| 二氧化碳  | 0.17 | 0.22 | 2.19 | 0.67  | 0.28  |
| 其他    | —    | —    | —    | 0.96  | 2.25  |

纤维素热分解作用所产生的物质如表 1-6 所示。这种作用主要产生水、二氧化碳、一氧化碳和焦炭。温度和氧对纤维素热分解起主要作用，水分极大地加速其分解，金属触媒也对这种热分解有加速作用。

表 1-6 纤维素热分解产物 (470℃)

| 分解产物   | 水    | 醋酸   | CO <sub>2</sub> | CO   | 丙酮   | 焦油   | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | 焦炭    | 其他有机物质 |
|--------|------|------|-----------------|------|------|------|-----------------|-------------------------------|-------|--------|
| 质量 (%) | 35.5 | 1.40 | 10.40           | 4.20 | 0.07 | 4.20 | 0.27            | 0.17                          | 39.59 | 4.20   |

V·H·Howe, L·Mascey, A·C·Mwilson 等分析了绝缘油、纸板和酚醛树脂由于电弧分解产生的气体，其结果如表 1-7 所示。表 1-7 中纯油的分解情况是利用铜—铜、铜—钢和钢—钢高压电极之间充入绝缘油而得到的。未发现因电极之不同而有差别，并且对于各种精炼度的环烷烃和烷烃系列的油（如无特殊说明，本书中提到的油均指绝缘油）也几乎得到了相同的数值。

表 1-7 电弧使油和固体绝缘分解产生的气体 (体积%)

| 气体种类   | 氢     | 乙炔    | 甲烷   | 乙烯   | 一氧化碳  | 二氧化碳 | 氧   | 氮    |
|--------|-------|-------|------|------|-------|------|-----|------|
| 纯油     | 57~74 | 14~24 | 0~3  | 0~1  | 0~1   | 0~3  | 1~3 | 2~12 |
| 纸板和油   | 41~53 | 14~21 | 1~10 | 1~11 | 13~24 | 1~2  | 2~3 | 4~7  |
| 酚醛树脂和油 | 41~54 | 4~11  | 2~9  | 0~3  | 24~35 | 0~2  | 1~3 | 2~6  |

对纸板来说，是把纸板浸渍于绝缘油中，在其表面放置铜电极，通入电压 500V、电流 2A，在 60s 内使之发生电弧时的气体分析值。对于不同种类的纸板和纸都得到了大体相同的数值。

关于酚醛树脂，对于纸基材酚醛和甲醛树脂，使用与纸同样的方法进行了试验。纸板需 60s，酚醛和甲醛只需 5s，即可得到分析所需的气体。

从表 1-7 可知，电弧使纯油分解时，大部分是氢气和乙炔。纸板和酚醛树脂分解时，虽然也产生氢和乙炔，但是产生一氧化碳的量较多。由此可以与纯油分解的情况区别开来；此外，纸板与纯油分解的情况相比，乙炔的含量没有变化，但酚醛树脂分解时，乙炔的含量减少，而一氧化碳的含量增加了。





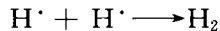
与碳化等反应，生成某些氧化产物及其缩合物——油泥，产生氢及低分子烃类气体和固体 X 腊等。这一过程即称为油的劣化。

绝缘油劣化反应过程如下

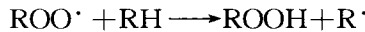


式中： $e$  为作用于油分子  $RH$  的能量； $R\cdot$  和  $H\cdot$  分别为  $R$  和  $H$  的游离基（游离基是极其活泼的基团）。

以上游离基与油中的氧作用生成更活泼的游离基——过氧化基，即



过氧化基继续对烃类作用，生成过氧化氢，即

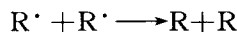
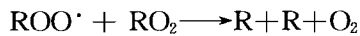


这里所生成的过氧化氢也是极不稳定的，它可分解成两个游离基，即  $ROO\cdot$  和  $OH\cdot$ ，使氧化反应继续下去。这种以游离基为活化中心的反应就称为链式反应。一旦劣化开始，在有游离基存在的情况下，即使外界不供给什么能量也能把反应自动持续下去，且反应速度越来越快。只有加入抗氧化剂（惰性基团）使反应链断裂，氧化反应才得以终止。试验证明，绝缘油未加抗氧化剂时产气速率若为 100%，则有抗氧化剂时的产气速率仅为 26.9%。这就证明，抗氧化剂对链式反应是有抑制作用的。

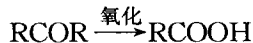
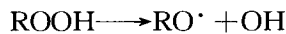
上述  $ROO\cdot$ 、 $R\cdot$  也会继续发生如下反应



或

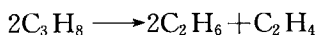
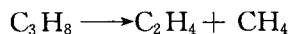


过氧化物再经如下反应



即最终生成醇（ $ROH$ ）、醛（ $RCHO$ ）、酮（ $RCOR$ ）、有机酸（ $RCOOH$ ）等中间氧化物，并生成  $H_2O$ 、 $CO_2$  以及氢和碳链较短的低分子烃类。

此外，在无氧气参加反应时， $RH$  也会生成低分子烃类，如以  $C_3H_8$  为例：



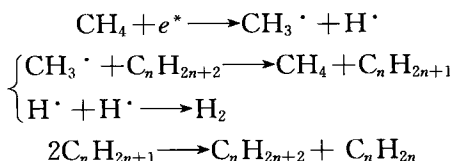
绝缘油在受高电场能量的作用时，即使温度较低，也会分解产气。表 1-10 为 25~30℃ 时在 130kV/cm 的电场作用下绝缘油的产气成分。绝缘电劣化产气机理，仍基于电场能量使油中发生和发展游离基链式反应的理论，在绝缘油中溶解的气体在电场作用下将发生游离。气体游离过程中要释放出高能电子，它与油分子发生碰撞，有可能击断 C—H 或 C—C 键，把其中的 H 原子或  $CH_3$  原子团游离出来，形成游离基，促使产生二次气泡，若以  $e^*$  表



示电场能量，则

表 1-10 25~30°C 时在 130kV/cm 电场作用下绝缘油的产气成分 (体积%)

| 编号 | CH <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> | C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> |
|----|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1  | 3.3             | 1.7                           | 1.9                           | 3.0                           |
| 2  | 2.2             | 1.4                           | 2.3                           | 2.4                           |
| 3  | 3.72            | 1.01                          | 1.61                          | 1.42                          |



上述反应只要电场能量足够即可发生，其产气速率取决于化学键强度：强度越高，产气速率越低。同时，产气速率亦与电场强弱和液相表面气体的压力有关。这可以用经验关系式描述为

$$\frac{dp}{dt} = k(u - u_s)^n p^\gamma \quad (1-2)$$

式中： $\frac{dp}{dt}$  为产气速率； $k$  为常数， $k=0.06$ ； $u$  为工作电压 (kV)； $u_s$  为析气时起始电压，一般为  $(3 \pm 0.5)$  kV； $p$  为油面气体压力； $n$  为常数， $n=1.82$ ； $\gamma$  为常数， $\gamma=0.16$ 。

如上所述，在热、电、氧的作用下，绝缘油劣化过程是按游离基链式反应进行的，其反应历程十分复杂。反应速度随着温度的上升而增加，氧和水分的存在及其含量高低对反应影响很大，且铜和铁等金属亦起触媒作用，使反应加速。老化后所生成的酸和 H<sub>2</sub>O 及油泥等对油的绝缘特性的危害是很大的。

#### 1.4.2 绝缘纸分解机理

运行中变压器的绝缘纸的分解机理相当复杂，它是多种外界因素，如温度、水分、氧和金属触媒等导致的多种分解过程综合作用的结果，通常分为热降解、氧化降解和水降解三种，且三种降解是同时发生的，绝非单一降解过程所致。

##### 1.4.2.1 热降解

绝缘纸的热降解是纤维素和半纤维素及木质等的同时分解。从纤维素分子结构可知，绝缘纸的热降解是由 1-4 配糖键断裂所引起的。分解反应初期是纸中  $\alpha$ -纤维素（分子结构中 OH 基处同侧）进行零次反应，其活化能为 39.2~39.5kcal。分解终止时，是半纤维素和木质素进行一次反应，活化能减小为 22~23kcal（日本藤田）或 33.5~34.0kcal（E·J·Murphy）。

仅就热降解而言，在没有氧化剂和水分的条件下，若对纤维素加热，当温度达到 200°C 时，纤维素的配糖键即趋于破坏，葡萄糖键断开，产生单个葡萄糖、水分、CO、CO<sub>2</sub> 等（见图 1-3）。当温度大于 200°C 时，还伴有其他反应发生。其反应最终除主要生成 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub> 和 CO 外，还有醛类、酮类和有机酸，如呋喃甲醛（糠醛）、5-羟甲基糠醛以及糠酸等。

##### 1.4.2.2 氧化降解

纤维素对氧化是十分敏感的，其氧化产物特别依赖于氧化剂的性质和 pH 值，强酸和强

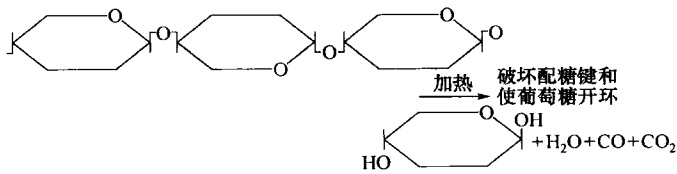


图 1-3 纤维素降解

碱都会加速其氧化。氧与纤维分子中的碳原子反应生成酸和醛类，且产生水、CO、CO<sub>2</sub>等，葡萄糖上的伯醇基（—CH<sub>2</sub>OH）很容易被氧化生成醛基，醛基再氧化而生成羧基。羧基极不稳定，易被氧化成羰基（醛基性的）和羧基（酸基性的），进一步使配糖键变弱而引起链断裂（见图 1-4）。变压器油中溶解的空气中的氧气是促使纤维氧化的因素之一，尤其重要的是，绝缘油与氧接触，加速油老化，其产物中的过氧化氢和有机酸是纤维素氧化降解的更主要的因素。所以变压器油净化时，不仅应除去水分，而且应除去和控制油中溶解的气体总量及其老化产物。

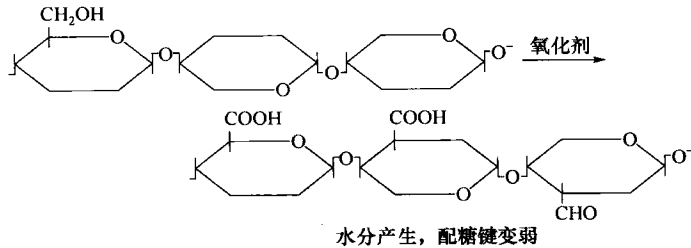


图 1-4 纤维素氧化降解

#### 1.4.2.3 水和酸降解

水和酸破坏配糖键，产生游离的葡萄糖（见图 1-5）。水分是纤维素最强烈的降解剂，绝缘纸中含水量越大，纤维素水降解的速度越快。油中的酸会使配糖键断裂的活化能降低，对纤维素水降解起着加速作用。油纸绝缘受潮与纤维素热降解和氧化降解所产生的水，以及变压器油老化产物中的酸性成分都会促进水降解的发生。

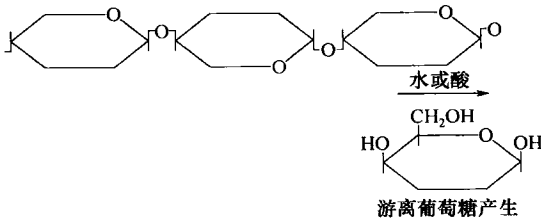


图 1-5 纤维素水和酸降解

这就是说，绝缘油中的水分和酸性物对绝缘纸老化过程是有不可忽视的催化作用的。如油中糠醛达到 4mg/L 的变压器，固体绝缘已极度老化，若油中含水量较高，当换成新油后，则老化速率将明显减缓。换油后，继续加强监视，其结果表明，在 400 台变压器中，每年只需检修 1~2 台，就可以确保全部变

压器正常运行。这是由于换油后油中水分和酸性物质被去掉了，削弱了固体绝缘在高温下的老化速率的缘故。

纤维素在老化的过程中，以上 3 种类型的降解在运行变压器固体绝缘中是同时发生的，