

变压器油中气体 分析诊断与故障检查

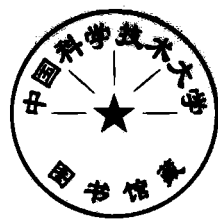
操敦奎 编著



中国电力出版社
www.cepp.com.cn

变压器油中气体 分析诊断与故障检查

操敦奎 编著



中国电力出版社
www.cepp.com.cn

内 容 提 要

本书对变压器油/纸绝缘材料的化学组成和分解产气机理以及气体在油中的举动、气相色谱分析的基本知识、充油电气设备油中溶解气体分析的方法、设备内部状况诊断的方法、利用油中气体分析检出设备内部故障及其产生的原因等均作了较系统的介绍。

本书的特点是把油化分析技术和绝缘监督工作有机地结合起来,为油中溶解气体分析数据的解释与设备常见故障的联系提供了有益的经验。

作者在利用油中溶解气体分析诊断充油电气设备内部故障方面,就检测、追踪、诊断、处理的方法,提出了不少新的见解,特别是改良电协研法、HAE三角图法和某些定量判断公式及经验数据,对变压器维护管理较为适用。特别是改良电协研法已被 DL/T 722—2000《变压器油中溶解气体分析和判断导则》推荐为设备内部故障诊断的主要方法,并正式更名为“改良三比值法”。

本书内容丰富,切合实际,叙述条理清楚,深入浅出。适合于电力部门从事油中气体分析、电气运行、维护、检修、试验的技术人员和工人,充油电气设备制造厂家和工矿企业动力部门的有关人员学习和参考,也可供电力变压器维护人员培训和大专院校有关专业作教学参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

变压器油中气体分析诊断与故障检查/操敦奎编著. — 北京:中国电力出版社, 2005

ISBN 7-5083-2649-0

I. 变… II. 操… III. 变压器油—气体分析—应用—变压器故障—故障诊断, IV. 744.07

中国版本图书馆CIP数据核字(2005)第005059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

*

2005年2月第一版 2005年2月北京第一次印刷
787毫米×1092毫米 16开本 11.25印张 251千字
印数 0001—5000册 定价 20.00元

版 权 专 有 翻 印 必 究

(本书如有印装质量问题,我社发行部负责退换)

序

国家电力工业的迅速发展说明全国发、输、配电的容量在不断增加,电力系统在日益扩大。当然所用的电气设备也愈来愈多,确保电力系统的安全运行,对整个国民经济的发展至关重要。为此,要加强对设备运行状态的监测,及时查出内部的早期故障,防止事故于未然。在各种电气设备中,变压器等充油电气设备是重要的组成部分。除了与其他设备一样可以通过一些相同的方法检查其性能外,利用对变压器油中溶解气体的分析检测变压器等内部故障,是这类设备绝缘监测的特点。这种方法的优点是毋需变压器等被监测设备停止运行,可在内部故障的初期就查明正在发展中的缺陷,发现不少用其他方法难以查出的隐患,实现状态检修。因而变压器油中气体分析成了对变压器等充油设备内部工作状态监测的重要而有效的手段。

因此,近30年来,我国电力行业已广泛地应用了这项检测技术,并积累了很多丰富的经验。本书较全面地反映了我国在这项技术方面的应用和发展状况。

本书围绕我国 DL/T 722—2000《变压器油中溶解气体分析和判断导则》的要求,从理论到实践,对于利用变压器等充油电气设备油中溶解气体分析数据,诊断充油电气设备内部故障的方法,作者根据自己的实测数据和分析提出了不少自己的独到见解,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。这些成果不仅仅反映了作者的多年经验,同时也是对我国在发展这项检测技术方面有意义的贡献。

本书作者操敦奎先生在湖北省电力试验研究院从事高压试验工作多年,对变压器非电量检测技术的开发和应用作了大量的工作,积累了许多实测数据和经验,是我国最早开发应用变压器油中溶解气体分析技术的工作者之一,也是我国 SD 187—1986《变压器油中溶解气体分析和判断导则》的主要起草人之一。他在自己工作的基础上对原有的电协研法不当之处进行了改进,提出了一个改进的三比值法即“改良电协研法”,多年来,该方法已在国内广泛应用,并已列入我国 DL/T 722—2000 中,推荐为充油电气设备内部故障诊断的主要方法,在 DL/T 722—2000 中正式命名为“改良三比值法”。

由于本书是在作者多年的钻研和实践的基础上编写的,内容丰富具体,在原理和概念的叙述上明确清晰,对故障诊断和仪器操作维护都有具体介绍,使读者能够“学以致用”。我希望也相信该书的出版能为从事变压器维护管理工作人员和高压试验、油化试验的工作人员提供有益的帮助。

姚宗幹 二〇〇四年十月

前 言

利用绝缘油中溶解气体分析,检测充油电气设备内部早期故障,已经成为变压器等充油电气设备绝缘监督的一个重要手段。特别是这类检测技术可以在设备不停电时进行,因此可以定期地对运行中的设备的内部状况进行诊断,确保设备的安全可靠运行,以便对设备由定期维修方式转变成内部状态预知维修方式。这在实践中已充分地显示了较大的经济效益。

二十多年来,国内利用油中溶解气体分析技术对充油电气设备,特别是电力变压器内部早期故障的诊断,积累了很丰富的经验,发表了不少有价值的论文。

但是,到目前为止,尚没有一本较全面、系统、深入地介绍这方面内容的书籍出版,甚至一些大专院校的有关专业的教材中也很少涉及这方面的内容。这就使得从事变压器维护管理工作的技术人员一直缺乏这方面的学习和参考资料。本书就是为适应这种需要而编写的。

本书从理论到实践较系统地介绍了变压器油/纸绝缘材料的化学组成及其分解产气的模拟试验、热力学研究和产气的机理、油中溶解气体含量与变压器内部故障类型的关系以及气体在变压器油中的举动;从实用性出发简述了气相色谱法的基本知识和仪器的使用维护;介绍了油中溶解气体分析方法,即取样、脱气,适用色谱流程和分析数据处理等全过程,并较全面地分析介绍了变压器油中溶解气体分析的一整套诊断程序和方法,包括有无故障的判定,故障类型、状态和严重性的诊断以及综合诊断和故障处理措施等。书中对国外围绕油中溶解气体分析数据解释方面的研究成果作了较全面的介绍,并对国外的某些诊断方法也作了较客观的评价。

本书初稿曾在国内作为内部资料进行过交流,并被电力部门的有关培训中心作教材之用。书中提出的一些经验数据、经验公式和新的诊断方法已在国内广泛应用,并为不少公司和大专院校开发专家系统所采用。特别是作者提出的改良电协研法(三比值法)不仅在现场得到了广泛的应用,而且已被 DL/T 722—2000《变压器油中溶解气体分析和判断导则》推荐为设备内部故障诊断的主要方法,并正式命名为“改良三比值法”。

本书的特点是把油化分析技术和绝缘监督工作有机地结合起来。书中结合油中溶解气体分析结果,介绍了充油电气设备常见的内部故障,并对这些故障易于发生的部位进行了概述。作者希望把大量的油中溶解气体分析的结论与实际查证设备内部的故障联系起来,如同医生的“病案”,可以丰富我们的现场诊断、处理经验,以便有助于弥补油中溶解气体分析技术不能判断设备内部故障部位的缺陷,为油中气体分析工作者进行故障诊断时,对设备作出指导性的内部检查结论,提供一些有益的参考经验。

本书在编写过程中曾得到贾瑞君高级工程师的不吝赐教,并参考了国内许多同行的优秀论文、资料,在此特向诸位致以由衷的谢意!

本书适用于在电力系统中从事油中溶解气体分析、电气运行、维护、检修、高压试验

的技术人员和工人阅读，对充油电气设备制造厂家质检技术人员以及工矿企业动力部门的有关技术人员，也是一本可供学习和参考的资料，并可供电力变压器维护人员培训和大专院校有关专业作为教学参考资料。

由于本人水平有限，经验不足，书中谬误之处定然不少，敬请读者批评指正。

编者

2004年8月

目 录

序 前言

1 变压器油中溶解气体分析的原理	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	8
1.5 绝缘油分解产气的热力学研究结果	10
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含量	17
1.9 正常少油设备油中溶解气体的含量	20
1.10 变压器内部故障类型与油中气体含量的关系	23
2 气相色谱法的基本概念	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	44
2.6 操作条件的选择	48
2.7 定性定量方法	51
3 油中溶解气体分析方法	55
3.1 分析的气体对象	55
3.2 适用气相色谱仪及其流程	56
3.3 检测周期和对分析结果的要求	58
3.4 取样	61
3.5 从油中脱出溶解气体	66
3.6 脱气率的测定	71
3.7 利用气相色谱仪进行气体分析	74
3.8 数据处理	76
3.9 油中溶解气体在线监测技术	80

4	设备内部故障诊断技术	84
4.1	故障诊断步骤	84
4.2	有无故障的判断	85
4.3	故障严重程度诊断	87
4.4	故障类型诊断	89
4.5	故障状况诊断	99
5	关于诊断问题的研究	106
5.1	测定油中总气量和氧气含量对故障诊断的作用	106
5.2	气体继电器动作原因的判别	107
5.3	固体绝缘材料热分解判断	110
5.4	防止少油设备爆炸的有关问题	113
5.5	综合诊断和故障处理措施	115
5.6	故障诊断时的注意事项	120
6	充油电气设备内部常见故障	125
6.1	电力变压器内部的常见故障	125
6.2	少油设备内部常见故障	129
6.3	防止充油电气设备绝缘受潮故障	131
6.4	变压器铁芯故障的检测	134
6.5	典型故障诊断实例	137
附录 1	国内外有关诊断方法汇集	144
1.1	国外有关正常变压器油中气体极限值判据	144
1.2	IEEE 57.104—1991 判断法	144
1.3	LCIE 判断法	145
1.4	气体图形法	147
1.5	道奈堡 (Dörnenburg) 判断法	147
1.6	大卫斯 (Davies) 三角元素法	147
1.7	杜威 (Duval) 法	148
1.8	坐标法 (简化杜威法)	149
1.9	德国四比值法	149
1.10	改良罗杰斯法	150
1.11	电协研法 (日)	150
1.12	溶解气体解释表	151
1.13	气体比值的图示法	152

1.14	Lagorejer 判断法	153
1.15	GE 两比值法	154
▶ 附录 2	气相色谱仪维护和检修	155
2.1	气相色谱仪的使用维修	155
2.2	气相色谱仪的故障检查及排除	157
2.3	部分异常基线的分析	162
▶ 附录 3	设备档案卡片格式	169
参考文献		171

变压器油中溶解气体分析的原理

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，防止事故于未然，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内部故障。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，影响检测的准确性。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。若存在潜伏性过热或放电故障时，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。

大家知道，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_2 达4.1%、 C_2H_2 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。虽然也可按表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性气体成分。此方法简便，直至20世纪50年代初，英国还对其加以改进，推广应用。但因它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。

表 1-1

根据产生气体的颜色判别故障

气体颜色类别	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

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。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,以便有利于发现设备内部早期故障。

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,并取得了一定的成绩。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检测,迄今为止,已广泛推广应用。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,累积了丰富的实践经验。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。

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,二十余年来,该方法应用广泛,已累积了许多实践经验,特别是在改进取样、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

大家知道,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及其键合方式。

烷烃分子的碳原子之间以单键结合,其余的价键都与氢结合,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叫正构烷烃,直链上带支链的叫异构烷烃。最简单的烷烃是 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_4H_{10} 等。

常温下, $C_1 \sim C_4$ 烷烃是气体; $C_5 \sim C_{17}$ 烷烃是液体; C_{18} 以上的烷烃是固体。固体烷烃

也叫做石蜡。

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°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°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化合物。其化学通式为 C_nH_{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该油具有良好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。芳香烃根据分子中所含苯的数目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°C 以上时才可开环分解，其热稳定性最好。它在绝缘油中起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 C_nH_{2n} 。最简单的烯烃是 C_2H_4 、 C_3H_6 等。

常温下， $\text{C}_2 \sim \text{C}_4$ 烯烃是气体， 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，油的分解物产物中会有低分子炔烃，如乙炔。炔烃的化学通式为 $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ ，它的碳碳之间存在叁键 $\text{C}\equiv\text{C}$ ，也是不饱和

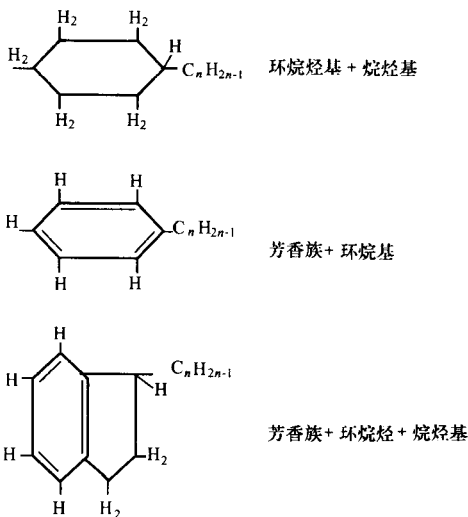


图 1-1 碳氢化合物结合的实例

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，应尽量除去。

上述烃类在绝缘油中并不是单独存在的，而是两种或三种烃类结合成一个分子（如图 1-1）。

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 为这两种矿物油成分的例子。从这个例子可以看出，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。

表 1-2 矿物油成分对比

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。

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，其化学组成至少包含 50% 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 _A %)	烷烃 (C _p %)	环烷烃 (C _N %)
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 25 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

类 别	烷 烃			烯 烃		炔 烃
化学通式	C_nH_{2n+2}			C_nH_{2n}		C_nH_{2n-2}
定 义	无双键的饱和烃			有双键的不饱和烃		有叁键的不饱和烃
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_4	C_2H_6	C_3H_8	C_2H_4	C_3H_6	C_2H_2
常用符号	C_1°	C_2°	C_3°	$\text{C}_2 =$	$\text{C}_3 =$	$\text{C}_2 \equiv$

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。它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 α -纤维素，它是由葡萄糖基借 1-4 配糖键连结起来的聚合度达 2000 的链状高聚合碳氢化合物，其化学通式为 $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ，结构式如图 1-2 所示。其中 n 为聚合度。绝缘纸的第二种重要成分是半纤维素，它是聚合度小于 250 的碳氢化合物。纸纤维长度可达 1~4mm，平均聚合度 (Dp) 约为 1300 左右。目前国内外还没有绝缘纸寿命终止的标准，一般认为，极度老化以致寿命终止的绝缘纸的平均聚合度约为 200 左右。我们的实测结果表明，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。

从图 1-2 所示的结构式可知，纤维素分子呈链状，是主链中含有六节环的线型高分子化合物，含有羟基，即每一链节中有三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。

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。

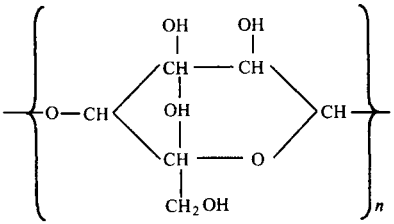


图 1-2 纤维素分子结构

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、低分子烃类气体和氢气等。这已为许多绝缘油热分解模拟试验所证明。例如，日本山冈道彦将绝缘油局部加热到 230~600℃ 时，其结

果如表 1-5 所示。

表 1-5 230 ~ 600℃局部加热时绝缘油分解的气体 ($\times 10^{-1}$ 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

这一结果是把 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, 日本木下仁志等所进行的模拟试验也有类似的结果。

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 (温度 470℃) 产物

分解产物	水	醋酸	CO ₂	CO	丙酮	焦油	CH ₄	C ₂ H ₄	焦炭	其他有机物质
重量 (%)	35.5	1.40	10.40	4.20	0.07	4.20	0.27	0.17	39.59	5.20

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,酚醛和甲醛树脂只需 5s 的时间,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。

众所周知,电场集中所引起的放电现象,依其放电能量和放电形态而不同,除高能量的电弧放电之外,还有低能量的火花放电和局部放电等现象。日本平林庄司等的实验研究表明,放电能量小于 $2 \times 10^{-8} \text{C}$ 时,为脉冲状局部放电,此时,油中产气量约与平均放电电荷量成正比例。若这时放电不涉及固体绝缘材料,则主要是产生氢气和甲烷。平林等还指出,当放电量大于 $2 \times 10^{-8} \text{C}$ 时,将转变为持续火花放电。这种放电极有害,它同电弧一样,产气量急增,大约与平均放电电荷量成平方的比例。当放电点附近气体的产生和溶解平衡被破坏时,将产生气泡,放电即转变为油中气泡放电,使放电激化,以至破坏绝缘。这种放电涉及固体绝缘时,亦将产生较多的一氧化碳和二氧化碳。平林等的局部放电模拟实验产气结果如表 1-8 所示。表 1-9 为我们进行的火花放电模拟实验产气的分析的结果。比较这两种放电模拟试验结果可知,局部放电与火花放电的主要区别是后者产生了大量的 C_2H_2 。

表 1-8 局部放电产生的气体 (体积%)

气体组分 放电形式	H ₂	CH ₄	CO	CO ₂
纯油中局部放电	50	45	—	5
油和纤维素中局部放电	26	54	10.5	9.5

表 1-9 火花放电产生的气体 (体积%)

气体组分 放电形式	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₂	CO	CO ₂
纯油中火花放电	77.0	4.0	18.0	无	无
油纸中火花放电	41.0	8.7	41.2	2.0	7.1

综上所述,有关变压器油纸绝缘材料与热分解气体的关系大致可以归纳如下:

- (1) 绝缘油在 300~800℃时,热分解产生的气体主要是低分子烷烃(甲烷、乙烷)和低分子烯烃(乙烯、丙烯),也含有氢气;
- (2) 绝缘油暴露于电弧之中时,分解气体大部分是氢气和乙炔,并有一定量的甲烷、乙烯;
- (3) 局部放电时,绝缘油分解的气体主要是氢气和少量甲烷。火花放电时,除此之

外, 还有较多的乙炔;

(4) 绝缘纸在 120 ~ 150℃ 长期加热时, 产生一氧化碳和二氧化碳, 且后者是最主要成分;

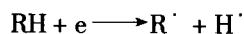
(5) 绝缘纸在 200 ~ 800℃ 下热分解时, 除产生碳的氧化物之外, 还含有氢烃类气体, CO/CO₂ 比值越高, 说明热点温度越高。

这些研究结果为我们利用变压器油中溶解气体分析数据来解释设备内部故障性质, 提供了有力的实验依据。

1.4 油纸绝缘材料分解产气的机理

绝缘油在使用过程中, 因受温度、电场、氧气以及水分和金属等的作用, 发生氧化、裂解与碳化等反应, 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 腊等等。这一过程即称为油的劣化。

绝缘油劣化反应过程如下



其中 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

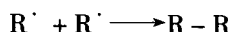


过氧化基继续对烃类作用, 生成过氧化氢物, 即



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叫做链式反应。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。实验证明, 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 $ROO^{\cdot}$ 、 $R^{\cdot}$ 也会继续反应:



过氧化物再经如下反应:

