

变压器绝缘油中 氦气组分的确认及浓度的测试

胡仕红¹, 鲁登峰²

(1. 国网四川省电力公司电力科学研究院, 四川 成都 610072;

2. 四川电力设计咨询有限责任公司, 四川 成都 610072)

摘要: 目前由于变压器安装的在线色谱仪需要用氦气等气体作为载气, 在线色谱仪工作时, 一部分氦气会溶解于绝缘油中。当采用气相色谱法测定绝缘油中溶解的甲烷、乙烯、乙烷、乙炔、氢气等故障气体时, 氦气与氢气的保留时间非常接近, 易将氦气误认为氢气, 导致测试结果错误, 给生产带来不必要的麻烦。由于基层单位对氦气浓度的测试工作尚未开展, 现对变压器绝缘油中氦气的确认及其浓度的测试方法进行阐述。

关键词: 在线色谱仪; 气相色谱法; 氦气; 氢气; 保留时间

Abstract: At present, because transformer is installed with on-line chromatograph which takes helium or other gases as carrier gas, so when on-line chromatograph is working, a part of helium is dissolved in the insulating oil. When gas chromatographic method is adopted to determine the dissolved methane, ethylene, ethane, acetylene, hydrogen and other gases in insulating oil, the retention time of helium and hydrogen is very close to each other, so it often takes helium to be hydrogen, which leads to a wrong test result. As the basic-level unit has not carried out the test of helium concentration, the determination on helium in transformer insulating oil will be described as well as the method for testing the concentration of helium.

Key words: on-line chromatograph; gas chromatography; hydrogen; helium; retention time

中图分类号: TM855 文献标志码: B 文章编号: 1003-6954(2016)02-0034-03

DOI:10.16527/j.cnki.cn51-1315/tm.2016.02.008

0 引言

利用气相色谱法测试绝缘油中溶解的甲烷、乙烯、乙烷、乙炔、氢气、一氧化碳、二氧化碳、氧气、氮气等9种气体的组分及浓度在中国已有多年的经验, 是充油电气设备出厂检验和运行过程中监督判断设备潜伏性故障的重要手段。气相色谱法测定绝缘油中溶解气体组分时, 利用保留时间对各组分进行定性; 但近年来由于变压器安装的在线色谱仪需要用氦气等气体作为载气, 当在线色谱仪工作时, 一部分氦气会溶解于绝缘油中。当采用气相色谱法测定绝缘油中溶解的甲烷、乙烯、乙烷、乙炔、氢气等故障气体时, 氦气与氢气的保留时间非常接近(氢气的保留时间仅比氦气的保留时间提前约0.05 min), 易将氦气误认为氢气, 导致测试结果错误, 给生产带来不必要的麻烦。目前各单位均采用一次溶解平衡法测试甲烷、乙烯、乙烷、乙炔、氢气等故障气体的浓度, 但由于氦气

在绝缘油中的溶解系数未知, 需采用二次溶解平衡法测试其浓度。当前各基层单位对绝缘油中氦气组分的确认及浓度的测试工作尚未开展。在此, 将对变压器绝缘油中氦气的确认及其浓度的测试方法进行阐述, 以进一步规范和提高油务人员的测试水平, 更加有效地保证设备的安全运行。

1 绝缘油中氦气的确认

如果变压器安装了在线色谱仪, 而在线色谱仪又使用了氦气作为载气。当采用气相色谱法测定绝缘油中溶解的甲烷、乙烯、乙烷、乙炔、氢气、一氧化碳、二氧化碳、氧气、氮气等9种气体时, 人工对色谱峰进行确认时, 发现样品气中某组分峰的保留时间比标准气中氦气峰的保留时间提前约0.05 min, 而样品气中其他组分峰的保留时间与标准气中其他组分峰的保留时间基本一致时, 便可以确定该绝缘油油中含有氦气。

2 测试氦气、氢气的保留时间和分离度

对油中溶解气体的气相色谱分析法,GB/T 17623-1998和GB/T 7252-2001都是采用的外标法,即用组成和浓度都已知的标准气体通过检测器后所产生峰的个数、峰的保留时间、峰的形状、峰的高度等作为参照物,将样品气体通过检测器后所产生峰的情况进行比对,对保留时间和峰形一致的认为是同一种物质。这就要求固定相与操作条件严格不变;然而在很多情况下操作条件难以绝对恒定,会导致绝对保留时间会有一些变化,同时样品的组分往往比标准气体的组分要复杂一些,在分析时往往会有重叠峰出现,系统自动识别时会将峰识别错误,因此需要人工进行识别。

当人工进行识别时,首先查看各组分峰是否完全识别,其次根据保留时间和峰形核实各组分峰是否识别正确。核实时,应将样品各组分峰的保留时间与标准气体各组分峰的保留时间进行对比;如同时增大或同时减小即变化趋势一致,同时峰形一致可以认为是同一物质。当峰形不明显怀疑有重叠峰时,应将所怀疑的峰放大进行确认。

下面以河南中分的色谱仪(2000B)为例进行说明:该系统以绝对保留时间对组分进行定性。

2012年12月7日,在试验室内,采用与某换流站及比对电业局相同的气相色谱仪,设置相同的仪器工作条件,配制了只含有氦气的气体样品,只含有氢气的气体样品,同时含有氢气、氦气的样品,测试氦气、氢气的保留时间和分离度。测试结果如表1。测试谱图见图1、图2、图3。

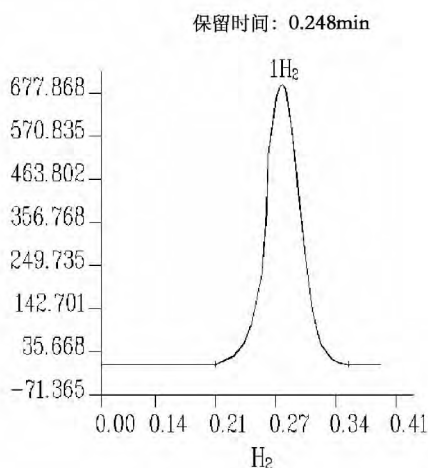


图1 氦气谱图

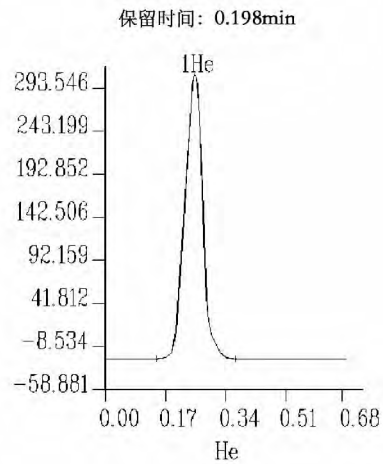


图2 氦气谱图

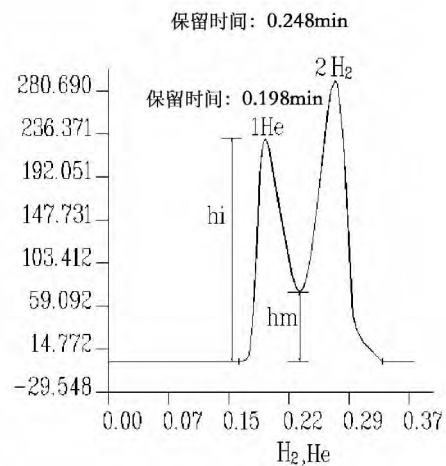


图3 氢气、氦气混合气体谱图

表1 氢气和氦气保留时间及分离度试验结果

氦气和保留时间 /min	氢气保留时间 /min	分离度 θ
0.198	0.248	0.57

$$\theta = \frac{h_i - h_m}{h_i} = \frac{186.206 - 80.733}{186.206} = 0.57$$

结论:氢气与氦气的保留时间相差约0.05 min,分离度大于0.5,满足气相色谱法定性和定量检测要求。

3 油中氦气浓度的测试

核对换流站及比对电业局实验室检测时标准气体和样品气体色谱图,发现样品气体氢气保留时间比标准气体氢气保留时间提前约0.05 min。

2012年12月18日,用换流站现场实验室气相色谱仪,对该变压器油中溶解气体含量进行检测。

表2 标准气体检测结果

标准气体浓度 L/L	取气体积/mL	峰高/mV		保留时间/min	
		测试值	平均值	测试值	平均值
1/50	1	147.922	148.140	0.248	0.247
		148.359		0.246	

表3 第1次脱气的检测结果(室温:19.5℃、大气压:96.1 kPa)

样品	脱气体积/mL	峰高/mV		保留时间/min		平衡后气体与油样的 体积比 V'_g/V'_L	平衡后氦气在 气体中的浓度/($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$)
		测试值	平均值	测试值	平均值		
A	3.2	21.859	21.048	0.244	0.244	0.086	2 841.64
		21.836		0.244			
B	3.4	21.017	21.206	0.245	0.247	0.091	2 862.97
		21.395		0.249			

表4 第2次脱气的检测结果(室温:19.5℃、大气压:96.1 kPa)

样品	脱气体积/mL	峰高/mV		保留时间/min		平衡后气体与油样的 体积比 V'_g/V'_L	平衡后氦气在 气体中的浓度/($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$)
		测试值	平均值	测试值	平均值		
A	9.1	1.818	1.850	0.247	0.245	249.76	
		1.882		0.247			
B	9.2	1.784	1.804	0.245	0.246	0.248	243.55
		1.828		0.247			

1) 检测标准气体

用色谱试验时使用的载气氦气做底气,配制浓度为1/50 L/L的标准气体,并取1 mL进行分析,试验结果如表2。

2) 绝缘油第1次脱气

用100 mL注射器吸取试验油40 mL A、B两个油样,并分别往A、B两个油样中加入10 mL氦气,在50℃下振荡20 min,静置10 min,取出全部平衡气体,在室温下准确读取气体体积并取1 mL进行分析,结果如表3。

根据表3,将样品A在室温、试验压力下平衡的气样体积 V_g 和试验油体积 V_L 分别校正为50℃、试验压力下的体积。

$$V'_g = V_g \times \frac{323}{273 + t} = 3.2 \times \frac{323}{273 + 19.5} = 3.53 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} V'_L &= V_L [1 + 0.0008 \times (50 - t)] \\ &= 40 \times [1 + 0.0008 \times (50 - 19.5)] \\ &= 40.98 \end{aligned} \quad (2)$$

第1次平衡后样品A气体与油样的体积比为

$$r_1 = \frac{V'_g}{V'_L} = \frac{3.53}{40.98} = 0.086 \quad (3)$$

式中: V'_g 为50℃、试验压力下平衡气体体积, mL; V'_L 为50℃时的油样体积, mL; V_g 为室温 t 、试验压力下平衡气体体积, mL; V_L 为室温 t 时所取油样体积, mL; t 为试验时的室温, ℃; 0.0008 为油的热膨胀系数, $1/^\circ\text{C}$; r_1 为第1次平衡后样品A气体与油

样的体积比(即 V'_g/V'_L)。

第1次平衡后,样品A溶解气体氦气在气体中的浓度为

$$C_{ig} = \frac{C_{is}}{h_{is}} \times h_{ig} = \frac{1/50}{148.140} \times 21.048 \times 10^6 = 2 841.64 \quad (4)$$

式中: C_{ig} 为样品气中 i 组分浓度, $\mu\text{L}/\text{L}$; C_{is} 为标准气体中 i 组分浓度, $\mu\text{L}/\text{L}$; h_{is} 为标准气体中 i 组分的平均峰高, mV; h_{ig} 为样品气中 i 组分的平均峰高, mV。

同理,根据式(1)~式(4)可算出:

第1次平衡后样品B气体与油样的体积比为0.091;第1次平衡后,样品B溶解气体氦气在气体中的浓度为2 862.97 $\mu\text{L}/\text{L}$ 。

3) 向盛有第1次平衡后油样的注射器内加入10 mL氦气,在50℃下振荡20 min,静置10 min,取出全部平衡气体,在室温下准确读取气体体积并取1 mL分析,结果如表4。

根据式(1)~式(4)可算出:

第2次平衡后样品A气体与油样的体积比为0.245;第2次平衡后,样品A溶解气体氦气在气体中的浓度为249.76 $\mu\text{L}/\text{L}$;第2次平衡后样品B气体与油样的体积比为0.248;第2次平衡后,样品B溶解气体氦气在气体中的浓度为243.55 $\mu\text{L}/\text{L}$ 。

4) 油中溶解的氦气含量根据分配定律和物料(下转第44页)

4) 检修阶段: 通过定期的校准试验,对故障装置进行维护,以此保证在线监测装置运行质量的稳定性。

而提高在线监测装置测量数据的准确性和可靠性,提高对设备状态评价的有效性。

参考文献

7 结 语

在线监测设备测量数据的准确性将直接影响设备状态评价的可靠性。因此,对在线监测装置进行校准,确保其监测设备状态数据精度满足状态评价系统的运行要求,可应用于生产厂家、电力公司入网检测等需要对变电设备在线监测装置进行检测的场所,从而确保在线监测装置测量数据的准确性和可靠性,提高对设备状态评价的有效性。开展在线监测装置校准校验技术研究,研发实验室和现场校准仪器,建立健全校准校验机制,将对电力部门具有直接的经济效益: 1) 为入网检测和物资抽检工作提供技术手段,应用于在线监测装置生产厂家的出厂检验、网省电力公司物资采购入网检测等需要对在线监测装置进行性能检测的场所; 2) 提升在线监测装置应用效果,对投运的在线监测装置进行跟踪分析,对其监测数据准确性进行检测检验,确保其监测设备状态数据精度满足状态评价系统的运行要求,从

[1] 王璐,王鹏. 电气设备在线监测与状态检修技术[J]. 现代电力,2002,19(5): 40-45.

[2] 贾瑞君,关于变压器油中溶解气体在线监测的综述[J]. 电网技术,1998,22(5): 49-55.

[3] 王梦君,任婷艳,付强. 变压器油中气体在线监测装置检定技术发展研究[J]. 电工电气,2015(12): 1-5.

[4] 卢立秋,郭军科,张桂贤,等. 变压器在线色谱仪运行中的校准技术[J]. 供用电,2009,26(4): 62-64.

[5] 周永勤,穆志维,王珂. 变压器油在线监测技术发展现状及其校验方法探究[J]. 化工时刊,2014,28(8): 33-35.

[6] 黄兴泉,赵善俊,宋志国,等. 用超高频局部放电测量法实现电力变压器局部放电的在线监测[J]. 中国电力,2004,37(8): 52-56.

[7] 胡雨龙. 六氟化硫绝缘开关气体中微水含量在线监测原理与方法的研究[D]. 重庆:重庆大学,2002: 43-44.

(收稿日期: 2016-03-10)

(上接第36页)

平衡原理 样品 A 油中溶解的氦气浓度按式(5) 进行计算。

$$C_i = \frac{C_{ig} [C_{ig} \times r_1 + C'_{ig} (r_2 - r_1)]}{C_{ig} - C'_{ig}}$$

$$= \frac{284.16 [2841.64 \times 0.086 + 249.76 \times (0.245 - 0.086)]}{2841.64 - 249.76}$$

$$= 311.68 \quad (5)$$

同理样品 B 油中溶解的氦气浓度为

$$C_i = \frac{C_{ig} [C_{ig} \times r_1 + C'_{ig} (r_2 - r_1)]}{C_{ig} - C'_{ig}}$$

$$= \frac{2862.97 [2862.97 \times 0.091 + 243.55 \times (0.248 - 0.091)]}{2862.97 - 243.55}$$

$$= 326.55$$

样品 A、B 油中溶解的氦气的平均浓度为

$$G_p = \frac{311.68 + 326.55}{2} = 319.12 \mu\text{L/L}$$

4 结 论

前面对变压器绝缘油中溶解的氦气组分的确认方法及浓度的测试过程进行了阐述,对进一步规范和提高广大油务人员的测试水平,提高测试数据的准确度,保证设备的安全运行具有一定的意义。

参考文献

[1] GB/T 7252-2001,变压器油中溶解气体分析和判断导则[S].

[2] GB/T 17623-1998,绝缘油中溶解气体组分含量的气相色谱测定法[S].

作者简介:

胡仕红(1975),高级工程师,从事电力用油(气)试验及研究工作;

鲁登峰(1973),高级工程师,从事电力系统热工自动化设计、调作。

(收稿日期: 2015-11-12)