

电流互感器油中氢气产生机理研究

蒋福佑, 袁 鹰

(四川省电力公司, 四川 成都 610041)

摘要: 电流互感器油中单纯氢气含量超过注意值近年来频繁发生, 弄清其氢气来源正确诊断其缺陷属性, 对设备安全运行具有积极意义。了解其氢气产生机理是正确诊断缺陷属性的前提。通过对电流互感器油中氢气产生机理的研究, 发现电流互感器单纯氢气含量超过注意值主要是因为设备材质和制造工艺所致, 并非因设备故障而产生, 并对此类设备的技术监督提出建议。

关键词: 电流互感器; 变压器油; 氢气; 注意值

Abstract: In recent years, it occurs frequently that pure hydrogen contained in current transformer oil goes over its alert value. It is of positive significance to the safe operation of equipment to find out the source of hydrogen and then diagnose the property of defects. To clarify the generating mechanism of hydrogen is the precondition of correct diagnosis of defect properties. It has been discovered, by study of the generating mechanism of hydrogen in current transformer oil, that the accident of pure hydrogen contained in current transformer over its alert value is mainly caused by the materials and manufacturing process of the equipment, not by the equipment failure. The proposals are put forward for the technical supervision of such kind of equipment.

Key words: current transformer; transformer oil; hydrogen; alert value

中图分类号: TM853 文献标志码: A 文章编号: 1003-6954(2012)04-0056-04

近年来, 电流互感器油中单纯氢气含量超过注意值时有发生(所引用的标准皆以国家标准《变压器油中溶解气体分析和判断导则》GB/T 7252-2001)为准, 对成都电网电流互感器单纯氢气超过注意值的设备进行统计发现一度达到40%。据悉同类问题在诸多电业局都普遍存在, 此情况对化学监督工作者提出了考验。

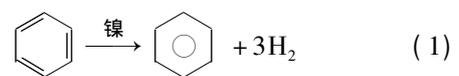
电流互感器油中单纯氢气含量超过注意值主要特征表现在3个方面: 一是烃类和其他组分未见异常, 仅氢气含量超过注意值; 二是设备运行正常, 未发现有过热或放电等故障; 三是油质检测各项指标均正常, 也不存在受潮。电流互感器油中氢气含量超过注意值的原因亟待弄清, 通过研究电流互感器油中氢气产生与运行机理将有助于深入理解原因, 并选择合适的技术监督方案对其进行监督, 以确保设备的安全运行。

1 电流互感器油中氢气来源理论探讨

油浸电流互感器一般采用变压器油作为其液体绝缘材料, 变压器油中氢气的来源较为复杂, 存在多

种可能性, 这里着重从变压器油中氢气产生机理来做分析, 以求找到问题的根源。

(1) 环烷烃催化脱氢反应。大多文献都认为电流互感器单纯氢气含量超过注意值是由于加了金属膨胀器(主要材料为奥氏体不锈钢, 含铬、镍等金属元素) 变压器油中环己烷等成分在金属镍催化下发生脱氢反应而生成化学性质更稳定的苯类化合物, 并产生大量的氢气, 故导致变压器油中氢气含量快速增长。反应化学方程式见化学反应式(1)。



(2) 设备受潮水解。也有文献认为主要是由于设备受潮, 导致变压器油中水分的电解是导致氢气含量增长的主要原因。

(3) 设备材质和制造工艺的原因。设备在制造过程中或焊接时吸附氢在运行过程中又慢慢释放出来, 其主要来源是采用奥氏体不锈钢作为材料的金属膨胀器; 其次, 变压器油中有溶解氧时, 设备中某些油漆(如醇酸树脂)在某些金属元素的催化下可能产生氢气, 甚至释放量很大。

(4) 金属置换反应。绝缘油的油质在运行过程

表1 8个变压器油样品的红外吸收光谱测定数据

样品编号	吸收峰 /cm ⁻¹	振动类型	基团	吸收峰强度
1	2 920.86 2 853.23 ,	C-H 伸缩振动	-CH ₂	s
	1 463.39 1 376.93	C-H 弯曲振动	-CH ₃	m
2	2 920.72 2 853.30 ,	C-H 伸缩振动	-CH ₂	s
	1 463.33 1 376.93	C-H 弯曲振动	-CH ₃	m
3	2 954.22 2 921.33 2 853.31 ,	C-H 伸缩振动	-CH ₂ , -CH ₃	s
	1 463.29 1 376.93	C-H 弯曲振动	-CH ₃	m
4	2 924.10 2 853.82 ,	C-H 伸缩振动	-CH ₂	s
	1 458.66 1 376.76	C-H 弯曲振动	-CH ₃	m
5	2 924.16 2 853.85 ,	C-H 伸缩振动	-CH ₂	s
	1 458.69 1 376.88	C-H 弯曲振动	-CH ₃	m
6	2 923.28 2 853.82 ,	C-H 伸缩振动	-CH ₂	s
	1 458.63 1 376.76	C-H 弯曲振动	-CH ₃	m
7	2 923.42 2 853.83 ,	C-H 伸缩振动	-CH ₂	s
	1 458.63 1 376.77	C-H 弯曲振动	-CH ₃	m
8	2 954.10 2 924.57 2 854.46 ,	C-H 伸缩振动	-CH ₂ , -CH ₃ ,	s
	1 459.03 1 376.74	C-H 弯曲振动	-CH ₃	m

中在不断劣化,不断有酸性物质生成,而这些酸性物质在与金属铁或其他化学性质更活泼的金属相互作用下可以发生化学反应,置换出氢。比如醇羟基官能团(-CH₂OH)在O₂存在的条件下可以被氧化生成羧基官能团(-COOH),而后者是一酸性官能团。pH值为5.0的变压器油经金属充分置换后产生的氢气可致油中氢气浓度达112 μL/L。

如上所述,导致油中氢气含量超过注意值的原因应该是多种因素共同作用的结果。对成都电网此类设备单氢高原因分析如下:(1)在对单纯氢气含量超过注意值的近300相电流互感器进行油中水分含量检测未发现一台设备受潮,故基本可以排除设备受潮水解引起油中氢气含量增长;(2)发生单纯氢气含量超过注意值的互感器大部分为刚投入运行时间不长且油质非常好的新设备,油的pH值基本都在6.0以上,酸性非常弱,基本可以排除因变压器油中酸性物质与金属发生置换反应而导致氢气含量增长。鉴于曾发现同厂家同批次投入运行的设备与放置库房备用的设备在出厂一年后同时发现其氢气含量超过注意值的现象,通过分析,认为设备材质与制造工艺是造成电流互感器单纯氢气含量超过注意值的主要原因,环烷烃发生催化脱氢反应的原因亦不能排除。

2 油中氢气来源的检测与分析

对电流互感器油中氢气的来源经过第一部分的分析后,认为设备材质与制造工艺和环烷烃发生催

化脱氢反应是主要原因之一。基于此分析,则采取色谱、红外光谱、色谱-质谱法对充装在电流互感器中的变压器油进行了检测分析,检测情况如下。

2.1 变压器油在电磁场或金属催化作用下分解产物的检测与分析

电流互感器所用的变压器油通常为芳香基油和石蜡基油两类。石蜡基油中烷烃比例较大,其化学性质比较稳定,抗氧化性能好,但是耐热性能较差,尤其在电场作用下可能会发生烷烃脱氢反应,从油中释放出氢气。此外石蜡基变压器油在受到电磁场的作用下,部分烃分子可能会发生裂解而产生气体,这部分气体以微小的气泡形式从油中释放出来。如果小气泡量增多,它们会相互连接而形成大气泡。由于气体与变压器油之间的电导率有很大的差异,在高电场的作用下,变压器油中会产生气隙放电现象,而油中悬浮微粒及微小气泡可引发局部悬浮电位放电,导致油中氢气含量增高。而芳香基油化学性质稳定,且析气性好,不易产生游离气体,故引发气泡放电的概率更少。

由于电流互感器中使用了一部分不锈钢材料(如金属膨胀器),不锈钢材料中的镍分子可能会促进变压器油发生催化脱氢反应。在各种频率的外加电场作用下,无论是极性分子还是非极性分子,都会被极化而产生诱导偶极矩。由于分子所呈现的极性在反应进程中有利于极性吸附,降低了化学吸附的活化能,比较容易与镍起吸附反应,从而提高了镍的催化活性,有利于提高本来在常温下很慢的反应速度,也有利于其他分子与其反应,因而加快了反应速

度而导致氢气产生速率的增加。

考虑到无论是电磁场或金属促进变压器油的分解,除产生氢气外,还会产生一系列脱氢和裂解产物,如直链烷烃的脱氢裂解产物甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、低分子量的烯烃等,以及环己烷脱氢产物环己烯、环己二烯、苯等。为了验证,可通过检测氢气含量超过注意值的使用过的变压器油中是否含有以上脱氢或裂解产物来实现。为此,采用气相色谱仪和红外光谱仪进行检测。

(1) 气相色谱仪的检测与分析

采用顶空进样法来检查环己烷的脱氢产物环己烯、苯等产物,共分析了3个样品(3个样品都是单纯氢气含量超过注意值且氢气含量超过500 μL/L)结果均未检测到环己烯、环己二烯、苯的存在。

(2) 红外光谱仪的检测与分析

红外光谱仪仪器型号: NICOLET MX-1E FT-IR。采用红外光谱仪检测样品是否有芳香烃、芳酸等的存在。共测试8个样品,测定结果见表1。

光谱解析如下:①2954 cm⁻¹: 甲基C-H伸缩振动,~2960 cm⁻¹、~2870 cm⁻¹处有吸收,证明结构中有甲基(-CH₃);②2924 cm⁻¹、2853 cm⁻¹: 亚甲基C-H伸缩振动,~2925 cm⁻¹、~2850 cm⁻¹处同时有吸收,证明结构中有亚甲基(-CH₂);③1458 cm⁻¹、1376 cm⁻¹: 甲基的弯曲振动,甲基在~1380、~1460 cm⁻¹处同时有吸收,亚甲基仅在~1470 cm⁻¹处有吸收。证明结构中有甲基(-CH₃)。

从红外光谱图得知,结构中主要含有甲基,亚甲基,且亚甲基和含量远高于甲基。未检测到有烯键、

芳环、羧基等吸收峰。

气相色谱及红外光谱检测结果提示,变压器油中氢气不应是来自变压器油在电磁场或金属促进作用下的分解所产生。

(3) 气相色谱-质谱联用仪的检测与分析

在前面气相色谱检测中,样品在保留时间6.2 min出现一组分,为进一步验证这一组分为哪些物质,是否为变压器油脱氢或裂解产物,如甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、低分子量的烯烃、环己烯等,对样品进行了气相色谱-质谱联用仪的检查(仪器来自中国地质科学院成都矿产综合利用研究所分析测试中心)。

仪器型号: Thermo trail GC ULTRA2000 + DSQ。

色谱柱: Thermo TR-SMS 30 m × 0.25 mm × 0.25 μm。

色谱条件: 柱温 50 °C → 10 °C → 200 °C (10 min); Inlet Temp 250 °C,不分流进样; Flow 载气 He 流速 0.6 mL/min constant flow; 顶空瓶 Temp = 90 °C; 进样针 Temp 100 °C; 进样量 1 mL; 质谱仪离子源 EI Temp 250 °C。检测结果见表2。

经检查,当气化温度小于120 °C时,使用过的变压器油中检测到碳十三烷、碳十四烷、碳十五烷、碳十六烷、碳十七烷、碳十八烷等直链烷烃,还检测到甲基丙烯酸酯、甲基二叔丁基苯酚。甲基丙烯酸酯作为树脂聚合的单体,二甲基二叔丁基苯酚常用作塑料的增塑剂,分析这些物质来源,可能来源于电流互感器绝缘材料及器身内的绝缘涂料。

气相色谱-质谱联用仪的检查结果进一步证实了前面的推测,即变压器油中氢气的来源主要不是

表2 气相色谱-质谱联用仪的检查结果

峰编号	检出物质化学名称	保留时间 /min	峰面积	百分数 /%
1	2-甲基-2-丙烯酸丁酯	7.78	51 995 253	20.46
2	正十三烷	8.62	17 577 956	6.92
3	正十四烷	10.05	24 119 682	9.49
4	正十五烷	11.39	33 860 216	13.32
5	正十六烷	12.65	28 100 829	11.06
6	正十七烷	13.83	13 580 130	5.34
7	正十八烷	14.97	5 887 782	2.32
8	4-甲基-2,5-二叔丁基苯酚	16.22	17 070 056	6.72
9	N-乙基甲酰胺	16.57	6 908 677	2.72
10	1,6-己二醇甲基丙烯酸酯	20.67	4 856 822	1.91

表3 铁粉对变压器油中氢气含量的影响

编号	pH	氢气浓度(加铁粉) /($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$)	氢气浓度(不加铁粉) /($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$)	备注
1	6.4	16.5	2.6	反应温度 48 ~ 52 °C
2	6.2	15.6	2.3	反应温度 48 ~ 52 °C
3#	5.6	20.3	1.5	反应温度 48 ~ 52 °C
4	5.4	28.9	5.0	反应温度 48 ~ 52 °C
5	4.8	69.8	12.1	反应温度 48 ~ 52 °C

表4 奥氏体不锈钢对变压器油中氢气含量的影响

编号	pH	氢气浓度(加不锈钢) /($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$)	氢气浓度(未加不锈钢) /($\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$)	备注
1	6.4	62.6	1.9	反应温度 48 ~ 52 °C
2	6.2	56.8	2.3	反应温度 48 ~ 52 °C
3	5.6	44.2	2.9	反应温度 48 ~ 52 °C
4	5.4	72.1	3.7	反应温度 48 ~ 52 °C
5	4.8	76.5	21.4	反应温度 48 ~ 52 °C

来自变压器油在电磁场或金属促进作用下的分解。而甲基丙烯酸酯、甲基二叔丁基苯酚的检出,提示氢气的来源与浸入变压器油的组件有关,如绝缘材料、金属组件等吸附的氢气释放,或金属组件与变压器油中的酸性物质发生反应释放出氢气。

2.2 绝缘材料和浸入变压器油的组件产生氢气

从相关文献材料及设备厂家处都了解到,电流互感器在生产过程中使用了醇酸树脂漆,如在固化定型过程中未对其进行充分的脱氢处理,在设备运行初期可与变压器油反应分解释放出氢气,在变压器油的气相色谱-质谱联用仪的检查结果中,就检查出了甲基丙烯酸酯、甲基二叔丁基苯酚这些作为醇酸树脂漆的原料。

在电流互感器线圈干燥、浸渍、高电压试验等热和电的作用下,绝缘材料分解产生氢气、烃类气体,这些气体可吸附于多孔性而且较厚的固体绝缘纤维材料中,由于氢气的释放速度较慢,完全释放到变压器油中一般要数年之久。

此外,一些金属材料(如金属膨胀器中的碳素钢和奥氏体不锈钢等)也可能吸附一定量的氢气,这些氢气通过与变压器油接触而缓慢的交互溶解到油中,也会引起油中氢气含量的增高。

为此,设计了以下试验:在5个变压器油样品中(氢气含量近似为0)加入适量铁粉和奥氏体不锈钢(块状),于50 °C环境下放置168 h后,检测其氢气的含量。检测结果见表3和表4。

从表3可知,在同等条件下,5个加铁粉的样品氢气的含量均超过不加铁粉的样品,且随着pH的减小,氢气的含量呈增加的趋势,当pH小于5时,氢气的含量增长幅度较大。从表4可知,在同等条件下,5个加不锈钢的样品氢气的含量均远超过不加不锈钢的样品,pH对其产生氢气的量影响不大。比较表3和表4可知,不锈钢对变压器油中氢气含量增长的影响高于铁粉,铁粉仅在pH较低即酸性较强的样品中可产生较多氢气。鉴于大部分电流互感器都是在投入运行初期产生及发现单纯氢气含量超过注意值,此时的变压器油质较好,pH一般都在6.0以上,故可以判断氢气的主要来源是不锈钢中隐藏氢气释放所致。

3 对电流互感器单纯氢气含量超过注意值的几点建议

如前所述,电流互感器油中单纯氢气含量超过注意值主要是由于设备材质和制造工艺所致,并非由于设备故障所引起,一般情况这类气体的存在并不影响设备的正常运行。鉴于此,故国标《变压器油中溶解气体分析和判断导则》(GB/T 7252-2001)指出:在某些情况下,有些气体可能不是设备故障造成的,例如油中含有水,可以与铁作用生成氢气。新的不锈钢部件中也可能在钢加工过程中或焊接时吸附氢而又慢慢释放到油中。特别是在温度较

(下转第83页)

还不能直接带入锅炉热效率计算中,还需要根据不确定度传递原理转换到收到基状态,然后再进行锅炉热效率不确定度计算。

2.6 灰渣分析结果的不确定度分析

与石油焦成分不确定度分析方法类似。

3 应用实例

苏丹 Garri - 4 期纯烧石油焦锅炉为例,分析锅炉热效率计算结果的不确定度。根据能量平衡法以及上述计算公式,锅炉热效率测算^[1-2]结果如表1和不确定度计算^[1]结果如表2。

4 结论

介绍了不确定度分析的相关内容及其计算的理论基础,并以苏丹吉里电厂纯烧石油焦锅炉效率计

(上接第59页)

高,油中溶解有氢时,设备中某些油漆(醇酸树脂),在某些不锈钢的催化下,甚至可能生成大量的氢。这些气体的存在一般不影响设备的正常运行。为做好单纯氢气含量超过注意值的电流互感器的技术监督工作,提出以下几点建议。

(1) 对于明确判断为因设备材质和制造工艺原因引起的单纯氢气含量超过注意值的设备,可以判断为正常,从经济角度来看,无须进行处理。对氢气含量特别高($\geq 500 \mu\text{L/L}$)的设备应引起注意,在条件允许的情况下应对其进行脱气处理,主要从两个方面的原因来考虑:①氢气含量过高容易掩盖某些早期的潜伏性故障,而造成错过发现故障的最佳时期;②由于氢气在变压器油中的奥氏瓦尔特系数比较小(50℃时仅为0.06),油中氢气含量过高容易造成氢气游离出油中,以微小气泡的形式从油中析出,在狭长的缝隙中逐渐积聚并附着在绝缘表面上,形成气泡性电晕放电。若放电发生在导线绝缘和垫块之间或导线绝缘与撑条的缝隙处,则造成的危害就更大。在长期工作电压作用下,气泡内的烃类气体分子形成的带电粒子会导致电流瞬间增大,造成绝缘击穿,引发恶性安全事故。

(2) 正常情况,此类设备油中的氢气含量一般在投入运行3~5年后,油中的氢气含量达到稳定,或有缓慢的下降趋势。对氢气含量已趋于稳定后,

算为样本,建立了不确定度分析的数学模型和评定实例,结果表明影响不确定度的主要因素是石油焦的取样和分析、氧量测试以及空气预热器进风温度和排烟温度的测试。测试过程中,降低这些参数的测试不确定度即能减少了测试结果的不确定度。

参考文献

[1] ASME PTC4 - 1998, Fired Steam Generator Performance Test Code [S].

[2] IAPWS IF97, Properties of Water and Steam [S].

作者简介:

韩伟(1979)男,工程师,在四川电力工业调整试验所工作,长期从事电站锅炉性能试验及电站锅炉煤粉燃烧技术研究;

刘慧超(1974)女,工程师,从事电站设计及新技术研发等工作。

(收稿日期:2012-04-25)

发现氢气含量再次增长,尤其是甲烷等烃类气体也有明显增长趋势,总烃未超过注意值亦应引起高度重视。

(3) 严格把好设备入网验收关,电流互感器投入运行前严格执行国家相关标准(油中氢气含量应低于 $50 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$)。设备投入运行后,发现氢气含量超过注意值,在未弄清原因之前应缩短跟踪检测周期,待查明原因后,根据具体情况制定相应的检测周期,切不可任意认定为非故障气体。

4 结论

通过对成都电网电流互感器油中氢气来源的研究,发现如下结论:①电流互感器油中单纯氢气含量超过注意值大多是由于设备材质和制造工艺所致,为非故障气体,一般情况下不影响设备的正常运行。②电流互感器油中氢气主要来自不锈钢组件在钢加工过程中吸附氢气的释放和树脂类油漆催化脱氢,而非普遍认为的环烷烃催化脱氢、设备受潮水解等原因。

参考文献

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

(收稿日期:2012-02-15)