

文章编号:1000-582X(2011)02-001-06

变压器油纸绝缘热老化过程的中红外光谱特性

廖瑞金¹,周旋¹,杨丽君¹,向彬²

(1. 重庆大学 输配电装备与系统安全及新技术国家重点实验室,重庆 400044;
2. 重庆市电力公司超高压局,重庆 400030)

摘要:以变压器油和绝缘纸为研究对象,在实验室中进行了加速热老化实验。运用傅立叶红外光谱仪扫描不同老化时间样品的红外光谱,绝缘纸在波数 $3\ 346\ \text{cm}^{-1}$ 处的 O—H 伸缩振动吸收随着老化时间有明显的减弱现象,可作为判定绝缘纸老化的特征量,为今后实际变压器中绝缘纸老化状态的中红外监测提供一定的依据。绝缘油在 $3\ 006\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 740\ \text{cm}^{-1}$ 附近分别出现 C=C 和 C=O 基团吸收峰,且随老化时间的延续其吸收峰强度增加。该文对油纸绝缘的中红外光谱进行分析,从分子官能团角度去探索了油纸绝缘老化的过程和机理。

关键词:热老化;变压器油;绝缘纸;特征量;傅立叶红外光谱;官能团

中图分类号:TM406

文献标志码:A

The mid-infrared spectra characteristic of the transformer oil-paper insulation in thermal ageing process

LIAO Rui-jin¹, ZHOU Xuan¹, YANG Li-jun¹, XIANG Bin²

(1. State Key Laboratory of Transmission & Distribution Equipment and Power System Safety and New Technology, Chongqing University, Chongqing 400044, P. R. China;
2. Chongqing EHV Bureau, Chongqing 400030, P. R. China)

Abstract: Transformer oil and insulation paper are the research objects, accelerated aging experiments in laboratory are performed. The infrared spectrums of samples of different aging time are obtained by the FT-RI apparatus. The absorption intensity of insulation paper's stretching vibration of O-H at the wave number of $3\ 346\ \text{cm}^{-1}$ is weakened with the ageing time, so it can be the characteristic quantity of ageing and it can also be the basis for the on-line monitoring of insulation paper in practical transformers. Transformer oil has C=C and C=O group absorption peak at the wave number of $3\ 006$ and $1\ 740\ \text{cm}^{-1}$, and the intensity of the absorption peak became stronger with the aging time. The mid-infrared spectra characteristic of the transformer oil-paper is analyzed. The process and mechanism of transformer oil-paper insulation ageing is explored from perspective of microscopic functional groups.

Key words: thermal aging; transformer oil; paper; characteristic quantity; FT-RI apparatus; microscopic functional groups

电力设备的安全运行是避免电网重大事故的第一道防御系统^[1],而电力变压器是这道防御系统中

最关键的设备。为了对变压器绝缘状态进行科学、合理的评估,实现变压器从计划性维修方式向状态

收稿日期:2010-07-20

基金项目:国家重点基础研究发展计划资助项目(973 计划)(2009CB724505-1)

作者简介:廖瑞金(1963-),重庆大学教授,博士生导师,主要从事电气设备绝缘在线监测与故障诊断研究和高电压测试技术工作,(Tel)023-65112258;(E-mail)rjliao@cqu.edu.cn。

检修方式过渡,以及为变压器剩余寿命预测技术提供可靠基础理论保证,就有必要从官能团角度对油纸绝缘老化进行系统的研究和了解。

目前,红外光谱技术在电力设备绝缘状态监测中主要应用于油中老化生成物鉴定以及有限生成物的定量分析中。IEC 867-1986 给出了合成芳香烃的测量标准,ASTM/D 2144-1994 也给出了利用红吸收光谱测量电气绝缘油的试验方法标准。随着现代计算机技术和数学方法的广泛推广,红外光谱技术与变压器老化生成物之间的研究已逐渐从实验室向实际现场,从离线向在线监测过渡。但是利用红外光谱对变压器中绝缘纸的研究较少,笔者详细分析了绝缘纸老化过程中的红外光谱信息,为今后利用中红外光谱实现对绝缘纸老化状态的监测提供依据。

利用光谱分析技术来研究油纸绝缘老化特性起步相对较晚,红外吸收光谱可用于检测和确定抗氧化剂如 2,6-二叔丁基对甲酚(DBPC)以及检测矿物油的氧化生成物^[2]。Mitsui H. 等利用红外光谱技术研究了变压器油中水存在的几种状态^[4]。Hosierl I. L. 利用红外光谱技术通过对油的检测判断了金属铜对油纸绝缘老化的影响^[5]。利用红外光谱技术在老化生成物及官能团的定性定量测量上取得了一定的成绩,但在利用光谱技术从分子官能团的角度对油纸绝缘老化的分析阐述上还不够系统。

笔者设计了普通矿物油和普通牛皮纸复合绝缘材料在 110 °C 下单因子热老化试验,测量了不同老化阶段绝缘油和绝缘纸各自的红外光谱,通过对比分析油纸绝缘老化过程中有机分子官能团的变化情况,从分子官能团的角度初步探索了变压油纸绝缘老化的机理。

1 试验与测量

实验样品采用绝缘油是克拉玛依炼油厂的 25 号环烷基矿物油,绝缘纸是国内大型电力变压器常用的普通牛皮纸。

根据先前大量老化实验经验,本次实验设计取样 8 次,取样时间依次为 216、816、1680、3216、4944、6552、7944、8904 h。依据取样次数设计实验样品数为 10 个(多做两个样品,由于高温下瓶子可能破裂),不同老化时间下取样,一次取一个样品瓶进行测量。同一批油纸样品在同一条件下进行处理,初始条件一致,这里认为 10 个样品初始没有差别,样品处理过程为,首先同一批绝缘纸在温度 90 °C 真空度小于 50 Pa 条件下脱气并干燥 48 小时,以尽可能除去水分。随后,在温度为 40 °C 真空度小于 50 Pa 的条件下用已脱

气的新矿物油将绝缘纸充分浸渍 24 h。然后按油纸质量约为 10:1 的比例混合装于玻璃瓶中,矿物油 220 ml,绝缘纸 20 g。考虑到实际变压器中铜等金属对变压器油老化的催化影响,按 0.05 cm² 铜/1 g 绝缘油(根据 ABB 公司提供的经验比例)的比例在油纸混合绝缘中加入了 2 片面积为 5 cm² 的铜片。最后,盛装试验样品的玻璃瓶真空充氮、密封,放入 110 °C 老化箱中加速热老化。老化试验箱的尺寸为 800 mm×1 600 mm×1 400 mm,温度范围 RT+10~200 °C,温度波动度为±0.5 °C。

实验采用 Nicolet 6700 型研究级傅立叶红外光谱仪,光谱采集通过 ATR(Attenuated total reflectance)附件获得。实验中的扫描次数设定为 32 次,分辨率为 4 cm⁻¹,波数范围为 4 000~675 cm⁻¹,最终显示为吸光度 Abs,样品每次测量前都扫描背景空气的红外光谱。

2 分析与讨论

热老化试验进行了约一年,油浸渍的绝缘纸在 110 °C 下老化 8 904 h 的聚合度(DP-Degree of Polymerization)下降至 414,绝缘纸的绝缘寿命均已达到了寿命中后期。绝缘纸的聚合度测量,参照 ASTM-D4243 执行,取 3 个样品测量的均值,测试的精度及重复性严格按照上述标准,若 3 次平行测试的分散性较大,则对该项数据进行重新测量。测量数据如表 1 所示,绝缘纸聚合度的变化曲线如图 1 所示。

表 1 不同老化时间下绝缘纸聚合度

老化时间/h	DP1	DP2	DP3	DP 均值
0	1 197	1 213	1 190	1 200
216	1 122	1 120	1 136	1126
816	1 033	1 021	1 016	1 020
1 680	841	825	845	837
3 216	547	559	580	562
4 944	509	519	514	514
6 552	411	434	412	419
7 944	403	415	433	417
8 904	406	421	399	414

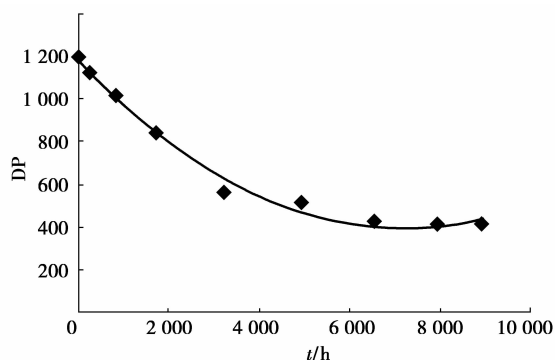


图 1 聚合度随老化时间的变化曲线

2.1 绝缘纸老化前后官能团分析

老化前变压器牛皮纸未浸油的红外光谱如图2所示。根据文献[8-11]对新牛皮纸红外光谱主要吸收峰一一进行归属,结果如表2所示。其中,波数 $3\ 346\text{ cm}^{-1}$ 是O—H伸缩振动吸收峰,当每个葡萄糖单体上游离的3个羟基中氢原子与相邻电负性较强的氧原子距离小于 $0.28\sim 0.3\text{ nm}$ 时都可能形成氢键^[8],这说明新纸中存在大量氢键。纤维素分子链结构如图3所示,纤维素中氢键的形成,有利于纤维素分子链排列紧凑,有序化程度增加。波数 $1\ 162\text{ cm}^{-1}$ 是纤维素葡萄糖单体间C—O—C“桥”糖苷键不对称伸缩振动吸收峰。纤维素中的氢键和糖苷键共同作用主要决定了纤维素的机械性能^[6]。葡萄糖单体上两个仲醇羟基O—H的弯曲振动峰分别在波数 $1\ 058\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 031\text{ cm}^{-1}$ 处,反映 β -D-葡萄糖基特性特征吸收峰在波数 894 cm^{-1} 处。

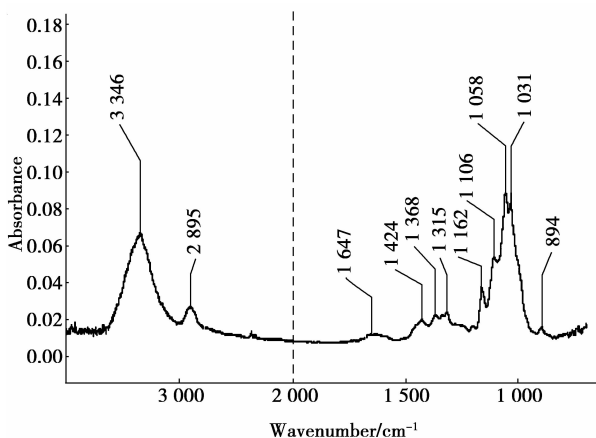


图2 老化前牛皮纸的红外光谱

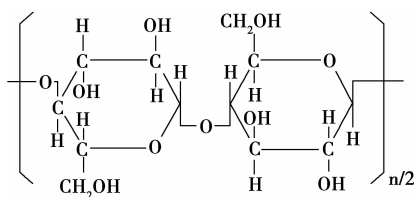


图3 纤维素的分子链结构

绝缘纸纤维素的主要官能团对应于红外光谱吸收峰位置,因此官能团的数量大小对应于吸收峰强度,通过红外光谱就可定性和定量分析纤维素的主要官能团及其在老化前后的变化。不同老化程度绝缘纸的红外光谱如图4所示。这需要说明的是为了除去矿物油对绝缘纸红外光谱的影响,采用的方法是用丙酮将纸中的矿物油萃取出来,然后进行测量。

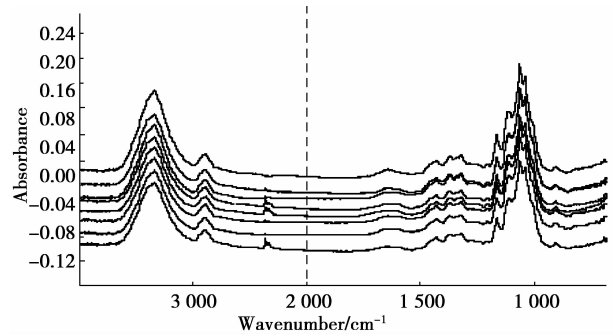


图4 不同老化程度绝缘纸的红外光谱

从图4可以看出,不同老化时间的绝缘纸试品红外光谱吸收峰的位置没有发生改变,吸收峰的数量也没有变化,这说明绝缘纸老化构成后纤维素中主要官能团没有发生太大变化。根据JY/T 001-1996《傅立叶变换红外光谱方法通则》中常用的两点基线法进一步求取红外光谱中表征绝缘纸特征的主要官能团吸收峰的峰高值,并将其与聚合度DP对应,结果如表3所示。

表2 老化前牛皮纸红外光谱主要吸收峰归属

吸收峰位置/ cm^{-1}	归属
3 346	O—H 伸缩振动
2 895	甲基和亚甲基 C—H 伸缩振动
1 647	H—O—H 伸缩振动
1 424	亚甲基 C—H 剪切振动
1 368	甲基 C—H 弯曲振动
1 315	亚甲基 C—H 弯曲振动
1 162	C—O—C 不对称伸缩振动
1 106	C—O—C/C—O 对称伸缩振动
1 058	葡萄糖 C2 上 O—H 弯曲振动
1 031	葡萄糖 C3 上 O—H 弯曲振动
894	糖苷键振动

表征绝缘纸主体结构的特征吸收峰峰高值在老化过程中呈逐渐下降趋势,这说明绝缘纸老化过程中各特征基团在温度、水分、氧气等作用下均受到了一定程度的破坏。其中,波数 $3\ 346\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 647\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰强度变弱说明绝缘纸纤维素分子内或分子间氢键在老化应力作用下断裂,氢键数目减小,纤维素分子链间作用力减小,分子链排列的有序程度下降,结晶区域遭到了破坏,纤维素机械强度下降。波数 $1\ 106\text{ cm}^{-1}$ 和 894 cm^{-1} 代表的纤维素糖苷键C—O—C吸收峰强度下降说明了纤维素中糖

苷键也在老化过程中断裂,数目减小。糖苷键断裂,纤维素大分子链断裂为小分子链,分子内作用力减小,绝缘纸聚合度和机械强度下降。糖苷键的断裂也进一步表明老化对分子内氢键具有一定的破坏作用。但绝缘纸在老化中后期仍存在大量的氢键和糖苷键,此结果与 Hill 等人的观点一致^[6]。由表 3 可

以看出,当聚合度下降至初始值的 30~40% 时,氢键和糖苷键的吸收峰仍占初始峰高的 70~80% 左右,这说明纤维素糖苷键和氢键的轻微断裂,将引起纤维素分子内和分子间的作用力大大减弱,绝缘纸聚合度大幅度下降,机械强度迅速降低。

表 3 油中绝缘纸老化后的主要吸收峰峰高

DP	a_{3346} (Abs)	a_{2895} (Abs)	a_{1647} (Abs)	a_{1424} (Abs)	a_{1368} (Abs)	a_{1162} (Abs)	a_{1106} (Abs)	a_{1058} (Abs)	a_{1031} (Abs)	a_{894} (Abs)
1 126	0.123 3	0.023 6	0.009 8	0.013 8	0.008 5	0.034 4	0.027 1	0.048 0	0.024 2	0.008 4
1 020	0.106 4	0.023 1	0.009 7	0.014 7	0.008 5	0.027 2	0.037 4	0.021 4	0.019 7	0.008 2
837	0.104 1	0.019 3	0.008 7	0.012 4	0.008 2	0.029 1	0.021 8	0.038 0	0.019 4	0.007 3
562	0.098 4	0.018 5	0.007 8	0.011 3	0.007 6	0.025 8	0.015 7	0.035 7	0.018 6	0.007 3
514	0.097 3	0.018 9	0.007 1	0.009 9	0.007 3	0.026 1	0.020 9	0.036 9	0.020 1	0.007
419	0.096 6	0.017 6	0.007 3	0.009 7	0.007 0	0.025 2	0.016 9	0.033 4	0.017 7	0.006 9
417	0.095 4	0.017 7	0.006 8	0.009 7	0.006 9	0.025 5	0.017 6	0.033 8	0.017 9	0.006 9
414	0.093 4	0.018 2	0.007 1	0.009 5	0.007 1	0.025 3	0.018 7	0.033 1	0.017 5	0.006 8

(注: a_{3346} 表示绝缘纸在 3346 cm^{-1} 的吸收峰强度,Abs 表示吸收峰强度吸光度)

3346 cm^{-1} 处的 O—H 伸缩振动峰,峰值较大,监测信号较强,且随着聚合度的下降也有明显下降趋势,可以将 O—H 伸缩振动作为判定老化的特征量。

2.2 矿物油老化的红外光谱分析

试验用矿物油为环烷基变压器油,其主要成分是由烷基、环烷和芳香烃混合组成。试验用矿物油的红外光谱如图 5 所示。

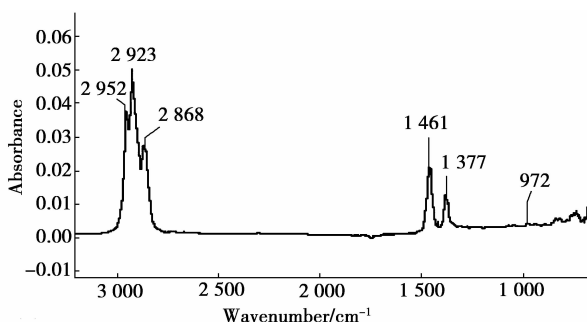


图 5 新矿物油红外光谱

从图 5 可以看出,根据烃类的吸收特性,因波数 3000 cm^{-1} 以上不存在 C—H 伸缩振动吸收峰,说明新矿物油中不含有不饱和碳成分,波数 972 cm^{-1} 吸收峰代表矿物油碳环上 C—C 弯曲振动。结合矿物油红外光谱中主要吸收峰表 3,试验用矿物油中

主要含有 C、H 两种元素且含有碳环结构的饱和烃,与环烷基矿物油的基本组成成分及结构非常符合。

表 3 新矿物油红外吸收峰归属

吸收峰位置/ cm^{-1}	归 属
2 952	甲基 C—H 不对称伸缩振动
2 923	亚甲基 C—H 不对称伸缩振动
2 868	甲基 C—H 对称伸缩振动
1 461	亚甲基 C—H 弯曲振动
1 377	甲基 C—H 弯曲振动
972	碳环 C—C 弯曲振动

图 6 为矿物油在不同老化时间的红外光谱图,随着老化时间的增加,波数 $3000\sim 2800\text{ cm}^{-1}$ 及 $1500\sim 1300\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰几乎没有变化,矿物油在老化过程中 C—H 主要吸收峰的位置均没有变化,这是由于矿物油中主要元素 C、H 构成分子的基本构架不变所致。但波数在 3006 cm^{-1} 和 1748 cm^{-1} 处分别出现有不饱和 C=C 上 C—H 和 C=O 伸缩振动吸收峰,且吸收峰强度随着老化程度的增加而增大。由此可见,C=C 和 C=O 基团是油纸绝缘老化后的特征基团。

将 1750 cm^{-1} 附近的谱图局部放大后如图 7 所示。老化初期在 1748 cm^{-1} 处有一个宽而平的 C=C 吸收峰,此时油已发生氧化降解。随着老化的进行,在 1737 cm^{-1} 和 1727 cm^{-1} 处出现两个吸收峰,分别是醛和酸中 C=O 的伸缩振动峰。在热、水分等外界因素综合作用下,矿物油和纸中碳链发生断裂,断裂处的 C 原子与氧气结合首先形成醛,醛进一步氧化形成羧酸。随着老化时间的延续,油中 C=O 化合物增多,从而导致其吸收峰强度加强。

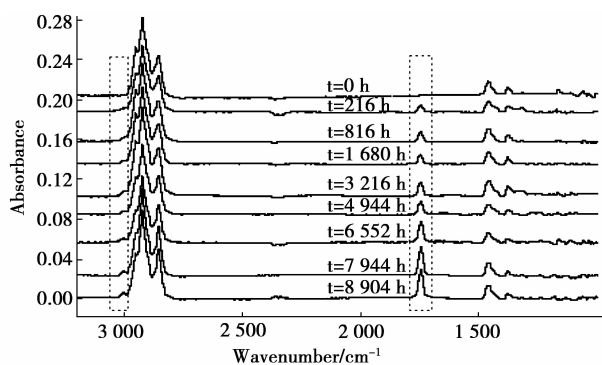


图 6 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下不同老化程度矿物油的红外光谱

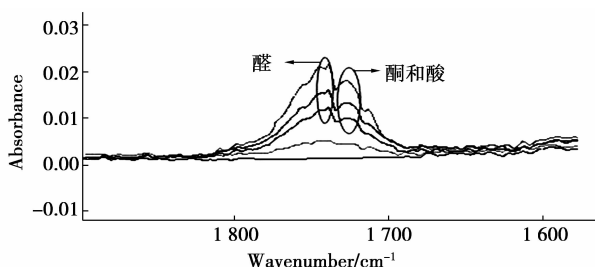


图 7 1750 cm^{-1} 处放大后的图谱

3 结 论

笔者测量了绝缘油和绝缘纸在 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 热单因子老化过程中不同老化阶段的红外光谱图,分析了各种样品组成中主要官能团的信息。借助样品在老化过程中官能团的变化信息,从官能团角度初步探索了油纸绝缘材料老化机理和规律,得到如下结论:

1) 绝缘纸老化过程中,绝缘纸中 O—H 的吸收峰随着老化时间有明显的减弱现象,O—H 可作为判定绝缘纸老化状态的特征基团。

2) 油纸绝缘热老化过程中,绝缘油在 3006 cm^{-1} 和 1748 cm^{-1} 附近分别出现 C=C 和 C=O 基团吸收峰,且吸收峰随老化时间增加而增大,C=C 和 C=O 基团是油纸绝缘老化后的特征基团。

3) 随着老化进行,在 1737 cm^{-1} 和 1727 cm^{-1}

分别出现醛和酸的 C=O 伸缩振动峰,随着老化时间增加,醛进一步形成羧酸,老化程度加剧。

由于绝缘油和绝缘纸的老化产物可能含有共同的特征官能团并可能存在相互影响,这使得利用某种官能来探索油纸绝缘老化变得复杂起来。今后的研究,有待于改进现有的红外制样技术以及运用一些先进的数学挖掘技术来分离这些影响。

参考文献:

- [1] 孙才新. 输变电设备状态在线监测与诊断技术现状和前景[J]. 中国电力, 2005, 38(2): 1-6.
SUN CAI-XIN. Present situation and development of condition on-line monitoring and diagnosis technology for power transmission and transformation equipment [J]. Electric Power, 2005, 38(2): 1-6.
- [2] EMSLEY A M, STEVEN G C. Review of chemical indicators of degradation of cellulosic electrical paper insulation in oil-filled transformers[J]. IEE Proceedings: Science, Measurement and Technology, 1994, 141(5): 324-334.
- [3] JONES Y K, LI Z, JOHNSON M M, et al. ATR-FT-IR spectroscopic analysis of sorption of aqueous analytes into polymer coatings used with guided SH-SAW sensors [J]. IEEE Sensors Journal, 2005, 5(6): 1175-1184.
- [4] MITSUI H, SATO T, SONE M. State of water in hydrocarbon liquids and its effect on conductivity [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1995, 2(6): 1117-1122.
- [5] MITCHINSON L P M, HOSIREL I L, LEWIN L P L, et al. An experiment to evaluate the benefits of processing aged transformer oil [C/OL] // Conference Record of the 2006 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, Toronto, June 11-14, 2006 [2006-08-07]. http://ieeexplore.ieee.org/xpls/abs_all.jsp?arnumber=1665264&tag=1.
- [6] HILL D J T, LE T T, DARVENIZA M, et al. A study of degradation of cellulosic insulation materials in a power transformer. Part 2: tensile strength of cellulose insulation paper [J]. Polymer Degradation and Stability, 1995, 49(3): 429-435.
- [7] KACHLRE A J, HOHLEIN I. Aging of cellulose at transformer service temperatures. Part 1: Influence of type of oil and air on the degree of polymerization of pressboard, dissolved gases, and furanic compounds in oil [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2005, 21(5): 20-24.

- [8] EDWARDS H G M, FARWELL D W, WEBSTER D. FT-Raman microscopy of untreated natural plant fibres [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1997, 53(13):2383-2392.
- [9] 李民赞. 光谱分析技术及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006.
- [10] GARSIDE P, WYETH P. Identification of cellulosic fibres by FTIR spectroscopy: differentiation of flax and hemp by polarized ATR FTIR[J]. *Studies in Conservation*, 2006, 51(3): 205-211.
- [11] 程博闻, 任元林, 汪渊龙, 等. 纤维素氨基甲酸酯的合成及表征[J]. *纺织学报*, 2007, 28(8): 1-4.
CHENG BO-WEN, REN YUAN-LIN, WANG YUAN-LONG, et al. Synthesis and characterization of cellulose carbamate[J]. *Journal of Textile Research*, 2007, 28(8): 1-4.
- [12] 廖瑞金, 冯运, 杨丽君, 等. 油纸绝缘老化特征产物生成速率研究[J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(10): 142-147.
LIAO RUI-JIN, FENG YUN, YANG LI-JUN, et al. Study on generation rate of characteristic products of oil-paper insulation aging [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2008, 28(10):142-147.
- [13] OOMMEN T V, PREVOST T A. Cellulose insulation in oil-filled power transformers: part II maintaining insulation integrity and life[J]. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2006, 22(2):5-11.
- [14] 杨丽君, 廖瑞金, 孙才新, 等. 油纸绝缘老化阶段的多元统计分析[J]. *电机工程学报*, 2005, 25(18): 151-156.
YANG LI-JUN, LIAO RUI-JIN, SUN CAI-XIN, et al. Using multivariate statistical method to recognize different aging state of oil-paper. *Process Proceedings of the CSEE*, 2005, 25(18): 151-156.
- [15] SHAHSIAH A, DEGENEFF R C, NELSON J K. A study of the temperature-based dynamic nature of characteristic gases in oil-cellulose insulation systems[J]. *IEEE Dielectrics and Electrical Insulation*, 2007, 14(2):471-479.
- [16] 杨丽君, 廖瑞金, 孙会刚, 等. 变压器油纸绝缘热老化特性及特征量研究[J]. *电工技术学报*, 2009, 24(8): 27-33.
YANG LI-JUN, LIAO RUI-JIN, SUN HUI-GANG, et al. Investigation on properties and characteristics of oil-paper insulation in transformer during thermal degradation process[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2009, 24(8): 27-33.
- [17] 杨丽君, 廖瑞金, 孙会刚. 油纸绝缘热老化特性及生成物的对比分析[J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(22): 53-58.
YANG LI-JUN, LIAO RUI-JIN, SUN HUI-GANG. Contrasting analysis and investigation on properties and products of oil-paper during thermal aging[J]. *Process Proceedings of the CSEE*, 2008, 28(22): 53-58.
- [18] 陈登龙, 房乾, 姚清华, 等. 傅里叶红外光谱研究重组蛛丝蛋白分子构象的影响因素[J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 28(1):104-106.
CHEN DENG-LONG, FANG QIAN, YAO QING-HUA, et al. Application of FT-IR in the study of factors influencing the molecular conformation of recombinant spider silk protein[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2009, 28(1):104-106.
- [19] 窦鹏, 杨道武, 李毅. 应用红外光谱和混沌学分析变压器油的老化特性[J]. *高电压技术*, 2009, 35(4): 849-854.
DOU PENG, YANG DAO-WU, LIYI. Analyze aging characteristics of transformer oil based on infrared spectroscopy and chaos theory[J]. *High Voltage Engineering*, 2009, 35(4): 849-854.
- [20] KACHLER A J, HOHLEIN I. Aging of cellulose at transformer service temperatures. Part 1: influence of type of oil and air on the degree of polymerization of pressboard, dissolved gases, and furanic compounds in oil [J]. *IEEE Electrical Insulation Magazine*, 2005, 21(2): 15-21.

(编辑 张小强)