

变压器油的热分解动力学研究及其寿命预测

陈曦, 于钦学, 任文娥, 龙虹毓

(西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 710049, 西安)

摘要: 基于热分析动力学理论, 采用热重法分析研究 K125AX 型超高压变压器油在不同升温速率 (5、10、20、30、40 °C/min) 下的热解过程. 利用微分法和积分法分别计算比较变压器油样的动力学参数 (活化能、反应级数和指前因子). 计算结果表明: 绝缘油的热分解过程是单步反应, 采用不同的热动力学参数计算方法得到的热分解动力学参数都不相同, 其中以 Coats-Redfern 方法计算结果最为可信, 计算获得线性相关系数最接近 1, 绝缘油样的活化能为 57.48 kJ/mol, 同时得出变压器油具有动力学补偿效应的结论. 在以质量损失 2% 为寿终指标的情况下, 进一步推得变压器油的热老化质量损失寿命方程, 为评估变压器油寿命提供参考.

关键词: 变压器油; 热分析; 活化能; 寿命预测

中图分类号: TM411; O621.25 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2009)08-0112-04

Thermal Degradation Kinetics and Thermo-Life of Transformer Oil

CHEN Xi, YU Qinxue, REN Wen'e, LONG Hongyu

(State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: Based on the thermal kinetics, the thermal degradation behaviour of K125AX extra-high voltage transformer oil was investigated by thermogravimetric analysis at five different heating rates: 5, 10, 20, 30 and 40 °C/min respectively. With differential method and integral method, kinetic parameters of the transformer oil were obtained. The results indicate that the decomposition process undergoes a single step. The kinetic parameters available get different from each other under various treating methodologies, while the result with Coats-Redfern method is probably much more reliable with a correlation coefficient approaching to 1, and the activation energy of the transformer oil is 57.48 kJ/mol. The mass loss lifetime equation is determined at mass loss ratio of 2% to facilitate the assessment of the lifetime of transformer oil.

Keywords: transformer oil; thermal analysis; activation energy; lifetime estimate

变压器作为电力系统中的重要设备, 其安全运行对于电力系统的稳定起着重要的作用. 变压器在长期负荷工作运行时, 会散发大量的热, 导致变压器油的绝缘性能下降. 变压器油绝缘性能的下降是引起油绝缘击穿的主要原因. 近年来, 由于变压器油绝缘性能的气相色谱分析及故障在线监测技术的发展, 由绝缘纸评估寿命的方法^[1-2]较为常见, 而通过热分解动力学针对变压器油展开研究, 并据此预测其绝缘寿命的研究还很少见. 为此, 本文通过热分析技术中的热重(TG)法, 运用各种计算方法得出变压

器油的活化能, 并在此基础上推导出其寿命方程, 评估变压器油热老化的剩余寿命.

1 实验部分

采用瑞士 METTLER 公司生产的 TGA/SD-TA851[®] 型热重/同步差热分析仪, 对 K125AX 超高压变压器油进行热重分析, 使用了三氧化二铝陶瓷坩埚(70 μ L), 升温速率分别为 5、10、20、30、40 °C/min, 样品质量均为 28.7 mg, 静态空气气氛, 温度范围是 25~400 °C.

变压器油的 TG 曲线如图 1 所示,可以看出随着升温速率的增大,曲线向高温区移动,且质量损失起始温度和最大质量损失点的温度也在升高,实验结束时几乎没有残余物,符合热重法测量的反应体系^[3]. 这 5 条曲线变化基本相同,故认为它们的反应机理相同,而 30 °C/min 和 40 °C/min 两条曲线因升温速度太快,变压器油会在某一短时间内发生剧烈的反应,就会使曲线稍有摆动,若升温速率太小,实验曲线不明显.

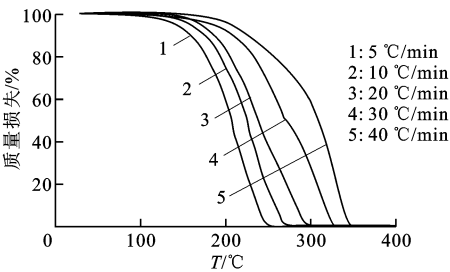


图 1 绝缘油的 TG 曲线

2 绝缘油的热力学参数计算

假设物质反应过程仅取决于转化率 α 和温度 T , 这两个参数相互独立, 得到非均相在非定温条件下的常用动力学方程^[4]

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \tag{1}$$

式中: A 为指前因子 (min^{-1}); β 为升温速率 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$); E 为活化能 (kJ/mol); $f(\alpha)$ 为反应的机理函数; R 为气体常数, 等于 $8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$.

通过对式(1)的不同数学处理方法和实验所得的 TG 曲线, 可以求得热力学参数, 常用的数学处理方法有微分法和积分法.

2.1 微分法

Kissinger 方法^[5]、Starink 方法^[6] 和 Freeman-Carrol 方法^[7]属于微分法, 其表达式分别为

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{RA}{E}\right) - \frac{E}{RT_p} \tag{2}$$

$$\ln\left(\frac{\beta}{T^{1.8}}\right) = C_s - \frac{E}{RT} \tag{3}$$

$$\frac{\Delta \lg(d\alpha/dT)}{\Delta \lg(1-\alpha)} = -\frac{E}{2.303R} \frac{\Delta(1/T)}{\Delta \lg(1-\alpha)} + n \tag{4}$$

式中: T_p 是不同升温速率下的峰值温度 (K); n 为反应级数; C_s 为常数.

根据测得的参数和不同方法的表达式, 可拟合不同的直线, 得到计算的活化能 E 、指前因子 A 、线性相关系数 r .

在 Kissinger 方法中, 根据微分热重曲线 (DTG) 可以得到不同升温速率下的峰值温度 T_p , 如表 1 所示. 通过拟合直线 (见图 2) 可以得到: 斜率 $k = -3\,318$, 截距为 $-3.568\,7$, 线性回归相关系数 $r = 0.836\,1$, 所以 $E = 27.6 \text{ kJ}/\text{mol}$, $A = 9.4E + 1 \text{ min}^{-1}$. 此方法只用每个升温速率下的一个温度点, 精度不高, 但是可以粗略估计活化能的值, 使用方便. 通过 Starink 方法, 计算出在相同的转化率 α 下, 活化能 $E = 39.45 \text{ kJ}/\text{mol}$, 见表 2. 在 Freeman-Carroll 方法中, 本文选取 $\beta = 5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的 TG 曲线进行计算 (如图 3), 温度区间为 $152 \sim 252 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 等温间隔是 $2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 计算出热分解反应中活化能 $E = 68.90 \text{ kJ}/\text{mol}$, 反应级数 $n = 1.07$, $r = 0.992\,98$, $A = 4.7 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$. 将其代入 Arrhenius 方程中可以得到任意温度 T 时的速度常数. 其余同理可得, 最终取平均值, 活化能 $E = 46.67 \text{ kJ}/\text{mol}$, $n = 0.9$, $A = 2.4 \times 10^6 \text{ min}^{-1}$.

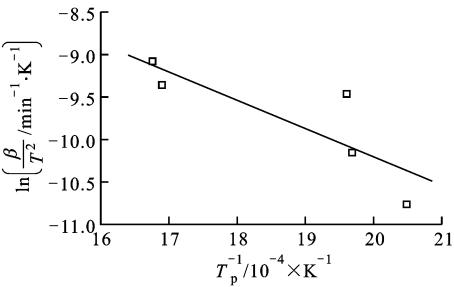


图 2 Kissinger 方法计算绝缘油热分解的活化能

2.2 积分法

Flynn-Wall-Ozawa 方法^[8] 和 Coats-Redfern 方

表 1 不同升温速率下得到的绝缘油的峰值温度

$\beta/^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	5	10	20	30	40
$T_p/^{\circ}\text{C}$	215	235	237	318	323

表 2 Starink 方法计算的活化能

α	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r
0.2	43.65	0.950 31
0.3	39.74	0.931 24
0.4	38.11	0.917 72
0.5	37.99	0.917 09
0.6	37.16	0.936 07
0.7	38.15	0.957 98
0.8	41.33	0.969 19
平均	39.45	0.939 94

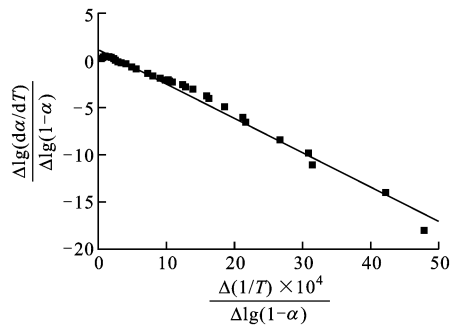


图 3 Freeman-Carroll 方法计算绝缘油热分解的活化能

法^[9]都属于积分方法,其方程如

$$\lg \beta = \lg \left(\frac{AE}{RG(\alpha)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (5)$$

$$\ln \left[-\frac{\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \ln \left(\frac{AR}{\beta E} \right) - \frac{E}{RT} \quad (6)$$

其中

$$G(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)}$$

在 Flynn-Wall-Ozawa 方法中,当 α 为常数,通过拟合直线(如图 4 所示),根据不同转化率下的拟合直线的斜率,可以得到一系列的活化能 E 的值如表 3 所示,取其平均值 $E=45.05 \text{ kJ/mol}$. 在 Coats-Redfern 方法中,由前可知先假设反应级数 $n=1$,本文选取 $\beta=5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的 TG 曲线进行计算,通过拟合的直线如图 5 所示,可以得到直线的斜率 $k=-7\,268.53$,截距为 2.42 , $r=0.999\,29$,推出 $E=60.43 \text{ kJ/mol}$, $A=4.1 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$. 通过线性相关系数可以看出,此结果比以上方法的结果都要好. 对每个升温速率下的活化能进行计算如表 4 所示,最后得到 $n=1$, $E=57.45 \text{ kJ/mol}$, $A=3.9 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$.

表 3 Flynn-Wall-Ozawa 法计算的活化能

α	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r
0.2	48.29	0.965 17
0.3	45.11	0.957 00
0.4	43.58	0.941 49
0.5	43.98	0.940 88
0.6	42.67	0.957 65
0.7	44.22	0.967 95
0.8	47.50	0.979 90
平均	45.05	0.958 58

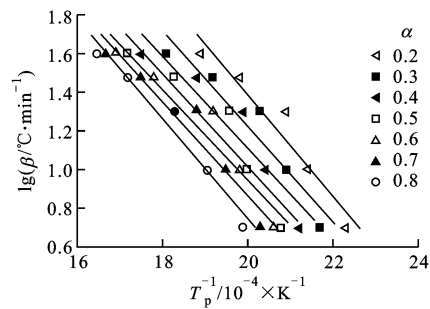


图 4 Flynn-Wall-Ozawa 方法计算绝缘油热分解的活化能

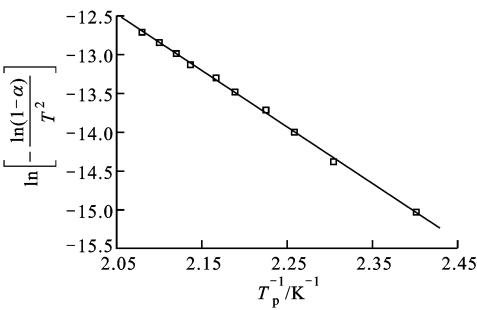


图 5 Coats-Redfern 方法计算 β 为 $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ 的活化能

为了计算变压器油的反应级数,用 Crane 方法^[10]计算 n

$$\frac{d \ln \beta}{d(1/T_p)} = -\frac{E}{Rn} - 2T_p \quad (7)$$

将之前得到的 E 和 T_p 代入到式(7),可以得到绝缘油的反应级数 $n=1$,如图 6 所示,从而证明了 Coats-Redfern 方法假设 $n=1$ 是正确的.

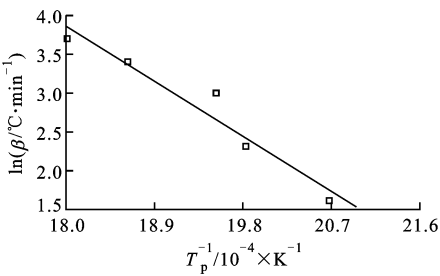


图 6 Crane 方法计算的反应级数曲线

表 4 Coats-Redfern 法计算的动力学参数

$\beta/^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A/min^{-1}	r
5	60.43	4.1×10^5	0.999 29
10	61.54	5.6×10^5	0.999 27
20	61.92	8.2×10^5	0.999 60
30	56.90	1.4×10^5	0.999 02
40	46.56	6.8×10^3	0.997 43
平均	57.45	3.9×10^5	0.998 90

3 动力学补偿效应

由图1可知,升温速率会影响到动力学参数的计算结果.将 $\ln A$ 与 E 拟合成一条直线见图7,可以看出 $\ln A$ 与 E 呈线性关系,在热分析动力学中把这种现象称为动力学补偿效应^[11],表达式为

$$\ln A = cE + d \quad (8)$$

式中: c 、 d 为补偿参数, c 的单位是 mol/kJ .根据式(8)和拟合得到的直线(图7),得到变压器油样在不同的升温速率下具有动力学补偿效应,表达式为

$$\ln A = 0.303E - 5.302 \quad (9)$$

由式(8)可知,在不同的实验条件下,可以用 E 值预测 A 的值,或从 A 值预测 E 的值,还可以通过Arrhenius方程预估某一温度下的速率常数值.用动力学补偿参数 c 、 d 表征热分解反应本身的特征,不受实验因素的影响.

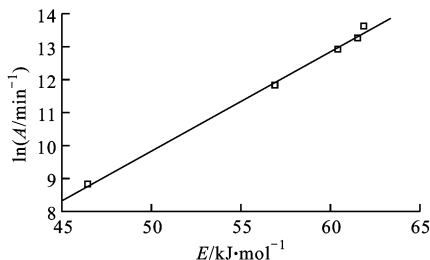


图7 热分解反应的动力学补偿效应

4 热老化的寿命评估

寿命问题实质就是某种反应的速度问题,反应速度越慢寿命就越长,反应速度问题就是动力学问题,它可以用动力学参数表达. Dakin^[12]用实验证明了材料寿命的对数与使用温度的倒数成直线的关系,即

$$\lg \tau = \frac{a}{T} + b \quad (10)$$

式中: τ 为寿命(min); T 为使用温度(K); a 、 b 为常数.式(10)就是寿命方程,通过对式(2)的处理可以得到当 $n=1$ 时,有

$$\lg \tau = \frac{E}{2.303RT} + \lg\left(\ln \frac{1}{a_f}\right) - \lg A \quad (11)$$

式中: a_f 为寿终时的剩余质量百分量.

从前面的计算可以看出绝缘油反应级数 $n=1$,对照式(10)和式(11),可以得到

$$a = \frac{E}{2.303R} \quad (12)$$

$$b = \lg\left(\ln \frac{1}{a_f}\right) - \lg A \quad (13)$$

选取活化能 $E=57.48 \text{ kJ/mol}$,指前因子 $A=3.9 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$,反应级数 $n=1$,计算得到 $a=3.0 \times 10^3$, $b=-7.3$,得到绝缘油在质量损失2%时的热老化质量损失寿命曲线,见图8.通过该图可以计算任意温度下的热老化质量损失寿命和任意老化质量损失寿命下的使用温度.以质量损失2%作为寿终指标,该绝缘油在空气气温为 30°C 、质量损失为2%的热老化质量损失寿命是6.6 h.

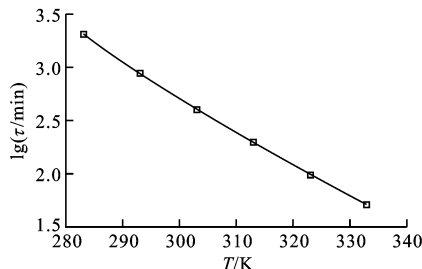


图8 变压器油寿终残留质量为98%时的热老化质量损失寿命曲线

5 结论

通过研究分析在不同升温速率下的变压器油的TG曲线,发现变压器油的热降解过程为一步反应.通过文献[5-9]的方法分别计算绝缘油在空气中的活化能,认为Cost-Redfern方法计算的结果相比最可信,其热分解动力学参数 $n=1$, $E=57.48 \text{ kJ/mol}$, $A=3.9 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$.

由 $\ln A$ 与 E 之间呈现的线性关系表明,变压器油具有动力学补偿效应,其表达式为 $\ln A=0.303E-5.302$,由此可在已知 A 时估算 E 的值,或者在已知 E 时估算 A 的值.

通过活化能与热损失质量的关系,得到变压器油的热老化质量损失寿命方程 $\lg \tau=3\,000/T-7.3$,计算出绝缘油在空气气温为 30°C 、质量损失为2%的热老化质量损失寿命是6.6 h.

参考文献:

- [1] 王永强,律方成,李和明.基于贝叶斯网络和油中溶解气体分析的变压器故障诊断方法[J].电工技术学报,2004,12(12):74-77.
WANG Yongqiang, LÜ Fangcheng, LI Heming. Fault diagnosis for power transformer based on BN and DGA [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2004, 12(12): 74-77.
- [2] 李俭,孙才新,陈伟根,等.基于灰色聚类分析的充油电

- 力变压器绝缘故障诊断的研究[J]. 电工技术学报, 2002, 17(4): 80-83.
- LI Jian, SUN Caixin, CHEN Weigen, et al. Study on fault diagnosis of insulation of oil-immersed transformer based on grey cluster theory[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2002, 17(4): 80-83.
- [3] 蔡正千. 热分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993.
- [4] 左金琼. 热分析中活化能的求解分析[D]. 南京: 南京理工大学应用化学系, 2006.
- [5] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. Analytical Chemistry, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [6] STARINK M J. A new method for the derivation of activation energies from experiments performed at constant heating rate [J]. Thermochimica Acta, 1996, 288(1/2): 97-104.
- [7] FREEMAN E S, CARROLL B. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics: the thermogravimetric evaluation of the kinetics of the decomposition of calcium oxalate monohydrate [J]. Journal of Physical Chemistry, 1958, 62(4): 394-397.
- [8] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. Bull Chem Soc Japan, 1965, 38(1): 1881-1886.
- [9] COATS A W, REDFERN J P. Kinetic parameters from thermogravimetric data[J]. Nature, 1964, 201(4914): 68-69.
- [10] CRANE L W, DYNES P J, KAELEBLE D H. Analysis of curing kinetics in polymer composites [J]. Journal of Polymer Science, 1973, 11(8): 533-540.
- [11] AGRAWAL R K. On the compensation effect [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 1986, 31(1): 73-68.
- [12] DAKIN T W. Electrical insulation deterioration treated as a chemical rate phenomena[J]. AIEE Transactions, 1948, 67: 113-122.

(编辑 杜秀杰)