

变压器油中气体检测专用 色谱柱分离方程研究

周利军, 吴广宁, 王云飞

(西南交通大学 电气工程学院, 四川 成都 610031)

摘要: 建立色谱柱分离方程是提高绝缘油中气体分析技术(尤其是变压器油中故障气体在线监测技术)可靠性的有效途径之一。确定了一定外部条件(色谱柱温度一定且色谱柱入口与出口的气压差一定)下, 各种不同气流速度的绝缘故障气体在色谱柱中保留时间的计算式; 根据塔板理论确定色谱峰宽、塔板数及气体保留时间的关系, 利用 Van Deemter 的板高方程推导色谱峰宽与气体流速的关系式; 根据高斯分布原则确定色谱峰宽、气体保留时间及色谱峰高的关系式, 从而确定了色谱柱输出端各种故障气体的体积分数分布曲线, 建立了色谱柱气体分离的数学方程。设计 GDX 502+PORAPACK N 色谱柱的分离实验, 用实验确定色谱柱分离方程的待定参数, 实验测试表明计算结果的误差小于 4%。

关键词: 色谱柱; 保留时间; 塔板理论; 板高

中图分类号: TM 855

文献标识码: A

文章编号: 1006-6047(2007)12-0032-04

油中溶解气体分析(DGA)是电力设备绝缘状态诊断的有效方法^[1-5], 近年来, 为进一步提高电力系统的稳定性和电力设备的运行可靠性, 基于 DGA 的电力设备在线监测技术得到了广泛的关注^[6-13], 目前用于检测油中溶解混合气体的方法主要有: 传感器阵列和数据融合技术^[6-8]、傅里叶红外定量分析技术^[9-10]、混合气体分离后再检测的技术^[11-13], 其中最后一种技术应用最为广泛, 而色谱柱是目前应用于分离混合气体的典型工具, 建立色谱分离柱的数学方程组不但能够为研制高效色谱柱提供基础, 同时也为研制用于油中气体监测的传感器提供条件, 更是提高 DGA 技术相关设备可靠性的有效途径。对于油中溶解气体分离专用色谱分离柱的研究, 目前主要以实验手段为主, 关于其分离效果数学分析的研究则很少。

针对以上分析, 笔者推导了变压器油中气体分析专用色谱柱分离效果分析的数学方程, 并用该方程研究了半导体传感器在测量油中溶解气体时的响应特性。下面将详细介绍色谱柱分离方程的推导过程、参数确定及验证实验。

1 色谱柱分离方程建立

分离方程的主要功能是分析在不同温度和气压(气流速度)下, 气体保留时间、色谱峰宽及峰高的变化规律, 为确定柱温和气压提供依据。这里所采用的色谱柱为填充色谱柱。下文将推导填充色谱柱的分离方程。

现场使用色谱柱时, 柱温和气压基本恒定, 因此约定每次计算过程中柱温和色谱柱入口气压不变。

对于填充色谱柱, 固定相的质量一定时, 净保留体积的自然对数 $\ln(V_N)$ 与工作温度的倒数 $1/T_c$ 近似成正比^[14]。

$$\ln[V_N(T_c)] = \frac{\Delta H_s}{2.3RT_c} + k_3 \quad (1)$$

式中 ΔH_s 为微分子蒸发热, 近似于常数; R 为气体常数; k_3 为常数。

色谱柱的保留体积是由净保留体积和死体积组成^[14-15]。

$$V_R(T_c) = V_D + V_N(T_c) \quad (2)$$

其中, $V_R(T_c)$ 为工作温度 T_c 下色谱柱的保留体积; 同一填充色谱柱, 不同气体的死体积 V_D 是相同的, 因此可认为 V_D 是常数。

保留时间即是保留体积与流速的比。

$$t_R = V_R / jF_c \quad (3)$$

其中, j 为校准因子, F_c 为色谱柱出口端测得的气流速度。

$$j = \frac{3}{2} \times [(p_1/p_0)^2 - 1] / [(p_1/p_0)^3 - 1] \quad (4)$$

式中 p_1 为色谱入口端气压; p_0 为色谱出口端气压。

由式(1)(2)和式(3)可知, 色谱柱在柱温 T_c 和出口流速 F_c 下的保留时间为

$$t_R(T_c, jF_c) = [V_D + e^{\frac{\Delta H_s}{2.3RT_c} + k_3}] / (jF_c) \quad (5)$$

令 $A_1 = \Delta H_s / (2.3R)$, $A_2 = e^{k_3}$, 则上式可以变换为

$$t_R(T_c, jF_c) = [V_D + A_2 e^{A_1/T_c}] / (jF_c) \quad (6)$$

式中 V_D, A_1, A_2 均为常数, 待确定。

式(6)就是色谱柱保留时间的计算方程, 对于不同的气体, 系数 A_1 和 A_2 不一样, 因此保留时间也不一样。

根据塔板理论^[14],在已知保留时间情况下,峰宽为

$$w=4 t_R / \sqrt{n} \quad (7)$$

其中, n 为塔板数;塔板数为色谱柱长 L 与塔板高度 H 的比。色谱柱的长度为固定值,因此塔板数由塔板高度确定。Van Deemter 全面概括了影响塔板高的几个因素:涡流扩散因素、纵向分子扩散和质量传递因素。Giddings 对板高方程进行了改进,但是在流动相速度较慢的时候,与 Van Deemter 所提出的方程效果几乎一样,因此,文中采用 Van Deemter 的计算方法^[14]。

$$H=A+B/u+Cu \quad (8)$$

式中 A 为涡流扩散因素; B/u 为纵向分子扩散和 Cu 为质量传递因素; u 为流动相的平均线速度,与气流速度 F_c 成正比。

因此塔板高度计算式可以变为

$$H=A_3+A_4/F_c+A_5 F_c \quad (9)$$

式中 A_3, A_4, A_5 均为常数。

由式(7)与式(9)可得峰宽的计算方程:

$$w=4 t_R \sqrt{(A_3+A_4/F_c+A_5 F_c)/L} \quad (10)$$

式中 A_3, A_4, A_5 为待定参数。

下面说明已知气体保留时间及峰宽的前提下,不同体积分数气体通过色谱柱后的输出情况。色谱柱的理想输出气体的分布服从高斯分布^[14-15],因此输出曲线可以设为

$$h(t)=C \times \frac{1}{\sqrt{2 \pi} \sigma} e^{-(t-t_R)/2 \pi \sigma} \quad (11)$$

其中, $\sigma=w/4$; C 为气体体积分数。

色谱柱气体体积分数输出方程如下:

$$h(t)=C \times \frac{4}{\sqrt{2 \pi} w} e^{8(t-t_R)/\pi w^2} \quad (12)$$

综上所述,使色谱柱气体体积分数输出方程(12)、峰保留时间方程(6)、峰宽时间方程(10)即为分析色谱柱分离效果所需的 3 大方程,称为色谱柱分离方程。

2 参数确定

色谱柱分离方程中,待定参数包括: A_1, A_2, A_3, A_4, A_5 和 V_D ,对于不同气体, V_D 是相同的,其他参数均不同。下文介绍色谱柱(GDX502+PORAPACK N)用于分离 C_2H_6, C_2H_4 和 C_2H_2 时的参数获取。

2.1 V_D

为求取 V_D ,用以底气为氮气并含有微量氢气的气体来完成实验(氢气的保留时间与死时间非常接近,所以可以减小误差),该实验采用热导检测器(TCD)检测气体。保持入口气压不变(0.2 MPa),在不同柱温($T_{c1}=323$ K、 $T_{c2}=328$ K、 $T_{c3}=333$ K)下测定气体保留时间,同一柱温下测试 10 次,并求平均值。

联立不同柱温(T_{c1}, T_{c2}, T_{c3})下色谱柱保留时间的计算方程得到:

$$\begin{bmatrix} j_1 F_{c1} t_{R1} \\ j_2 F_{c2} t_{R2} \\ j_3 F_{c3} t_{R3} \end{bmatrix} - V_D = A_2 \begin{bmatrix} e^{A_1/T_{c1}} \\ e^{A_1/T_{c2}} \\ e^{A_1/T_{c3}} \end{bmatrix} \quad (13)$$

式中 F_{ci}, j_i, t_{Ri} 分别为第 i 次测量的气流速度、流速校准系数和气体保留时间,其中 j 由式(4)求得。

式(13)为含有 A_1, A_2, V_D 3 个未知量的 3 维方程组,求解可得未知量 V_D 如式(14)所示。

$$\ln \left(\frac{j_3 F_{c3} t_{R3} - V_D}{j_2 F_{c2} t_{R2} - V_D} \right) = \frac{1/T_{c3} - 1/T_{c2}}{1/T_{c1} - 1/T_{c2}} \times \ln \left(\frac{j_1 F_{c1} t_{R1} - V_D}{j_2 F_{c2} t_{R2} - V_D} \right) \quad (14)$$

采用 Matlab 进行数值逼近计算,求得 $V_D=12.8$ mL。

2.2 A_1 和 A_2

对于不同气体, A_1 和 A_2 不同,所以可应用含有多种气体成分的标气来完成实验,笔者采用 6 组分气体(以 N_2 为底气,含有 $H_2, CO, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6$ 等 6 种气体成分),该实验采用氢焰离子检测器(FID)检测气体。下面以 C_2H_6 为例,说明 A_1 和 A_2 的求取过程。

保持入口气压不变(0.2 MPa),在不同柱温($T_{c1}=323$ K、 $T_{c2}=328$ K)下测定气体保留时间、气体流速、出口气压 3 个参量,并计算得到校准系数 j 。联立柱温(T_{c1}, T_{c2})下色谱柱保留时间的计算方程得到:

$$\begin{bmatrix} j_1 F_{c1} t_{R1} \\ j_2 F_{c2} t_{R2} \end{bmatrix} - V_D = A_2 \begin{bmatrix} e^{A_1/T_{c1}} \\ e^{A_1/T_{c2}} \end{bmatrix} \quad (15)$$

因为 V_D 已求得(12.8 mL),所以式(15)为含有 A_1, A_2 2 个未知量的 2 维方程组,求解结果见式(16)。

$$\begin{bmatrix} A_1 \\ A_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \frac{1}{1/T_{c1} - 1/T_{c2}} \times \ln \left(\frac{j_1 F_{c1} t_{R1} - V_D}{j_2 F_{c2} t_{R2} - V_D} \right) \\ \left[\frac{t_{R1}(T_{c1} j_1 F_{c1}) \times j_1 F_{c1} - V_D}{(1/T_{c1} - 1/T_{c2}) \times \ln \left(\frac{j_1 F_{c1} t_{R1} - V_D}{j_2 F_{c2} t_{R2} - V_D} \right)} \right]^{\frac{1}{T_{c1}}} \end{bmatrix} \quad (16)$$

对于 C_2H_6 气体, A_1, A_2 分别为 2 500 K、 $e^{-4.25}$ mL。同理求得, C_2H_4 气体, A_1, A_2 分别为 2 542 K、 $e^{-4.07}$ mL; C_2H_2 气体, A_1, A_2 分别为 3 244 K、 $e^{-5.96}$ mL。

2.3 A_3, A_4 和 A_5

为求取 A_3, A_4 和 A_5 ,采用 6 组分气体(以 N_2 为底气,含有 $H_2, CO, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6$ 等 6 种气体成分)作为实验气体,用氢焰离子检测器(FID)检测气体。实验过程中,保持色谱柱工作温度恒定时,在 3 种不同气流速度($F_{c1}=65$ mL/min、 $F_{c2}=75$ mL/min、 $F_{c3}=85$ mL/min)下完成保留时间和峰宽的测定。联立 3 种气流速度下的峰宽方程(两边平方),得到:

$$\begin{bmatrix} (w_1)^2 \\ (w_2)^2 \\ (w_3)^2 \end{bmatrix} = \frac{16(t_R)^2}{L} \begin{bmatrix} A_3+A_4/F_{c1}+A_5 F_{c1} \\ A_3+A_4/F_{c2}+A_5 F_{c2} \\ A_3+A_4/F_{c3}+A_5 F_{c3} \end{bmatrix} \quad (17)$$

式(17)为含有 A_3, A_4, A_5 3 个未知量的 3 维方程组,求解得:

$$\begin{bmatrix} A_3 \\ A_4 \\ A_5 \end{bmatrix} = \frac{L}{16} \times \begin{bmatrix} 1 & 1/F_{c1} & F_{c1} \\ 1 & 1/F_{c2} & F_{c2} \\ 1 & 1/F_{c3} & F_{c3} \end{bmatrix}^{-1} \begin{bmatrix} w_1^2/t_{R1}^2 \\ w_2^2/t_{R2}^2 \\ w_3^2/t_{R3}^2 \end{bmatrix} \quad (18)$$

计算得到, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2 3 种气体的参数: A_3 分别为 0.411 m、0.392 m、0.352 m; A_4 分别为 1.9 cm⁴/min、1.1 cm⁴/min、1.7 cm⁴/min; A_5 分别为 2.3 min/cm²、3.8 min/cm²、2.9 min/cm²。

3 实验验证

本节用实验结果与计算结果的对比,说明方程的有效性。气体检测器采用氢焰离子检测器,实验条件为:色谱柱入口气压为 0.2 MPa,色谱柱出口气压为 0.19 MPa,色谱柱出口气流速度为 75 mL/min,柱温为 328 K;标气体积分数: $H_2=97.0\text{ }\mu\text{L/L}$, $CO=99.0\text{ }\mu\text{L/L}$, $CH_4=50.1\text{ }\mu\text{L/L}$, $C_2H_2=50\text{ }\mu\text{L/L}$, $C_2H_4=50\text{ }\mu\text{L/L}$, $C_2H_6=50\text{ }\mu\text{L/L}$ 。

测试和计算结果如图 1 所示。

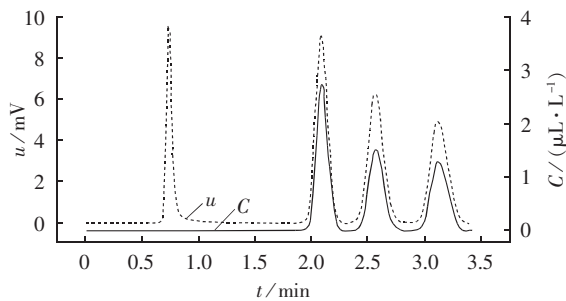


图 1 测试及计算结果

Fig.1 Comparison of measured and calculated results

图 1 中,虚线是氢焰离子检测器(FID)的输出电压实测曲线,实线是计算所得的气体体积分数曲线,2 条曲线最右边的 3 个峰都分别对应乙烯、乙烷和乙炔。把计算所得气体体积分数曲线折算为氢焰离子检测器电压理论输出曲线,即乘以系数 $k(t)$, $k(t)$ 是根据氢焰离子检测器对各种气体的反应情况而确定的,经测试,给氢焰离子检测器通 $100\text{ }\mu\text{L/L}$ 的 C_2H_2 时,电路输出 386.3 mV;通 $100\text{ }\mu\text{L/L}$ 的 C_2H_4 时,输出 330.7 mV;通 $100\text{ }\mu\text{L/L}$ 的 C_2H_6 时,输出 412.1 mV,所以 $k(t)$ 定义如下:

$$k(t)=\begin{cases} 3.307(\text{mV}\cdot\text{L}/\mu\text{L}) & t<\text{第 1 个峰结束时刻} \\ 4.124(\text{mV}\cdot\text{L}/\mu\text{L}) & t<\text{第 2 个峰结束时刻} \\ 3.863(\text{mV}\cdot\text{L}/\mu\text{L}) & t<\text{第 3 个峰结束时刻} \end{cases} \quad (19)$$

比较氢焰离子检测器的输出电压的实测曲线与理论曲线,所得误差为 2.1%,误差定义见式(20),该误差可以表征峰高、峰宽和出峰时间的综合误差,也可表征 3 个峰面积的总误差。

$$\sigma=\sqrt{\int_{t_1}^{t_2}[u(t)-C(t)\times k(t)]^2 dt / \int_{t_1}^{t_2} u^2(t) dt} \quad (20)$$

其中, $t_1=1.8\text{ min}$, $t_2=3.4\text{ min}$ 。

另外,又用 3 种标气,在 3 个温度点(318 K、328 K、333 K),3 种气流速度(55 mL/min、65 mL/min、85 mL/min)下,完成了 27 组实验,每一组的误差均小于 4% (见表 1)。

表 1 3 种标气的分离计算误差

Tab.1 Separation calculation errors of three typical gases

流速/ (mL·min ⁻¹)	标气 1 的误差			标气 2 的误差			标气 3 的误差			%
	318 K	328 K	333 K	318 K	328 K	333 K	318 K	328 K	333 K	
55	2.4	2.9	2.1	1.9	3.1	3.2	2.7	2.2	3.5	
65	3.2	1.7	3.2	2.2	2.4	1.7	2.3	3.4	2.9	
85	1.9	3.8	3.5	3.6	2.9	1.9	2.2	3.1	1.8	

4 结语

近年来以 DGA 技术为基础的电力设备在线监测技术得到广泛关注,混合气体分离是其中的关键技术之一,建立色谱分离柱的数学模型对于研制高效色谱柱、分析传感器响应特性、提高油中气体分析仪器的整体性能都具有重要意义。笔者及项目组成员分析了塔板理论、Van Deemter 的板高方程、高斯分布原则,建立了色谱柱数学模型;设计了实验,通过多组实验确定模型的待定参数。最后,比较了实验结果和计算分析结果,28 组实验表明,误差均小于 4%。

参考文献:

- [1] DUVAL M. A review of faults detectable by gas-in-oil analysis in transformers[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine,2002,18(3): 8-17.
- [2] DUVAL M. New techniques for dissolved gas-in-oil analysis [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine,2003,19(2):6-15.
- [3] 周利军,吴广宁,宿冲,等. 变压器油中故障气体的复合预测方法 [J]. 西南交通大学学报,2006,41(2):150-153.
ZHOU Li-jun,WU Guang-ning,SU Chong,et al. Compound approach of predicting fault gases dissolved in transformer oil[J]. Journal of Southwest Jiaotong University,2006,41(2):150-153.
- [4] GUARDADO J L,NAREDO J L,MORENO P,et al. A comparative study of neural network efficiency in power transformers diagnosis using dissolved gas analysis[J]. IEEE Trans Power Delivery,2001,16(4):643-647.
- [5] MIN Sang-won,SOHN Jin-man,PARK Jong-keun. Adaptive fault section estimation using matrix representation with fuzzy relations[J]. IEEE Trans Power System,2004,19(2):842-848.
- [6] 张勇,李昕,刘君华,等. 数据融合新技术在识别变压器油中四种特征气体的研究[J]. 中国电机工程学报,2001,21(8):10-14.
ZHANG Yong,LI Xin,LIU Jun-hua,et al. A new datum fusion technique for pattern recognition of four characteristic gases in transformer oil[J]. Proceedings of the CSEE,2001,21(8):10-14.
- [7] 吴浩扬,常炳国,朱长纯. 用于变压器故障特征气体分析的气敏阵列传感系统[J]. 西安交通大学学报,2000,34(4):23-25,32.
WU Hao-yang,CHANG Bing-guo,ZHU Chang-chun. Gas sensor array system for analyzing fault in transformer[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University,2000,34(4):23-25,32.
- [8] FORT A,GREGORKIEWITZ M,MACHETTI N,et al. Versatile headspace and electronics for measurements with gas sensor arrays[C]//Proceedings of the 17th IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference(IMTC). Baltimore,USA;IEEE, 2000:1458-1462.
- [9] LIU Xian-yong,HUANG Feng-lei,WANG Xia,et al. Optimum optical length of the gas cell used for monitoring gas-in-oil with FTIR[J]. Journal of Beijing Institute of Technology,2003, 12(1):59-63.
- [10] 李红雷,周方洁,谈克雄,等. 用于变压器在线监测的傅里叶红外定量分析[J]. 电力系统自动化,2005,29(18):62-69.
LI Hong-lei,ZHOU Fang-jie,TAN Ke-xiong,et al. Quantitative analysis of FTIR used in transformer on-line monitoring [J]. Automation of Electric Power Systems,2005,29(18):62-69.
- [11] 孙才新,陈伟根,李俭,等. 电气设备油中溶解气体在线监测与故障诊断技术[M]. 北京:科学出版社,2003.

- [12] 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.
JIA Rui-jun. Review about gas dissolved in transformer oil on-line detection[J]. Power System Technology,1998,22(5):49-55.
- [13] ARAKELIAN V G. The long way to the automatic chromatographic analysis of gases dissolved in insulating oil[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine,2004,20(6):8-25.
- [14] 许国旺. 现代实用气相色谱法[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [15] 吴志勇,方芳,周建科. 气相色谱运动过程仿真[J]. 色谱,1999,17(6):544-546.
WU Zhi-yong,FANG Fang,ZHOU Jian-ke. Simulation of gas chromatographic peak motion process[J]. Chinese Journal of

Chromatography,1999,17(6):544-546.

(责任编辑:柏英武)

作者简介:

周利军(1978-),男,浙江萧山人,讲师,博士研究生,研究方向为电气设备状态监测与故障诊断(E-mail:zhoulijun@home.swjtu.edu.cn);

吴广宁(1969-),男,江苏南京人,教授,博士,研究方向为电气设备状态检测与故障诊断;

王云飞(1983-),男,吉林敦化人,硕士研究生,研究方向为电气设备状态监测与故障诊断。

Chromatographic column separation equation of gases dissolved in transformer oil

ZHOU Li-jun,WU Guang-ning,WANG Yun-fei

(Southwest Jiaotong University,Chengdu 610031,China)

Abstract: The chromatographic column separation equations are used to improve the reliability of DGA(Dissolved Gases Analysis) for the DGA-based on-line monitoring of power transformers. The formulas for calculating the time of gases with different speeds retaining in chromatographic column are set when the temperature of column and the air pressure difference between input and output ports are constant. The relationship among peak width,plate number and remaining time is set according to plate theory,the relationship between peak width and gas velocity is set according to Van Deemter's plate height equation, and the relationship among peak height,peak width and remaining time is set according to Gauss distribution principle. The distribution curve of output gases is thus obtained and the mathematical chromatographic column separation equation is created. Experiment is designed to determine the parameters of separation equation of GDX 502 + PORAPACK N chromatographic column,and result shows the calculating error less than 4%.

This project is supported by the Foundation of the Department of Science and Technology,Ministry of Railway(2002J036) and the Open Foundation of State Key laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment.

Key words: chromatographic column; retaining time; plate theory; plate height