

绝缘油热老化时间及糠醛含量的近红外光谱快速预测方法

蒋友列, 祝诗平*, 唐超, 孙碧云, 王亮

西南大学工程技术学院, 重庆 400716

摘要 实现变压器油纸绝缘热老化的准确评估是保证电力设备安全运行的重要内容。近红外光谱在石油化工等领域的成功应用,为电气绝缘检测提供了新思路。在130℃、真空箱中进行加速热老化试验,共制备14组老化时间不同的油纸绝缘样品,并利用近红外光谱仪采集绝缘油的光谱,利用液相色谱仪检测油中糠醛含量。原始谱图中,8373,8264,7181,7076,6981,5855,5799和5678 cm^{-1} 处存在明显的吸收峰,具体分析了各吸收峰的归属。采用五点三次多项式 Savitzky-Golay 卷积平滑算法预处理原始光谱。采用 iPLS 方法选取关于老化时间的特征谱区为11209~10364,9087~7818和7390~4424 cm^{-1} ,共1320个波长点;同时,利用PCA提取该特征谱区的光谱信息,表明前7个主成分累计贡献率达99.78%。在上述基础上,建立了关于老化时间的PCR,PLSR,PCA-BP-ANN预测模型,表明采用共轭梯度算法的PCA-BP-ANN老化时间预测模型表现最优,其RMSEP为18.67, R^2 为0.9973。采用iPLS方法选取关于油中糠醛含量的特征谱区为9107~4424 cm^{-1} ,共1210个波长点;同时,利用PCA提取该特征谱区的光谱信息,表明前4个主成分的累计贡献率达99.96%。在上述基础上,建立关于油中糠醛含量的PCR,PLSR和PCA-BP-ANN预测模型,表明采用共轭梯度算法的PCA-BP-ANN糠醛含量预测模型表现最优,其RMSEP为0.1344, R^2 为0.9877。基于绝缘油近红外光谱的老化时间和油中糠醛含量评估具有可行性。

关键词 近红外光谱;热老化;绝缘油;糠醛;老化时间;BP神经网络

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)11-3515-07

引言

变压器是电力系统稳定运行的关键性设备,其内绝缘为矿物油或植物油与绝缘纸所构成的油纸绝缘系统。在实际运行中,油纸绝缘系统受微水、温度、应力、氧气等作用逐步老化。不同作用机理的老化过程,如:电老化、热老化、机械老化等,均会致使变压器的绝缘性能下降,造成安全隐患。因此,准确诊断老化状态,预估变压器剩余寿命亟需解决。

目前,油浸式变压器老化状态及寿命评估主要基于聚合度(DP)、糠醛含量、油中溶解气体等特征量^[1]。其中,DP是最可靠的评价参数,且CIGRE(国际大电网会议)于1962年提出DP降至150时变压器寿命终止。但检测DP时需停电吊罩以采样,于现场检测不利。杨丽君^[2]等利用频域介电谱技术,建立了油纸绝缘老化状态区间识别方法;范舟^[3]等利用拉曼光谱,结合Fisher判别法和小波包能量熵,建立了油

纸绝缘老化诊断模型;顾朝亮^[4]等利用拉曼光谱,实现了变压器油中溶解微量糠醛的原位检测。

近红外光谱(NIR)波长为780~2526 nm,介于VIS和MIR之间。其蕴藏大量的物质分子组成信息,主要表征含氢基团(C—H, O—H和N—H等)振动的倍频及合频吸收,快速无损,适用于在线分析^[5]。NIR结合化学计量学方法,已用于多个研究领域。李敬岩^[6]等建立了汽油近红外谱库,实现了汽油辛烷值、烯烃和芳烃含量快速分析;Wang^[7]等总结了NIR技术在酒、乳制品等液态食品检测领域的进展;Mari Merce Cascant^[8]等基于NIR技术实现了三文鱼油中脂肪酸、脂质的分类;因液相色谱法等传统油中特征产物检测手段存在操作复杂且耗时等缺陷,故本工作基于绝缘油NIR谱图,分析其C—H和O—H等基团信息,建立老化时间、糠醛含量的快速定量预测模型,以期油纸绝缘老化的近红外光谱快速检测及剩余寿命评估奠定基础。

收稿日期:2019-09-23, 修订日期:2020-01-08

基金项目:国家自然科学基金项目(31771670, 51977179)资助

作者简介:蒋友列,1995年生,西南大学工程技术学院硕士研究生

* 通讯联系人 e-mail: zpswu@126.com

e-mail: jy195me@126.com

1 实验部分

1.1 老化样本的制备

采用克拉玛依 25 号矿物油, 经双极真空滤油机滤除微粒杂质, 同时可脱水脱气。通过禾业 V310 型卡尔费休微水测试仪测得处理 5 h 后油中微水降至约 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

采用厚度为 0.5 mm 的普通绝缘纸板, 将其在 90°C 真空箱干燥 48 h 以脱水。

将处理后矿物油、绝缘纸按 20:1 混合装瓶, 在 40°C 真空环境下充分浸渍 24 h。然后密封静置于老化箱中, 依据 IEEE 导则^[9], 在 130°C , 100 Pa 密闭环境中加速热老化。老化样品制备流程如图 1 所示。定期取一组油样, 共计 14 组, 老化时间如表 1 所示。

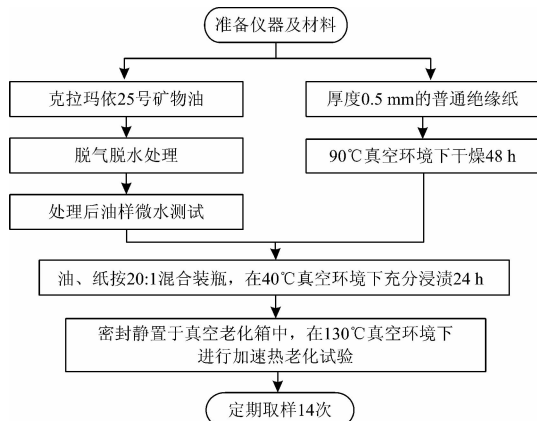


图 1 加速热老化样品的制备流程

Fig. 1 Preparation flowchart of accelerated thermal aging samples

1.2 光谱采集

对于 14 组绝缘油样品, 每组均取 10 份, 每份均为 0.5 mL, 共 140 份样品用于光谱采集。采用 MPA 型近红外光谱仪(德国 BRUKER 公司), 设置光谱扫描次数 32 次, 扫描范围 $12\,500 \sim 4\,000 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 4 cm^{-1} 。保持环境温度 24

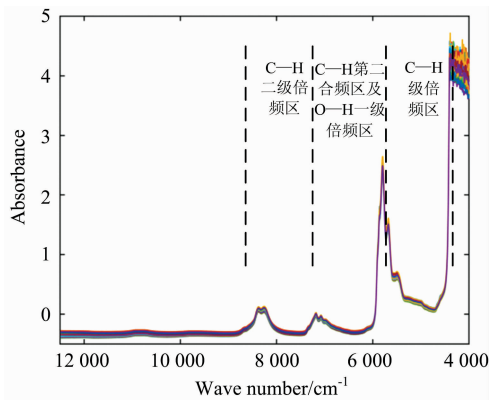


图 2 140 份绝缘油的原始光谱

Fig. 2 Original spectra of 140 insulating oil samples

$^\circ\text{C}$, 将样品注入石英比色皿中, 扫描 3 次并取其平均光谱, 光谱采集过程使用软件 OPUS7.0。140 份绝缘油样品的原始光谱如图 2 所示。

1.3 油中糠醛含量检测

对于 14 组绝缘油样品, 采用沃特世 E2695 型高效液相色谱仪, 依据 DL/T 1355—2014^[10], 油中糠醛通过甲醇萃取, 此期间需连续震荡 5 min 以上, 静置 10 min 以上; 经色谱柱分离, 由高灵敏检测器测定, 每份油样处理及色谱检测需 30 min 以上。另需配置糠醛标样, 以备通过色谱峰计算油中糠醛含量, 整个过程操作复杂且耗时。14 组油中糠醛含量如表 1 所示。

表 1 绝缘油样品的糠醛含量及老化时间

Table 1 Furfural content and aging time of insulating oil samples

样品组别	老化时间/h	糠醛含量/($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)
1	48	0.227 8
2	72	0.271 4
3	96	0.533 9
4	144	0.818 2
5	216	1.066 7
6	288	1.178 4
7	360	1.444 8
8	432	1.771 2
9	528	1.850 6
10	648	2.021 1
11	768	2.880 6
12	888	2.957 4
13	1 032	3.575 1
14	1 176	4.192 8

如图 3 所示, 采用最小二乘法初步分析油中糠醛含量与老化时间的相关关系如式(1)

$$F = 0.003 3t + 0.196 5 \quad (1)$$

式(1)中, F 为油中糠醛含量, t 为老化时间, 且 R^2 为 0.985 5。

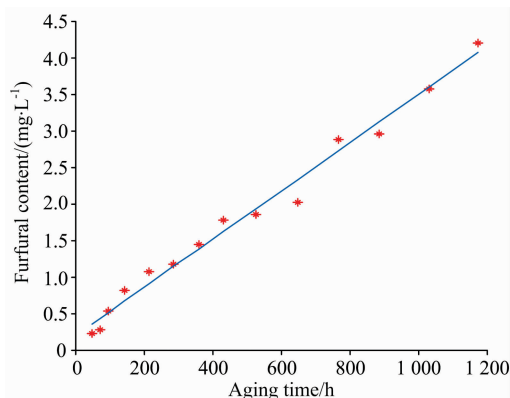


图 3 油中糠醛含量与老化时间的相关性

Fig. 3 Correlation between furfural content in oil and aging time

2 结果与讨论

2.1 光谱解析

实验所用矿物油主要成分为烷烃、环烷族饱和烃、芳香族不饱和烃，绝缘纸成分为 90% 纤维素、6%~7% 半纤维素、3%~4% 木质素。老化过程中，纤维素裂解生成 CO₂ 等气体和糠醛等呋喃化合物溶于油中^[1, 11]，油中还存在微水。原始谱图中，吸收峰主要位于 C—H 一级和二级倍频区、O—H 一级倍频区、C—H 第二合频区，波数为 8 373, 8 264, 7 181, 7 076, 6 981, 5 855, 5 799 和 5 678 cm⁻¹。根据文献[5]对谱图的主要吸收峰作以归属，如表 2 所示。

表 2 绝缘油近红外光谱的主要吸收峰归属

Table 2 Attribution of absorption near-infrared spectral peaks of insulating oil

吸收峰位/cm ⁻¹	归属
8 373	甲基 C—H 伸缩振动的二级倍频
8 264	亚甲基 C—H 伸缩振动的二级倍频
5 855	甲基 C—H 伸缩振动的一级倍频
5 799	亚甲基 C—H 对称伸缩振动和反对称伸缩振动的组合频
5678	亚甲基 C—H 伸缩振动的一级倍频
7 181, 7 076 双峰	亚甲基伸缩振动和弯曲振动的组合频

2.2 数据处理

间隔偏最小二乘法^[12] (interval partial least squares, iPLS) 是一种特征波长选择方法，最早由 Norgaard 等提出。iPLS 是将全段光谱等宽分为若干子区间，在各子区间上构建相应 PLS 模型。进而求解各子区间模型的交叉验证均方根误差 (root mean square error of cross-validation, RMSECV)，以寻求 RMSECV 最小的区间，再以此区间为中心扩充 (消减) 波长变量，找到最优谱区。

主成分分析^[8] (principal component analysis, PCA) 是将光谱阵 $X(n \times m)$ 分解为 m 个向量的外积之和

$$X = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + t_3 p_3^T + \dots \quad (2)$$

即

$$X = TP^T \quad (3)$$

式中， P 和 T 分别为载荷矩阵和得分矩阵。对 X 进行主成分分析等价于分析其协方差矩阵 $X^T X$ 的特征向量。 $X^T X$ 的前 f 个特征值之和 $\sum_{i=1}^f \lambda_i$ 占其特征值总和 $\sum_{i=1}^{\min(n, m)} \lambda_i$ 之比，定义为前 f 个主成分的累计贡献率。

2.3 老化时间的近红外模型建立

对于 140 份不同老化时间的样品，按接近 3 : 1 分配，即校正集和预测集分别包含 98 和 42 份油样。以五点三次多项式 Savitzky-Golay 卷积平滑算法预处理原始光谱。

采用 iPLS 方法，计算各区间 RMSECV 如图 4 所示。保留低 RMSECV 值的 11 209~10 364, 9 087~7 818 和 7 390~4 424 cm⁻¹ 区间共 1 320 个波长点，建立基于 NIR 的老化时间预测模型。

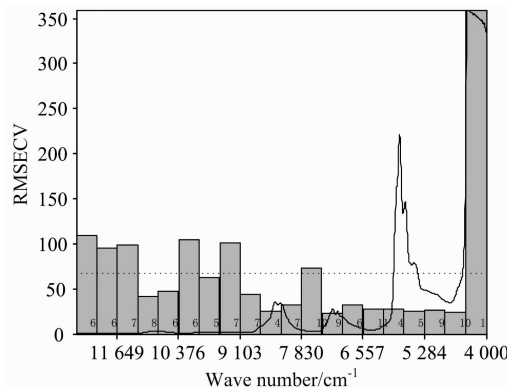


图 4 原始光谱的 iPLS 图

Fig. 4 The iPLS plot of original spectra

如图 5 所示，利用 PCA 提取 1320 个波长点的绝缘油近红外光谱信息，前 7 个主成分累计贡献率达 99.78%。故取主成分数为 7，以 PCA 得分矩阵为输入，在 Matlab2018a 中训练误差反向传输神经网络 (back propagation-artificial neural network, BP-ANN)。如表 3 所示，设置隐含层神经元数目为 2，采用共轭梯度算法的 PCA-BP-ANN 模型预测水平最优，其预测均方根误差 (RMSEP) 为 18.67，决定系数 (R^2) 为 0.997 3。

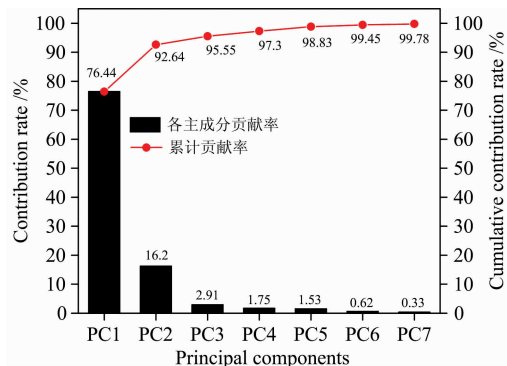


图 5 绝缘油样品近红外光谱的 7 个主成分贡献率

Fig. 5 Contribution rates of seven principal components of NIR spectra of insulating oil samples

表 3 不同 BP 学习算法的校正模型预测效果

Table 3 Predicting results of correction model with different BP learning algorithms

BP 网络学习算法	隐含层神经元数目	校正集		预测集	
		RMSEC	R^2	RMSEP	R^2
L-M 优化算法	2	16.47	0.997 9	20.35	0.996 8
Quasi-Newton 算法	2	16.47	0.997 9	20.35	0.996 8
贝叶斯正则化的 L-M 算法	2	19.37	0.997 1	23.39	0.995 7
共轭梯度算法	2	15.59	0.998 1	18.67	0.997 3
弹性梯度下降法	2	17.05	0.997 7	20.81	0.996 7
梯度下降法	3	18.75	0.997 3	23.06	0.995 9

同时，建立基于 1 320 个波长点，关于老化时间的主成分回归 (principle component regression, PCR)、偏最小二乘

回归 (partial least squares regression, PLSR) 模型, 并与 PCA-BP-ANN 模型、原始光谱 PLSR 模型对比。如表 4 所示, 选取特征谱区后, 模型预测能力明显提升; 且基于共轭梯度算法的 PCA-BP-ANN 老化时间预测模型表现最优。关于老化时间的四种预测模型效果对比如图 6 所示。

2.4 油中糠醛含量的近红外模型建立

采用 iPLS 选取关于油中糠醛含量的特征谱区, 如图 7 所示, $9\ 107\sim 4\ 424\ \text{cm}^{-1}$ 谱区 RMSECV 明显低于全局模型 (图中虚线), 优选该谱区共 1 210 个波长点建模。

表 4 不同校正方法的模型预测效果

Table 4 Predicting results of models with different correction methods

建模方法	校正集		预测集	
	RMSEC	R^2	RMSEP	R^2
PLSR(None)	41.89	0.986 9	43.49	0.986 3
PCR	24.16	0.995 5	27.23	0.994 6
PLSR	22.84	0.996 1	22.21	0.996 2
PCA-BP-ANN	15.59	0.998 1	18.67	0.997 3

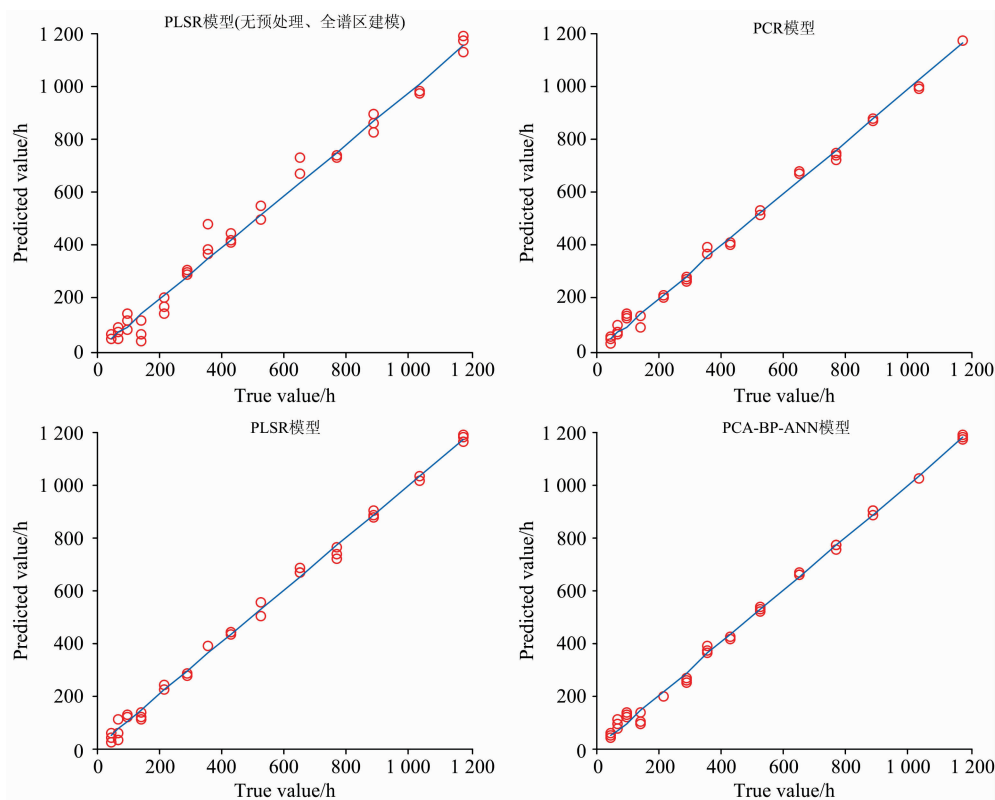


图 6 老化时间四种预测模型的效果

Fig. 6 Prediction results of four aging time models

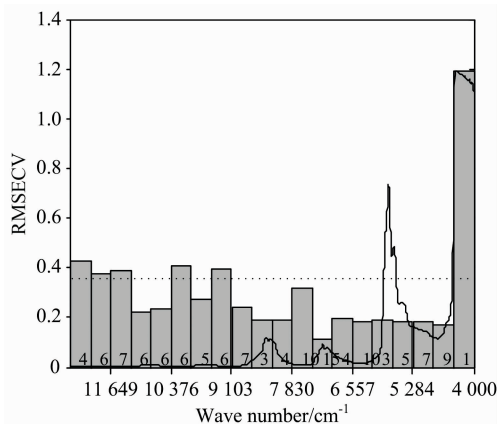


图 7 原始光谱的 iPLS 图像

Fig. 7 The iPLS plot of original spectra

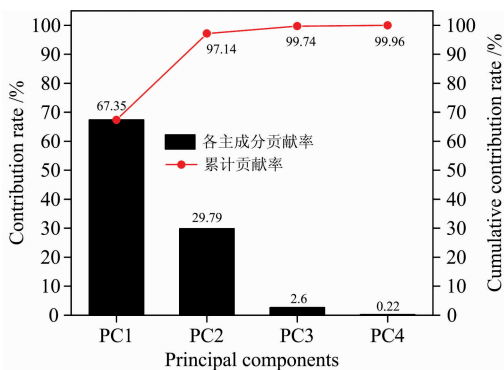


图 8 绝缘油样品近红外光谱的 4 个主成分贡献率

Fig. 8 Contribution rates of four principal components of NIR spectra of insulating oil samples

如图 8 所示, 利用 PCA 提取 1 210 个波长点的绝缘油近红外光谱信息, 前 4 个主成分的累计贡献率达 99.96%。优选主成分数为 4, 以 PCA 得分矩阵为输入, 在 Matlab2018a 中训练 PCA-BP-ANN 模型。如表 5 所示, 设置隐含层神经元数目为 3, 采用共轭梯度算法的 PCA-BP-ANN 模型预测

表 5 不同 BP 学习算法的校正模型预测效果
Table 5 Predicting results of correction models with different BP learning algorithms

BP 网络学习算法	隐含层神经元数目	校正集		预测集	
		RMSEC	R^2	RMSEP	R^2
L-M 优化算法	3	0.161 0	0.981 7	0.175 9	0.978 6
Quasi-Newton 算法	2	0.171 9	0.979 2	0.172 5	0.979 4
贝叶斯正则化的 L-M 算法	2	0.155 0	0.983 1	0.194 0	0.973 7
共轭梯度算法	3	0.116 0	0.990 5	0.134 4	0.987 7
弹性梯度下降法	2	0.164 0	0.981 0	0.187 2	0.975 4
梯度下降法	2	0.162 7	0.981 3	0.185 4	0.975 9

水平最优, 其 RMSEP 为 0.134 4, R^2 为 0.9877。

同时, 建立基于 1 210 个波长点, 关于油中糠醛含量的 PCR 和 PLSR 模型, 并与 PCA-BP-ANN 模型、原始光谱 PLSR 模型对比。如表 6 所示, 选取特征谱区后, 模型预测能力明显提升; 且基于共轭梯度算法的 PCA-BP-ANN 油中糠醛含量预测模型表现最优。关于油中糠醛含量的四种预测模型效果对比如图 9 所示。

表 6 不同校正方法的模型预测效果
Table 6 Predicting results of models with different correction methods

建模方法	校正集		预测集	
	RMSEC	R^2	RMSEP	R^2
PLSR(None)	0.187 0	0.975 3	0.206 6	0.969 9
PCR	0.148 7	0.984 4	0.181 0	0.977 2
PLSR	0.140 1	0.986 2	0.148 7	0.984 6
PCA-BP-ANN	0.116 0	0.990 5	0.134 4	0.987 7

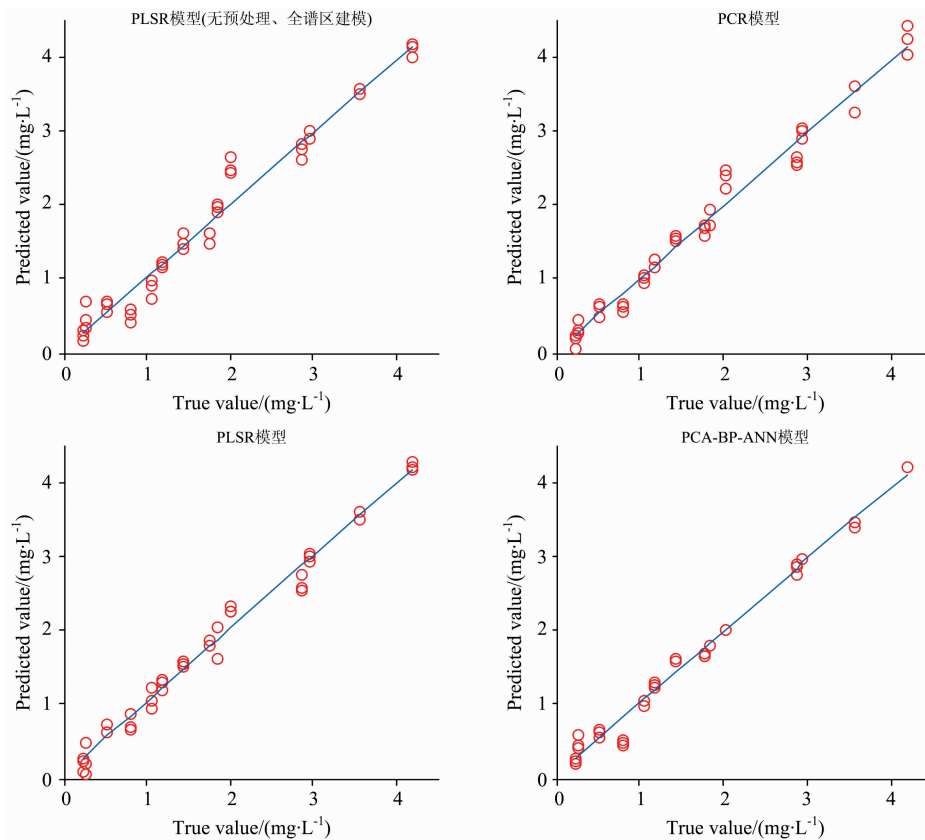


图 9 糠醛含量四种预测模型的效果

Fig. 9 Prediction results of four furfural content models

3 结论

在 130 °C 真空箱中进行加速热老化试验, 共制备 14 组不同老化时间的变压器油纸绝缘热老化样品。利用近红外光谱仪采集绝缘油的光谱, 并采用高效液相色谱法检测油中糠

醛含量。解析了绝缘油近红外光谱所对应的化学基团信息, 并建立了基于绝缘油近红外光谱的老化时间和油中糠醛含量预测模型。

(1) 经 iPLS 方法选取特征谱区后, 模型预测能力明显提升。

(2) 基于共轭梯度算法的 PCA-BP-ANN 老化时间预测

模型表现最优, 其 RMSEP 为 18.67, R^2 为 0.997 3。

(4) 基于绝缘油近红外光谱的老化时间及油中糠醛含量

(3) 基于共轭梯度算法的 PCA-BP-ANN 油中糠醛含量 评估具有可行性。

预测模型表现最优, 其 RMSEP 为 0.134 4, R^2 为 0.987 7。

References

- [1] LIAO Rui-jin, YANG Li-jun, ZHENG Han-bo, et al(廖瑞金, 杨丽君, 郑含博, 等). Transactions of China Electrotechnical Society(电工技术学报), 2012, 27(5): 1.
- [2] YANG Li-jun, PENG Pan, GAO Jun, et al(杨丽君, 彭 攀, 高 竣, 等). Transactions of China Electrotechnical Society(电工技术学报), 2018, 33(9): 179.
- [3] FAN Zhou, CHEN Wei-gen, WAN Fu, et al(范 舟, 陈伟根, 万 福, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(10): 3117.
- [4] GU Zhao-liang, CHEN Wei-gen, DU Ling-ling, et al(顾朝亮, 陈伟根, 杜玲玲, 等). Proceedings of the CSEE(中国电机工程学报), 2017, 37(19): 5804.
- [5] CHU Xiao-li(褚小立). Molecular Spectroscopy Analytical Technology Combined with Chemometrics and Its Applications(化学计量学方法与分子光谱分析技术). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2011.
- [6] LI Jing-yan, CHU Xiao-li, CHEN Pu, et al(李敬岩, 褚小立, 陈 瀑, 等). Acta Petrolei Sinica(石油学报), 2017, 33(1): 131.
- [7] Wang Lu, Sun Dawen, Pu Hongbin, et al. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 2017, 57(7): 1524.
- [8] Cascant M M, Breil C, Fabiano-Tixier A S, et al. Food Chemistry, 2018, 239: 865.
- [9] IEEE Std C57.91. IEEE Guide for Loading Mineral-Oil Immersed Transformers, 2011.
- [10] National Energy Administration of China(国家能源局). Method for Determination of Furfural Content in Transformer Oil by HPLC(DL/T 1355—2014) (变压器油中糠醛含量的测定—液相色谱法). Beijing: China Electric Power Press(北京: 中国电力出版社), 2014.
- [11] WANG Wei, DONG Wen-yan, JIANG Da, et al(王 伟, 董文妍, 蒋 达, 等). Insulating Materials(绝缘材料), 2018, 51(5): 7.
- [12] Norgaard L, Saudland A, Wagner J, et al. Applied Spectroscopy, 2000, 54(3): 413.

Fast Prediction Method of Thermal Aging Time and Furfural Content of Insulating Oil Based on Near-Infrared Spectroscopy

JIANG You-lie, ZHU Shi-ping*, TANG Chao, SUN Bi-yun, WANG Liang
College of Engineering and Technology, Southwest University, Chongqing 400716, China

Abstract Accurate assessment of transformer oil-paper insulating thermal aging serves as an important part to ensure the safe operation of power equipment. The successful application of Near Infrared Spectroscopy in petrochemicals and other fields provides new ideas for electrical insulation testing. The accelerated thermal aging test has experimented in a vacuum environment of 130 °C. Fourteen groups of samples with different aging time are prepared. The spectrum of the aged insulating oil was collected by the Near Infrared Spectroscopy, and the furfural content in transformer oil was detected by high performance liquid chromatography(HPLC). There are obvious absorption peaks at 8 373, 8 264, 7 181, 7 076, 6 981, 5 855, 5 799, and 5 678 cm^{-1} in the original spectrum. This study specifically analyzes the attribution of each absorption peak. The original spectrum was preprocessed using a five-point cubic polynomial Savitzky-Golay convolution smoothing algorithm. The characteristic spectral regions for aging time are selected as 11 209~10 364, 9 087~7 818, 7 390~4 424 cm^{-1} , with a total of 1 320 wavelength points. At the same time, the spectral information of the characteristic region is extracted by PCA, which indicates that the cumulative contribution rate of the first seven principal components is 99.78%. On the basis of the above, a PCR, PLSR, PCA-BP-ANN prediction model for aging time was established. It is shown that the PCA-BP-ANN aging time prediction model with conjugate gradient algorithm is the best, with RMSEP of 18.67 and R^2 of 0.997 3. The characteristic spectral region of the furfural content in the oil is selected from 9 107 to 4 424 cm^{-1} for a total of 1210 wavelength points. At the same time, the spectral information of the characteristic region is extracted by PCA, which indicates that the cumulative contribution rate of the first four principal components is 99.96%. On the basis of the above, a PCR, PLSR, PCA-BP-ANN prediction model for the content of furfural in oil was established. It is shown that the PCA-BP-ANN furfural content prediction model with conjugate gradient

algorithm performs best, with RMSEP of 0.134 4 and R^2 of 0.987 7. It is feasible to evaluate the thermal aging time and the furfural content based on near-infrared spectroscopy of insulating oil.

Keywords Near-infrared spectroscopy; Thermal aging; Insulating oil; Furfural; Aging time; BP neural network

(Received Sep. 23, 2019; accepted Jan. 8, 2020)

* Corresponding author