

# 微水加速变压器油纸绝缘热解的微观机制研究

苗光尧, 周玉霞, 李叶飞

(国网宁夏电力有限公司, 宁夏 银川 750002)

**摘要:**微水是导致变压器油纸绝缘劣化的主要因素之一,探讨其在油纸绝缘热裂解过程中的作用机理具有重要意义。本文建立了油纸绝缘的复合分子模型,基于反应分子动力学模拟了含有微水的油纸绝缘热解的过程,探究了水分子在油纸绝缘热解不同阶段的作用机理,并分析氢离子和氢自由基在热裂解中的作用。结果表明:含有微水的油纸绝缘复合模型中,水分子、氢气等小分子初始生成时间早,而且生成速率和数量均高于不含微水的油纸绝缘复合模型。通过分析反应路径发现,在初始阶段水分子先是破坏绝缘纸的氢键网络;随着高温时间延长,水分子作为催化剂促进绝缘纸裂解;随着反应进行,水分子作为载体携带羧酸氢离子向绝缘油扩散,促进绝缘油热裂解。在反应过程中,羧酸氢离子具有加速绝缘热裂解的作用,并且在与水分子的共同作用下,油纸绝缘会协同加速裂解,而氢自由基不具有加速作用。

**关键词:**油纸绝缘;微水;氢离子;热解;分子模拟

**中图分类号:**TM403.3 **文献标志码:**A **文章编号:**1009-9239(2022)09-0057-06

**DOI:**10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2022.09.010

## Research on Microcosmic Mechanism of Transformer Oil-paper Insulation Pyrolysis Accelerated by Micro-water

MIAO Guangyao, ZHOU Yuxia, LI Yefei

(State Grid Ningxia Electric Power Co., Ltd., Yinchuan 750002, China)

**Abstract:** Micro-water is one of the main factors leading to the deterioration of transformer oil-paper insulation, so it is important to discuss the affecting mechanism of micro-water in the pyrolysis process of oil-paper insulation. In this paper, a compound molecular model of oil-paper insulation was established, and on the basis of reactive molecular dynamics, the pyrolysis process of oil-paper insulation containing micro-water was simulated. The affecting mechanism of water molecules in different pyrolysis stages of oil-paper insulation was investigated, and the roles of hydrogen ions and hydrogen radicals in the pyrolysis process were analyzed. The results show that in the oil-paper insulation composite model containing micro-water, the initial formation time of small molecules such as water and hydrogen molecules is earlier, and their formation rate and quantity are higher than that of the oil-paper insulation composite model without micro-water. By analyzing the reaction path, it is found that at the initial stage, water molecules firstly destroy the hydrogen bond network of insulating paper, and with the increase of high temperature time, the water molecule act as a catalyst to promote the pyrolysis of insulating paper. As the reaction proceeds, water molecules as carriers carrying hydrogen carboxylate ions diffuse into the insulating oil, which promotes the pyrolysis of insulating oil. During the reaction process, the hydrogen carboxylate ion has the effect of accelerating the insulation pyrolysis, and which can accelerate the pyrolysis of oil-paper insulation synergistically with water molecules, while the hydrogen radical does not have the accelerating effect.

**Key words:** oil-paper insulation; micro-water; hydrogen ion; pyrolysis; molecular simulation

## 0 引言

油浸式电力变压器是电力系统输变电过程中的核心电气设备,其运行工况直接影响到整个电力系统的可靠性<sup>[1-2]</sup>。随着特高压输电等先进技术的

收稿日期:2021-08-15 修回日期:2021-09-13

作者简介:苗光尧(1973-),男(汉族),山东平度人,高级工程师,研究方向为电力营销、输配电工程等。

快速发展,变压器的运行电压等级不断提升,长时间运行必然会引起其内部局部温度过高。油纸绝缘作为变压器的主绝缘材料,在长期的热效应下,会逐渐发生热裂解,使其绝缘性能降低<sup>[1-2]</sup>。而且油浸式电力变压器油纸绝缘中存在微水,高温环境下水分子的存在会加快绝缘热裂解<sup>[2-3]</sup>。因此,深入探讨微水加速变压器油纸绝缘热裂解的微观机制具有重要意义。

目前关于变压器油纸绝缘热裂解的研究已取得较多成果。文献[4-6]通过加速热老化试验分析了初始水分含量对变压器油纸绝缘系统热老化的影响,指出初始水分含量越高,绝缘纸的热裂解速率越快,油中糠醛的含量也会增加,并且水分含量从1.0%增加到2.5%时,对油纸绝缘系统热老化速率的影响比从2.5%增加到4.0%要大。文献[7]系统地研究了温度和水分对变压器油纸绝缘系统老化的影响规律,发现温度和含水量的差异均会导致糠醛在油纸间的分布不同,且油中糠醛的含量与温度和含水量成正比,而与绝缘纸的聚合度成反比。文献[8]制备了不同含水量和含有不同有机酸的油纸绝缘试样,结果表明,乙酸类有机酸在油纸间的分布比例明显受到含水量的影响,而硬脂酸类有机酸的分布比例与含水量基本无关。上述研究表明,水分对变压器油纸绝缘系统老化具有加速效应,但仅依靠宏观试验难以深入理解油纸绝缘热裂解的化学过程与机理,限制了对油纸绝缘老化的理解与改性研究。

近年来,交叉学科的快速融合发展,推动了分子模拟技术在高压绝缘领域的应用,其中包括基于反应分子动力学的变压器油纸绝缘热解机理研究<sup>[9-10]</sup>。文献[11]基于 reactive force field (ReaxFF) 场探讨了不同温度下绝缘油的热裂解过程和产气规律,指出高温下链烷烃最容易断裂,碳链在靠近中间的位置发生断裂的概率更大。文献[12]从原子水平研究了高温环境下绝缘纸的裂解机理,指出纤维二糖单体初始裂解主要在(1-4)- $\beta$  苷键处,水分子主要由纤维二糖单体上的羟基脱落后与氢原子结合生成。文献[13-14]分析了水和酸对变压器绝缘油高温裂解的影响,结果表明,随着甲酸含量的增加,生成氢气分子的数量也增加,且生成数量与甲酸分子减少数量基本一致;水分含量增加或温度升高均会促进酸的扩散。文献[15]分析了水分子对绝缘纸破坏作用的微观机制,发现水分子易与纤维二

糖单体上的羟基和醚基氧原子形成氢键,严重破坏绝缘纸自身的氢键网络,降低其结构稳定性。

单独分析绝缘油和绝缘纸各自的热裂解规律可为变压器的耐热老化研究提供一定的理论基础,但油纸绝缘作为一个整体绝缘系统,研究二者复合绝缘同时热裂解的情况是十分有必要的。文献[16-17]建立了油纸复合绝缘的分子模型,其反应分子动力学模拟结果表明,高温条件下绝缘纸比绝缘油更容易发生裂解,当反应达到一定程度时,绝缘油、纸在热老化过程中相互促进而加速了复合绝缘老化。综上可知,目前对变压器绝缘油、纸各自的热裂解机理分析比较充分,但关于油纸绝缘复合体系热裂解规律的研究较少,并且没有对氢离子( $H^+$ )和氢自由基( $H\cdot$ )进行区分,即从微观层面分析微水对复合绝缘热裂解全过程的影响机制研究并不完善。

为了深入探讨微水加速变压器油纸绝缘热解的微观机制,本研究建立油-纸复合绝缘分子模型,基于反应分子动力学模拟含有微水的油纸绝缘热裂解的全过程。利用动态仿真轨迹追踪、元素和电荷标记法,准确分析油纸绝缘热裂解过程中 $H_2$ 和 $H_2O$ 等小分子的生成路径与规律,区分 $H^+$ 和 $H\cdot$ 在热解中的作用,重点探讨微水在油纸绝缘热裂解全过程不同的微观作用机制,为进一步理解变压器油纸绝缘热裂解提供理论基础。

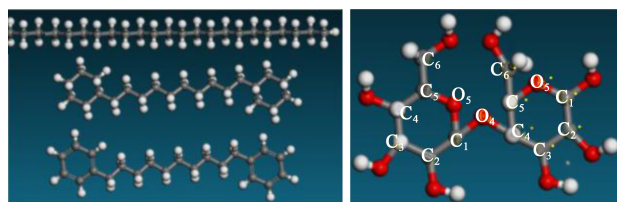
## 1 分子模型与仿真细节

### 1.1 绝缘油和绝缘纸分子模型

根据文献[11,17],变压器绝缘油的主要成分为60%的链烷烃、10%~40%的环烷烃和5%~15%的芳香烃,烷烃链的平均碳原子数为15~23个。因此,选择链烷烃、环烷烃和芳香烃的分子链数量比例为6:3:1,烷烃碳原子数为22个,构建3种烷烃的原子模型如图1(a)所示。绝缘纸由不同聚合度的纤维素组成,内部包括晶区和无定形区,晶区链排列整齐且结构稳定,微水分子不易进入,而无定形区链排列无序,微水基本都集中在无定形区<sup>[1]</sup>。根据文献[17-18],纤维二糖是纤维素的基本单元,选择聚合度为0的纤维二糖分子( $C_{12}H_{22}O_{11}$ )构建绝缘纸分子模型,纤维二糖的原子模型如图1(b)所示,并对其原子进行标号。图1中白色为氢元素,灰色为碳元素,红色为氧元素。

### 1.2 油纸绝缘复合分子模型

构建油纸绝缘分子模型前,需对图1中的分子



(a)烷烃分子 (b)纤维二糖

图1 烷烃分子和纤维二糖的分子模型

Fig.1 Molecular models of alkane molecules and cellobiose

链进行结构优化。按照6:3:1的比例选择链烷烃、环烷烃和芳香烃共30个分子构建绝缘油模型,选择30个纤维二糖分子构建绝缘纸模型。根据文献[4-6],选择微水分子的含量为3%。对绝缘油和绝缘纸分子模型进行结构优化、动力学退火、动力学弛豫和动力学平衡,详细优化过程如下:

(1)结构优化:使用 smart 算法,直至结构收敛。

(2)动力学退火:选择等温等压系综(NPT),压力为0.1 MPa,温度为300~500 K,执行10个循环,每个循环50 ps。

(3)动力学弛豫:选择退火过程中能量最低的模型,使用等温等压系综(NPT),保持压力为0.1 MPa,温度为300 K,执行200 ps。

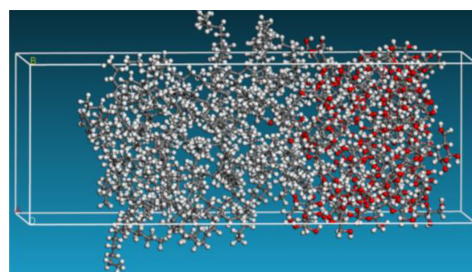
(4)动力学平衡:使用正则系综(NVT),温度为300 K,保持体积不变,执行200 ps。

整个优化过程选择PCFF力场,分子动力学计算中中程相互作用力的截断距离为12.5 Å,动力学优化过程的控压方式选择Berendsen方法,控温方式选择Nose方法。经过上述优化后,得到绝缘油晶胞模型的密度为0.864 g/cm<sup>3</sup>,绝缘纸晶胞模型的密度为1.551 g/cm<sup>3</sup>。

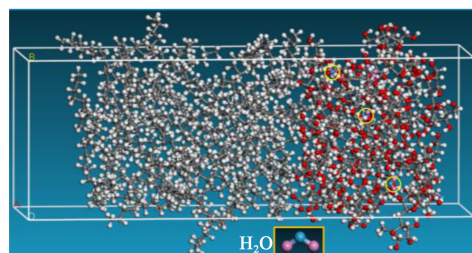
基于上述绝缘油和绝缘纸晶胞模型,使用分层建模的方法建立油纸绝缘的复合晶胞模型,其结构优化和动力学优化过程与上述优化过程一致,获得结构稳定、构象合理的油纸绝缘复合晶胞模型和含3%微水的复合晶胞模型,如图2所示。

### 1.3 仿真细节

为了准确模拟油纸绝缘的热解全过程及微水的影响,选择ReaxFF力场对图2中两种晶胞模型进行反应分子动力学仿真计算,整个模拟过程均在large-scale atomic/molecular massively parallel simulator(LAMMPS)软件中完成。力场涉及的元素包括C、H、O,选择NVT系综,保持体积不变,以200 K/ps的恒定升温速率使模拟系统从300 K升温至2 300 K,在2 300 K的温度维持150 ps,仿真步长为0.1 fs,每



(a)不含微水



(b)含3%微水

图2 复合晶胞模型

Fig.2 Compound cell models

1 000步输出1帧。另外,使用LAMMPS软件包中的reax/c/species命令实现对仿真过程中分子种类与数量变化的监视。由时温等效原理可知,提高模拟温度只会加快反应速率,不会影响反应机制与产物信息<sup>[3,17,19]</sup>。

## 2 仿真结果与讨论

### 2.1 生成物的数量变化规律

本文重点研究微水分子对油纸绝缘热解的加速作用,因此对小分子产物只统计水分子、羧酸氢离子和氢气分子的生成数量变化,如图3所示。从图3可以看出,与含微水的油纸绝缘模型相比,在不含微水分子的油纸绝缘模型热裂解过程中,小分子产物的首次生成时间较晚,小分子产物数量的增加速率也较慢,且最终生成的小分子数量也有差异,从整体上表明,微水确实能够加速油纸绝缘的热裂解。

从图3(a)可以看出,含微水的油纸绝缘模型中,在反应的初始阶段,微水分子的数量先略有减少,这是由于部分微水分子参与了纤维二糖的热裂解反应,随后生成的微水分子略有增加,但波动较大,这是由于反应时间较短,大分子纤维二糖未充分裂解,生成水分子的同时也会消耗水分子,随着反应的进行,水分子数量迅速上升,在135 ps以后,水分子数量基本保持不变。不含微水的油纸绝缘模型中,反应中期的水分子生成速率较慢,并且最终产

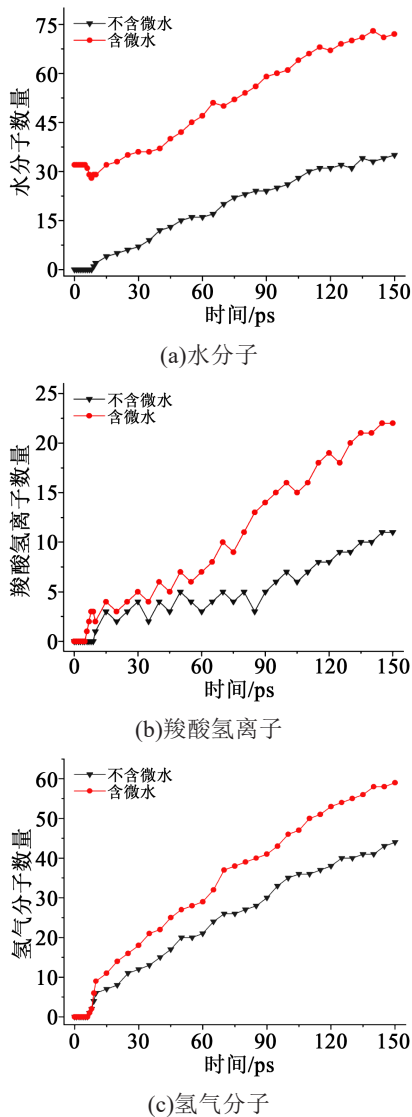


图3 小分子产物生成数量变化

Fig.3 Changes in the amount of small molecule products

生的水分子数量少于含微水的油纸绝缘模型。

由于 $H^+$ 带电荷,而 $H\cdot$ 呈中性,因此使用电荷标记法能够准确统计 $H^+$ 的数量变化。从图3(b)可以看出, $H^+$ 在反应前期的数量较少,而且波动较大,这是因为水分子的生成数量增加,而羧酸分子随着水分子含量增加更容易电离出 $H^+$ ,但 $H^+$ 也易与水分子结合形成水合氢离子,因此 $H^+$ 在水分子的作用下,能够参与到大分子烃和纤维二糖的热裂解反应中,随着反应的进行, $H^+$ 数量不断增加,但增加速度较慢,反应结束时 $H^+$ 数量较多,说明 $H^+$ 在油纸绝缘整个热解过程中的作用不可忽视。在反应中后期,含微水的油纸绝缘模型中 $H^+$ 生成速率明显比不含微水的油纸绝缘模型快,而且生成数量更多。

从图3(c)可以看出,在反应的初始阶段,氢气分

子生成的数量较少,这是由于此时氢气分子只来源于 $H\cdot$ 夺取烃分子上的氢原子,而 $H\cdot$ 浓度较低,生成速率较慢;随着反应的进行,氢气分子数量快速增加,此时除了烷烃热裂解加速产生更多 $H\cdot$ 外,少量的微水分子携带 $H^+$ 也会扩散至绝缘油中。在反应中后期,含微水的油纸绝缘模型中氢气分子生成速率明显比不含微水的油纸绝缘模型快,最终生成的氢气分子数量也较多。

## 2.2 小分子产物的生成路径

水分子的生成路径主要包括两种,一种是由于纤维二糖中含有大量的羟基,羟基脱落后夺氢生成水分子,其中仲醇羟基含量较多,因此,以仲醇羟基夺氢生成的水分子数量较多,其次伯醇羟基脱落也能夺氢生成水分子,但由于伯醇羟基活性低且数量较少,其生成的水分子数量较少。这两种羟基从吡喃环上脱落的路径如图4所示。另外一种纤维二糖两个吡喃环间醚基氧原子夺氢生成羟基,反应一定时间后便脱落与氢原子反应,这种反应生成的水分子数量极少。

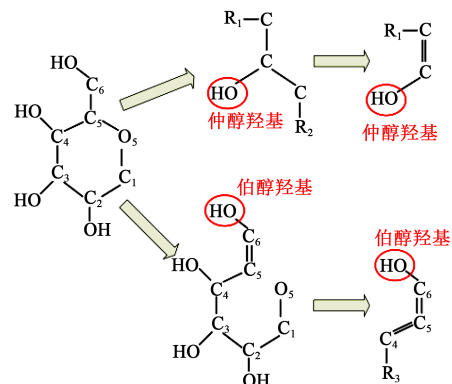


图4 纤维二糖羟基脱落路径

Fig.4 Shedding path of hydroxyl groups in cellobiose

除此之外,在绝缘油中发现少量的水分子,根据元素标记法追踪发现,这是绝缘纸热裂解脱落的少量羟基,在高温和水的条件下扩散至绝缘油中,夺氢生成水分子,其生成路径如图5所示。从图5可以看出,该路径生成的水分子较少,只有当反应进行到一定程度,羟基浓度较高,并且位置靠近绝缘油时,羟基才有可能迁移至绝缘油中夺氢生成水分子,但该反应对油纸绝缘劣化的影响不可忽视。

通过电荷标记法能够准确追踪 $H^+$ 的生成路径,由于羧酸在高温和水分子存在的条件下容易电离产生 $H^+$ ,因此通过分析甲酸的生成路径来分析 $H^+$ 的生成路径,如图6所示。从图6可知,吡喃环上碳氧

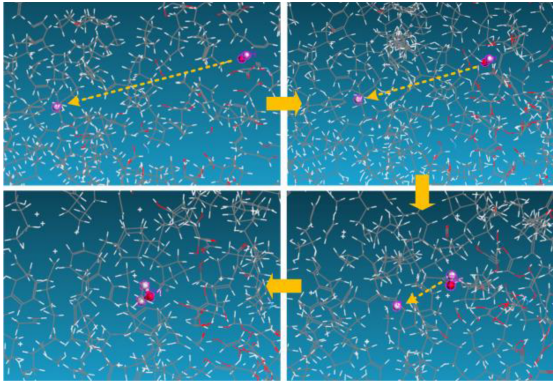


图5 绝缘油中水分子生成路径

Fig.5 Generating path of water molecules in insulating oil

之间化学键断裂,使1号碳原子同时与两个氧原子相连,随后1号和2号之间的碳碳化学键断裂,生成甲酸。由于水分子较多,极易使羧酸分子电离生成 $H^+$ 。

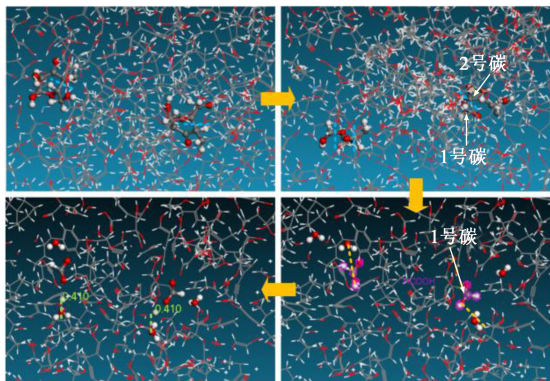


图6 氢离子生成路径

Fig.6 Generating path of hydrogen ion

氢气的生成路径主要包括两种:一种完全来源于烷烃分子热裂解生成的 $H\cdot$ 夺氢生成氢气,另一种源于微水携带羧酸分子电离的 $H^+$ 扩散至绝缘油与 $H\cdot$ 反应生成氢气,如图7所示。 $H^+$ 迁移与水分子的作用密不可分。由于烷烃分子裂解生成的 $H\cdot$ 难以再与烃自由基发生复合反应,因此, $H^+$ 向绝缘油中扩散是加速 $H\cdot$ 消耗的重要因素,即加速了绝缘油的热裂解。由图6和图7可见,电荷标记法可以准确区分 $H^+$ 和 $H\cdot$ 。

### 2.3 微水加速油纸绝缘热裂解的作用机制

根据含微水分子的油纸绝缘复合模型热裂解的动态轨迹跟踪、元素标记和氢原子的电荷标记,获得微水加速油纸绝缘热裂解的关键微观路径如图8所示。图8中,水分子在高温条件下首先与纤维二糖分子通过氢键结合,严重破坏了纤维二糖分

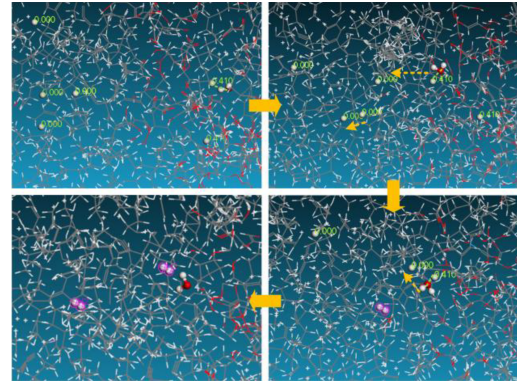


图7 氢气分子生成路径

Fig.7 Generating path of hydrogen molecules

子的氢键网络,如路径1所示,从而导致其结构稳定性变差;随着高温时间延长,水分子作为反应物参与纤维二糖分子的裂解反应,主要是促进纤维二糖中的(1-4)- $\beta$ -苷键上的氧原子断裂,其生成物包括水分子和羧酸分子,如路径2所示,因此,在这个过程中水分子是作为催化剂,加速纤维二糖的热裂解;而在水分子和高温条件下,羧酸分子能电离出 $H^+$ ,如路径3,此时呈现酸性环境,进一步加速了纤维二糖的热裂解,如路径4所示;同时,当 $H^+$ 达到一定数量时,水分子与电离的 $H^+$ 结合形成水合氢离子,少量 $H^+$ 会扩散至油纸绝缘的边界处,此时 $H^+$ 能够与 $H\cdot$ 和小分子烃自由基反应生成氢气和小分子烷烃,如路径5所示;由此说明,当反应进行到一定程度时, $H^+$ 也会成为反应的催化剂,加速绝缘油纸的热裂解。当反应进行到一定时间,绝缘油中也出现少量的水分子,这是由于少量纤维二糖热裂解脱落的羟基扩散至绝缘油中,夺氢生成水分子,如路径6所示。因此,说明微水分子在油纸绝缘热裂解的全过程中都具有不同效应的加速劣化作用,同时也表明油纸绝缘热裂解的产物相互反应,一定程度上会协同促进绝缘劣化。另外,在高温和水分子存在的条件下,绝缘纸裂解生成的 $H^+$ 在整个反应过程中也具有加速作用。因此区分 $H^+$ 和 $H\cdot$ 的作用对理解油纸绝缘劣化的微观机理也十分重要。

另外,通过小分子生成物数量的变化趋势可知,在反应的前期,不含微水分子的油纸绝缘模型中小分子生成速率较慢,说明热解速率较慢,反应中期,其小分子生成速率变快,但仍然低于含有微水分子的油纸绝缘模型,而且最终生成的小分子数量也有很大的差异,结合反应路径和小分子生成物,充分证明微水对油纸绝缘热解具有加速作用。

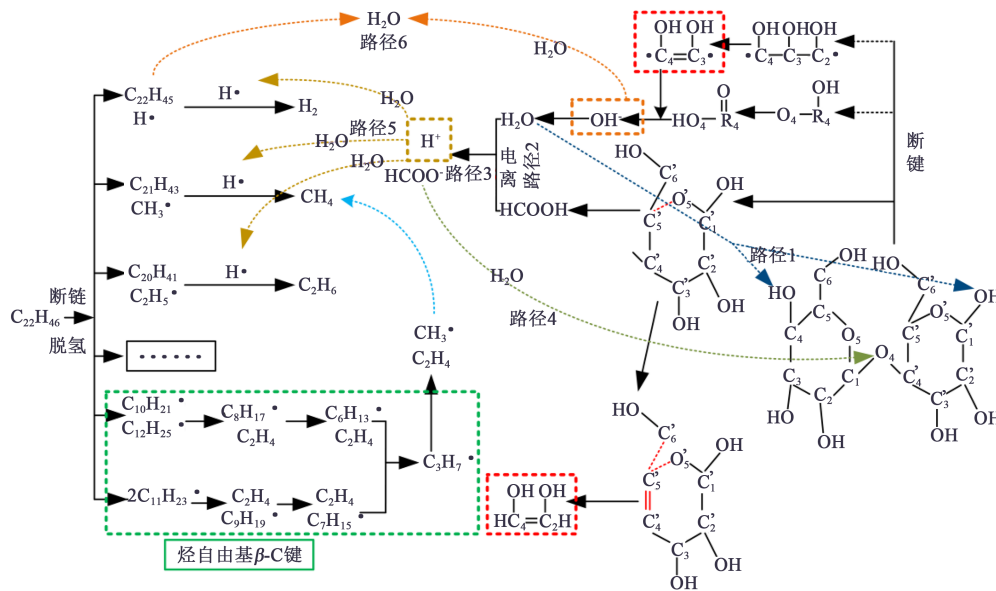


图8 微水加速油纸绝缘热解的关键路径

Fig.8 The critical path of oil-paper insulation pyrolysis accelerated by micro-water

### 3 结论

(1)水分子在油纸绝缘热裂解全过程具有不同效应的加速劣化作用。初始阶段是破坏纤维二糖的氢键网络;随后反应中以催化剂作用加速纤维二糖热裂解;同时,水分子作为溶剂促进羧酸分子电离生成 $H^+$ ,加速烷烃分子的热裂解。

(2) $H^+$ 的作用与 $H\cdot$ 不同, $H^+$ 在水中使环境呈酸性,加速纤维二糖的热裂解,同时 $H^+$ 能够与烷烃分子热裂解的自由基发生反应,加速绝缘油的热裂解,而 $H\cdot$ 难以对纤维二糖的热裂解反应起到作用。

(3)在高温条件下,水分子加速绝缘纸热裂解是造成油纸绝缘劣化的起始原因,且绝缘油/纸的热裂解产物会协同加速劣化。

### 参考文献:

- [1] 廖瑞金,杨丽君,郑含博,等. 电力变压器油纸绝缘热老化研究综述[J]. 电工技术学报,2012,27(5):1-12.
- [2] LIAO Ruijin, LIANG Shuaiwei. A comparative study of thermal aging of transformer insulation paper impregnated in natural ester and in mineral oil[J]. European Transactions on Electrical Power, 2009,11(3):140-156.
- [3] 王伟,董文妍,蒋达,等. 基于分子模拟技术的变压器油纸绝缘老化研究综述[J]. 绝缘材料,2018,51(5):7-17.
- [4] 廖瑞金,汪可,尹建国,等. 初始水分含量对油纸绝缘热老化特性的影响[J]. 高电压技术,2012,38(5):1172-1178.
- [5] 汪旭旭. 水分对变压器油纸绝缘系统老化速率的影响研究[J]. 电工电气,2021(7):48-51.
- [6] 关万琳,徐冰亮,董尔佳,等. 含水量对绝缘纸热老化的影响分析及模型研究[J]. 变压器,2018,55(10):51-54.

- [7] 廖瑞金,林元棣,杨丽君,等. 温度、水分、老化对变压器油中糠醛及绝缘纸老化评估的影响和修正[J]. 中国电机工程学报,2017,37(10):3037-3044.
- [8] 夏国强,吴广宁,刘琛浩,等. 酸对变压器油纸绝缘水分含量测量的影响[J]. 高压电器,2018,54(6):138-143.
- [9] 李庆民,黄旭炜,刘涛,等. 分子模拟技术在高电压绝缘领域的应用进展[J]. 电工技术学报,2016,31(12):1-13.
- [10] 李立涅,饶宏,董旭柱,等. 计算高电压工程学的思考与展望[J]. 高电压技术,2018,44(11):3441-3453.
- [11] 杜林,王五静,张彼德,等. 基于 ReaxFF 场的矿物绝缘油热解分子动力学模拟[J]. 高电压技术,2018,44(2):488-497.
- [12] 闫江燕,王学磊,李庆民,等. 绝缘纸高温裂解的分子动力学模拟研究[J]. 中国电机工程学报,2015,35(22):5941-5949.
- [13] 王学磊,李庆民,张颖,等. 变压器油高温裂解及油中酸影响机理的反应分子动力学模拟[J]. 高电压技术,2017,43(1):247-255.
- [14] 张涛,肖霞,李亚莎,等. 绝缘油在水和酸共同作用下的分子动力学模拟[J]. 原子与分子物理学报,2019,36(1):17-22.
- [15] 赵彤,石雷,张远涛,等. 基于分子模拟的绝缘纸高温裂解过程水分产生及其破坏作用研究[J]. 中国电机工程学报,2017,37(15):4548-4556.
- [16] 李加才,陈继明,朱明晓,等. 基于反应分子动力学模拟的变压器油纸绝缘热解机制研究[J]. 绝缘材料,2019,52(6):79-85,91.
- [17] 李加才,陈继明,朱明晓,等. 油纸复合绝缘热老化及水分影响机理的反应分子动力学模拟[J]. 电工技术学报,2020,35(9):1999-2005.
- [18] MAZEAU K, HEUX L. Molecular dynamics simulationsof bulk native crystalline and amorphous structures of cellulose[J]. Journal of Physical Chemistry B,2008,107(10):2394-2403.
- [19] DING Junxia, ZHANG Liang, ZHANG Yan, et al. A reactive molecular dynamics study of *n*-heptane pyrolysis at high temperature[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2013, 117(16): 3266-3278.