

# 高热故障下变压器油纸绝缘系统的产气机理研究

罗传仙<sup>1,2</sup>, 朱 晔<sup>1,2</sup>, 周正钦<sup>1,2</sup>, 陶 佳<sup>3</sup>, 张 静<sup>1,2</sup>, 杨 旭<sup>1,2</sup>

(1. 国网电力科学研究院武汉南瑞有限责任公司, 湖北 武汉 430074; 2. 南瑞集团(国网电力科学研究院)有限公司, 江苏 南京 211000; 3. 大连理工大学, 辽宁 大连 116081)

**摘 要:**针对高热故障下超/特高压变压器内部绝缘系统状态变化和产气机理不清晰而严重制约变压器状态分析诊断的问题,本文基于热焓理论与仿真模拟手段相结合的方式对超/特高压变压器高热故障下油纸绝缘系统特征气体的生成路径与油纸绝缘系统的裂解机理开展研究。依据热焓理论得到气体的生成机理,并利用仿真模拟验证本文所提出的产气机理与路径。结果表明:高热故障下油纸绝缘系统中链烷烃要比环烷烃和双环芳香烃更容易发生裂解,各组分裂解生成特征气体的速率从大到小依次为纤维素、链烷烃、环烷烃、双环芳香烃。根据气体生成能可知,特征气体 $\text{CH}_4$ 和 $\text{C}_2\text{H}_6$ 最容易生成, $\text{C}_2\text{H}_2$ 最难生成,可通过特征气体在油纸绝缘系统中的生成速率判断高热故障的严重程度。

**关键词:**油纸绝缘;高热故障;热焓理论;特征气体;裂解机理

中图分类号:TM215 DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2024.05.013

## Study on gas production mechanism of transformer oil-paper insulation system under high thermal fault

LUO Chuanxian<sup>1,2</sup>, ZHU Ye<sup>1,2</sup>, ZHOU Zhengqin<sup>1,2</sup>, TAO Jia<sup>3</sup>, ZHANG Jing<sup>1,2</sup>, YANG Xu<sup>1,2</sup>

(1. Wuhan NARI Co., Ltd., State Grid Electric Power Research Institute, Wuhan 430074, China;

2. NARI Group (State Grid Electric Power Research Institute) Co., Ltd., Nanjing 211000, China;

3. Dalian University of Technology, Dalian 116081, China)

**Abstract:** Under high thermal fault, the internal state change and gas production mechanism of insulation system in super/ultra-high voltage transformer is unclear, which seriously restricts the state analysis and diagnosis of transformer. In view of this problem, the generation path of characteristic gas and decomposition mechanism of oil-paper insulation system in super/ultra-high voltage transformer were studied under high thermal fault by enthalpy theory and simulation method. The gas generation mechanism was obtained according to the enthalpy theory, and the gas generation mechanism and path proposed in this paper were verified by simulation. The results show that the chain alkanes in the oil-paper insulation system are more likely to crack than the cycloalkanes and bicyclic aromatic hydrocarbons under high thermal fault. The generation rate of cracking characteristic gas of various materials in descending order is cellulose, chain alkanes, cycloalkanes, and bicyclic aromatic hydrocarbons. According to the gas generation energy, the characteristic gases  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_6$  are the easiest to generate, while  $\text{C}_2\text{H}_2$  is the most difficult to generate. The generation rate of characteristic gases in oil-paper insulation system can be used to judge the severity of high thermal fault.

**Key words:** oil-paper insulation; high thermal fault; enthalpy theory; characteristic gas; pyrolysis mechanism

## 0 引言

超/特高压变压器作为特高压输电工程中的核心设备,其安全稳定运行是保证电能高效输送的前提<sup>[1-2]</sup>。由于特高压变压器的容量大、质量大,供电容量与结构尺寸的增长失衡,使其内部局部过热故障现象更加严重<sup>[3-4]</sup>。据相关统计,在变压器故障中因局部过热而引发的故障约占73%,且温度每升高

6℃,变压器绝缘的有效寿命缩短50%<sup>[5]</sup>。而变压器的绝缘寿命决定了其有效寿命,因此变压器的热故障对其运行寿命具有很大影响。热故障常分为轻度过热故障(温度一般低于150℃)、低温过热故障(温度为150~300℃)、中温过热故障(温度为300~700℃)、高温过热故障(简称高热故障,温度一般高于700℃)4种情况,其中高热故障由于发展速度快、征兆期短,会对变压器造成不可逆损伤,因此高热故障对于变压器的安全稳定运行影响更大。

目前超高压变压器应用最普遍的在线监测手

基金项目:国家电网公司科技项目(5108-202218208A-2-3350-XG)。

段为油中溶解气体分析方法,通过故障情况下油中产生的特征气体及时了解变压器的运行状态和绝缘劣化程度,对保证变压器的安全可靠运行具有重大意义<sup>[6]</sup>。对于体积小、容量小的普通变压器,油中溶解气体在线监测装置普适性强、监测精度高。由于超高压变压器的体积大、容量大、结构复杂、气体扩散速度慢,当超高压变压器内部发生高热故障时,油中溶解气体在线监测装置的检测周期长,未能及时发现故障,因此响应滞后。鉴于目前利用油中溶解气体对超高压变压器高热故障的监测响应不及时,采用分子模拟手段从微观角度对超高压变压器高热故障下绝缘系统状态变化的客观事实进行解释说明,不仅可以从分子的静态结构特性进行研究分析,也可以模拟研究分子的动态行为,弥补传统试验只能从可视角度分析问题的缺陷。根据变压器油纸绝缘在热故障下的产气特性,学者们通过分子模拟手段进行了大量研究,文献[7-9]采用分子动力学模拟方法建立仿真模型,研究了不同温度下绝缘油的动态热解过程和产气规律。文献[10]利用分子动力学软件,从微观层面上揭示气体小分子在变压器油纸绝缘系统中的扩散机理,对变压器油纸复合绝缘老化过程中产生的7种常见气体小分子( $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_2$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_6$ )在油纸两相介质中的扩散行为进行了探究。文献[11]基于反应动力学分析了矿物油、天然酯和改性天然酯中不同类型油分子的热裂解路径及产气行为,以及三元混合绝缘油的热裂解产气特性。文献[12]基于ReaxFF反应分子动力学仿真模拟了牵引变压器油纸绝缘热应力下小分子物质产生的机理和路径。综上所述,针对变压器油纸绝缘热解方面的机理研究中,目前主要通过构建油纸绝缘系统模型,探讨温度、含水量以及电场力等因素对油纸绝缘系统热解产物的影响,但缺乏对油纸绝缘系统中不同组分微观反应机理的详细分析以及不同组分在高热故障下的反应产物的多手段验证方法,导致变压器绝缘系统热故障的老化演变规律尚不明晰。

针对超/特高压变压器高热故障下油纸绝缘系统特征气体的生成路径以及分解机理仍不明确的问题,本文根据油纸绝缘系统的组成成分,基于热焓理论研究不同气体的生成路径与绝缘系统的裂解机理,并基于分子动力学仿真建立不同油纸绝缘系统的组分模型,研究不同组分在高热故障下的裂解机理,并与理论结果进行对比验证。

## 1 油纸绝缘系统热解机理

### 1.1 特征气体反应焓变计算

油纸绝缘系统在高热故障下热裂解过程中伴随着各类烃的断链、脱氢、开环和缩合等复杂的化学反应。文献[13-14]研究结果表明,烷烃裂解主要分为3个阶段:第1阶段是烷烃的链引发反应,主要是C-C键断裂生成自由基;第2阶段是链增长反应,又称为链传递反应或链转移反应,这个过程主要是第1阶段反应中生成的自由基不断转变,使反应能够反复循环;第3阶段是链终止反应,由于反应中会生成较多的自由基,自由基具有很强的活性,相互碰撞会生成新的分子从而发生链终止反应,即自由基的消亡过程。变压器油主要由原油蒸馏产生的不同类型碳氢化合物分子的复杂混合物组成,其化学成分如表1所示,每个分子中碳原子数为19~23个,平均碳原子数为20个<sup>[15]</sup>,因此选取各类烃的碳原子平均数20个作为一种典型的参考,用于研究变压器油的绝缘性能。构建链烷烃( $C_{20}H_{42}$ )、二环烷烃( $C_{20}H_{38}$ )、二环芳香烃( $C_{20}H_{26}$ )以及油纸绝缘系统中的纤维素来研究变压器绝缘系统在高热故障下的裂解机理与路径。

表1 变压器油的主要化学成分

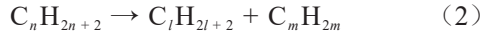
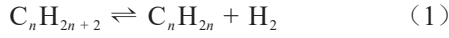
Tab.1 Main chemical composition of transformer oil

主要成分	烷烃( $C_{20}H_{42}$ )	环烷烃( $C_{20}H_{38}$ )	芳香烃( $C_{20}H_{26}$ )
质量分数/%	~60	10~40	5~15

油纸绝缘系统中特征气体的产生是由于高温下各类分子化学键的断裂,其主要取决于热故障的能量、温度以及持续时间,且随着烃分子中碳原子数的增加,裂解反应的自由基链反应机理愈加复杂。由文献[16]可知,分子的热解产物能够通过分子键的解离能 $\Delta E$ 进行判断, $\Delta E$ 也可以反映分子中哪个键更容易断裂以及反应发生的温度范围,但在实际应用中,通常用键的焓变值 $\Delta H$ 来描述化学键的解离能力,且 $\Delta H$ 的大小决定了化合物的热稳定性。经查阅文献[17]得知,C-H键的键能为410~440 kJ/mol,C-C键的键能为330~350 kJ/mol,C=C键的键能为600~630 kJ/mol,C≡C键的键能为830~840 kJ/mol。从键能的大小可以看出,当变压器油裂解时应该首先生成烷烃,之后是烯烃,最后才是炔烃。因此针对矿物绝缘油分子的主要组成分子烷烃( $C_{20}H_{42}$ )、环烷烃( $C_{20}H_{38}$ )和芳香烃( $C_{20}H_{26}$ )的裂解反应分别做如下讨论:

正烷烃的裂解反应主要包括脱氢反应和断链反应,脱氢反应主要是C-H键的可逆断裂过程,反

应通式如式(1)所示;断链反应主要是C-C键的不可逆断裂过程,反应通式如式(2)所示。



由热力学公式可知,反应平衡常数 $K_p$ 与反应的标准自由焓 $\Delta G^\circ$ 有关,其关系式如式(3)~(4)所示。

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (3)$$

$$K_p = \prod_i P_i^{\nu_i} \quad (4)$$

式(3)~(4)中: $K_p$ 为以分压项 $P_i^{\nu_i}$ 表示的平衡常数; $\Delta G^\circ$ 为反应的标准自由焓; $\nu_i$ 表示烃 $i$ 在化学反应式中的化学计量数; $T$ 为温度; $R$ 为气体常数。

标准状态各组分分压等于1,系统的标准自由焓也可以表示为式(5)。

$$\Delta G^\circ = \left[ \sum_i \nu_i \Delta G_{f_i}^\circ \right]_{\text{product}} - \left[ \sum_i \nu_i \Delta G_{f_i}^\circ \right]_{\text{reactant}} \quad (5)$$

式(5)中, $\Delta G_{f_i}^\circ$ 表示烃 $i$ 的标准生成焓。

从式(5)可以看出, $\Delta G^\circ$ 的正值越小,负值越大,则表示反应向正方向进行的程度越大。因此可以通过 $\Delta G^\circ$ 的值来比较各种烷烃发生脱氢反应和断链反应的难易程度。根据化学热力学理论可知,化合物的标准气态自由焓与温度有式(6)所示关系。

$$\left[ \frac{\partial \left( \frac{\Delta G_g^\circ}{T} \right)}{\partial T} \right]_p = -\frac{\Delta H_f^\circ}{T^2} \quad (6)$$

对式(6)进行积分可得式(7)。

$$\frac{\Delta G_g^\circ}{T} = -\int \frac{\Delta H_f^\circ}{T^2} dT + C \quad (7)$$

式(7)中: $\Delta H_f^\circ$ 为标准生成反应热; $\Delta G_g^\circ$ 为标准气态生成焓。

由于 $\Delta H_f^\circ$ 是随温度变化的量,可将 $\Delta G_g^\circ$ 表示为温度的级数展开式,如式(8)所示。

$$\Delta G_g^\circ = A + BT + CT^2 \quad (8)$$

式(8)中, $A$ 、 $B$ 、 $C$ 是化合物的特征常数。

绝缘油发生裂解后产物除了气态分子,其余的有机物分子均为液态,因此除了计算标准气态有机分子生成焓,还需要计算标准液态有机分子生成焓,而有机分子的标准液态生成焓( $\Delta G_l^\circ$ )为其标准气态生成焓与标准摩尔蒸发焓( $\Delta H_v^\circ$ )之差<sup>[8]</sup>,如式(9)所示。

$$\Delta G_l^\circ = \Delta G_g^\circ - \Delta H_v^\circ \quad (9)$$

根据上文公式可计算得到不同反应路径下各种生成物的标准气态生成焓。标准摩尔蒸发焓利用L RIEDEL<sup>[9]</sup>所提出的饱和蒸汽压与温度的函数关联式进行计算,如式(10)所示。

$$\Delta H_v^\circ = 9.087 \times 10^{-3} T_c T_{br} \frac{(\ln P_c - 1.013)}{(0.930 - T_{br})} \quad (10)$$

式(10)中: $T_c$ 为临界温度; $T_{br}$ 为标态温度(298 K)与临界温度的比值; $P_c$ 为临界压力。

在有机分子热力学性质手册<sup>[20]</sup>中查找参数并计算得到生成物的标准摩尔蒸发焓,从而计算得到1 000 K下矿物绝缘油中链烷烃( $C_{20}H_{42}$ )的脱氢反应和各种断链反应生成物的标准气态生成焓,以及生成物的标准摩尔蒸发焓,联合式(9)计算出单链烷烃的标准液态生成焓,结果如表2所示。

表2 链烷烃( $C_{20}H_{42}$ )的标准液态生成焓计算

Tab.2 Calculation of standard liquid formation enthalpy of alkanes ( $C_{20}H_{42}$ )

气体生成反应	有机分子	$\Delta G_g^\circ$ /(kJ/mol)	$\Delta H_v^\circ$ /(kJ/mol)	$\Delta G_l^\circ$ /(kJ/mol)	气体生成能/(kJ/mol)
$C_{20}H_{42} \rightleftharpoons C_{20}H_{40} + H_2$	$C_{20}H_{42}$	-557.845	28.367 67	-586.213	
	$C_{20}H_{40}$	-426.669	29.582 67	-456.252	129.961 33
	$H_2$	—	—	—	
$C_{20}H_{42} \rightarrow C_{19}H_{38} + CH_4$	$C_{19}H_{38}$	-402.002	30.971 54	-432.974	66.327 46
	$CH_4$	-86.912	—	—	
$C_{20}H_{42} \rightarrow C_{18}H_{36} + C_2H_6$	$C_{18}H_{36}$	-376.891	33.071 02	-409.962	70.548 98
	$C_2H_6$	-105.702	—	—	
$C_{20}H_{42} \rightarrow C_{18}H_{38} + C_2H_4$	$C_{18}H_{38}$	-516.557	32.906 44	-549.463	75.322 56
	$C_2H_4$	38.573	—	—	
$C_{20}H_{42} \rightarrow C_{17}H_{36} + C_3H_2 + CH_4$	$C_{17}H_{36}$	-482.394	34.133 99	-516.528	
	$C_3H_2$	233.257 4	—	—	216.030 40
	$CH_4$	-86.912	—	—	
$C_{20}H_{42} \rightarrow C_{17}H_{36} + C_3H_8$	$C_{17}H_{36}$	-351.727	34.205 85	-385.933	71.183 15
	$C_3H_8$	-129.097	—	—	

对比表2中不同气体生成能的大小可以看出,链烷烃裂解生成不同气体的难易程度从高到低依次为 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ ,其中,生成甲烷( $\text{CH}_4$ )相对最容易,生成乙炔( $\text{C}_2\text{H}_2$ )最难,同时可以根据标准液态生成焓的数值得到单链烷烃断链分解的路径。

### 1.2 分子热解路径分析

从氢气的生成能可以看出,对于链烷烃 $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ ,其断链反应的优势大于脱氢反应,也就是 $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 中C-C键比C-H键更容易断裂。对于链烷烃断链反应,在热解温度下,大分子断链生成乙炔( $\text{C}_2\text{H}_2$ )不是通过一次断链反应得到的,而是由大分子断链生成

较大分子产物,进一步发生断链反应生成。乙烯 $\text{C}_2\text{H}_4$ 主要是通过乙烷 $\text{C}_2\text{H}_6$ 的脱氢反应和丙烷 $\text{C}_3\text{H}_8$ 的断链反应而来,而 $\text{C}_2\text{H}_2$ 主要是通过乙烯 $\text{C}_2\text{H}_4$ 的脱氢反应生成。从链烷烃的标准液态生成焓可知,大分子链烷烃中间键比端键更容易断裂,由于C=C键的解离能大于C-C键,C=C键比C-C单键更难断裂。文献[21]研究表明,碳链在中间位置或者接近中间位置发生断链反应的占比约为80%,从两端发生断链反应的占比约为20%。基于以上分析,本文对链烷烃的反应机理进行简化并按照完全分解进行产物分析,反应过程如图1所示。

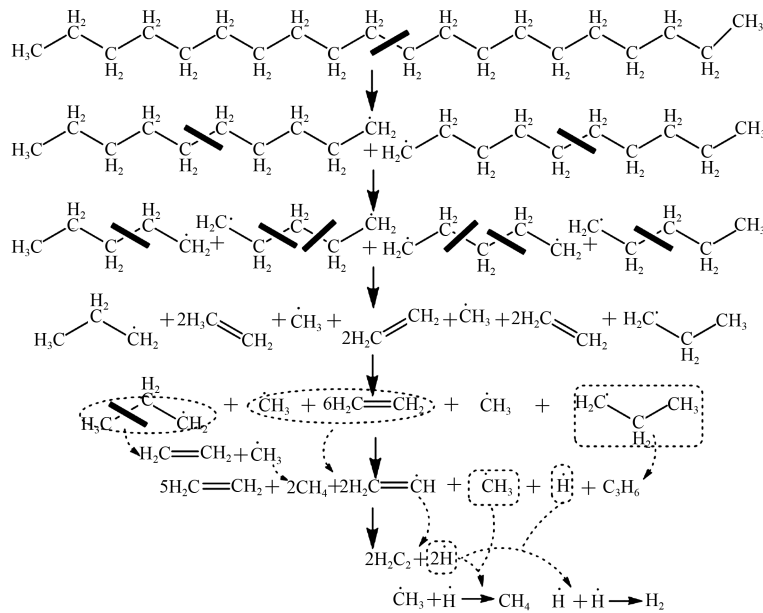


图1 链烷烃 $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 的裂解路径示意图

Fig.1 Schematic diagram of alkane ( $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ ) cracking path

从图1可以看出,链烷烃 $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 发生裂解的3个阶段反应如下:首先从链中间断裂为两条短链,然后断开的短链继续逐步裂解为自由基与小分子链烃,随着反应的进一步发展,小分子链烃继续进行断链反应并与氢基自由基( $\text{H}\cdot$ )结合生成小分子烷烃或脱氢反应生成烯烃以及炔烃,最后小分子与甲基自由基( $\text{CH}_3\cdot$ )结合生成甲烷 $\text{CH}_4$ ,或与氢基自由基( $\text{H}\cdot$ )结合生成氢气( $\text{H}_2$ )。

从热力学角度出发,环烷烃 $\text{C}_{20}\text{H}_{38}$ 参与的裂解反应主要包括断链开环反应、脱氢反应、侧链断裂反应以及开环脱氢反应,其中根据文献[15]可知,环烷烃侧链的断裂比开环容易,脱氢生成芳烃优于开环生成烯烃,五环烷烃比六环烷烃更难裂解。因此烷基的侧链比烃环易于裂解。长侧链上离烃环较近的碳键不易断裂,长侧链上的断链反应一般是从

中部开始,一直进行到侧链变为甲基或者乙基,然后再进行进一步的裂解<sup>[15]</sup>。由此得出环烷烃 $\text{C}_{20}\text{H}_{38}$ 的反应过程如图2所示。

二环芳香烃 $\text{C}_{20}\text{H}_{26}$ 的裂解主要有脱氢反应和断链反应,但是由于芳环稳定性较好,因此在裂解的过程中不易发生芳环的开环反应,而往往把芳环保存下来,主要发生烷基芳烃的侧链断键反应和脱氢反应,反应过程如图3所示。

综上所述,从热力学产气特性分析可知,矿物绝缘油在不同温度下最终的裂解产物主要为 $\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{CH}_4$ ,生成能从低到高依次为烷烃类气体( $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$ )、烯烃类气体( $\text{C}_2\text{H}_4$ )、 $\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ ,因此从气体的生成能考虑,大致可以推断出故障的温度越高,绝缘油中越可能生成气体生成能更高的气体,这也与实际情况下过热故障温度越高,

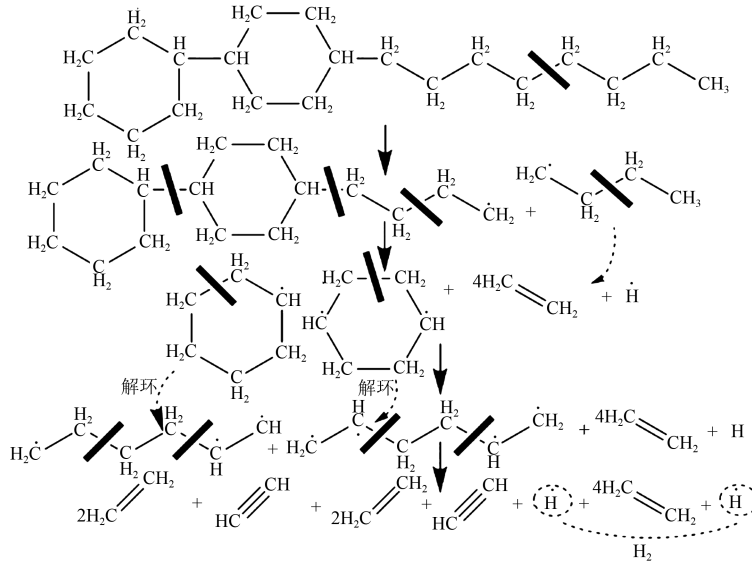


图2 环烷烃C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>的裂解路径示意图

Fig.2 Schematic diagram of cycloalkane (C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>) cracking path

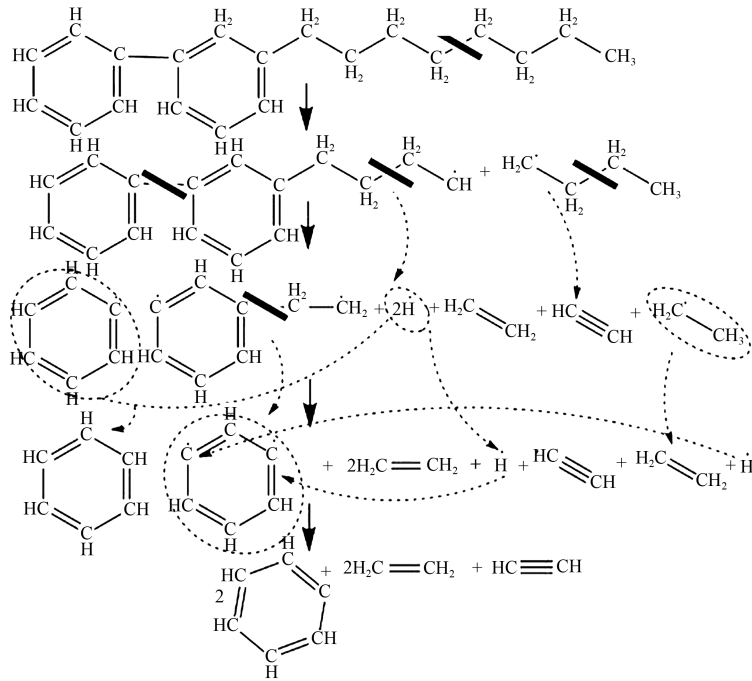


图3 双环芳香烃C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>的裂解路径示意图

Fig.3 Schematic diagram of di-aromatic (C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>) cracking path

越有可能产生C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>特征气体的情况相符合。

变压器油纸绝缘系统中的绝缘纸板是由未漂硫酸盐纤维素制成,它是由吡喃葡萄糖通过β-1,4-糖苷键联结成的线性大分子,用葡萄糖基(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)组成的聚合度高达2000的链状高聚合碳氢化合物来表示,其分子结构中每个碳原子上都有1个羟基。纤维素的热解实验结果表明<sup>[22]</sup>,其热解的主要产物为生物油、焦炭、气体,其中生物油的产率最高,达到80%,焦炭含量较少,气体主要为CO和CO<sub>2</sub>等。生物油的主要成分是左旋葡聚糖(LG)、乙醇和糠醛

等有机化合物。针对不同的生成物,本文构建(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>3</sub>来研究绝缘纸的裂解过程。纤维素的热解产物非常复杂,文献[23]研究表明,纤维素热解初期主要发生糖苷键断裂,然后加剧分解生成以左旋葡聚糖为主要成分的生物油以及发生断键开环,开环过程主要包括C-C键的断裂和半缩醛C-O键的断裂,半缩醛C-O键的断裂会形成羰基(-COOH)和羧基(-C=O)官能团,这两个官能团易分解形成CO和CO<sub>2</sub>。根据以上分析得到纤维素的主要裂解反应过程如图4所示。

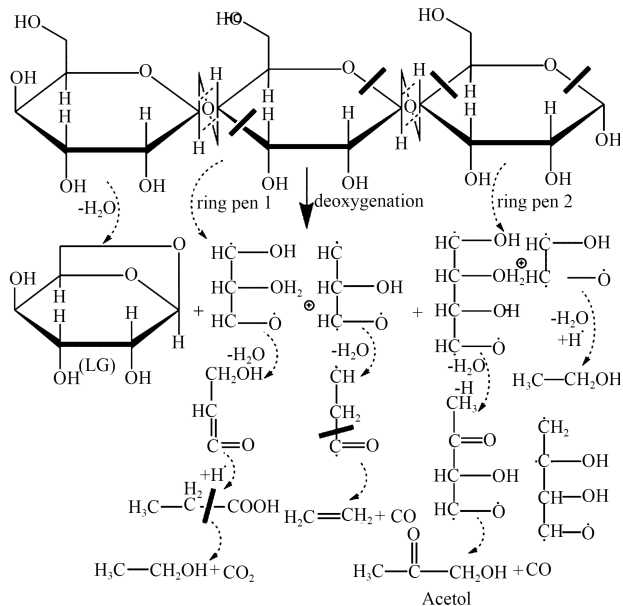


图4 纤维素(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>3</sub>裂解路径示意图

Fig.4 Schematic diagram of cellulose(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>3</sub> cracking path

由图4可知,纤维素热解后得到的主要气体为CO和CO<sub>2</sub>,且在裂解过程中甲基自由基(CH<sub>3</sub>·)会与氢基自由基(H·)结合而生成甲烷CH<sub>4</sub>,或氢基自由基(H·)与氢基自由基(H·)结合生成氢气(H<sub>2</sub>)。

## 2 油纸绝缘系统仿真建模

### 2.1 油纸绝缘系统模型

根据本文所选用的油纸绝缘系统主要组成分子链烷烃(C<sub>20</sub>H<sub>42</sub>)、环烷烃(C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>)和芳香烃(C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>)、纤维素(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>3</sub>,构建绝缘油模型、纤维素模型以及各种分子单体模型,模拟变压器油分子的热裂解过程。具体建模步骤如下:首先根据矿物绝缘油的主要组成分子及比例,分别建立链烷烃分子、二环烷烃分子、双环芳香烃分子,然后将其按表1中的比例进行分配,再利用无定型聚合物的构建方法建立矿物绝缘油模型,各单体模型如图5所示。利用Forcite模块进行结构优化,使各个分子处于能量最稳定的状态,优化力场选用普遍适用的Universal力场。以此单体模型为基础进行反应分子动力学模拟计算,其中白色为氢原子,灰色为碳原子,红色为氧原子。

利用Material Studios分子动力学软件中的Amorphous Cell模块建立无定型绝缘油系统和绝缘纸系统。以绝缘油系统为例,密度设为0.2 g/cm<sup>3</sup>,盒子边长为41 Å。绝缘油系统依据矿物绝缘油的组成分子比例,将链烷烃、环烷烃、芳香烃按照6:3:1的质量比构建。并采用周期性边界条件作为约束条件,以避免不必要的重叠。在进行分子动力学模

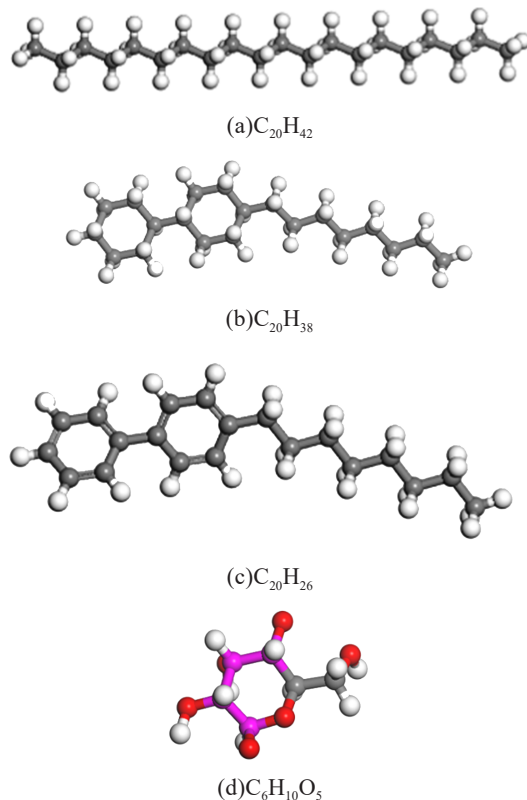


图5 油纸绝缘系统分子单体模型

Fig.5 Molecular monomer models of oil-paper insulation system

型模拟计算之前,要对所构建模型进行动力学弛豫和平衡优化,使模型达到稳定状态。采用Smart优化算法,设置阶段半径为12.5 Å,进行退火处理、基于NPT原则的加压解压处理,通过Forcite模块进行能量最小化处理,最后得到稳定状态下的绝缘油模型密度为0.83 g/cm<sup>3</sup>,采用Forcite模块的Dynamic,系统设置为NVT(粒子数、体积和温度恒定)正则系综,得到如图6和图7所示的系统温度达到300 K的绝缘油和绝缘纸的分子动力学模型平衡状态图。

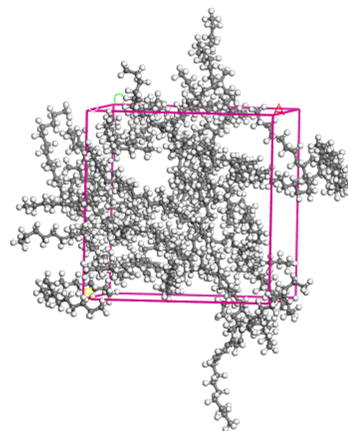


图6 变压器绝缘油分子动力学模型

Fig.6 Molecular dynamics model of transformer insulating oil

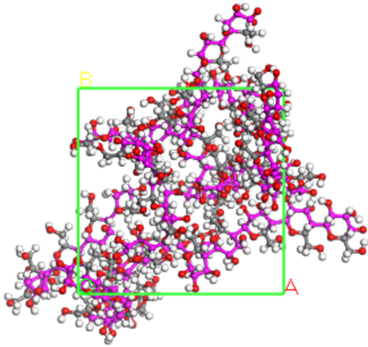


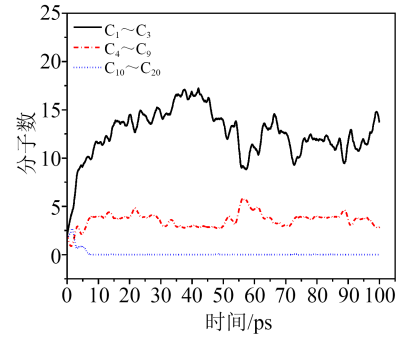
图7 变压器绝缘纸分子动力学模型

Fig.7 Molecular dynamics model of transformer insulating paper

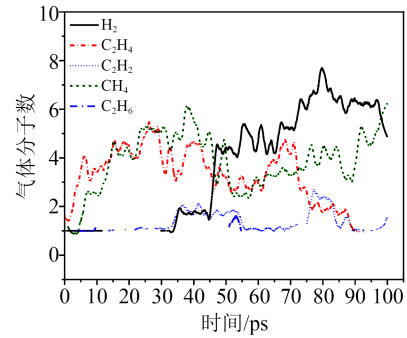
## 2.2 仿真结果分析

为了研究高热故障下温度对变压器油大分子裂解的影响,采用Gulp模块的dynamics功能,观察绝缘油系统单分子在不同温度下的热解动态变化过程,构建由5个相同分子构成的无定形晶胞模型并进行2.1的稳定优化过程。力场选择ReaxFF6.0力场,系综设置为NVT(粒子数、体积和温度恒定)正则系综,步长为0.02 fs,仿真时间为100 ps,每1 000步输出一帧,charge设置为Forcefield assigned。仿真过程中发现在2 000 K温度下绝缘油难以发生完全热裂解,为了研究绝缘油完全热裂解后的产物情况,本文设置热裂解温度为3 000 K,观察链烷烃 $C_{20}H_{42}$ 的热裂解过程。根据热裂解反应的动态轨迹文件统计各气体分子含量与裂解分子含量,绘制出反应物、生成物含量随时间的变化曲线如图8所示。

从图8可以看出,在链烷烃 $C_{20}H_{42}$ 的裂解过程中反应物分子数在不断减少,从碳原子数量来看裂解趋势与从热力学角度分析的反应过程基本一致,反应物分子首先发生裂解,生成较大分子链,随着加热时间的不断增加,在40 ps后热裂解速率明显平缓,60 ps后反应基本趋于稳定,分子数量基本不在变化,但从图8(b)可以看出,随着加热时间的增加,气体分子数不断增加,这主要是因为大量的自由基会继续发生反应生成大量的气体分子。从图8(b)还可以看出,最先生成的气体是 $C_2H_6$ 和 $CH_4$ ,主要是因为这两种气体的生成能最低,在链烷烃裂解过程中易于生成。生成 $H_2$ 、 $C_2H_6$ 和 $CH_4$ 的数量最多,这主要是因为裂解反应中有大量的甲基自由基( $CH_3\cdot$ )、氢自由基( $H\cdot$ )以及乙基自由基( $C_2H_5\cdot$ )的存在,它们会不断两两结合生成 $H_2$ 、 $C_2H_6$ 和 $CH_4$ 气体。而 $C_2H_2$ 生成的速度最慢,且生成总量最低,这是由于 $C_2H_2$ 的气体生成能最高,最难生成。



(a)不同分子产物随时间变化规律



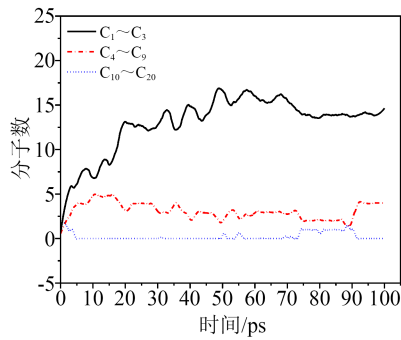
(b)热解特征气体随时间变化规律

图8 链烷烃( $C_{20}H_{42}$ )热解产物的变化规律

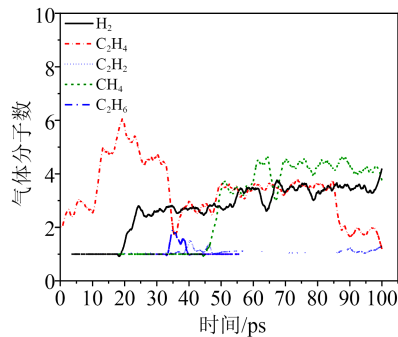
Fig.8 Change laws of pyrolysis products of alkane

环烷烃 $C_{20}H_{38}$ 的热裂解反应物、生成物含量随时间的变化曲线如图9所示。从图9可知,环烷烃侧链的断裂比开环容易,脱氢生成芳烃优于开环生成烯烃。从图9(a)可以看出,环烷烃的热裂解反应在70 ps逐渐达到平衡,比链烷烃达到反应平衡需要的时间长,这很大程度上是由于开环反应难度大于链烷烃的断键反应。从图9(b)可以看出,环烷烃发生热裂解后首先生成 $C_2H_4$ 气体,结合图2从键能断裂角度来说这可能是由于环烷烃侧链断裂易于开环,因此在侧链断裂后首先生成 $C_2H_4$ ,在反应达到平衡后生成 $CH_4$ 和 $H_2$ 的总量增加,这是由反应中大量的甲基自由基( $CH_3\cdot$ )、氢自由基( $H\cdot$ )相互结合生成。

二环芳香烃 $C_{20}H_{26}$ 的热裂解反应物、生成物随时间的变化曲线如图10所示。由图3可知二环芳香烃不易发生芳环开环的反应,而往往把芳环保存下来,主要发生烷基芳烃的侧链断键和脱氢反应。从图10(a)可以看出,在热解100 ps后反应仍未达到平衡,其中的反应物仍未完全裂解,且生成 $C_1\sim C_3$ 小分子的数量少于链烷烃和环烷烃。从图10(b)可以看出,裂解初期首先生成的气体小分子为 $C_2H_4$ ,结合图3可知这主要是由于侧链断裂生成了大量 $C_2H_4$ ,随着反应时间的增加,其反应中包含的氢自由基( $H\cdot$ )逐渐增加并相互反应生成 $H_2$ 分子,以及与

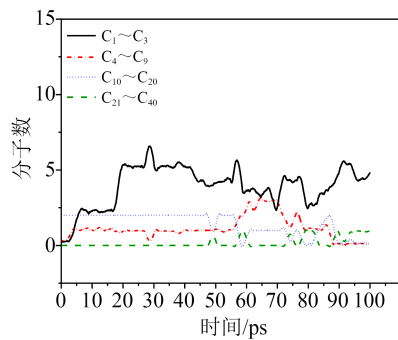


(a)不同分子产物随时间变化规律

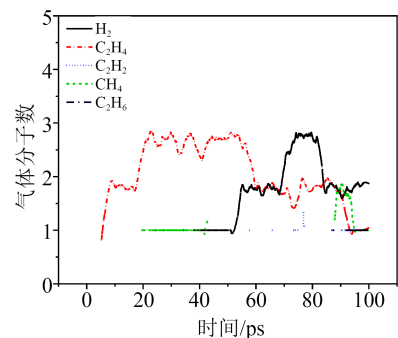


(b)热解特征气体随时间变化规律

图9 环烷烃(C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>)热解产物的变化规律  
Fig.9 Change laws of pyrolysis products of cycloalkane



(a)不同分子产物随时间变化规律



(b)热解特征气体随时间变化规律

图10 双环芳香烃(C<sub>20</sub>H<sub>26</sub>)热解产物的变化规律  
Fig.10 Change laws of pyrolysis products of di-aromatics

甲基自由基(CH<sub>3</sub>·)相互结合生成CH<sub>4</sub>。而生成C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>气体分子最少,这是由于双环芳香烃中苯环的

稳定性使得生成C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>的难度最大。

纤维素(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>3</sub>的热裂解反应产物随时间的变化曲线如图11所示。根据图4可知,纤维素在裂解过程中主要发生脱水反应,因此从图11可以看出,在纤维素裂解过程中水分子的数量最高。且裂解反应在38 ps基本达到平衡,大分子在经过脱水断链以及缩聚等反应生成小分子和自由基,生成的小分子继续发生反应,最终生成多种小分子气体。裂解生成的小分子产物主要为乙醇醛(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>)、甲酸(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)、H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>和CO,这与纤维素的裂解机理基本一致。

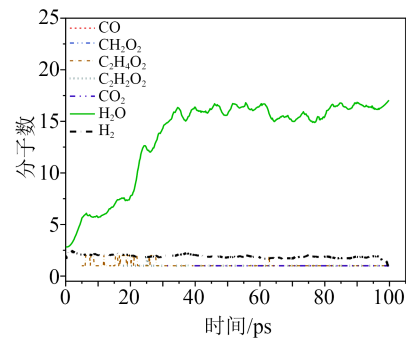


图11 纤维素(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>)<sub>3</sub>热解产物的变化规律

Fig.11 Change laws of pyrolysis products of cellulose

综上所述,特高压变压器绝缘油在高热故障下相对于链烷烃,环烷烃和芳香烃较为稳定,这主要是因为其开环所需要的能量更高。且根据热焓理论可知,烷烃中间键的断裂比端键的断裂更容易,环烷烃侧链的断裂比开环更容易,这也与仿真中碳链断裂生成的小分子碳链数量相对应。绝缘纸(纤维素)在高热故障下裂解过程中主要发生脱水反应,并生成CO<sub>2</sub>和CO。另外,根据各组分热解反应达到平衡的时间,可以发现高热故障下油纸绝缘系统中不同组分裂解生成特征气体的速率从大到小依次为纤维素、链烷烃、环烷烃、双环芳香烃。

### 3 结论

(1)高热故障下,绝缘油中链烷烃比环烷烃和双环芳香烃更容易发生裂解,这主要是因为开环所需要的能量更高,根据不同反应路径的热焓值得出正烷烃中间键的断裂比端键的断裂更容易,双环芳香烃侧链的断裂比开环更容易。从分子微观热解模型可知,大分子烃首先经过断链生成小分子链烃和自由基,随后小分子链烃继续分解以及与自由基结合,最终反应达到平衡生成各种特征气体。根据气体的生成能可知,特征气体CH<sub>4</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>最容易生成,C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>最难生成。

(2) 高热故障下油纸绝缘系统中不同组分裂解生成特征气体的速率从大到小依次为纤维素、链烷烃、环烷烃、双环芳香烃, 且在高热故障下绝缘纸裂解会产生  $\text{CO}_2$  和  $\text{CO}$ 。

(3) 基于热焓理论以及分子裂解模型可以得到特征气体的生成过程与路径, 油纸绝缘系统特征气体的生成速率也可以考虑作为表征高热故障严重程度的特征量。

### 参考文献:

- [1] 赵振喜, 陈诚, 王敬一, 等. 特高压变压器油中溶解气体在线监测技术概述[J]. 电气开关, 2022, 60(4): 1-5.
- [2] 齐金平, 李鸿伟, 何鹏, 等. 牵引变压器油纸绝缘老化机理与寿命预测方法综述[J]. 绝缘材料, 2023, 56(9): 14-22.
- [3] 张佑军. 特高压输电技术的现状分析和发展趋势[J]. 电力系统装备, 2021(22): 73-74.
- [4] 林蔚青, 缪希仁, 肖洒, 等. 基于时空特征挖掘的特高压变压器热状态参量预测方法[J]. 中国电机工程学报, 2024, 44(4): 1649-1661.
- [5] International Electrotechnical Commission. Power transformers - Part 7: Loading guide for oil-immersed power transformers: IEC 60076-7-2013[S]. Geneva, Switzerland: IEC, 2013.
- [6] 王文森, 杨晓西, 刘阳, 等. 基于层次聚类分析的变压器油中溶解气体在线监测数据异常检测[J]. 高压电器, 2023, 59(1): 142-147.
- [7] CONG H, HU X, LIU Z, et al. Micro-mechanism study on deterioration effect of vegetable oil and mineral oil on insulating paper by molecular dynamics[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2023, 30(4): 1460-1469.
- [8] 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.
- [9] ZHANG Y, LI Y, ZHENG H, et al. Microscopic reaction mechanism of the production of methanol during the thermal aging of cellulosic insulating paper[J]. Cellulose, 2020, 27: 2455-2467.
- [10] ZHAO Z, WANG G, LI Z, et al. Diffusion motion analysis of gas molecules in oil-paper insulation system based on molecular dynamics simulation[C]//2022 IEEE 5th International Electrical and Energy Conference. Nangjing, China: IEEE, 2022.
- [11] 徐晴, 郝建, 叶文郁, 等. 三元混合绝缘油热裂解过程与产气特性[J]. 高电压技术, 2023, 49(3): 1026-1037.
- [12] 陈学军, 方亚楠, 聂文鹏, 等. 牵引变压器油纸绝缘热老化及仿真模拟研究[J]. 电气工程学报, 2023, 18(3): 109-116.
- [13] HALSTEAD W D. A thermodynamic assessment of the formation of gaseous hydrocarbons in faulty transformers[J]. Journal of the Institute of Petroleum, 1973, 59(5): 239-241.
- [14] BUCHACZ T, BUCHACZ J, DUVAL M. Stray gassing of oil in HV transformers[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(5): 1729-1734.
- [15] 邹仁鋈. 石油化工裂解原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982.
- [16] MOLDOVEANU S C. Physicochemical aspects of the pyrolytic process[J]. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry, 2010, 28: 49-77.
- [17] CLAYDEN J, GREEVES N, WARREN S. Organic chemistry [M]. Oxford: Oxford University Press, 2012.
- [18] ZUMDAHL S S, DECOSTE D J. Chemical principles[M]. New York: Houghton Mifflin, 2009: 1019-1049.
- [19] RIEDEL L. Liquid density in the saturated state. extension of the theorem of corresponding states II[J]. Chemie Ingenieur Technik, 1954, 26: 259-264.
- [20] 张宇英, 张克武. 分子热力学性质手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.
- [21] 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.
- [22] 曾秀夫, 胡婷, 胡洋, 等. 绝缘纸对天然酯和矿物油热老化特性的影响[J]. 绝缘材料, 2022, 55(6): 78-83.
- [23] 张立强. 木质纤维素类生物质分级热解实验研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.

收稿日期: 2023-08-26; 修回日期: 2023-10-16。

作者简介: 罗传仙(1976-), 男(汉族), 湖北荆门人, 高级工程师, 主要从事输变电设备状态监测技术的研究; 通信作者: 陶佳(1994-), 女(汉族), 甘肃武威人, 博士, 主要从事电力设备绝缘在线监测与故障诊断和高压测试技术的研究。