

植物绝缘油中水对甲醇扩散影响的分子动力学模拟

李亚莎¹, 王璐敏¹, 王 玮², 王佳敏¹, 陈俊璋¹, 曾跃凯¹, 庞梦昊¹

(1. 三峡大学 电气与新能源学院, 湖北 宜昌 443002; 2. 国网孝感供电公司, 湖北 孝感 432000)

摘要: 甲醇因其稳定性强、在绝缘油老化初期含量高等特点, 是变压器油纸绝缘状态评估的重要特征物质, 而水是油纸老化过程中必不可少的产物。为明确水对植物绝缘油中甲醇扩散的影响, 分别构建含水量为 1.0%、1.5%、3.0%、5.0% 的植物绝缘油、水、甲醇共混模型, 利用分子动力学方法计算模型中物质的扩散轨迹、扩散系数、相互作用能、氢键、自由体积, 并从微观角度出发, 解释水促进甲醇扩散的机理。结果表明: 随着含水量的增加, 甲醇与植物绝缘油的相互作用能减小, 系统整体的氢键稳定性下降, 自由体积增大, 最终导致甲醇在植物绝缘油中的扩散作用增强。

关键词: 甲醇; 油纸绝缘; 扩散作用; 分子动力学

中图分类号: TM214 DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2024.05.012

Molecular dynamics simulation on effect of water on methanol diffusion in vegetable insulating oil

LI Yasha¹, WANG Lumin¹, WANG Wei², WANG Jiamin¹,
CHEN Junzhang¹, ZENG Yuekai¹, PANG Menghao¹

(1. College of Electrical Engineering and New Energy, China Three Gorges University, Yichang 443002, China;
2. State Grid Xiaogan Power Supply Company, Xiaogan 432000, China)

Abstract: Methanol is an important characteristic component in the evaluation of oil-paper insulation state of transformer due to its strong stability and high content in the early ageing stage of insulating oil, while water is an indispensable product during the ageing process of oil-paper. In order to clarify the effect of water on the methanol diffusion in vegetable insulating oil, blending models of vegetable insulating oil, water, and methanol with water content of 1.0%, 1.5%, 3.0%, and 5.0% were constructed, and the diffusion trajectory, diffusion coefficient, interaction energy, hydrogen bonding, free volume of the substances in the model were calculated by molecular dynamics method. The mechanism of water promoting methanol diffusion was explained from microscopic perspective. The results show that with the increase of water content, the interaction energy between methanol and vegetable insulating oil decreases, the hydrogen bond stability of the system decreases, and the free volume increases, which ultimately leads to the enhancement of methanol diffusion in vegetable insulating oil.

Key words: methanol; oil-paper insulation; diffusion effect; molecular dynamics

0 引言

油纸绝缘的劣化对变压器寿命具有重要影响, 对于油纸绝缘的状态, 以往多采用油中溶解气体组分含量或糠醛含量进行评估^[1]。而甲醇作为第三代油纸绝缘老化特征物质, 早在十几年前, 就已经被 J JALBERT 等^[2]证实其与纤维二糖分子链的 1,4- β -糖苷键断裂有关。近年来, 甲醇又因稳定性好、在绝缘油老化初期含量高、与聚合度相关性等特点被人们所关注^[3-4]。

但将甲醇应用于变压器老化状态评估尚处于

起步阶段^[5]。变压器在复杂的环境中运行时, 温度、湿度以及一些老化过程中的产物都会影响甲醇在油纸之间的分布及含量, 这对甲醇的检测极为不利。对此, 前人已经进行了一些相关研究。ZHANG E 等^[6]研究了油纸绝缘老化过程中酸对醇类物质的影响, 结果表明油纸绝缘老化中后期醇类物质浓度降低, 主要原因是醇类物质与环烷酸发生了反应。ZHENG H 等^[7]通过实验研究了甲醇在绝缘油纸间的吸附平衡过程, 结果表明绝缘油纸质量比的增加降低了绝缘纸对甲醇的吸附, 使平衡时间延长。而水作为影响甲醇扩散的重要因素, 其影响机理尚未明确。水不仅是油纸绝缘老化的产物, 而且会积累在绝缘纸和绝缘油中, 对油纸绝缘的劣化

以及老化产物的扩散和分布产生影响^[8-9]。研究表明,植物绝缘油变压器在运行过程中会比矿物绝缘油变压器产生更多的水分,同时植物绝缘油变压器在老化过程中会产生更多的甲醇^[4]。甲醇作为极性较强的物质,受同是极性物质的植物绝缘油和水的影响较大。因此,研究植物绝缘油中水分对甲醇扩散的影响有较强的实际意义。

本文通过建立含水量为 1.0%、1.5%、3.0%、5.0% 的植物绝缘油、甲醇、水混合模型,利用分子动力学模拟研究植物绝缘油中甲醇的扩散变化,解释水促进甲醇扩散的机理,以期为提高植物绝缘油变压器中甲醇浓度检测的准确性以及推动甲醇成为新型油纸绝缘老化状态评估特征物质提供一定的参考依据。

1 仿真建模

1.1 模型的构建

本文构建了由植物绝缘油、甲醇、水 3 种物质组成的混合模型,如图 1 所示,图中绿色为甲醇分子,蓝色为水分子,灰色长链为植物绝缘油分子。植物绝缘油模型以文献[10]为基础进行构造。植物绝缘油中的脂肪酸分为饱和脂肪酸和不饱和脂肪酸,其中饱和脂肪酸有两种,分别为棕榈酸和硬脂酸;不饱和脂肪酸有单、双、三不饱和脂肪酸 3 种,分别为油酸、亚油酸和亚麻酸。在植物绝缘油中,饱和脂肪酸的质量分数为 24.7%,单、双、三不饱和脂肪酸质量分数分别为 50.3%、20.0%、5.0%。本次仿真依据各种酸所占比例,设置硬脂酸 3 个、棕榈酸 2 个、油酸 10 个、亚油酸 4 个、亚麻酸 1 个。利用 Forcite 模块分别对 5 种酸分子进行结构优化,待其能量稳定后,使用 Amorphous Cell 功能按比例混合为植物绝缘油模型。新的绝缘纸板含水量一般低于 1%,服役较长时间的绝缘纸板含水量最高可以达到 5%^[11],故本研究分别在每个模型中加入质量分数为 1.0%、1.5%、3.0%、5.0% 的水,以模拟不同含水量对甲醇扩散的影响,同时每个模型中都加入 10 个甲醇分子。

1.2 模拟细节

构建好混合模型后,选用 Smart 法对其进行结构优化,并在 300~900 K 使用 NVT 系综进行 5 次循环退火,此时模型的能量达到最低。为了提高模型的密度,利用 NPT 系综在 298 K 下进行 100 ps 的动力学模拟,整个系统被平衡到稳定密度(0.9 g/cm³)。将以上模型在与变压器实际工作温度(343 K)接近的 NPT 系综下进行动力学模拟,模拟时长为 300 ps,

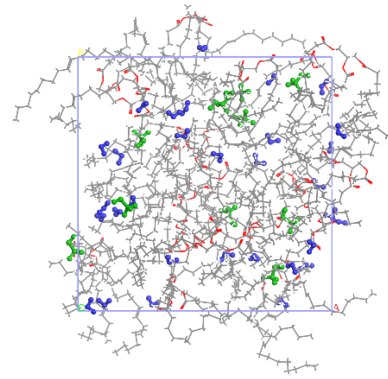


图1 植物绝缘油、甲醇、水混合模型

Fig.1 Mixed model of vegetable insulating oil, methanol, and water

步长为 1 fs。最后,在相同温度下,使用 NVT 系综进行模拟,模拟时长为 500 ps,步长为 1 fs,输出频率为每 5 000 步输出 1 次。

整个仿真过程均在 Materials Studio 软件中完成。其中,模型的构建和分子动力学模拟分别选用 AC 模块和 Forcite 模块完成,力场选择 COMPASS 力场,该力场已被证实适用于有机物和无机物共混系统^[12];温度控制采用 Andersen 方法,压强控制采用 Berendsen 方法,压强值设为标准大气压;范德华作用力的计算采用 AtomBased 方法,静电作用的计算采用 Ewald 法。

2 仿真结果与分析

2.1 扩散轨迹

通过分子扩散轨迹可以直观地观察到分子的扩散行为,利用 perl 脚本提取分子动力学过程中甲醇分子质心的 x 、 y 、 z 坐标值,作出甲醇分子质心扩散轨迹图,如图 2 所示。

图 2 中的红色点是甲醇分子质心在空间中的运动轨迹,共计 100 个点,对应 100 帧构型。黑色、绿色、蓝色点分别为甲醇分子质心运动轨迹在 xy 平面、 xz 平面和 yz 平面上的投影。从图 2 可以看出,随着含水量的增加,甲醇分子质心的扩散轨迹在空间中的分布越发分散。

为了量化甲醇在空间中的扩散作用强度,定义变量 T_d ,如式(1)所示。

$$T_d = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n-1} \sqrt{(x_{i+1} - x_i)^2 + (y_{i+1} - y_i)^2 + (z_{i+1} - z_i)^2} \quad (1)$$

式(1)中: n 为轨迹点的个数; i 为帧数; x 、 y 、 z 分别为甲醇分子质心所对应的坐标值。

通过计算 T_d ,可以得出甲醇分子每一帧质心运

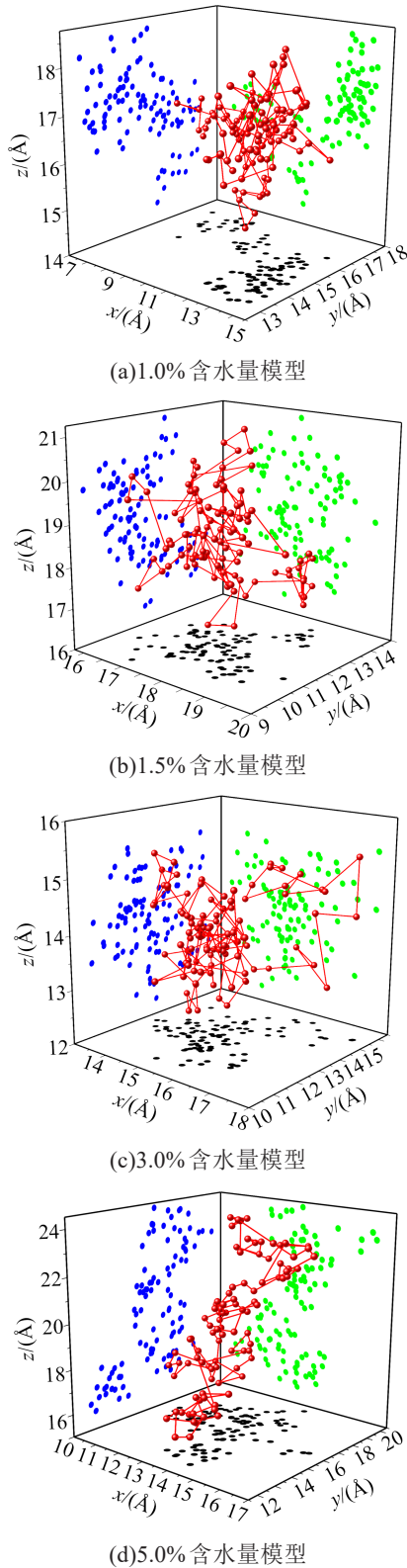


图2 不同含水量模型中甲醇的扩散轨迹

Fig.2 Diffusion trajectory of methanol in models with different water content

动距离的平均值,从而表征甲醇在植物绝缘油中的扩散效果。经计算,随着含水量的上升,4个模型中的 T_d 值分别为 0.745 3、0.764 7、0.818 0、0.916 3,表

明含水量的增加促进了甲醇在植物绝缘油中的扩散移动。

2.2 扩散系数

甲醇分子在绝缘油中的扩散系数 D 可以根据式(2)所示爱因斯坦关系式计算。

$$D = \frac{1}{6N} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (2)$$

式(2)中: N 是系统中甲醇的分子个数; $\mathbf{r}_i(t)$ 与 $\mathbf{r}_i(0)$ 分别表示粒子在 t 时刻与初始时刻的位置矢量。

均方位移(MSD)可以用来描述粒子的运动状态,它表示粒子扩散至 t 时刻时,与其初始时刻位置的平均距离。溶液中各组分的MSD可以反映其空间位置与模拟系统中初始位置的偏离程度^[13]。将MSD对时间的拟合曲线斜率记作 a ,扩散系数 D 的计算可简化为式(3)。

$$D = \frac{|\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|}{6t} = \frac{a}{6} \quad (3)$$

图3为不同含水量模型中甲醇分子的MSD曲线,表1为甲醇在不同含水量植物绝缘油中的扩散系数。从图3可以看出,不同含水量模型中甲醇分子的MSD均随时间逐渐增大,并在 x 、 y 、 z 三个方向表现出扩散随机性。结合图3和表1可以看出,随着含水量的上升,MSD曲线的斜率逐渐变大,同时根据MSD斜率拟合出的甲醇扩散系数也逐渐增大。扩散的本质是物质克服自身能量壁垒的过程,甲醇受到的束缚作用越强,越不利于其在植物绝缘油中的扩散。扩散系数的增大说明随着含水量的增加,甲醇受到的束缚作用逐渐减弱。

2.3 相互作用能

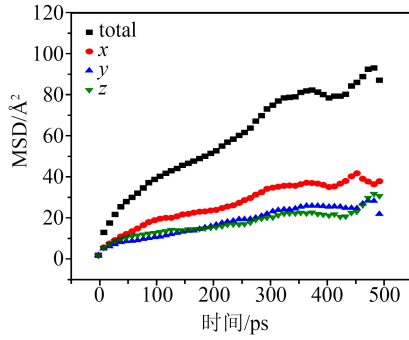
甲醇分子与模型中其他介质的相互作用能也是影响甲醇扩散的重要因素,相互作用能 E_{int} 可通过式(4)计算。

$$E_{\text{int}} = E_{\text{total}} - (E_A - E_B) \quad (4)$$

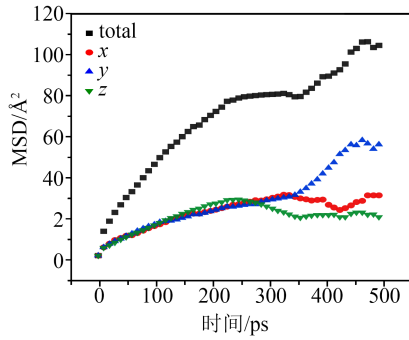
式(4)中: E_{total} 为整个模型的总能量; E_A 为甲醇的能量; E_B 为植物绝缘油和水整体的能量。

用程序提取分子动力学轨迹中每一帧构型的 E_A 、 E_B 、 E_{total} ,从而计算得到每帧构型中甲醇与其他介质的相互作用能,由此画出不同含水量模型中甲醇与其他介质的相互作用能随时间的变化轨迹如图4所示,其中 E_{total} 表示总的相互作用能, E_v 表示范德华能, E_e 表示静电势能。

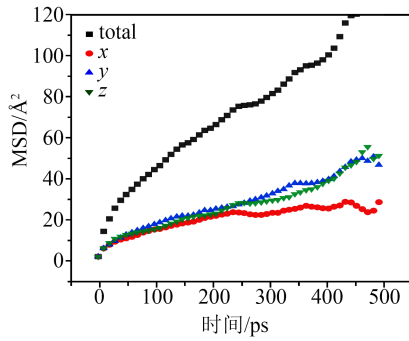
相互作用能为负值表示两种物质之间相互吸引^[14]。从图4可以看出,在4个模型中,甲醇分子与植物绝缘油中其他介质总的相互作用能均为负值,且数值在一定范围内波动,说明此时甲醇的扩散运



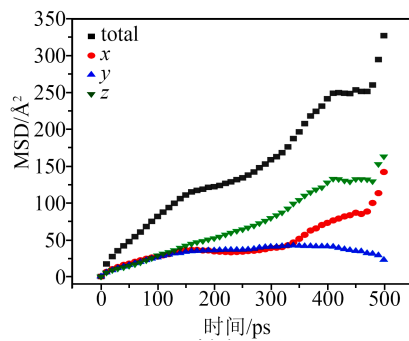
(a)1.0% 含水量模型



(b)1.5% 含水量模型



(c)3.0% 含水量模型



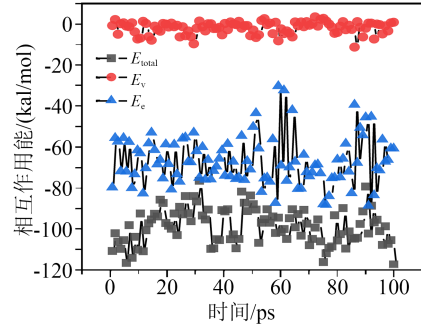
(d)5.0% 含水量模型

图3 不同含水量模型中甲醇的均方位移

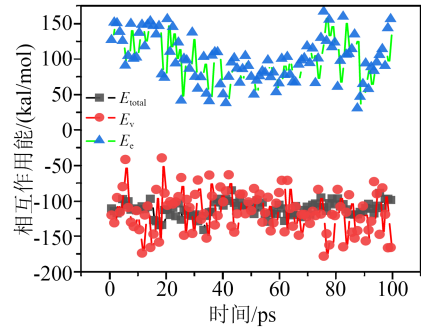
Fig.3 MSD of methanol in models with different water content

表1 甲醇在植物绝缘油中的扩散系数
Tab.1 Diffusion coefficient of methanol in vegetable insulating oils

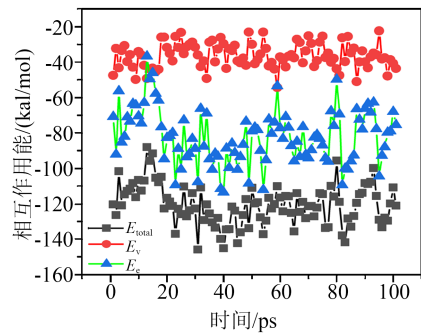
含水量/%	1.0	1.5	3.0	5.0
扩散系数/(Å²/ps)	0.153 9	0.166 4	0.208 4	0.520 8



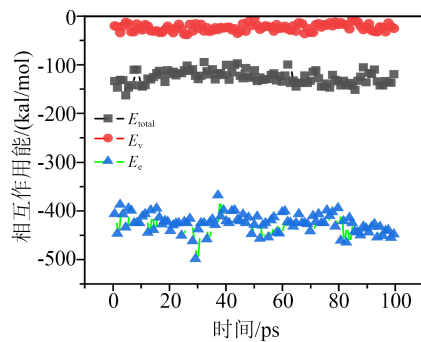
(a)1.0% 含水量模型



(b)1.5% 含水量模型



(c)3.0% 含水量模型



(d)5.0% 含水量模型

图4 不同含水量模型中甲醇与其他介质相互作用能

Fig.4 Interaction energy of methanol with other media in models with different water content

动基本达到了稳定状态。同时还可以看出,随着含水量的增加,总的相互作用能逐渐增大。为了探究内部相互作用能的变化以及相互作用能对甲醇扩散的影响,计算了系统内部介质两两之间的相互作用能。在含有3种不同物质的模型中,可由式(5)计

算得到其中两种物质的相互作用能 E 。

$$E = (E_T - E_a - E_b - E_{a+c} - E_{b+c} + E_c + E_{a+b})/2 \quad (5)$$

例如计算 a、b、c 构成的模型中 a 和 b 的相互作用能时, 则式(5)中: E_T 是模型的总势能; E_a 、 E_b 、 E_c 分别是 a、b、c 的势能; E_{a+b} 、 E_{a+c} 、 E_{b+c} 分别是对应的两种物质的势能和。

利用式(4)分别计算水、植物油和其他物质的相互作用能, 再将结果代入到式(5)中, 即可计算它们两两之间的相互作用能 E 。

表 2 为模型内部 3 种物质之间的相互作用能。从表 2 可以看出, 随着含水量的增加, 水与甲醇和植物绝缘油的相互作用能逐渐增大, 而甲醇和植物绝缘油的相互作用能逐渐减小。其原因是极性强的甲醇的水分子更易与植物绝缘油之间形成静电吸引作用, 随着更多的水与植物绝缘油产生静电作用, 甲醇与植物绝缘油的平均相互作用能从 -136.8 kal/mol 降低到 -104.0 kal/mol , 从而使甲醇更易挣脱植物绝缘油的束缚, 最终导致其在植物绝缘油中的扩散作用增强。

表 2 不同含水量植物绝缘油模型中 3 种物质之间的相互作用能

Tab.2 Interaction energy among three substances in vegetable insulating oil models with different water content

	kal/mol			
含水量/%	1.0	1.5	3.0	5.0
甲醇和水	-69.8	-96.0	-107.9	-136.2
甲醇和植物绝缘油	-136.8	-133.3	-130.2	-104.0
水和植物绝缘油	-117.1	-130.5	-153.2	-159.8

2.4 氢键

氢键通常在氢原子和相邻的高电负性原子之间形成, 这是一种特殊的非键相互作用力^[15]。它的本质是原子之间的静电吸引, 且具有饱和性和方向性。氢键定义的标准分为能量标准和几何标准。能量标准是根据分子之间相互作用能的值来判断; 几何标准是由氢键供体、氢原子和氢键受体之间的几何关系来判断。本次仿真模拟中设置氢键的截断半径为 2.4 \AA , 键角大于 90° , 并利用几何标准判断氢键能量的变化。利用 perl 脚本计算模型中的氢键数量并统计氢键的键长、键角。

图 5 记录了不同含水量模型中总氢键数量 (N_{Hbond}) 随时间的变化, 表 3 为不同含水量模型中的平均氢键数量。

从图 5 和表 3 可以看出, 氢键的数量在模拟过程中随着含水量的增加而增加。植物绝缘油中的

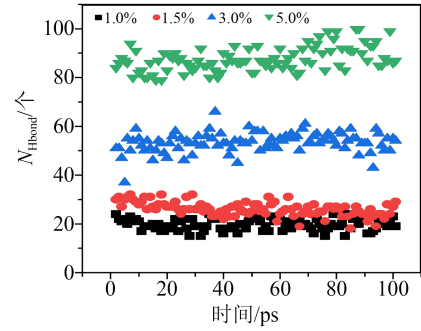


图 5 不同含水量模型中总氢键数量随时间变化

Fig.5 Variation of total hydrogen bond number with time in models with different water content

表 3 不同含水量模型中的平均氢键数量

Tab.3 Average hydrogen bond number in models with different water content

含水量/%	1.0	1.5	3.0	5.0
平均氢键数量/个	19.74	26.11	53.38	87.63

羰基可以提供电负性较高的氧原子, 与水分子中的氢原子和甲醇羟基中的氢原子形成氢键。同时, 水分子中的氢原子也可以与植物绝缘油中的羰基形成氢键。导致极性小于水分子的甲醇与植物绝缘油形成氢键的概率减小, 从而减小了甲醇与植物绝缘油的结合能, 增强了甲醇在植物绝缘油中的扩散作用。

图 6、图 7 分别为不同含水量模型中氢键的键长、键角分布统计图。从图 6 可以看出, 键长分布在 1.8 \AA 附近最多, 在最高点左侧, 高含水量模型的曲线在低含水量模型的曲线下方, 而在最高点右侧, 则相反。表明含水量越高, 键长越长。从图 7 可以看出, 键角分布在 160° 附近最多, 在最高点左侧, 高含水量模型的曲线在低含水量模型的曲线上方, 而在最高点右侧, 则相反。表明含水量越高, 键角越小。总的来说, 随含水量的增加, 模型中氢键的键长增大, 键角减小。根据文献[16]的研究结果, Materials Studio 软件中的 COMPASS 力场是通过综合考虑范德华作用和静电势作用从而实现对氢键的计算。非键能的变化基本取决于范德华能, 而关于范德华能的研究表明, 氢键的键角越大, 势能陷阱越深, 氢原子和受体原子越接近, 范德华作用能越弱, 氢键就越稳定^[18]。综上, 随着含水量的增加, 氢键稳定性降低, 甲醇更易挣脱氢键束缚发生扩散。

2.5 自由体积

自由体积也是影响分子扩散行为的参数之一, 分子扩散需要足够的空间, 自由体积可为分子扩散创造条件。T G FOX 等^[17]提出的自由体积理论表明, 聚合物的总体积 (V_t) 由占据体积 (V_0) 和未被占

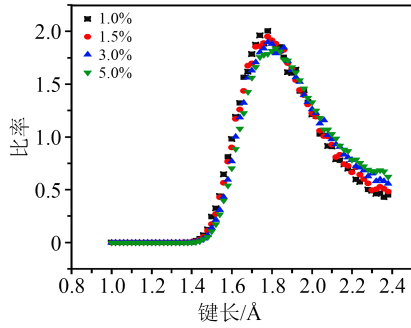


图6 不同含水量模型中氢键键长分布

Fig.6 Distribution of hydrogen bond lengths in models with different water content

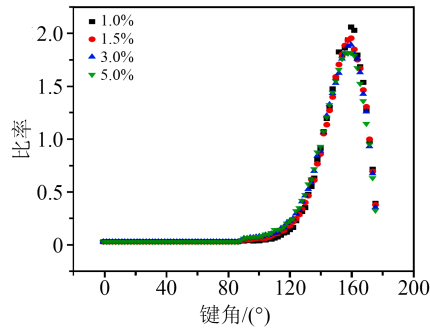


图7 不同含水量模型中氢键键角分布

Fig.7 Distribution of hydrogen bond angles in models with different water content

据的“空穴”自由体积(V_f)组成。自由体积分数(fraction of free volume, F_{FV})是自由体积与总体积的比值,如式(6)所示。

$$F_{FV} = \frac{V_f}{V_0 + V_f} \times 100\% \quad (6)$$

用硬球探针法分别测量不同含水量模型内的自由体积,结果如图8所示。图中蓝色部分表示被占据体积,灰色部分表示未被占据体积,即自由体积。表4记录了不同含水量模型的自由体积分数。从图8和表4可以看出,随着含水量的增加,模型中的自由体积分数随之增大。

黏度用于表征液体内部物质在流动时所受到的阻力,通过黏度可以很好地解释模型自由体积分数增大的内在原因。Doolittle建立的黏度与自由体积的关系式如式(7)所示。

$$\ln n_0 = \ln A + B(V_t - V_f)/V_f \quad (7)$$

式(7)中: n_0 为黏度; A 、 B 为经验常数, B 的值约等于1。

由式(7)可知,黏度减小时,自由体积随之增大。植物绝缘油黏度较大,加入水分子之后,两者都为极性分子,且植物绝缘油分子量较大,对水分子具有较强的吸引。随含水量的增加,更多的水分被束缚在植物绝缘油中,致使植物绝缘油的黏度减

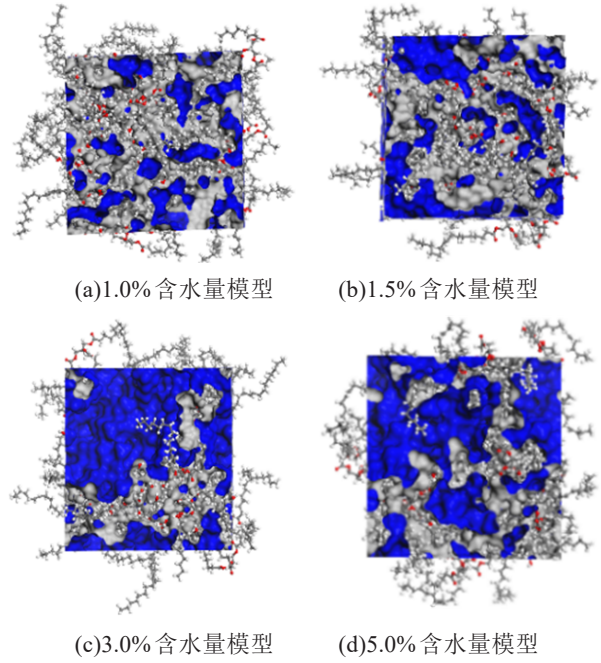


图8 不同含水量模型内的自由体积

Fig.8 Free volumes of models with different water content

表4 不同含水量植物绝缘油中自由体积分数

Tab.4 Free volume fraction in vegetable insulating oil with different water content

含水量/%	1.0	1.5	3.0	5.0
占据体积 $V_0/(\text{Å}^3)$	27 122.9	27 191.6	27 496.4	28 092.6
自由体积 $V_f/(\text{Å}^3)$	6 678.2	7 137.6	7 500.7	7 789.8
自由体积分数/%	0.197 6	0.207 9	0.214 3	0.217 1

小,流动性增强,自由体积增大,增强了植物绝缘油中甲醇的扩散作用。

3 结论

通过分子动力学模拟植物绝缘油中水分含量对甲醇扩散的影响,根据相互作用能、氢键、自由体积等参数,从微观角度解释水对甲醇扩散的影响机理,并得出以下结论:

(1) 甲醇的扩散受水分的影响较大,随着水分含量的增加,甲醇分子的质心位移和均方位移增大,其在植物绝缘油中的扩散运动更加剧烈。

(2) 随着含水量的增加,植物绝缘油与甲醇的相互作用能逐渐减小,从而使甲醇更易挣脱植物绝缘油的束缚,在植物绝缘油中的扩散作用增强。

(3) 随着含水量增加,植物绝缘油中氢键的数量显著增加,相应的甲醇与植物绝缘油形成氢键的概率减小。同时随着总体的氢键稳定性下降,甲醇更易脱离氢键的束缚而发生扩散。

(4) 随着含水量的增加,更多的水被束缚在植物绝缘油中,植物绝缘油的黏度减小,流动性增强,

从而使得甲醇运动的阻力减小,在植物绝缘油中的扩散作用增强。

参考文献:

- [1] 欧小波,周丹,林春耀,等.油浸式电力变压器老化及寿命评估研究综述[J].南方电网技术,2015,9(9):58-70.
- [2] JALBERT J, GILBERT R, TÉTREAU P, et al. Identification of a chemical indicator of the rupture of 1,4- β -glycosidic bonds of cellulose in an oil-impregnated insulating paper system[J]. Cellulose,2007,14(4):295-309.
- [3] 刘克成,李振海,成立,等.油纸绝缘系统老化过程中油中甲醇的生成规律研究[J].绝缘材料,2019,52(5):81-85.
- [4] HE J, ZHANG E, ZHANG H. Comparative analysis of methanol generation mechanism in different oil-cellulose insulation based on ReaxFF MD[J]. Journal of Molecular Liquids,2023,382:121872.
- [5] CHEN Q, SUN W, CHENG S, et al. A review on a novel method for aging evaluation of transformer insulating paper based on methanol[J]. IET Generation, Transmission & Distribution,2023,17(9):1955-1971.
- [6] ZHANG E, LIU J, FAN X, et al. Reduction mechanism of alcohols contents caused by acids during oil-paper insulation aging [J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021,28(6):1867-1874.
- [7] ZHENG H, SHI K, YANG T, et al. Investigation on the equilibrium distribution of methanol in transformer oil-immersed cellulose insulation[J]. Cellulose,2021,28:1703-1714.
- [8] 苗光尧,周玉霞,李叶飞.微水加速变压器油纸绝缘热解的微观机制研究[J].绝缘材料,2022,55(9):57-62.
- [9] 廖瑞金,桑福敏,刘刚,等.变压器不同油纸绝缘组合加速老化时油中水分和酸值含量研究[J].中国电机工程学报,2010,30(4):125-131.
- [10] OOMMEN T V. Vegetable oils for liquid-filled transformers[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine,2002,18(1):6-11.
- [11] 董文妍.基于分子动力学的变压器油纸间水分迁移研究[D].北京:华北电力大学,2020.
- [12] 李亚莎,王玮,宋鹏,等.温度和直流电场对SiO₂改性植物绝缘油中水分子扩散特性的影响[J].绝缘材料,2023,56(7):96-101.
- [13] ZHANG J, TANG C, QIU Q, et al. Effect of water on the diffusion of small molecular weight acids in nano-SiO₂ modified insulating oil[J]. Journal of Molecular Liquids,2020,314:113670.
- [14] 潘振.天然酯油纸绝缘系统理化性能仿真研究[D].淄博:山东理工大学,2021.
- [15] CHEN R, ZHAO Z, SU Z, et al. Effect of nano-Al₂O₃ on water molecular diffusion in natural ester: a molecular dynamics simulation[J]. Journal of Molecular Liquids,2023,375:121326.
- [16] 殷开梁,邹定辉,杨波,等.Materials Studio软件涉及力场中氢键的研究[J].计算机与应用化学,2006(12):1335-1340.
- [17] FOX T G, FLORY P J. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. I. influence of molecular weight[J]. Journal of Applied Physics,2004,21(6):581-591.

收稿日期:2023-10-29;修回日期:2023-11-30。

作者简介:李亚莎(1967-),男(汉族),山东济宁人,教授,主要从事高电压与绝缘和电磁场数值计算方面的研究。