

# 变压器油过热故障产气特性及机理研究综述

汪可<sup>1</sup>, 郑东阳<sup>1</sup>, 王健一<sup>1\*</sup>, 张书琦<sup>1</sup>, 章程<sup>2</sup>, 张耀<sup>1</sup>, 白松<sup>3</sup>

(1. 中国电力科学研究院有限公司, 北京市 海淀区 100192; 2. 中国科学院电工研究所, 北京市 海淀区 100190; 3. 特高压工程技术国家工程研究中心, 北京市 海淀区 100192)

## Overview of Gas Generation Mechanism of Transformer Oil Under Local Overheating Faults

WANG Ke<sup>1</sup>, ZHENG Dongyang<sup>1</sup>, WANG Jianyi<sup>1\*</sup>, ZHANG Shuqi<sup>1</sup>, ZHANG Cheng<sup>2</sup>, ZHANG Yao<sup>1</sup>, BAI Song<sup>3</sup>

(1. China Electric Power Research Institute, Haidian District, Beijing 100192, China;

2. Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Haidian District, Beijing 100190, China;

3. National Engineering Research Center of UHV Technology, Haidian District, Beijing 100192, China)

**ABSTRACT:** Dissolved gas analysis (DGA) is currently one of the most effective and widely applied methods for transformer fault diagnosis and early warning. Investigating the gas generation characteristics of transformer oil at different fault temperatures is of great significance for improving the accuracy of transformer oil overheating fault diagnosis and promoting the application of new environmentally friendly transformer oils. Based on the introduction of the fault causes and the gas generation mechanism of transformer oil under localized overheating, this paper classifies the existing overheating gas generation experimental platforms external heating, immersion, and tube heating experimental platforms, and summarizes their advantages and disadvantages. Special focus is placed on the key issues encountered in simulating medium- and high-temperature overheating by using immersion overheating platforms. The paper highlights the current lack of effective methods to verify the accuracy of simulated transformer overheating faults and suggests the challenges and directions for immersion overheating platforms. After introducing the characteristics of molecular dynamics, the paper summarizes research achievements and limitations in the decomposition mechanisms of mineral oil, natural esters, and synthetic esters based on molecular dynamics. It also reviews studies on the influence of electric fields and other substances in oil on the thermal decomposition process and gas generation characteristics of transformer oil, offering a perspective on future research directions.

**KEY WORDS:** transformer oil; overheating gas generation; decomposition mechanism, dissolved gases in oil; molecular dynamics simulation

**摘要:** 油中溶解气体分析(dissolved gas analysis, DGA)是目前对变压器故障诊断预警最有效、应用最广泛的手段之一,研究不同故障温度下变压器油的产气特性对于提高变压器油过热故障诊断准确率、推广新型环保变压器油的应用具有重要意义。该文在介绍变压器油在发生过热时的故障原因和变压器油产气机理的基础上,对现有的过热产气试验平台进行分类,总结外热式、浸入式、管热式试验平台各自的优缺点,重点介绍浸入式过热平台模拟中高温过热遇到的关键问题,指出目前缺少有效方法验证变压器过热故障模拟温度的准确性以及浸入式过热试验平台的主要难点及改进方向。在介绍分子动力学特点的基础上,总结分子动力学在矿物油和天然酯、合成酯的裂解机理的研究成果及其局限性,梳理电场、油中其他物质对变压器油热解产气特性及机理的影响研究,并对未来发展方向进行了展望。

**关键词:** 变压器油; 过热产气; 裂解机理; 油中溶解气体; 分子动力学模拟

## 0 引言

变压器作为电力系统的核心设备,一旦发生故障将会对社会经济生活造成巨大的影响<sup>[1]</sup>。过热故障是变压器故障的主要类型之一,如在故障初期未能及时发现,过热故障会大大加速绝缘材料的老化速度,进而导致故障的进一步发展<sup>[2-3]</sup>。因此,在故障前期及时准确识别变压器的状态对于及时遏制故障进一步发展、避免危害电网安全运行、减少对经济社会的危害显得尤为重要<sup>[4-7]</sup>。

变压器油是由碳氢化合物组成的混合物,在电

基金项目: 国家电网有限公司科技项目(5108-202218280A-2-365-XG)。

Science and Technology Project of State Grid Corporation of China (5108-202218280A-2-365-XG).

热应力的作用下,其中的碳氢键、碳碳键断裂形成自由基和分子链,最终生成小分子气体。不同故障类型、故障程度下变压器油裂解生成的气体种类和比例不同,因此可以通过检测变压器油中气体对变压器的故障类型进行诊断<sup>[8]</sup>。当前,油中溶解气体诊断是应用最为广泛的故障诊断方法之一<sup>[9-12]</sup>,然而存在故障类型诊断准确率低、无法准确判断过热故障温度等局限性<sup>[10]</sup>。此外,近年来涌现了多种新型矿物油和天然酯,其组分和产气特性与传统变压器油差异较大,尚未积累足够的运行经验<sup>[13-14]</sup>,故障诊断方法也有待完善。因此,研究变压器油在不同程度过热故障特别是中高温过热故障下的产气特性及产气机理对于提高变压器故障诊断灵敏度与准确性、验证传统方法对新油的适用性、进一步推动新型变压器油的应用具有重要的意义。

变压器油过热故障产气研究方法主要有理论推导、模拟过热故障产气试验以及分子动力学仿真模拟<sup>[15]</sup>3类。国内外学者在变压器油过热产气试验研究、应用分子动力学模拟研究变压器油分子裂解机制及影响因素等方面开展了大量研究,取得了一定的进展。本文在介绍现有变压器油热解机理的理论研究的基础上,对近年来变压器油过热产气试验研究和分子动力学仿真的研究进行梳理,并对变压器油过热产气特性及故障诊断研究的未来进行了展望。

## 1 变压器过热故障类型

### 1.1 变压器故障分类及原因

电力变压器的主要故障类型有热故障、电故障和机械故障。过热故障是变压器内部故障的主要形式之一<sup>[16]</sup>,会加速绝缘材料的老化导致更为严重的击穿甚至爆燃事故。变压器的典型过热故障类型以及常见引起故障的主要原因<sup>[17-19]</sup>分析如下。

#### 1) 低温过热(<300℃)。

变压器应急过负载、铁轭夹件漏磁、散热系统(油泵、风扇)故障、油道堵塞均会导致变压器发生低温过热。

#### 2) 中温过热(300~700℃)。

磁屏蔽件不良焊接、铁芯多点接地或会导致涡流增加,进而引发过热。变压器铁芯饱和、磁路局部异常、夹紧结构松动或铁芯接地不良,导致铁芯局部磁通密度过高,从而引发局部过热。铁芯多点接地、不同组件之间的环流导致过热,接头、引线

连接处接触不良或氧化会导致局部电阻增大,形成过热故障。

#### 3) 高温过热(>700℃)。

由于绝缘老化或损坏,绕组不同股之间可能发生股间短路以及铁芯硅钢片短路引起局部环流过大,进而引起过热。

### 1.2 变压器局部过热的能量传递及温度场分布

变压器中发生过热故障时,会使油中某些化学键断裂,伴随生成少量活泼的氢原子和自由基,重新化合会形成氢气和低分子烃类气体,变压器油周围的温度场分布会影响到重新化合过程进而影响产气特性。在搭建变压器油过热故障模拟试验时,不仅要准确控制故障点温度,还要尽可能接近变压器实际故障工况时的温度场和能量转化,因此了解变压器油过热故障油中温度场分布特点和能量转化特点对于准确模拟变压器油过热产气特性、评价过热模拟平台的优劣十分必要。

变压器发生故障时,除少部分能量为变压器油裂解的焓变所消耗外,绝大部分以热量的形式通过传导、对流和辐射等方式向周围的绝缘油传递<sup>[20]</sup>。热传导是指热量通过分子之间的碰撞和振动,直接从高温区域传递到低温区域;对流是指热量借助绝缘油的宏观运动而传递,在变压器油中包括热膨胀引起自然对流和油路循环引起的强迫对流两种形式;辐射则是指过热表面以电磁波的形式向周围空间发射能量,低温过热下可忽略不计,在高温过热故障下逐渐占到主导作用。这3种传热方式相互耦合,共同作用,使得故障产生的热量不断从过热表面向周围的绝缘油扩散。

变压器发生局部过热时呈现点状温度场<sup>[21]</sup>,距离发热源越近温度越高,随着距离增大温度急剧下降,其余部分接近于室温。变压器油受热膨胀后会向上涌动,过热表面的变压器油在涌动过程中不断被加热,因此热源表面同样从下往上温度依次递升,呈现出明显的温度梯度<sup>[22-23]</sup>。

当变压器油发生高温过热故障时,油温远远超过其沸点。在这种情况下,过热表面的变压器油会产生大量气泡,形成固态、液态和气态共存的复杂三相温度场,其热传递过程涉及热传导、对流和相变等多种机理的耦合。目前尚未见到高温过热时变压器过热点表面多相态温度场分布的研究。

综上,变压器在发生局部过热时,具有点状温度场、过热表面温度不均、传热机制复杂的特点,

对模拟变压器局部过热故障工况提出较大的挑战。

## 2 变压器油过热产气机制

### 2.1 变压器绝缘油分类和组成

根据基础油的来源, 变压器油可分为矿物油、天然酯、合成酯及它们之间的混合绝缘油。变压器油的分类及其特点如表 1 所示。

表 1 变压器油分类及其特点

Table 1 Classification and characteristics of transformer oils

品种	优点	缺点	应用场景
矿物油	电气性能较好、技术经济指标优越。	闪点较低、不可再生、生物降解性差	各个场景广泛应用
天然酯	防火性能好、生物降解性高、可再生	粘度大、低温性能差、易氧化分解	用于对环保要求较高的
合成酯	生物降解性高、可再生、电气绝缘性能氧化安定性均较为出色	成本较高	场合如海上风电场、城市供电等

目前应用最为广泛的变压器油为矿物绝缘油, 占比达到 95% 以上。矿物绝缘油由天然石油精炼而成, 其主要由碳数为 18~24 的链烷烃、环烷烃、芳香烃构成<sup>[24]</sup>, 其典型结构如图 1—3 所示<sup>[25]</sup>。根据链烷碳占总碳数的百分比, 可以进一步分为环烷基变压器油和石蜡基变压器油, 目前我国主要应用的

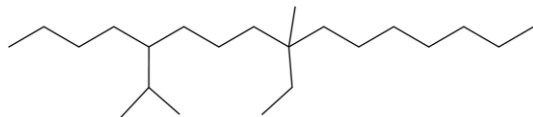


图 1 链烷烃典型结构式

Fig. 1 Typical Structural Formula of Alkane

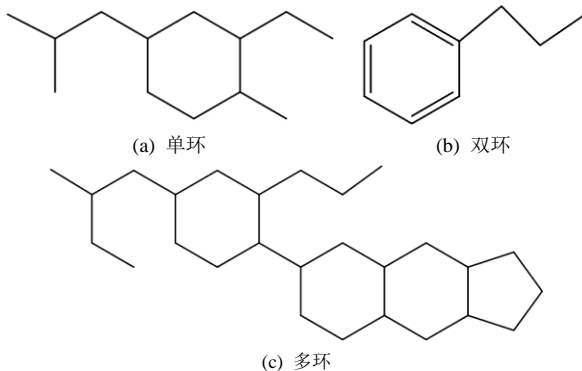


图 2 环烷烃典型结构式

Fig. 2 Typical structural formula of cycloalkane

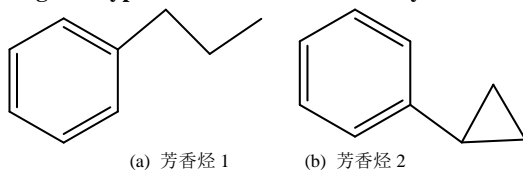


图 3 芳香烃典型结构式

Fig. 3 Typical structural formula of aromatic hydrocarbon

为环烷基变压器油。

植物基变压器油也叫天然酯绝缘油, 来源于自然界广泛存在的油料作物, 具有燃点高、电气性能好、可再生和生物降解性好的优点, 但粘度较高, 稳定性较差。天然酯变压器油的主要成分为甘油三酸酯, 化学特征如图 4 所示, 还有少量甘油一酸酯、甘油二酸酯以及游离的脂肪酸等物质。按照原料来源不同可分为大豆基天然酯、棕榈基天然酯、山茶籽天然酯等等, 不同植物基的天然酯中的脂肪酸种类和含量差异较大。

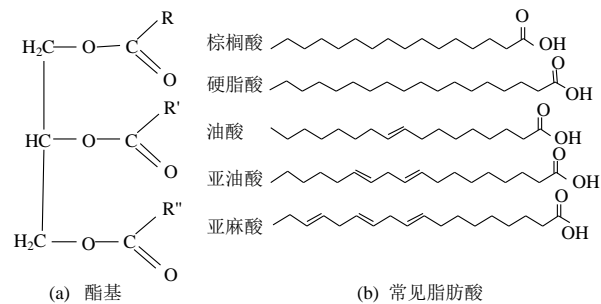


图 4 天然酯分子的化学特征

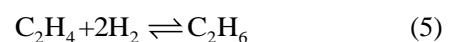
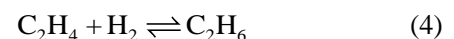
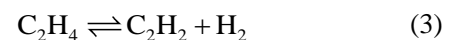
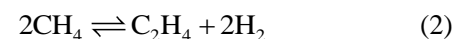
Fig. 4 Chemical characteristics of natural ester molecules

合成酯通常为多元醇与酸通过酯化反应得到多元醇酯。相比天然酯, 合成酯在具有良好的生物降解性、高闪点的同时通常具有更好的热稳定性与抗氧化性能, 但成本也更高。

### 2.2 变压器油过热产气机制

变压器油是由多种分子量不同的碳氢化合物分子组成的混合物, 当变压器中发生电热故障时, 变压器油分子中的 C—C 键和 C—H 键在电热应力作用下发生断裂, 生成不稳定的短链自由基和少量的氢原子随后发生复杂的化学反应重新化合生成  $H_2$  和小分子烃。

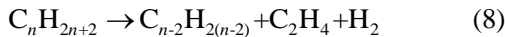
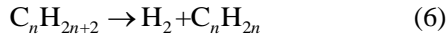
英国中央电气研究所的哈斯特<sup>[26]</sup>根据热力学理论, 提出矿物油裂解产气的不同气体分子间转化的反应式, 如下:



哈斯特假设以上反应均为可逆反应, 在标准大气压和给定的温度下, 所有的反应物达到一个平衡状态, 不同气体的分压与其反应平衡常数有关, 利用不同温度下反应前后的吉布斯自由能可以计算

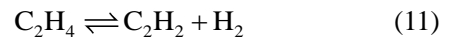
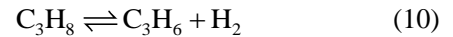
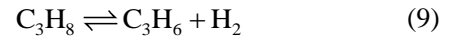
得到其反应平衡常数，进而得到不同气体之间的分压。哈斯特的研究首次揭示了不同气体与故障温度之间的联系。

M shirai 等<sup>[27]</sup>在此基础上，将矿物油分子在热应力作用下的裂解过程分两个阶段，当热点温度较低或油与热点温度接触时间较短时，变压器油中的烷烃开始发生 C-C 键断裂和脱氢。此时主要的生成产物为氢气和饱和烃。第一阶段裂解主要反应如下：



随着变压器内部的温度提高，矿物油第一阶段裂解产物和环烷烃、芳香烃开始发生第二步分解，生成大量不饱和烃。矿物油碳链第二阶段热分解过

程如下：



针对天然酯的主要成分甘油三酸酯的裂解机制进行了大量探索，CC Chang 等<sup>[28]</sup>提出饱和甘油三酸酯的裂解过程，包含了 16 种类型的化学反应。Alencar 等<sup>[29]</sup>通过自由基理论研究了饱和甘油三酸酯的分解过程，提出如图 5 所示的饱和甘油三酸酯的热解过程。对于不饱和甘油三酸酯，Schwab 等<sup>[30]</sup>在 1988 年提出了如图 6 所示的不饱和甘油三酯分解路径，认为不饱和甘油三酸酯的 C=C 双键附近的化学键更容易断裂。

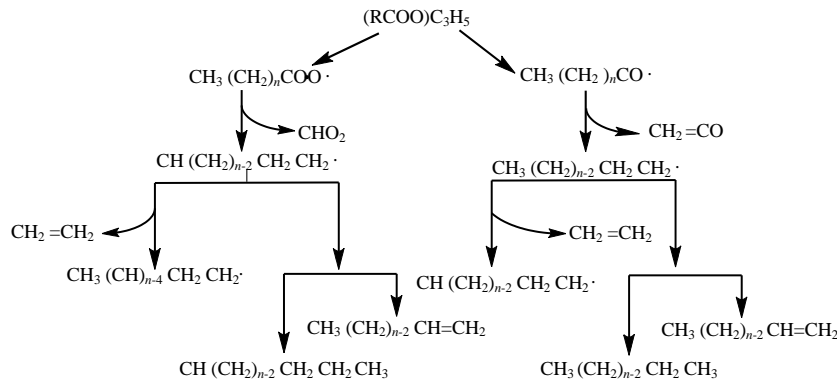


图 5 饱和甘油三酸酯热解过程

Fig. 5 Pyrolysis process of saturated triglyceride

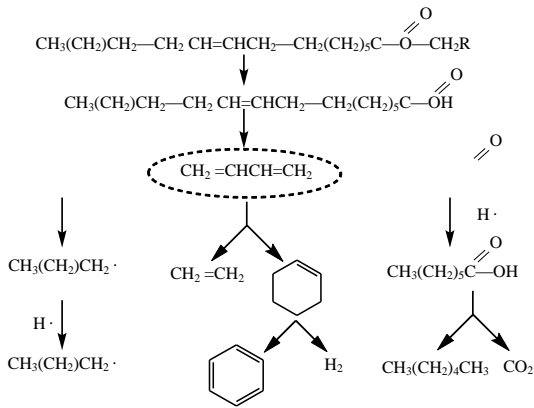


图 6 不饱和甘油三酸酯热解过程

Fig. 6 Pyrolysis process of unsaturated triglyceride

以上对变压器油的裂解机理研究均根据反应物和生成物推测其裂解过程，反应过程中产生的自由基及不稳定的中间产物易被忽略，只能反应宏观路径而无法准确反映反应的具体路径和中间步骤。此外，实际运行中的变压器环境复杂，温度梯度、电场、杂质含量等变量均可能影响裂解产物的生成

及其反应路径。而理论分析通常假设系统处于理想条件，忽略了这些复杂的实际因素，导致可能会与实际情况产生偏差。

尽管理论推导提供了初步的变压器油裂解路径，但无法全面揭示变压器油裂解的实际行为，仍需结合分子动力学研究、故障产气试验及运行环境中的多重复杂因素，才能更全面地认识裂解过程和产物，从而提高故障诊断的可靠性。

### 3 变压器油过热试验研究

油中溶解气体分析是目前应用最广泛的诊断方法之一，能够对变压器早期故障进行预警，但故障类型的诊断准确率及诊断精度仍有待进一步提升，故障温度与产气特性的对应关系也有待进一步验证。通过试验研究变压器油在不同温度下的产气特性可以用于校准和改进溶解气体分析诊断方法，准确识别这些气体组合与过热类型之间的关系，从而提高故障诊断方法的精度和准确性。

变压器油过热试验的主要难点在于如何准确控制热点温度及模拟变压器故障工况下的点状温度场。除了所研究变压器油成分差异外, 现有的变压器过热产气研究的主要区别在于试验平台的设计差异, 特别是热源和加热方式的选择。按照热源和加热方式不同, 现有的试验平台可划分为外热式、浸入式及管热式。

### 3.1 外热式过热故障试验研究

外热式过热试验平台采取酒精灯等热源对装有油的密闭容器从外部进行加热, 测试容器外部温度表征过热温度, 外热式试验平台的热源和测温装置不与油直接接触, 结构较为简单。文献[31]采用将转基因菜籽绝缘油滴入加热到固定温度的密闭容器中进行过热分解产气, 研究转基因菜籽油的产气特性。文献[32]采用烧瓶、不锈钢加热圈、热电偶设计一套过热装置, 对比研究了矿物油、天然酯及改性酯在不同热故障温度下气体含量。外热式过热试验平台所获得的产气特性如表 2 所示。

表 2 外热式试验平台产气特性结果对比

变压器油类别	试验温度/°C	特征气体	备注
转基因菜籽油	300~800	CO <sub>2</sub> 、CH <sub>4</sub>	800°C 产生微量乙炔
矿物油 KI25	200~700	CH <sub>4</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	—
天然酯 FR3	200~700	CO <sub>2</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、CO	700°C 产生微量乙炔
精炼大豆绝缘油	200~700	CO <sub>2</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、CO	700°C 产生微量乙炔
甲酯化菜籽绝缘油	200~700	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、CO <sub>2</sub> 、CO	—

以上研究结果表明, 温度低于 300°C 时菜籽油中只有 CO<sub>2</sub> 产生, 400°C 时开始出现了 CH<sub>4</sub>; 当温度高于 500°C 时, CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 产气量显著增大, 且有微量的 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 产生。当分解温度达到 800°C 时, 在溶解气体中开始出现 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>。天然酯的主要特征气体为 CO、CO<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 占比高于 90%。随着温度的升高, CO<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 占比增加, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 占比逐渐减小。矿物绝缘油、库柏油和精炼大豆绝缘油在 700°C 的热故障试验下产生了 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体, 甲酯化菜籽植物绝缘油未产生 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 气体。

外热式过热试验平台由于加热面较大可能会存在温度不均匀、测温不准确的问题, 导致温度控制误差较大。此外, 外热式平台无法模拟变压器过热的点状温度场, 上述原因导致采用外热式试验平

台得到的产气特性与实际工况有较大差异。

### 3.2 浸入式过热故障试验研究

变压器内部在发生过热故障时, 热点周围的温度会随着距离的增加而逐渐降低, 形成局部集中的点状温度场分布。有学者指出, 此类非均匀的温度分布特征可能对绝缘油中故障气体的生成种类及其比例产生显著影响。为深入探究点状过热场下变压器油的产气特性, 部分学者构建了模拟油中点状过热的浸入式过热实验平台, 开展变压器油过热产气特性的试验研究。

如图 7 所示<sup>[33]</sup>, 浸入式变压器油过热模拟装置中, 热源完全浸没于变压器油中。在模拟过热故障过程中, 如何准确测量热源在油中运行时的实时温度, 并在短时间内将其迅速且精确地升温至目标设定值, 是该类平台面临的主要技术难点之一。实际运行中, 变压器局部过热故障的温度可超过 700°C, 对热源装置及测温手段均提出了极高要求。为实现这一目标, 热源必须具备体积小、热响应快、耐高温和高功率密度等特性。由于热源浸没于油中, 红外测温等非接触式测温手段难以穿透油层直接获取其表面温度。接触式温度传感器既要具备耐高温、响应快、体积小等特性, 又需合理布置以真实反映热源表面温度, 同时尽量减小传感器自身对温度场的干扰, 以减少测量误差。

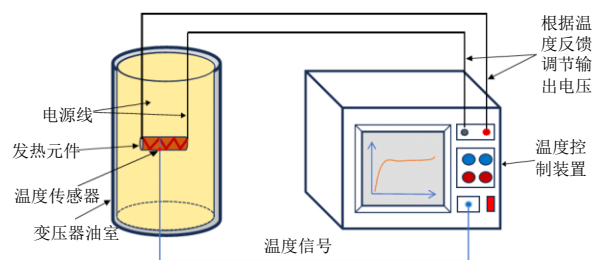


图 7 浸入式过热平台示意图

Fig. 7 Schematic diagram of immersion overheating platform

通电金属丝被广泛认为是模拟变压器内部金属构件过热的理想热源。然而在实际应用中, 细长金属丝易因矿物油剧烈沸腾或表面温度分布不均, 导致局部过热, 进而引发金属丝烧毁等问题, 难以准确模拟变压器的中高温过热。文献[34]采用 W 形铜丝通入电流作为热源, 并在其中嵌入热电偶以实现温度监测, 对天然酯 FR3 和 Gemini X 的过热产气特性进行了对比研究。试验中, 当模拟矿物油在 400°C 以上的过热故障时, 局部温度上升至 1 100°C 以上, 最终导致铜丝熔断。文献[35]通过测量加热

丝电压与电流以估算电阻率,从而间接计算温度,研究了天然酯 FR3 和矿物油 LyraX 的过热产气行为。但由于加热丝存在温度分布不均,出现了加热丝熔化。文献[3]采用类似的研究方案进行了 250、350 和 450℃ 下的过热产气,发现在中温过热下(350℃)下,矿物油中产生气体主要为 CO<sub>2</sub>、CO、CH<sub>4</sub>,合成酯产生的 C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、天然酯中 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 占比近一半,其次为 CO 和 H<sub>2</sub>。

针对上述电加热金属丝热源在高温条件下存在温度不均、容易熔断的等问题,研究者们也尝试引入其他更具稳定性和控温能力的加热方式,以提升过热故障模拟的温度范围和准确性。文献[36-37]采用变压器芯板通入电流作为热源模拟变压器过热故障,对比研究了天然酯和矿物油的产气特性,取得了较为良好的温度控制效果。文献[38]采用短

波红外加热管作为浸入式热源研究了天然酯 RAPO 在正常运行电压下的 300~800℃ 下热故障和电热联合故障等下产气特性,并提出了 RAPO 天然酯变压器故障气体诊断方法。

为比较不同研究中变压器油在加热过程中的产气特性,表 3 汇总各研究所采用的热源、加热方式及不同温度下的特征气体生成情况。可知,无论是矿物油还是大豆基天然酯,不同研究平台获得的同类型油品过热产气特性表现出较大的差异,主要原因在于故障模拟试验平台的差异。目前大多数针对矿物油的浸入式过热故障试验研究在模拟矿物油高于 400℃ 以上的过热工况时由于矿物油的剧烈沸腾常出现温度难以提升或迅速飙升、温控困难等问题,而沸点较高的天然酯类油品则未表现出类似问题。

表 3 浸入式过热产气研究温度及特征气体

Table 3 Temperature and characteristic gases in immersion overheating gas generation study

浸入式过热平台	热源	测温方式	变压器油类别	故障温度/℃	特征气体	备注
1	金属丝	热源电阻与温度关系曲线	天然酯 FR3(大豆基)	300~600	CO <sub>2</sub> 、CO、	
			矿物油 LyraX	300~400	CO、CO <sub>2</sub> 、CH <sub>4</sub>	400℃ 出现 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>
			天然酯 FR3(大豆基)	300~600	CO <sub>2</sub> 、CO、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
2	金属丝	热电偶	矿物油 GeminX	300	CO <sub>2</sub> 、CO、CH <sub>4</sub>	
				400	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 、CH <sub>4</sub> 、CO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub>	
3	近红外加热管	热电偶	RAPO 天然酯	150~700	CO <sub>2</sub> 、CO、H <sub>2</sub>	
				200	CH <sub>4</sub> 、H <sub>2</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
			石蜡基矿物油	400	CH <sub>4</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
4	金属绕组	热电偶		800	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 、CH <sub>4</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	出现微量乙炔
				200	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
			大豆基天然酯	400	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
				800	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	出现微量乙炔

变压器中发生油中过热时,低温下过热表面的热量散失以热传递和对流为主,随着过热面的发热功率增加、表面温度高于液体沸点时将会发生变压器油的池沸腾现象<sup>[39]</sup>,油品的剧烈的气化和裂解产气使过热表面与变压器油之间形成连续的蒸汽膜,将油液与过热表面分隔开,从而使热传递和对流的传热效率大大降低,热辐射传导热量的占比逐渐增加。主要传热方式的变化导致过热表面散热效率的大幅波动,此时微小的发热功率扰动将会引起表面温度剧烈变化。矿物油中加热元件表面热通量和热源表面温度之间的关系如图 8 所示<sup>[39]</sup>,热源表面温度至 350℃ 后不再随热通量提高产生明显变化,继续提高加热功率过热表面温度则会突然跃升至 1000℃ 以上。

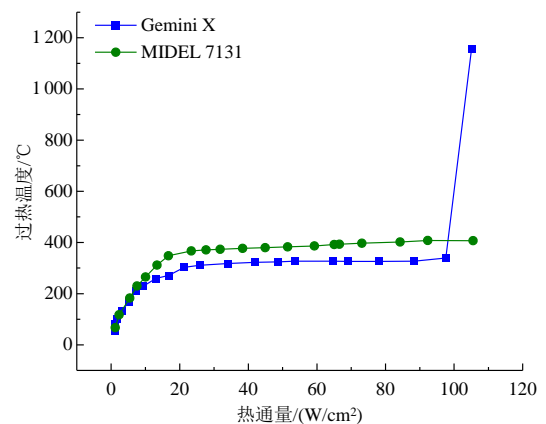


图 8 矿物油温度与功率密度的关系

Fig. 8 Relationship between temperature and power density of mineral oil

实际变压器发生铁芯或绕组过热时由于其绕组和铁芯为导热性能优良的金属,其均热效果可以

起到减缓温度场的不均匀度的作用。因此，采用导热系数较高的金属等材质作为过热表面可以更好的模拟变压器实际局部过热故障工况；此外，矿物油达到沸腾临界点附近其产气特性可能发生较大变化，可深入探究其临界点前后的产气量及产气组成变化，作为诊断变压器过热故障恶化的重要标志以及划分变压器过热程度的重要分界点。

### 3.3 管热式过热产气试验研究

变压器油过热产气的主要影响因素是温度，针对浸入式试验平台模拟矿物油高温过热产气温度难以控制的问题，一些学者设计了管热式过热试验平台。管热式试验平台可分为循环管路式和非循环管路式，典型循环管热式试验平台结构如图 9 所示<sup>[41]</sup>，其特点为将变压器油的通入已升温至特定温度的金属管式炉中进行过热分解，相比于外热式和浸入式试验平台，管热式试验平台将管路加热至额定温度后再将变压器油通入，大大降低了温控难度。文献[40]采用管式加热器研究了矿物油 Gemini X 的故障产气特性。结果显示，在 350℃时，甲烷的生成占 60%以上，随着温度的升高，甲烷的比例降低，乙烯的比例增加，氢和乙炔仅在 750℃时产生。文献[41]采用马弗炉作为热源，利用循环过热的方式研究了矿物油、天然酯、混合绝缘油在不同温度下的产气特性。低温过热时，矿物绝缘油的热解特征气体主要为 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub>，植物绝缘油和混合绝缘油的热解特征气体主要为 H<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>，植物绝缘油比矿物绝缘油更容易产生氢气，温度达到 700℃时，3 种油均产生 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>。

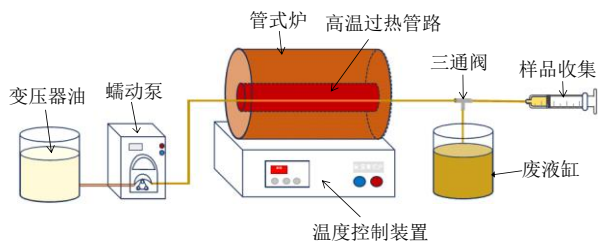


图 9 循环管路式过热模拟装置

Fig. 9 Circulating pipe heating overheating simulation device

循环管热式试验平台的变压器油在外力作用下流入至加热特定温度的管路内，其流动状态与实际工况变压器油的自然对流和强制循环存在一定差异。文献[42-43,47]采取图 10 所示的非循环式管热试验平台，将变压器油置于马弗炉中以减少管路中变压器油的流动，探究了山茶油、FR3 与传统矿物油在 300~800℃下过热产气特性。文献[44]采用

将充油加热釜推入加热至设定温度的马弗炉恒温区，研究了天然酯 FR3 和改性酯 PFAE 的产气差异。并结合傅里叶红外光谱分析化学键的变化得到了 FR3 和 PFAE 的裂解路径。文献[45]采用管热式试验平台对比研究了矿物油和混合绝缘油及其油纸绝缘在 150~750℃下的产气特性，发现相比于矿物油，混合绝缘油产生更多的 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>。油纸绝缘体系比纯油体系产生了更多的 CO 和 CO<sub>2</sub>。文献[46]采用管热式试验平台对比研究了大豆基天然酯 FR3、油菜籽基天然酯 RAPO 和山茶花基天然酯 RDB 的产气特性，发现天然酯绝缘油在中低温热故障下的主要特征气体为 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>。随着故障温度的升高，C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 从 90%左右持续下降到 40%，而 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 从大约 5%增加到 50%。典型热故障下不饱和度较高的天然酯绝缘油往往会产生更多的 H<sub>2</sub> 和更少的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>。

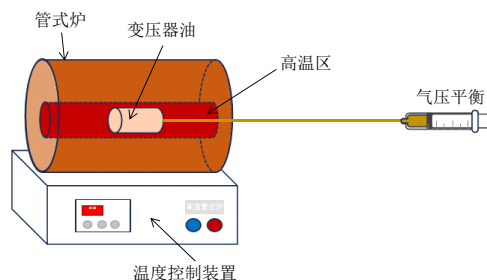


图 10 非循环管热式过热模拟平台

Fig. 10 Schematic diagram of pipeline overheating simulation device

管热式过热平台获得的变压器油在不同温度下的特征气体如表 4 所示。可知，即使是成分相近的矿物油，在不同的管热式试验平台上，其产气特性出现了显著差异。此外，天然酯 FR3 在不同管热式平台上的产气规律也表现出不同的趋势。上述结果表明，试验平台的选择对变压器油裂解特性的影响较为明显，分析认为矿物油在管热式试验平台中会发生剧烈的气化、裂解、对流、辐射，消耗大量的热量<sup>[37]</sup>，热通量可达 100 W/cm<sup>2</sup>，因而管路内部过热面与测温点间、过热管首尾段均将会产生一定的温度梯度。此外管路中形成的气态绝缘油和气体产物无法立即扩散到本体油箱中，产生的气泡在管路中长时间过热也可能导致裂解深度的增加。

### 3.4 不同过热模拟平台的对比与展望

现有的变压器油局部过热模拟平台可分为外热式、管热式、浸入式。不同试验平台的优缺点如表 5 所示。

对于同一种或者成分相近的变压器油，在不同

表4 管热式过热产气研究温度及特征气体

Table 4 Comparison of characteristic gases from overheating in pipe heating

管热式过热平台	变压器油类别	故障温度/℃	特征气体	备注
1	矿物油	200~500	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、CO、CO <sub>2</sub>	
		550~750	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 、CH <sub>4</sub>	
	天然酯	200~550	CO <sub>2</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
		600~750	CO <sub>2</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	700℃出现乙炔
	混合绝缘油	200~550	CO <sub>2</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、CO	
		600~750	CO <sub>2</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	700℃出现乙炔
2	茶籽油	300~800	CO <sub>2</sub> 、CO、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、H <sub>2</sub>	
	FR3	300~800	CO <sub>2</sub> 、CO、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
	矿物油	300~800	CH <sub>4</sub>	
3	GminiX	350	CO <sub>2</sub> 、CO、CH <sub>4</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	
		550	CO <sub>2</sub> 、CO、CH <sub>4</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	
		750	CO <sub>2</sub> 、CO、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、H <sub>2</sub>	生成乙炔
4	FR3	200~400	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、	
		500	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	未分析产气中的CO、CO <sub>2</sub> 含量
		600~800	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 、CH <sub>4</sub>	
	改性酯 PFAE	200~300	CH <sub>4</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 、	未分析产气中的CO、CO <sub>2</sub> 含量
400~800	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>			

表5 变压器过热模拟平台分类及其特点

Table 5 Classification and characteristics of transformer overheating simulation platforms

模拟平台	特点	优点	缺点
外热式	从盛油外部进行加热。	可以根据测温实时反馈动态调节。	过热面积大产气量高，容易受热不均。
浸入式	发热源浸泡在油中，变压器油内部点状加热。	可用于浸入式试验平台模拟点状温度场。 接近真实故障状态。	热源、温控装置要求高。
管路式	将管路或加热炉预热至设定温度，再进行变压器油过热。	对热源温控要求低， 温度不会出现大幅波动。	难以长时间维持设定温度， 气体长时间过热造成二次分解。

过热平台上产气特性出现了显著的差异，目前学者们尚未对如何模拟变压器油局部过热故障形成统一的方案。浸入式变压器过热平台最为接近变压器实际故障下的温度场，但由于变压器油池沸腾影响导致难以模拟矿物油 400℃ 以上的局部过热。分析认为采用导热良好的材料作为过热表面的材质，可以更好地减缓温度场的不均匀度、降低温度的波动性，同时更接近变压器的故障状态。

### 4 变压器油裂解的微观机理研究

通过过热故障产气试验可以获得变压器油的产气特性，但目前仍存在成本高、缺乏有效的温度验证手段的问题，且仅仅通过试验难以深入探讨变压器油裂解的微观机理。自 20 世纪 80 年代以来，以量子力学、分子动力学为基础的分子模拟技术得到了快速的发展。分子动力学通过计算机进行大量计算原子受力情况并求解原子的运动方程(求解过程如图 11 所示)，来跟踪原子在时空中的运动和结构变化，可从微观层面获得化学反应过程中分子的

运动、相互作用以及反应机制，为研究变压器油微观裂解机制提供了新的研究手段。

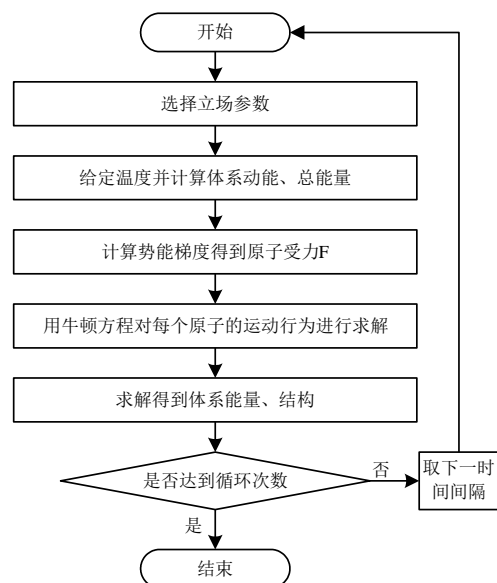


图 11 分子动力学求解运动方程过程

Fig. 11 Solution process of the motion equation

除变压器油的温度外，电场、油中的劣化产物、

添加剂等也会对变压器油的裂解路径和产气特性产生一定影响。传统试验方法要求在严格控制变量的条件下对单一因素进行研究，这对试验平台搭建和操作水平提出了较高要求，且难以全面分析不同因素的作用机制以及揭示具体的作用机理。现有的分子动力学模拟方法不仅可以灵活设定模拟过程中的温度和电场强度，还可以在构建分子模型时引入不同含量的油中其他物质，从而分析这些因素对变压器油裂解过程的影响，为研究变压器油裂解的关键因素提供理论支持。

#### 4.1 变压器油裂解的分子模拟计算方法

分子模拟计算方法主要有量子化学计算、传统分子动力学方法以及基于 ReaxFF(reactive force field)力场的反应分子动力学方法<sup>[15]</sup>。量子化学不依赖任何试验数据，以电子为基本单元计算物质的物理化学性质，准确度高但计算量巨大，可用于研究变压器油分子的微观结构和化学键特性。但由于当前硬件性能和算法效率的限制，主要适用于小体系或简化模型的模拟。传统分子动力学基于经典力学，使用经验或半经验的势能函数描述原子间相互作用，通过数值积分方法求解运动方程生成原子位置和速度随时间变化的轨迹，但结果的准确性高度依赖于所使用的力场参数。在众多传统力场中，Compass 力场通过整合大量实验数据与量子化学计算结果进行了系统参数化，能够较为准确地模拟分子间相互作用和热稳定性，常用于研究分子结构、能量变化及初始裂解趋势。然而，Compass 力场无法动态描述化学键的生成与断裂过程，因此难以精确模拟涉及自由基生成及反应的复杂化学过程。反应分子动力学(ReaxFF)结合了量子化学和分子动力学的优势，通过计算键级(bond order, BO)和键距、能量之间的关系确定当前时刻任意两原子间的连接性，表征原子间化学键的断裂和形成。反应分子动力学的各项参数由量子力学训练数据导出，在保持量子力学计算方法的准确度的前提下为大规模研究化学反应过程提供了新的方法<sup>[48]</sup>，在变压器油裂解产气研究领域得到了广泛应用。采用分子动力学仿真研究变压器油分子裂解机理的基本流程如图 12 所示。

在分子动力学仿真中，体系中原子数目的增加会引起计算量的指数级增加，因此为了减少计算量，研究人员采取了多种手段减少仿真过程中的计算量。由于变压器油化学组成十分复杂，目前应用最为广泛



图 12 变压器油的分子动力学模拟流程

Fig. 12 Molecular dynamics simulation process of transformer oil

矿物变压器油，约含有 2 900 多种化合物<sup>[49-50]</sup>。大多根据变压器油的组分构成选择 2~3 种代表性的分子构建分子模型进行仿真分析。此外，由于化学反应的随机性，实际过热温度下变压器油分子的裂解时间过长，导致分子动力学计算量较大。根据温度加速反应动力学，提高分子模拟的温度可在不改变反应途径和产物信息的前提下加快反应速率<sup>[51]</sup>，因此通常采取将反应温度设置在 2 000~3 000℃以加快变压器油的裂解速度、减少裂解时间。并通过改变温度获得不同裂解程度下的产气特性。

#### 4.2 变压器油不同温度下裂解机制研究

温度是影响变压器油的主要影响因素之一，采用分子动力学研究变压器油中烃类分子在不同温度下的裂解及小分子气体主导生成路径，不仅能够帮助研究不同油品分子的热稳定性差异，还能帮助分析变压器油在不同裂解阶段产生的主要气体以及气体分子之间的相互转化，对于指导过热故障诊断方法、探讨油品的老化过程具有重要意义。

研究人员基于 ReaxFF 力场针对矿物油的主要成分链烷烃  $C_nH_{2n+2}$  (占比约为 60%)、环烷烃  $C_nH_{2n}$  (占比约为 10%~40%)、芳香烃  $C_nH_{2n-6}$  (占比约为 5%~15%)<sup>[25]</sup> 在高温下的裂解进行了大量研究。王学磊等<sup>[52]</sup>对矿物油的分子动力学的仿真结果表明，由于环烷烃中的六元环和芳香烃的苯环较难裂解，链烷烃、环烷烃和芳香烃的裂解难度依次增大，在不同温度下，3 种烷烃生成的主要气体均为  $C_2H_4$ ，随着温度升高，生成气体的不饱和度增加、 $H_2$  比例上升。杜林<sup>[53]</sup>、Hua Huang 等<sup>[54]</sup>的仿真结果表明，链烷烃裂解反应以断链和脱氢反应为主，首先从中部位置断开，产物再进一步生成  $C_1-C_3$  小分子气体， $\beta-C$  的断裂导致生成了  $C_2H_4$ ，温度升高后  $C_3H_8$ 、

$C_2H_6$  和  $C_2H_4$  继续分解为  $H_2$ 、 $CH_4$  和  $C_2H_2$ 。环烷烃和芳香烃在低温下只有侧链发生反应，高温下首先发生开环，再进一步发生反应。李加才等<sup>[55]</sup>得到了图 13 所示的链烷烃裂解路径，断链生成的分子碳链

通过二次裂解和脱氢反应生成大量的小分子链、不饱和烃和自由基，自由基可以加速烷烃的脱氢反应和小分子气体生成速度。环烷烃和芳香烃先发生开环反应断裂成链，随后的反应过程与链烷烃相似。

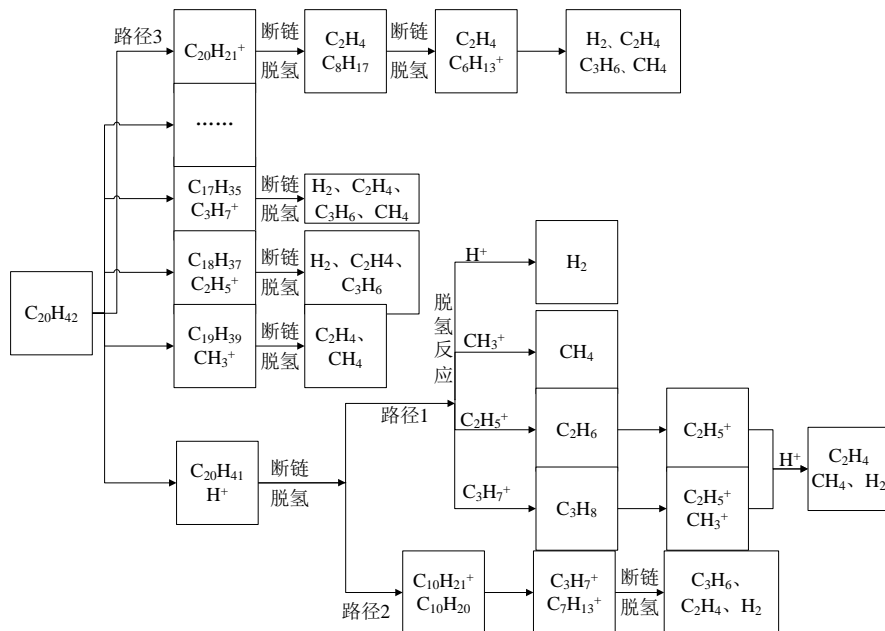


图 13 链烷烃的分子裂解路径示意图

Fig. 13 Schematic diagram of molecular cracking pathways of alkanes

Huijuan Wang<sup>[56]</sup>对比研究了链烷烃、环烷烃、芳香烃在 2900~3000 K 下裂解机制和产气差异，发现链烷烃和环烷烃的主要产物为  $C_2H_4$ ，其次是  $CH_4$  和  $C_2H_2$ ，而芳香烃中的  $C_2H_2$  含量较高。认为链烷烃、环烷烃、芳香烃的裂解产物不饱和度依次增大，此外温度越高，热解产物的不饱和程度越高。徐晴等<sup>[57]</sup>的研究表明，随着环烷烃的环数增加，稳定性逐渐降低，在不同温度下多环烷烃可能先从碳环断裂也可能从碳环间的碳链断裂。

天然酯的主要成分为甘油三酯，研究人员基于 ReaxFF 力场针对天然酯在高温下的过热产气特性和裂解机理进行了大量分子动力学仿真。文献[58]研究了天然酯的主要成分油性甘油三酯的热解过程，发现甘油三酸酯首先从 C—O 处断裂产生自由基，自由基再进一步发生脱羧反应和 C—C 键断裂，最终裂解产物主要为油酸链、 $C_2H_4$ 、 $C_3H_6$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_6$  等烃类小分子。文献[59-60]对山茶籽绝缘油的分子动力学仿真得到的裂解机理与之相似，发现 C—O 键断裂生成的脂肪酸自由基通过脱羧反应生成  $CO_2$  和烃类自由基，烃类自由基再进一步裂解烃类小分子，甘油三酸酯分子中的共轭双键越多，其稳定性越差，山茶籽绝缘油在不同温度下生成的主

要烃类产物为  $C_2H_6$ 。文献[61]研究了 1000~5000 K 下植物变压器油裂解产气特性。在 1000 K 时，主要稳定产物为脱羧反应形成的  $CO_2$ 。而在 2000 和 3000 K 时， $C_2H_4$  的含量最高，表明 C—C 键发生了断裂。在 4000 和 5000 K 下，二次反应超过了初始分解反应，形成了大量的二次产物，主要气体从  $C_2H_4$  转变为  $H_2$ 。文献[62]采用分子动力学研究了棕榈油在 2000~2800 K 的热解途径和特征产物，得到了饱和甘油三酯及不饱和甘油三酯的主要热解途径。结果表明，棕榈油热解的主要产物是  $C_2H_4$  和  $CO_2$ ，酯键裂解主要从 C—O 处断裂而非 C=O 键处。徐晴等<sup>[57]</sup>对天然酯中的甘油三脂裂解过程的分子动力学表明，温度升高后，脱羧反应生成的  $CO_2$  中 C=O 键进一步断裂生成了 CO。不饱和甘油三酯的碳碳双键旁的 C—C 键容易断裂形成碳碳三键从而生成  $C_2H_2$ ，与试验中天然酯在较低温度下出现  $C_2H_2$  相符。文献[63]研究了合成酯 MIDEL7131 的主要成分季戊四醇酯( $C_{41}H_{76}O_8$ )的分解过程，结果表明，初始分解反应为酯键裂解，而后发生脱羧反应和  $\beta$ -C 键裂解，生成主要气体产物为  $CO_2$ 、 $C_2H_4$ 。

从以上研究可以看出，矿物油与天然酯、合成酯的产气特性存在较大差异。为了对比分析不同变

压器油之间产气特性及机理的差异，一些学者搭建不同变压器油模型，对比研究相同力场和初始条件下不同变压器油分子之间的裂解路径和产物。Dawei Feng<sup>[64]</sup>采用分子动力学仿真和试验对比研究了矿物油和三元混合绝缘油的热解过程，得到了三硬脂酸甘油酯和三叶油酸甘油酯的热解反应式。如图 14、15 所示，羰基旁 C—C 键和甘油基旁 C—O 键首先断裂，生成 CO<sub>2</sub> 分子，表明矿物油的分子结构稳定性好于天然酯。两种绝缘油的主要特征气体均为 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>，而三元混合绝缘油产生了更多的 H<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>。文献[57]分别仿真模拟了天然酯的主要成分甘油三酯、矿物油中的饱和链烃与饱和环烷烃、改性酯月桂酸乙酯以及三元混合绝缘油的热裂解路径。结果表明，在 3000 K 下链烷烃从碳链的一侧逐步分解，环烷烃中的碳环越多越多不稳定。改性酯月桂酸乙酯的裂解方式与链烷烃相类似，其稳定性优于天然酯。三元混合绝缘油中的酯类绝缘油在

低温下生成 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、CO<sub>2</sub>，温度升高后 CO<sub>2</sub> 转化为 CO，C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 会转化为 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>。

### 4.3 变压器油裂解产气的影响因素研究

相关研究表明，电场和油中的其他物质（如金属离子、绝缘纸、水分子、酸类等）也会对变压器油的裂解路径和产气特性产生一定影响。研究这些影响因素的作用效果及作用机制对识别变压器在运行中可能出现的产气异常、指导故障诊断、优化油的配方和添加剂组成及剂量具有重要意义。传统的试验方法要求在严格控制温度及其他变量的情况下，探讨单一变量的作用效果，对试验平台及操作水平的要求较高，而且难以揭示具体的作用机理。现有的分子动力学模拟软件不仅可以在构建分子模型时引入油中其他物质，还可以在模拟过程中设定电场强度，从而模拟和分析不同因素对变压器油裂解过程的影响。已成为研究变压器油裂解影响因素的重要研究工具。

#### 4.3.1 电场对变压器油裂解的影响

变压器过热故障部位处于较高的电场之中，电场一直以来被认为是影响变压器油的产气特性的重要因素之一。一些学者研究了电场对变压器油分子的高温裂解过程的影响。文献[65-66]基于 Compass 力场模拟了石蜡基油在高温、高电压下的热解，发现电场力会沿着电场作用方向对分子链起到巨大的拉伸作用，促进分子的裂解。文献[67]模拟了矿物油在不同电场强度下绝缘油的热解过程，发现不同电场下生成的 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 占比不同，在 100 V/m 电场下 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 分子数量最大。相晨萌研究了施加电场对构建的山茶籽绝缘油体系热解的影响<sup>[43]</sup>。研究结果显示变压器正常运行下的电场促进了甘油三酸酯的分解但不会改变变压器油的反应路径和产物信息，但随着电场强度的提高，山茶籽绝缘油裂解的中间产物和自由基会继续分解和重新组合，特征气体由 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 转变为了 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>。

#### 4.3.2 添加剂对变压器油裂解的影响

为了遏制变压器油的老化、变压器油在投运前会添加微量的金属钝化剂和抗氧化剂。现有的研究表明，金属钝化剂和抗氧化剂会对变压器油运行中的油中溶解气体产生影响<sup>[68]</sup>。文献[69]研究了抗氧化剂和氧含量对天然酯裂解的影响，研究表明，抗氧化剂的主要作用机制是释放 H 与油中不饱和脂肪酸(unsaturated fatty acid, UFA)分解产生的自由基结合，抑制自由基产生 β-裂解。抗氧化剂叔丁

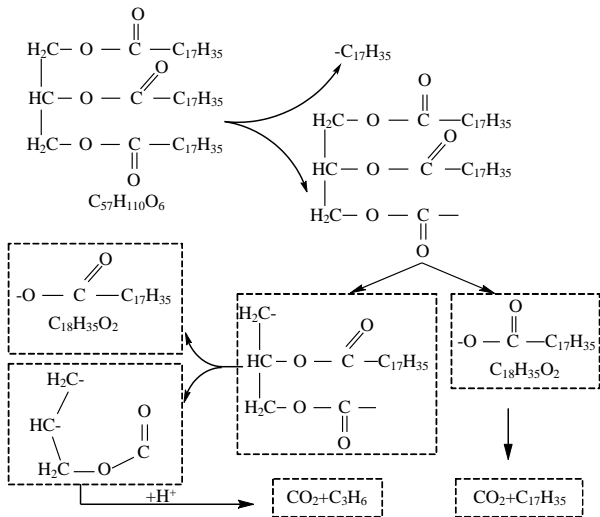


图 14 三硬脂酸甘油酯的热解反应

Fig. 14 Pyrolysis reaction of tristearin

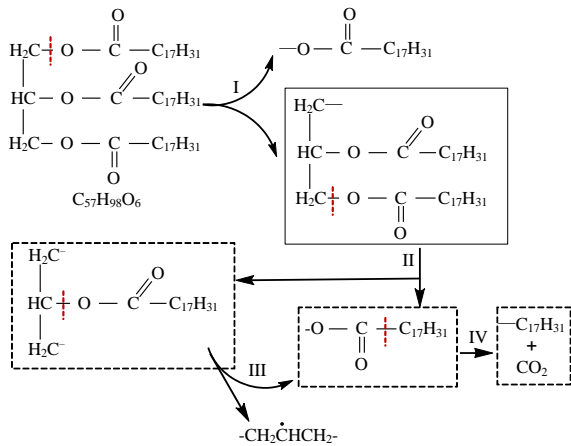


图 15 三叶油酸甘油酯的热解反应

Fig. 15 Pyrolysis reaction of triolein

基对苯二酚(tertiary butylhydroquinone, TBHQ)和丁基羟基甲苯(butylated hydroxytoluene, BHT)的保护作用强于丁基羟基茴香醚(butylated hydroxyanisole, BHA)和没食子酸丙酯(propyl gallate, PG)。胡雪莹<sup>[70]</sup>通过计算抗氧化剂分子的最低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)能量与烷氧自由基的最高已占分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)轨道的能级差和 X-H 键断裂的键解离能比较了不同抗氧化剂的性能差异,分析得到 2,6-二叔丁基对甲酚性能略好于 2,6-二叔丁基苯酚。

金属钝化剂可降低金属表面的化学反应活性,从而防止或减缓腐蚀反应。文献[71-72]结合分子动力学模拟、热重试验、热老化试验分析探究了金属钝化剂 BTA(Benzotriazole)、TTA(Tolyltriazole)和 Irgamet 39 热解对绝缘油特性影响的机理。结果表明,在高温下 BTA 分子的苯环会发生开裂,进一步降解生成小分子烃类自由基与油中自由基结合生成烃类气体。在变压器油中金属钝化剂的热解和抗氧化性能同时发生,在前期以抗氧化作用为主,随着裂解的加深,钝化剂的热解作用强于抗氧化作用,钝化剂分子被热解裂解;直接促进油的降解和油中杂散气的异常形成。Irgamet 39 在前期的抗氧化作用最优,但后期易热解产生较多的杂散气体。Huijuan Wang 等<sup>[63]</sup>探究了金属钝化剂导致纯油体系产生更多 H<sub>2</sub> 的原因,发现 TTA 分子可以很容易地热解形成氮和碳自由基,从而诱导油分解成更多低分子量的烃类气体和 H<sub>2</sub>。

#### 4.3.3 氧气对变压器油裂解的影响

变压器因密封不良导致的含气量较高是频发问题,空气中的氧气进入变压器后会加快变压器油(尤其是天然酯和合成酯)的氧化过程、影响变压器油的产气组成。因此研究氧气对变压器油裂解影响效果和机理对于改进变压器油的工艺、指导添加剂的选择具有重要意义。文献[69,73]研究表明,氧浓度的增加可以减弱铜的催化作用,但也会使抗氧化剂 UFA 的分解加速、氧化物含量增加。文献[74]采用 ReaxFF 研究了合成酯三羟甲基丙烷油酸酯(trimethylolpropane trioleate, TMPTO)的热氧化反应过程,结果显示,合成酯在高温和氧气的作用下不仅存在热氧化分解过程,还存在着聚合过程。在热氧化分解阶段, TMPTO 的酯基和饱和 C=C 双键的  $\alpha$ -C、 $\beta$ -C 和  $\gamma$ -C 位置易发生热氧化反应。

酯基醇部分的 C—O 在高温和氧气的共同作用下发生断裂,生成了羧基自由基和烷基自由基,羧基自由基可通过吸收游离的氢自由基生成羧酸和直接氧化生成水和二氧化碳两种方式进一步氧化。在热氧化反应中后期,合成酯通过自由基碰撞耦合、分子内和分子间脱水缩合等方式聚合,使得分子量以及交联程度越来越高。

#### 4.3.4 变压器油中其他物质对裂解的影响

变压器在运行中油纸绝缘的老化、机械故障等会产生水分、酸类物质等劣化产物以及金属离子等杂质。这些劣化产物和杂质往往会参与到变压器过热的反应过程。李加才等<sup>[55]</sup>对比研究了矿物油体系、绝缘纸体系、油纸体系的产气特性,发现在高温下变压器油和绝缘纸裂解产物呈现相互促进裂解速率。Hanbo Zheng 等<sup>[62]</sup>研究了含水率对棕榈油产气特性的影响。结果表明水解反应会加速棕榈油的热解过程;随着水分的增加,体系中羧酸的电离会使体系中的邻苯二甲酸酯含量增加,从而进一步加速特征产物的生成;Haoxi Chong 等<sup>[73]</sup>建立了铜-油-纸绝缘模型,基于分子动力学方法从微观层面研究了铜对油纸绝缘劣化的催化机理。结果表明,铜可以通过吸引油纸中的 H 原子和 O 原子来加速油纸绝缘层的分解。温度的升高可以加速催化反应的进程,加剧油纸绝缘的劣化。王学磊等<sup>[52]</sup>研究了不同含量甲酸的矿物变压器油在高温下的裂解途径,发现 H<sub>2</sub> 的生成量随着甲酸的添加量增加而增加,且数量与甲酸的消耗量一致。微观机理研究表明甲酸羟基的 H 夺走了烃中的 H 反应生成 H<sub>2</sub>, 加速了烃的裂解。Huijuan Wang 等<sup>[56,75]</sup>研究了矿物油在 2900~3500 K 温度范围内小分子酸对变压器油热解过程的影响。发现甲酸和乙酸会使产物中出现了 H<sub>2</sub>O 和 CO 分子,同时提高了裂解产物的不饱和度。甲酸和乙酸均可以加快热解过程,并且乙酸的效果更为显著。

#### 4.4 分子动力学研究成果与局限

分子动力学模拟为变压器油的微观裂解路径及产气机理的研究提供了一种有效的研究手段,目前已对变压器油的主要裂解路径和化学反应类型获得了较为清晰的认识:矿物油中的链烷烃、环烷烃和芳香烃的裂解难度依次增大,链烷烃多数碳键首先从靠近中间的位置断开,再进一步生成 C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> 小分子气体, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的生成主要由  $\beta$ -C 的断裂引起,环烷烃和芳香烃在低温下只有侧链发生反应,高温

下首先发生开环, 再进一步发生反应。植物油中的酯键首先从 C-O 键处断裂, 通过脱羧反应生成  $\text{CO}_2$ 、脂肪链, 脂肪链再进一步生成气体分子。随着温度的升高和裂解反应的加深, 已生成的气体分子会发生二次转化, 如  $\text{CO}_2$  转化为  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  会转化为  $\text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}_6$ 。

现有分子动力学研究表明, 电场、绝缘纸、金属元素、水分、金属钝化剂、抗氧化剂、酸类等均会对变压器油的产气特性产生不同程度的影响, 分子动力学模拟从微观上展示了对变压器油裂解过程的作用机理, 但实际变压器油中劣化产物及添加剂含量较低, 因此油中溶解物质对变压器油的作用效果大小还需要结合试验进行进一步的验证和定量分析。

## 5 结论与展望

本文回顾了近年来针对变压器油过热故障产气特性的试验和仿真研究的研究现状, 总结了外热式、浸入式和管热式过热试验平台对矿物油和天然酯过热产气特性的研究成果, 探讨了 3 种平台的优缺点、变压器油沸腾对浸入式过热平台模拟中高温过热的影响及改进的方向, 梳理了分子动力学仿真在变压器油中主要成分的过热产气机制及温度、电场、油中其他物质对裂解影响的研究进展。主要结论如下:

1) 外热平台和管热式无法准确模拟过热的温度场。浸入式最为接近实际过热故障状态, 但受到池沸腾影响难以准确模拟矿物油  $400^\circ\text{C}$  以上过热产气。不同过热平台对同种变压器油的过热产气特性出现了较大的差异。采用导热性较好的金属材料等作为过热表面有望提高变压器中高温过热模拟温度的准确性。

2) 反应分子动力学的研究表明, 矿物油反应初期链烷烃在中间位置断裂, 再进一步通过二次裂解和脱氢生成小分子气体。植物油分子首先从酯键处通过脱羧、脱羰断裂, 长链烃再进一步分解生成烃类小分子。天然酯稳定性低于矿物油。电场、劣化产物、添加剂均会对变压器油的裂解过程产生一定的影响。

3) 目前针对压力、氧气对变压器油产气及裂解影响的研究关注不足, 变压器油在高压下可能会出现不同的裂解路径和产气路径, 氧气含量也可能影响裂解路径的类型和产物分布, 有必要深入探究

不同的压力条件和氧化条件对变压器油裂解及过热产气特性的影响。

4) 变压器油在不同温度下产气量对于变压器油能否及时预警具有重要意义, 现有的研究对变压器油产气量变化规律关注不足。此外, 变压器油在池沸腾发生前后的产气量和产气特性变化有望作为划分故障等级的重要标志。

5) 天然酯和合成酯产气特性及温度特性与矿物油存在较大差异, 故障过热故障温度范围也不同, 目前环保型变压器油过热诊断依旧沿用矿物油的故障程度划分标准, 下一步可结合试验研究与工程运行经验提出专用于天然酯和合成酯的过热故障等级划分标准及其诊断依据。

6) 有必要将分子动力学模拟与质谱、凝胶色谱等试验技术相结合, 验证分子动力学模拟得到的反应路径、产物分布; 此外将分子动力学与其他模拟方法(如粗粒化模型或连续介质模拟)相结合, 有望描述更高尺度的分解过程。

## 参考文献

- [1] FARFAN C A, MARÍN D M, CHACÓN-TROYA D, et al. Assessing consequences of the final failure of a power transformer using fuzzy logic and expert criteria[C]//2018 IEEE Canadian Conference on Electrical & Computer Engineering(CCECE). Quebec: IEEE, 2018: 1-6.
- [2] 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. LIAO Ruijin, YANG Lijun, ZHENG Hanbo, et al. Reviews on oil-paper insulation thermal aging in power transformers[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2012, 27(5): 1-12(in Chinese).
- [3] PRZYBYLEK P, GIELNIAK J. Analysis of gas generated in mineral oil, synthetic ester, and natural ester as a consequence of thermal faults[J]. IEEE Access, 2019, 7: 65040-65051.
- [4] 白星振, 臧元, 葛磊蛟, 等. 变压器故障诊断用油中溶解气体征兆优选方法[J]. 高电压技术, 2023, 49(9): 3864-3875. BAI Xingzhen, ZANG Yuan, GE Leijiao, et al. Selection method of feature derived from dissolved gas in oil for transformers fault diagnosis[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(9): 3864-3875(in Chinese).
- [5] 张颖, 王学磊, 李庆民, 等. 基于热焓分析的变压器油热解机制及热故障严重程度评估[J]. 中国电机工程学报, 2014, 34(33): 5956-5963. ZHANG Ying, WANG Xuelei, LI Qingmin, et al. Thermal decomposition mechanism of the insulation oil based on

- enthalpy analysis and severity evaluation of transformer thermal faults[J]. Proceedings of the CSEE, 2014, 34(33): 5956-5963(in Chinese).
- [6] GAO Yong, WANG Jie. Analysis and prospect of power transformer fault diagnosis technology [C]//Proceedings Volume 12979, Ninth International Conference on Energy Materials and Electrical Engineering(ICEMEE 2023). Guilin: SPIE, 2024, 12979: 1283-1291.
- [7] CAO Haiou, ZHOU Chenbin, MENG Yihua, et al. Advancement in transformer fault diagnosis technology [J]. Frontiers in Energy Research, 2024, 12: 1437614.
- [8] MEIRA M, RUSCHETTI C, ÁLVAREZ R, et al. Dissolved gas analysis differences between natural esters and mineral oils used in power transformers: a review[J]. IET Generation, Transmission & Distribution, 2019, 13(24): 5441-5448.
- [9] 汪可, 李金忠, 张书琦, 等. 变压器故障诊断用油中溶解气体新特征参量[J]. 中国电机工程学报, 2016, 36(23): 6570-6578.  
WANG Ke, LI Jinzhong, ZHANG Shuqing, et al. New features derived from dissolved gas analysis for fault diagnosis of power transformers[J]. Proceedings of the CSEE, 2016, 36(23): 6570-6578(in Chinese).
- [10] 王健一, 李阳, 汪可, 等. 基于能量强度的电力变压器故障严重性评估方法研究[J]. 绝缘材料, 2018, 51(5): 74-80.  
WANG Jianyi, LI Yang, WANG Ke, et al. Study on fault severity evaluation method for power transformer based on energy intensity[J]. Insulating Materials, 2018, 51(5): 74-80(in Chinese).
- [11] 梁永亮, 郭汉琮, 薛永端. 基于特征气体关联特征的变压器故障诊断方法[J]. 高电压技术, 2019, 45(2): 386-392.  
LIANG Yongliang, GUO Hancong, XUE Yongduan. Transformer fault diagnosis method based on association characteristics of characteristic gases [J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(2): 386-392(in Chinese).
- [12] 万福, 王明亮, 雷宇, 等. 免萃取矿物绝缘油中溶解糠醛的高灵敏原位检测研究[J]. 中国电机工程学报, 2024, 44(16): 6667-6674.  
WAN Fu, WANG Mingliang, LEI Yu, et al. Study on high sensitive in-situ detection of dissolved furfural in extraction-free mineral insulating oil[J]. Proceedings of the CSEE, 2024, 44(16): 6667-6674(in Chinese).
- [13] 王智荣, 王伟, 王兴富, 等. 变压器油研究进展及发展态势[J]. 山东化工, 2023, 52(21): 148-150, 153.  
WANG Zhirong, WANG Wei, WANG Xingfu, et al. Research progress and development trend of transformer oil[J]. Shandong Chemical Industry, 2023, 52(21): 148-150, 153(in Chinese).
- [14] 王健一, 李金忠, 张书琦, 等. 以天然气为原料的气制变压器油的典型性能分析[J]. 高电压技术, 2016, 42(9): 2974-2979.  
WANG Jianyi, LI Jinzhong, ZHANG Shuqing, et al. Typical properties analysis of gas-to-liquid transformer oil with natural gas as raw material[J]. High Voltage Engineering, 2016, 42(9): 2974-2979(in Chinese).
- [15] 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.  
LI Qingmin, HUANG Xuwei, LIU Tao, et al. Application progresses of molecular simulation methodology in the area of high voltage insulation [J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2016, 31(12): 1-13(in Chinese).
- [16] 马宏忠, 李峥. 电力变压器过热故障及其综合诊断[J]. 高电压技术, 2005, 31(4): 9-11.  
MA Hongzhong, LI Zheng. Transformer overheating fault and synthesis diagnosis[J]. High Voltage Engineering, 2005, 31(4): 9-11(in Chinese).
- [17] 国家能源局. 变压器油中溶解气体分析和判断导则: DL/T 722-2014[S]. 北京: 中国电力出版社, 2014.  
National Energy Administration. Guide to the analysis and diagnosis of gases dissolved in transformer oil: DL/T 722-2014[S]. Beijing: China Electric Power Press, 2014(in Chinese).
- [18] 郑含博. 电力变压器状态评估及故障诊断方法研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2012.  
ZHENG Hanbo. Study on condition assessment and fault diagnosis approaches for power transformers [D]. Chongqing: Chongqing University, 2012(in Chinese).
- [19] 张立静, 盛戈峰, 倪子瞻, 等. 油浸式电力变压器匝间故障早期的电热特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(15): 6124-6135.  
ZHANG Lijing, SHENG Gehao, NI Zizhan, et al. Study on electrothermal characteristics of oil-immersed power transformers in early stage of interturn faults [J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(15): 6124-6135(in Chinese).
- [20] 李欢, 刘云鹏, 毕瀚文, 等. 基于能量流向的变压器饼式绕组散热分析及试验研究[J]. 中国电机工程学报, 2024, 44(8): 3327-3336.  
LI Huan, LIU Yunpeng, BI Hanwen, et al. Theoretical analysis and experimental research on heat dissipation of transformer disk-type winding based on energy flow [J]. Proceedings of the CSEE, 2024, 44(8): 3327-3336(in Chinese).
- [21] 王五静. 矿物绝缘油过热分解过程仿真分析与实验研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.  
WANG Wujing. Study on simulation and experimental of pyrolysis process of mineral insulating oil under thermal

- fault[D]. Chongqing: Chongqing University, 2017(in Chinese).
- [22] 胡万君, 刘刚, 朱章宸, 等. 油浸式电力变压器绕组稳态温升降阶计算方法研究[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(16): 6505-6516.  
HU Wanjun, LIU Gang, ZHU Zhangchen, et al. Reduced order calculation method of steady temperature rise of oil immersed power transformer [J]. Proceedings of the CSEE, 2023, 43(16): 6505-6516(in Chinese).
- [23] 范晓舟, 刘云鹏, 律方成, 等. 基于绕组首饼温度及温度梯度的变压器热点模型[J]. 中国电机工程学报, 2025, 45(1): 361-369.  
FAN Xiaozhou, LIU Yunpeng, LÜ Fangcheng, et al. Transformer hotspot model based on first winding disc temperature and temperature gradient [J]. Proceedings of the CSEE, 2025, 45(1): 361-369(in Chinese).
- [24] 王健一, 周远翔, 程涣超, 等. 加氢异构非环烷基变压器油的最新进展与展望[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40(16): 5373-5382.  
WANG Jianyi, ZHOU Yuanxiang, CHENG Huanchao, et al. Recent progress and prospect of hydroisomerized non-naphthenic transformer oil[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(16): 5373-5382(in Chinese).
- [25] 王健一. 加氢异构非环烷基变压器油性能及其表征特性研究[D]. 北京: 清华大学, 2022.  
WANG Jianyi. Study on the performance of hydrogenated isomeric non-naphthenic transformer oils and their characterization performance[D]. Beijing: Tsinghua University, 2022(in Chinese).
- [26] SHIRAI M, SHIMOJI S, ISHII T. Thermodynamic study on the thermal decomposition of insulating oil[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1977, 12(4): 272-280.
- [27] HALSTEAD W D. Thermodynamic assessment of formation of gaseous hydrocarbons in faulty transformers [J]. Journal of the Institute of Petroleum, 1973, 59(569): 239-241.
- [28] CHANG C C, WAN S W. China's motor fuels from tung oil[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1947, 39(12): 1543-1548.
- [29] ALENCAR J W, ALVES P B, CRAVEIRO A A. Pyrolysis of tropical vegetable oils[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 1983, 31(6): 1268-1270.
- [30] SCHWAB A W, DYKSTRA G J, SELKE E, et al. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1988, 65(11): 1781-1786.
- [31] 党剑亮. 典型故障下菜籽绝缘油中溶解气体的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.  
DANG Jianliang. Research on dissolved gas of rape-seed insulating oil under the typical defaults[D]. Chongqing: Chongqing University, 2007(in Chinese).
- [32] 袁帅, 胡远翔, 余辉, 等. 植物绝缘油热故障的模拟与产气规律研究[J]. 绝缘材料, 2015, 48(5): 50-56.  
YUAN Shuai, HU Yuanxiang, YU Hui, et al. Thermal fault simulation of vegetable insulating oils and their characteristic gases[J]. Insulating Materials, 2015, 48(5): 50-56(in Chinese).
- [33] 王健一, 李金忠, 张书琦, 等. 变压器故障模拟系统: 中国, 201710351744.1[P]. 2017-12-01.  
WANG Jianyi, LI Jinzhong, ZHANG Shuqing, et al. Transformer fault simulation system: CN, 201710351744.1[P]. 2017-12-01(in Chinese).
- [34] WANG Zhongdong, YI Xiao, HUANG Jinping, et al. Fault gas generation in natural-ester fluid under localized thermal faults[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2012, 28(6): 45-56.
- [35] JOVALEKIC M, VUKOVIC D, TENBOHLEN S. Gassing behavior of various alternative insulating liquids under thermal and electrical stress[C]//2012 IEEE International Symposium on Electrical Insulation. San Juan: IEEE, 2012: 490-493.
- [36] MEIRA M, VERUCCHI C, ÁLVAREZ R, et al. Dissolved gas analysis in mineral oil and natural ester liquids from thermal faults[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2021, 28(4): 1317-1325.
- [37] MEIRA M, ÁLVAREZ R E, VERUCCHI C J, et al. Comparison of gases generated in mineral oil and natural ester immersed transformer's models[C]//2020 IEEE Electrical Insulation Conference(EIC). Knoxville: IEEE, 2020: 114-117.
- [38] 杜诗悦. 植物油变压器电热故障产气规律与诊断方法[D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2019.  
DU Shiyue. Gas generation characteristic and diagnosis method of electric-thermal fault in vegetable oil transformer[D]. Beijing: North China Electric Power University(Beijing), 2019(in Chinese).
- [39] WANG X F, WANG Z D, LIU Q, et al. Dissolved gas analysis of thermal faults in transformer liquids simulated using immersed heating method[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2018, 25(5): 1749-1757.
- [40] WANG X F, WANG Z D, LIU Q, et al. Dissolved gas analysis(DGA) of mineral oil under thermal faults with tube heating method[C]//2017 IEEE 19th International Conference on Dielectric Liquids(ICDL). Manchester: IEEE, 2017: 1-4.
- [41] LI Guoxing, FU Lijun, WANG Yue, et al. A study on the law of gas production by pyrolysis of mixed insulating oil under simulated overheating condition [J]. IOP

- Conference Series: Earth and Environmental Science, 2021, 696: 012011.
- [42] LIU Yu, LI Jian, ZHANG Zhaotao. Fault gases dissolved in vegetable insulating oil under electrical faults[C]//2013 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. Chenzhen: IEEE, 2013: 198-201.
- [43] 相晨萌. 山茶籽绝缘油中溶解气体分析与判断方法研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
- XIANG Chenmeng. Study on the analysis and diagnosis of dissolved gases in camellia insulating oil [D]. Chongqing: Chongqing University, 2017(in Chinese).
- [44] WANG Wei, SONG Haoyong, CHEN Yuqing, et al. Dissolved gases in natural ester and modified ester under thermal faults for transformer[C]//2021 IEEE 2nd China International Youth Conference on Electrical Engineering(CIYCEE). Chengdu: IEEE, 2021: 1-6.
- [45] LIU Xiong, QIN Wei, WANG Qian, et al. Gas production characteristics of mixed insulation oil and oil-immersed paper under overheating faults[C]//2024 IEEE 14th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials(ICPADM). Phuket: IEEE, 2024: 13-16.
- [46] XING Yadong, HU Yizhuo, MA Yaoxiang, et al. Difference analysis of dissolved gas in natural ester insulating fluids under typical electrical and thermal faults: an experimental study[J]. High Voltage, 2023, 8(6): 1206-1214.
- [47] XIANG Chenmeng, ZHOU Quan, LI Jian, et al. Comparison of dissolved gases in mineral and vegetable insulating oils under typical electrical and thermal faults[J]. Energies, 2016, 9(5): 312.
- [48] Mitra S, Chaplot S L. Applications of Molecular Dynamics Simulations [M]. Gurgaon: Hindustan Book Agency, 2011: 199-230.
- [49] 王继龙, 衣家文. 变压器油的选择[J]. 变压器, 2005, 42(4): 27-28.
- WANG Jilong, YI Jiawen. Selection of Transformer Oil[J]. Transformer, 2005, 42(4): 27-28(in Chinese).
- [50] ROUSE T O. Mineral insulating oil in transformers [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 1998, 14(3): 6-16.
- [51] VAN DUIN A C T, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(41): 9396-9409.
- [52] 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.
- WANG Xuelei, LI Qingmin, ZHANG Ying, et al. Simulation of reactive molecular dynamics of transformer oil pyrolysis at high temperature and the influence mechanism of acid in oil[J]. High Voltage Engineering, 2017, 43(1): 247-255(in Chinese).
- [53] 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.
- DU Lin, WANG Wujing, ZHANG Bide, et al. Molecular dynamics simulation of mineral insulating oil pyrolysis based on force field ReaxFF[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(2): 488-497(in Chinese).
- [54] HUANG Hua, WANG Xiaozhou, DENG Xiaopin, et al. Molecular dynamics simulation on high temperature pyrolysis of transformer insulating oil under thermal stress[C]//2021 IEEE 5th Conference on Energy Internet and Energy System Integration(EI2). Taiyuan: IEEE, 2021: 3730-3734.
- [55] 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.
- LI Jiakai, CHEN Jiming, ZHU Mingxiao, et al. Pyrolysis mechanism of transformer oil-paper insulation based on reaction molecular dynamics simulation[J]. Insulating Materials, 2019, 52(6): 79-85, 91(in Chinese).
- [56] WANG Huijuan, CHEN Hua, YU Huimin, et al. A reactive molecular dynamics simulation on the mechanism of the transformer oil pyrolysis at the high temperature[J]. Research on Chemical Intermediates, 2024, 50(1): 373-395.
- [57] 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.
- XU Qing, HAO Jian, YE Wenyu, et al. Microscopic mechanism of thermal cracking and gas production characteristics of three-element mixed insulation oil [J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(3): 1026-1037(in Chinese).
- [58] ZHANG Ying, WANG Xuelei, LI Qingmin, et al. A ReaxFF molecular dynamics study of the pyrolysis mechanism of oleic-type triglycerides[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(8): 5056-5068.
- [59] 相晨萌, 周濂, 李剑, 等. 基于分子动力学模拟的植物绝缘油过热分解产气特性[J]. 高电压技术, 2018, 44(11): 3595-3603.
- XIANG Chenmeng, ZHOU Quan, LI Jian, et al. Gas production characteristics of vegetable insulating oils under thermal decomposition based on molecular dynamic simulation[J]. High Voltage Engineering, 2018, 44(11): 3595-3603(in Chinese).
- [60] ZHOU Jinghan, XIANG Chenmeng, LI Jian, et al. Gas production mechanisms of camellia oil-paper insulation under thermal stress based on molecular dynamics simulation[C]//2018 IEEE International Conference on

- High Voltage Engineering and Application (ICHVE). Athens: IEEE, 2018: 1-4.
- [61] LIU Yue, HOU Hua, WANG Baoshan. Thermal decomposition of vegetable insulating oils from reactive molecular dynamics[J]. Chemical Physics Letters, 2020, 746: 137284.
- [62] ZHENG Hanbo, WANG Zijian, YANG Tao, et al. Investigation on pyrolysis mechanism of palm olein and the effect of moisture on its pyrolysis[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 339: 116824.
- [63] WANG Huijuan, QU Guanghao, LI Shengtao. Role of metal passivator on production of hydrogen gas in insulating oil and oil-impregnated insulation paper [J]. Energy Reports, 2024, 11: 1544-1550.
- [64] FENG Dawei, CHEN Ge, YAN Xiaoyu, et al. Molecular pyrolysis process and gas production characteristics of 3-element mixed insulation oil under thermal fault[J]. High Voltage, 2022, 7(6): 1130-1140.
- [65] 胡舰, 廖瑞金, 陆云才. 分子动力学模拟技术在变压器油裂解微观机理的应用[C]//重庆市电机工程学会 2008 年学术会议论文集. 重庆: 重庆市电机工程学会, 中国电机工程学会, 2008.
- HU Jian, LIAO Ruijin, LU Yuncai. Application of molecular dynamics simulation technology in the micro-mechanism of transformer oil cracking [C]//Chongqing Electrotechnical Society Academic Conference. Chongqing, 2008(in Chinese).
- [66] 陆云才. 基于分子模拟的油纸绝缘老化机理及气体扩散行为研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- LU Yuncai. Study on diffusion behavior of gas and mechanics of oil-paper aging using molecular simulation [D]. Chongqing: Chongqing University, 2007(in Chinese).
- [67] ZHANG Xiaoxing, CAI Fujin, JIN Shuo, et al. The effect of electric field on the pyrolysis of transformer insulation oil-paper based on molecular dynamics[J]. AIP Advances, 2023, 13(8): 085307.
- [68] 高思航, 李威, 柯亭婧, 等. 苯并三氮唑钝化剂对绝缘油中溶解气体特性的影响研究[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40(8): 2715-2724.
- GAO Sihang, LI Wei, KE Tingjing, et al. Investigation on the effect of benzotriazole passivator on the characteristics of dissolved gas in the insulating oil[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(8): 2715-2724(in Chinese).
- [69] CONG Haoxi, DU Shiyue, ZHANG Minhao, et al. Characteristic gas and production law of natural ester insulating oil under electro-thermal faults[C]//2018 2nd IEEE Conference on Energy Internet and Energy System Integration(EI2). Beijing: IEEE, 2018: 1-4.
- [70] 胡雪莹. 电气绝缘油结构组成与氧化安定性的相关性研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2019.
- HU Xueying. Study on oxidation stability of electrical insulating oil[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2019(in Chinese).
- [71] GAO Sihang, CHEN Yiduo, KE Tingjing, et al. Effects of the pyrolysis of metal passivator on the characteristics of insulating oil under the thermal condition[J]. CSEE Journal of Power and Energy Systems, 2023: 1-12.
- [72] 高思航, 何雨欣, 柯亭婧, 等. 变压器绝缘油中金属钝化剂的降解产气机制研究[J]. 中国电机工程学报, 2022, 42(5): 2012-2024.
- GAO Sihang, HE Yuxin, KE Tingjing, et al. Investigation on the mechanism of metal passivator degradation and gas generation in oil-paper insulation [J]. Proceedings of the CSEE, 2022, 42(5): 2012-2024(in Chinese).
- [73] CONG Haoxi, HU Xuefeng, PAN Hao, et al. Micro-mechanism study on different antioxidants protective effect of vegetable oil by ReaxFF molecular dynamics[J]. CSEE Journal of Power and Energy Systems, 2024, 10(3): 1269-1279.
- [74] 钱绪政. 合成酯类油及其添加剂抗氧化性能与机理研究 [D]. 北京: 机械科学研究总院, 2016.
- QIAN Xuzheng. Research on oxidation-resistance and mechanisms of synthetic ester oil and additives [D]. Beijing: General Academy of Mechanical Science, 2016(in Chinese).
- [75] WANG Huijuan, XIA Wei, YU Huimin, et al. A theoretical investigation on the transformer oil pyrolysis mechanism and the effect of the small molecule acid in oils[J]. Fuel, 2024, 361: 130522.



汪可

在线出版日期: 2025-05-26。

收稿日期: 2024-10-14。

作者简介:

汪可(1987), 男, 博士, 正高级工程师, 硕士生导师, 主要从事高电压与绝缘技术及变压器相关技术研究, wangke1@epri.sgcc.com.cn;

\*通信作者: 王健一(1984), 女, 博士, 正高级工程师, 主要从事变压器油性能评价、变压器故障诊断及监测评估、变压器油中溶解气体分析判断及大数据分析等, wangjyi@epri.sgcc.com.cn。

(责任编辑 胡琳琳)