

DOI:10.13296/j.1001-1609.hva.2024.03.021

基于 ReaxFF 的聚异丁烯高温裂解机理及影响因素研究

刘宗杰¹, 王 威¹, 付 珂¹, 孔令明¹, 于永进², 李长云²

(1. 国网山东省电力公司济宁供电公司, 山东 济宁 272000; 2. 山东科技大学电气与自动化工程学院, 山东 青岛 266590)

摘要: 作为高压电缆终端中的常用填充剂, 聚异丁烯(polyisobutylene, PIB)的高温裂解机理尚不明晰。文中利用 ReaxFF 反应分子动力学软件, 获得了聚异丁烯在 2 400 K 和 3 000 K 下的裂解产物及其生成路径。研究结果表明, 3 000 K 下 PIB 高温裂解产物体积分数均高于 2 400 K, 表明老化温度升高会加速 PIB 的裂解及各特征气体的生成, 且 H₂ 及 CH₄ 可作为 PIB 高温裂解的主要特征产物, 并在 473 K 下开展了 PIB 热老化验证了数值模拟结果的有效性。同时, 为探究影响 PIB 产气特性的关键因素, 文中进一步开展了 PIB 的热—电联合老化实验和受潮 PIB 的热老化和热—电老化实验, 气相色谱分析结果表明, 火花放电时 PIB 中各气体组分体积分数最高, 局部放电时次之, 热老化时最低, 并可将 C₂H₂ 体积分数的变化量作为 PIB 发生放电故障的评估依据。特别地, 不同受潮程度的 PIB 加速老化实验结果表明, 水分将促进 PIB 的裂解, 促进各特征产物的生成。文中可为进一步研究 PIB 的故障判据提供理论指导作用。

关键词: 聚异丁烯; 分子模拟; 裂解机理; 电缆终端

Study on Pyrolysis Mechanism and Influence Factor of Polyisobutylene Based on ReaxFF

LIU Zongjie¹, WANG Wei¹, FU Ke¹, KONG Lingming¹, YU Yongjin², LI Changyun²

(1. State Grid Shandong Electric Power Co., Ltd. Jining Power Supply Company, Shandong Jining 272000, China; 2. College of Electrical Engineering and Automation, Shandong University of Science and Technology, Shandong Qingdao 266590, China)

Abstract: The pyrolysis mechanism of polyisobutylene (PIB) which is commonly used as a filler in high-voltage cable terminals remains unclear. In this paper, the pyrolysis products of PIB under 2 400 K and 3 000 K conditions, and their generation paths are obtained by using ReaxFF molecular dynamics software. The study results show that the content of pyrolysis products of PIB at 3 000 K is higher than at 2 400 K, indicating that the aging temperature increase can accelerate the pyrolysis of PIB and the generation of characteristic gases, and H₂ and CH₄ can be used as the main characteristic products of PIB pyrolysis. The thermal aging of PIB is performed at 473 K to verify the effectiveness of the numerical simulation results. Meanwhile, for exploring the key factors affecting the gas production characteristics of PIB, the thermal-electric combined aging experiment of PIB and thermal-electric aging as well as thermal-electric aging experiment of PIB affected by moisture are performed further. Gas chromatographic analysis results show that, in case of spark discharge, the content of each gas component in PIB is the highest, followed by partial discharge, and the lowest in case of thermal aging. The change of C₂H₂ content can be used as the assessment basis of PIB discharge. In particular, the results of accelerated aging experiments of PIB with different degrees of moisture show that moisture would promote the pyrolysis of PIB and the formation of various characteristic products. This paper can provide theoretical guidance for further study of PIB fault criterion.

Key words: polyisobutylene; molecular simulation; pyrolysis mechanism; cable terminal

收稿日期:2023-10-08; 修回日期:2023-12-08

基金项目:国网山东省电力公司济宁供电公司科技项目(5206061900G7);山东省重点研发计划(2019GGX102049)。

Project Supported by State Grid Shandong Electric Power Company Jining Power Supply Company Technology Project (5206061900G7), Key Research and Development Plan of Shandong Province(2019GGX102049).

0 引言

聚异丁烯(polyisobutylene, PIB)为异丁烯经正离子聚合得到的均聚物^[1-2],具有良好的剪切稳定性和热稳定性,且可在较宽的宽度和频率范围内保持良好的介电性能,因此被广泛用于高压充油电缆终端的液体绝缘填充剂^[3]。在电缆线路运行中,终端内的PIB会受到电、热应力作用以及湿度、杂质等因素的影响,特别是火花或电弧放电时的局部高温作用,致使PIB发生裂解并伴随其理化及电气性能逐渐劣化以及产生多种气体。电缆终端已成为电缆系统中故障率最高的部件。当前研究人员对电缆终端中局部放电^[4]、故障诊断^[5]、爬电现象^[6]、缺陷检测^[7]、电场分布^[8]等关注较多,而对PIB的裂解特性及产气机理等鲜有研究。

考虑到电缆终端中绝缘油主要存在过热^[9-10]及放电^[11-12]故障,尚能明确PIB所受热应力与裂解产物之间的对应关系,则可为评估PIB的老化状态及制订电缆终端的运维策略提供理论支持,进而保证电缆线路的稳定运行。

PIB等绝缘油的热解过程是一个涉及多领域的化学变化过程,传统基于油中溶解气体分析^[13-14]的实验方法虽然可从宏观上获得绝缘油的裂解产物种类及其体积分数,但无法明确其裂解机理;基于反应分子动力学的数值模拟方法则可从微观上明确高分子聚合物的化学反应机理^[15],特别是反应力场(ReaxFF)能够分析碳氢聚合物的裂解产物及对应的生成路径^[16]提供有力工具。基于ReaxFF,文[17-18]分别研究了PMX-200型硅油和*n*-庚烷的热裂解路径以及对应产物,且文[15]还将数值模拟结果与实验结果进行了验证。上述研究为探析PIB的高温裂解机理提供了理论参考。

为明确在高温或放电时PIB的裂解机理及相应产物的生成路径,文中首先利用ReaxFF对PIB的高温裂解过程进行了反应分子动力学模拟,从原子水平上得到了PIB的高温裂解产物及其对应的生成路径;然后在实验室中对PIB进行了加速热老化对PIB裂解机理进行了验证;最后,针对热老化PIB试样,进一步开展了局部放电及火花放电实验,以及受潮PIB的热老化和热—电老化实验,联合气相色谱分析结果探讨了影响PIB产气特性的关键影响因素。

1 基于 ReaxFF 的 PIB 高温裂解过程

1.1 PIB 的分子结构

文中以韩国大林公司生产的PB680型PIB为研

究对象,其平均分子量为680,373 K(100 ℃)和313 K(40 ℃)下的运动黏度分别为80 mm²/s和1 700 mm²/s,闪点为448 K(175 ℃),电阻率约为10¹⁵ Ω·cm,介电常数约为2.16,击穿电压约为40 kV/(2.5 mm)。PB680的分子结构见图1,图1中*n*为PIB的聚合度。

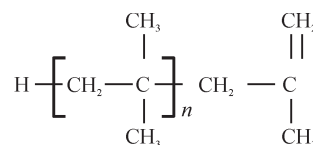


图1 PIB 分子结构

Fig. 1 Molecular structure diagram of PIB

1.2 基于 ReaxFF 的 PIB 模型

文中使用ADF软件模拟PIB的高温裂解机理,使用Builder命令建立无定型胞后在ReaxFF下进行裂解反应的模拟。ReaxFF的计算原理为,首先通过两原子间的距离确定它们的键级,然后由键级判断当前时刻两原子间的连接性^[19-20],键级及原子间势能函数 E_{system} 的表达式可查阅文[21-22]。模拟过程中,文中选用CHO.ff力场及NVT正则系综,具体建模过程如下。

1)建立含8个聚异丁烯单体分子和10%水的无定型胞,采用NPT系综在温度100 K、压强100 MPa条件下调整体系的密度,并对调整好密度的模拟体系进行能量最小化处理。

2)选择NPT系综对已构建的模型进行压缩,条件设定为温度300 K、压强500 MPa,使聚异丁烯模型密度为1.132 g/cm³,并利用NPT系综在100 K和0.101 MPa条件下进行20 ps的内部压力弛豫。

3)弛豫后选择NVT系综对建立的PIB模型进行分子动力学模拟,其中初始温度设定为300 K,温度变化率为540 K/ps,持续5 ps,压强0.101 MPa、运行时间100 ps,步长为0.25 fs,进一步做出产物生成图,分析PIB的热裂解过程。

热裂解前PIB的平衡系统模型见图2。

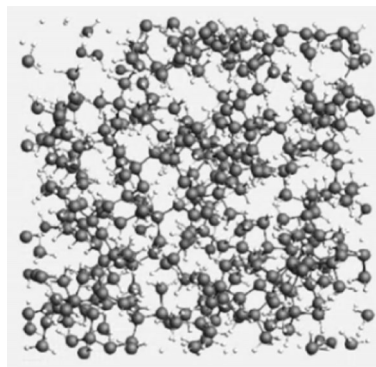


图2 PIB 平衡系统模型

Fig. 2 Equilibrium system model of PIB

2 PIB 高温裂解产物及生成路径

2.1 PIB 高温裂解产物及影响因素

采用反应分子动力学软件 ADF, 对构建的 PIB 体系进行模拟, 得到了温度分别为 2 400 K 和 3 000 K 下 PIB 分子在 100 ps 内的特征产物信息。PIB 的高温裂解特征产物主要有 H_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 、 CO 、 CO_2 和 CH_2O 等, 不同时刻下 PIB 裂解主要气体分子数见图 3。

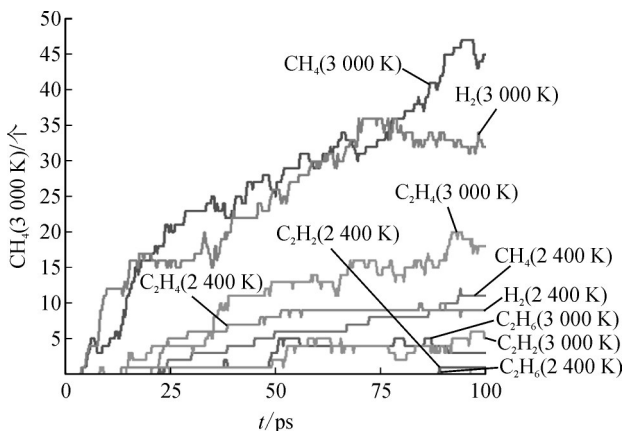


图3 不同温度下 PIB 裂解产物随时间变化规律

Fig. 3 Characteristic product of the PIB cracking at 2 400 K and 3 000 K changed with time

由图 3 可知, CH_4 和 H_2 是 PIB 在热应力作用下裂解的主要特征产物, 且反应温度的提高及反应时间的增加会促进 PIB 分子的裂解。以 CH_4 为例, 在 2 400 K 下, 25 ps 和 100 ps 时的分子数分别为 5 和 12, 而在 3 000 K 下, 上述二值分别增加到 26 和 45, 增幅分别为 4.2 倍和 2.75 倍, 显然, 随着反应温度的增加, PIB 的裂解速度增加, 而随着反应时间的延长, 各产物的体积分数亦会增加。因此, 反应温度是影响 PIB 裂解的关键因素。

此外, 在 3 000 K 条件下, 反应结束后, 体系中 H_2 、 CH_4 和 C_2H_4 的分子数分别为 30、45、20, 三者之比为 6:9:4。

2.2 PIB 裂解产物的生成路径

1) H_2 的生成路径。 H_2 的生路路径见图 4, 由图 4 可知, 0 ps 时 PIB 中的端部的 H 连接于 CH_2 , 或连接于侧链的 CH_3 上; 3.6 ps 时, 两个 H 原子脱落形成游离态氢原子 H^* ; 3.8 ps 时, 两个游离态氢原子 H^* 形成 H_2 。

2) CH_4 的生成路径。 CH_4 的生成过程见图 5, 由图 5 可知, 0 ps 时, 裂解反应尚未开始, PIB 主链端部的甲基 CH_3 连接于主链 C 原子上; 4 ps 时, CH_3 与 C 原子间的 C-C 单键断裂, CH_3 脱落形成 CH_3^* ; 4.1 ps 时, CH_3^* 和游离态 H^* 结合形成 CH_4 。

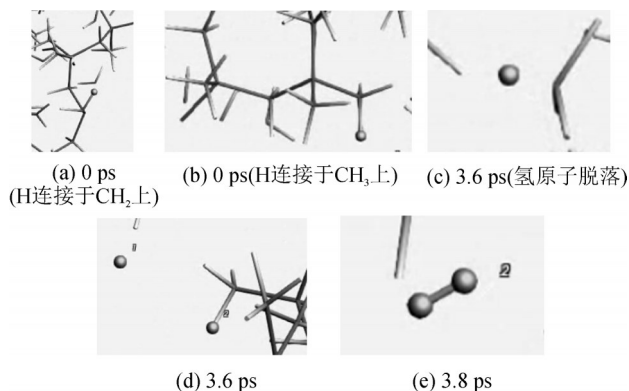


图4 PIB 中 H_2 的生成路径

Fig. 4 Hydrogen generation path diagram of PIB

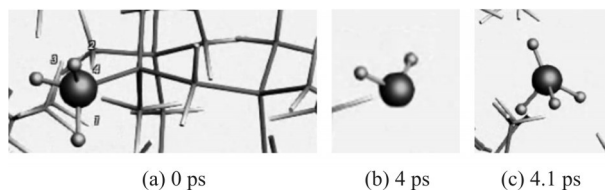


图5 PIB 中 CH_4 的生成路径

Fig. 5 CH_4 generation path diagram of PIB

3) C_2H_4 的生成路径。 PIB 裂解生成 C_2H_4 的过程见图 6。

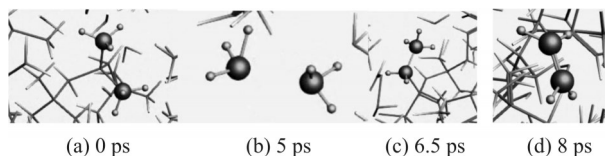


图6 PIB 中 C_2H_4 的生成路径

Fig. 6 Ethylene generation path diagram of PIB

由图 6 可知, 0 ps 时, 甲基连接在同一个碳链上; 5 ps 时, 两个甲基自主链脱落; 6.5 ps 时, 形成乙基 ($-\text{C}_2\text{H}_5$); 8 ps 时, 乙基 ($-\text{C}_2\text{H}_5$) 上脱落一个 H^* , 碳碳双键 $\text{C}=\text{C}$ 生成, 从而形成 C_2H_4 。

4) C_2H_2 的生成路径。 PIB 中 C_2H_2 的生成路径见图 7。

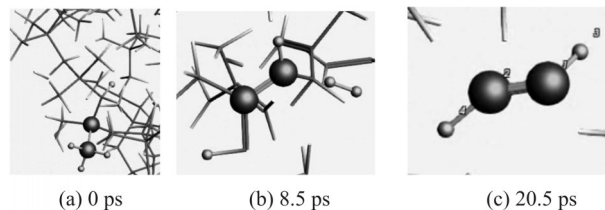


图7 PIB 中 C_2H_2 的生成路径

Fig. 7 Ethyne generation path diagram of PIB

由图 7 知, 0 ps 时, PIB 主链末端有一个 C 原子与甲基以 C-C 键形式相连; 8.5 ps 时, 在 PIB 主链上形成基于 $\text{C}=\text{C}$ 的 C_2H^* , 并伴随两个 H^* 相连生成 H_2 ; 20.5 ps 时, C_2H^* 和 H^* 形成 C_2H_2 。

5) CH_2O 的生成路径。 PIB 裂解生成 CH_2O 的过程见图 8。由图 8 可知, 0 ps 时, H_2O 中的 O 连接于 H

上, CH_3 连接于 PIB 主链端部; 11 ps 时, CH_3 脱去一个 H, 形成 CH_2 并出现 $\text{C}=\text{C}$; 17 ps 时, H_2O 脱去一个 H, O 与 C 形成 $\text{C}-\text{O}$ 键; 22 ps 时, H_2O 再脱去一个 H, 形成 $\text{C}=\text{O}$ 双键, 进而生成 CH_2O 。

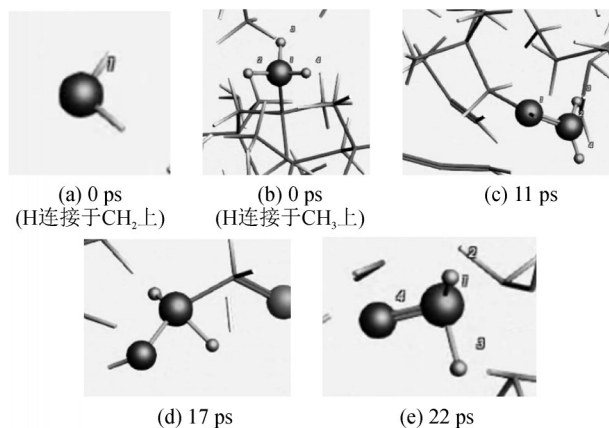


图8 PIB中 CH_2O 的生成路径

Fig. 8 Formaldehyde generation path diagram of PIB

6) C_2H_6 的生成路径。PIB 中生成 C_2H_6 的过程见图 9。由图 9 可知, 0 ps 时, 两个 CH_3 的 C 原子连接在同一条 PIB 主链上; 17.5 ps 时, CH_3 和 C 原子及两个 H 原子形成乙基 ($-\text{C}_2\text{H}_5$); 20 ps 时, 乙基自 PIB 主链上脱离; 23 ps 时, 乙基与 H^* 形成 C_2H_6 。

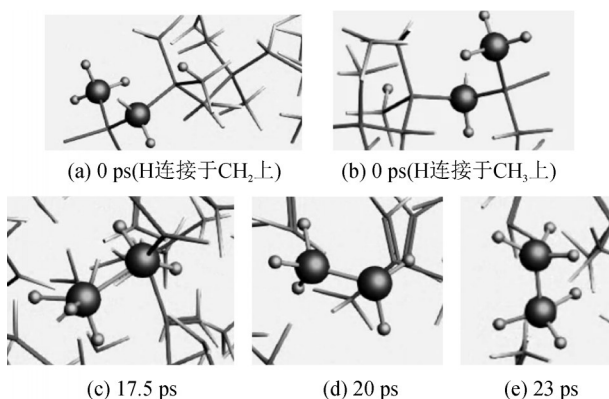


图9 PIB中 C_2H_6 的生成路径

Fig. 9 Ethane generation path diagram of PIB

7) CO 的生成路径。CO 生成路径见图 10。

由图 10 可知, 0 ps 时, 水中的 O 与 H 相连, PIB 上的 C 和主链上的 CH_3 相连; 13.5 ps 时, H_2O 中脱去一个 H, 出现 $-\text{OH}^*$ 和 H^* , OH^* 和 C 形成 $\text{C}-\text{O}$ 键; 15.5 ps 时, H_2O 再脱去一个 H, H^* 和 C 形成 $\text{C}=\text{O}$, 且 $\text{C}=\text{O}$ 键中的 C 与 3 个 H 以 $\text{C}-\text{H}$ 键相连形成 $\text{O}=\text{CH}_3$; 38.5 ps 时, $\text{O}=\text{CH}_3$ 中的 3 个 $\text{C}-\text{H}$ 键相继断裂, 形成 CO。

由上述数值模拟过程知, 在模拟初期, PIB 分子链上各原子运动加剧, 因热应力所提供能量不足以使 PIB 分子中各化学键断裂, 故 PIB 分子链仅在空间位置上扭动或拉伸。随着模拟进程的延长, PIB 分子端部的 $\text{C}-\text{C}$ 键和 $\text{C}-\text{H}$ 键相继断裂, 其原因为 $\text{C}-\text{C}$ 键的离解能 348 kJ/mol^[23], 较 $\text{C}=\text{C}$ 键离解能 610 kJ/mol

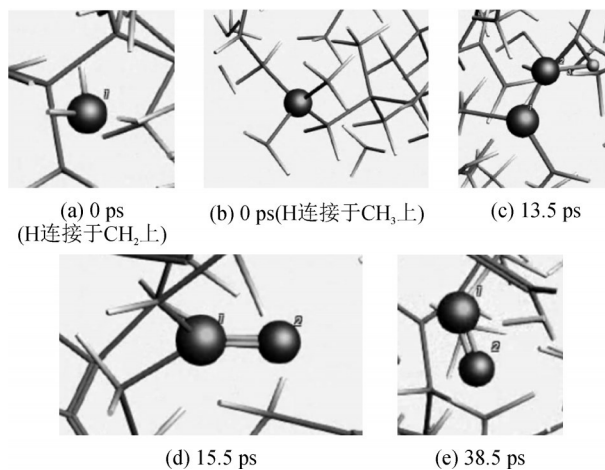


图10 聚异丁烯中CO的生成路径

Fig. 10 Carbon monoxide generation path diagram of PIB 低得多, 因此 PIB 端基的 $\text{C}-\text{C}$ 键最先断裂。随着热应力提供的能量越来越高, 导致其他化学键相继断裂或生成, 伴随着各特征产物的生成。综上可知, PIB 在高温下, 最先生成 H_2 (3.8 ps) 和 CH_4 (4.1 ps), 然后是 C_2H_4 (8 ps), C_2H_2 (20.5 ps) 和 C_2H_6 (23 ps), 最后才是 CO (38.5 ps) 生成。

2.3 PIB 特征产物生成路径总结

综合上述数值模拟过程可知, 在高温条件下, 热应力提供的能量越来越高, 使得 PIB 中的化学键相继断裂, 并伴随着 H_2 、 CH_4 等各特征产物的生成, 各产物生成路径见图 11。

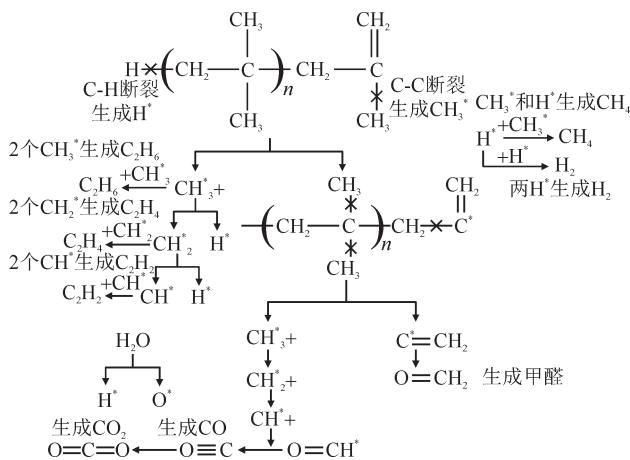


图11 PIB裂解特征产物生成路径

Fig. 11 Characteristic product formation path diagram of PIB cracking

文中进一步从键能角度分析 PIB 的裂解特征。由图 1 可知, PIB 分子主链上有碳氢键、碳碳键, 侧链上甲基 ($-\text{CH}_3$) 和主链以碳碳单键相连、亚甲基 ($-\text{CH}_2$) 和主链以碳碳双键连接。其中, 主链上碳碳单键 ($\text{C}-\text{C}$) 的离解能 348 kJ/mol、碳氢键 ($\text{C}-\text{H}$) 的离解能 413.4 kJ/mol, 显然 $\text{C}-\text{C}$ 键较 $\text{C}-\text{H}$ 键易于断链; 侧链甲基与主链之间的 $\text{C}-\text{C}$ 键较侧链亚甲基与主链之间的 $\text{C}=\text{C}$ 键易于断链, 甲基 CH_3 与游离态氢原子 H^*

生成 CH_4 。此外,两个游离态氢原子 H^* 还可能生成 H_2 。因此,从键能角度分析,PIB高温裂解产物中 CH_4 和 H_2 占主要成分,这和数值模拟结果一致。

3 PIB热解实验

3.1 PIB加速热老化实验方法及实验参数测量

为验证数值仿真结论的有效性,文中选用PB680型聚异丁烯,采用图12所示设备进行加速热老化(thermal aging, TA)实验。

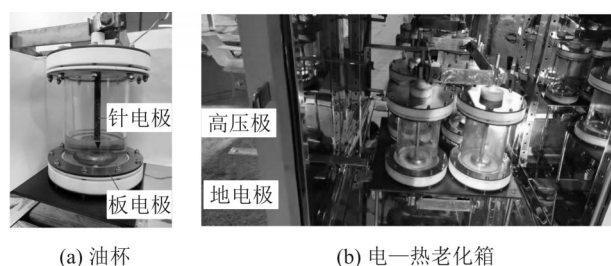


图12 PIB加速老化实验接线图

Fig. 12 Spot photo of PIB accelerated experiment

加速热老化实验在WBL-230NB(天津市泰斯特仪器有限公司)干燥箱中进行,干燥箱的控温范围为室温~573 K(300 ℃),温度波动范围 ± 1 ℃。

首先,将PIB的新油试样盛放于图12(a)所示油杯(内置由黄铜制成的尖—板电极)中,然后,将油杯置于干燥箱内进行加速热老化,设定老化温度为473 K(200 ℃),老化时间为25 d,每5 d取样一次。

3.2 实验结果与分析

文中根据国家标准GB/T 17623—2017^[24]规定,对老化后的PIB试样进行取样,然后依次进行振荡脱气和气相色谱分析。实验中采用恒温定时振荡器方式脱气方式,多功能脱气振荡仪为ZKPZD-5A型,温度358 K(85 ℃),振荡20 min,静止10 min;采用GC-2020型气相色谱仪进行气相色谱分析。

为保证测试精度和可重复性,测试PIB中溶解气体体积分数时每个试样均测量2次,并取其平均值作为最终结果。结果见表1。

表1 473 K下PIB热老化试样中气体组分与体积分数

Table 1 Gas products and content of PIB at 473 K

老化 时间/d	气体组分及体积分数/($\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$)						
	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	CO	CO_2
0	17.93	6.97	0.01	0.15	0.00	19.14	505.71
10	46.45	320.78	225.30	21.09	0.00	953.10	672.02
25	86.92	474.09	347.27	33.63	0.00	1 118.02	1 565.99

由表1可知,PIB在低温热老化条件下不会产生 C_2H_2 , H_2 、 CH_4 和 C_2H_4 是PIB裂解的主要产物,且二者的体积分数随老化时间延长而明显增加。如,老化10 d时, H_2 和 CH_4 的体积分数较未老化油(老化0 d)中 H_2 和 CH_4 体积分数分别增加1.59倍和45.02倍,老化25 d时 H_2 和 CH_4 体积分数分别3.85倍67.02倍,这与前文数值模拟结果相同。此外,PIB热解产物中 C_2H_6 体积分数增加也较为明显。

4 影响PIB产气特性的关键因素

4.1 老化方式的影响

考虑到实际电缆终端中可能存在局部放电和火花放电等现象,因此文中针对3.1节中的热老化PIB试样进一步开展了直流电压下的局部放电(partial discharge, PD)和火花放电(spark discharge, SD)实验。

在局部放电和火花放电实验中,用HY-DC300型直流试验装置(扬州市江都华宇高压电气有限公司)对PIB中的尖—板电极供电,且尖—板电极间距为10 mm,并利用HYJF-2013型局部放电测量仪采集局部放电信号。进行局部放电实验时,将电压调整至20 kV,加压15 min;进行火花放电升压时,按1.0 kV/s的速率缓慢加压至针板电极间歇性击穿(试样中产生火花放电)时停止升压,连续2次击穿间隔约为3~5 s,并由局部放电测试仪读取放电量,待间接性放电10次时停止加压。

实验中局部放电的放电量约为100 pC,火花放电次数为10次。老化10 d及老化25 d的PIB中的气体组分及体积分数见表2。表2中,10 d-PD/SD表示热老化10天后分别进行局部/火花放电。

表2 PIB热—电老化试样中气体组分与体积分数

Table 2 Gas products and content of PIB with thermal-electrical aging

老化时间与方式	气体组分及体积分数/($\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$)						
	H_2	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_2	CO	CO_2
10d-PD	65.27	366.22	270.23	22.84	2.81	1 054.58	1 730.83
25d-PD	140.46	503.86	353.73	42.93	35.49	1 467.44	1 766.85
10d-SD	153.24	421.45	291.67	28.94	118.01	1 477.77	2 057.43
25d-SD	283.47	566.03	380.39	48.03	272.96	1 710.40	2 681.80

由表2可知, PIB中发生局部放电和火花放电故障时均会致使PIB裂解产生 C_2H_2 , 且相同老化时间下火花放电产生的 C_2H_2 量较局部放电时明显增大。如, 老化10 d时, PIB中火花放电较局部放电时 C_2H_2 体积分数增加了 $115.2 \mu\text{L/L}$, 而老化25 d时 C_2H_2 体积分数则增加了 $237.47 \mu\text{L/L}$ 。

同时, 比较表1和表2可发现, 在相同热老化时间下, PIB中火花放电产生的各气体组分体积分数最大, 局部放电次之, 热老化最小。以 C_2H_4 体积分数为例, 10 d-SD时 C_2H_4 体积分数较10 d-PD时增加 $21.44 \mu\text{L/L}$, 较10 d热老化时增加 $65.37 \mu\text{L/L}$ 。

进一步分析可知, PIB在热老化、局部放电及火花放电时PIB中均检测出 CO_2 , 且其体积分数随老化时间增加而增加, 这一结论数值模拟结果不同, 分析其可能的原因为, PIB分子中仅有C和H原子, 但是数值模拟中的 H_2O 裂解时产生的O原子可能和C或者CO进一步反应生成 CO_2 , 但是其生成时间较长,

在文中的设定的100 ps仿真时间内没有 CO_2 出现。

4.2 PIB受潮程度的影响

实用电缆终端中的PIB还可能受到水分、杂质等的影响。因此, 文中开展了不同水分体积分数下PIB的裂解特性。

实验中, 首先对PB400型PIB进行脱气及干燥处理, 然后使用滴管将不同质量的纯净水滴入试样, 并利用卡尔—费休水分测试仪测量试样中的真实含水量, 分别得到水质分数接近0.1%(约为 $10 \mu\text{L/L}$)和0.3%($30 \mu\text{L/L}$)及不含水的样品。接着, 对PIB试样样品进行加热至313 K, 并在氮气氛围下将样品密封于磨口玻璃瓶中, 最后将绝缘油样品放置在真空老化箱中, 在423 K下进行为期12 d加速热老化试验, 每隔2 d取出油样, 并利用图12所示设备对油样进行火花放电实验, 然后取样进行气相色谱分析, 热老化条件下PIB中各气体组分的体积分数变化曲线见图13。

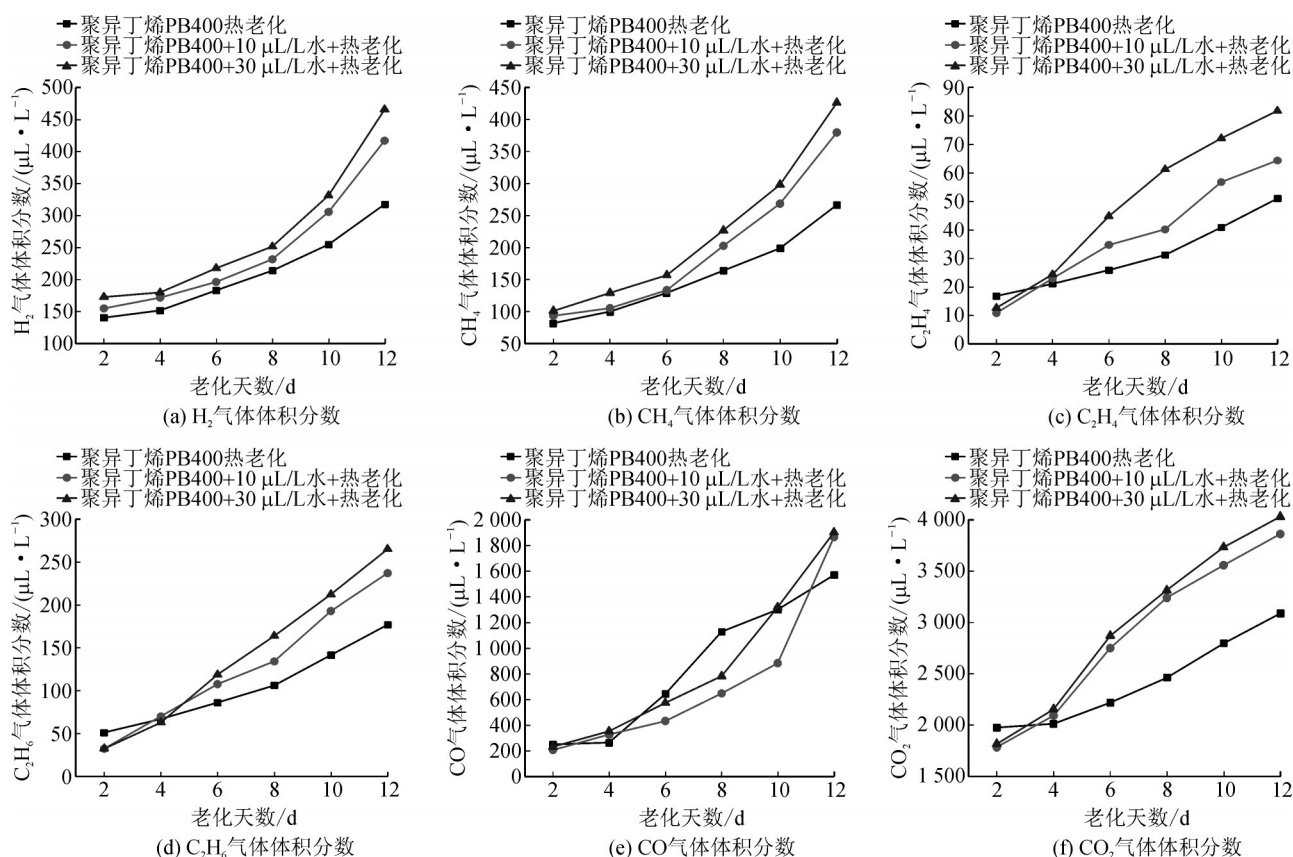


图13 不同含水量下PIB的热老化产气特性

Fig. 13 Gas production characteristics of PIB under thermal aging conditions with different water content

分析图13中各曲线, 可发现不同含水量下PIB的产气特征具有下述特点。

1) 在PIB轻微受潮状态下, 裂解产物中没有 C_2H_2 。

2) 在PIB轻微受潮(0.1%、0.3%)条件下, PIB中的 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 和 CO_2 的体积分数均随水分含量的增加而增大。且 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 和 CO_2 体积分数的

增幅较为明显。

3)不同受潮条件下, H_2 和 CH_4 体积分数的变化趋势基本一致; C_2H_4 、 C_2H_6 和 CO_2 体积分数的变化趋势一致。且不同受潮程度下 C_2H_4 体积分数具有良好的

区分度,换言之,可以根据 C_2H_4 体积分数的变化来确定PIB的受潮程度。

热老化后进行火花放电的试样中各组分的气体体积分数见图14。

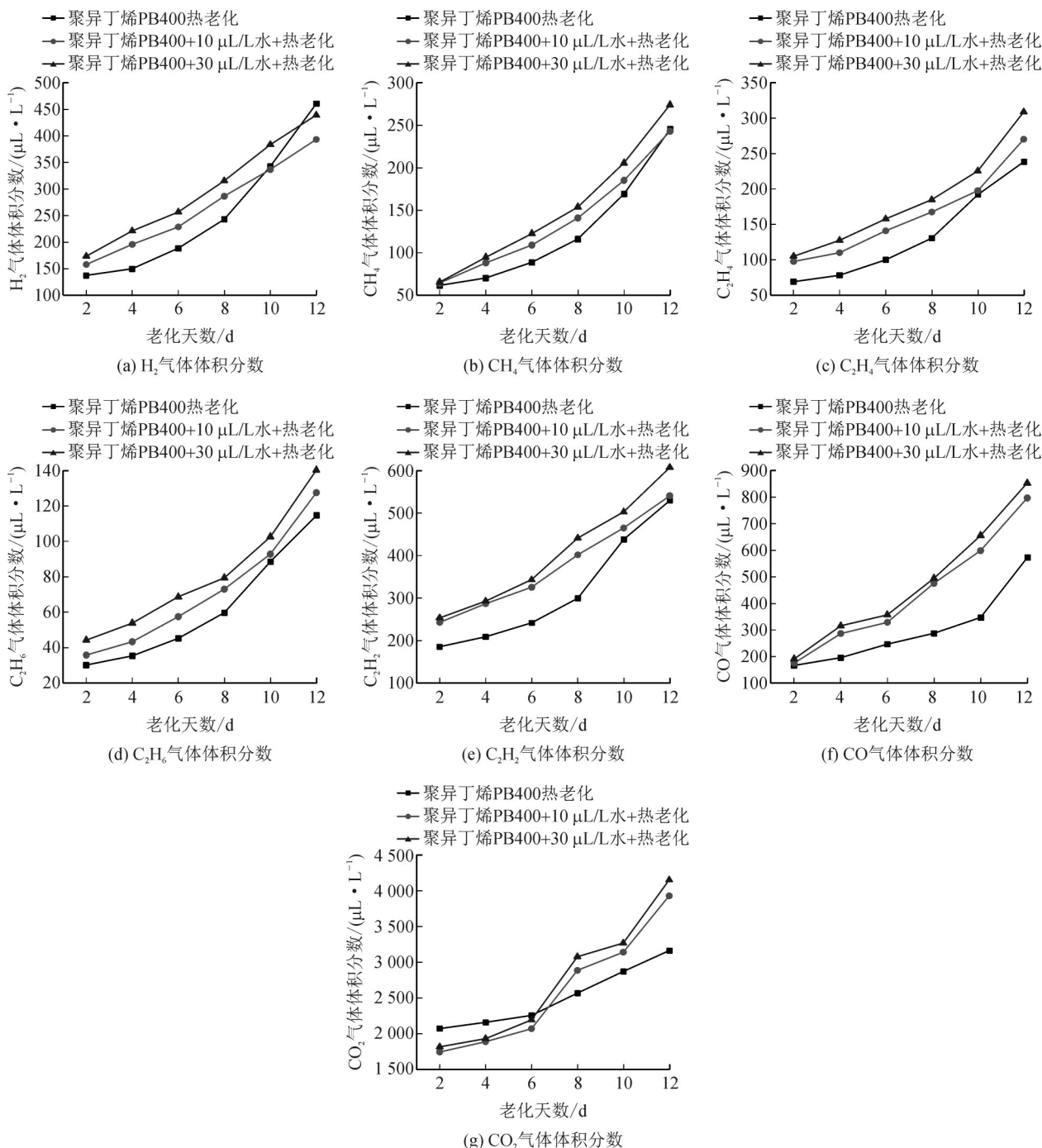


图14 不同含水量下PIB的热电老化产气特性

Fig. 14 Gas production characteristics of PIB under thermal-electrical conditions with different water content

由图14可知:

1)热电老化条件下,PIB中 C_2H_2 体积分数明显高于热老化状态。表明可将 C_2H_2 体积分数作为PIB中存在高能放电故障的典型特征气体。且PIB受潮越严重,其 C_2H_2 体积分数越高。

2)热电老化条件下,PIB中 CO 体积分数受水分影响明显,且老化6 d以后,受潮PIB中 CO 体积分数增幅更为显著。因此, CO 体积分数的突变情况可以作为区分PIB受潮程度的特征气体。

5 结论

文中基于 ReaxFF 力场,分析了 PIB 的高温裂解机理,获得了各特征气体的生成路径,并结合实验,验证了所得结论的有效性,同时结合实验,研究了 PIB 裂解产气特性的影响因素,得出如下结论。

1)反应温度的提高和反应时间的延长均会促进 PIB 分子的裂解,且 PIB 的高温裂解产物中 H_2 、 CH_4 和 C_2H_4 是主要特征气体。

2)200 °C 下 PIB 的热老化,以及热老化基础上的局部放电和火花放电实验结果表明,PIB 各特征气体体积分数均会增加,且局部放电和火花放电时 C_2H_2 体积分数增加较为明显。

3)因水分会在受热或高温下分解生成 H 和 O 原子,二者可能与其他游离基团反应,因此 PIB 受潮会加速 PIB 的裂解,且总体上讲,PIB 中各气体体积分数将随水分体积分数增加而增加。同时,可选择 CO 可作为 PIB 受潮且存在高能放电故障的特征气体。

致谢

文中中基于 ReaxFF 的反应分子动力学的硅油裂解数值模拟工作是在华北电力大学王靖瑞、刘恒等同学的大力支持下完成的,在此向他们表示衷心的感谢。

参考文献:

- [1] 张文学,贾军纪,黄安平,等.高活性聚异丁烯的生产状况及最新合成方法[J].石油化工,2014,43(2):226-232.
ZHANG Wenxue, JIA Junji, HUANG Anping, et al. Review for manufacturing highly reactive polyisobutylene and the latest synthetic methods[J]. Petrochemical Technology, 2014, 43(2): 226-232.
- [2] 魏绪玲,徐典宏,龚光碧,等.国内外聚异丁烯生产现状[J].合成橡胶工业,2020,43(6):521-526.
WEI Xuling, XU Dianhong, GONG Guangbi, et al. Production status of polyisobutylene at home and abroad[J]. China Synthetic Rubber Industry, 2020, 43(6): 521-526.
- [3] 额定电压 110 kV($U_m=126$ kV)交联聚乙烯绝缘电力电缆及其附件 第 3 部分:电缆附件:GB/T 11017.3—2014 [S].2014.
Power cables with cross-linked polyethylene insulation and their accessories for rated voltage of 110 kV($U_m=126$ kV)-part 3: Accessories: GB/T 11017.3—2014[S].2014.
- [4] 刘凤莲,丁登伟,陈凌,等.基于多频段局放检测的 GIS 电缆终端联合诊断[J].高压电器,2020,56(11):266-274.
LIU Fenglian, DING Dengwei, CHEN Ling, et al. Combined diagnosis of GIS cable termination based on partial discharge detection with multi frequency band[J]. High Voltage Apparatus, 2020, 56(11): 266-274.
- [5] 陈志平,邱太洪,李国伟,等. XLPE 电缆终端耐压局放方法研究及实际故障诊断案例分析[J].高压电器,2015,51(2):73-77.
CHEN Zhiping, QIU Taihong, LI Guowei, et al. Study of partial discharge detection method of XLPE cable terminates during AC withstand voltage test and analysis of real fault diagnosis cases[J]. High Voltage Apparatus, 2015, 51(2): 73-77.
- [6] 罗翔,卞志文,林一泓. 12 kV 环网柜 T 型电缆终端绝缘界面爬电的原因分析[J].高压电器,2020,56(5):249-254.
LUO Xiang, BIAN Zhiwen, LIN Yihong. Analysis and research of creepage on the insulation interface of "T" type cable termination in 12 kV ring main unit[J]. High Voltage Apparatus, 2020, 56(5): 249-254.
- [7] 曹俊平,蒋愉宽,王少华,等. XLPE 电力电缆接头缺陷检测关键技术分析与展望[J].高压电器,2018,54(7):87-97.
CAO Junping, JIANG Yukuan, WANG Shaohua, et al. Analysis and prospect of defect detection key technology for XLPE power cable joints[J]. High Voltage Apparatus, 2018, 54(7): 87-97.
- [8] 谢晨,潘文霞,孙凯,等.基于多物理场的预置式(插拔式)海底电缆终端电场优化研究[J].高压电器,2020,56(1):135-140.
XIE Chen, PAN Wenxia, SUN Kai, et al. Research on optimization of the electric field of the pre-set(plug-and-pull)submarine cable based on multi-physical field[J]. High Voltage Apparatus, 2020, 56(1): 135-140.
- [9] 黄嘉明,胡欣欣,韦亦龙,等.一种基于红外图像的电缆终端异常发热自动诊断方法[J].广东电力,2020,33(3):103-110.
HUANG Jiaming, HU Xinxin, WEI Yilong, et al. An analysis method of infrared image for automatic diagnosis of abnormal heating of cable terminations[J]. Guangdong Electric Power, 2020, 33(3): 103-110.
- [10] 夏湛然,杨斌,郭浩然,等.电缆终端红外图像过热区域提取方法[J].电力科学与技术学报,2022,37(2):12-21.
XIA Zhanran, YANG Bin, GUO Haoran, et al. Extraction method of overheating regions in infrared images of cable terminations[J]. Journal of Electric Power Science and Technology, 2022, 37(2): 12-21.
- [11] 陈涛,姜雯,陈俊,等. 110 kV 电缆终端与 GIS 壳体放电分析与处理[J].电力与能源,2021,42(1):148-151.
CHEN Tao, JIANG Wen, CHEN Jun, et al. Analysis and treatment of 110 kV cable terminal and GIS shell discharge [J]. Power & Energy, 2021, 42(1): 148-151.

- [12] 周利军,邢立勳,白龙雷,等.基于多元非线性回归模型的XLPE电缆终端环形损伤故障特征[J].高电压技术,2021,47(9):3124-3133.
ZHOU Lijun, XING Limeng, BAI Longlei, et al. Fault characteristics of XLPE cable terminal ring damage based on multiple nonlinear regression model[J]. High Voltage Engineering, 2021, 47(9): 3124-3133.
- [13] 张鹏,齐波,李成榕,等.电力变压器油中溶解气体特性影响因素的量化分析[J].中国电机工程学报,2021,41(10):3620-3631.
ZHANG Peng, QI Bo, LI Chengrong, et al. Quantitative analysis of influence factors of dissolved gas characteristics in power transformer oil[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(10): 3620-3631.
- [14] 邓佳乐,孙辰昊,胡博,等.基于改进关联规则挖掘的变压器油中溶解气体分析模型[J].电力科学与技术学报,2022,37(3):165-172.
DENG Jiale, SUN Chenhao, HU Bo, et al. Evaluation model of the power transformer dissolved gas analysis based on the enhanced association rule mining algorithm[J]. Journal of Electric Power Science and Technology, 2022, 37(3): 165-172.
- [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.
- [16] WANG Quande, WANG Jingbo, LI Juanqin, et al. Reactive molecular dynamics simulation and chemical kinetic modeling of pyrolysis and combustion of n-dodecane[J]. Combustion and Flame, 2011, 158(2): 217-226.
- [17] CHENOWETH K, CHEUNG S, VAN DUIN A C T, et al. Simulations on the thermal decomposition of a poly(dimethylsiloxane) polymer using the ReaxFF reactive force field[J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(19): 7192-7202.
- [18] 曾奕凡,吴广宁,杨雁,等.基于分子模拟的硅绝缘油高温裂解及水分的影响机理研究[J].中国电机工程学报,2020,40(4):1369-1377.
ZENG Yifan, WU Guangning, YANG Yan, et al. Study on the pyrolysis mechanism of Silicon insulating oil and the influence of moisture on it based on molecular simulation[J]. Proceedings of the CSEE, 2020, 40(4): 1369-1377.
- [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.
- [20] 刘连池. ReaxFF 反应力场的开发及其在材料科学中的若干应用[D].上海:上海交通大学,2012.
LIU Lianchi. Development of ReaxFF reactive force field and several applications in materials science[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2012.
- [21] 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.
YAN Jiangyan, WANG Xuelei, LI Qingmin, et al. Molecular dynamics simulation on the pyrolysis of insulating paper[J]. Proceedings of the CSEE, 2015, 35(22): 5941-5949.
- [22] SONG Liang, ZHAO Fengqi, XU Siyu, et al. ReaxFF study on combustion mechanism of ethanol/nitromethane[J]. Fuel, 2021, 303(11): 121221.
- [23] 罗渝然.化学键能数据手册[M].北京:科学出版社,2005.
LUO Yuran. Experimental data of chemical bond energies[M]. Beijing: Science Press, 2005.
- [24] 绝缘油中溶解气体组分含量的气相色谱测定法:GB/T 17623—2017[S].2017.
Determination of component contents of gases dissolved in insulating oil by gas chromatography method: GB/T 17623—2017[S]. 2017.
- 刘宗杰(1983—),男,学士,从事智能电网研究(E-mail: 13863796307@163.com)。
- 王威(1988—),男,工学学士,从事配网不停电作业工作。
- 付珂(1988—),男,本科,工程师,主要从事配电自动化工作。
- 孔令明(1967—),男,工学学士,从事高压试验工作。
- 于永进(1980—),男,工学硕士,副教授,主要从事电力系统自动化方面的教学与科研工作。
- 李长云(1974—),男,工学博士,副教授,主要从事高压电气设备运行与故障诊断、能源互联网中绝缘技术的教学与科研工作(E-mail: sdlyee@sdust.edu.cn)。