

DOI: 10.12158/j.2096-3203.2026.01.015

基于分子动力学的天然气合成油中多元气体扩散特性

刘金凤¹, 陈贝贝¹, 张文乾¹, 李晓涵², 张翔³, 江军¹

(1. 南京航空航天大学(江苏省新能源发电与电能变换重点实验室), 江苏 南京 211106;

2. 国网江苏省电力有限公司电力科学研究院, 江苏 南京 211103;

3. 曼彻斯特城市大学, 英国 曼彻斯特 M15GD)

摘要:在电力变压器中,绝缘油由于老化、过热、放电等原因不断劣化,并伴随 H_2 、 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 等特征气体的产出,在油中发生不同程度的扩散。然而,由于气体结构和绝缘体系不同,天然气合成油(gas to liquid, GTL)中特征气体的扩散特征尚不明确,多气体分子之间的相互作用也不明晰。为揭示该扩散机理,文中利用分子动力学方法从微观层次上研究混合气体在静止 GTL 中的扩散行为。通过对比单一、二元、多元气体体系的扩散系数、运动轨迹、自由体积分数和相互作用能,分析混合气体加入对扩散的影响。结果表明,对于单一体系,气体在 GTL 中的扩散系数表现为: $H_2 >$ 烃类气体,且烃类气体的扩散系数与分子质量成反比,不同气体的扩散符合“空穴跳跃扩散理论”。对于二元体系,混合气体中气体分子的扩散作用具有协同效应,具体表现为不同气体分子之间的斥力作用。同时,混合气体的加入使得 CH_4 和 H_2 的相互作用能分别降低 9.21、3.76 kJ/mol; H_2 和 CH_4 自由体积分数分别增加了 27.5%和 113.7%,进而增加气体运动空间,削弱 GTL 对气体的束缚作用,提高气体扩散系数。明确 GTL 油中气体扩散特征将有利于电力变压器的故障诊断。

关键词:天然气合成油(GTL);特征气体;分子动力学模拟;扩散系数;相互作用能;自由体积

中图分类号:TM855

文献标志码:A

文章编号:2096-3203(2026)01-0154-10

0 引言

油浸式变压器作为电网中的关键电力设备之一,在保障电力系统安全可靠运行方面起至关重要的作用^[1-5]。绝缘油作为油浸式变压器内部绝缘系统的重要组成部分,承担绝缘、冷却和灭弧等功能。然而,由于变压器内部绝缘油的老化、频繁过热和放电等故障时有发生,亟待继续提升绝缘油的品质和性能。传统的矿物油存在燃点低、防火性能差等问题,难以满足绝缘油在安全、环保和可持续发展方面的需求^[6-7]。相比之下,由天然气转化而来的天然气合成油(gas to liquid, GTL)具有纯度高、散热性好以及不含腐蚀性硫化物等优点,逐渐在 220 kV 及以下电压等级的电力设备中得到应用,并取得了良好的效果^[8-9]。

变压器矿物绝缘油在电热故障条件下会发生裂解,产生 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_2H_2 等特征气体^[10-13],由于微观粒子热运动现象以及气体结构、分子质量等方面的差异,气体分子在绝缘油中会发生不同程度的扩散^[14]。GTL 与矿物油组成元素相同,区别在于烃种类比例不同,因此 GTL 在电热故障下也会产生与矿物油同样种类的特征气体。目

前,气体在油中的扩散研究主要基于分子模拟方法,通过微观角度分析物质的扩散过程,解释分子在模拟体系中的扩散机理。

如今,基于气体分子扩散的研究主要有数值法、实验法和分子模拟仿真。数值法和实验法基于宏观实验分析分子气体扩散行为,不可控因素较多,误差相对较大^[15-16]。近年来,分子模拟方法在气体分子扩散领域得到广泛应用。文献[17]运用分子动力学方法研究不同特征气体在山茶籽绝缘油中的扩散行为。实验分析了不同温度下气体分子的扩散系数与相对分子量之间的关系,并发现随着温度的升高,气体分子的扩散系数增大。文献[18-19]则研究混合油中水分子的扩散行为。随着植物油占比的增加,水分子扩散系数逐渐降低,从而抑制油中“电桥”的形成,使混合油的绝缘性能提升。文献[20]分别在绝缘油和绝缘纸两种体系中研究 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、 C_2H_2 7种小分子气体的扩散行为,解释了两种体系中扩散系数差异的机理。文献[21]研究氮气在溴化丁基橡胶中的扩散行为,发现气体的扩散主要发生在自由体积中,并且扩散过程符合“空穴跳跃扩散理论”。

然而,上述研究仅分析不同单一气体分子在体系中的扩散行为,并未考虑不同气体相互作用对扩散行为的影响。基于此,国内外学者开展了相关研究。文献[22]研究不同气体分子在煤结构中的扩

收稿日期:2025-06-11;修回日期:2025-08-18

基金项目:江苏省自然科学基金资助项目“电、热混合故障下气制绝缘油产气及扩散机理研究”(BK20220218)

散行为, 通过分子模拟仿真的方法得出, 不同气体分子间存在一定的相互作用, 从而影响扩散运动。文献[23]采用类似方法研究油气环境下不同气体在聚偏氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)中的渗透和扩散行为, 结果表明不同气体之间具有相互促进作用, 进而增加气体的扩散行为。同样地, 文献[24]研究 CH_4 在干酪根中吸附扩散特性, 通过对比分析的方法得出 CO_2 会抑制 CH_4 的吸附、促进 CH_4 的扩散。然而, 上述模拟研究主要针对化学材料等固体体系, 气体分子在变压器绝缘油体系中的研究甚少, 作用机理也尚未进行深入研究。

针对以上问题, 文中基于 GTL 变压器绝缘油组成成分, 分别构建单一、二元以及多元混合体系模型, 在此基础上开展扩散分子动力学仿真模拟。通过与单一体系模型的扩散系数对比, 利用扩散轨迹、自由体积和相互作用能等角度表征不同气体分子相互作用对扩散的影响。最后, 对多元混合气体模型扩散系数的大小进行对比, 验证仿真结果的准确性。文中对单一和混合气体扩散行为的研究、各气体成分扩散速度差异的量化有助于分析变压器故障溶解气体。

1 模型搭建与动力学模拟

文中采用分子动力学方法在 Materials Studio (MS) 软件中完成 GTL 分子的建模、结构优化以及分子动力学模拟过程。

1.1 气体小分子与 GTL 建模

变压器发生电热故障时, 矿物绝缘油会发生裂解, 主要产生如下小分子气体:

(1) 烃类气体, 主要有甲烷(CH_4)、乙炔(C_2H_2)、乙烯(C_2H_4)及乙烷(C_2H_6);

(2) H_2 。其中, 烃类气体和 H_2 含量与变压器内部的不同等级故障有关。文中针对单一和混合气体在 GTL 绝缘油中扩散的差异, 主要构建 CH_4 和 H_2 单一气体及 CH_4/H_2 混合体系的扩散模型。

文中采用壳牌 GTL 基础绝缘油作为建模参考对象, 其具有高燃点、高闪点且无毒等优点, 且内部分子基本不含有芳香环结构[25]。实质上, GTL 为加氢异构非环烷基变压器油, 主要由链烃和环烷基组成, 并以 16 烷居多, 其各自在绝缘油中所占的质量分数如表 1 所示。忽略芳香烃分子结构, 链烃 $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ 含量: 环烷基 $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ 含量为 93:7, 加氢工艺即为通过芳香烃加氢变为环烷基, 改善芳香烃的致癌作用; 而异构即为将正构烷烃进行异构化变为支链, 改善其低温性能。因而通过链烃和环烷基的侧

链加烷基模拟该特殊的分子结构, 如图 1 所示。

表 1 GTL 基础油的成分组成
Table 1 Composition of GTL base oils

烃种类	烃组成	组分比例/%
饱和烃	链烷烃	93.0
	总环烷烃	6.7
芳烃	单环	0.3
	双环	0
	三环	0
	多环	0

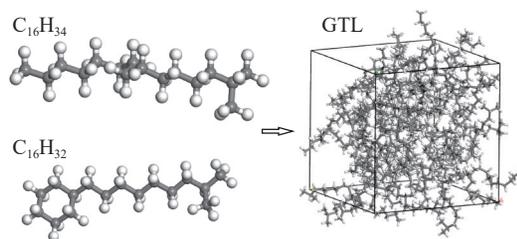


图 1 GTL 分子结构模型

Fig.1 Model of GTL molecular structure

为研究不同气体分子在 GTL 中的扩散特性, 利用 Amorphous Cell (AC) 模块构建不同气体分子扩散模型, 将油模型中的气体分子记为 $\text{C}_x\text{H}_y/\text{H}_2$ 。由于小分子气体的个数对扩散系数的影响较大, 随着小分子气体个数的增加, 有效扩散空间减小, 扩散系数不断降低, 而较少的小分子个数均方位移(mean square displacement, MSD) 曲线较为波折, 线性拟合度较差, 不足以表征体系扩散能力[18]。该体系选择 10 个气体小分子进行研究, 进而表征不同小分子气体的扩散特征及机理。即每个模型体系中含有的分子个数比例为 $\text{C}_{16}\text{H}_{34} : \text{C}_{16}\text{H}_{32} : \text{C}_x\text{H}_y/\text{H}_2 = 93 : 7 : 10$, 对于多元混合气体的研究, 不同特征气体的个数相同。以甲烷体系模型为代表, 其扩散模型如图 2 所示。

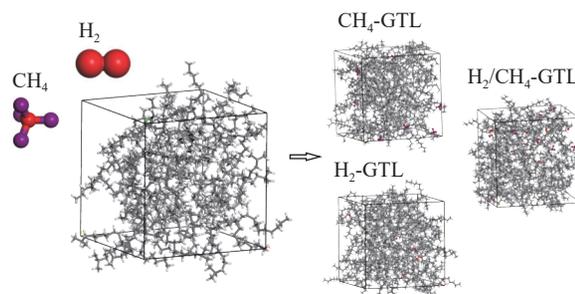


图 2 小分子气体的扩散模型

Fig.2 Diffusion models for small molecule gases

1.2 分子动力学模拟

鉴于 AC 模块建模基于蒙特卡洛算法[26], 体系初始能量较高。因此, 在进行分子动力学计算之

前,需要进行结构弛豫。该过程包括几何优化和退火循环处理,旨在使单元结构更加松弛,从而达到更稳定的状态。为使体系达到平衡状态,且理化性质更接近于真实材料,继续对最后一帧结构进行动力学模拟,依次进行 500 ps 的 NVT 正则系统和 1 000 ps 的 NPT 恒温恒压系统作用。此时,系统模型能量达到稳态,且密度接近真实情况。模拟中采用了适用于有机化合物和聚合物的 COMPASS 力场。目标温度设定为 343 K,并采用 Nose 法进行温度控制,采用 Berendsen 法进行压力控制。此外,采用 Ewald 和 Atom-based 方法计算静电作用和范德华作用。初始速度服从玻尔兹曼随机分布。模拟过程中采用周期性边界条件,并借助 MS 分子模拟软件包完成,部分数据提取则由自编程序完成,分子动力学模拟过程如图 3 所示。

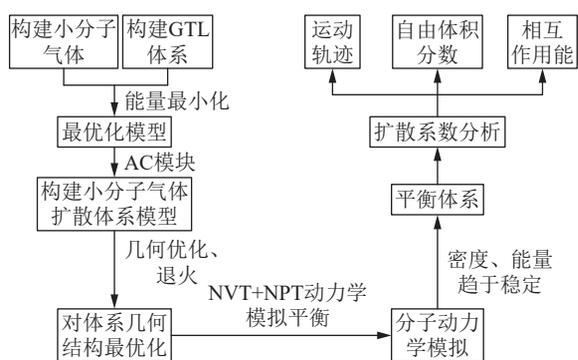


图 3 分子动力学模拟过程

Fig.3 Process of molecular dynamics simulation

2 计算结果分析

2.1 单一气体分子扩散行为分析

2.1.1 气体分子的扩散系数

MSD 曲线通常用于描述小分子气体的扩散行为及运动状态,表示粒子在 t 时刻的位置与初始位置的平均距离。MSD 可表示为:

$$M = |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \quad (1)$$

式中: $\mathbf{r}_i(t)$ 、 $\mathbf{r}_i(0)$ 分别为粒子 i 在 t 时刻和初始时刻的位置向量。

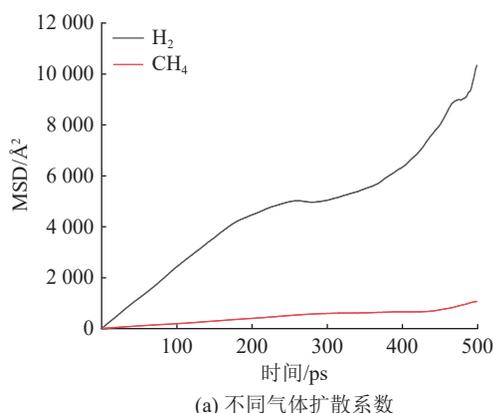
扩散系数为表征物质扩散性能的关键参数,扩散系数越大,表明体系中粒子随时间运动的能力越强。由 Einstein 关系式得到气体的扩散系数 D 为:

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

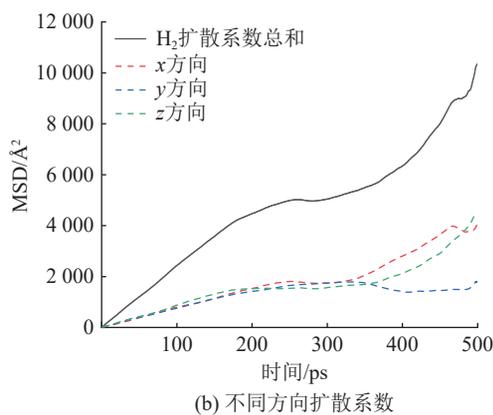
式中: N 为体系中扩散分子的数目; a 为 MSD 曲线拟合直线的斜率。

343 K 时,不同小分子气体的 MSD 如图 4 所示。MSD 随时间变化表现出较好的线性关系,表明扩散系统处于正常扩散状态,而末端出现杂乱波

动,这主要由于软件本身算法的局限性。随着模拟时长的增加,各分子的位移不断进行迭代,使得计算误差不断增加。因此通过 MSD 计算扩散系数时,选取线性较好的部分以保证扩散系数的准确性。不同气体分子的扩散系数大小关系表现为: $H_2 > CH_4$,小分子气体的油中扩散系数与分子量成反比,且 H_2 的扩散系数要远大于烃类小分子气体,这可能与 H_2 分子的结构大小和扩散体系的相互作用等因素有关。该仿真结果与文献[20]和文献[27]中研究气体在传统变压器矿物油中的扩散规律高度一致。另外, H_2 气体分子的 MSD 在 x 、 y 、 z 方向的斜率相近,表明气体在绝缘油体系中的扩散是各向同性的。



(a) 不同气体扩散系数



(b) 不同方向扩散系数

图 4 不同气体和不同方向的扩散系数

Fig.4 Diffusion coefficients for different gases and different directions

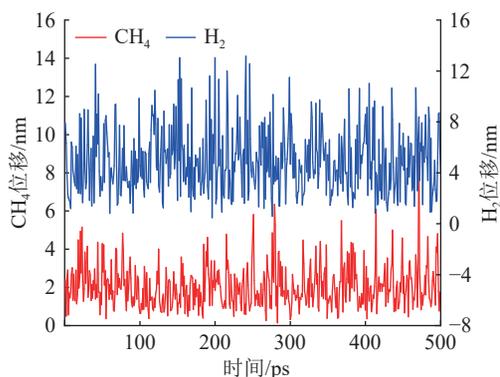
2.1.2 气体分子的位移与轨迹

为更准确地描述不同小分子气体的扩散运动,利用分子位移和时间的关系表征其跃迁过程,可通过跟踪每个分子随时间的位置变化实现。通常,可以计算每个分子在每个时间步长内的位移,然后将这些位移值与时间关联,以揭示分子在空间中的运动方式和速率。通过分析分子的跃迁行为,可以更深入地理解气体分子的扩散机制和动力学特性。

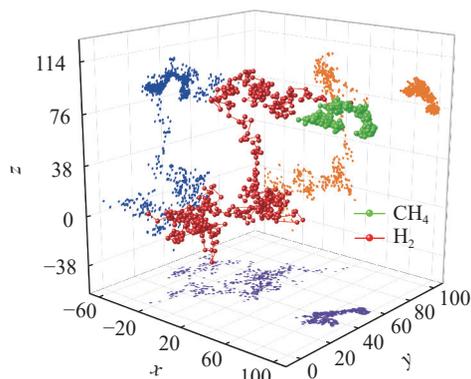
$$d(t) = \sqrt{|\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2} \quad (3)$$

式中: $d(t)$ 为 t 时刻分子相对于初始坐标的位移; $\mathbf{r}(t)$ 、 $\mathbf{r}(0)$ 分别为分子在 t 时刻和初始时刻的空间位移矢量。

对不同气体在 GTL 体系中扩散的轨迹进行模拟, 图 5 (a)、(b) 给出不同气体分子位移-时间曲线和三维运动轨迹。可以看出, 随模拟时间的增加, 小分子气体的位移不断变化, 且每次位移出现较大的变化都意味着小分子气体的一次“空穴”间的跃迁。大分子量烃类气体 CH_4 基本未发生跃迁, 仅在原位置附近呈现小范围的振动; 而小分子量气体 H_2 则发生多次跃迁, 且偏离原位置较大距离。由此可以看出, 小分子气体的扩散能力更大, 即油对小分子气体的束缚作用要远小于对其他大分子量烃类气体的作用。



(a) 扩散位移-时间曲线



(b) 三维运动轨迹

图 5 不同气体分子运动轨迹

Fig.5 Trajectories of different gas molecules

同时, 气体分子的扩散符合“空穴跳跃扩散理论”^[21]。即在一般情况下, 气体分子在一个“空穴”中进行小范围的运动; 随着时间的推移, 当获得的能量累积到足以克服体系之间的束缚时, 气体分子便发生跨“空穴”的跃迁, 从而扩大运动范围。

2.2 二元气体扩散行为分析

2.2.1 气体分子在绝缘油中的 MSD

变压器绝缘油在故障过程中会产生多种小分

子气体, 这些气体在绝缘油中发生不同程度的扩散。同时, 小分子气体之间由于结构、分子质量不同等因素会产生相互作用, 影响气体的扩散行为。为更加明确气体分子间相互作用对扩散的影响, 结合三比值验证法, 在单组分气体模型的基础上构建 CH_4/H_2 二元混合气体体系进行对比, 进一步分析分子间的竞争或协同效应。二元体系中不同小分子气体的 MSD 如图 6 所示, 可以看出, CH_4 和 H_2 的扩散能力均有一定程度的提升, 且 H_2 的扩散系数仍大于 CH_4 。混合气体体系中气体的扩散系数大于单一气体体系中气体的扩散系数, 说明混合气体的加入减小了分子间的相互作用力, 削弱了系统对气体的束缚能力, 促进了小分子气体在 GTL 中的扩散运动, 即气体分子在 GTL 绝缘油中的扩散具有协同效应^[22]。

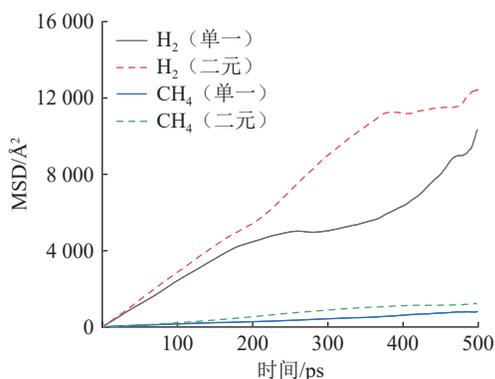


图 6 气体分子在绝缘油中的 MSD

Fig.6 MSD of gas molecules in oil

2.2.2 气体分子的质心轨迹

为更直观地描述二元混合体系中不同气体分子相互作用对扩散行为的影响, 通过 Perl 脚本编程, 提取小分子气体在不同体系中的质心轨迹进行分析, 如图 7 所示。从气体分子分布空间区域可以看出, 在同一 GTL 体系中, H_2 的扩散区域要大于 CH_4 , 且分布更为均匀。相比于单一气体, 二元混合体系中气体扩散区域变大, 进而印证了前文所说的混合气体的加入增加了气体的扩散系数。

2.3 扩散机理解释

为表征不同分子在 GTL 中的扩散机理, 现从自由体积分数和相互作用能两方面进行阐释。

2.3.1 气体分子自由体积

介质的自由体积是影响小分子扩散行为的重要因素, 可以为绝缘油高分子链的构象调整和小分子的扩散提供空间。根据 Fox 和 Flory 的自由体积理论, 占有体积 V_0 与自由体积 V_f 共同构成聚合物的体积 V_t ^[28]。自由体积为小分子气体的扩散行为

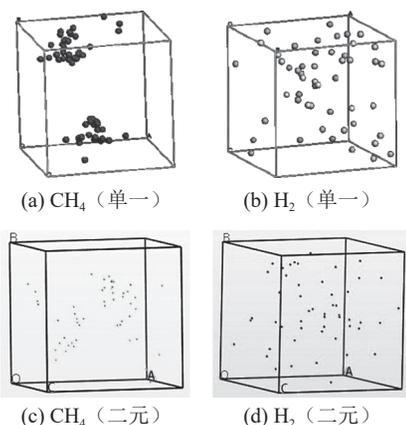


图7 不同体系分子质心轨迹

Fig.7 Mass center curves of molecules in different systems

提供了路径和运动空间,因此通过自由体积分数可以表征不同小分子气体的扩散运动。

自由体积是相对的,即在同一介质中,不同大小的小分子对应的自由体积不同,自由体积大小一般取决于小分子的性质和尺寸。其中,范德华半径 R_{vdw} 描述相邻两个原子之间的距离和相互作用范围,反映分子在空间中的大小,可以用来衡量不同特征气体的尺寸。因此为求各特征气体在绝缘油中的自由体积,文中采用硬球探针法获取不同特征气体的 R_{vdw} ,进而计算不同扩散体系模型的自由体积,分析不同小分子气体扩散行为的差异。

图8为不同气体的自由体积分布。结果显示, H_2 的自由体积分数大于 CH_4 ,这意味着 H_2 具有更多自由运动的空间用于分子间的扩散。表2为不同气体的自由体积分数计算结果。可以看出,混合气体的加入使得 H_2 和 CH_4 的自由体积分数分别增加了27.5%和113.7%,从而扩大气体的运动空间,提高气体的扩散系数。

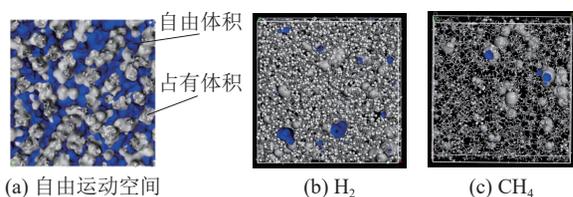


图8 不同气体自由体积分布

Fig.8 Free volume distribution of different gases

表2 不同气体自由体积分数

Table 2 Fractional free volume of different gases

体系	气体种类	$R_{vdw}/\text{Å}$	自由体积分数
单一	CH_4	2.56	0.73
	H_2	1.94	3.05
二元	CH_4	2.56	1.56
	H_2	1.94	3.89

2.3.2 气体分子与 GTL 的相互作用能

特征气体分子在绝缘油中进行扩散时,体系之间会产生相互作用,这种相互作用会束缚小分子的运动,进而影响扩散行为^[29-31]。不同物质之间的相互作用能可通过式(4)计算得到。

$$E = E_{total} - (E_A + E_B) \quad (4)$$

式中: E 为相互作用能; E_{total} 为整个体系的总势能; E_A 、 E_B 分别为物质A与B的势能,均属于单点能。当相互作用能 E 为正值时,表示物质间的作用力为斥力;反之,当 E 为负值时,表示物质间的作用力为引力,且 E 的绝对值越大,作用力越强。

另外, E_e 为气体分子与绝缘油之间的静电相互作用能,用于描述带电粒子之间的相互作用; E_v 为两者之间的范德华相互作用能,用于表征非极性分子或原子之间的相互作用。这两种非键相互作用为势能中主要作用的项,体系之间的相互作用能 E 主要由静电相互作用能 E_e 和范德华相互作用能 E_v 组成。因此,通过建立静电相互作用能与范德华相互作用能随时间的变化关系可以表征气体分子与油的极性特征。图9为不同分子气体静电能和范德华能随时间变化的关系,可以看出绝缘油气体体系中的相互作用随时间变化在一个数值范围内波动,表明体系扩散运动已达到稳定状态,该条件下计算的数值可靠。同时,不同气体分子与绝缘油间的相互作用不同,具体表现为: $CH_4 > H_2$,这主要是因为 H_2 分子质量更小、包含原子数量较少,相对来说,体系对其束缚能力较弱,因而相互作用较小,更易于分子的扩散运动。

为量化二者之间的关系,表3给出了气体分子与GTL不同种类相互作用能的统计平均值。相较于而言,体系间的相互作用主要表现为范德华能,这表明气体绝缘油体系是非极性的。

为表征二元混合气体对扩散行为的影响,图10给出不同体系气体的相互作用分布,可以看出混合气体的加入削弱了GTL对小分子气体的作用力。表4为 CH_4/H_2 体系相互作用能,可以看出混合气体的加入使得 CH_4 的相互作用能降低9.21 kJ/mol, H_2 的相互作用能降低3.76 kJ/mol,同时小分子气体间表现为斥力,进而促进了小分子气体的扩散。

综上,绝缘油对小分子气体的束缚作用受到气体分子自由体积分数和相互作用能两种因素的制约,气体分子量的增大使得分子在扩散体系中的自由体积分数减小,相互作用能增加,两者的共同束缚作用导致大分子气体的扩散能力小于小分子气体。混合气体的加入增加了自由体积空间,同时减

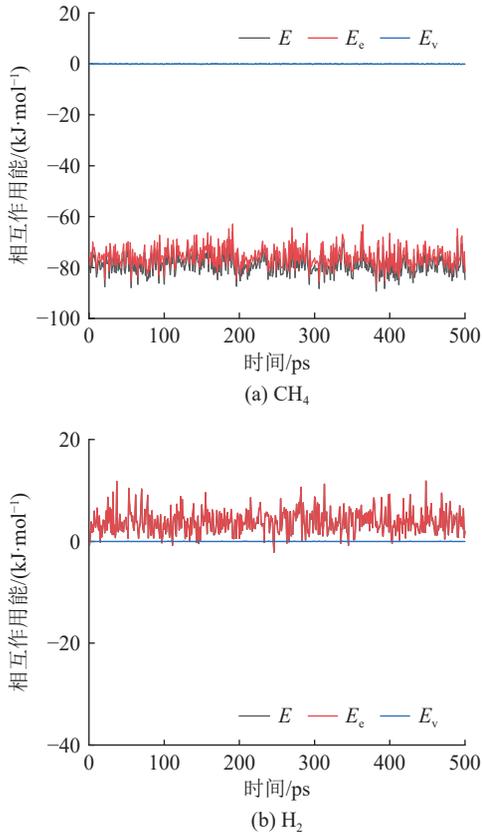


图9 不同气体静电能和范德华能分布
Fig.9 Static energy and van der waals force distribution of different gases

表3 不同气体相互作用能

Table 3 Interaction energy of different gases 单位: kJ/mol

气体种类	E	E_c	E_v
H ₂	3.79	-4.12×10^{-5}	3.87
CH ₄	-78.74	-0.05	-75.84

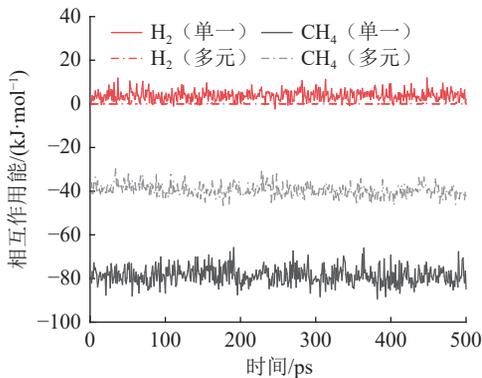


图10 不同体系气体相互作用分布
Fig.10 Interaction distribution of gases in different systems

小了小分子气体与GTL之间的相互作用能, 两因素共同影响下提高了小分子气体的扩散系数。

同理, 对于其他二元气体模型, C₂H₂/C₂H₆和C₂H₄/C₂H₆的扩散系数与时间的关系如图11所示。

表4 CH₄/H₂体系相互作用能
Table 4 Interaction energy of CH₄/H₂ systems

体系	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$		
	CH ₄	H ₂	CH ₄ /H ₂
单一	-48.74	3.79	
二元	-39.53	0.03	1.92

与CH₄/H₂结果类似, 其他气体的加入扩大了气体的运动空间, 同时, 体系之间的相互作用能减小, GTL对分子的束缚能力减弱, 进而增加了扩散系数, 促进了气体的扩散运动。在加入其他气体前后, 不同气体分子体系在GTL中的扩散如图12所示。无论何种二元体系, 不同气体的加入均会增加扩散路径和扩散空间, 使得自由运动范围扩大, 扩散性更加显著。

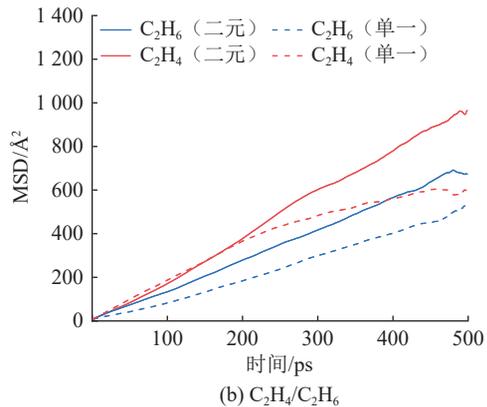
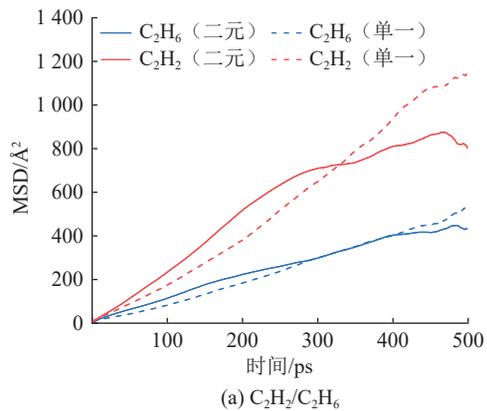


图11 C₂H₂/C₂H₆和C₂H₄/C₂H₆在油中的MSD
Fig.11 MSD of C₂H₂/C₂H₆ and C₂H₄/C₂H₆ gas in oil

为表征二元气体模型C₂H₂/C₂H₆和C₂H₄/C₂H₆的扩散机理, 基于篇幅限制, 选取分子体系间的相互作用能进行分析。对于C₂H₂/C₂H₆体系模型, 混合气体的加入使得C₂H₂和C₂H₆相互作用能分别降低0.77 kJ/mol和1.93 kJ/mol, 如表5所示; 对于C₂H₄/C₂H₆体系模型, 混合气体的加入使得C₂H₄和C₂H₆相互作用能分别降低2.75、4.55 kJ/mol, 如表6所示。因此, 与CH₄/H₂结论类似, 其他气体的加入

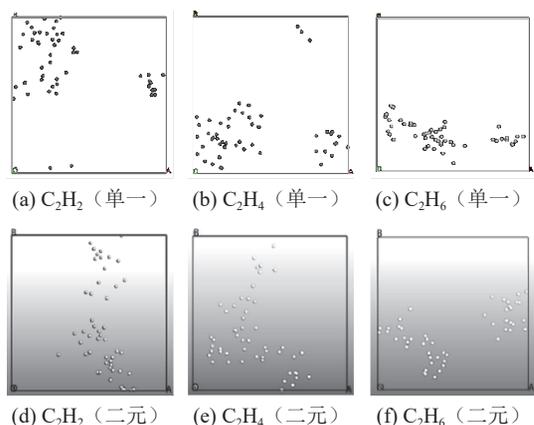


图 12 不同体系模型分子运动轨迹
Fig.12 Trajectories of molecular motion in different system models

增加了气体的运动空间。同时,体系之间的相互作用能减小, GTL 对分子的束缚能力减弱。另外可以发现,对于单一体系,相互作用能大小(绝对值)依次为 $H_2 < CH_4 < C_2H_2 < C_2H_4 < C_2H_6$, 表现出与分子本身相对摩尔质量成正比的规律。

表 5 C_2H_2/C_2H_6 体系相互作用能
Table 5 Interaction energy of C_2H_2/C_2H_6 systems

体系	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$		
	C_2H_2	C_2H_6	C_2H_2/C_2H_6
单一	-52.76	-64.36	
二元	-51.99	-62.43	-0.82

表 6 C_2H_4/C_2H_6 体系相互作用能
Table 6 Interaction energy of C_2H_4/C_2H_6 systems

体系	$E/(kJ \cdot mol^{-1})$		
	C_2H_4	C_2H_6	C_2H_4/C_2H_6
单一	-59.60	-64.36	
二元	-56.85	-59.81	-1.22

2.4 合理性验证

为验证单一和二元体系模型仿真结果的合理性和准确性,建立多元混合体系模型,与单一和二元体系模型的扩散系数进行对比,进而说明其他气体加入对扩散的协同作用。文中建立 $C_2H_2/C_2H_4/C_2H_6$ 多元混合体系模型,不同体系扩散系数如图 13 所示。MSD 随时间变化表现出较好的线性关系,表明扩散系统处于正常扩散状态,但随着模拟时长的增加,各分子的位移不断进行迭代,计算误差不断增加,使得末端出现杂乱波动现象。因此,通过 MSD 计算扩散系数时,选取线性较好的部分,即前 300 ps,分析不同体系气体分子的扩散系数以保证结果的准确性。多元混合体系的气体扩散系数要大于单一气体,且随着混合气体组分的增多,扩散

效果增加更加显著。表 7 为不同体系模型下 C_2H_2/C_2H_6 气体自由体积分数。可以看出,混合气体的加入增加了气体的自由体积分数,分子自由运动空间随之扩大,从而提高了气体“空穴”跃迁的概率,扩散区域得以扩展,气体分子的运动轨迹也增加。

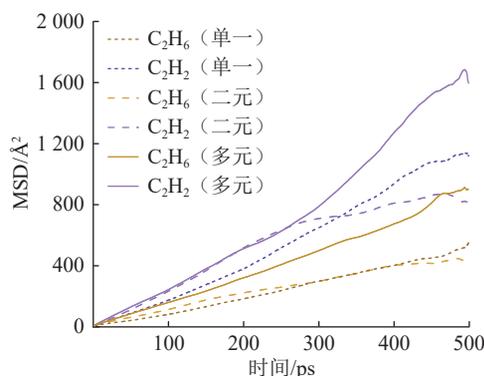


图 13 不同体系气体 MSD 对比
Fig.13 MSD comparison of gases in different systems

表 7 不同体系 C_2H_2/C_2H_6 自由体积分数
Table 7 C_2H_2/C_2H_6 free volume fractions of different systems

体系	气体种类	$R_{\text{av}}/\text{Å}$	自由体积分数
单一	C_2H_2	2.63	0.40
	C_2H_6	2.89	0.36
二元	C_2H_2	2.63	1.19
	C_2H_6	2.89	1.17
多元	C_2H_2	2.63	2.31
	C_2H_6	2.89	2.15

因此,混合气体的加入对气体扩散具有协同作用,不同气体分子的扩散会受其他气体的影响,表明气体之间存在一定的相互作用,从而影响彼此的扩散运动。这种相互作用可以在故障溶解气体的检测中提供参考和借鉴。通过了解不同气体之间的相互作用和扩散行为,可以更准确地评估绝缘油中的溶解气体类型和浓度,从而为电力设备的状态监测和故障诊断提供重要依据。

3 结论

为研究混合气体体系对各气体扩散系数的影响,文中利用分子动力学仿真分别对单一和混合气体体系在静止 GTL 中的扩散行为进行对比,各气体成分扩散速度差异的量化有助于理解特征气体比值的范围与变化规律。通过分析气体分子的扩散系数、运动轨迹、自由体积分数和相互作用能等,得到如下结论。

(1) 对于单一体系,气体在 GTL 中的扩散系数表现为: $H_2 >$ 烃类气体,烃类气体的扩散系数与分子

质量成反比。同时,不同气体的扩散符合“空穴跳跃扩散理论”。对于二元体系,气体分子在 GTL 中的扩散具有协同效应,具体表现为不同气体分子之间的斥力作用。

(2) 气体扩散机理可通过自由体积分数和相互作用能进行表征,气体扩散系数与自由体积分数成正比,与相互作用能成反比。同时,相互作用能越小,气体受到的束缚能力越小,进而使得气体更容易扩散。

(3) 相较于单一 CH_4 和 H_2 , CH_4/H_2 二元混合体系模型中混合气体的加入使得 CH_4 和 H_2 的相互作用能分别降低 9.21、3.76 kJ/mol; H_2 和 CH_4 自由体积分数分别增加 27.5% 和 113.7%,进而增加气体运动空间,削弱 GTL 对气体的束缚作用,提高气体扩散系数。

参考文献:

- [1] 张书琦,赵晓林,齐波,等. 直流和极性反转电压下石蜡基与环烷基变压器油纸界面电荷积聚特性及动态过程[J]. 电工技术学报, 2022, 37(3): 767-774, 792.
ZHANG Shuqi, ZHAO Xiaolin, QI Bo, et al. Interface charge accumulation characteristics and dynamic process of paraffine-base and naphthene-base transformer oils under DC and polarity reversal voltage[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2022, 37(3): 767-774, 792.
- [2] 崔彦捷,汲胜昌,祝令瑜,等. 机械应力对油浸绝缘纸板局部放电影响[J]. 电工技术学报, 2021, 36(12): 2659-2666.
CUI Yanjie, JI Shengchang, ZHU Lingyu, et al. Effect of mechanical stress on partial discharge of oil-impregnated press-board[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2021, 36(12): 2659-2666.
- [3] 王娜娜,栗文义,李小龙. 基于不均衡小样本 DGA 数据与改进 CatBoost 决策树的油浸式变压器故障诊断方法[J]. 电力系统保护与控制, 2024, 52(23): 167-176.
WANG Nana, LI Wenyi, LI Xiaolong. An oil-immersed transformer fault diagnosis method based on DGA unbalanced limited sample processing and improved CatBoost[J]. Power System Protection and Control, 2024, 52(23): 167-176.
- [4] 黄丰,郭淳,邱冰兵,等. 基于电磁-结构场的油浸式变压器振动特性及信号反演研究[J]. 电力科学与技术学报, 2025, 40(2): 276-286.
HUANG Feng, GUO Chun, QIU Bingbing, et al. Vibration characteristics and signal inversion of oil-immersed transformer based on electromagnetic-structural field[J]. Journal of Electric Power Science and Technology, 2025, 40(2): 276-286.
- [5] 罗智荣,黄丰,郭淳,等. 基于多物理场仿真的油浸式变压器振动特性分析及影响因素研究[J]. 智慧电力, 2024, 52(11): 48-55.
LUO Zhirong, HUANG Feng, GUO Chun, et al. Vibration characteristics analysis and influencing factors of oil-immersed transformer based on multi-physical field simulation[J]. Smart Power, 2024, 52(11): 48-55.
- [6] OOMMEN T V. Vegetable oils for liquid-filled transformers[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2002, 18(1): 6-11.
- [7] 宋浩永,黄青丹,陈于晴,等. 110 kV 环保型天然酯绝缘油变压器绕组的温度场分析[J]. 高压电器, 2024, 60(5): 117-123.
SONG Haoyong, HUANG Qingdan, CHEN Yuqing, et al. Temperature field analysis of windings of natural ester insulating oil-immersed transformer 110 kV environment friendly[J]. High Voltage Apparatus, 2024, 60(5): 117-123.
- [8] 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): 5373-5383.
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): 5373-5383.
- [9] 陆怡冰,李峰,周游,等. 雷电冲击电压下气制变压器油中流注放电发展机理研究[J]. 高压电器, 2023, 59(12): 130-137.
LU Yibing, LI Feng, ZHOU You, et al. Study on the streamer-discharge development mechanism in gas-made transformer oil under lightning impulse voltage[J]. High Voltage Apparatus, 2023, 59(12): 130-137.
- [10] LI D J, RAO X J, ZHANG L, et al. First-principle insight into the Ru-doped PtSe_2 monolayer for detection of H_2 and C_2H_2 in transformer oil[J]. ACS Omega, 2020, 5(49): 31872-31879.
- [11] LIAO Y M, ZHOU Q, HOU W J, et al. Theoretical study of dissolved gas molecules in transformer oil adsorbed on intrinsic and Cr-doped InP3 monolayer[J]. Applied Surface Science, 2021, 561: 149816.
- [12] WANG J C, ZHANG X X, LIU L, et al. Dissolved gas analysis in transformer oil using Ni-Doped GaN monolayer: a DFT study[J]. Superlattices and Microstructures, 2021, 159: 107055.
- [13] 谢醉冰,李欣,曾林平,等. Mn 掺杂 SnS 二维材料吸附变压器油中特征气体的机理研究[J]. 高压电器, 2024, 60(7): 182-190.
XIE Zuibing, LI Xin, ZENG Linping, et al. Research on adsorption mechanism of Mn-doped SnS two-dimensional materials towards dissolved gases analysis in transformer oil[J]. High Voltage Apparatus, 2024, 60(7): 182-190.
- [14] HU C L, YOU G H, LIU J Y, et al. Study on the mechanisms of the lubricating oil antioxidants: experimental and molecular simulation[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 324: 115099.
- [15] J. H. Arnold. Studies in diffusion[J]. Industrial & Engineering Chemistry, 1930, 22(10): 1091-1095.
- [16] ROE F C. Aeration of water by air diffusion[J]. Journal AWWA, 1935, 27(7): 897-904.
- [17] XIANG C M, ZHOU Q, LI J, et al. Comparison of dissolved

- gases in mineral and vegetable insulating oils under typical electrical and thermal faults[J]. *Energies*, 2016, 9(5): 312.
- [18] 赵曼卿, 张博, 李健飞, 等. 基于分子动力学仿真的混合油中水分子扩散行为及其介电常数研究[J]. *电工技术学报*, 2024, 39(3): 798-809, 900.
ZHAO Manqing, ZHANG Bo, LI Jianfei, et al. Influence of natural ester and mineral oil blending on the diffusion behavior of water molecules and the dielectric properties[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2024, 39(3): 798-809,900.
- [19] YIN F, TANG C, WANG Q, et al. Molecular dynamics simulations on the thermal decomposition of meta-aramid fibers[J]. *Polymers*, 2018, 10(7): 691.
- [20] 廖瑞金, 贡春艳, 周欣, 等. 基于分子动力学模拟的油纸绝缘系统中气体小分子扩散行为[J]. *高电压技术*, 2012, 38(9): 2373-2382.
LIAO Ruijin, GONG Chunyan, ZHOU Xin, et al. Diffusion behavior of gas molecules in oil-paper insulation system based on molecular dynamic simulation[J]. *High Voltage Engineering*, 2012, 38(9): 2373-2382.
- [21] 席彤彤, 张书槐, 李幸围, 等. 氮气在溴化丁基橡胶中渗透行为的分子模拟[J]. *高分子材料科学与工程*, 2022, 38(1): 115-122.
XI Tongtong, ZHANG Shuhuai, LI Xingwei, et al. Molecular simulation of nitrogen permeation behavior in bromobutyl rubber[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2022, 38(1): 115-122.
- [22] 王文才, 王鹏, 曹钊, 等. 气体分子在煤结构与煤矸石狭缝结构中的渗透扩散模拟[J]. *煤矿安全*, 2023, 54(11): 33-41.
WANG Wencai, WANG Peng, CAO Zhao, et al. Simulation of gas molecules permeation diffusion in coal structure and gangue slit structure[J]. *Safety in Coal Mines*, 2023, 54(11): 33-41.
- [23] 张学敏, 王品, 李厚补, 等. CH₄在PVDF中渗透行为及机理的分子模拟研究[J]. *中国塑料*, 2021, 35(3): 97-104.
ZHANG Xuemin, WANG Pin, LI Houbu, et al. Molecular simulation of permeation behavior and mechanism of CH₄ in PVDF[J]. *China Plastics*, 2021, 35(3): 97-104.
- [24] CHEN Cheng, GONG Liang, HUANG Shanbo, et al. Molecular simulation of CH₄/CO₂ adsorption and diffusion in kerogen II-A [C]// 6th Asian Symposium on Computational Heat Transfer and Fluid Flow. Madras, India. 2017.
- [25] 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 Shuqi, 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.
- [26] WANG X Y, RAHARJO R D, LEE H J, et al. Molecular simulation and experimental study of substituted polyacetylenes: fractional free volume, cavity size distributions and diffusion coefficients[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110(25): 12666-12672.
- [27] 潘旗. 基于分子动力学模拟的变压器油纸绝缘老化特性基础研究[D]. 徐州: 中国矿业大学, 2020.
PAN Qi. Basic research on aging characteristics of transformer oil paper insulation based on molecular dynamics simulation[D]. Xuzhou: China University of Mining and Technology, 2020.
- [28] 廖才波, 杨金鑫, 胡雄, 等. 基于油中溶解气体特征量筛选的变压器故障诊断方法[J]. *电力工程技术*, 2024, 43(1): 192-200.
LIAO Caibo, YANG Jinxin, HU Xiong, et al. Fault diagnosis method for transformers based on feature selection of dissolved gas in oil[J]. *Electric Power Engineering Technology*, 2024, 43(1): 192-200.
- [29] 周倩, 陈振伟, 张施令, 等. 基于密度泛函理论的油中溶解气体吸附分析[J]. *电力工程技术*, 2021, 40(1): 155-161.
ZHOU Qian, CHEN Zhenwei, ZHANG Shiling, et al. Dissolved gas in transformer oil absorption analysis based on density functional theory[J]. *Electric Power Engineering Technology*, 2021, 40(1): 155-161.
- [30] 李云鹏, 王靖瑞, 李庆民, 等. 不同含水率下电—热耦合应力对油纸绝缘界面小分子气体扩散特性的影响机制[J]. *高压电器*, 2023, 59(8): 12-21.
LI Yunpeng, WANG Jingrui, LI Qingmin, et al. Influence mechanism of electro-thermal coupling stress on diffusion characteristics of small molecule gas of oil paper insulating interface under different water content[J]. *High Voltage Apparatus*, 2023, 59(8): 12-21.
- [31] 王伟, 董文妍, 李芳义, 等. 升温过程中水在矿物油和纤维素界面扩散和聚集行为的分子模拟[J]. *电工技术学报*, 2019, 34(17): 3696-3704.
WANG Wei, DONG Wenyan, LI Fangyi, et al. Molecular simulation of the diffusion and aggregation of water at the interface between mineral oil and cellulose during temperature rising[J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2019, 34(17): 3696-3704.

作者简介:



刘金凤

刘金凤(2000), 女, 硕士在读, 研究方向为电力变压器状态监测与故障诊断(E-mail: liujf0618@163.com);

陈贝贝(2000), 女, 硕士在读, 研究方向为电力变压器状态监测与故障诊断;

张文乾(1997), 男, 硕士, 研究方向为电气设备状态检测与寿命预测。

Diffusion characteristics of multi-component gases in gas to liquid insulating oil via molecular dynamics analysis

LIU Jinfeng¹, CHEN Beibei¹, ZHANG Wenqian¹, LI Xiaohan², ZHANG Xiang³, JIANG Jun¹

(1. Nanjing University of Aeronautics and Astronautics (Jiangsu Key Laboratory of New Energy Generation and Power Conversion), Nanjing 211106, China; 2. State Grid Jiangsu Electric Power Co., Ltd. Research Institute, Nanjing 211103, China; 3. Manchester Metropolitan University, Manchester M15GD, United Kingdom)

Abstract: In power transformers, insulating oil deteriorates continuously due to aging, overheating, discharge, and other factors, accompanied by the production of characteristic gases such as H₂, CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, and varying degrees of diffusion within the oil. However, due to differences in gas structure and insulation systems, the diffusion characteristics of characteristic gases in gas to liquid (GTL) insulating oil are not yet clear, and the interactions among multiple gas molecules remain unclear. In order to elucidate this diffusion mechanism, this study employs molecular dynamics methods to investigate the diffusion behavior of mixed gases in stationary GTL insulating oil at the microscopic level. By comparing the diffusion coefficients, trajectories, free volume fractions, and interaction energies of single-component, binary, and multicomponent gas systems, the influence of mixed gas addition on diffusion is analyzed. The results indicate that for single-component diffusion systems, the diffusion coefficients of gases in GTL insulating oil exhibit the order: H₂ > hydrocarbon gases, and the diffusion coefficients of hydrocarbon gases are inversely proportional to molecular mass, with diffusion of different gases conforming to the "vacancy jump diffusion theory". For binary diffusion systems, the diffusion of gas molecules in mixed gas systems exhibits a synergistic effect, manifested by repulsive interactions between different gas molecules. Moreover, the addition of mixed gases reduces the interaction energy of CH₄ with GTL insulating oil by 9.21 kJ/mol and that of H₂ by 3.76 kJ/mol, respectively; the free volume fractions of H₂ and CH₄ increase by 27.5% and 113.7%, respectively, expanding gas movement space, weakening GTL's binding effect on gases, and increasing gas diffusion coefficients. Clarifying the diffusion characteristics of gases in GTL insulating oil will effectively serve the fault diagnosis of power transformers.

Keywords: gas to liquid (GTL); characteristic gases; molecular dynamics simulation; diffusion coefficient; interaction energy; free volume

(编辑 陆海霞)

(上接第 124 页)

Multi-modal adaptive photovoltaic power optimization and combination forecasting based on Q-Learning

WEI Zhichu^{1,2}, YANG Ping^{1,2}, ZHOU Qianyufan¹, CHEN Wenhao¹, WAN Siyang¹, CUI Jiayan¹

(1. School of Electric Power Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Guangdong Key Laboratory of Green Energy Technology, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: To address the challenges of high volatility and stochasticity in photovoltaic (PV) power series, a multi-modal adaptive PV power optimization forecasting model based on Q-Learning is proposed. The original PV power series are first decomposed into different submodalities using the variational mode decomposition algorithm optimized by the whale optimization algorithm. An integrated feature selection model is then employed to identify the most sensitive meteorological features for each submodal series. Four basic forecasting models: back propagation neural network, bidirectional long short-term memory, gated recurrent unit and temporal convolutional network, are constructed to predict the power sub-series. Given that different models exhibit varying forecasting abilities for sub-series with different frequency characteristics, Q-Learning is utilized to adaptively select the optimal combination of forecasting models for each modality. The final forecasting result is obtained by superimposing and reconstructing the forecasts of the different submodalities. The proposed model is validated using a high-resolution PV meteorological power dataset. The results demonstrate that the proposed multi-modal adaptive photovoltaic power optimization and combination forecasting based on Q-Learning achieved a 16.18% reduction in mean absolute error and a 17.00% reduction in mean squared error compared to the single model.

Keywords: whale optimization algorithm; variational mode decomposition; Q-Learning; power forecasting; combination model; photovoltaic (PV) power generation

(编辑 吴昊)