

# C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>O/N<sub>2</sub>与 C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>O/空气混合气体的 电晕放电分解产物分析

赵明月<sup>1,2</sup>, 韩冬<sup>1,2</sup>, 韩先才<sup>3</sup>, 颜湘莲<sup>4</sup>, 荣文奇<sup>1,2</sup>, 张国强<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学院电工研究所, 北京 100190; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;  
3. 国家电网有限公司, 北京 100031; 4. 中国电力科学研究院有限公司, 北京 100192)

**摘要:** SF<sub>6</sub> 气体引起的温室效应问题已不容忽视,近些年来 SF<sub>6</sub> 替代技术成为国内外专家学者的研究热点之一。3M 公司开发的 C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>O (C6-PFK) 的绝缘强度约为 SF<sub>6</sub> 气体的 2.5 倍,具有替代 SF<sub>6</sub> 气体的潜能,但其沸点较高,必须与缓冲气体混合使用。为探究 C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>O 混合气体的分解特性,本文进行了工频交流电晕放电实验,利用气相色谱质谱联用技术(GC-MS)定性检测和比较了 C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>O/N<sub>2</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>O/空气这两种混合气体的气体分解产物。检测结果表明,C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>O/N<sub>2</sub> 混合气体放电分解气体主要有 CO<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>4</sub>F<sub>10</sub>、C<sub>5</sub>F<sub>12</sub>、C<sub>6</sub>F<sub>14</sub>、CF<sub>3</sub>CN 和 C<sub>2</sub>HF<sub>5</sub>; C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>O/空气混合气体放电分解气体主要有 CO<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> 和 C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>F<sub>6</sub>;其中 CO<sub>2</sub> 的含量最高。

**关键词:** SF<sub>6</sub> 替代气体; C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>O/N<sub>2</sub>; C<sub>6</sub>F<sub>12</sub>O/空气; 电晕放电; 气相色谱质谱联用(GC-MS)

**DOI:** 10.12067/ATEEE1802026

**文章编号:** 1003-3076(2018)11-0001-08

**中图分类号:** TM835

## 1 引言

六氟化硫(SF<sub>6</sub>)具有优良的绝缘和灭弧性能,广泛应用于气体绝缘电气设备中。然而,作为化学性质高度稳定、高温室效应的绝缘介质,SF<sub>6</sub> 的全球温暖化潜能(Global Warming Potential,GWP)值约为 CO<sub>2</sub> 的 22800 倍,它在大气中的存活时间较长,并可不断地在大气中累积<sup>[1]</sup>。因此,1997 年《京都议定书》已明确将 SF<sub>6</sub> 气体列为全球限制使用的 6 种气体之一。电力行业的 SF<sub>6</sub> 气体使用量占据全球 SF<sub>6</sub> 气体总使用量的主要部分,其排放量也在全球 SF<sub>6</sub> 气体总排放量中占比最大<sup>[2,3]</sup>。随着电网建设规模的不断扩大,SF<sub>6</sub> 使用量和排放量也随之增加,SF<sub>6</sub> 气体产生的温室效应已成为不容忽视的全球性问题。为减少乃至杜绝 SF<sub>6</sub> 气体的使用,SF<sub>6</sub> 气体替代技术,即 SF<sub>6</sub> 混合气体替代技术和 SF<sub>6</sub> 气体完全替代技术,已逐渐成为电力系统的研究热点之一。但 SF<sub>6</sub> 与 N<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub> 等环保型气体的二元或三元混合气体,不能从根本上解决 SF<sub>6</sub> 气体引起的温室效应

问题。因此,寻找可以完全替代 SF<sub>6</sub> 气体的环保型绝缘介质得到了普遍关注和重视<sup>[4,5]</sup>。

近些年 C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、CF<sub>3</sub>I 等气体,因具有环境友好和优良的电气性能等特点,得到了广泛关注,国内外专家学者对这些气体展开了大量研究<sup>[6-8]</sup>。上海交通大学肖登明等通过实验和仿真的方法对 c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/N<sub>2</sub>、c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>/CO<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>I/N<sub>2</sub> 和 CF<sub>3</sub>I/CO<sub>2</sub> 混合气体替代 SF<sub>6</sub> 气体的可行性展开了研究<sup>[9-12]</sup>。西安交通大学李兴文等从理论上分析了 c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>、CF<sub>3</sub>I 与 CF<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>、空气等混合气体的绝缘性能<sup>[13,14]</sup>。中国科学院电工研究所张国强等对 c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 及其与 N<sub>2</sub> 的混合气体的局部放电、传热等特性展开了相关研究,提出 10%~20% c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 的混合气体具有替代 SF<sub>6</sub> 气体的可能性<sup>[15]</sup>。华北电力大学屠幼萍<sup>[16,17]</sup>、重庆大学张晓星<sup>[18,19]</sup> 对 CF<sub>3</sub>I/CO<sub>2</sub>、CF<sub>3</sub>I/N<sub>2</sub> 混合气体的击穿特性、局部放电特性以及分解特性进行了实验研究。虽然研究表明 c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 和 CF<sub>3</sub>I 具有良好的绝缘性能,但是这两种气体仍然没有得到推广使用的主要原因在于 c-C<sub>4</sub>F<sub>8</sub> 混合气

**收稿日期:** 2018-02-09

**基金项目:** 国家电网公司总部科技项目(B442GY170045)、国家自然科学基金项目(51477162)

**作者简介:** 赵明月(1993-),女,河北籍,博士研究生,研究方向为 SF<sub>6</sub> 气体替代技术、电力设备故障检测等;

韩冬(1975-),女,山东籍,副研究员,博士,研究方向为 SF<sub>6</sub> 气体替代技术、电力设备故障检测等(通讯作者)。

体和  $\text{CF}_3\text{I}$  混合气体在放电条件下会产生固体导电碳颗粒<sup>[20]</sup>和碘单质<sup>[16]</sup>,影响电力设备的长期绝缘性能和可靠性。由此可见,新型环保绝缘气体能否替代  $\text{SF}_6$  气体用于电力系统中,不仅要考虑电气性能,还要考虑分解特性。因此,有必要深入研究故障条件下新型绝缘气体的分解特性,这也是考察新型环保型绝缘气体是否具有替代  $\text{SF}_6$  气体可行性的的重要途径之一。

日前 3M 公司开发的氟化酮类化合物  $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$  (C5-PFK) 和  $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$  (C6-PFK),其 GWP 值大约与  $\text{CO}_2$  相当,绝缘性能分别为  $\text{SF}_6$  的 2 倍和 2.5 倍<sup>[21]</sup>。这类物质引起了研究人员的关注,并为  $\text{SF}_6$  替代技术提供了新思路。由于  $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$  和  $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$  具有较高的沸点,作为气体绝缘介质使用时必须与  $\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2$  或空气等缓冲气体混合,以降低液化温度。美国 ABB 公司着重研究了  $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$  与缓冲气体(空气或  $\text{CO}_2$ )的二元和三元混合气体的绝缘性能<sup>[21,22]</sup>,定性分析了  $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}/\text{CO}_2/\text{O}_2$  混合气体放电分解产物<sup>[23]</sup>,并研制了 22kV  $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$ /空气混合气体的开关柜<sup>[24]</sup>。西安交通大学李兴文<sup>[25]</sup>、荣命哲<sup>[26,27]</sup>理论分析了  $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$  及其混合气体的灭弧性能、电气强度和分解途径。目前的初步研究显示  $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$  和  $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$  在环保指标和电气强度方面具有替代  $\text{SF}_6$  气体的可能性<sup>[21,22,28]</sup>,但其分解特性和相容特性等能否满足电气设备长期运行的要求仍需进一步探索。

气体绝缘组合电器和气体绝缘输电管道等设备内部异物残留、金属突出物等缺陷会造成局部场强极度不均匀,从而引起局部放电<sup>[29,30]</sup>。局部放电不会马上引起绝缘击穿,但长时间的放电可能会进一步演化为严重故障,危害设备稳定运行。其中电晕放电是典型的局部放电缺陷之一,具有长期潜伏性特点。 $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$  在放电下会发生分解,且分解气体的种类及性质将直接影响到固体材料的相容性和介质的绝缘特性等。

为此,本文搭建了工频交流极不均匀场的电晕放电实验平台,借助气相色谱质谱联用(Gas Chromatography-Mass Spectrometry, GC-MS)技术定性分析和比较了  $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}/\text{N}_2$ 、 $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$ /空气混合气体在电晕放电下气体分解产物的种类及特点。这可为氟化酮类化合物分解特性及其相容性的研究做铺垫。此外,由于  $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$  与  $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$  的分子组成、分子结构和化学性质等极为相似,故也可为以后  $\text{C}_5\text{F}_{10}\text{O}$  混合气

体的分解特性研究提供参考。

2 实验模型及气体分解产物检测系统

2.1 实验条件

图 1 为模拟工频电晕放电的实验模型示意图。其中针电极材料为不锈钢,板电极材料为黄铜,针-板间距为 10mm,实验气室体积为 1.7L,气压为 0.2MPa。实验温度为  $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ ,环境空气相对湿度为 10%,施加电压 35kV,放电持续时间为 5h。

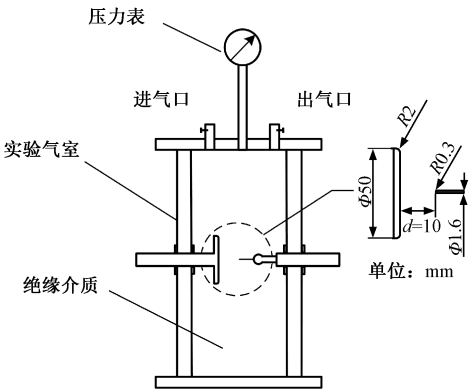


图 1 电晕放电模型示意图

Fig. 1 Schematic of corona discharge model

2.2 气体分解物检测方法

本文采用气相色谱质谱联用技术定性分析了  $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$  混合气体在电晕放电下的气体分解组分。实验所用的检测仪器为岛津 GCMS-QP2010 SE 气相色谱质谱联用仪,采用六通阀进样,六通阀体积为 250 $\mu\text{L}$ 。色谱柱为 Agilent GS-GasPro (30m  $\times$  0.32mm  $\times$  0 $\mu\text{m}$ ),选用纯度大于 99.999% 的氦气作为载气。质谱条件如下:电离方式为 EI 源,电离能量 70eV。色谱检测的具体参数见表 1。

表 1 色谱检测条件

Tab. 1 Separation conditions in gas chromatograph	
色谱条件	设置
载气流速	1.55mL/min, 35 $^\circ\text{C}$ 保持 18min
炉温	10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 直至 150 $^\circ\text{C}$ 保持 5min
注入室温度/ $^\circ\text{C}$	120
接口温度/ $^\circ\text{C}$	200
分离模式	Split
分流比	50:1

2.3  $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$  混合气体的液化温度

实验中所用的气体为  $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$  与  $\text{N}_2$  或空气的二元混合气体。其中,  $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$  纯度为  $>99.75\%$ ,  $\text{N}_2$  气体纯度为  $>99.999\%$ , 空气纯度为  $>99.99\%$ 。文献[31-33]中报道的  $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$  饱和蒸气压数据见表 2。

表 2  $C_6F_{12}O$  的饱和蒸气压Tab. 2 Saturated vapor pressure of  $C_6F_{12}O$ 

温度/℃	-15	20	25	100
饱和蒸气压/kPa	5.47	32.5	40.4	441.0

安托万公式(Antoine equation)是计算物质在各种温度下饱和蒸气压数值的简便公式,一般形式为<sup>[34,35]</sup>:

$$\lg P^{\text{vap}} = A - B/(T + C) \quad (1)$$

式中,  $T$  为温度(℃);  $P^{\text{vap}}$  为饱和蒸气压(kPa);  $A$ 、 $B$ 、 $C$  为 Antoine 常数。

由安托万公式可知,  $C_6F_{12}O$  的饱和蒸气压和温度之间的关系可以利用表 2 中的数据进行拟合得到。本文根据表 2 中的数据采用最小二乘法拟合得到的 Antoine 常数为:  $A=5.9975$ ,  $B=1063.9683$ ,  $C=217.2737$ 。

常温下  $C_6F_{12}O$  是液体, 可将  $C_6F_{12}O$  与缓冲气体混合, 降低混合气体的液化温度, 使其能够应用到实际工业中。若将  $C_6F_{12}O$ 、 $N_2$  和空气看作是理想气体, 则由道尔顿分压定律可知,  $C_6F_{12}O$  在其混合气体中的分压等于在相同温度下单独占整个容器产生的压力, 即

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(n_{C_6F_{12}O} + n_{N_2/\text{air}})RT}{V} \quad (2)$$

$$P = P_{C_6F_{12}O} + P_{N_2/\text{air}} = kP + (1 - k)P \quad (3)$$

式中,  $P$  为混合气体总压强;  $V$  为混合气体体积;  $n$  为气体的摩尔数;  $R$  为气体常数;  $k$  为  $C_6F_{12}O$  在混合气体中的比例; 下标  $C_6F_{12}O$ 、 $N_2/\text{air}$  分别代表两种气体的相应变量。由式(2)、式(3)可知, 通过控制  $C_6F_{12}O$  在混合气体中的分压就可以控制其在混合气体中的比例。

相同气压下,  $C_6F_{12}O$  比  $N_2$  或空气的液化温度高很多, 因此若将  $C_6F_{12}O$  气体、 $N_2$  和空气当作理想气体考虑, 则  $C_6F_{12}O$  混合气体的液化温度将由其中的  $C_6F_{12}O$  决定, 即  $C_6F_{12}O/N_2$ 、 $C_6F_{12}O$ /空气的液化温度将与  $C_6F_{12}O$  气体对应分压下的液化温度相同。

设  $C_6F_{12}O$  与缓冲气体在温度  $T_0$  时混合, 混合气体压力为  $P_0$ ,  $C_6F_{12}O$  气体在混合气体中的体积比为  $k$ , 此时  $T_m$ 、 $P_m$  为  $C_6F_{12}O$  混合气体液化时的温度和气压, 则  $T_m$  和  $P_m$  满足:

$$\lg P_m = 5.9975 - 1063.9683/(T_m + 217.2737) \quad (4)$$

$$\frac{P_m}{T_m} = \frac{kP_0}{T_0} \quad (5)$$

联立式(4)、式(5)可求得  $C_6F_{12}O$  任意混合比例、任意温度下的混合气体的饱和蒸气压。

图 2 给出了  $T_0 = 298\text{K}$ , 气压  $P_0$  分别为

0.1MPa、0.2MPa、0.3MPa、0.4MPa 和 0.5MPa 时,  $C_6F_{12}O$  的液化温度随其混合比例的变化情况。

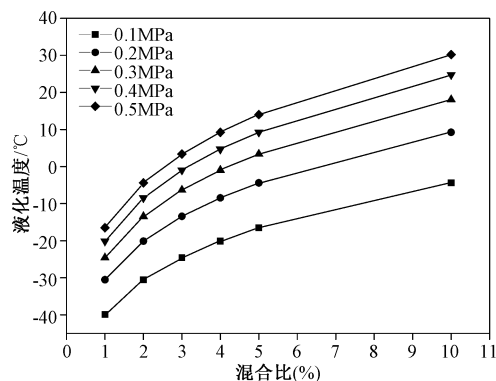


图 2  $T_0 = 298\text{K}$ 、 $P_0 = 0.1 \sim 0.5\text{MPa}$  时  $C_6F_{12}O$  混合气体的液化温度  $T_m$  随混合比  $k$  的变化

Fig. 2 Relationship of  $T_m$  as a function of  $k$  for  $T_0 = 298\text{K}$  and  $P_0 = 0.1 \sim 0.5\text{MPa}$

### 3 电晕放电下分解产物的定性分析

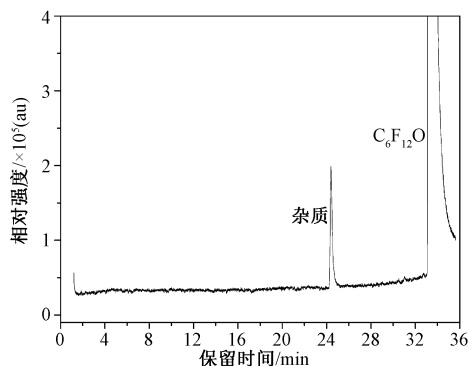
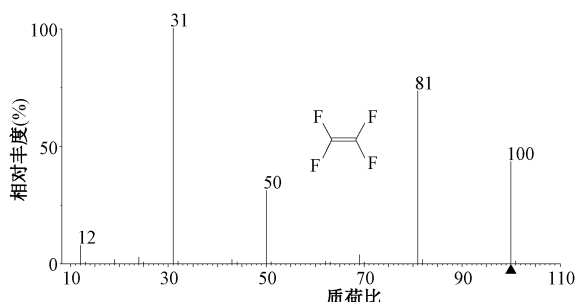
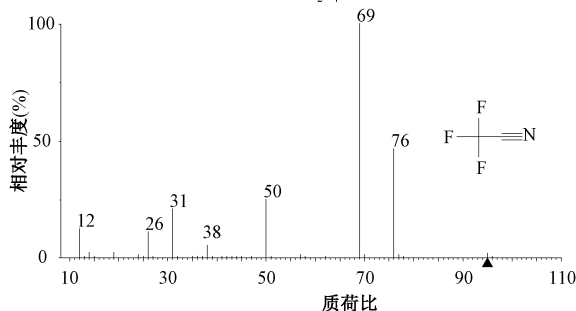
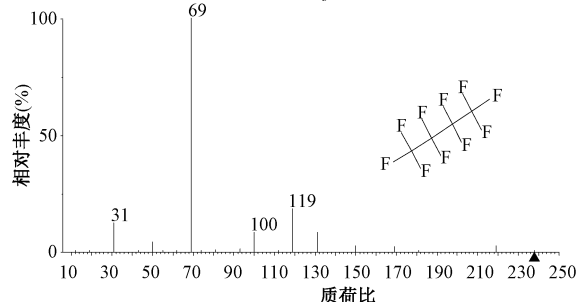
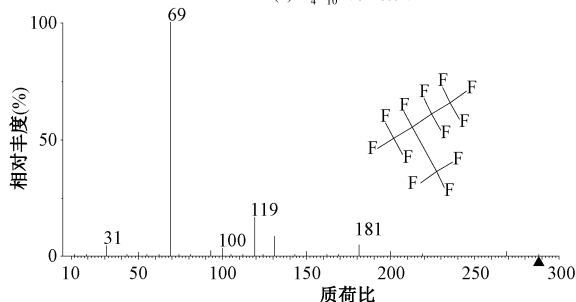
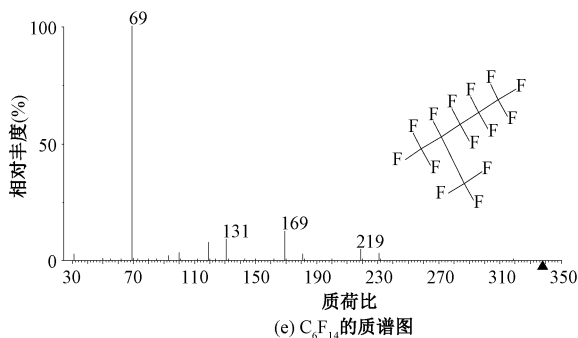
#### 3.1 实验方法

本文试验在常温下进行, 每次实验前将气室拆开展开用无水酒精彻底擦拭电极和气室内壁。组装完成后, 将实验气室抽真空 40min ~ 1h, 然后充入缓冲气体( $N_2$  或空气)静置 1h, 再次抽真空 40min ~ 1h, 整个过程反复 3 ~ 4 次, 充分清洗实验气室, 以排除杂质的影响。 $C_6F_{12}O$  常温下是液体, 每次实验前使用注射器将  $C_6F_{12}O$  液体注入到气室中, 然后按分压比充入缓冲气体( $N_2$  或空气)。为避免由于充气造成气体混合不均匀, 每次充入  $N_2$  或空气后, 将实验装置放置于室温下 24h 左右, 使气体充分混合。

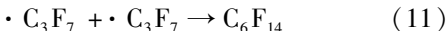
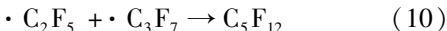
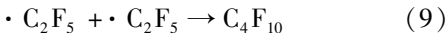
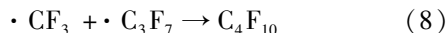
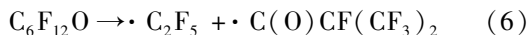
为保证实验数据的准确性, 在进行电晕放电前, 利用气相色谱质谱联用仪对实验前的  $C_6F_{12}O$  进行检测, 结果如图 3 所示。实验前在正常条件下,  $C_6F_{12}O$  中除了含有一种大分子的杂质外没有其他物质, 较为纯净。

#### 3.2 $C_6F_{12}O/N_2$ 混合气体的放电分解产物

通过对比  $C_6F_{12}O/N_2$  混合气体在 5h 电晕放电后的分解组分与配置的标准气体是否具有同一保留时间的相同物质的色谱峰, 可确定分解产物包括  $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $C_3F_6$  和  $C_2HF_5$  等化合物。此外, 通过查询和对比美国标准局(NIST)的质谱库数据库, 可以初步判断  $C_6F_{12}O/N_2$  混合气体放电之后的分解组分还包括  $C_2F_4$ 、 $CF_3CN$ 、 $C_4F_{10}$ 、 $C_5F_{12}$  和  $C_6F_{14}$ 。图 4 为这些分解组分所对应的标准质谱图。

图3  $C_6F_{12}O$  的色谱检测结果Fig. 3 Gas chromatograms analysis of  $C_6F_{12}O$ (a)  $C_2F_4$  的质谱图(b)  $CF_3CN$  的质谱图(c)  $C_4F_{10}$  的质谱图(d)  $C_3F_{12}$  的质谱图(e)  $C_6F_{14}$  的质谱图图4  $C_6F_{12}O/N_2$  放电分解组分对应的质谱图Fig. 4 Mass spectrum of by-products of  $C_6F_{12}O/N_2$  mixed gas after corona discharge

$C_6F_{12}O/N_2$  混合气体的色谱检测结果如图5所示。对比图3和图5可以看出,  $C_6F_{12}O/N_2$  混合气体在电晕放电后分解出多种气体, 绝大多数为全氟烃类气体,  $C_6F_{12}O$  分子放电分解生成  $C_2F_5$ 、 $C_3F_7$ 、 $CF_3$  等自由基, 这些自由基之间相互反应或者进一步分解, 最终生成  $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $C_3F_6$ 、 $C_4F_{10}$ 、 $C_5F_{12}$ 、 $C_6F_{14}$  等气体, 可能的反应方程式如式(6)~式(11)所示。另外,  $C_6F_{12}O/N_2$  混合气体在放电条件下还产生了  $CF_3CN$  毒性物质。文献[36]显示  $CF_3CN$  的半致死浓度(LC50)为大鼠吸入500ppm, 1h。按照《全球化学品统一分类和标签制度》(Globally Harmonized System of classification and labeling of chemicals, GHS)毒性分级标准,  $CF_3CN$  的急性吸入毒性为级别2, 吸入会致命, 实验时应佩戴呼吸保护装置<sup>[37]</sup>。



### 3.3 $C_6F_{12}O$ /空气混合气体的放电分解产物

通过比较放电分解组分中与标准气体相同出峰时间的色谱峰, 以及查询和对比 NIST 质谱数据库中的标准质谱图, 可以初步判断  $C_6F_{12}O$ /空气混合气体放电之后的分解组分包括  $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_2O_3F_6$ 、 $C_2F_4$ 、 $C_3F_8$  和  $C_3F_6$ 。

与  $C_6F_{12}O/N_2$  混合气体的分解组分相比较,  $C_6F_{12}O$ /空气增加了一种含 O 元素的物质—— $C_2O_3F_6$ , 图6给出了保留时间为 2.44min 的  $C_2O_3F_6$  的标准质谱图。 $C_2O_3F_6$  可能的生成原因是, 空气中



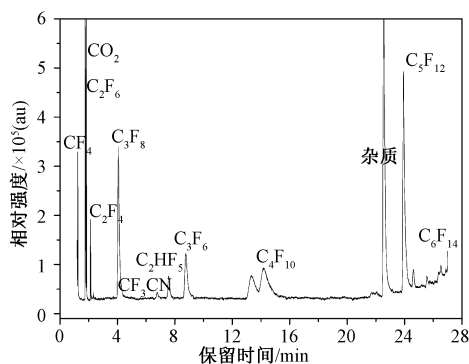
图5  $C_6F_{12}O/N_2$  混合气体放电分解组分散色谱图

Fig. 5 Gas chromatograms of by-products of  $C_6F_{12}O/N_2$  mixed gas after corona discharge

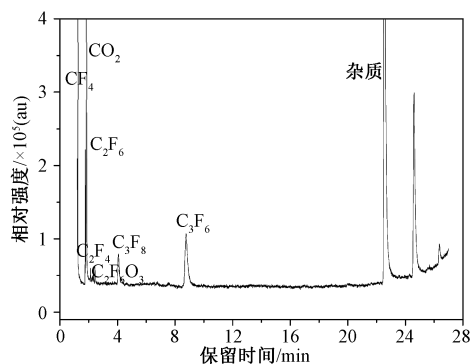
图7  $C_6F_{12}O$ /空气混合气体放电分解组分散色谱图

Fig. 7 Gas chromatograms of  $C_6F_{12}O$ /air mixed gas after corona discharge

的  $O_2$  在电晕放电下将会生成  $O_3$ ,  $O_3$  进一步再与  $CF_3$  自由基反应可生成  $C_2O_3F_6$ , 具体反应式如式 (12) 和式 (13) 所示:

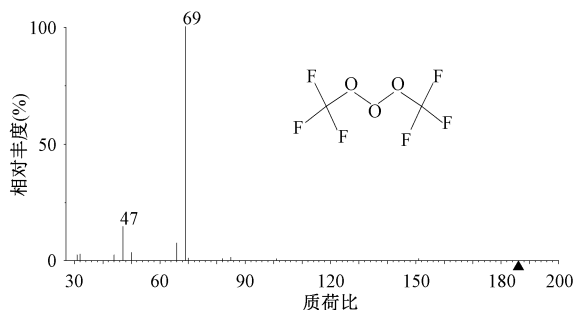
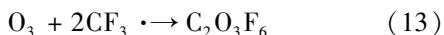


图6 保留时间为 2.44min 的峰对应的质谱图

Fig. 6 Mass spectrum of peak at 2.44min

图 7 为  $C_6F_{12}O$ /空气混合气体电晕放电后的分解气体组分的色谱图。对比图 3 和图 7 可以看出,  $C_6F_{12}O$ /空气混合气体在电晕放电后有多种分解气体产生, 其中  $CO_2$  含量很高。空气中的  $O_2$  会与分解组分中的  $CO$  反应生成  $CO_2$ , 相应地提高分解组分中  $CO_2$  的含量, 降低有毒气体  $CO$  的浓度。

### 3.4 $C_6F_{12}O/N_2$ 与 $C_6F_{12}O$ /空气的分解组分对比

图 8 为电晕放电后  $C_6F_{12}O/N_2$ 、 $C_6F_{12}O$ /空气混合气体的分解组分的色谱检测结果对比, 二者的分解组分有着较为明显的差异。其中,  $C_6F_{12}O/N_2$  的分解组分中全氟烃类 ( $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $C_3F_6$ 、 $C_4F_{10}$ 、 $C_5F_{12}$ 、 $C_6F_{14}$ ) 气体的种类比  $C_6F_{12}O$ /空气的 ( $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $C_3F_6$ ) 丰富;  $C_6F_{12}O/N_2$  混合气体分解组分中  $C_2F_6$ 、 $C_2F_4$ 、 $C_3F_8$ 、 $C_3F_6$ 、 $CF_3CN$ 、 $C_2HF_5$  的含量

比  $C_6F_{12}O$ /空气混合气体分解组分中的高;  $C_6F_{12}O$ /空气混合气体分解产生的  $CO_2$  含量较  $C_6F_{12}O/N_2$  混合气体中的高很多;  $C_6F_{12}O$ /空气混合气体电晕放电后还产生了新的含氧分解物, 即  $C_2O_3F_6$ 。分解产物变化的可能原因是, 氧气是电负性气体, 在电晕放电过程中电量相对较小; 放电下  $O_2$  将可能反应生成  $O_3$ ,  $O_3$  进一步与  $CF_3$  自由基反应生成  $C_2O_3F_6$ , 使得分解组分中  $CF_3$  自由基浓度减少, 降低了  $CF_3$  自由基进一步反应生成其他氟烃类化合物的几率。

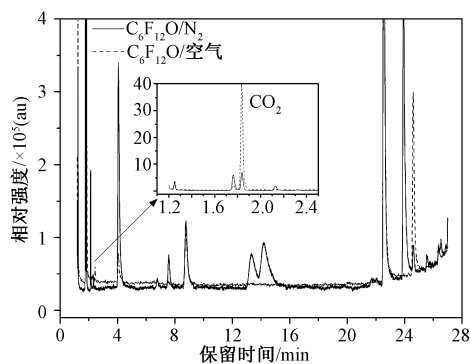
图8  $C_6F_{12}O/N_2$  与  $C_6F_{12}O$ /空气的分解组分对比

Fig. 8 Chromatogram analysis test result of  $C_6F_{12}O/N_2$  and  $C_6F_{12}O$ /air decomposition by-products

## 4 结论

本文定性分析了  $C_6F_{12}O$  与  $N_2$ 、空气的二元混合气体在工频交流电晕放电条件下的气体分解产物。得出的主要结论如下:

(1)  $C_6F_{12}O/N_2$  混合气体放电分解产物主要有:  $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_2F_4$ 、 $C_3F_8$ 、 $C_3F_6$ 、 $CF_3CN$ 、 $C_2HF_5$ 、 $C_4F_{10}$ 、 $C_5F_{12}$ 、 $C_6F_{14}$ 。分解产物  $CF_3CN$  具有

较高的毒性,GHS制度将 $\text{CF}_3\text{CN}$ 的急性吸入毒性分类为级别2,吸入时会致命,实验时应佩戴呼吸保护装置避免吸入。

(2) $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$ /空气混合气体放电分解产物除了 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_2\text{F}_4$ 、 $\text{C}_3\text{F}_8$ 、 $\text{C}_3\text{F}_6$ 外,还产生了含O元素的组分 $\text{C}_2\text{O}_3\text{F}_6$ 。

(3)通过对比 $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}/\text{N}_2$ 和 $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$ /空气的放电分解产物可以看出, $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}/\text{N}_2$ 混合气体的分解组分种类更加丰富; $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$ /空气混合气体分解产物中 $\text{CO}_2$ 含量要高得多。 $\text{O}_2$ 的存在使得一部分 $\text{CO}$ 氧化为 $\text{CO}_2$ ,有效降低了有毒产物 $\text{CO}$ 的含量。

(4) $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$ 因其良好的绝缘性能,具备替代 $\text{SF}_6$ 的潜能。从电晕放电下 $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$ 分解特性的初步分析可知, $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$ 的分解气体种类较为丰富,分解产物的化学性质及其对绝缘性能的影响机理尚不明确。因此,后续研究将集中在放电条件下 $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$ 混合气体分解产物的变化趋势及其与固体材料的相容性等方面,分析分解产物的形成原因,探讨 $\text{C}_6\text{F}_{12}\text{O}$ 分解特性对绝缘性能造成的可能影响。

**致谢:**本文中实验方案的制定工作是在中国科学院电工研究所林涛博士的大力支持下完成的,在此表示衷心的感谢。

## 参考文献 (References):

- [1] Solomon S. Climate change 2007: The physical science basis working group I contribution to the fourth assessment report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2007.
- [2] Levin I, Naegler T, Heinz R, et al. The global  $\text{SF}_6$  source inferred from long-term high precision atmospheric measurements and its comparison with emission inventories [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10 (6): 2655-2662.
- [3] Rigby M, Mühle J, Miller B, et al. History of atmospheric  $\text{SF}_6$  from 1973 to 2008 [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10 (21): 10305-10320.
- [4] Christophorou L G, Olthoff J K, Green D S. Gases for electrical insulation and arc interruption: Possible present and future alternatives to pure  $\text{SF}_6$  [R]. National Institute of Standards and Technology, 1997.
- [5] Wooton R, Kegelmann M. Gases superior to  $\text{SF}_6$  for insulation and interruption [R]. Electric Power Research Institute (EPRI), 1982.
- [6] Okabe S, Wada J, Ueta G. Dielectric properties of gas mixtures with  $\text{C}_3\text{F}_8/\text{C}_2\text{F}_6$  and  $\text{N}_2/\text{CO}_2$  [J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2015, 22 (4): 2108-2116.
- [7] Yamamoto O, Takuma T, Hamada S, et al. Applying a gas mixture containing  $\text{c-C}_4\text{F}_8$  as an insulation medium [J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2001, 8 (6): 1075-1081.
- [8] Kasuya H, Kawamura Y, Mizoguchi H, et al. Interruption capability and decomposed gas density of  $\text{CF}_3\text{I}$  as a substitute for  $\text{SF}_6$  gas [J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2010, 17 (4): 1196-1203.
- [9] 张刘春 (Zhang Liuchun).  $\text{SF}_6$  替代气体  $\text{c-C}_4\text{F}_8$  及其混合气体的绝缘性能研究 (Study on insulation characteristics of  $\text{c-C}_4\text{F}_8$  and its gas mixtures substituting  $\text{SF}_6$ ) [D]. 上海: 上海交通大学 (Shanghai: Shanghai Jiao Tong University), 2007.
- [10] 满林坤, 邓云坤, 肖登明 (Man Linkun, Deng Yunkun, Xiao Dengming).  $\text{c-C}_4\text{F}_8/\text{N}_2$  与  $\text{c-C}_4\text{F}_8/\text{CO}_2$  混合气体的绝缘性能 (Insulating properties of  $\text{c-C}_4\text{F}_8/\text{N}_2$  and  $\text{c-C}_4\text{F}_8/\text{CO}_2$  mixtures) [J]. 高电压技术 (High Voltage Engineering), 2017, 43 (3): 788-794.
- [11] 焦俊韬, 肖登明, 赵谡, 等 (Jiao Juntao, Xiao Dengming, Zhao Su, et al.). 低比例  $\text{CF}_3\text{I}$  的  $\text{CF}_3\text{I}-\text{CO}_2$  混合气体在极不均匀电场中的绝缘特性 (Insulation characteristics for  $\text{CF}_3\text{I}-\text{CO}_2$  gas mixtures with low proportion of  $\text{CF}_3\text{I}$  in extreme non-uniform electric field) [J]. 高电压技术 (High Voltage Engineering), 2017, 43 (3): 772-779.
- [12] Deng Y K, Xiao D M. The effective ionization coefficients and electron drift velocities in gas mixtures of  $\text{CF}_3\text{I}$  with  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  obtained from Boltzmann equation analysis [J]. Chinese Physics B, 2013, 22 (3): 352-357.
- [13] Li X, Zhao H, Jia S, et al. Prediction of the dielectric strength for  $\text{c-C}_4\text{F}_8$  mixtures with  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  and air by Boltzmann equation analysis [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2014, 47 (42): 425204.
- [14] Li X, Zhao H, Wu J, et al. Analysis of the insulation characteristics of  $\text{CF}_3\text{I}$  mixtures with  $\text{CF}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  and air [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2013, 46 (34): 345203.
- [15] 邢卫军, 张国强, 李康, 等 (Xing Weijun, Zhang Guoqiang, Li Kang, et al.).  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{N}_2$  混合气体局部放电特性实验研究 (Experimental study of partial discharge characteristics of  $\text{C}_4\text{F}_8/\text{N}_2$  mixtures) [J]. 中国电机工程学报 (Proceedings of the CSEE), 2011, 31 (7): 119-124.
- [16] 王聰, 周福文, 屠幼萍, 等 (Wang Cong, Zhou Fuwen, Tu Youping, et al.). 直流电压下  $\text{CF}_3\text{I}/\text{N}_2$  混合气体的放电副产物 (By-products of  $\text{CF}_3\text{I}/\text{N}_2$  gas mix-

- tures under DC voltage discharge) [J]. 中国电机工程学报 (Proceedings of the CSEE), 2017, 37 (4): 1268-1274.
- [17] Tu Y, Luo Y, Wang C, et al. Breakdown characteristics of  $CF_3I$  and  $CF_3I/N_2$  gas mixtures in uniform field [A]. 2015 IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials [C]. Sydney, Australia, 2015. 520-523.
- [18] Zhang X, Xiao S, Han Y, et al. Analysis of the feasibility of  $CF_3I/CO_2$  used in C-GIS by partial discharge inception voltages in positive half cycle and breakdown voltages [J]. IEEE Transactions on Dielectrics & Electrical Insulation, 2016, 22 (6): 3234-3243.
- [19] 张晓星, 戴琦伟, 韩晔飞, 等 (Zhang Xiaoxing, Dai Qiwei, Han Yefei, et al.).  $CF_3I$  在微水条件下的放电分解组分研究 (Investigation towards the influence of trace water on  $CF_3I$  decomposition components under discharge) [J]. 高电压技术 (High Voltage Engineering), 2016, 42 (1): 172-178.
- [20] 李康 (Li Kang).  $c-C_4F_8$  混合气体替代  $SF_6$  气体用于电力设备的应用基础研究 (The application investigation of  $c-C_4F_8$  gas mixtures substituting for  $SF_6$  using in electrical apparatus) [D]. 北京: 中国科学院电工研究所 (Beijing: Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences), 2012.
- [21] Mantilla J D, Gariboldi N, Grob S, et al. Investigation of the insulation performance of a new gas mixture with extremely low GWP [A]. 2014 IEEE Electrical Insulation Conference [C]. Philadelphia, USA, 2014. 469-473.
- [22] Simka P, Ranjan N. Dielectric strength of C5 perfluoroketone [A]. The 19th International Symposium on High Voltage Engineering [C]. Pilsen, Czech Republic, 2015. 23-28.
- [23] Mantilla J, Claessens M, Kriegel M. Environmentally friendly perfluoroketones-based mixture as switching medium in high voltage circuit breakers [R]. CIGRE, 2016.
- [24] Hyrenbach M, Hintzen T, Müller P, et al. Alternative gas insulation in medium-voltage switchgear [R]. CIGRE, 2015.
- [25] Li X, Guo X, Murphy A B, et al. Calculation of thermodynamic properties and transport coefficients of  $C_5F_{10}O-CO_2$  thermal plasmas [J]. Journal of Applied Physics, 2017, 122 (14): 143302.
- [26] Fu Y, Wang X, Li X, et al. Theoretical study of the decomposition pathways and products of C5-perfluorinated ketone (C5 PFK) [J]. AIP Advances, 2016, 6 (8): 1177-1473.
- [27] Zhong L, Rong M, Wang X, et al. Compositions, thermodynamic properties, and transport coefficients of high-temperature  $C_5F_{10}O$  mixed with  $CO_2$  and  $O_2$  as substitutes for  $SF_6$  to reduce global warming potential [J]. AIP Advances, 2017, 7 (7): 075003.
- [28] Wu Y, Wang C, Sun H, et al. Evaluation of  $SF_6$ -alternative gas C5-PFK based on arc extinguishing performance and electric strength [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2017, 50 (38): 385202.
- [29] 金立军, 张明锐, 刘卫东 (Jin Lijun, Zhang Mingrui, Liu Weidong). GIS 局部放电故障诊断试验研究 (Examination and Research on the partial discharge fault diagnostics in gas insulated switchgear) [J]. 电工技术学报 (Transactions of China Electrotechnical Society), 2005, 20 (11): 88-92.
- [30] Bargigia A, Koltinowicz W, Pignini A. Detection of partial discharge in gas insulated substations [J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 1992, 7 (3): 1239-1249.
- [31] Tuma P E. Fluoroketone  $C_2F_5C(O)CF(CF_3)_2$  as a heat transfer fluid for passive and pumped 2-phase applications [A]. 2008 IEEE 24th Semi-Therm Symposium [C]. San Jose, CA, USA, 2008. 173-179.
- [32] Bertolini M, Vignali G. An analytical method for halon alternative selection in fire suppression systems design [J]. International Journal of Decision Sciences, Risk and Management, 2009, 1 (3-4): 180-198.
- [33] Schmeer J. Consideration of liquid to gas phenomena for a sustainable, high-boiling, tropodegradeable halocarbon [A]. The 16th Halon Options Technical Working Conference [C]. Albuquerque, NM, USA, 2006. 1-8.
- [34] Tochigi K, Ando S, Suginuma K, et al. Estimation of critical temperature and critical pressure using antoine constants [J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2015, 48 (2): 104-106.
- [35] Rodgers R C, Hill G E. Equations for vapour pressure versus temperature: Derivation and use of the Antoine equation on a hand-held programmable calculator [J]. British Journal of Anaesthesia, 1978, 50 (5): 415-424.
- [36] Preve C, Piccoz D, Maladen R. Validation method and comparison of  $SF_6$  alternative gases [R]. CIGRE, 2016.
- [37] European Chemicals Agency (ECHA). C&L inventory database [DB/OL]. <https://www.echa.europa.eu/information-on-chemicals/cl-inventory-databases/-/discli/details>, 2018-02-01.

## Decomposition by-products of $C_6F_{12}O/N_2$ and $C_6F_{12}O$ /air mixed gases under AC 50Hz corona discharge

ZHAO Ming-yue<sup>1,2</sup>, HAN Dong<sup>1,2</sup>, HAN Xian-cai<sup>3</sup>, YAN Xiang-lian<sup>4</sup>,  
RONG Wen-qi<sup>1,2</sup>, ZHANG Guo-qiang<sup>1,2</sup>

- (1. Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
3. State Grid Corporation of China, Beijing 100031, China;
4. China Electric Power Research Institute, Beijing 100192, China)

**Abstract:** The greenhouse effect caused by  $SF_6$  gas can not be ignored.  $SF_6$  alternative technology has become one of the hot research topics in the world. The dielectric strength of  $C_6F_{12}O$  (C6-PFK) developed by 3M Company is about 2.5 times that of  $SF_6$  gas, which has the potential to replace  $SF_6$  gas. However, due to its high boiling point,  $C_6F_{12}O$  must be mixed with buffer gases, such as  $N_2$  or dry air in order to avoid liquefaction. In this paper, the gas decomposition by-products of  $C_6F_{12}O/N_2$  and  $C_6F_{12}O$ /air are qualitatively analyzed and compared by gas chromatography-mass spectrometry (GC-MS) under AC corona discharge. The GC-MS analysis results show that the by-products of  $C_6F_{12}O/N_2$  mixtures mainly consists of  $CO_2$ ,  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_2F_4$ ,  $C_3F_8$ ,  $C_3F_6$ ,  $C_4F_{10}$ ,  $C_5F_{12}$ ,  $C_6F_{14}$ ,  $CF_3CN$  and  $C_2HF_5$ , while the main decomposition by-products of  $C_6F_{12}O$ /air mixtures are  $CO_2$ ,  $CF_4$ ,  $C_2F_6$ ,  $C_3F_8$  and  $C_2O_3F_6$ .  $CO_2$  is the dominant gas by-product of  $C_6F_{12}O$ /air mixtures.

**Key words:**  $SF_6$  alternative;  $C_6F_{12}O/N_2$ ;  $C_6F_{12}O$ /air; corona discharge; GC-MS