

C₄F₇N 混合气体电弧等离子体热力学性质研究

王懿豪¹, 庚振新¹, 曲道霖¹, 李富祥², 陈少卿², 张佳³, 吴章平⁴, 徐燕强⁴, 潘飞⁴

- (1. 沈阳工业大学电气工程学院, 辽宁 沈阳 110870; 2. 国网四川省电力公司电力科学研究院, 四川 成都 610041; 3. 国网甘肃省电力公司电力科学研究院, 甘肃 兰州 730070; 4. 国网四川省电力公司资阳供电公司, 四川 资阳 641300)

摘要: C₄F₇N/CO₂ 混合气体作为目前极具潜力的 SF₆ 替代气体之一, 在开断大容量短路电流中存在固体碳析出的问题。研究表明, 向混合气体中加入 O₂ 能够抑制固体碳的生成, 也能有效增大灭弧室压力并提高气体的熄弧性能。为深入探究 O₂ 对混合气体电弧能量耗散影响, 在假设局部热力学平衡条件下, 基于吉布斯自由能计算了不同 O₂ 含量的 C₄F₇N/CO₂ 混合气体电弧等离子体粒子组分, 并用标准的统计热物理的计算方法得到了不同混合比例气体的热力学性质, 对比分析了不同 O₂ 含量及压强对混合气体电弧等离子体热力学性质的影响。结果表明: O₂ 在低温区抑制了 CO 的生成, 导致不同 O₂ 含量的混合气体在热力学性质上有一定的差异; C₄F₇N 混合气体的轴向热对流能力大于 SF₆, 且在低温 (大于 8 kK) 区与 O₂ 浓度成正相关; 温度小于 5 kK 时, C₄F₇N 混合气体的径向热对流能力弱于 SF₆, 且在低温 (大于 8 kK) 区与 O₂ 浓度成正相关。

关键词: C₄F₇N 混合气体; 电弧等离子体; 平衡组分; 热力学性质

中图分类号: TQ 132.41 **文献标志码:** A **文章编号:** 1003-6954(2024)04-0047-06

DOI: 10.16527/j.issn.1003-6954.20240407

Research on Thermodynamic Properties of Arc Plasma of C₄F₇N Gas Mixture

WANG Yihao¹, GENG Zhenxin¹, QU Daolin¹, LI Fuxiang², CHEN Shaoqing²,
ZHANG Jia³, WU Zhangping⁴, XU Yanqiang⁴, PAN Fei⁴

- (1. School of Electrical Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning, China; 2. State Grid Sichuan Electric Power Research Institute, Chengdu 610041, Sichuan, China; 3. State Grid Gansu Electric Power Research Institute, Lanzhou 730070, Gansu, China; 4. State Grid Ziyang Electric Power Supply Company, Ziyang 641300, Sichuan, China)

Abstract: C₄F₇N/CO₂ gas mixture is one of SF₆ alternative gases, but it still exists solid carbon precipitation problems in interrupting large capacity short-circuit current. The researches show that the addition of O₂ can effectively inhibit the generation of solid carbon, and at the same time can effectively increase the pressure of arc-extinguishing chamber to improve the arc extinguishing performance of gas. In order to further study the effect of O₂ on energy dissipation of arc of gas mixture, the particle size composition of arc plasma of C₄F₇N/CO₂ gas mixture with different content of O₂ is calculated based on Gibbs free energy minimization principle under the assumption of local thermodynamic equilibrium conditions, the thermodynamic properties of the gases with different mixing ratios are obtained by standard statistical thermophysics calculation methods, and the effects of different contents and pressures of O₂ on thermodynamic properties of arc plasma of gas mixture are analyzed comparatively. The results show that O₂ inhibits the generation of CO in low-temperature region, which leads to some differences in thermodynamic properties of gas mixture with different contents of O₂. The axial thermal convection capacity of C₄F₇N gas mixture is larger than that of SF₆, and is positively correlated with the concentration of O₂ in low-temperature (>8 kK) region. The radial thermal convection capacity of C₄F₇N gas mixture is weaker than that of SF₆ at temperatures less than 5 kK and is positively correlated with the concentration of O₂ in low-temperature (greater than 8 kK) region.

Key words: C₄F₇N gas mixture; arc plasma; equilibrium components; thermodynamic properties

0 引 言

SF₆因其优异的绝缘及灭弧性能,被广泛应用于高压电力设备中。然而,SF₆的全球增温潜能值(global warming potential, GWP)极高,约为CO₂的23 900倍。为了早日实现“双碳”目标,电力行业开展了SF₆替代气体的相关研究工作。其中,C₄F₇N因其良好的环保特性和绝缘性能而备受关注。虽然C₄F₇N的GWP仅约为SF₆的9.4%,但纯C₄F₇N气体在标准大气压下的液化温度为-4.7℃,将其作为绝缘介质的电力设备在寒冷地区极易因绝缘介质液化而降低设备的性能^[1-3]。为了降低绝缘气体液化温度满足实际工况需求,通常选择混入CO₂或N₂等缓冲气体。

此外,相同条件下纯C₄F₇N气体绝缘能力约为SF₆的2倍,C₄F₇N混合气体在绝缘性能上的表现也较为优异。文献[4-6]研究了C₄F₇N/CO₂混合气体的绝缘强度,在相同实验条件下的结果表明:含6% C₄F₇N混合气体的绝缘性能已接近SF₆的80%;含10% C₄F₇N混合气体的绝缘强度基本可以达到SF₆的90%。

相比于混合气体的绝缘能力,对其灭弧性能的研究较少。通用电气公司基于420 kV隔离开关开展了C₄F₇N/CO₂和SF₆的燃弧实验,结果表明0.55 MPa下含4% C₄F₇N混合气体的平均燃弧时间略低于SF₆,说明其灭弧性能接近SF₆^[7]。文献[8]采用了一台145 kV断路器进行了开断实验,比较了0.8 MPa下SF₆、C₄F₇N/CO₂混合气体的近区故障开断能力,结果表明5% C₄F₇N含量的混合气体的临界瞬态恢复电压上升率为4~5 kV/μs,达到了同实验条件下压强为0.55 MPa SF₆的50%。文献[9]采用负荷开关,研究了C₄F₇N/CO₂在拉弧和吹弧条件下的燃弧特性,研究表明拉弧过程中其热开断性能和SF₆相当;在吹弧作用下其热开断能力约为SF₆的91%。在微观研究方面,文献[10]计算了C₄F₇N混合气体的热力学参数,对比不同填充气体(CO₂、N₂、空气)和SF₆的质量密度与定压比热之积以及质量密度与比焓之积两个指标,分析表明将CO₂作为缓冲气体具有更强的热开断能力。

然而,在高温应用中,C₄F₇N气体的厌氧热分解过程观察到大量有毒的CO、微量剧毒的全氟异丁烯(PFIB)以及固体碳的析出,大大降低了气体的绝缘

和灭弧性能^[11-14]。相关研究表明,可以将O₂加入到C₄F₇N/CO₂混合气体中抑制有害副产物和固体碳的生成,同时增加了自能式断路器膨胀室的压强从而提高断路器的开关性能^[15]。

综上,现阶段关于C₄F₇N混合气体灭弧性能的研究较少。相关实验难以从电弧等离子体微观角度探究混合气体的灭弧能力^[16-18]。对混合气体中O₂比例对电弧等离子体轴、径向换热能力影响机制不明确。因此,有必要开展不同O₂含量下的C₄F₇N混合气体电弧热力学性质的研究。

假设电弧等离子体满足局部热力学平衡(local thermodynamic equilibrium, LTE)条件,下面基于吉布斯最小自由能方法计算了C₄F₇N/CO₂及C₄F₇N/CO₂/O₂混合气体组分,进而结合热力学理论计算平衡下的密度、比焓和定压比热等热力学性质;对比了不同O₂含量下混合气体质量密度与定压比热之积以及质量密度与比焓之积两个指标,分析不同O₂含量的混合气体的灭弧性能差异,并确定了具有最佳灭弧性能的混合气体比例。所得结论为加快SF₆气体环保替代进程提供了理论参考。

1 研究方法

1.1 电弧等离子体粒子组分

基于吉布斯自由能最小化原理,考虑质量守恒、电荷守恒和道尔顿分压定律等约束条件,文献[19-20]计算了局部热力学平衡条件下的电弧等离子体组分。

平衡体系的总吉布斯自由能可以用粒子的化学势 μ_i 来表示^[21]。

$$g = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (1)$$

$$\mu_i = \mu_i^{(0)} + RT \ln \frac{n_i}{n} + RT \ln P \quad (2)$$

式中: g 为体系的吉布斯自由能; n_i 为粒子 i 的数密度; $\mu_i^{(0)}$ 为标准状态下粒子 i 的化学势; n 为总粒子数密度; R 为气体常数; T 为平衡温度; P 为压强。

由于电弧等离子体组份的目标函数(吉布斯自由能)和约束条件(化学计量守恒、电荷守恒、道尔顿分压)都是非线性的,一般通过数值迭代法计算求解。其中,最速下降牛顿—拉夫逊迭代法应用最为广泛^[22]。

1.2 电弧等离子体热力学性质

在得到电弧等离子体的平衡组分后,可以用标准的统计热物理方法得到质量密度、比焓和定压比热等热力学性质。

质量密度为

$$\rho = \sum_{i=1}^N m_i n_i \quad (3)$$

式中, m_i 为粒子*i*的质量。

比焓为

$$H = \sum_{i=1}^N x_i H_{T,i} / M_g \quad (4)$$

式中: x_i 为粒子*i*的摩尔分数; $H_{T,i}$ 为粒子*i*在温度*T*下的焓; M_g 为电弧等离子体的摩尔质量。

定压比热为

$$C_p = \frac{\partial H}{\partial T} \quad (5)$$

2 结果和讨论

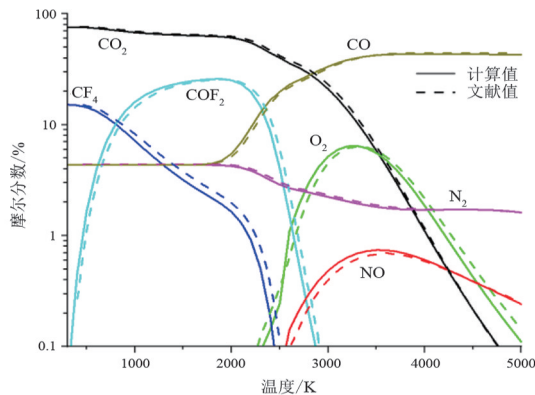
2.1 粒子组分

依据文献[19],考虑了C₄F₇N混合气体热分解所产生的约70种粒子,计算获得了0.8 MPa下C₄F₇N混合气体的粒子组分。

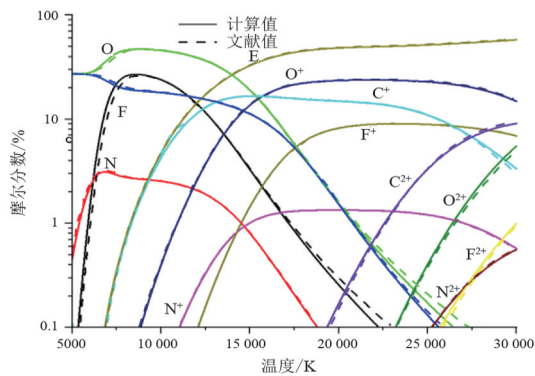
图1和图2分别展示了在0.8 MPa下,10% C₄F₇N以及O₂含量分别为0和20%的C₄F₇N/CO₂/O₂混合气体中平衡的各粒子摩尔分数。计算值(实线)与文献值(虚线)除了O₂、CF₄和NO的摩尔分数存在一定的差异,其余的整体匹配度较好。

从图1和图2可以看出,在0.3~5 kK温度范围内,C₄F₇N已全部分解成小分子粒子,此时,等离子体主要由小分子(COF₂、CF₄、NO)和N₂及原子(C、N、O、F)构成。C₄F₇N/CO₂混合物中的氮原子则以N₂的形式存在,而氟原子会以CF₄和COF₂这样的小分子存在。

2~5 kK时,CO₂大量分解且主要产物为CO和O原子,CF₄及COF₂等分子进一步分解为单原子;5 kK左右时,仍有大量的CO和一部分N₂、O₂和NO存在;当温度在6.5~15 kK时,大量的一价离子和电子伴随出现,表明此阶段主要是各原子的一次电离;20 kK以后一价离子进一步电离形成二价离子。

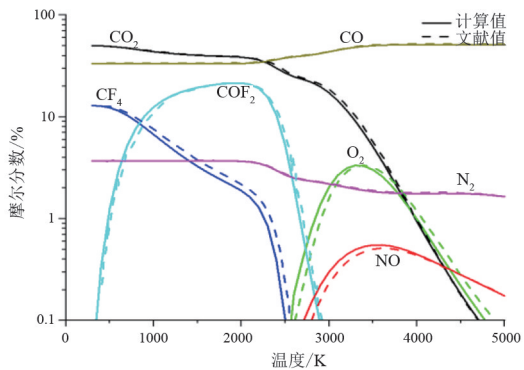


(a) 5 kK以下平衡组分

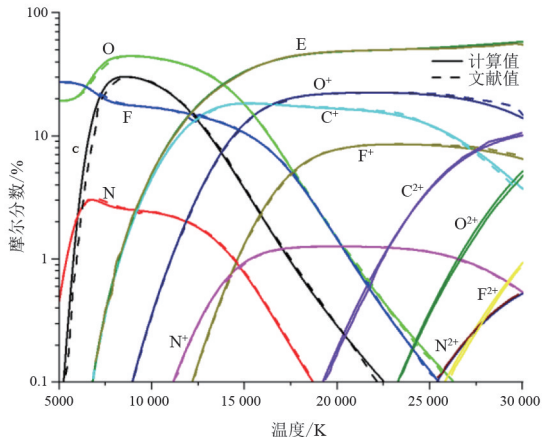


(b) 5 kK以上平衡组分

图1 10% C₄F₇N/90% CO₂平衡组分



(a) 5 kK以下平衡组分



(b) 5 kK以上平衡组分

图2 10% C₄F₇N/70% CO₂/20% O₂平衡组分

O_2 含量对高温区 (8 kK 以上) 离子组分的分布结果影响不大。不同的是在低温区内, O_2 浓度越高越抑制 CO_2 的分解, 且 O_2 还不能够完全分解为更小的单原子, 影响了部分含有 O 原子的 COF_2 、NO 的摩尔分数。不难看出 O_2 加入极大地改变低温区 CO 的摩尔分数, 由此造成低温区粒子数分布的改变, 而粒子本身会对弧后热恢复阶段产生一定的影响。

2.2 热力学参数

基于平衡组分的计算结果, 依据热力学理论可以直接计算质量密度、比焓和定压比热等热力学性质。

图 3 给出了在 0.8 MPa 和 1.6 MPa 下, 10% C_4F_7N 以及 O_2 含量分别为 0、10% 和 20% 的 $C_4F_7N/CO_2/O_2$ 混合气体的质量密度。在恒定压力条件下, 等离子体的体积膨胀导致其质量密度随着温度的升高而降低, 质量密度随压力和温度的变化符合道尔顿分压定律。同时在恒压下增大 O_2 含量, C_4F_7N 混合气体密度变化不大, 这是因为增加的 O_2 和减少的 CO_2 质量相差不大。当温度低于 3 kK 时, 随着温度的升高, 质量密度迅速下降, 这是由于低温平衡下 C_4F_7N 基本已完全分解成 CF_4 、 COF_2 和 NO 等小分子物质导致气体膨胀。

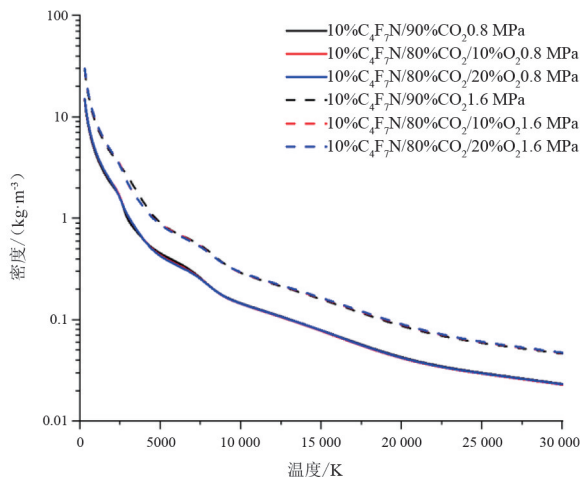


图 3 质量密度

图 4 给出了在 0.8 MPa 和 1.6 MPa 下, 10% C_4F_7N 以及 O_2 含量分别为 0、10% 和 20% 的 $C_4F_7N/CO_2/O_2$ 混合气体的比焓。从图中可以看出, 随着温度的升高, 各粒子在标准状态下的焓增大, 而等离子体的摩尔质量不变, 导致电弧等离子体的比焓不断增大。

图 5 给出了在 0.8 MPa 和 1.6 MPa 下, 10% C_4F_7N 以及 O_2 含量分别为 0、10% 和 20% 的 $C_4F_7N/CO_2/O_2$ 混合气体的定压比热。图 5 中每条曲线都有不同的

峰, 波峰与波峰之间代表着不同化学反应。结合图 1 发现, 图 5 中 C_4F_7N 的第 1 个高峰出现在 2.8 kK 左右, 对应 CF_4 和 COF_2 的分解; 第 2 个高峰 (在 3.4 kK 左右) 和第 3 个高峰 (在 7.1 kK 左右) 分别对应 CO_2 和 CO 的分解。随着气体压力的升高, 曲线的峰值向高温区域移动, 说明压强的提升会抑制化学反应的进行。

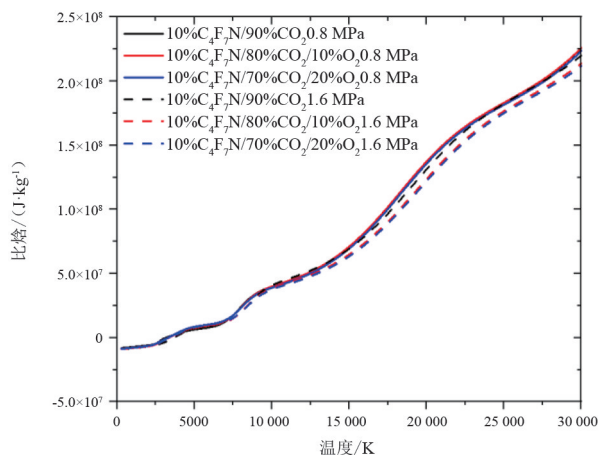


图 4 比焓

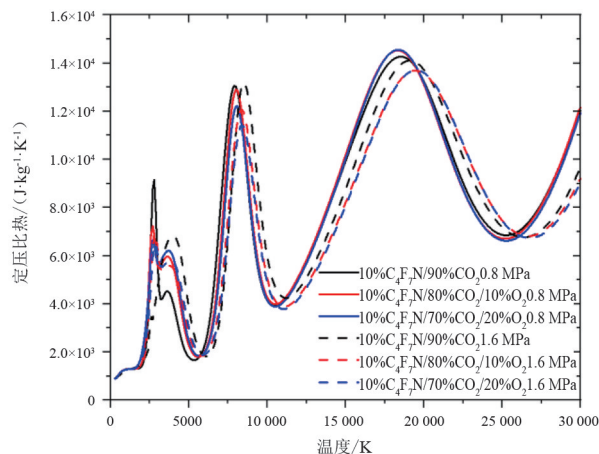


图 5 定压比热

从以上热力学性质可以看出, 压强对于电弧等离子体的密度影响较大。增大压强抑制了化学反应的进行, 导致单位体积内粒子数目的减少, 引起比焓和定压比热也有所减小。此外, O_2 浓度对于电弧等离子体的热力学性质有一定的影响但影响较小。

ρH 和 ρC_p 可以在一定程度上反映气体电弧的能量耗散。 ρC_p 能有效反映电弧等离子体在径向的热传导能力, 而 ρH 则反映了电弧等离子体在轴向的热对流能力。理想情况下, 灭弧介质在较低温度 (3 kK 以下) 时, 应该具有较大的 ρC_p 峰值, 在该温度以上 ρC_p 不存在峰值, 并且具有较高的 ρH 值。这些特性将导致边缘区域强大的径向传导冷却、弧芯区

域收缩和强烈的轴向对流冷却,从而改善热电弧开断性能^[12]。

图6和图7分别展示了在0.8 MPa下,10% C_4F_7N 以及 O_2 含量分别为0%、10%和20%的 $C_4F_7N/CO_2/O_2$ 三元混合气体和 SF_6 的 ρH 和 ρC_p 。由图6可知,温度小于3 kK时, C_4F_7N/CO_2 混合气体的 ρH 与 SF_6 相差不大。随着温度的升高, ρH 急剧上升且在5 kK处达到第1个峰值;5 kK开始有一段的平缓区间然后 ρH 随温度急剧上升并且在8 kK达到第2个峰值;温度大于8 kK时, $C_4F_7N/CO_2/O_2$ 混合气体的 ρH 随温度平缓波动。在3~7 kK范围内,混合气体中的轴向热对流能力随 O_2 含量的提升而增加,初步体现了在弧后热恢复阶段中,混合气体中 O_2 浓度越高,弧后热开断能力越强。值得注意的是,在7.5 kK附近, O_2 对混合气体 ρH 值影响出现拐点,等离子的轴向热对流能力随 O_2 含量的提升出现下降趋势,但整体的轴向热对流能力仍远超前于 SF_6 气体。

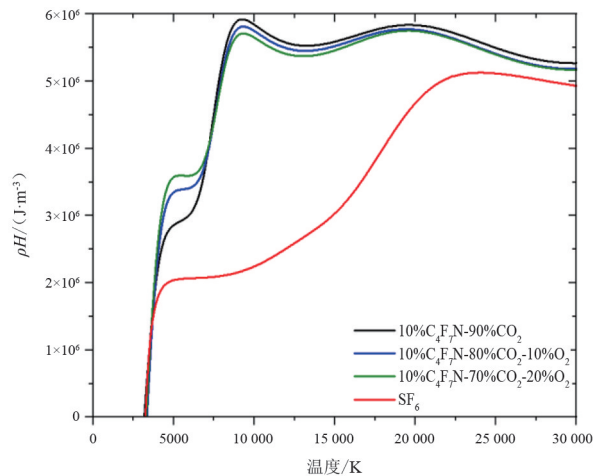


图6 ρH

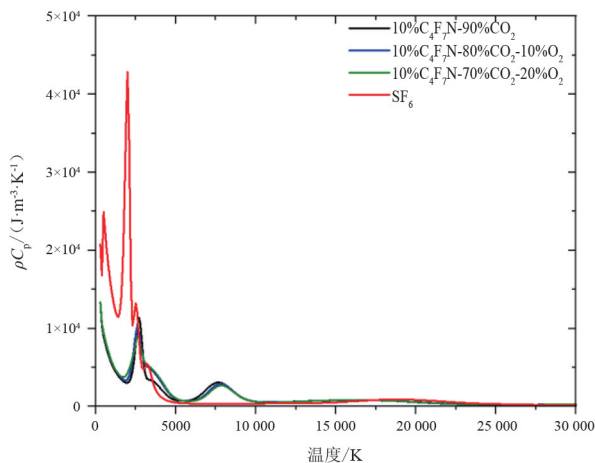


图7 ρC_p

由图7可知, $C_4F_7N/CO_2/O_2$ 混合气体在温度

2.6 kK 和 7.6 kK 处有 2 个波峰,且前者波峰值较大;在温度 2 kK 和 5.2 kK 处有 2 个波谷。温度在 5 kK 以下时,增大 O_2 的含量 ρC_p 也随之增大;5.2 ~ 10 kK 时增大 O_2 的含量 ρC_p 随之减小;温度大于 10 kK 时 C_4F_7N 混合气体的 ρC_p 和 SF_6 相差不大。对于 SF_6 气体, ρC_p 出现了 2 个峰值,分别在 0.8 kK 和 4 kK 左右,而且后者峰值远大于前者。对于 C_4F_7N 混合气体, ρC_p 有 2 个峰值(3 kK 左右),低温区 and 高温区各有 1 个,且前者与 SF_6 气体 ρC_p 的第 3 个峰值相近。整体来看温度 5 kK 以下时, SF_6 的 ρC_p 特性强于 C_4F_7N/CO_2 混合气体,说明弧后介质恢复阶段中, SF_6 的径向热传导能力强于 C_4F_7N/CO_2 混合气体。而在燃弧阶段,混合气体的径向热传导能力与 SF_6 差别不大。

综上,从电弧等离子体热力学参数来看, O_2 的加入对 C_4F_7N/CO_2 混合气体的热力学性质影响不大。压强的提升能够有效提高混合气体等离子体质量密度,并将定压比热和比焓向高温区域移动。此外,根据混合气体电弧等离子体的 ρH 和 ρC_p 来看, O_2 含量的提升可能会加强混合气体弧后热恢复及介质恢复阶段的开断能力。为提升混合气体弧后开断能力,应在合理范围内尽可能提高混合气体中的 O_2 比例。以上结论需进一步结合电弧磁流体动力学仿真计算及实验研究详细说明。

3 结论

上面基于最小吉布斯自由能方法计算了 LTE 条件下的 C_4F_7N 混合气体的电弧等离子体粒子组分,并结合标准的统计热物理方法,计算了等离子体的热力学参数,获得如下结论:

1) 从平衡组分来看, O_2 含量对高温区(8 kK 以上)离子组分的分布结果影响不大,低温区内 O_2 浓度越高越抑制 CO_2 的分解。 C_4F_7N 混合比例一定的情况下,压强对混合气体的热力学性质影响较为明显;同一压强下, O_2 浓度对混合气体的热力学性质影响不大。

2) 混合气体的轴向热对流能力远强于 SF_6 气体。在 7.5 kK 以下温度范围内,混合气体中 O_2 含量越高,混合气体电弧等离子体的轴向热对流能力越强; ρH 在 7.5 kK 附近出现拐点,随着温度继续上升, O_2 含量的提升对等离子轴向热对流能力呈负相关。

3)混合气体的径向热传导能力在 5 kK 以下时远低于 SF_6 气体。这表明了在电弧弧后介质恢复阶段, SF_6 可能具有更强的介质恢复性能。提高混合气体中 O_2 含量将提高电弧等离子体的径向热传导能力,但提升效果较弱。

混合气体中 O_2 含量对电弧等离子体轴、径向能量耗散有一定促进作用,尤其是在弧后热恢复及电恢复阶段。考虑可以在一定范围内增加混合气体中 O_2 含量,提高断路器弧后开断能力。所得结论旨在加快环保型开关设备研制。

参考文献

- [1] 周文俊,郑宇,高克利,等.环保型绝缘气体电气特性研究进展[J]. 高电压技术,2018,44(10):3114-3124.
- [2] 李兴文,赵虎. SF_6 替代气体的研究进展综述[J]. 高电压技术,2016,42(6):1695-1701.
- [3] 廖瑞金,杜永永,李剑,等.新型环保绝缘气体的研究进展[J]. 智能电网,2015,3(12):1118-1124.
- [4] KIEFFEL Y, IRWIN T, PONCHON P, et al. Green gas to replace SF_6 in electrical grids [J]. IEEE Power and Energy Magazine, 2016, 14(2):32-39.
- [5] OWEN J G. Greenhouse gas emission reductions through use of a sustainable alternative to SF_6 [C]//2016 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), June 19 - 22, 2016, Montreal, QC, Canada. IEEE, 2016.
- [6] KIEFFEL Y, BIQUEZ F. SF_6 alternative development for high voltage switchgears [C]//2015 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), June 7 - 10, 2015, Seattle, WA, USA. IEEE, 2015:379-383.
- [7] 张博雅,周然,郝迈,等. $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 混合气体在 40.5 kV 断路器中的应用研究(一):燃弧特性仿真与灭弧性能评估[J]. 中国电机工程学报,2022,42(23):8750-8762.
- [8] LEE Woo-Young, JUN Jang-Un, OH Ho-Seok, et al. Comparison of the interrupting capability of gas circuit breaker according to SF_6 , g^3 , and CO_2/O_2 mixture [J]. Energies, 2020, 13(23):6388.
- [9] 唐念,郭泽,张博雅,等.气吹作用对 CO_2 、 CO_2/C_4 -PFN、 CO_2/C_5 -PFK 混合气体燃弧特性的影响[J]. 高电压技术,2021,47(1):338-345.
- [10] 张立松,叶明天,庞磊,等. $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ 混合气体电弧等离子体热力学参数计算[J]. 高电压技术,2020,46(1):362-368.
- [11] LINDNER C, GAUTSCH D. Application of a fluoronitrile gas in a 123 kV GIS pilot substation [C]//CIGRE B3 Working Group Reports, Paris, France, 2018:146.
- [12] ANDRE-MAOUHOUB E, ANDRE P, MAKHLOUF S, et al. Production of graphite during the extinguishing arc with new SF_6 alternative gases [J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2020, 40(4):795-808.
- [13] CHACHEREAU A, HOSL A, FRANCK C M. Electrical insulation properties of the perfluoronitrile $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}$ [J]. Journal of Physics, D. Applied Physics: A Europhysics Journal, 2018, 51(49):495201.
- [14] MEYER F, HUGUENOT P, WALTER M, et al. Application of fluoronitrile/ CO_2/O_2 mixtures in high voltage products to lower the environmental footprint [C]//CIGRE DI Working Group Reports, Paris, France, 2018:201.
- [15] LARUELLE E, MAKSOUD L, KIEFFEIL Y. SF_6 alternative -What to learn from the high voltage experience [C]//International Conference on Electricity Distribution, June 3-6, 2019, Madrid, Spain. CIRED, 2019.
- [16] 杨圆,高克利,袁帅,等.典型电场下 $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2/\text{O}_2$ 混合气体工频击穿特性研究[J]. 电工技术学报,2022,37(15):3913-3922.
- [17] 黄青丹,罗颜,宋浩永,等. $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}/\text{CO}_2/\text{O}_2$ 混合气体局部过热分解特性实验研究[J]. 高压电器,2021,57(3):112-119.
- [18] GORDEN S, MCBRIDE B J. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. Part 1 analysis [R]. NASA Reference Publication 1311, 1994:3-17.
- [19] NARAYANAN V R T, GNYBIDA M, RUMPLER C. Transport and radiation properties of $\text{C}_4\text{F}_7\text{N}-\text{CO}_2$ gas mixture with added oxygen [J]. Journal of Physics, D. Applied physics: A Europhysics Journal, 2022, 55(29):295502.
- [20] KOVITYA P. Thermodynamic and transport properties of ablated vapors of PTFE, alumina, perspex, and PVC in the temperature range 5000 - 30 000 K [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 1984, 12(1):38-42.
- [21] KOVITYA P. Physical properties of high-pressure plasmas of hydrogen and copper in the temperature range 5000 - 60 000 K [J]. IEEE Transactions on Plasma Science, 1985, 13(6):587-594.
- [22] 周学. 航天继电器分断电弧及其抑制措施的仿真和实验研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2011.

作者简介:

王懿豪(1998),男,硕士研究生,研究方向为高压电器;
 庚振新(1983),男,博士,副教授,研究方向为高压电器及气体绝缘。
 (收稿日期:2024-03-29)