

弧后 C_4F_7N/N_2 混合气体复原过程研究

庚振新¹, 张孟¹, 张佳², 夏亚龙³, 林莘¹, 刘祥峰¹

(1. 沈阳工业大学, 辽宁 沈阳 110870; 2. 国网甘肃省电力公司电力科学研究院, 甘肃 兰州 730070;
3. 国网四川省电力公司电力科学研究院, 四川 成都 610041)

摘要: C_4F_7N/N_2 混合气体是目前潜在替代 SF_6 的绝缘介质之一。 C_4F_7N/N_2 混合气体分解与复原过程的研究, 对于深入了解该混合气体的熄弧性能具有重要意义。首先, 模拟 C_4F_7N/N_2 混合气体在 0.3~30 kK 热平衡条件下分解产物粒子浓度的变化; 然后, 确立 C_4F_7N/N_2 混合气体的分解路径及粒子种类并计算出各反应的正、逆向速率常数; 最后, 引用 0.1 MPa 下 C_4F_7N/N_2 混合气体弧后温度衰减曲线, 作为模拟弧后 C_4F_7N/N_2 混合气体复原过程中的温度变化数据, 通过 Chemkin 软件计算弧后 C_4F_7N/N_2 混合气体各粒子的复原过程。模拟结果表明: 弧后温度在 10 kK 以上时 C_4F_7N 和 N_2 在 8~10 ms 内完全分解, 以 C、N、F、 CF_2C 、CFCF、NF、CN 等粒子和自由基的形式存在; 弧后温度降低至 2 kK 左右, N_2 复合至摩尔分数约 70% 左右, 而 C_4F_7N 未见复合。

关键词: C_4F_7N/N_2 混合气体; 气体复原; 弧后; 反应速率常数; 粒子浓度

中图分类号: TM 835 文献标志码: A 文章编号: 1003-6954(2023)04-0007-05

DOI: 10.16527/j.issn.1003-6954.20230402

Research on Recovery Process of C_4F_7N/N_2 Gas Mixture at Post Arc

GENG Zhenxin¹, ZHANG Meng¹, ZHANG Jia², XIA Yalong³, LIN Xin¹, LIU Xiangfeng¹

(1. Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, Liaoning, China; 2. State Grid Gansu Electric Power Research Institute, Lanzhou 730070, Gansu, China; 3. State Grid Sichuan Electric Power Research Institute, Chengdu 610041, Sichuan, China)

Abstract: C_4F_7N/N_2 gas mixture is one of the potential substitutes for SF_6 insulating medium at present, and the study on decomposition and recovery process of C_4F_7N/N_2 gas mixture is of great significance for further understanding of arc extinguishing performance of this mixture. Firstly, the variation of decomposition species concentration of C_4F_7N/N_2 gas mixture at 0.3~30 kK thermal equilibrium is simulated. Then the decomposition paths and species of C_4F_7N/N_2 gas mixture are established and the forward and reverse rate constants of each reaction are calculated. Finally, the post arc temperature attenuation curve of C_4F_7N/N_2 gas mixture under 0.1 MPa is used as the temperature change data in recovery process of C_4F_7N/N_2 gas mixture at post arc, and the Chemkin software is used to calculate the recovery process of each decomposition species of C_4F_7N/N_2 gas mixture at post arc. The simulation results show that when the post-arc temperature is above 10 kK, C_4F_7N and N_2 completely decompose in 8~10 ms, and exist in the form of C, N, F, CF_2C , CFCF, NF, CN and other particles and free radicals, and when the post-arc temperature drops to about 2 kK, N_2 recombines to about 70% mole fraction, while C_4F_7N does not recombine.

Key words: C_4F_7N/N_2 gas mixture; gas recovery; post arc; reaction rate constant; particle concentration

0 引言

C_4F_7N 气体具有优良的绝缘性能和环保特性,是目前潜在替代 SF_6 的绝缘介质之一^[1-3]。由于 C_4F_7N 液化温度较高^[4],一般需与缓冲气体混合使用。

近几年国内外学者对 C_4F_7N 及其混合气体的分解机理展开了研究,文献[5-8]对 C_4F_7N 混合气体的热力学参数进行了研究,计算了不同比例下的定压比热、饱和蒸汽压、质量密度等参数。文献[9-11]对 C_4F_7N/N_2 混合气体的分解机理进行了研究,通过建模计算了不同温度下 C_4F_7N 和 N_2 的分解情况。研究发现 N_2 作为缓冲气体,在高能电场或局部过热的条件下,避免了 C_4F_7N 的大量分解。文献[12-15]研究了 C_4F_7N/N_2 混合气体的部分分解路径,结合过渡态理论,计算了分解反应的速率常数。近些年国内外学者对绝缘气体的分解体系研究逐渐完善,但对于绝缘气体的复原过程却鲜有报道。

考虑到液化温度、绝缘强度等因素的影响,下面在 C_4F_7N/N_2 混合气体局部热力学平衡计算的基础上,开展弧后 C_4F_7N/N_2 混合气体的复原过程研究。首先,确立 C_4F_7N/N_2 混合气体的反应粒子种类,计算出热力学平衡状态下 0.3~30 kK 温度范围内的粒子浓度;然后,确定 C_4F_7N/N_2 混合气体反应路径并计算各反应的反应速率常数,引用 0.1 MPa 下 C_4F_7N/N_2 混合气体弧后的温度衰减曲线作为模拟弧后 C_4F_7N/N_2 混合气体复原过程中的温度变化数据,通过 ANSYS 软件计算弧后 C_4F_7N/N_2 混合气体粒子复原过程的摩尔分数变化;最后,与热力学平衡状态的粒子摩尔分数进行对比与分析并总结。

1 反应粒子种类

首先,考虑 C_4F_7N/N_2 混合气体可能生成的粒子种类,并对粒子进行几何结构优化及能量的计算,这是计算热力学平衡条件下粒子浓度变化和弧后混合气体复合过程的第一步。 C_4F_7N/N_2 混合气体可能生成的粒子共 52 种,如表 1 所示。

通过仿真软件构建 52 种粒子的分子模型,用 B3LYP 密度泛函的方法在 6-311+G(d,p) 基组水平上对分子进行结构优化。在得到最优分子几何结构的基础上,采用更高水平的 CCSD(T)/def2-TZVPP

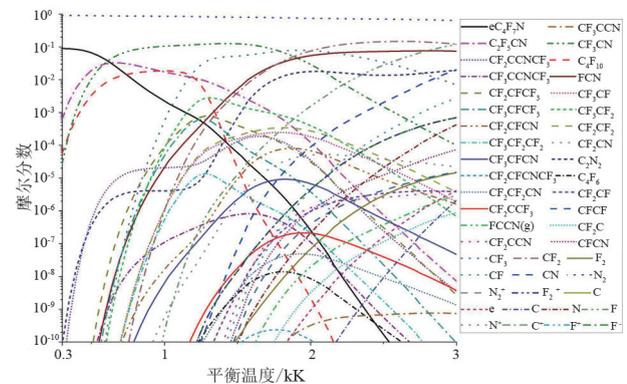
方法计算最优分子结构的最低能量以及熵、焓等参数。

表 1 C_4F_7N/N_2 生成粒子种类

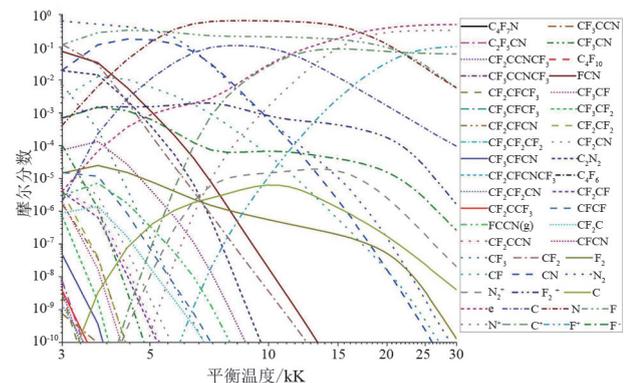
粒子	物质
分子	C_4F_7N 、 N_2 、 CF_3CCNCF_3 、 FCN 、 CF_3CF_3 、 CF_2CFCF_3 、 CF_3 、 CF_3CFCN 、 CN 、 NF_3 、 CF_3CFCF_3 、 CF_3CCF_3 、 $CF_2CFCNCF_3$ 、 C_3F_8 、 CF_3CCN 、 $CF_3CFCNCF_2(g)$ 、 CF_2CCNCF_3 、 CF_2CFCN 、 CF_2CCN 、 NF 、 CF_2CCF_3 、 $CFCF$ 、 CF_3CF 、 CF_2CF 、 CF_2CF_2CN 、 $CFCN$ 、 NF_2 、 CF_2CN 、 CF_2CF_2 、 CF 、 $FCCN(g)$ 、 CF_2 、 $CF_3CF_2CF_2$ 、 CF_3CF_2 、 C_4F_{10} 、 CF_2C 、 C_2N_2 、 C_4F_6 、 C 、 N 、 F 、 CF_3CN 、 C_2F_5CN 、 CF_4
离子	e 、 N_2^+ 、 F_2^+ 、 C^+ 、 C^- 、 N^+ 、 F^+ 、 F^-

2 热平衡状态下粒子浓度计算

为了研究弧后 C_4F_7N/N_2 混合气体复原过程,先计算了热力学平衡状态下混合气体的分解情况。假设局部热力学平衡(local thermodynamic equilibrium, LTE),用牛顿-拉夫森算法^[16]将等离子体系统的吉布斯自由能降至最小,模拟在 0.3~30 kK 温度范围内 0.1 MPa 下 9% C_4F_7N 与 91% N_2 混合气体分解后各粒子的摩尔分数,如图 1 所示。



(a) 0.3~3 kK 温度下粒子浓度变化



(b) 3~30 kK 温度下粒子浓度变化

图 1 热力学平衡状态下粒子浓度变化

图 1(a)中可以看出: C_4F_7N 分子在 0.5~0.7 kK

温度下就开始分解,在不到 3 kK 的温度下,基本上已经分解殆尽,与文献[17]计算结果基本一致;而 N₂ 在 3 kK 的温度下开始分解,在 6 kK 左右开始大量分解,与文献[18]结果基本一致;在 0.3~3 kK 温度范围内,C₄F₇N/N₂ 混合气体的粒子组分主要由 C₂F₅CN、C₄F₁₀、CF₃CN、CF₃、CFN 等组成。

C₄F₇N 分解过程中,C₄F₁₀、C₂F₅CN、CF₃CN 等粒子最早出现,随着温度继续升高,生成的粒子继续发生分解,在温度达到 30 kK 时的粒子基本为小分子粒子及带电粒子,如 N⁺、C⁺、N⁺、C、N 等自由基粒子,如图 1(b)所示。

3 反应路径与速率常数

确定反应路径并计算其正向速率常数和逆向速率常数是研究弧后 C₄F₇N/N₂ 混合气体复原过程的关键步骤。下面根据 C₄F₇N 和 N₂ 的分子结构,确立了 C₄F₇N/N₂ 混合气体可能发生的 67 种反应路径及生成粒子种类后,计算各反应的速率常数。

对于有过渡态的反应,采用过渡态理论(transient-state theory, TST)计算反应速率常数^[19]。以反应式 CF₃+CF₃CFCN→CF₄+CF₂CFCN 为例,当 C1 与 F2 的化学键发生断裂且 F2 与 C9 产生化学键的过程中,扫描出反应中存在过渡态,如图 2 所示。

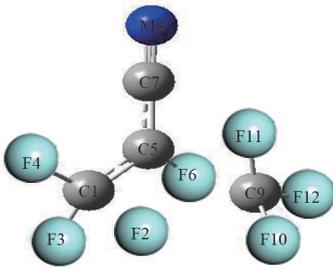


图 2 过渡态分子结构

将过渡态按照粒子的计算方式进行结构优化和高基组的能量计算。将 Gaussian 软件中结构优化后的过渡态及生成物 CF₄ 和 CF₂CFCN 的输出文件进行能量校正后,将输出文件放入 kisthelp 软件中。通过设置温度,可以计算出该温度下过渡态到生成物的速率常数。设置的温度范围为 0.3~30 kK,温度间隔 0.1 kK。计算特定温度下的正向速率常数的公式为

$$k_{\text{TST}}(T) = \kappa \sigma \frac{k_b T}{h} \left(\frac{RT}{P_0} \right)^{\Delta n} \exp\left(\frac{-\Delta G^{0,\ddagger}}{k_b T} \right) \quad (1)$$

式中: T 为温度; $k_{\text{TST}}(T)$ 为正向速率常数; k_b 为玻尔

兹曼常数; P_0 为标准大气压(0.1 MPa); h 为普朗克常数; R 为理想气体常数; $\Delta G^{0,\ddagger}$ 为反应的标准吉布斯自由能; Δn 表示气相双分子反应为 1 或单分子反应为 0; κ 为振动的缩放系数; σ 为反应路径简并度^[15]。反应的平衡常数 K_c 可由式(2)得到。

$$K_c = \left(\frac{1}{RT} \right)^{\Delta \lambda} \exp\left(\frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \right) \quad (2)$$

式中, ΔS^0 和 ΔH^0 分别为反应中从反应物 CF₃ 和 CF₃CFCN 到生成物 CF₄ 和 CF₂CFCN 完全转变过程中发生的熵变和焓变; $\Delta \lambda$ 为某一组分从反应物到过渡态过程中净化学计量系数的改变量,反应物为单原子反应时, $\Delta \lambda = 0$,反应物为双原子反应时, $\Delta \lambda = -1$,这里计算多数采用单原子反应。

用正向速率常数 $k_{\text{TST}}(T)$ 除以平衡常数 K_c ,可得到逆向速率常数 k_i 。计算出该反应不同温度下的逆向速率常数后,将逆向速率常数拟合为 $k_i(T)$

$$k_i(T) = AT^n \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

式中: A 为前因子; n 为温度指数; E_a 为反应活化能。用这 3 个参数可以确定不同温度下的逆向反应速率常数,正向速率常数也用此方法进行拟合。

对于反应式中没有过渡态的反应即无势垒反应,采用变分过渡态理论(variational transient-state theory, VTST)的方法计算反应速率。通过 Gaussian 软件将反应中反应物断裂的化学键设置为柔性扫描,步长为 0.1 Å,设置 50 步柔性扫描。反应物的化学键从连接到断裂分解为生成物的过程中,每一步长的变化都可以获得该状态下的分子结构。将每步长下的分子结构进行相同方法的结构优化及高基组的单点能计算,通过上述计算过渡态与生成物的反应速率常数的方法,可得到该步长下不同温度的速率常数。

根据 VTST 理论,一个温度下反应的速率常数应为不同步长计算的速率常数的最小值,所以应当筛选所有计算的温度中该温度下不同步长的速率常数的最小值。将不同温度下的速率常数最小值按照式(2)的方法拟合,可获得无势垒反应的 3 个反应速率常数 A 、 n 、 E_a 。

4 弧后温度设定

为了模拟弧后 C₄F₇N/N₂ 混合气体的复原情况,引用 0.1 MPa 下 C₄F₇N/N₂ 混合气体电流过零后的电弧温度衰减曲线^[20-21],如图 3 所示,将此温度作为

C_4F_7N/N_2 混合气体复原时的仿真温度。将弧后温度衰减曲线分为 3 个阶段:第一阶段为 0~0.05 ms 内的快速衰减区,温度从 17 kK 迅速衰减到 8 kK 左右;第二阶段为 0.05~1.00 ms 的缓慢衰减区,温度从 8 kK 逐渐衰减到 3 kK 左右;第三阶段为 1.00~6.00 ms 的平稳衰减期,温度从 3 kK 逐渐降低至 2 kK 左右。

在确定反应路径及速率常数、反应产物和弧后温度变化的基础上,通过 Chemkin 软件设定反应体系的初始混合比为 9% C_4F_7N 与 91% N_2 、压力为 0.1 MPa 等参数,最后可求得 C_4F_7N/N_2 混合气体反应后各粒子摩尔分数随时间的变化曲线。

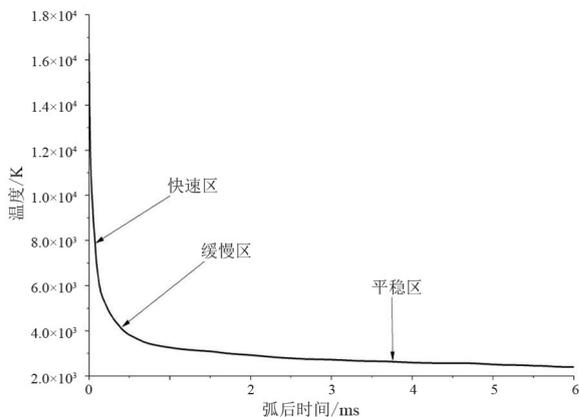


图 3 弧后温度与时间关系

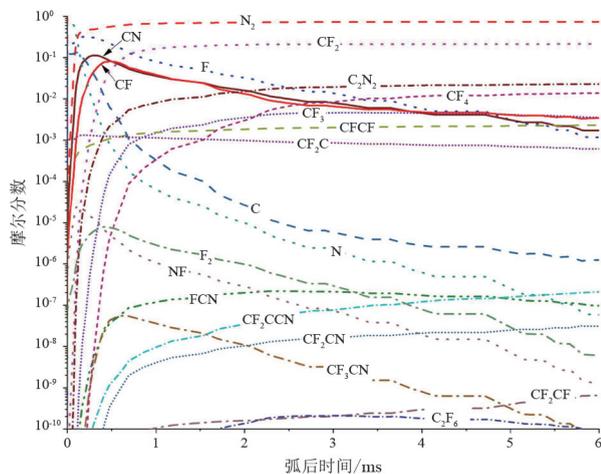
5 结果与分析

模拟 C_4F_7N/N_2 混合气体弧后的复原过程,计算求得混合气体的粒子如图 4 所示。 C_4F_7N/N_2 混合气体在弧后的第一阶段 10^{-8} ms 内就已完全分解为 CF_3CFCF_3 、 CF_3CCF_3 、 CF_3CCN 、 CF_2CFCN 、 CF_2CCN 等大分子粒子;大分子粒子在 10 kK 以上的高温下也很难稳定存在,最终以 C、N、F、CFCF、 CF_2C 等粒子和自由基的形式存在。C、N、F 等原子在更高温度下会变成带电粒子,如 C^+ 、 N^+ 、 F^- 等,由于模拟 C_4F_7N/N_2 混合气体弧后的复原过程中未能考虑电离反应,因此在弧后温度 8 kK 以上时基本只有 C、N、F 粒子存在。

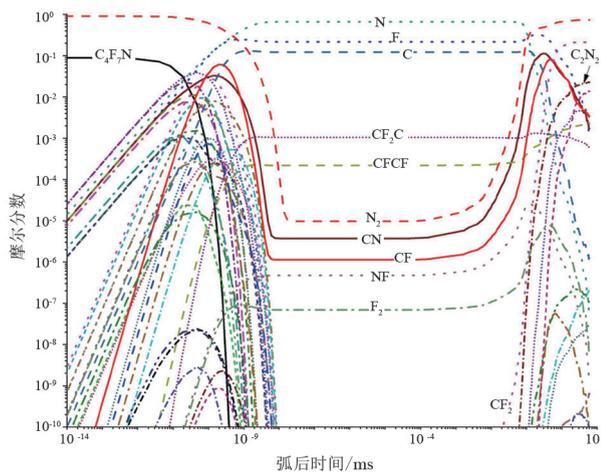
随着弧后温度逐渐降低,在弧后的第二阶段约 8 kK 时粒子开始复合, N_2 、CF、CN 等粒子迅速大量复合至摩尔分数 10% 以上, CF_2 、 C_2N_2 、 CF_3 、 CF_4 等粒子也随之开始复合,而 C、N、F 粒子的摩尔分数开始下降。

在弧后的第三阶段即 2~3 kK 时, N_2 大量复原至摩尔分数 70% 以上; CF_2 、 C_2N_2 、 CF_4 等粒子大量复

合至摩尔分数 1% 以上。由于 CF_2 粒子主要由 CF 和 F 复合生成; C_2N_2 主要由 CN 复合生成; CF_3 、 CF_4 粒子主要由 F、CF、 CF_2 粒子的复合生成;因此 CF、CN 等粒子的摩尔分数开始下降,C、N、F 粒子的摩尔分数下降至 10^{-6} 以下。



(a) 粒子浓度随时间线性坐标的变化关系



(b) 粒子浓度随时间对数坐标的变化关系

图 4 混合气体粒子浓度变化

通过对图 4 中 C_4F_7N/N_2 混合气体的复合结果进行分析, N_2 、 C_2N_2 、 CF_2 等粒子相比于 CF、CN、NF 等粒子更加稳定,而 CF、CN、NF 等粒子又比 C、N、F 粒子稳定。文献[13-14]通过实验检测 C_4F_7N/N_2 混合气体分解后的产物主要有 N_2 、 CF_3 、 CF_4 、 C_2N_2 等粒子,模拟弧后 C_4F_7N/N_2 混合气体复原过程的产物与实验结果基本一致。除此之外,图 4 中还有 FCN、 CF_2CCN 、 CF_2CN 、 CF_2CF 等粒子的复合,而由于这些粒子的摩尔分数低于 10^{-6} ,因此在实际检测中由于摩尔分数太低而未被检测到。

6 结论

通过确立 C_4F_7N/N_2 混合气体的分解路径,对

各反应的正、逆向速率常数进行计算。引用弧后 C_4F_7N/N_2 混合气体的温度衰减曲线, 计算了 C_4F_7N/N_2 混合气体各粒子浓度随时间的复原情况, 并结合热力学平衡条件下各粒子浓度随温度变化的分解情况展开分析, 可以得到如下结论:

1) C_4F_7N 在温度 0.5~0.7 kK 时开始分解, 2.5 kK 时分解完全; N_2 在 3 kK 的温度下开始分解, 在 10 kK 以上的高温下会大量分解。可见 C_4F_7N 分子不耐高温, 较容易分解, 而 N_2 分子较为稳定。

2) 在电弧温度高于 10 kK 的情况下, C_4F_7N 和 N_2 粒子将会快速分解, 且分解后的大分子粒子在该温度下也很难存在, 会快速分解成 CFCF、 CF_2C 、FCN 等小分子粒子以及 C、N、F 等自由基粒子。

3) 弧后温度随时间降低至 2 kK 左右, N_2 将会快速复原至摩尔分数 70% 以上, 而 C_4F_7N 虽具有较强的电气性能, 但在高温下容易分解且极难复合, 若多次使用 C_4F_7N/N_2 混合气体熄弧会使 C_4F_7N 的浓度含量降低, 从而影响混合气体的绝缘性能。

参考文献

[1] 颜湘莲, 高克利, 郑宇, 等. SF_6 混合气体及替代气体研究进展[J]. 电网技术, 2018, 42(6): 1837-1844.

[2] WANG W Z, RONG M Z, SPENCER J W. Nonuniqueness of two-temperature Guldberg-Waage and Saha equations: influence on thermophysical properties of SF_6 plasmas[J]. Physics of Plasmas, 2013, 20(11): 113504.

[3] TANAKA Yasunori, SUZUKI Katsumi. Development of a chemically nonequilibrium model on decaying SF_6 arc plasmas[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 2013, 28(4): 2623-2629.

[4] 周朕蕊, 韩冬, 赵明月, 等. SF_6 替代气体分解特性的研究综述[J]. 电工技术学报, 2020, 35(23): 4998-5014.

[5] 钟建英, 王强, 林莘, 等. SF_6 在微水微氧下放电分解机理的研究[J]. 高压电器, 2020, 56(5): 1-7.

[6] 林莘, 钟建英, 王强, 等. 气体绝缘介质 C_4F_7N 在 Al(110) 表面吸附特性的研究[J]. 高压电器, 2021, 57(3): 83-88.

[7] 张震, 林莘, 余伟成, 等. C_4F_7N/CO_2 和 C_4F_7N/N_2 混合气体热力学物性参数计算[J]. 高电压技术, 2020, 46(1): 250-256.

[8] 张立松, 叶明天, 庞磊, 等. C_4F_7N 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.

[9] 张晓星, 陈琪, 李祎, 等. 环保型绝缘介质 C_3F_7CN/CO_2

的分解机理[J]. 中国电机工程学报, 2018, 38(24): 7174-7182.

- [10] 傅明利, 陈曦, 陈柔伊, 等. C_4F_7N/N_2 混合气体的分解机理研究[J]. 高压电器, 2020, 56(7): 1-7.
- [11] 陈志国, 张辉, 逯阳. 全氟异丁腈分解反应机理[J]. 哈尔滨理工大学学报, 2017, 22(1): 141-144.
- [12] 张佳. 高压断路器中环保 C_4F_7N 混合气体绝缘与熄弧特性研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2022.
- [13] 赵明月, 韩冬, 荣文奇, 等. 电晕放电下二元全氟异丁腈(CF_3)₂CFCN 混合气体的分解特性分析[J]. 高电压技术, 2019, 45(4): 1078-1085.
- [14] 唐睿, 李昊阳, 付钰伟, 等. C_4F_7N/N_2 混合气体放电分解体系研究[J]. 高压电器, 2021, 57(3): 139-144.
- [15] 李昊阳. 局部过热故障下的 C_4F_7N/N_2 混合气体分解特性研究[D]. 西安: 西安理工大学, 2021.
- [16] RONG M Z, ZHONG L L, CRESSAULT Y, et al. Thermophysical properties of SF_6 -Cu mixtures at temperatures of 300-30 000 K and pressures of 0.01-1.0 MPa: Part 1. Equilibrium compositions and thermodynamic properties considering condensed phases[J]. Journal of physics D: Applied physics, 47(49): 495202.
- [17] CHEN Li, ZHANG Boya, XIONG Jiayu, et al. Decomposition mechanism and kinetics of iso- C_4 perfluoronitrile (C_4F_7N) plasmas[J]. Journal of Applied Physics, 2019, 126(16): 163303.
- [18] SUN Hao, TANAKA Yasunori, TOMITA Kentaro, et al. Computational non-chemically equilibrium model on the current zero simulation in a model N_2 circuit breaker under the free recovery condition[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2016, 49(5): 055204.
- [19] 邵先军, 袁旭初, 陈孝信, 等. 基于过渡态理论及密度泛函理论的 SF_6 主要分解产物生成路径的反应速率常数计算[J]. 科学技术与工程, 2020, 20(23): 9414-9420.
- [20] ZHONG Linlin, WANG Jiayu, XU Jie, et al. Effects of buffer gases on plasma properties and arc decaying characteristics of $C_4F_7N-N_2$ and $C_4F_7N-CO_2$ arc plasmas[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2019, 39: 1379-1396.
- [21] BRAND K P, KOPAINSDY J. Particle densities in a decaying SF_6 plasma[J]. Applied Physics, 1978, 16(4): 425-432.

作者简介:

庚振新(1983), 男, 博士, 副教授, 研究方向为高压电器及气体绝缘;

张孟(1997), 男, 硕士研究生, 研究方向为气体绝缘;

张佳(1991), 男, 博士, 工程师, 从事电力行业工作。

(收稿日期: 2022-11-30)